

珠江口红树林湿地沉积物中四溴双酚A和六溴环十二烷的时空分布

张佳雯¹, 李逸², 李婷¹, 程远月³, 王嘉彬¹,
曾晶晶^{1,3}, 邓凯璇^{4,5}, 周海超^{4,5}, 孙毓鑫¹

(1.华南师范大学 环境学院 广东省化学品污染与环境安全重点实验室, 广东 广州 510006; 2.生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局 生态环境监测与科学研究中心, 广东 广州 510611; 3.中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301; 4.深圳大学 生命与海洋科学学院, 广东 深圳 518071; 5.广东内伶仃-福田国家级自然保护区管理局 大湾区红树林湿地研发中心, 广东 深圳 518040)

摘要:本研究于 2024 年采集了广州南沙坦头、深圳福田和珠海淇澳岛红树林自然保护区的表层沉积物, 研究了珠江口红树林沉积物中四溴双酚 A(TBBPA) 和六溴环十二烷 (HBCD) 的分布、组成及空间特征, 并结合历史数据探讨了 TBBPA 和 HBCD 的时间变化趋势。结果表明, 珠江口红树林沉积物中 TBBPA 含量显著低于 HBCD, TBBPA 和 HBCD 的含量和组成存在显著差异。深圳福田红树林沉积物中 TBBPA 含量较高, 广州南沙坦头红树林 HBCD 含量较高。广州南沙以 γ -HBCD 为主, 深圳福田以 α -HBCD 为主, 珠海淇澳岛 α -HBCD 和 γ -HBCD 所占比例相近。与工业品 HBCD 组成相比, 珠江口红树林湿地沉积物中 α -HBCD 所占比例明显增加, γ -HBCD 所占比例显著减少。珠江口红树林湿地 TBBPA 含量呈现下降的趋势, 表明珠江三角洲地区对 TBBPA 的使用在减少; 红树林湿地 HBCD 含量仍在不断上升。

关键词: 溴系阻燃剂; 时空分布; 沉积物; 红树林; 珠江口

中图分类号: P736; X131

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2024)06-0882-07

Spatiotemporal distribution of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in mangrove sediments from the Pearl River Estuary

ZHANG Jiawen¹, LI Yi², LI Ting¹, CHENG Yuanyue³, WANG Jiabin¹,
ZENG Jingjing^{1,3}, DENG Kaixuan^{4,5}, ZHOU Haichao^{4,5}, SUN Yuxin¹

(1.Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2.Eco-Environmental Monitoring and Scientific Research Center, Bureau of Eco-Environmental Supervision of South China Sea Water and Pearl River Basin, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510611, China; 3.South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 4.College of Life and Oceanography, Shenzhen University, Guangdong, Shenzhen 518071, China; 5.Greater Bay Area Mangrove Wetland Research & Development Centre, Guangdong Neilingding-Futian National Nature Reserve Administration, Shenzhen 518040, China)

收稿日期: 2024-08-12, 修订日期: 2024-09-23

基金项目: 广东省自然科学基金杰出青年项目 (2021B1515020040); 国家自然科学基金面上项目 (42277246)

作者简介: 张佳雯 (2000—), 女, 湖南长沙人, 硕士研究生, 研究方向为新污染物的海洋环境地球化学, E-mail: 2023024815@m.scnu.edu.cn

李逸 (1978—), 男, 江西吉安人, 高级工程师, 研究方向为环境中新污染物的监测, E-mail: liyi@zjnhjg.mee.gov.cn

通信作者: 孙毓鑫 (1983—), 男, 教授, 研究方向为新污染物的海洋环境地球化学, E-mail: sunyuxin@m.scnu.edu.cn

Abstract: Surface sediments were collected from Tantou Mangrove Nature Reserve in Nansha, Guangzhou; Futian Mangrove National Nature Reserve in Shenzhen; and Qi'ao Island Mangrove Provincial Nature Reserve in Zhuhai in 2024 to investigate the distribution, composition, and spatial distribution of tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD), and temporal trends of TBBPA and HBCD were also discussed combining with the historical data. The results showed that concentrations of TBBPA in mangrove sediments were significantly lower than those of HBCD. Significant differences in levels and compositions of TBBPA and HBCD were found in sediments of the three mangrove wetlands from the Pearl River Estuary. The Futian mangrove wetland in Shenzhen had relative higher levels of TBBPA, and the Tantou mangrove wetland in Guangzhou had higher concentrations of HBCD. γ -HBCD and α -HBCD were the dominant HBCD in sediments from the Tantou mangrove wetland in Guangzhou and Futian mangrove wetland in Shenzhen, respectively. Sediments from Qi'ao Island mangrove wetland in Zhuhai had similar proportions of α -HBCD and γ -HBCD. Compared with the composition of HBCD industrial products, the proportions of α -HBCD in sediments of the three mangrove wetlands from the Pearl River Estuary increased significantly and the fractions of γ -HBCD decreased obviously. The concentrations of TBBPA in the mangrove wetlands of the Pearl River Estuary showed a decreasing trend, indicating that the use of TBBPA in the Pearl River Delta region is decreasing. The concentrations of HBCD in the mangrove wetlands is still increasing.

