

# 辽河口海域短链氯化石蜡污染特征及生物富集

陈晨<sup>①</sup>, 马新东<sup>②③\*</sup>, 国文<sup>④</sup>, 赵元凤<sup>①</sup>, 吕景才<sup>①</sup>, 王震<sup>③</sup>, 姚子伟<sup>③</sup>

① 大连海洋大学海洋科技与环境学院, 大连 116023;

② 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023;

③ 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室, 国家海洋环境监测中心, 大连 116023;

④ 大连工业大学轻工与化学工程学院, 大连 116034

\* 联系人, E-mail: xdma@nmemc.gov.cn

2013-10-23 收稿, 2013-11-26 接受

国家自然科学基金(41201491)和近岸海域生态环境重点实验室开放基金(201014)资助

**摘要** 短链氯化石蜡(SCCPs)是《斯德哥尔摩公约》拟增列的一类新型持久性有机污染物. 本文研究了辽河口海域沉积物和生物样品中 SCCPs 的含量水平、组成模式、污染来源及生物/沉积物富集因子. 结果表明, 沉积物中  $\Sigma$  SCCPs 的浓度为 64.9~1683.4 ng/g dw (均值为 419.7), 生物体中  $\Sigma$  SCCPs 浓度为 1.55~11.9  $\mu$ g/g dw (均值为 6.14); 沉积物和生物体同系物碳链长度主要以碳 10 和碳 11 为主, 两者相对含量之和分别为 69.5% 和 84.0%, 氯原子数主要以 Cl5, Cl6 和 Cl7 为主, 三者相对含量之和分别为 84.5% 和 90.8%; 辽河口 SCCPs 主要污染来源为 CP-42 和 CP-52 产品的生产及使用, 而河流输入是 SCCPs 主要来源途径之一;  $\Sigma$  SCCPs 的 BSAF 平均值为 2.34, 该值大于 1 表明软体类动物对 SCCPs 具有明显的生物富集性; BSAF 值与氯原子数呈显著性负相关( $P<0.05$ ), 表明底栖类动物与鱼类的富集行为受理化性质和摄食途径影响差异较大.

## 关键词

短链氯化石蜡  
沉积物  
生物  
污染来源  
生物/沉积物  
富集因子  
辽河口

短链氯代石蜡(SCCPs), 又称短链氯化正构烷烃, 是氯化石蜡产品中碳链长度为 10~13 个碳原子的产品, 其化学通式为  $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$  ( $n=10\sim13$ ,  $x=5\sim10$ ), 氯化程度为 30%~70% (以重量计), 在工业上主要用作金属加工润滑剂、油漆、密封剂、黏合剂、塑料添加剂或阻燃剂等<sup>[1~3]</sup>. 氯化石蜡于 20 世纪 30 年代末开始在世界范围内生产<sup>[4]</sup>, 根据 Feo 等人<sup>[5]</sup>的报道, 氯化石蜡的生产总量已超过 700 万吨. SCCPs 是一种新型的持久性有机污染物, 具有典型的持久性、生物蓄积性和远距离环境迁移能力, 对水生生物的毒性极大, 并有致癌和致畸性<sup>[1,3,6]</sup>, 美国、加拿大、欧盟各国和日本已将它们列入有毒物质排放清单或优先控制毒性物质<sup>[7]</sup>, POPs 审查委员会目前正致力于 SCCPs 最终危害评估(附件 E<sup>[8]</sup>)的审核. 作为《斯德哥尔摩公约》拟增列的新型持久性有机污染物, SCCPs 已成为目前国际环境科学研究的热点<sup>[9~15]</sup>.

