

北黄海生物短链和中链氯化石蜡的分布特征及风险评估

高梦浩^{1,2}, 栗笑迎¹, 陈吉平², 张海军², 高媛²

(1.大连海事大学 环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116026; 2.中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要:氯化石蜡(chlorinated paraffins, CPs)是一类广泛使用的工业化学品,常用作阻燃剂、增塑剂等添加到塑料及其制品中。其中,短链氯化石蜡(short-chain CPs, SCCPs)和中链氯化石蜡(medium-chain CPs, MCCPs)因其环境持久性、生物累积性和水生生物毒性受到全球关注。我国是氯化石蜡生产和使用的大国,SCCPs和MCCPs在海洋环境的赋存和生态风险尤其值得关注。本研究采集了北黄海12种海洋生物,采用稳定氮/碳同位素分析方法确定其营养级。基于气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱(gas chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry, GC-Orbitrap-HRMS)对SCCPs和MCCPs进行定量分析,探究中国北黄海水域海洋生物体内SCCPs和MCCPs的分布特征,并对其暴露风险进行评估。结果表明,SCCPs和MCCPs在所有采集样本中普遍存在,SCCPs浓度为29.2~2450.4 ng/g dw,略高于MCCPs(12.1~1362.8 ng/g dw)。生物体内SCCPs和MCCPs干重浓度与脂质含量具有较强的相关性($r^2=0.61$, $p<0.05$)。SCCPs同系物分布以C₁₀-CPs和C₁₁-CPs为主,MCCPs以C₁₄-CPs为主。SCCPs和MCCPs中均为Cl_{7,8}同系物丰度最高。SCCPs及MCCPs同系物的生物放大因子(biomagnification factors, BMF)随着辛醇-水分配系数(octanol-water partition coefficient, log K_{ow})的增加呈下降趋势。SCCPs(BMF=0.23)和MCCPs(BMF=0.14)在许氏平鲉(*Sebastes schlegelii*)与小黄鱼(*Larimichthys polyactis*)之间表现出生物稀释作用。此外,还对食用鱼类中SCCPs和MCCPs的潜在暴露风险进行了评估,其风险熵(hazard quotient, HQ)最大值分别为0.04和0.06,均无风险。对于农村和城镇居民而言,通过食用这些鱼类而摄入的SCCPs和MCCPs水平不会对人体健康造成显著影响。

关键词:短链氯化石蜡;中链氯化石蜡;北黄海;生物放大;暴露风险评估

中图分类号:X131;X171.5

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2024)06-0872-10

Distribution and exposure risk assessment of short- and medium-chain chlorinated paraffins in marine organisms from the North Yellow Sea of China

GAO Menghao^{1,2}, LI Xiaoying¹, CHEN Jiping², ZHANG Haijun², GAO Yuan²

(1.College of Environmental Sciences and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2.Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The ocean is a treasure trove of resources that supports future development and a strategic space. Protecting marine resources is crucial for economic development and food security. As a sink for terrestrial pollutants, it is urgent to conduct surveys and research on the distribution characteristics and risks of emerging pollutants in marine environments and marine organisms. Chlorinated paraffins (CPs) are a class of widely used

收稿日期:2024-08-30, 修订日期:2024-10-08

基金项目:国家重点研发计划青年科学家项目(2022YFC3105500);国家自然科学基金项目(22276186)

作者简介:高梦浩(2000—),男,河南焦作人,硕士研究生,主要从事持久性有机污染物环境分析, E-mail: gaomenghao@dicp.ac.cn

通信作者:高媛(1982—),女,辽宁大连人,博士,研究员,主要从事持久性有机污染物环境分析, E-mail: acyoyo@dicp.ac.cn

industrial chemicals, which have been commonly used as flame retardants, plasticizers, and other additives in plastics and their products. Among them, short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) and medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs) have received global attentions due to their persistence in the environment, bioaccumulation, and aquatic toxicity. China is the largest producer and user for CPs, and the distribution and ecological risks of SCCPs and MCCPs in marine environments are particularly worthy of attention. In this study, a total of 12 marine species were sampled from the North Yellow Sea of China, encompassing seven fish species and five benthic organisms. Stable nitrogen/carbon isotope analysis was adopted to determine their trophic level. Quantitative analysis of SCCPs and MCCPs was conducted using gas chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry (GC-Orbitrap-HRMS). This study revealed the presence of SCCPs and MCCPs in all specimens. The SCCP concentrations ranged from 29.2 to 2450.4 ng/g dry weight (dw) which was higher than MCCPs in the range of 12.1-1362.8 ng/g dw. The concentrations of SCCPs and MCCPs in the marine species were strongly correlated with lipid content ($r^2=0.61$, $p<0.05$). The congener patterns of SCCPs were dominated by C_{10} -CPs and C_{11} -CPs, while MCCPs was dominated by C_{14} -CPs. The $Cl_{7,8}$ congeners predominated in the distribution of both SCCPs and MCCPs. The biomagnification factors (BMF) of SCCP and MCCP congeners decreased with an increase in their octanol-water partition coefficient (log Kow). SCCPs (BMF=0.23) and MCCPs (BMF=0.14) showed biological dilution effect between the predator *Sebastes schlegelii* and its prey *Larimichthys polyactis*. In addition, the potential exposure risk of SCCPs and MCCPs from fish consumption were assessed, with the maximum hazard quotient (HQ) values of 0.04 and 0.06, respectively. For both rural and urban residents, the levels of SCCPs and MCCPs ingested through consumption of these fish would not have a significant impact on human health.

