

金枪鱼体内甲氧基多溴二苯醚类化合物的特征和来源

涂淑仪¹, 谢婧倩¹, 吴峰², 卞志和¹, 兰若¹,
陈楚楚¹, 林田¹

(1.上海海洋大学 海洋科学与生态环境学院 上海 201306; 2.上海海洋大学 海洋生物资源与管理学院 上海 201306)

摘要: 金枪鱼广泛分布于全球海域, 处于海洋食物链顶端, 具有很强的污染物富集能力, 因此常被视为海洋污染的重要指示生物。甲氧基多溴二苯醚 (methoxypolybrominated diphenyl ethers, MeO-BDEs) 类化合物属于多溴二苯醚衍生物, 因其生物富集性和毒性而备受关注。本研究采集了全球大洋 (太平洋、大西洋和印度洋) 129 个金枪鱼样本, 旨在弄清其肝脏中 MeO-BDEs 类化合物的存在情况、特征分布、影响因素以及潜在来源。研究结果显示, 金枪鱼体内存在两类 MeO-BDEs, 分别为 2'-MeO-BDE-68 和 6-MeO-BDE-47, 均为天然产生。进一步的单因素和多因素相关性分析揭示, 金枪鱼体内 MeO-BDEs 含量与其生存海域相关, 且各海域间 MeO-BDEs 来源存在差异。此外, 还发现金枪鱼体内 MeO-BDEs 含量与 $\delta^{13}\text{C}$ (即食物来源) 呈正相关关系, 与 $\delta^{15}\text{N}$ 和体长呈弱负相关关系。这些发现表明, 在更高营养级和更大的金枪鱼体内, MeO-BDEs 可能发生了生物转化。本研究结果有助于深入了解全球金枪鱼体内 MeO-BDEs 类污染物的分布特征, 并为揭示其来源提供了重要线索和参考依据。

关键词: 金枪鱼; 甲氧基多溴二苯醚; 赋存特征; 影响因素; 来源

中图分类号: X171.5; X55 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2024)04-0591-10

Characteristics and origins of methoxypolybrominated diphenyl ethers in tuna

TU Shuyi¹, XIE Jingqian¹, WU Feng², BIAN Zhihe¹, LAN Ruo¹,
CHEN Chuchu¹, LIN Tian¹

(1.College of Oceanography and Ecological Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2.College of Marine Living Resource Sciences and Management, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Tuna, top predators in the marine food chain, are widely distributed in global oceans. It possess a strong capability for pollutant accumulation. Thus, tuna is commonly used as a vital bioindicator of marine pollution. In this study, 129 tuna samples were collected from the Pacific, Atlantic, and Indian Oceans. MeO-BDEs were measured in their livers, in order to investigate the occurrence, distribution patterns, influencing factors, and potential sources. The results revealed two categories of MeO-BDEs were frequently detected in the samples, specifically 2'-MeO-BDE-68 and 6-MeO-BDE-47, which could be of natural origin. Further single-factor and multi-factor correlation analysis revealed a correlation between MeO-BDEs concentration in tuna and its habitat, with differences in sources among various habitats. A positive correlation between concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ (indicating food sources) was observed, suggesting

收稿日期: 2023-09-29, 修订日期: 2023-12-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41806126); 环境地球化学国家重点实验室开放课题 (SKLEG2022218)

作者简介: 涂淑仪 (1999—), 女, 福建三明人, 硕士, 主要研究方向为海洋生物新污染富集特征, E-mail: tushuyiii@163.com

通信作者: 谢婧倩 (1989—), 女, 浙江绍兴人, 副教授, 博士, 主要研究方向为海洋新污染物, E-mail: jqxie@shou.edu.cn

吴峰 (1989—), 男, 安徽铜陵人, 副教授, 博士, 主要研究方向为金枪鱼渔业资源, E-mail: fwu@shou.edu.cn

MeO-BDEs associated with their respective habitats. Additionally, a weak negative correlation between $\delta^{15}\text{N}$ and body length was due to the potential conversion of MeO-BDEs within larger tuna organisms at higher trophic levels. The results are helpful to understand the distribution characteristics of MeO-BDEs in tuna worldwide and the potential sources of these pollutants.

Key words: tuna; methoxylated polybrominated diphenyl ethers; occurrence; influencing factors; sources

甲氧基多溴二苯醚 (methoxylated polybrominated diphenyl ethers, MeO-BDEs) 是 PBDEs 的主要衍生物, 其结构与 PBDEs 相似^[1], 具有远距离迁移性。MeO-BDEs 已在海水、沉积物等环境介质^[2-3] 以及海洋生物^[4-7], 甚至在人体内被广泛检测到^[8]。这些污染物可对内分泌系统、神经系统和免疫系统产生毒性危害^[9]。MeO-BDEs 最初被认为是人为 PBDEs 的代谢物或副产品^[10-11]。然而, 越来越多的研究表明该类化合物同样存在着自然来源^[12-14]。

海洋通常被认为是污染物的汇之一。同时, 由于海洋中存在高浓度的氯离子和溴离子, 且含有多种多样的海洋动植物和微生物, 能够产生大量的天然卤代化学物质^[15]。金枪鱼广泛分布于全球各大洋, 位于海洋生态系统的顶端, 被视为反映海洋生态系统健康状况的重要指示生物^[16-17]。MeO-BDEs 在金枪鱼体内积累可能影响其种群生态健康, 从而对海洋生态系统的平衡产生影响。此外, 金枪鱼已成为全球鱼类市场的主要品种之一^[17], 也是世界上最重要的食物之一^[18]。金枪鱼在海洋渔业中占据重要位置, 是人体 MeO-BDEs 重要的暴露源, 因此对金枪鱼体内 MeO-BDEs 进行监测分析非常必要。与肌肉组织相比, 肝脏具有更高的含脂率, 因此更容易富集污染物。另外, 肝脏作为金枪鱼体内的主要代谢器官, 可以更迅速地反映环境污染的特征^[19]。

本研究以太平洋、大西洋和印度洋等海域的金枪鱼肝脏作为研究对象, 分析了 MeO-BDEs 的赋存特征、来源及影响因素。本研究不仅可以为全球海域 MeO-BDEs 的污染评估提供科学支撑, 更对海洋生态安全和人类健康评估具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2018年9月—2019年12月, 委托“福远