国外关于底泥和生物体中 SCCPs 的报道相对较多, Iino 等人<sup>[16]</sup>报道, 日本 Arakawa 河和 Yodogawa 河底泥中 SCCPs 的浓度为 4.9~484.4 ng/g (湿重, ww), 平均浓度为 284.4 ng/g (ww). Hüttig 和 Oehme<sup>[17]</sup>测得, 北海与波罗的海沉积物中 SCCPs 浓度为 5~377 ng/g (干重, dw). Tomy 等人<sup>[18]</sup>报道, 美国底特律河中贻贝、金鲈和鲑鱼中 SCCPs 的含量分别为 201, 305 和 1148 ng/g (dw). Jansson 等人<sup>[19]</sup>报道了瑞典鱼类肌肉中 SCCPs 含量为 1000~1600 ng/g (脂重, lw), 海豹肌肉中 SCCPs 的含量为 280 ng/g (lw). Bennie 等人<sup>[20]</sup>测得白鲸肝脏中 SCCPs 的含量为 544~38500 ng/g, 脂肪中则为 6620~85600 ng/g (lw). 我国开展对 SCCPs 的研究起步相对较晚, 袁博等人<sup>[21]</sup>对我国电子垃圾拆解地土壤中 CPs 的污染水平进行了初步研究, 其中 SCCPs 和中链氯化石蜡(MCCPs)总浓度为 911~4726 ng/g (dw), 平均为 2689 ng/g. Gao 等人<sup>[9]</sup>对

**引用格式:** 陈晨, 马新东, 国文, 等. 辽河口海域短链氯化石蜡污染特征及生物富集研究. 科学通报, 2014, 59: 578-585

Chen C, Ma X D, Guo W, et al. Congener specific distribution and bioaccumulation of short-chain chlorinated paraffins in Liao estuary (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 578-585, doi: 10.1360/972013-801

我国辽河流域的研究发现, 沉积物和土壤中 SCCPs 的浓度为 39.8~480.3 ng/g (dw), 主要污染源来自于当地的工业生产活动. Zeng 等人<sup>[22]</sup>报道的天津地区灌溉土壤中 SCCPs 的浓度为 159.9~1450 ng/g (dw). Chen 等人<sup>[23]</sup>报道了珠江三角洲地区沉积物中 SCCPs 的含量为 320~6600 ng/g (dw), 明显高于世界其他地区的含量水平, 这说明珠江三角洲地区的污染相对较重.

渤海是我国重要的内海, 是环渤海经济区各类污染废水的终汇, 而辽东湾作为我国纬度最高的内部海湾, 承载了辽河流域绝大部分的污染输入, 是东北老工业基地污染的最主要的汇. 本研究对辽河口附近海域沉积物和软体动物中 SCCPs 的浓度水平、污染模式、来源及生物富集状况进行了研究, 以揭示 SCCPs 在典型河口区域沉积物和生物中的环境行为及特征, 为进一步评估其环境风险提供科学支撑.

## 1 实验

(i) 样品采集与预处理. 辽河口附近海域 10 份沉积物样品采自大辽河入海口处. 沉积物样品采用抓斗式采样器采集, 采样时间为 2010 年 7 月, 样品采集于 4℃冰箱运至实验室, 冷冻干燥后置于棕色玻璃瓶内避光保存. 5 种软体动物主要采自河口附近海域, 样品采用拖网的方式采集, 每个样品采集平行双样, 包括文蛤(*Ruditapes philippinarum*, RP)、栉孔扇贝(*Argopecten irradians*, AI)、四角蛤蜊(*Macra veniformis*, MV)、香螺(*Hemifusus tuba*, HT)和脉红螺(*Rapana venosa peichiliensis*, RVP). 生物样品采集后立即装入密封的聚四氟乙烯塑料袋中, 放入冰箱保存, 带回实验室后冷冻干燥, 研磨后装入棕色玻璃瓶, 低温冷藏保存. 沉积物中有机质含量采用重铬酸钾滴定法测定, 生物样品经加速溶剂萃取后采用减差法计算生物体内脂肪含量.

(ii) 试剂及仪器. 农残级正己烷、二氯甲烷、丙酮、异辛烷购自 Tedia 公司(美国); 硅胶、中性氧化铝(60~100 目)购自 Merck 公司(分析纯, 德国), 使用前均在马弗炉中 550℃烘制 12 h, 备用; 硫酸、盐酸为优级纯; 铜粉(63 μm)使用前用盐酸清洗 3 次, 然后依次用去离子水、丙酮和正己烷洗至中性, 通风厨内阴干待用. 氯含量分别为 51.5%、55.5% 和 63% 的 SCCPs 和氯含量分别为 52.0% 和 57.0% 的 MCCPs 标准品购自 Dr. Ehrenstorfer (德国). 此外, 由氯含量为