Key words: Brominated flame retardants; spatial and temporal distribution; sediment; mangrove; the Pearl River Estuary

溴系阻燃剂四溴双酚 A (TBBPA) 和六溴环十二烷 (HBCD) 常被用于家具、电子产品、热塑性塑料和建筑材料中, 可以降低或抑制产品的可燃性^[1]。TBBPA 大多被作为反应型溴系阻燃剂, 用于环氧树脂、聚氨酯树脂等生产印刷电路, TBBPA 也被用作添加型溴系阻燃剂, 用于聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈树脂 (SAN) 及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂 (ABS) 等^[2]。由于具有生物富集性、毒性、持久性等特征, 2015 年美国环境保护局将其列入有毒物质释放清单^[3]; 2023 年 1 月 17 日欧洲化学品管理署将其列入第 28 批 9 项高关注物质清单^[4]。HBCD 主要用于建筑和包装行业的挤压聚苯乙烯 (XPS) 和膨胀聚苯乙烯 (EPS), 也用于电子和电气设备的织物和冲击聚苯乙烯^[5]。2013 年 5 月 9 日联合国环境规划署《关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约》第六次缔约方大会将 HBCD 列入附件 A 的受控名单之中。我国 2021 年 12 月 26 日起全面禁止 HBCD 的生产、使用和进出口。2022 年 12 月 29 日, HBCD 被列入生态环境部等六部门印发的《重点管控新污染物清单 (2023 年版)》。因此, 不断系统深入地研究 TBBPA 和 HBCD 的环境行为可为我国的环境安全及履行 POPs 公约提供可靠的理论依据。

红树林是分布在热带/亚热带地区海岸潮间带的木本植物群落, 是陆地向海洋过渡的特殊海岸带生态系统。红树林作为世界上生产力最高的森林生态系统之一, 不仅为海洋和陆地生物提供食物来源, 也为各种生物提供了重要的栖息繁衍环境^[6]。近年来随着工农业的发展、沿岸城市开发及港口驳岸海运的发展, 陆源污染物排海已严重制约红树林等典型近岸生态系统功能的正常发挥。广东红树林生态系统约占全国红树林总面积的 40%, 近年来其面积急剧减少, 且多数处于亚健康或不健康状态^[7]。陆源产生的 TBBPA 和 HBCD 通过河流携带、地表径流、雨水冲刷或大气沉降等方式进入近岸红树林生态系统, 进而对其产生潜在的危害作用; 毗邻珠江口的广州、深圳、珠海、香港、澳门等城市都有红树林分布, TBBPA 和 HBCD 已在这些城市红树林沉积物、植物和动物中被广泛检出^[8-11]。因此, 不断系统深入地研究 TBBPA 和 HBCD 在珠江口红树林生态系统的环境行为, 可为正确评估其在红树林湿地中的生态风险提供科学依据。

本文以广州南沙坦头红树林自然保护区、深圳福田红树林国家级自然保护区和珠海淇澳岛红树林省级自然保护区为研究区域, 研究了珠江口红树林湿地沉积物中 TBBPA 和 HBCD 的含

量、组成及空间分布特征,结合历史数据探讨了珠江口3个红树林湿地沉积物中TBBPA和HBCD的时间变化趋势。

1 材料与方法

1.1 研究区域

2024年3月—4月在广州南沙坦头红树林自然保护区($n=7$)、深圳福田红树林国家级自然保护区($n=5$)和珠海淇澳岛红树林省级自然保护区($n=8$)采集了0~5 cm表层沉积物(图1),其红树林面积分别为0.03 km²、3.68 km²和51.0 km²。样品采集后带回实验室进行分析。