Key words: Short-chain chlorinated paraffins; medium-chain chlorinated paraffins; North Yellow Sea; biomagnification; exposure risk assessment

氯化石蜡(chlorinated paraffins, CPs)是一组人工合成的正构烷烃氯代衍生物,其碳链长度通常为10~30个碳原子,氯含量为30%~70%^[1]。CPs作为阻燃剂、增塑剂和润滑剂的添加剂等被大量生产使用^[2]。据估计,2020年CPs的全球累积生产量高达3250万吨^[3]。根据碳链长度可将CPs分为短链CPs(C_{10} - C_{13} , short-chain CPs, SCCPs)、中链CPs(C_{14} - C_{17} , medium-chain CPs, MCCPs)和长链CPs($C_{>17}$, long-chain CPs, LCCPs)。其中,SCCPs因其较高的水生生物毒性、环境持久性和生物累积性,在2017年被列入《斯德哥尔摩公约》持久性有机污染物清单^[4-5]。MCCPs因其和SCCPs相似的特性,2022年氯含量大于45%的MCCPs被列入持久性有机污染物候选清单^[6-7]。

SCCPs和MCCPs具有较高的疏水性和抗代谢性,其辛醇-水分配系数(octanol-water partition coefficient, log K_{OW})分别为4.8~9.1和6.6~11.2,易于在生物体中富集^[8]。已有研究发现SCCPs在部分海洋生物体内具有生物放大作用,通过食

物链产生的生物放大作用可导致生物群中高营养级物种乃至人类具有潜在的高暴露风险^[8-9]。然而,SCCPs在不同物种间生物放大作用存在显著差异,例如,辽东湾采集的鱼类和虾类未发现显著生物放大作用^[10]。MCCPs在海洋生物体内调查研究较少,主要集中在环境多介质分布等方面,MCCPs的生物放大作用及其放大因子还未明确。亟须开展相关研究深入探索SCCPs和MCCPs沿不同食物链的生物放大或生物稀释作用。

海洋是支撑未来发展的资源宝库和战略空间。保护海洋资源对于经济发展和食品安全至关重要。作为陆源污染物的汇,亟需对海洋环境及海洋生物中新污染物的分布特征及风险开展调查研究。北黄海位于我国和朝鲜半岛之间,是西太平洋的一个典型半封闭边缘海,是我国北方重要的海洋养殖区域,也是候鸟迁徙途中的重要栖息地。因此开展北黄海中生物体内SCCPs和MCCPs的浓度分布和生物效应研究对该海域新污染物管控具有重要意义。本研究旨在了解

北黄海生物体内 SCCPs 和 MCCPs 的赋存状况及生物效应,采集 7 种鱼类和 5 种底栖生物,基于气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱(gas chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry, GC-Orbitrap-HRMS)开展 SCCPs 和 MCCPs 定量测定,比较分析该海域生物体内 CPs 污染水平和分布特征。基于生物营养级信息探讨 CPs 在食物链中的迁移及生物效应,并对其潜在的暴露风险进行评估,以期 SCCPs 和 MCCPs 的生物效应研究提供数据支持。研究结果可为 SCCPs 和 MCCPs 的风险管理提供科学依据,有助于保护海洋生态系统的健康和可持续发展。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Q Exactive GC-Orbitrap 高分辨质谱仪(配备 AI1310 自动进样器和 TRACE 1310 气相色谱仪,赛默飞世尔科技公司);冷冻干燥机(美国 Labconco 公司);R-205 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司);DC-12 氮吹浓缩仪(上海安普公司);超声波清洗机(昆山舒美公司)。

SCCPs 和 MCCPs 标准品购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH(德国 Augsburg 公司),SCCPs 氯含量分别为 51.5%、55.5% 和 63.0%,MCCPs 氯含量分别为 47.0%、52.0% 和 57.0%,浓度均为 100 ng/ μ L。替代物内标 $^{13}\text{C}_{10}$ -反式氯丹($^{13}\text{C}_{10}$ -trans-Chlordane)以及进样内标 $^{13}\text{C}_6$ -六氯苯($^{13}\text{C}_6$ -HCB)购自剑桥同位素实验室(美国 Andover 公司)。农残级二氯甲烷、正己烷和正壬烷均购自 J.T. Baker(美国 Phillipsburg 公司)。活性硅胶(63~100 μm ,青岛恒泽硅胶制品有限公司)和 Florisil(60~100 目,德国 Merck 公司)分别在 650 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 6 h 和 4 h 进行活化。44% 酸化硅胶由浓硫酸(98%,优级纯,大茂)和活性硅胶按 44:56 的质量比配制并搅拌均匀,置于干燥器中保存。

1.2 样品采集

本研究使用的 12 种海洋生物样品在 2023 年 9 月于长海县码头采购,包括 7 种鱼类和 5 种底栖生物。7 种鱼类分别为日本笠鰯(*Blenniidae*)、吉氏绵鰯(*Zoarces gillii*)、许氏平

鲷(*Sebastes schlegelii*)、黑鲷(*Acanthopagrus schlegelii*)、小黄鱼(*Larimichthys polyactis*)、方氏云鰯(*Enedrias fangi*)和红娘鱼(*Lepidotrigla microptera*);5 种底栖生物分别为虾夷扇贝(*Mizuhopecten yessoensis*)、墨吉对虾(*Banana prawn*)、海参(*Holothurian*)、大叶藻(*Zostera marina* L. L)和鼠尾藻(*Sargassum thunbergii*)。将采集样品清洗分类,对于有壳生物需去壳。用铝箔包裹后装入自封袋,低温冷藏,所有样品采集当天运回实验室,-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。

1.3 样品前处理

冷冻的生物样品在室温下解冻,用自来水和超纯水彻底清洗,然后将每种生物的肉或软组织切成小块,在高速粉碎机中均质,冷冻干燥(-50 $^{\circ}\text{C}$)后磨成细粉,-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。样品前处理基于文献方法^[11],并做了部分优化。称取 0.5 g 处理后的生物样品,加入 10 ng $^{13}\text{C}_{10}$ -反式氯丹作为替代物内标,用 5 mL 正己烷/二氯甲烷(1/1, v/v)超声提取 10 min,以 3000 r/min 的速率离心 5 min,取上清液,重复 3 次。合并上清液后浓缩至 0.5 mL,采用固相萃取(solid phase extraction, SPE)柱(自下而上装填 1 g Florisil, 0.5 g 活性硅胶以及 0.8 g 44% 酸化硅胶)净化。SPE 柱先用 10 mL 二氯甲烷活化,将浓缩液全部转移至柱头,依次采用 5 mL 正己烷/二氯甲烷(1/1, v/v)和 5 mL 正己烷/二氯甲烷(1/2, v/v)进行洗脱。收集洗脱溶剂氮吹至近干,加入 5 ng $^{13}\text{C}_6$ -HCB 并用壬烷定容,待上机分析。