51.5% 和 55.5% 的 SCCPs 按 1:1 (体积比, 下同)混合得到氯含量为 53.5% 的 SCCPs 混合标准样品; 由氯含量为 55.5% 和 63% 的 SCCPs 按 1:1 混合得到氯含量为 59% 的 SCCPs 混合标准样品. <sup>13</sup>C10-六氯苯(<sup>13</sup>C-HCB, 1.0 ng/μL 溶于壬烷, 纯度 99%)和 <sup>13</sup>C-六氯环己烷(<sup>13</sup>C-HCH, 1.0 ng/μL 溶于壬烷, 纯度 99%)购于 Cambridge Isotope Laboratories (美国), 分别作为提取内标和回收率内标.

Agilent 6890/5973i 气相色谱-质谱联用仪(ECNI 电离源, Agilent, 美国)配 7683B 自动进样器; 加速溶剂萃取仪(ASE 350, Dionex, 美国); Heidolph 旋转蒸发仪(Hei-VAP, 德国); 凝胶渗透色谱仪(Accuprep, J2 Scientific, 美国).

(iii) 样品提取与净化. 分别准确称取 10.0 和 2.0 g 沉积物和生物干样, 与硅藻土研磨混匀后装入萃取池中, 精确加入 10 μL <sup>13</sup>C10-HCB 提取内标, 正己烷:丙酮(1:1)作萃取溶剂, 萃取温度 100℃, 加热 5 min, 静态 10 min, 循环 3 次, 冲洗体积 60%, 吹扫 60 s. 萃取液浓缩至 5.0 mL, 沉积物加入活化铜粉除去含硫物质, 生物样品过 GPC 凝胶渗透色谱除去脂肪类物质. 所有萃取液最后浓缩至 2.0 mL, 转入复合层析柱净化(内径 1.0 cm), 复合层析柱采用干样法自行填装, 由上至下依次为: 5.0 g 无水硫酸钠、5 g 中性氧化铝、4 g 活化硅胶、12.0 g 30%酸性硅胶、2 g 无水硫酸钠. 上样后先用 50 mL 正己烷预淋洗, 淋洗液弃去, 再用 150 mL 二氯甲烷:正己烷(1:1)淋洗, 收集淋洗液并旋转蒸发至 1 mL, 氮吹浓缩至 50 μL 并转移至进样小瓶, 仪器分析前加入 10 μL <sup>13</sup>C-HCH 作为进样内标, 涡轮震荡混匀后待测.

(iv) 仪器条件. 色谱柱为 HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm, J&W Scientific, 美国), 不分流进样, 进样量为 1.0 μL; 升温程序: 初始 100℃, 保持 1 min, 以 30℃/min 升至 160℃, 恒温 5 min 后, 以 30℃/min 升至 310℃, 恒温 9 min; 载气流速为 1 mL/min, 反应气为甲烷(40 mL/min). 质谱条件: 电子能量 70 eV; 离子源温度 200℃, 扫描模式为选择离子扫描(SIM). SCCPs 选取[M-Cl]<sup>-</sup>同位素丰度最高的离子作为定量离子, 包括 [C10]279/313/347/381/417/451, [C11]293/327/361/395/431/465, [C12]307/341/375/409/445/479, [C13]321/355/389/423/459/493. 实际样品分析中为消除 MCCPs 对 SCCPs 的定量干扰, 离子分组中加入 MCCPs 定量离子扫描, MCCPs 定量离子包括 [C14]335/369/403/

437/473/507, [C15]349/383/417/451/487/521, [C16]363/397/431/465/501/535和[C17]445.

(V) 质量控制与保证. 所有容器在使用前均用二氯甲烷进行清洗并 450℃加热处理. SCCPs 单体仪器检出限以 3 倍信噪比(S/N)计算为 0.15~0.50 ng, 方法检出限以 10 倍最低标准曲线的标准偏差计算为 2.5~7.5 ng/mL. SCCPs, MCCPs 及 SCCPs+MCCPs 标准品在 0.1~5.0 ng/μL 浓度区间呈线性相应, 5 点校正的线性回归  $R^2>0.992$ . 实际样品中提取内标的平均回收率为 83.9%±14.3%. 每 10 个样品增加一个实验空白, 所有实验空白均接近或低于方法检出限, 报道数据中 SCCPs 浓度未进行空白扣除. SCCPs 的定量参照 Zeng 等人<sup>[22]</sup>和 Tomy 等人<sup>[24]</sup>所描述的方法进行定量, 报道数据中 SCCPs 浓度均已进行 MCCPs 干扰组分的扣除.