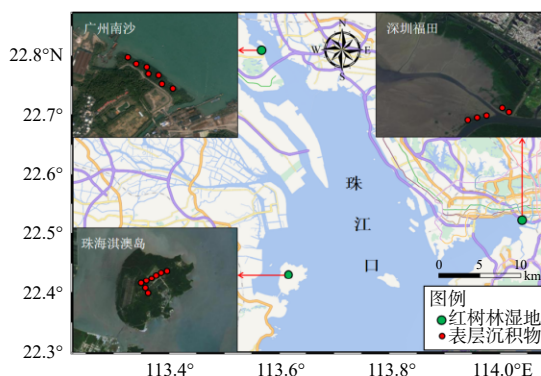


图1 珠江口红树林湿地表层沉积物采样站位

Fig. 1 Sampling sites for surface sediments in mangrove wetlands from the Pearl River Estuary

1.2 样品纯化方法

沉淀物样品冷冻干燥后剔除砂石和植物残体,经研磨后过80目(0.18 mm)不锈钢筛。称取6.0 g沉积物样品于50 mL特氟龙离心管中,加入20 μ L ¹³C₁₂- α -HBCD、¹³C₁₂- β -HBCD、¹³C₁₂- γ -HBCD回收率指示物和少量铜粉,用20 mL正己烷/二氯甲烷($v:v=1:1$)混合溶剂超声萃取15 min,超声结束后用2500 r/min离心10 min,提取上清液至鸡心瓶,重复萃取4次。上清液经旋转蒸发仪浓缩至1 mL,用多层硅胶层析柱净化(从下到上依次为8 cm中性硅胶、8 cm酸性硅胶和1 cm无水硫酸钠),用40 mL正己烷/二氯甲烷($v:v=1:1$)混合溶剂洗脱,淋洗液经旋转蒸发仪浓缩后转移至细胞瓶,用温和的氮气吹至近干。加入20 μ L d₁₈- α -HBCD、d₁₈- β -HBCD、d₁₈- γ -HBCD和¹³C₁₂-TBBPA内标,用甲醇定容至

200 μ L,过0.22 μ m滤膜后进行仪器分析。

称取0.3 g沉积物样品于50 mL特氟龙离心管中,加入4 mL 1 mol/L的稀盐酸,静置12 h后用2000 r/min离心5 min,倒出上清液后加入4 mL超纯水,振荡30 s后用2000 r/min离心5 min,重复5次直至pH为6~7。将处理后的沉积物在65 $^{\circ}$ C下烘干24 h,称取0.03 g沉积物于锡舟中,将锡舟包紧压实后进行总有机碳(TOC)分析。

1.3 仪器分析

采用Waters Xevo TQ-S UPLC-MS/MS超高效液相色谱仪-三重四极杆串联质谱联用仪对TBBPA和HBCD进行分析。TBBPA和HBCD非对映异构体分离使用的色谱柱为ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μ m)。TBBPA、¹³C₁₂-TBBPA、HBCD、¹³C₁₂-HBCD和d₁₈-HBCD的检测离子 m/z 为542.7 $\rightarrow$ 79、554.7 $\rightarrow$ 79、640.4 $\rightarrow$ 79、652.3 $\rightarrow$ 79和657.7 $\rightarrow$ 79。流动相A为纯水,流动相B为甲醇/乙腈($v:v=4:6$)混合溶剂,流动相的梯度洗脱程序:0~1 min, 80%A, 20%B; 1~8 min, 25%A, 75%B; 8~10 min, 15%A, 85%B; 10~11 min, 80%A, 20%B。进样量为5 μ L,流动相流速为0.30 mL/min,柱温为40 $^{\circ}$ C,离子源为电喷雾离子源负离子模式,毛细管电压为3.5 kV,脱溶剂气温度为380 $^{\circ}$ C,锥孔电压为18 V,锥孔气流量为50 L/h,脱溶剂气流量为800 L/h。

TOC采用Elementar Enviro总有机碳仪进行测定。温度设置为950 $^{\circ}$ C,使用合成空气作为载气,流速为250 mL/min,减压阀压力为0.2 MPa。

1.4 质量保证和质量控制

每处理一批次沉积物样品同时分析一个程序空白,TBBPA和HBCD均未在程序空白中检测出。方法质量控制措施包括方法空白、空白加标和基质加标,方法空白中 α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD的回收率分别为94.2% $\pm$ 1.0%、96.7% $\pm$ 3.9%和97.5% $\pm$ 1.5%,空白加标中 α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD的加标回收率分别为106.8% $\pm$ 5.4%、102.5% $\pm$ 4.9%和103.2% $\pm$ 4.6%,基质加标中 α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD的加标回收率分别为113.1% $\pm$ 3.7%、101.9% $\pm$ 5.0%和112.7% $\pm$ 2.2%。沉积物样品中¹³C₁₂- α -HBCD、¹³C₁₂- β -HBCD和¹³C₁₂- γ -HBCD的回收率分别为72.9% $\pm$