渔 7088”“福远渔 018”“金盛 3 号”等荣成市辰洋渔业有限公司的金枪鱼延绳钓船, 分别在大西洋 (16°03'W—47°36'W, 06°45'S—09°46'S)、印度洋 (46°21'E—62°25'E, 19°46'S—09°54'N) 及太平洋 (102°24'W—161°52'W, 14°22'S—36°22'N 和 171°45'E—171°54'E, 12°39'N—13°11'N) 海域采集样本。共采集金枪鱼样本 112 尾, 包括大眼金枪鱼 (*Thunnus obesus*)、黄鳍金枪鱼 (*Thunnus albacores*) 及鲣鱼 (*Makaira mazara*) 等 7 种金枪鱼, 统称为金枪鱼^[20]。样品详细信息见表 1。金枪鱼捕获后使用解剖刀取出肝脏, 洗净并装入铝箔袋于 -20℃ 条件下保存, 直至运回实验室分析。

1.2 试剂和材料

14 种 PBDEs 混合标准品, 包括 2,2',4'-三溴二苯醚 (BDE-17)、2,4,4'-三溴二苯醚 (BDE-28)、2,2',4,4'-四溴二苯醚 (BDE-47)、2,3',4,4'-四溴二苯醚 (BDE-66)、2,3',4',6'-四溴二苯醚 (BDE-71)、2,2',4,4',5'-五溴二苯醚 (BDE-85)、2,2',4,4',5'-五溴二苯醚 (BDE-99)、2,2',4,4',5'-五溴二苯醚 (BDE-100)、2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚 (BDE-138)、2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚 (BDE-153)、2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚 (BDE-154)、2,2',3,4,4',5',6'-七溴二苯醚 (BDE-183)、2,3,3',4,4',5,6'-七溴二苯醚 (BDE-190)、2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴二苯醚 (BDE-209), 购于 o2si 公司 (USA)。回收率指示物 3,3',4,4'-四溴二苯醚 (BDE-77) 和 2,2',3,4,4',5,6'-七溴联苯醚 (BDE-181), 以及内标 2,2',3,3',4,4'-六溴二苯醚 (BDE-128), 购于 o2si 公司 (USA)。

正己烷 [*n*-Hexane (HEX), 农残级]、二氯甲烷 [Dichloromethane (DCM), 农残级] 和甲醇 [Methanol (MET), 农残级] 均购自百灵威科技有限公司; 浓硫酸 (分析纯) 购自上海国药集团。

表 1 金枪鱼样品的基本信息
Tab.1 Basic information on tuna

物种	拉丁名	英文名(缩写)	海域	经度	纬度	数量	含脂率/(%)
大眼金枪鱼	<i>Thunnus obesus</i>	Bigeye Tuna (BET)	大西洋	46°03'W—16°7'W	06°75'S—09°18'N	<i>n</i> =32	6.4±2.6
			印度洋	46°06'E—62°04'E	19°78'S—06°5'N	<i>n</i> =5	4.9±0.2
			太平洋	160°4'W—171°90'E	14°38'S—30°96'N	<i>n</i> =21	6.6±3.8
蓝枪鱼	<i>Makaira mazara</i>	Blue marlin (BUM)	大西洋	33°25'W-20°51'W	05°08'S—07°09'N	<i>n</i> =4	11.4±7.4
条纹四鳍旗鱼	<i>Tetrapturus audax</i>	Striped marlin (MLS)	太平洋	155°33'W—160°01'W	07°76'S—32°85'N	<i>n</i> =2	5.7±2.9
大西洋旗鱼	<i>Istiophorus albicans</i>	Atlantic Sailfish (SAI)	大西洋	23°05'W—21°06'W	05°65'S—03°05'S	<i>n</i> =2	7.5±0.9
鲣鱼	<i>Katsuwonus pelamis</i>	Skipjack tuna (SKJ)	大西洋	46°75'W	09°48'N	<i>n</i> =1	4.7
剑鱼	<i>Xiphias gladius</i>	Swordfish (SWO)	大西洋	47°58'W—18°18'W	06°68'S—08°06'N	<i>n</i> =9	14.4±4.84
黄鳍金枪鱼	<i>Thunnus albacores</i>	Yellowfin tuna (YFT)	大西洋	43°95'W—21°03'W	04°03'S—08°04'N	<i>n</i> =16	7.7±6.2
			印度洋	46°04'E—60°53'E	07°09'S—09°09'N	<i>n</i> =3	3.9±0.2
			太平洋	148°38'W—171°86'E	12°79'S—09°21'N	<i>n</i> =17	9.4±5.5

1.3 样品前处理

1.3.1 MeO-BDEs 类化合物前处理

称取 0.5 g 冷冻干燥后的金枪鱼肝脏样品与适量无水硫酸钠充分混合并研磨成粉, 紧密包裹于抽提处理后的滤纸筒中。量取 200 mL 二氯甲烷溶剂于 250 mL 圆底烧瓶中, 加入回收率指示物 BDE-77、BDE-181 各 1 ng, 于 55 ℃ 恒温水浴条件下索氏提取 72 h。旋转蒸发、氮吹浓缩后恒重, 用重量法称量脂肪重量。恒重后样品复溶于 1~2 mL 正己烷中, 使用 GPC 柱净化除去脂肪等大分子干扰物, 依次用 55 mL 和 120 mL 的正己烷: 二氯甲烷(*V*:*V*=1:1)混合溶液淋洗并收集淋洗液。淋洗液经旋蒸、氮吹浓缩后, 用正己烷作为置换溶剂, 再次浓缩至约 1 mL。浓缩液移至 SPE 柱萃取净化, 分别收集 10 mL HEX (组分一, PBDEs)、7 mL DCM: HEX(*V*:*V*=1:1)混合溶液及 3 mL DCM (组分二, MeO-BDEs)的洗脱液, 氮吹, 加 1ng BDE-128 内标定容至 100 μL, 于-4 ℃ 条件下保存待测。

1.3.2 碳、氮稳定同位素分析前处理

取金枪鱼肝脏样本于足量的 DCM: MET (*V*:*V*=2:1)混合溶液中浸泡 24 h 去除脂肪。将脱脂后的样品冷冻干燥并研磨成粉, 称取 (1.0±0.5) mg 样品放置锡舟中包埋, 放入小袋中编号待上机检测^[21]。