2 结果与讨论

2.1 SCCPs 浓度

辽河口附近海域沉积物中 SCCPs 的氯含量为

58.7%~61.1%,  $\Sigma$ SCCPs 浓度为 64.9~1683.4 ng/g dw (平均值为 419.7 ng/g, 表 1),  $\Sigma$ SCCPs 有机质归一化浓度为 8.9~68.3 μg/g (平均值为 28.4 μg/g), 其中浓度最高值出现在河流入海口位置, 最低点出现在距离岸边最远的对照站位. 该浓度结果与 Marvin 等人<sup>[25]</sup>报道的加拿大安大略湖(49~410 ng/g dw)以及 Příbylová 等人<sup>[26]</sup>报道的捷克工业区(未检出~347.4 ng/g ww)沉积物中  $\Sigma$ SCCPs 的含量相当, 明显低于 Chen 等人<sup>[23]</sup>报道的珠江河口附近沉积物(320~6600 ng/g, dw)以及 Zeng 等人<sup>[27]</sup>报道的北京高碑店湖底泥中  $\Sigma$ SCCPs 的含量(1100~8700 ng/g dw), 但明显高于 Zeng 等人<sup>[28]</sup>报道的我国东海近海海域沉积物中  $\Sigma$ SCCPs 的含量(5.8~64.8 ng/g dw). 这进一步说明近岸海域 SCCPs 的主要污染来源是陆地, 并且河流输入是主要的传输方式.

辽河口海域软体动物中 SCCPs 的氯含量范围为 57.0%~61.7%,  $\Sigma$ SCCPs 浓度为 1.55~11.9 μg/g dw (平均值为 6.14 μg/g),  $\Sigma$ SCCPs 脂肪归一化浓度为 28.1~120.4 μg/g lw (平均值为 66.5 μg/g). 软体动物间

表 1 辽河口海域沉积物及生物中 SCCPs 的含量统计结果

SCCPs	沉积物(ng/g dw)				生物(μg/g dw)			
单体	最小值	最大值	中值	平均值	最小值	最大值	中值	平均值
C <sub>10</sub> Cl <sub>5</sub>	5.8	180.6	38.4	47.4	0.28	1.95	0.71	1.02
C <sub>10</sub> Cl <sub>6</sub>	3.3	128.1	28.8	32	0.12	1.00	0.57	0.55
C <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub>	7.1	183.7	43.7	48.1	0.09	1.56	0.40	0.59
C <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub>	1.3	33.7	8.0	8.7	0.02	0.50	0.11	0.16
C <sub>10</sub> Cl <sub>9</sub>	1.1	31.7	3.5	6.9	0.00	0.17	0.05	0.06
C <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub>	0.4	16.8	1.7	3.6	0.00	0.04	0.01	0.02
C <sub>11</sub> Cl <sub>5</sub>	5.7	299.2	47.2	69.8	0.26	2.16	0.83	1.12
C <sub>11</sub> Cl <sub>6</sub>	7.4	168.9	28.1	40.4	0.17	0.96	0.36	0.50
C <sub>11</sub> Cl <sub>7</sub>	4.6	87.6	23.8	25	0.07	1.57	0.24	0.52
C <sub>11</sub> Cl <sub>8</sub>	1.3	32	5.8	8.3	0.02	0.77	0.09	0.25
C <sub>11</sub> Cl <sub>9</sub>	1	20.8	2.7	5.1	0.00	0.27	0.04	0.07
C <sub>11</sub> Cl <sub>10</sub>	nd <sup>a)</sup>	6.2	0.5	1.4	0.00	0.05	0.00	0.01
C <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub>	9	203.6	34.2	54.1	0.13	0.48	0.21	0.27
C <sub>12</sub> Cl <sub>7</sub>	4.1	80	11.4	21.1	0.02	1.07	0.17	0.33
C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub>	1.4	40.4	4.6	10.6	0.00	0.63	0.09	0.19
C <sub>12</sub> Cl <sub>9</sub>	0.8	38	3.9	8.5	0.00	0.24	0.03	0.07
C <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	nd <sup>a)</sup>	4.8	0.3	0.9	0.00	0.00	0.00	0.00
C <sub>13</sub> Cl <sub>7</sub>	3.5	77.9	8.4	16.8	0.03	0.51	0.14	0.24
C <sub>13</sub> Cl <sub>8</sub>	1.7	42.1	4.5	9.1	0.00	0.48	0.10	0.15
C <sub>13</sub> Cl <sub>9</sub>	0.5	7.4	1.2	2.1	0.00	0.06	0.02	0.02
Σ SCCPs <sup>b)</sup>	64.9	1683.4	344.5	419.7	1.55	11.88	5.88	6.14