3.3%、66.0%±3.6%、70.6%±4.1%。仪器检测限 (IDL) 设为仪器信噪比的 3 倍。TBBPA、 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的 IDL 分别为 0.07 ng/mL、0.67 ng/mL、0.28 ng/mL 和 0.76 ng/mL。TBBPA、 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的方法检出限分别为 0.002 ng/g、0.022 ng/g、0.009 ng/g 和 0.025 ng/g (干重)。

1.5 数据分析

运用 Minitab 15 软件对数据进行统计分析, 显著性水平为 $p < 0.05$ 。图采用 Origin 2024 软件绘制。本文中 TBBPA 和 HBCD 含量单位为 ng/g(干重), TOC 含量单位为 mg/g(干重), 以下结果均为干重, 不再标注。

2 结果与分析

2.1 珠江口红树林湿地沉积物中 TBBPA 和 HBCD 的含量

TBBPA 和 HBCD 在珠江口红树林湿地沉积物中的检出率均为 100%, 其含量范围分别为

0.01 ~ 8.46 ng/g 和 0.24 ~ 88.0 ng/g, 平均值分别为 (0.88±0.44) ng/g 和 (13.9±4.91) ng/g(表 1)。珠江口红树林沉积物中的 TBBPA 含量低于中国福建省漳江口(1.80 ~ 20.5 ng/g)、九龙江口(3.47 ~ 40.8 ng/g)和泉州湾(2.37 ~ 19.8 ng/g)的红树林沉积物^[12]。珠江口沉积物中 TBBPA 的含量显著低于 HBCD($p = 0.016$), TBBPA 主要用作反应型阻燃剂, 而 HBCD 用作添加型阻燃剂, HBCD 相比 TBBPA 更容易释放到环境中^[13]。珠江口红树林沉积物中 HBCD 含量与 TOC 显著正相关, 而 TBBPA 含量与 TOC 无显著相关性(图 2), 表明 TOC 不是影响红树林沉积物中两种溴系阻燃剂分布的主要因素, 污染源强度和降解等因素也可影响沉积物中 HBCD 和 TBBPA 的分布。

广州南沙坦头红树林自然保护区沉积物中 TBBPA 和 HBCD 的含量范围分别为 0.03 ~ 2.63 ng/g 和 6.12 ~ 88.0 ng/g; 深圳福田红树林国家级自然保护区沉积物中 TBBPA 和 HBCD 的含量范围分别为 0.24 ~ 8.46 ng/g 和 5.06 ~ 18.2 ng/g;

表 1 珠江口红树林湿地沉积物中 TBBPA 和 HBCD 的含量 (ng/g)
Tab.1 Concentrations of TBBPA and HBCD in mangrove sediments from the Pearl River Estuary (ng/g)

化合物	广州(n=7)			深圳(n=5)			珠海(n=8)		
	范围	平均值	中值	范围	平均值	中值	范围	平均值	中值
TOC	9.49 ~ 90.8	51.6±11.6	45.5	13.6 ~ 20.5	16.8±1.39	15.8	15.9 ~ 78.0	33.1±7.21	27.6
TBBPA	0.03 ~ 2.63	0.66±0.35	0.33	0.24 ~ 8.46	2.52±1.54	0.79	0.01 ~ 0.07	0.04±0.01	0.04
α -HBCD	1.97 ~ 27.7	10.6±3.48	6.56	3.13 ~ 13.9	7.88±1.98	7.17	0.11 ~ 0.54	0.27±0.06	0.23
β -HBCD	0.71 ~ 12.8	4.15±1.66	2.11	1.19 ~ 3.29	1.90±0.38	1.81	0.02 ~ 0.18	0.06±0.02	0.04
γ -HBCD	3.38 ~ 47.6	16.5±6.30	8.36	0.73 ~ 1.35	0.98±0.11	1.00	0.10 ~ 0.69	0.29±0.08	0.18
Σ HBCD	6.12 ~ 88.0	31.3±11.4	17.0	5.06 ~ 18.2	10.8±2.39	10.3	0.24 ~ 1.41	0.61±0.15	0.46