1.4 仪器分析

1.4.1 MeO-BDEs 类化合物测定

采用气相色谱—电子捕获负离子—质谱法

(GC-ECNI-MS, Agilent 7890A-5975C) 测定金枪鱼肝脏中 MeO-BDEs 类化合物, 色谱柱为 DB-5MS(15 m×250 μm×0.1 μm)。利用化合物与 BDE-47 的相对流出时间确定化合物类别, 具体方法参考前期相关工作^[22]。质谱检测采用同步选择离子检测/全扫描模式(SIM/Full Scan), 同时收集 SIM 和 Full Scan 数据。在 SIM 中, 特定监测的离子质荷比(*m/z*)为 79、81、408.6、473.7、475.7、486.7 和 500.0。而 Full Scan 模式覆盖了 *m/z* 从 100 至 600 的检测范围。以氦气作为载气, 采用不分流进样。

1.4.2 碳、氮稳定同位素仪器分析

使用稳定同位素质谱仪(IsoPrime100)和元素分析仪(vario ISOTOPE cube)测定金枪鱼肝脏中的碳、氮同位素。使用国际通用的标准物质美洲拟箭石化石(Pee Dee Belemnite, PDB)的碳和大气氮(N₂)作为参考标准, 碳、氮同位素结果分别以 δ¹³C 和 δ¹⁵N 表示, 计算公式如下:

$$\delta X(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000 \quad (1)$$

式中: X 为 ¹³C 或 ¹⁵N; *R* 为 ¹³C/¹²C 或 ¹⁵N/¹⁴N。

1.5 质量保证与质量控制 (QA/QC)

为了保证分析方法的准确性和可靠性, 设置野外采样空白; 实验室内每 12 个样品设置溶剂空白、程序空白、平行样品; 设置样品加标, 计算加标回收率。检出限(limit of detection, *LOD*)以检测到样品浓度 3 倍信噪比最低浓度计算, 定量限(limit of quantitation, *LOQ*)以检测到样品浓度 10 倍信噪比最低浓度计算。结果显示, 溶剂空

白和程序空白样品中没有检出目标化合物或含量可以忽略不计。研究中 MeO-BDEs 属于 PBDEs 衍生物,具有类似性质,因缺少标准品,以检测的 PBDEs 作为 MeO-BDEs 质量控制和质量保证的参考,符合环境监测要求。回收率指示物(BDE-181 和 BDE-77)的回收率分别为 82.3%~121.5% 和 80.6%~119.0%,检出限为 0.36~0.75 ng/g [脂重, lipid weight (lw)]。

1.6 数据处理

采用 Excel 2019 和 R 语言(版本 4.0.2)进行数据统计性分析。使用最小绝对收缩和选择操作回归(least absolute shrinkage and selection operator, LASSO)分析影响 MeO-BDEs 在金枪鱼体内赋存的因子。图形绘制在 Ocean data view、R 语言(version 4.0.2)及 Origin Pro 2023 中完成。对低于检测限的样本不纳入分析。

2 结果与讨论

2.1 金枪鱼体内 MeO-BDEs 的赋存特征

2.1.1 MeO-BDEs 化合物构型的确定

样本中共检测出两种溴代有机化合物(标记为 a 和 b),其色谱图和质谱图如图 1 所示。根据化合物的特征碎片离子和同位素模式等质谱特征,确定化合物种类。化合物 a 的 $m/z=274.7$ 、 353.8 和 433.7 , 分别为 $[M-H_2Br_3]^-$ 、 $[M-H_2Br_2]^-$ 和 $[M-HBr]^-$; $m/z=337.6$ 为 $[M-CH_3Br_{1.2}]^{-[23]}$, 分子在二苯醚氧键上裂解产生了 $m/z=248.6$ 的离子, $m/z=187.7$ 与 265.6 处的离子属于一对特征离子,表示邻甲氧基和邻溴原子的取代^[24]。最初 CH_3Br 的消除形成溴化的二苯并对二噻英,然后任一个氧键的裂解产生两个邻醌离子,每个环上有两个溴原子,构成了甲氧基四溴二苯醚结构。两种化合物的分子式均确认为 $C_{13}H_8Br_4O_2$ ^[24]。本研究中两个峰洗脱顺序与 Marsh 等^[25]对哺乳动物中 MeO-BDEs 检测得到的洗脱顺序相似。计算得到两种 MeO-BDEs 对于 BDE-47 的相对保留时间(relative retention time, RRT)分别为 1.016 与 1.053, 与前期的研究结果相似^[22], 结合离子峰将两种化合物确定为 2'-MeO-BDE-68(图 1a)和 6-MeO-BDE-47(图 1b)。

2.1.2 金枪鱼体内 MeO-BDEs 赋存特征

利用美国环境保护署 EPI Suite 软件可计算得到 2'-MeO-BDE-68 和 6-MeO-BDE-47 的 $\log K_{ow}$ 约为 6.85, 说明这两种化合物具有很高的生物富集潜力^[26], 是海洋高营养级生物中最主要的两种 MeO-BDEs^[9,27]。本研究中不同海域金枪鱼肝脏中两种化合物的检出率分别为 48%~83% 和 40%~83%。在太平洋、大西洋和印度洋海域, 金枪鱼体内 2'-MeO-BDE-68 的检出率分别为 50%、48% 和 83%, 而 6-MeO-BDE-47 的检出率分别为 40%、66% 和 83%。MeO-BDEs 属于 PBDEs 的衍生物, 两者具有相似的性质, 参考 Cui 等^[22]的研究, 利用 BDE-47 标线对文中检出的 MeO-BDEs 进行了半定量评估。结果表明, 金枪鱼体内 2'-MeO-BDE-68 的含量为 $nd \sim 569.6 \text{ ng/g lw}$ [$(41.0 \pm 87.9) \text{ ng/g lw}$], 6-MeO-BDE-47 的含量为 $nd \sim 172.9 \text{ ng/g lw}$ [$(24.6 \pm 29.4) \text{ ng/g lw}$]。金枪鱼体内 MeO-BDEs 的含量与 Menezes-Sousa 等^[27]在大西洋黄鳍金枪鱼体内测得的含量接近, 但高于北海斑海豹(2'-MeO-BDE-68: $1 \sim 6 \text{ ng/g lw}$; 6-MeO-BDE-47: $2 \sim 38 \text{ ng/g lw}$)^[28]、中国渤海水生生物(2'-MeO-BDE-68: $nd \sim 0.409 \text{ ng/g dw}$; 6-MeO-BDE-47: $nd \sim 1.938 \text{ ng/g dw}$)^[29]和长江凤尾鱼中的含量(2'-MeO-BDE-68: 1.4 ng/g lw ; 6-MeO-BDE-47: 29 ng/g lw)^[30]。这主要是因为金枪鱼处于食物链的顶端, 具有更强的富集能力。通过 BDE-47 所推测的含量可能存在部分偏差, 因此通过将两类 MeO-BDEs 的响应丰度取对数进行分析可以更准确地比较不同地域间的差异。太平洋、大西洋和印度洋海域的 $\log(\text{MeO-BDEs})$ 值分别为 (12.08 ± 1.24) 、 (11.60 ± 0.80) 和 (11.46 ± 0.66) 。尤其是太平洋西部靠近太平洋岛国的采样点, 其 $\log(\text{MeO-BDEs})$ 响应值最高, 为 (13.5 ± 0.86) , 比其他海域高出两个数量级。这一发现与 Li 等^[31]和 Melcher 等^[23]的研究结果一致, 表明太平洋西部地区可能是 MeO-BDEs 的重要输入源, 应受到高度关注。此外, 2'-MeO-BDE-68 和 6-MeO-BDE-47 在不同海域的响应丰度存在差异。太平洋和大西洋中两类化合物均高于印度洋(图 2)。并且, 太平洋和大西洋金枪鱼体内 6-MeO-BDE-47 显著高于印度洋。浮游