1.4 仪器分析与定量

气相色谱柱为 Rxi-5HT 色谱柱(15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.10 μm ,美国 Agilent 公司),分流进样,分流比为 5:1;进样体积为 1.0 μL 。载气为氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),流速为 1.0 mL/min;进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$;柱温箱程序升温控制如下:100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 310 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min。

传输线及质谱离子源温度分别为 280 $^{\circ}\text{C}$ 和 220 $^{\circ}\text{C}$;质谱采用负化学电离源(NCI)全扫描模式采集数据,质量范围 m/z 为 200~1000,质量分辨率保持在 60000 以上(m/z 219);反应气为甲烷,流速 2 mL/min。选择 24 个 SCCPs 和 24 个

MCCPs 同系物, 监测离子为 $[M-Cl]^-$, 选择丰度最高的两个离子分别作为定量离子和定性离子(表 1)。

表 1 SCCPs 和 MCCPs 同系物的定量、定性离子 ($[M-Cl]^-$) 及保留时间
Tab.1 Quantitative and qualitative ions ($[M-Cl]^-$) for individual SCCP and MCCP congeners

化合物	分子式	定量离子(<i>m/z</i>)	定性离子(<i>m/z</i>)	保留时间/min	化合物	分子式	定量离子(<i>m/z</i>)	定性离子(<i>m/z</i>)	保留时间/min
SCCPs	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	279.00604	277.00899	7.0 ~ 8.5	MCCPs	C ₁₄ H ₂₅ Cl ₅	335.06864	333.07159	9.0 ~ 10.5
	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	312.96706	314.96411	7.0 ~ 9.0		C ₁₄ H ₂₄ Cl ₆	369.02966	371.02671	9.0 ~ 11.0
	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	346.92809	348.92514	7.5 ~ 9.5		C ₁₄ H ₂₃ Cl ₇	402.99069	404.98774	9.5 ~ 11.5
	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	380.88912	382.88617	8.0 ~ 10.0		C ₁₄ H ₂₂ Cl ₈	436.95172	438.94877	10.0 ~ 12.0
	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	416.84720	414.85015	9.0 ~ 10.5		C ₁₄ H ₂₁ Cl ₉	472.90980	470.91275	10.0 ~ 12.0
	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	450.80823	448.81118	9.0 ~ 10.5		C ₁₄ H ₂₀ Cl ₁₀	506.87083	504.87378	10.5 ~ 12.0
	C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	293.02169	291.02464	7.5 ~ 9.0		C ₁₅ H ₂₇ Cl ₅	349.08429	347.08724	9.0 ~ 10.5
	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	326.98271	328.97976	7.5 ~ 9.5		C ₁₅ H ₂₆ Cl ₆	383.04531	385.04236	9.5 ~ 11.0
	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	360.94374	362.94079	8.0 ~ 10.0		C ₁₅ H ₂₅ Cl ₇	417.00634	419.00339	10.0 ~ 11.5
	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	394.90477	396.90182	8.5 ~ 10.5		C ₁₅ H ₂₄ Cl ₈	450.96737	452.96442	10.0 ~ 11.5
	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	430.86285	428.86580	9.0 ~ 10.5		C ₁₅ H ₂₃ Cl ₉	486.92545	484.92840	10.5 ~ 12.0
	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	464.82388	462.82683	10.0 ~ 11.0		C ₁₅ H ₂₂ Cl ₁₀	520.88648	518.88943	11.0 ~ 12.5
	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	307.03734	305.04029	8.0 ~ 9.5		C ₁₆ H ₂₉ Cl ₅	363.09994	361.10289	9.5 ~ 11.0
	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	340.99836	342.99541	8.5 ~ 10.0		C ₁₆ H ₂₈ Cl ₆	397.06096	399.05801	10.0 ~ 11.5
	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	374.95939	376.95644	9.0 ~ 10.5		C ₁₆ H ₂₇ Cl ₇	431.02199	433.01904	10.0 ~ 11.5
	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	408.92042	410.91747	9.0 ~ 11.0		C ₁₆ H ₂₆ Cl ₈	464.98302	466.98007	10.5 ~ 12.0
	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	444.87850	442.88145	9.5 ~ 11.0		C ₁₆ H ₂₅ Cl ₉	500.94110	498.94405	11.0 ~ 12.0
	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	478.83953	476.84248	10.0 ~ 11.5		C ₁₆ H ₂₄ Cl ₁₀	534.90213	532.90508	11.5 ~ 12.5
	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	321.05299	319.05594	8.5 ~ 10.0		C ₁₇ H ₃₁ Cl ₅	377.11559	375.11854	9.5 ~ 11.0
	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	355.01401	357.01106	9.0 ~ 10.5		C ₁₇ H ₃₀ Cl ₆	411.07661	413.07366	10.0 ~ 11.0
	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	388.97504	390.97209	9.0 ~ 10.5		C ₁₇ H ₂₉ Cl ₇	445.03764	447.03469	10.5 ~ 11.5
	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	422.93607	424.93312	9.5 ~ 11.0		C ₁₇ H ₂₈ Cl ₈	478.99867	480.99572	11.0 ~ 12.0
	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	458.89415	456.89710	10.0 ~ 11.5		C ₁₇ H ₂₇ Cl ₉	514.95675	512.95970	11.0 ~ 12.5
	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	492.85518	490.85813	10.5 ~ 12.0		C ₁₇ H ₂₆ Cl ₁₀	548.91778	546.92073	11.5 ~ 13.0

1.5 质量控制和质量保证

实验过程采取严格的质量控制和质量保证措施确保结果准确性, 所有玻璃器皿使用专用洗涤剂进行清洗, 然后用超纯水冲洗 3 次, 在使用前用正己烷润洗 3 次。空白样品采用无水硫酸钠按前述步骤进行前处理及仪器分析, 以空白样品(*n*=5)的 3 倍标准偏差计算方法检出限, SCCPs 和 MCCPs 的方法检出限分别为 2.2 ng/g 干重 (dry weight, dw) 和 6.4 ng/g dw。所有空白样品和试剂空白中 SCCPs 和 MCCPs 浓度均低于方法检测限, 替代物内标回收率为 70.7% ~ 107.4%。所有样品中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度均采用回