a) nd 表示未检出; b)  $\Sigma$ SCCPs 表示除 C<sub>12</sub>Cl<sub>5</sub>, C<sub>13</sub>Cl<sub>5</sub>, C<sub>13</sub>Cl<sub>6</sub> 和 C<sub>13</sub>Cl<sub>10</sub> 以外的全部单体总和

浓度差异较大, 其中文蛤的  $\Sigma$ SCCPs 浓度最高(11.9  $\mu\text{g/g dw}$ ), 其次为蛤蜊(8.69  $\mu\text{g/g dw}$ )和扇贝(5.88  $\mu\text{g/g dw}$ ), 浓度相对较低的是香螺和脉红螺, 其  $\Sigma$ SCCPs 浓度分别为 1.55 和 2.68  $\mu\text{g/g dw}$ , 造成这种差异的主要原因可能是摄食习惯及摄食量的差异. 该地区软体动物中  $\Sigma$ SCCPs 浓度整体上略高于 Yuan 等人<sup>[10]</sup>报道的渤海沿岸软体动物的浓度(0.065~5.51  $\mu\text{g/g dw}$ , 平均值为 1.44  $\mu\text{g/g}$ ); 与国外其他中低纬度国家相比, 该地区  $\Sigma$ SCCPs 浓度高于 Tomy 等人<sup>[18]</sup>报道的美国底特律河中贻贝中的含量(0.20  $\mu\text{g/g dw}$ )以及 Nicholls 等人<sup>[29]</sup>报道的英国工业区底栖生物体内的浓度(<0.05~0.8  $\mu\text{g/g dw}$ ). 值得注意的是, 辽河口地区  $\Sigma$ SCCPs 浓度与澳大利亚受 SCCPs 生产影响地区贻贝和蟹类体内的浓度(35.00  $\mu\text{g/g lw}$  和 109.50  $\mu\text{g/g lw}$ )相当<sup>[30]</sup>, 这说明辽河口地区及上游地区同样存在着 SCCPs 生产和使用<sup>[31]</sup>.

## 2.2 SCCPs 污染模式

辽河口海域沉积物各站位间 SCCPs 不同碳数同系物分布特征相似, 以  $\text{C}_{10}$ -SCCPs 和  $\text{C}_{11}$ -SCCPs 为主, 两者平均相对百分含量分别为 34.6% 和 34.9%, 如图 1 所示. 该结果与 Marvin 等人<sup>[25]</sup>报道的安大略湖底泥和 Zeng 等人<sup>[27]</sup>报道的天津地区灌溉土壤及污水处理厂出水河流底泥相似, 说明不同地区使用的 CPs 产品在组成上具有相似性. 此外, 该结果与 Gao 等人<sup>[9]</sup>报道的辽河沉积物的组成模式相似( $\text{C}_{10}$ -SCCPs 40.4%,  $\text{C}_{11}$ -SCCPs 39.4%), 进一步说明辽河口海域的 SCCPs 污染主要通过河流输入. 沉积物各站位间 SCCPs 不同氯数同系物分布特征相似, 主要以 Cl5, Cl6 和 Cl7 代为主, 三者相对百分含量总和平均达到 84.5%, 并且主要集中于碳链长度较短的碳 10 和碳 11 同系物中, 二者中 Cl5, Cl6 和 Cl7 的相对百分含量总和平均达 61.5%. 这与 Zeng 等人<sup>[27]</sup>报道的天津污水灌溉地区土壤以及 Gao 等人<sup>[9]</sup>报道的辽河流域土壤及河流沉积物中不同氯数同系物分布模式相似.