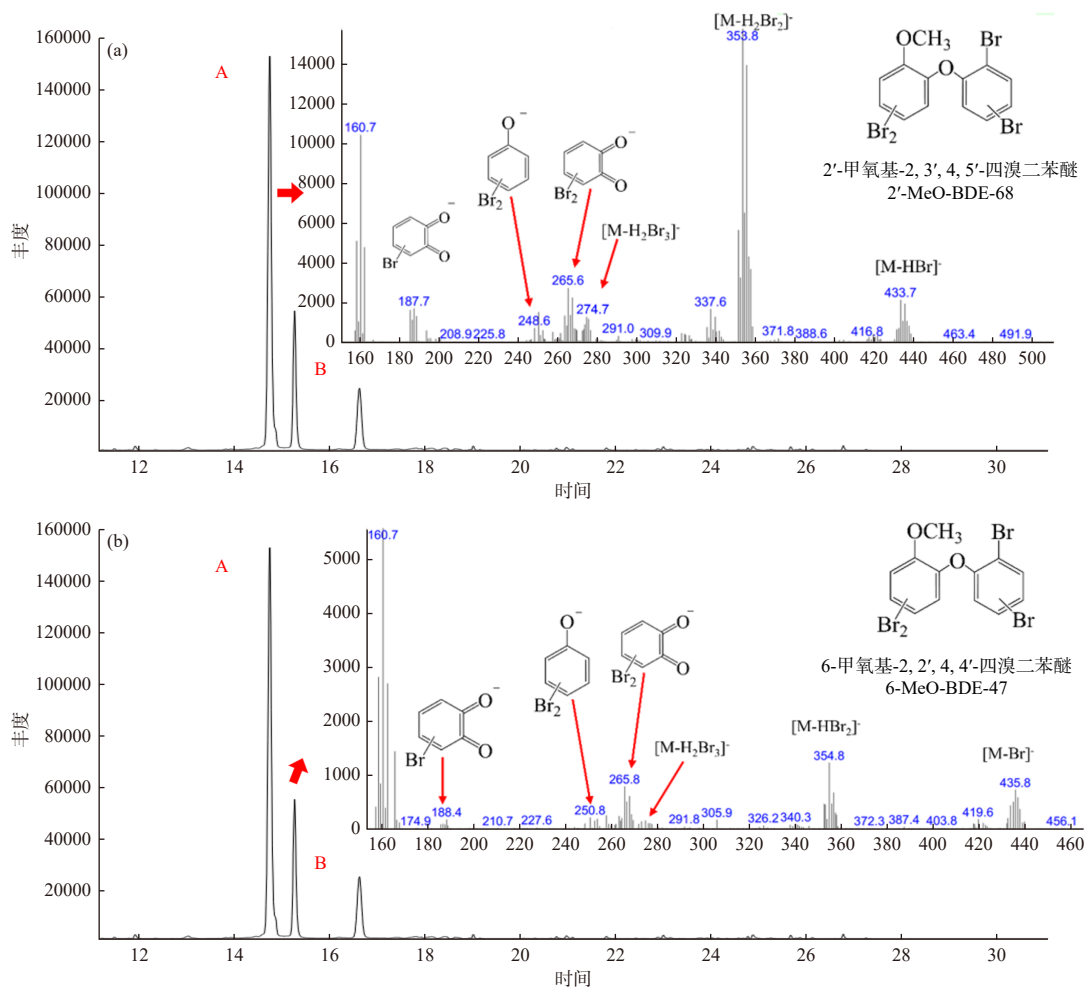
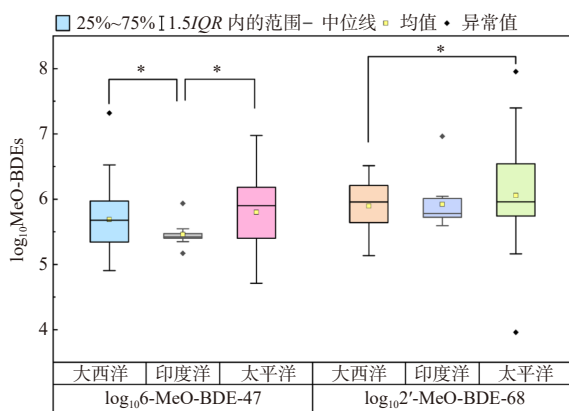


图1 金枪鱼中 MeO-BDEs 的 GC-ECNI-MS 色谱图和质谱图

Fig. 1 GC-ECNI-MS chromatogram and mass spectra of MeO-BDEs in tuna



注: IQR 为从第 25 个百分位数到第 75 个百分位数

图2 不同海域金枪鱼体内 MeO-BDEs 的空间赋存特征

Fig. 2 The distribution variation of MeO-BDEs in different ocean areas

植物(藻类等)是 MeO-BDEs 的重要自然来源。太平洋和大西洋沿海地区(如北美洲和欧洲)具

有更高的工业化程度和经济发展水平,可能输入更高的氮、磷,促进浮游生物生长^[32-33]。印度洋沿岸特有的利文环流及南印度洋环流等导致该海域总体处于寡营养状态(低营养盐),浮游植物生长受限,因此,印度洋的 MeO-BDEs 与其他海域相比偏低^[34-35]。