收率校正。

1.6 稳定氮/碳同位素分析

采用 Thermo DELTA V ADVANTAGE 同位素比质谱仪连接 Flash EA1112 HT 元素分析仪 (美国 Thermo Fisher 公司) 进行稳定氮/碳同位素分析 ($^{15}N/^{14}N$ 和 $^{13}C/^{12}C$)。所有生物样品分析前先冷冻干燥并用研磨机均质化。稳定同位素的丰度根据以下公式计算, 并以千分比 (‰) 表示:

$$\delta^{15}N = \left\{ \left[\left(^{15}N / ^{14}N_{\text{sample}} \right) / \left(^{15}N / ^{14}N_{\text{standard}} \right) \right] - 1 \right\} \times 1000 \tag{1}$$

$$\delta^{13}C = \left\{ \left[\left(^{13}C / ^{12}C_{\text{sample}} \right) / \left(^{13}C / ^{12}C_{\text{standard}} \right) \right] - 1 \right\} \times 1000 \tag{2}$$

式中: $^{15}N/^{14}N$ 标准值基于大气氮, 分析精度

为 ± 0.2‰; ¹³C/¹²C 标准值基于 PDB, 分析精度为 ± 0.1‰。分析结果列于表 2。

表 2 海洋生物的脂质含量(%)以及 δ¹⁵N/¹⁴N、δ¹³C/¹²C 的同位素分析检测结果
Tab.2 Lipid content (%), isotopic analysis of δ¹⁵N/¹⁴N and δ¹³C/¹²C in marine organisms

物种	拉丁名	脂质含量/(%)	δ ¹⁵ N/ ¹⁴ N	δ ¹³ C/ ¹² C	营养级(TL)
墨吉对虾	<i>Banana prawn</i>	0.60	9.64	-18.53	2.04
日本笠鰯	<i>Blenniidae</i>	2.99	11.41	-22.03	2.51
吉氏绵鲷	<i>Zoarces gillii</i>	1.54	8.23	-21.83	1.67
许氏平鲉	<i>Sebastes schlegelii</i>	7.56	12.16	-20.12	2.70
黑鲷	<i>Acanthopagrus schlegelii</i>	28.33	10.02	-21.82	2.14
小黄鱼	<i>Larimichthys polyactis</i>	3.78	10.53	-21.11	2.27
红娘鱼	<i>Lepidotrigla microptera</i>	8.52	8.95	-19.93	1.86
方氏云鲷	<i>Enedrias fangi</i>	4.16	10.41	-21.23	2.24
海参	<i>Holothurian</i>	1.69	3.98	-16.93	0.55
大叶藻	<i>Zostera marina L. L</i>	0.00	8.65	-20.57	1.78
虾夷扇贝	<i>Mizuhopecten yessoensis</i>	1.09	6.71	-22.75	1.27
鼠尾藻	<i>Sargassum thunbergii</i>	0.69	5.68	-21.50	1.00

1.7 脂肪含量分析

采用索氏抽提法测定生物样品的脂肪含量。准确称取均匀样品 2~5 g(精确至 0.01 mg), 装入滤纸筒内。以石油醚作为脂肪提取溶剂, 将冷冻干燥后的生物样品索氏抽提约 12 h。提取后的溶液经旋转蒸发浓缩至 1~2 mL, 在水浴上赶尽残留的溶剂, 于 105 ℃ 下干燥 2 h 后, 置于干燥器中冷却至室温, 称量。继续干燥 30 min 后冷却称量, 反复干燥至恒重(前后两次称量差不超过 2 mg), 通过差重法计算冷冻干燥生物样品中的脂肪含量, 结果列于表 2。

1.8 营养级和生物放大因子

海洋生物的营养级(trophic level, TL)通过稳定氮同位素比值确定。鼠尾藻作为初级生产者, 假定其为第一营养级, 其他海洋生物的营养级通过以下公式确定^[12]:

$$TL = 1 + (\delta^{15}N_{\text{consumer}} - \delta^{15}N_{\text{Sargassum thunbergii}}) / 3.8$$
(3)

式中: 3.8(‰)为同位素富集因子常数。

生物放大因子(biomagnification factors, BMF)定义为捕食者中 SCCPs 和 MCCPs 的脂质化标注浓度与其被捕食者中脂质标准化浓度之比^[13]。捕食者和被捕食者之间 SCCPs 和 MCCPs 的生物放大因子(BMF)按以下公式计算^[12]:

$$BMF = ([\text{predator}] / [\text{prey}]) / (TL_{\text{predator}} / TL_{\text{prey}})$$
(4)

式中: [predator] 和 [prey] 分别为捕食者和被捕食者中 SCCPs 和 MCCPs 的脂质标准化浓度。当 BMF 值大于 1 时, 表明目标化合物在生物间存在放大作用; 当 BMF 值等于 1 时, 表明目标化合物在生物间没有明显的生物放大或生物稀释作用; 当 BMF 值小于 1 时, 表明目标化合物在生物间存在稀释作用^[13]。

2 结果与讨论

2.1 海洋生物体内 SCCPs 和 MCCPs 的污染水平及分布特征

北黄海鱼类和底栖生物样品中 SCCPs 和 MCCPs 质量浓度如图 1 所示。所有海洋生物体内均检测到 SCCPs 和 MCCPs, 表明 CPs 在北黄海海域中普遍存在。鱼类中 SCCPs 浓度为 29.2~2450.4 ng/g dw (中位数为 82.6 ng/g dw), 红娘鱼(2450.4 ng/g dw)和黑鲷(1550.5 ng/g dw) SCCPs 浓度最高, 许氏平鲉(29.2 ng/g dw)浓度最低, 此结果低于珠江入海口鲱鱼中 SCCPs 的中位数浓度(95 ng/g dw)^[14]。生物体内污染物的水平可间接反映该区域环境污染状况, 上述结果可能与珠江口污染情况较重相关, 该区域水体和沉