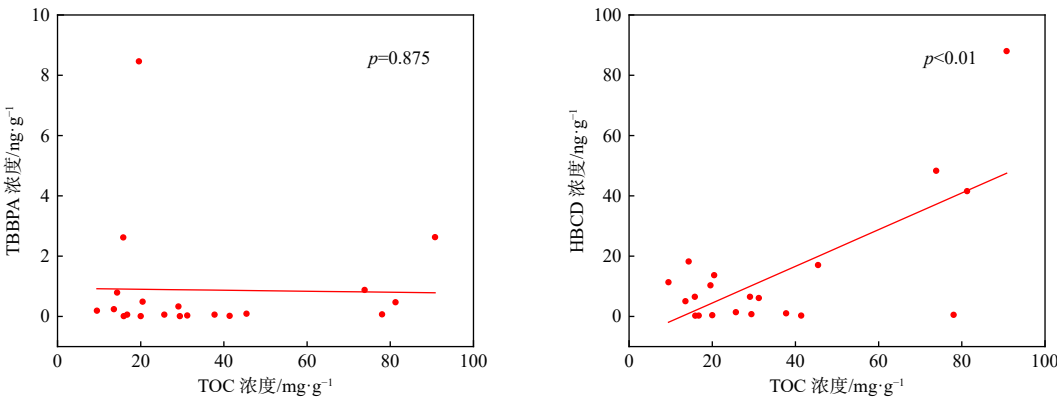


图 2 珠江口红树林沉积物中 HBCD 含量与 TOC 关系

Fig. 2 The relationship between HBCD concentrations and TOC in mangrove sediments from the Pearl River Estuary

珠海淇澳岛红树林省级自然保护区沉积物中 TBBPA 和 HBCD 的含量范围分别为 0.01 ~ 0.07 ng/g 和 0.24 ~ 1.41 ng/g (表 1)。珠江口 3 个红树林湿地沉积物中 TBBPA 含量存在显著差异 ($p = 0.002$)。深圳福田红树林沉积物中 TBBPA 含量最高, 为 (2.52 ± 1.54) ng/g, 其次为广州南沙红树林, 含量为 (0.66 ± 0.35) ng/g, 珠海淇澳岛红树林沉积物中的含量最低, 为 (0.04 ± 0.01) ng/g。深圳福田和广州南沙红树林沉积物中 TBBPA 含量显著高于珠海淇澳岛 ($p < 0.05$), 深圳福田和广州南沙红树林沉积物中 TBBPA 含量无显著差异 ($p = 0.14$)。深圳福田红树林国家级自然保护区位于市中心, 生活污水/工业废水中含有的 TBBPA 可能由城市径流进入红树林湿地, 从而导致福田红树林沉积物中 TBBPA 含量较高。3 个红树林湿地沉积物中 HBCD 含量存在显著的空间差异 ($p < 0.0001$)。广州南沙红树林湿地沉积物中的 HBCD 含量最高, 为 (31.3 ± 11.4) ng/g, 其次为深圳福田红树林, 含量为 (10.8 ± 2.39) ng/g, 珠海淇澳岛红树林沉积物中含量最低, 为 (0.61 ± 0.15) ng/g。广州南沙和深圳福田红树林沉积物中 HBCD 含量显著高于珠海淇澳岛 ($p < 0.0001$), 广州南沙和深圳福田红树林沉积物中 HBCD 分布无显著差异 ($p = 0.18$)。广州南沙坦头红树林湿地位于新成立的自由贸易区, 其快速发展可能会向近岸的红树林湿地输入大量的 HBCD, 使其含量较高。珠海淇澳岛红树林自然保护区远离市区, 受人类活动影响相对较小, 因此淇澳岛红树林沉积物中 TBBPA 和 HBCD 含量在珠江口 3 个红树林湿地中都相对较低。2023 年深圳市国内生产总值 (GDP) 为 34606 亿元^[14], 广州市 GDP 为 30356 亿元^[15], 珠海市 GDP 为 4233 亿元^[16]。GDP 越高的区域, TBBPA 和 HBCD 含量越高, 表明红树林沉积物中 TBBPA 和 HBCD 的分布可能与经济发达程度有关。

2.2 珠江口红树林湿地沉积物中 HBCD 非对映异构体的组成特征

珠江口红树林湿地沉积物中 HBCD 非对映异构体组成存在一定的差异性 (图 3)。 γ -HBCD 是广州南沙红树林沉积物中最主要的非对映异构体, 所占比例为 51.1%; 其次为 α -HBCD