2.2 金枪鱼体内 MeO-BDEs 的可能来源

目前对 MeO-BDEs 的来源仍存在争议,有可能是由人为源 PBDEs 转化而来^[36],也有可能是海洋生物溴化自然产生^[27, 37]。已有研究表明,在工业生产和排放前,环境和生物体内就已经检测到了 MeO-BDEs^[38]。本研究中 PBDEs 同系物均低于检出限,却大量检出 MeO-BDEs。与此类似,Rotander 等^[9]分析了 1986—2009 年北极区海豹、海豹和鲸鱼体内的 MeO-PBDEs,发现这些哺乳动物体内只能检测到 2'-MeO-BDE-68 和 6-

MeO-BDE-47, 其他同类化合物都低于检测限。Malmvärn 等^[39]发现红藻中 PBDEs 的浓度仅为 MeO-BDEs 的 5%, 并指出如此大的浓度差异表明 PBDEs 并非 MeO-BDEs 的前体物。Teuten 等^[26]从北大西洋真喙鲸的鲸脂中提取了 6-MeO-BDE-47 和 2'-MeO-BDE-68 的单体, 并通过分子碳同位素(¹⁴C)分析得到两种化合物的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值分别为 +103‰和 +119‰, 表明了累积在鲸鱼体内的 MeO-BDEs 是天然产物。除野外实验外, 为进一步确认 MeO-BDEs 的来源, McKinney 等^[40]利用白鲸的肝脏细胞微粒体进行 BDE-15、BDE-28 和 BDE-47 的暴露实验, 结果并未检测到 MeO-BDEs。同样添加 BDE-47 喂养的日本青鲈鱼体内^[41]和中华鲟的肝脏微粒体中均未观测到由 PBDEs 转化而来的 MeO-BDEs。到目前为止, 并未有体外和体内的 PBDEs 受控暴露实验检测到 MeO-BDEs 作为代谢产物出现。基于本实验数据分析, 结合前人野外观测和暴露控制实验可推测, 本研究中金枪鱼体内的 MeO-BDEs 主要由天然产生^[39, 26], 后续研究可通过¹⁴C 同位素进一步确定 MeO-BDEs 的来源^[26]。相较于那些不具备持久性和亲脂性、不易在生物体内积聚的天然卤代化合物, 2'-MeO-BDE-68 和 6-MeO-BDE-47 具备化学稳定性, 不易被生物代谢分解。这两种化合物也可能由高取代 MeO-BDEs

进行生物代谢产生, 并在生物体内保留。同时, MeO-BDEs 还具有沿着食物链方向进行生物积累的倾向^[42-43]。因此, 二者能够在生物体内被检测到。

目前研究表明, 2'-MeO-BDE-68 可由绿藻 (*Cladophora fascicularis*)^[12]、红藻 (*Ceramium tenuicorne*)^[13] 与海绵 (*Dysidea herbacea*)^[14] 合成, 6-MeO-BDE-47 可由红藻^[13]、海绵^[14] 产生, 二者为 MeO-PBDEs 中的优势化合物。6-MeO-BDE-47/2'-MeO-BDE-68 可以评估 MeO-BDEs 的主要来源^[40]。太平洋、大西洋和印度洋海域金枪鱼体内 6-MeO-BDE-47/2'-MeO-BDE-68 分别为 (0.63±0.53)、(2.10±1.29) 和 (0.48±0.28), 表明 3 个海域中两种 MeO-BDEs 的合成途径可能不同。本研究结果与已搜集到的海洋生物中 6-MeO-BDE-47 与 2'-MeO-BDE-68 的比值类似 (表 2)。根据 Vetter^[43] 假设, 大西洋海域金枪鱼体内的 MeO-PBDEs 可能来自海绵或其他生物体, 而印度洋与太平洋海域金枪鱼体内的 MeO-PBDEs 可能主要来自藻类。因此, 前文所提到的太平洋西部靠近太平洋岛国的采样点中 MeO-PBDEs 含量远高于其他区域, 可能与东南亚地区大规模养殖业导致的海洋富营养化, 以及该海域内叶绿素浓度显著高于其他地区等因素有关^[44]。

表 2 海洋生物中 MeO-BDEs 含量及 6-MeO-BDE-47/2'-MeO-BDE-68 比值

Tab.2 Concentrations of MeO-BDEs and 6-MeO-BDE-47/2'-MeO-BDE-68 ratio in marine organisms

采样点	物种	MeO-BDEs	47/68 ^a	参考文献
波罗的海	蓝贻贝 (<i>Mytilus edulis</i>) ^b	43.0(0.63 ~ 220)	8.42	[5]
波罗的海	鱼类 ^b	96.0(18 ~ 490)	6.84	[45]
澳大利亚	鱼类 ^b	27(0.70 ~ 110)	0.83	[46]
日本	虎鲨 (<i>Galeocерdo cuvier</i>) ^b	200(60 ~ 2700)	0.62	[6]
坦桑尼亚	海豚 (<i>Delphinus delphis</i>) ^b	1167(52 ~ 2910)	0.65	[25]
东南亚	鱼粉 ^b	97(2.98 ~ 881)	0.21	[32]
中国香港	鱼类 ^c	0.51(0.09 ~ 1.70)	1.05	[47]
欧洲	鱼粉 ^b	5.97(4.25 ~ 9.96)	1.04	[32]
非洲西部	海豹 (<i>Phoca vitulina</i>) ^b	39.4	3.94	[48]

注: ^a 6-MeO-BDE-47/2'-MeO-BDE-68; ^b ng/g lw; ^c ng/g ww

2.3 MeO-BDEs 赋存的影响因素

2.3.1 LASSO 多因素分析筛选关键影响因子

MeO-BDEs 在金枪鱼体内的赋存差异受多

种因素影响, 包括环境和金枪鱼的生物学特性。为了有效地确定关键影响因素, 本文采用 LASSO 模型进行分析。LASSO 模型以其在变量筛选、

处理高维小样本数据以及解决多重共线性问题等方面的优越性能而著称^[49]。LASSO 模型分析结果表明, 尽管本研究中存在不同种类的金枪鱼样本, 但物种对 MeO-BDEs 赋存差异的影响可以忽略不计(图 3)。通常研究中生物体内的 POPs 含量可能与其脂质含量有关。Kidd 等^[50]的研究发现, POPs(如 DDTs)的含量与生物体脂质含量呈显著正相关关系。然而 Verhaert 等^[51]的研究发现, 脂质含量在鱼类富集 PCBs 和 PBDEs 等 POPs 中并不具有显著影响, 这与本研究中两种 MeO-BDEs 在金枪鱼中的赋存受到脂质含量影响非常小的结论一致。这主要是由于采样区域遍布全球, 地域差异较大, 且 MeO-BDEs 在本研究中主要由海藻和海绵等海洋生物产生, 不同海域所拥有的这些生物存在差异。 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 以及采样海域表现出对 MeO-BDEs 生物富集的影响。金枪鱼在不同生长阶段所摄食的物种以及代谢能力存在差异, 从而造成 MeO-BDEs 富集差异。因此, 代表生长阶段的金枪鱼体长也表现为影响因素。