积物中 SCCPs 的平均浓度分别为 270 ng/L 和 500 ng/g dw^[14]。本文调查底栖生物中 SCCPs 浓度为 33.0 ~ 404.8 ng/g dw (中位数为 171.5 ng/g dw), 海参 (404.8 ng/g dw) 最高, 大叶藻 (33.0 ng/g dw) 最低。此结果高于南海珊瑚 (38 ~ 237 ng/g dw, 中位数为 103 ng/g dw) 中的浓度^[15], 低于东海螃蟹 (483 ~ 3422 ng/g dw)、贝类 (689 ~ 1081 ng/g dw) 以及蜗牛 (143 ~ 772 ng/g dw) 等底栖生物中的浓度^[16]。总体上看, 北黄海生物中 SCCPs 浓度处于中等水平。

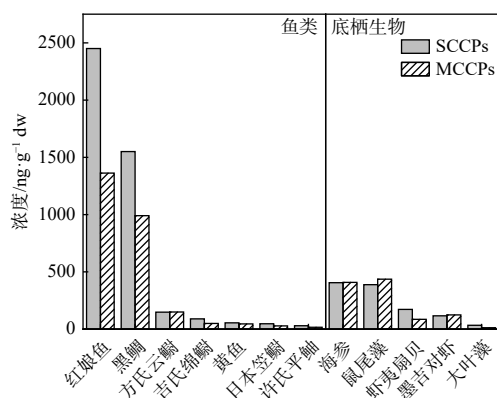


图1 海洋生物中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度

Fig. 1 Concentrations of SCCPs and MCCPs in marine organisms

鱼类中 MCCPs 浓度为 15.4 ~ 1362.8 ng/g dw (中位数为 53.7 ng/g dw), 与 SCCPs 浓度分布类似, MCCPs 浓度最高的为红娘鱼 (1362.8 ng/g dw), 浓度最低的为许氏平鲈 (15.4 ng/g dw)。底栖生物中 MCCPs 浓度为 12.1 ~ 436.1 ng/g dw (中位数为 124.1 ng/g dw), 其中 MCCPs 浓度最高的是鼠尾藻 (436.1 ng/g dw), 浓度最低的是大叶藻 (12.1 ng/g dw), 低于南海珊瑚中 MCCPs 的浓度 (73 ~ 712 ng/g dw, 中位数为 204 ng/g dw)^[15]。

本研究的北黄海海域中不同生物的脂质含量为 0.06% ~ 28.33%。皮尔逊相关性显示, 所有生物体内的 SCCPs 和 MCCPs 干重浓度与脂质含量表现出较强的相关性 ($r^2=0.61$, $p<0.05$), 这表明脂质对生物体内 SCCPs 和 MCCPs 的富集具有重要作用^[8, 16]。但造成 CPs 的浓度在不同鱼类体内差别较大的原因不能简单地归因于脂质含量的差别, 例如, 红娘鱼 (8.52%) 和许氏平鲈 (7.56%) 的脂质含量相似 (表 2), 但 SCCPs 和

MCCPs 的浓度相差两个数量级。鱼类生存环境的不同可能也会导致此差异表现, 红娘鱼和许氏平鲈虽然都属于底层鱼类, 但许氏平鲈更倾向于在岩礁区活动, 而红娘鱼更多地在泥沙质地的较深海域活动。泥沙被认为是疏水性有机污染物的汇^[14], 本研究观察到的红娘鱼中高 CPs 浓度可能与沉积物中高 CPs 浓度有关。

2.2 SCCPs 和 MCCPs 同系物分布模式

本研究共分析了 24 个 SCCPs 和 24 个 MCCPs 同系物。图 2 显示了北黄海海洋生物中 SCCPs 和 MCCPs 同系物相对丰度分布。所有样本氯含量范围为 58.8% ~ 62.6%。SCCPs 以 C₁₀-CPs 和 C₁₁-CPs 为主 (除海参外), 两者之和占比 38.8% ~ 69.6% (平均 56.4%), 此结果与大连市海产品^[17]、珠江口海洋生物^[14]、东海海洋生物^[16] 以及香港海洋哺乳动物^[8] 类似, 与北极 Bear 岛的红点鲑^[18] 不同 (以 C₁₁-CPs 和 C₁₂-CPs 为主)。对于 MCCPs 来说, 所有样品以 C₁₄-CPs 为主, 占比 51.3% ~ 70.5% (平均 61.4%), 此分布模式与香港海洋哺乳动物^[19]、辽东湾^[20] 和阿根廷 Bahía Blanca 河口鱼类^[21] 类似, 但与波斯湾珊瑚中的组成特征不同 (以 C₁₇-CPs 为主)^[22]。在氯原子取代方面, SCCPs 和 MCCPs 均为 Cl_{7,8} 同系物的丰度最高, 分别为 73.8% ~ 80.0% (平均 77.3%) 和 58.5% ~ 75.1% (平均 67.2%), 此结果与辽东湾鱼类^[20] 和商品氯化石蜡 CP-52 的氯原子分布模式类似^[1], 但与香港海洋哺乳动物^[8] (以 Cl_{6,7} 为主) 略有不同。不同生物中的同族分布有所不同。海参和鼠尾藻等底栖生物中的 C₁₃-CPs (36.6% 和 30.5%) 占比较其他海洋生物高, 与 Lyu 等^[23] 研究的南海海马冷泉底栖生物群中的分布类似。造成此现象的原因可能与它们的生境以及不同碳数 CPs 的理化性质和环境行为的差异有关。log K_{OW} 随着烷烃链中碳原子的增加几乎呈线性增加, 较高的 log K_{OW} 加上相对较高的对数辛醇-空气分配系数 (log K_{OA}) 有利于较长链的 SCCPs 同系物在沉积物中累积^[1]。