(36.6%), β -HBCD 占比最少 (12.3%)。深圳福田红树林沉积物中 HBCD 的非对映异构体主要为 α -HBCD (71.0%), 其次为 β -HBCD (18.5%), γ -HBCD 最少 (10.5%)。珠海淇澳岛红树林沉积物中 α -HBCD 和 γ -HBCD 占比相同, 均为 45.3%, β -HBCD 占比最少 (9.37%)。深圳福田红树林沉积物中 α -HBCD 占比显著高于广州南沙和珠海淇澳岛, 而深圳福田红树林沉积物中 γ -HBCD 的占比远小于广州南沙和珠海淇澳岛。实验室测得我国市场上 HBCD 工业品中 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的百分比分别为 6.3%、8.8% 和 84.9%^[17], 与工业品 HBCD 组成相比, 珠江口 3 个红树林湿地沉积物中 α -HBCD 所占比例明显增加, γ -HBCD 所占比例显著减少, 这可能是由于 HBCD 非对映异构体的降解速率不同或发生相互转化造成的^[11]。HBCD 在生产、使用、处置和回收等过程中, 当温度超过 160 °C 时, γ -HBCD 可以异构化为 α -HBCD^[18]。厌氧条件下活性污泥中 γ -HBCD 的降解速率显著快于 α -HBCD^[19]。前期研究发现珠江口 3 个红树林湿地沉积物中微生物分布存在差异^[9], 珠江口红树林湿地沉积物中 HBCD 非对映异构体组成差异可能与微生物降解/转化有关, 具体原因还有待进一步深入研究。

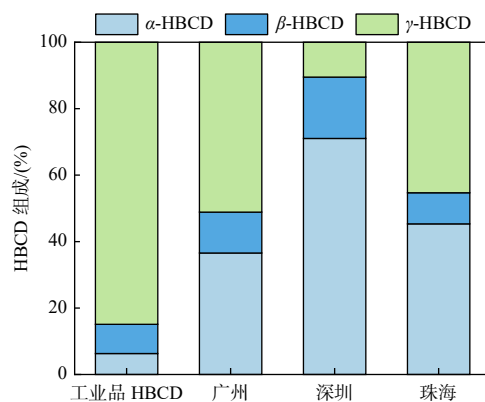


图 3 珠江口红树林沉积物中 HBCD 非对映异构体的组成特征

Fig. 3 Diastereoisomer profiles of HBCD in mangrove sediments from the Pearl River Estuary

2.3 珠江口红树林湿地沉积物中 TBBPA 和 HBCD 的时间变化趋势

前期我们对 2012 年、2015 年和 2021 年珠

江口红树林湿地沉积物中 TBBPA 和 HBCD 的分布进行了分析^[9, 11], 本研究结合历史数据研究了 2012—2024 年珠江口红树林湿地表层沉积物中的 TBBPA 和 HBCD 的时间变化趋势(图 4)。广州南沙红树林沉积物中 TBBPA 含量总体上表现为先升高后降低的趋势, 由 2012 年的 (5.51 ± 2.39) ng/g 上升到 2015 年的 (15.2 ± 3.64) ng/g, 再降低到 2024 年的 (0.66 ± 0.35) ng/g。TBBPA 被用于船舶防污油漆中, 广州南沙坦头红树林自然保护区靠近虎门渡轮码头和造船厂, 虎门渡轮码头于 2019 年 5 月 25 日停止运营, 船厂业务欠佳, 造成广州南沙红树林沉积物中 TBBPA 含量

呈现先增加后减少的趋势。深圳福田红树林沉积物中 TBBPA 含量在 2021 年 $[(2.76 \pm 0.70)$ ng/g] 和 2024 年 $[(2.52 \pm 1.54)$ ng/g] 显著高于 2012 年 $[(1.08 \pm 0.24)$ ng/g] 和 2015 年 $[(0.96 \pm 0.10)$ ng/g], 2024 年 TBBPA 含量与 2021 年相比略有下降。珠海淇澳岛红树林沉积物中 TBBPA 含量由 2012 年的 (0.15 ± 0.04) ng/g 上升到 2021 年的 (0.65 ± 0.24) ng/g, 再降到 2024 年的 (0.04 ± 0.01) ng/g, 呈现先升高后降低的趋势。总体上, 珠江口红树林湿地 TBBPA 含量呈现下降的趋势, 表明珠江三角洲地区对 TBBPA 的使用在减少。