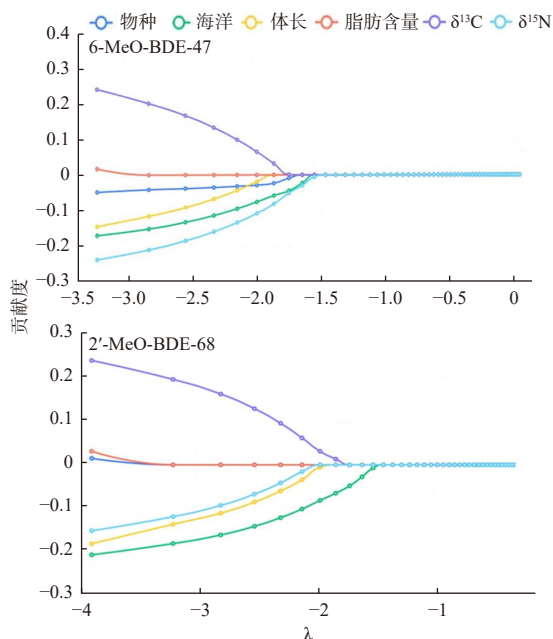


图3 金枪鱼 MeO-BDEs 赋存的影响因素

Fig. 3 Influencing factors of MeO-BDEs in tuna

2.3.2 碳、氮同位素

$\delta^{13}\text{C}$ 是描述生态系统食物链结构和生产力的指标, 金枪鱼的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围为 -18.16‰ ~

-14.58‰ , 与海洋植物和海洋浮游植物具有一定重合度, 这表明金枪鱼的食物链起源于海洋植物和浮游植物。金枪鱼的 $\delta^{15}\text{N}$ 范围为 7.85‰ ~ 15.46‰ , 表明其位于食物链中较高的位置, 是肉食性捕食者。这意味着金枪鱼主要以其他海洋生物作为其食物来源, 从而将食物链底层的有机污染物逐渐传递到其体内, 与前文对来源的推论一致。金枪鱼体内 log MeO-BDEs 含量与 $\delta^{13}\text{C}$ 呈正相关关系, 与 $\delta^{15}\text{N}$ 呈弱负相关关系, 但上述相关性均不具有显著性($p>0.05$)(图 4)。较高食物链层级的生物可能具有更高的代谢能力, 能够更有效地清除这些化合物, 从而降低其体内含量。因此, log MeO-BDEs 与 $\delta^{15}\text{N}$ 的负相关关系可能反映了金枪鱼对这些污染物的自我保护机制。MeO-BDEs 可能通过生物自身代谢转化为更易排出的 OH-PBDEs^[31]。Wan 等^[52]发现, 6-MeO-BDE47 在虹鳟鱼体内转化为 6-OH-BDE47, 注入的 MeO-BDEs 越多, 就有越多的 OH-BDEs 产生。Dahlgren 等^[53]研究了波罗的海食物链中

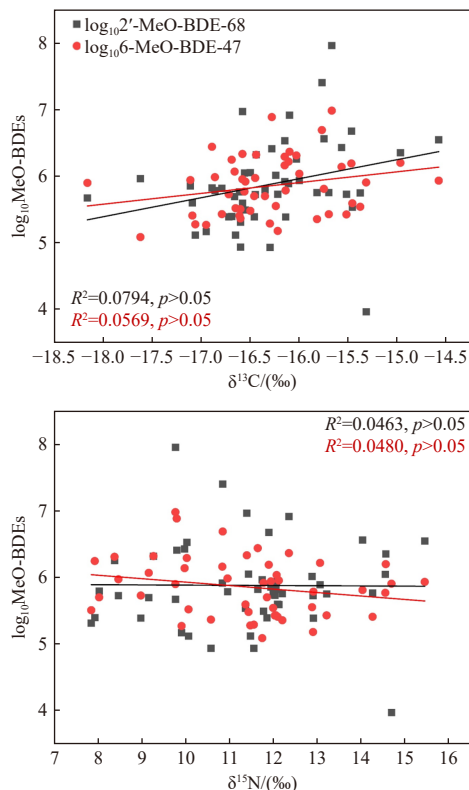


图4 金枪鱼的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 对 MeO-BDEs 富集的影响

Fig. 4 Influences of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values on the bioaccumulation of MeO-BDEs in tuna

MeO-BDEs 的生物积累, MeO-BDEs 随营养级增加浓度增加, 直至营养级达到鲈鱼后, 随着营养级继续升高 MeO-BDEs 浓度急剧下降, 而 OH-BDEs 趋势则相反, 表明生物体内 OH-BDEs 与 MeO-BDEs 之间发生了转化。金枪鱼的营养级高于鲈鱼, 金枪鱼体内可能同样存在转化作用, 造成 MeO-PBDEs 浓度下降。

2.3.3 体长

与 $\delta^{15}\text{N}$ 类似, 金枪鱼的体长与体内富集 MeO-BDEs 的水平呈弱负相关关系, 但不具有显著性 ($p>0.05$) (图 5)。这意味着, 较小的金枪鱼个体可能更容易富集这些有机卤化物污染物。这种关联可能与金枪鱼生活史策略有关。通常情况下, 较小的金枪鱼更多地依赖浮游生物作为食物来源^[54], 而浮游生物可能更容易吸收和富集 MeO-BDEs。随着金枪鱼的生长, 它们开始捕食较大的鱼类, 这些鱼类可能富集了更多的污染物, 但由于金枪鱼体量较大以及代谢能力更加旺盛, 将 MeO-BDEs 进一步代谢为 OH-BDEs 等产物, 造成个体体内的含量相对稀释, 因此呈现出较低的 MeO-BDEs 水平。