2.3 鱼类中 SCCPs 和 MCCPs 的生物放大因子

许氏平鲈是北黄海鱼类的捕食者, 主要以虾类、鱼类等为食, 摄食种类范围较为恒定, 以疣背宽额虾、小黄鱼为主^[24-25]。本文主要研究了许

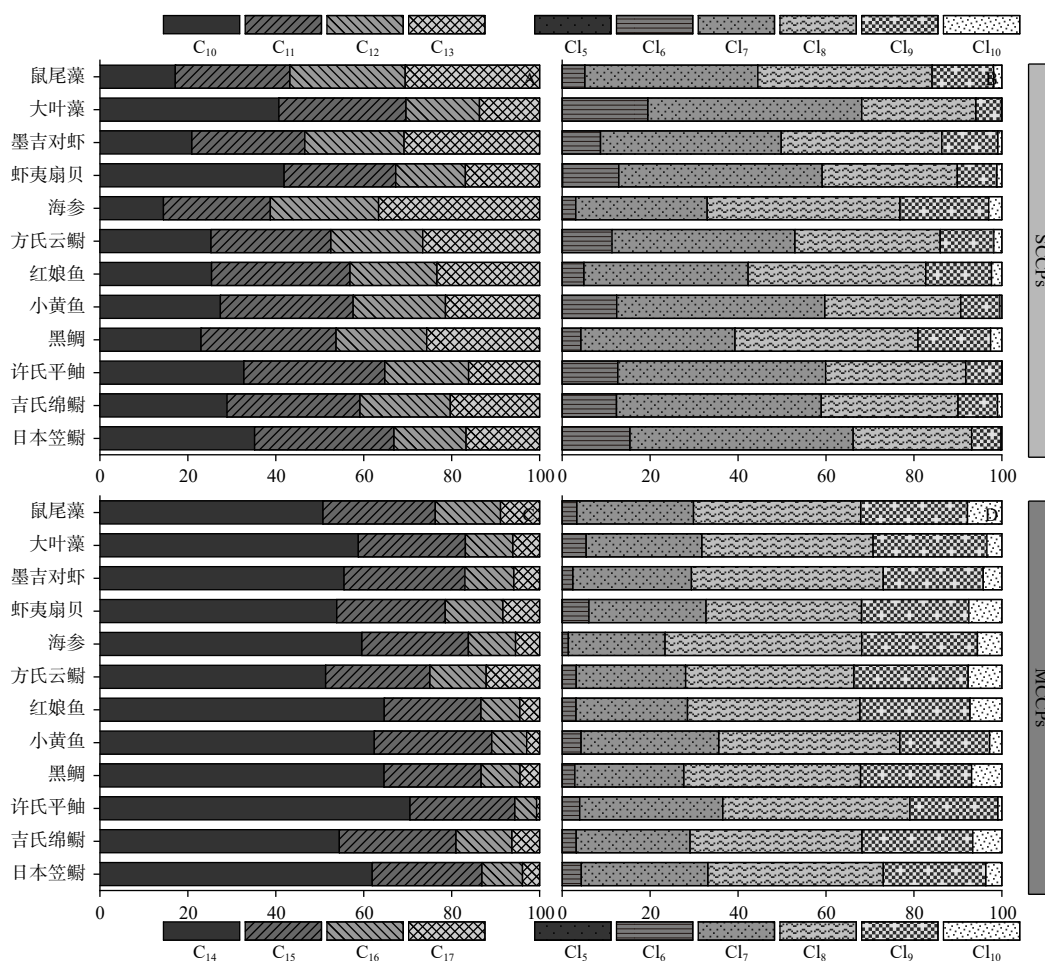


图 2 海洋生物中 SCCPs 和 MCCPs 的同系物丰度分布

Fig. 2 Congener group abundance profiles of SCCPs and MCCPs in the marine organisms

氏平鲉和它的猎物之一小黄鱼之间 SCCPs 和 MCCPs 的生物放大作用。结果表明, SCCPs 和 MCCPs 的 BMF 值均小于 1, 分别为 0.23 和 0.14, 这表明 SCCPs 和 MCCPs 从小黄鱼到许氏平鲉存在生物稀释作用。类似的生物放大因子也在北极斯瓦尔巴群岛的钩虾-鳕鱼间($BMF=0.46$)^[10]及安大略湖的杜父鱼-鳕鱼间发现($BMF=0.54$)^[26], 表明 SCCPs 在这些生物之间存在生物稀释作用。然而, 在辽东湾的虾类-鱼类样品($BMF=2.09$)^[9]和珠江口的牡蛎-红树蟹($0.01 < BMF < 13$)^[14]之间发现 SCCPs 的生物放大作用。造成此差异的原因可能是目标生物物种间的差异, 不同物种因其生理结构、生态位、遗传特性和环境适应性的差异, 展现出不同的降解和代谢污染物的能力。本研究中的两种鱼类的食物来源具有重叠部分, 营养级较为接近, 且捕食者(许氏平

鲉)会从多个不同的食物来源获取营养^[25], 这也可能影响它们之间的生物作用。

如图 3 所示, 随着 $\log K_{OW}$ 的增加, SCCPs 及 MCCPs 同系物的 BMF 值呈下降趋势。类似地, 在南极乔治王 Fildes 半岛的圆腹足动物-新腹足动物之间^[27]和珠江口牡蛎-红叶蟹之间^[14]也发现了类似趋势。鱼类生境中 CPs 的同系物组成也可能是影响其在生物体内富集的因素之一, 多数环境^[28]及工业品^[29]中 Cl 原子数为 7~8 的 CPs 的丰度最高, Cl 原子数大于 9 ($\log K_{OW} > 6.24$) 的 CPs 丰度较低, 从而导致其较少地在生物体内积累。另外, 许氏平鲉体内高氯组分 CPs 的代谢和选择性排泄也可能导致其 BMF 值随 $\log K_{OW}$ 增加而下降。