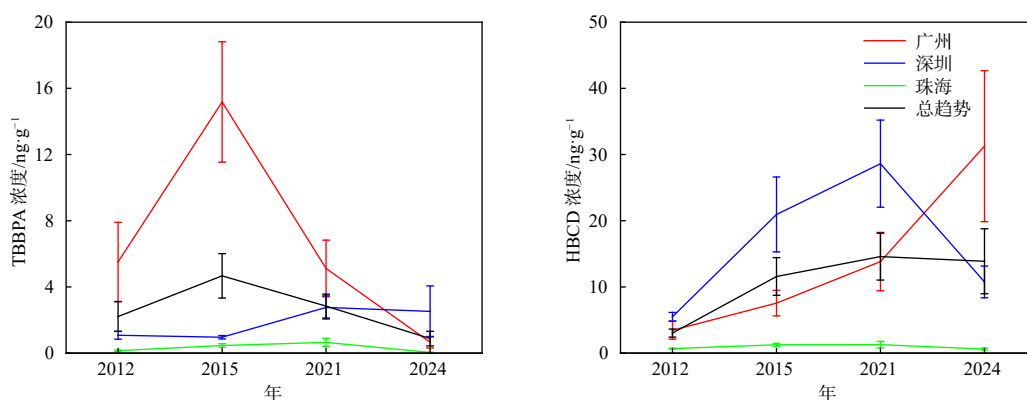


图4 珠江口红树林湿地沉积物中 TBBPA 和 HBCD 的时间变化趋势

Fig. 4 Time trend of TBBPA and HBCD in mangrove sediments from the Pearl River Estuary

2012 年、2015 年、2021 年和 2024 年广州南沙坦头红树林沉积物中 HBCD 含量的平均值分别为 (3.45 ± 1.35) ng/g、 (7.55 ± 1.93) ng/g、 (13.8 ± 4.40) ng/g 和 (31.3 ± 11.4) ng/g, 2024 年沉积物中 HBCD 含量是 2021 年的 9 倍, 增加了 807%。2012 年和 2015 年广州市南沙区获批成为国家级新区和自由贸易试验区, 2012 年广州南沙区 GDP 和人口分别为 813.6 亿元和 62.3 万人^[20], 2023 年广州南沙区 GDP 和人口分别为 2323.5 亿元和 96.8 万人^[21], 南沙新区的快速发展和人口的增长造成 HBCD 的大量使用并进一步释放到环境中, 从而引起广州南沙坦头红树林沉积物中 HBCD 含量不断增加。深圳福田和珠海淇澳岛红树林沉积物中 HBCD 含量 2012—2021 年呈现上升趋势, 2021—2024 年有所降低, 2024 年深圳福田红树林沉积物中 HBCD 的含量较 2012 年增加了 95.6%, 珠海淇澳岛红树林沉

积物中 HBCD 的含量较 2012 年减少了 10.3%。2021 年 12 月 26 日起我国全面禁止 HBCD 的生产、使用和进出口, 2021—2024 年深圳福田和珠海淇澳岛红树林沉积物中 HBCD 含量的降低可能与我国对 HBCD 的管控有关。

3 结论

(1) TBBPA 和 HBCD 在珠江口红树林湿地沉积物中被广泛检出。沉积物中 TBBPA 含量显著低于 HBCD, 其原因还有待进一步研究。

(2) 珠江口 3 个红树林湿地沉积物中 TBBPA 和 HBCD 含量存在空间分布差异。深圳福田红树林沉积物中 TBBPA 含量最高, 其次为广州南沙红树林, 珠海淇澳岛红树林沉积物中含量最低。广州南沙红树林湿地沉积物中的 HBCD 含量最高, 其次为深圳福田红树林, 珠海淇澳岛红树林沉积物中含量最低。

(3) 珠江口红树林湿地沉积物中 HBCD 非对映异构体组成存在一定的差异性。 γ -HBCD 是广州南沙红树林沉积物中最主要的非对映异构体,深圳福田红树林沉积物中以 α -HBCD 为主,珠海淇澳岛红树林沉积物中 α -HBCD 和 γ -HBCD 占比相同。与工业品 HBCD 组成相比,珠江口 3 个红树林湿地沉积物中 α -HBCD 所占比例明显增加, γ -HBCD 所占比例显著减少,产生这种差异的原因仍需深入研究。