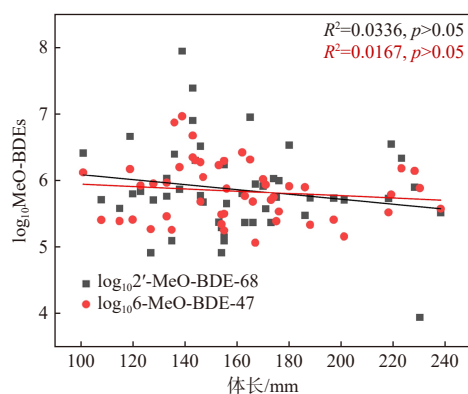


图 5 金枪鱼的体长与 MeO-BDEs 相关性

Fig. 5 Correlation of body length with MeO-BDEs in tuna

3 结论

(1) 从太平洋、大西洋和印度洋海域采集的金枪鱼肝脏组织中仅检出两种 MeO-BDEs: 2'-MeO-BDE-68 和 6-MeO-BDE-47。这两种化合物主要为自然来源, 其分布受到藻类、海绵等生物量和活性的影响。

(2) 多因素分析和单因素分析结果共同表

明, 金枪鱼体内的 MeO-BDEs 浓度受到生存区域的影响, 大西洋和太平洋海域金枪鱼体内 MeO-BDEs 的含量高于印度洋。MeO-BDEs 含量与 $\delta^{13}\text{C}$ 呈正相关关系, 受到食源影响; 与 $\delta^{15}\text{N}$ 和体长呈弱负相关关系, 可能是由于生物代谢转化导致 MeO-BDEs 在金枪鱼体内的生物赋存产生稀释作用。未来可进一步探讨 MeO-BDEs 的来源和转化机制及其对金枪鱼和其他生态系统的潜在生态风险。这将有助于制定更有效的环境保护策略和管理措施, 以减少这些污染物对海洋生态系统的影响, 确保生态平衡和人类健康。

参考文献:

- [1] CHOO G, KIM D H, KIM U J, et al. PBDEs and their structural analogues in marine environments: Fate and expected formation mechanisms compared with diverse environments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 343: 116-124.
- [2] FAN Y, HUH C A, LAN J, et al. Major sources of MeO/OH-BDEs in the East China Sea elucidated from their records and phytoplankton biomarkers[J]. Environmental Pollution, 2014, 192: 1-8.
- [3] FAN Y, LAN J, WANG J K, et al. Methoxylated and hydroxylated polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the southern Yellow Sea: spatial distribution and potential producers[J]. Environmental Chemistry, 2015, 12(3): 366-373.
- [4] CHOO G, LEE I S, OH J E. Species and habitat-dependent accumulation and biomagnification of brominated flame retardants and PBDE metabolites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 175-182.
- [5] DAHLBERG A K, CHEN V L, LARSSON K, et al. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in long-tailed ducks (*Clangula hyemalis*) and their main food, Baltic blue mussels (*Mytilus trossulus* × *Mytilus edulis*)[J]. Chemosphere, 2016, 144: 1475-1483.
- [6] HARAGUCHI K, HISAMICHI Y, KOTAKI Y, et al. Halogenated bipyrroles and methoxylated tetrabromodiphenyl ethers in tiger shark (*Galeocerdo cuvier*) from the Southern Coast of Japan[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7): 2288-2294.
- [7] KELLY B C, IKONOMOU M G, BLAIR J D, et al. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in a Canadian Arctic marine food web[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(19): 7069-7077.
- [8] LU D S, JIN Y E, FENG C, et al. Multi-analyte method devel-

- opment for analysis of brominated flame retardants (BFRs) and PBDE metabolites in human serum[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409(22): 5307-5317.
- [9] ROTANDER A, VAN BAVEL B, RIGÉT F, et al. Methoxylated polybrominated diphenyl ethers (MeO-PBDEs) are major contributors to the persistent organobromine load in sub-Arctic and Arctic marine mammals, 1986–2009[J]. Science of the Total Environment, 2012, 416: 482-489.
- [10] HAGLUND P S, ZOOK D R, BUSER H R, et al. Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers and methoxy-polybrominated diphenyl ethers in Baltic biota[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(11): 3281-3287.
- [11] MARSH G, ATHANASIADOU M, ATHANASSIADIS L, et al. Identification of hydroxylated metabolites in 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether exposed rats[J]. Chemosphere, 2006, 63(4): 690-697.
- [12] KUNIYOSHI M, YAMADA K, HIGA T. A biologically active diphenyl ether from the green alga *Cladophora fascicularis*[J]. Experientia, 1985, 41(4): 523-524.
- [13] MALMVÄRN A, ZEBÜHR Y, KAUTSKY L, et al. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers and polybrominated dibenzo-*p*-dioxins in red alga and cyanobacteria living in the Baltic Sea[J]. Chemosphere, 2008, 72(6): 910-916.
- [14] UNGER M, ASPLUND L, HAGLUND P, et al. Polybrominated and mixed brominated/chlorinated dibenzo-*p*-dioxins in sponge (*Ephydatia fluviatilis*) from the Baltic Sea[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(21): 8245-8250.
- [15] 金梨娟, 陈宝梁. 环境中卤代有机污染物的自然来源、背景浓度及形成机理[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 1093-1114.
- [16] SONNE C, BUSTNES J O, HERZKE D, et al. Blood plasma clinical—chemical parameters as biomarker endpoints for organohalogen contaminant exposure in Norwegian raptor nestlings[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 80: 76-83.
- [17] 曾首英, 阎彩萍, 杨宁生. 世界金枪鱼生产及贸易现状研究[J]. 中国渔业经济, 2005 (2): 51-54.
- [18] FAO. Fisheries and Aquaculture[EB/OL]. (2023-03-20). <https://www.fao.org/fishery/en/global-search?q=statistics%20tuna-catches%20en&lang=en>.
- [19] JOHNSON L L, ANULACION B F, ARKOOSH M R, et al. 2 - Effects of legacy persistent organic pollutants (POPs) in fish—Current and future challenges[J]. Fish Physiology, 2013, 33: 53-140.
- [20] GRAHAM J B, DICKSON K A. Tuna comparative physiology[J]. Journal of Experimental Biology, 2004, 207(23): 4015-4024.
- [21] XIE J Q, TAO L, WU Q, et al. Bioaccumulation of organochlorine pesticides in Antarctic krill (*Euphausia superba*): Profile, influencing factors, and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 426: 128115.
- [22] CUI J T, YU Z Q, MI M, et al. Occurrence of halogenated organic pollutants in hadal trenches of the Western Pacific Ocean[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(24): 15821-15828.
- [23] MELCHER J, OLBRICH D, MARSH G, et al. Tetra- and tri-bromophenoxyanisoles in marine samples from oceania[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(20): 7784-7789.
- [24] HITES R A. Electron impact and electron capture negative ionization mass spectra of polybrominated diphenyl ethers and methoxylated polybrominated diphenyl ethers[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(7): 2243-2252.
- [25] MARSH G, ATHANASIADOU M, ATHANASSIADIS I, et al. Identification, quantification, and synthesis of a novel dimethoxylated polybrominated biphenyl in marine mammals caught off the coast of Japan[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(22): 8684-8690.
- [26] TEUTEN E L, XU L, REDDY C M. Two abundant bioaccumulated halogenated compounds are natural products[J]. Science, 2005, 307(5711): 917-920.
- [27] MENEZES-SOUSA D, ALONSO M B, PIZZOCCHERO A C, et al. Equatorial Atlantic pelagic predators reveal low content of PBDEs in contrast to MeO-BDEs: An analysis of brominated diphenyl ethers in blue shark and yellowfin tuna[J]. Science of the Total Environment, 2021, 788: 147820.
- [28] WEIJS L, LOSADA S, DAS K, et al. Biomagnification of naturally-produced methoxylated polybrominated diphenyl ethers (MeO-PBDEs) in harbour seals and harbour porpoises from the southern North Sea[J]. Environment International, 2009, 35(6): 893-899.
- [29] SUN J T, LIU J Y, LIU Y W, et al. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in mollusks from Chinese coastal areas[J]. Chemosphere, 2013, 92(3): 322-328.
- [30] SU G Y, GAO Z S, YU Y J, et al. Polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated metabolites in anchovy (*Coilia sp.*) from the Yangtze River Delta, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2010, 17(3): 634-642.
- [31] LI X M, DONG S J, ZHANG W, et al. Global occurrence of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated structural analogues in an important animal feed (fishmeal)[J]. Environmental Pollution, 2018, 234: 620-629.
- [32] HESKETT M, TAKADA H, YAMASHITA R, et al. Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: Toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch[J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(2): 445-448.