2.4 鱼类中 SCCPs 的潜在暴露风险

已有研究表明, SCCPs 和 MCCPs 可能对哺

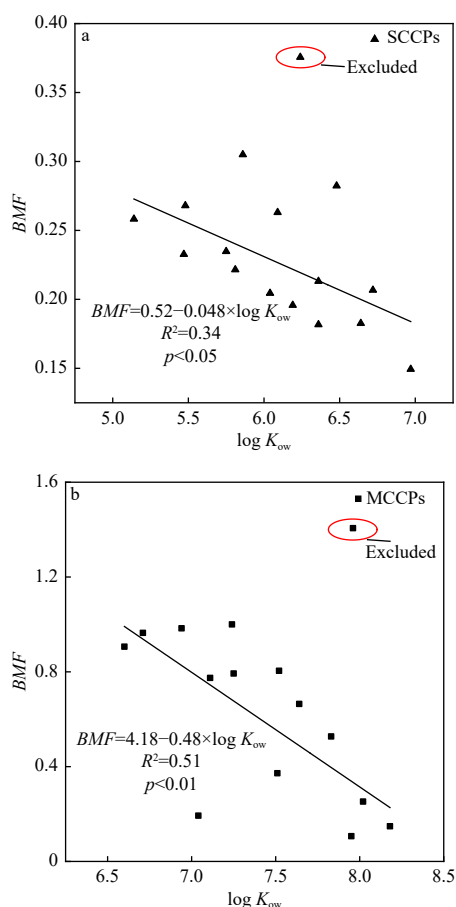


图 3 许氏平鲉-小黄鱼之间 BMF 与 SCCPs 和 MCCPs 同系物 $\log K_{ow}$ 之间的相关性

Fig. 3 Relationship between BMF for *Sebastes schlegelii-Larimichthys polyactis* and the value of $\log K_{ow}$ of SCCP (a) and MCCPs (b) congeners.

乳动物的肝脏、肾脏和激素系统造成不良影响^[30-32]。膳食摄入通常被认为是 CPs 的主要暴露途径^[33], 鱼类作为人类主要蛋白质来源之一, SCCPs 和 MCCPs 残留会对人体健康产生一定潜在暴露风险。经调查, 本研究中所有鱼类均可食用, 其潜在暴露风险可以通过以下公式计算:

$$EDI = C \times M / BW \quad (5)$$

$$HQ = EDI / TDI \quad (6)$$

式中: EDI (estimate daily intake)代表每日食用鱼类中 SCCPs 和 MCCPs 的估计摄入量(ng/kg bw/d); C 代表食用鱼类中 SCCPs 和 MCCPs 的湿重浓度(ng/g ww), SCCPs 和 MCCPs 的湿重浓度根据样品干重浓度结合样品含水率计算得到; M 代表人均每日鱼类摄入量, 农村居民人均水产

品消费量为 29.3 g/d , 城镇居民人均水产品消费量为 44.4 g/d (数据来源: 国家统计局 2022 年统计数据); BW (body weight)代表中国成年人的平均体重 (60 kg)。 HQ (hazard quotient)代表风险熵, 用于评估综合健康风险, $HQ < 0.1$ 表示无风险, $0.1 \leq HQ < 1$ 表示低风险, $HQ \geq 1$ 表示存在潜在的健康风险^[34]; TDI (tolerable daily intake)代表 CPs 的每日可耐受摄入量, WHO/IPS 和英国毒理学建议的 SCCPs 和 MCCPs 的 TDI 分别为 $11 \mu\text{g/kg bw/d}$ ^[35] 和 $4 \mu\text{g/kg bw/d}$ ^[36]。

本研究中, 农村居民食用鱼类的 SCCPs 和 MCCPs 估计摄入量为 $3.6 \sim 299.1 \text{ ng/kg bw/d}$ (平均值为 76.2 ng/kg bw/d) 和 $1.8 \sim 166.4 \text{ ng/kg bw/d}$ (平均值为 46.1 ng/kg bw/d)。城市居民通过食用鱼类的 SCCPs 和 MCCPs 摄入量为 $5.4 \sim 453.3 \text{ ng/kg bw/d}$ (平均值为 115.5 ng/kg bw/d) 和 $2.8 \sim 252.1 \text{ ng/kg bw/d}$ (平均值为 69.8 ng/kg bw/d)。所有鱼类 SCCPs 和 MCCPs 的 HQ 最大值分别为 0.04 和 0.06 , 均小于 0.1 , 说明农村和城镇居民通过鱼类摄入 SCCPs 和 MCCPs 不会对人体健康造成显著影响。

3 结论

(1) 在本研究采集的北黄海海域 12 种生物样品中, 均检测到 SCCPs 和 MCCPs 的存在, 说明其在北黄海海洋生物体内普遍存在。不同营养级生物间存在一定的生物稀释作用, 可能与其食物来源、生存环境及生物体内的脂质含量有关。

(2) 通过估算成年人食用鱼类的 EDI , 评估了 SCCPs 和 MCCPs 的潜在暴露风险, 结果表明农村和城镇居民通过食用鱼类接触 CPs 不会造成显著健康影响。

(3) 本研究尚存在一定的局限性, 由于生物样本数量和种类有限, 且不同种类生物对 SCCPs 和 MCCPs 的代谢过程存在一定差异, 其生物放大因子还需开展深入系统研究。另外, 针对不同人群, 可进一步精细化暴露评估模型, 以增加评估结果的准确性。

参考文献:

- [1] GAO Y, ZHANG H J, SU F, et al. Environmental occurrence

- and distribution of short chain chlorinated paraffins in sediments and soils from the Liaohe River Basin, P. R. China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 3771-3778.
- [2] BAYEN S, OBBARD J P, THOMAS G O. Chlorinated paraffins: a review of analysis and environmental occurrence[J]. *Environment International*, 2006, 32(7): 915-929.
- [3] CHEN C K, CHEN A N, ZHAN F Q, et al. Global historical production, use, in-use stocks, and emissions of short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 7895-7904.
- [4] DONG S J, ZHANG S, SUO D C, et al. Cattle hair as a bioindicator for short- and medium-chain chlorinated paraffin monitoring on cattle farms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 474: 134759.
- [5] UNEP. The 16 New POPs. An introduction to the chemicals added to the stockholm convention as persistent organic pollutants by the conference of the parties[R]. Geneva: United Nations Environmental Programme, 2017.
- [6] DONG S J, ZHANG S, WU X Y, et al. A preliminary study on short- and medium-chain chlorinated paraffins in duck farms: Concentrations, distribution, and dietary exposure risks[J]. *Environmental Research*, 2024, 246: 118109.
- [7] UNEP. Report of the persistent organic pollutants review committee on the work of its eighteenth meeting[R]. Rome: UNEP, 2022.
- [8] ZENG L X, LAM J C W, CHEN H, et al. Tracking dietary sources of short- and medium-chain chlorinated paraffins in marine mammals through a subtropical marine food web[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(17): 9543-9552.
- [9] MA X D, ZHANG H J, WANG Z, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of short chain chlorinated paraffins in a marine food web from Liaodong Bay, North China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5964-5971.
- [10] LI H J, FU J J, PAN W X, et al. Environmental behaviour of short-chain chlorinated paraffins in aquatic and terrestrial ecosystems of Ny-Ålesund and London Island, Svalbard, in the Arctic[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 590/591: 163-170.
- [11] CHEN H, LAM J C W, ZHU M, et al. Combined Effects of Dust and Dietary Exposure of Occupational Workers and Local Residents to Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in a Mega E-Waste Recycling Industrial Park in South China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(20): 11510-9.
- [12] FISK A T, HOBSON K A, NORSTROM R J. Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the Northwater Polynya Marine food web[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(4): 732-738.
- [13] DROUILLARD K G. Biomagnification[M]//JØRGENSEN S E, FATH B D. *Encyclopedia of Ecology*. Amsterdam: Elsevier, 2008: 441-448.
- [14] HUANG Y M, CHEN L G, JIANG G, et al. Bioaccumulation and biomagnification of short-chain chlorinated paraffins in marine organisms from the Pearl River Estuary, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 262-269.
- [15] CHEN H, XU L J, ZHOU W, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of chlorinated paraffins in coral communities from South China Sea[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123529.
- [16] HU H M, QU J L, ZHAO M R, et al. Bioaccumulation and trophic magnification of short chain chlorinated paraffins in marine organisms from East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 173: 113049.
- [17] 虞俊超, 王宝盛, 王亚韡, 等. 大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(5): 1955-1961.
- [18] RETH M, CIRIC A, CHRISTENSEN G N, et al. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in biota from the European Arctic — differences in homologue group patterns[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 367(1): 252-260.
- [19] ZENG L X, LAM J C W, WANG Y W, et al. Temporal trends and pattern changes of short- and medium-chain chlorinated paraffins in marine mammals from the South China Sea over the past decade[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11348-11355.
- [20] HUANG H T, GAO L R, XIA D, et al. Bioaccumulation and biomagnification of short and medium chain polychlorinated paraffins in different species of fish from Liaodong Bay, North China[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 10749.
- [21] GIRONES L, GUIDA Y, OLIVA A L, et al. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in fish from an anthropized south-western Atlantic estuary, Bahía Blanca, Argentina[J]. *Chemosphere*, 2023, 328: 138575.
- [22] RANJBAR JAFARABADI A, DASHTBOZORG M, RAUDONYTĖ-SVIRBUTAVIČIENĖ E, et al. Chlorinated paraffins (SCCPs and MCCPs) in corals and water-SPM-sediment system in the Persian Gulf, Iran: A potential global threat for coral reefs[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 275: 116531.
- [23] LYU L, CHEN Y, FANG K J, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of short-, medium-, and long-chain-chlorinated paraffins in benthic biotas of the Haima Cold Seep, South China Sea[J]. *ACS ES& T Water*, 2024, 4(5): 2101-2113.
- [24] 张 波. 渤海鱼类食物关系 [J]. *渔业科学进展*, 2018, 39(3): 11-22.

- [25] 盖珊珊, 赵文溪, 宋静静, 等. 小黑山岛人工鱼礁区许氏平鲈和大泷六线鱼的营养生态位研究[J]. 生态学报, 2019, 39(18): 6923-6931.
- [26] HOUE M, MUIR D C G, TOMY G T, et al. Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(10): 3893-3899.
- [27] LI H J, FU J J, ZHANG A Q, et al. Occurrence, bioaccumulation and long-range transport of short-chain chlorinated paraffins on the Fildes Peninsula at King George Island, Antarctica[J]. Environment International, 2016, 94: 408-414.
- [28] YU S, GAO Y, ZHU X H, et al. Gas/particle partitioning of short and medium chain chlorinated paraffins from a CP production plant using passive air sampler and occupational exposure assessment[J]. Science of the Total Environment, 2023, 858: 159875.
- [29] MENDO DIAZ O, TELL A, KNOBLOCH M, et al. Fingerprinting of chlorinated paraffins and their transformation products in plastic consumer products[J]. Chemosphere, 2023, 338: 139552.
- [30] WARNASURIYA G D, ELCOMBE B M, FOSTER J R, et al. A Mechanism for the induction of renal tumours in male Fischer 344 rats by short-chain chlorinated paraffins[J]. Archives of Toxicology, 2010, 84(3): 233-243.
- [31] ZHANG Q, WANG J H, ZHU J Q, et al. Assessment of the endocrine-disrupting effects of short-chain chlorinated paraffins in *in vitro* models[J]. Environment International, 2016, 94: 43-50.
- [32] ZHANG D, LI Z Y, GAO Y, et al. Medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs) induce renal cell aging and ferroptosis[J]. Aging, 2024, 16(8): 7277-7292.
- [33] LIAO H Y, LI X, ZHOU Y Y, et al. Biomonitoring, exposure routes and risk assessment of chlorinated paraffins in humans: a mini-review[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2023, 25(10): 1588-1603.
- [34] CHEN D, HALE R C, WATTS B D, et al. Species-specific accumulation of polybrominated diphenyl ether flame retardants in birds of prey from the Chesapeake Bay region, USA[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1883-1889.
- [35] IPCS. Environmental health criteria 181-chlorinated paraffins [R]. International Programme on Chemical Safety, 1996.
- [36] BELL D, BOOBIS A, COGGON D, et al. Committee on toxicity of chemicals in food, consumer products and the environment[R]. London: Health Protection Agency, 2010.

(本文编辑: 胡莹莹)