(4) 珠江口红树林湿地 TBBPA 含量呈现下降的趋势,表明珠江三角洲地区对 TBBPA 的使用在减少。红树林湿地 HBCD 含量仍在不断上升。随着对 HBCD 的禁用,其含量在珠江口红树林沉积物中的拐点何时出现仍需继续监测,从而为 HBCD 的管控提供重要的科学依据。

参考文献:

- [1] XIONG P, YAN X T, ZHU Q Q, et al. A review of environmental occurrence, fate, and toxicity of novel brominated flame retardants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(23): 13551-13569.
- [2] 王爽,路珍,李斐,等.典型溴系阻燃剂四溴双酚 A 和十溴二苯乙烷的污染现状及毒理学研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(6): 24-42.
- [3] MALKOSKE T, TANG Y L, XU W Y, et al. A review of the environmental distribution, fate, and control of tetrabromobisphenol A released from sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 569/570: 1608-1617.
- [4] ABDALLAH M A E. Environmental occurrence, analysis and human exposure to the flame retardant tetrabromobisphenol-A (TBBP-A)-review[J]. *Environment International*, 2016, 94: 235-250.
- [5] MARVIN C H, TOMY G T, ARMITAGE J M, et al. Hexabromocyclododecane: current understanding of chemistry, environmental fate and toxicology and implications for global management[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(20): 8613-8623.
- [6] FRIESS D A, ROGERS K, LOVELOCK C E, et al. The state of the world's mangrove forests: past, present, and future[J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 2019, 44: 89-115.
- [7] ZENG J L, AI B, JIAN Z K, et al. Simulation of mangrove suitable habitat in the Guangdong-Hong Kong-Macao Area under the background of climate change[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 351: 119678.
- [8] LI H W, HU Y X, SUN Y X, et al. Bioaccumulation and translocation of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecanes in mangrove plants from a national nature reserve of Shenzhen City, South China[J]. *Environment International*, 2019, 129: 239-246.
- [9] HU Y X, PEI N C, SUN Y X, et al. Halogenated flame retardants in mangrove sediments from the Pearl River Estuary, South China: comparison with historical data and correlation with microbial community[J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 315-322.
- [10] LI H W, ZHANG Z W, SUN Y X, et al. Tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecanes in sediments and biota from two typical mangrove wetlands of South China: distribution, bioaccumulation and biomagnification[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 750: 141695.
- [11] YANG W Y, LONG C Y, XIE C M, et al. Spatial and temporal change of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in mangrove sediments from the Pearl River Estuary, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 194: 115399.
- [12] JIANG Y C, WANG Q, DU Y L, et al. Occurrence and distribution of Tetrabromobisphenol A and diversity of microbial community structure in the sediments of mangrove[J]. *Biology*, 2023, 12(5): 757.
- [13] LU J F, HE M J, YANG Z H, et al. Occurrence of tetrabromobisphenol a (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD) in soil and road dust in Chongqing, western China, with emphasis on diastereoisomer profiles, particle size distribution, and human exposure[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 219-228.
- [14] 深圳市统计局,国家统计局深圳调查队.深圳市 2023 年国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. (2024-04-28). <https://www.sz.gov.cn/attachment/1/1441/1441551/11264250.pdf>
- [15] 广州市统计局,国家统计局广州调查队.2023 年广州市国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. (2024-03-30). https://www.gz.gov.cn/zwgk/sjfb/tjgb/content/post_9570687.html
- [16] 珠海市统计局,国家统计局珠海调查队.2023 年珠海市国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. (2024-04-28). <https://www.zhuhai.gov.cn/attachment/0/373/373714/3659087.pdf>
- [17] SUN Y X, LUO X J, MO L, et al. Hexabromocyclododecane in terrestrial passerine birds from e-waste, urban and rural locations in the Pearl River Delta, South China: levels, biomagnification, diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 171: 191-198.
- [18] HEEB N V, GRAF H, SCHWEIZER W B, et al. Thermally-induced transformation of hexabromocyclododecanes and isobutoxypenta bromocyclododecanes in flame-proofed polystyrene materials[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 701-708.
- [19] GERECKE A C, GIGER W, HARTMANN P C, et al. Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(2): 311-317.
- [20] 广州市南沙区统计局.2012 年广州南沙国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. (2024-05-15). <https://www.gzns.gov.cn/attachment/7/7551/7551249/7128453.pdf>
- [21] 广州市南沙区统计局.2023 年广州南沙(开发区)统计公报[EB/OL]. (2024-05-15). <https://www.gzns.gov.cn/attachment/7/7603/7603404/9650564.pdf>

(本文编辑:胡莹莹)