- [33] UENO D, KAJIWARA N, TANAKA H, et al. Global pollution monitoring of polybrominated diphenyl ethers using skipjack tuna as a bioindicator[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(8): 2312-2316.
- [34] THOMPSON P A, WILD-ALLEN K, LOUREY M, et al. Nutrients in an oligotrophic boundary current: evidence of a new role for the Leeuwin Current[J]. *Progress in Oceanography*, 2011, 91(4): 345-359.
- [35] JENA B, SAHU S, AVINASH K, et al. Observation of oligotrophic gyre variability in the South Indian Ocean: environmental forcing and biological response[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2013, 80: 1-10.
- [36] 张清, 刘希涛, 焦颖. 羟基取代和甲氧基取代多溴联苯醚的存在特征和源解析研究进展[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(4): 773-778.
- [37] MIOCHE D, CUET P. Métabolisme du carbone, des carbonates et des sels nutritifs en saison chaude, sur un récif frangeant soumis à une pression anthropique (île de la Réunion, océan Indien)[J]. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 1999, 329(1): 53-59.
- [38] STRINGER R, JOHNSTON P. Chlorine and the environment: An overview of the chlorine industry[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2001, 8(2): 146.
- [39] MALMVÄRN A, MARSH G, KAUTSKY L, et al. Hydroxylated and methoxylated brominated diphenyl ethers in the red algae *Ceramium tenuicorne* and blue mussels from the Baltic Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(9): 2990-2997.
- [40] MCKINNEY M A, DE GUISE S, MARTINEAU D, et al. Bio-transformation of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in beluga whale (*Delphinapterus leucas*) and rat mammalian model using an in vitro hepatic microsomal assay[J]. *Aquatic Toxicology*, 2006, 77(1): 87-97.
- [41] WAN Y, LIU F Y, WISEMAN S, et al. Interconversion of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in Japanese Medaka[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(22): 8729-8735.
- [42] VETTER W, SCHOLZ E, GAUS C, et al. Anthropogenic and natural organohalogen compounds in blubber of dolphins and dugongs (*Dugong dugon*) from Northeastern Australia[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 41(2): 221-231.
- [43] VETTER W. Marine halogenated natural products of environmental relevance[M]//WARE G W, WHITACRE D M, ALBERT L A, et al. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. New York: Springer, 2006: 1-57.
- [44] BUTLER A, WALKER J V. Marine haloperoxidases[J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(5): 1937-1944.
- [45] DAHLBERG A K, BIGNERT A, LEGRADI J, et al. Anthropogenic and naturally produced brominated substances in Baltic herring (*Clupea harengus membras*) from two sites in the Baltic Sea[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 2408-2414.
- [46] LOSADA S, ROACH A, ROOSENS L, et al. Biomagnification of anthropogenic and naturally-produced organobrominated compounds in a marine food web from Sydney Harbour, Australia[J]. *Environment International*, 2009, 35(8): 1142-1149.
- [47] WANG H S, DU J, HO K L, et al. Exposure of Hong Kong residents to PBDEs and their structural analogues through market fish consumption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 374-380.
- [48] VETTER W, STOLL E, GARSON M J, et al. Sponge halogenated natural products found at parts-per-million levels in marine mammals[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(10): 2014-2019.
- [49] ZOU H. The adaptive LASSO and its oracle properties[J]. *Journal of the American Statistical Association*, 2006, 101(476): 1418-1429.
- [50] KIDD K A, BOOTSMA H A, HESSLEIN R H, et al. Biomagnification of DDT through the benthic and pelagic food webs of Lake Malawi, East Africa: importance of trophic level and carbon source[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(1): 14-20.
- [51] VERHAERT V, COVACI A, BOUILLON S, et al. Baseline levels and trophic transfer of persistent organic pollutants in sediments and biota from the Congo River Basin (DR Congo)[J]. *Environment International*, 2013, 59: 290-302.
- [52] WAN Y, WISEMAN S, CHANG H, et al. Origin of hydroxylated brominated diphenyl ethers: natural compounds or man-made flame retardants?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7536-7542.
- [53] DAHLGREN E, LINDQVIST D, DAHLGREN H, et al. Trophic transfer of naturally produced brominated aromatic compounds in a Baltic sea food chain[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1597-1604.
- [54] LLOPIZ J K, HOBDAV A J. A global comparative analysis of the feeding dynamics and environmental conditions of larval tunas, mackerels, and billfishes[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 113: 113-124.

(本文编辑: 胡莹莹)