软体动物中 SCCPs 不同碳数同系物分布特征与沉积物中相似, 以  $\text{C}_{10}$ -SCCPs 和  $\text{C}_{11}$ -SCCPs 为主, 两者平均相对百分含量分别为 39.3% 和 44.7% (图 1), 两者整体上均呈现出随碳原子数增加而相对百分含量降低的趋势, 但生物中  $\text{C}_{10}$ -SCCPs 和  $\text{C}_{11}$ -SCCPs 的总和(84.0%)高于沉积物中  $\text{C}_{10}$ -SCCPs 和  $\text{C}_{11}$ -SCCPs 之和(69.5%). 软体动物不同氯数同系物分布特征主

要以 Cl5, Cl6 和 Cl7 代为主, 三者相对百分含量总和平均达 90.9%, 并且主要集中于碳链长度较短的碳 10 和碳 11 同系物中, 二者中 Cl5, Cl6 和 Cl7 的相对百分含量总和平均达 78.5%. 软体动物中  $\text{C}_{10}$ -SCCPs 和  $\text{C}_{11}$ -SCCPs 同系物的相对含量略高于 Yuan 等人<sup>[10]</sup>报道的渤海近岸海域 9 种软体动物的相对含量( $\text{C}_{10}$ -SCCPs 和  $\text{C}_{11}$ -SCCPs 的相对含量分别为 29.7% 和 34.9%), 这主要是由 Cl5 代组分的相对含量差异所致(Cl5 在  $\text{C}_{10}$ -和  $\text{C}_{11}$ -SCCPs 中的平均相对含量为 39.3%), 而差异的原因可能是由于采样区域以及样品的代表性不同所致.

软体动物不同物种间同系物分布特征略有不同, 其中低氯代(Cl5 和 Cl6)在扇贝、蛤蜊和香螺中的相对含量分别为 88.3%, 63.8% 和 78.0%, 明显高于文蛤和脉红螺中的相对含量(分别为 33.5% 和 51.3%); 而高氯代(Cl9 和 Cl10)在扇贝、蛤蜊和香螺中的相对含量分别为 0, 2.6% 和 0.9%, 明显低于文蛤和脉红螺中的相对含量(分别为 6.9% 和 6.5%). 造成低氯代组分高于高氯代组分的原因主要是 SCCPs 同系物理化性质不同(低氯代 SCCPs 的  $\log K_{ow}$  相对较低, 在水中的溶解度相对较高), 而造成物种间氯代组分差异的原因有待进一步研究. 需指出的是, 虽然 Cl5 代 SCCPs 在碳 10 和碳 11 同系物中的含量较高(39.3%), 但碳 12 和碳 13 中 Cl5 代同系物的检出率为零, 这可能是与辽河上游地区氯化石蜡产品的使用情况有关<sup>[9]</sup>.

## 2.3 SCCPs 的污染来源分析

由沉积物  $\Sigma$ SCCPs 含量的空间分布特征(图 2)可以看出,  $\Sigma$ SCCPs 最高点出现在河口区域(S01, 1689.44  $\text{ng/g dw}$ ), 最低点出现在距岸最远的对照站位(S10, 64.9  $\text{ng/g dw}$ ), 并且  $\Sigma$ SCCPs 随着离岸距离的增加呈现下降趋势. 这说明 SCCPs 在空间尺度上表现出明显的陆源污染特征, 同时表明该海域 SCCPs 的污染来源受河流输入的影响比较明显.

我国生产的商用 CPs 主要是 CP-42, CP-52 和 CP-70 三大类, 其产量占我国使用量的 80%<sup>[31]</sup>. 其中, 三类产品中 SCCPs 的质量分数分别为 3.7%, 24.9% 和 0.5%;  $\text{C}_{10}$ -SCCPs 和  $\text{C}_{11}$ -SCCPs 总量的相对含量分别为 85.0%, 90.8% 和 68.1%; CP-70 中  $\text{C}_{12}$ -SCCPs 的含量高于  $\text{C}_{11}$ -SCCPs 的含量(图 1). 对比沉积物、生物和商用 CPs 中 SCCPs 的同系物分布特征可以发现, 沉积物和生物中 SCCPs 同系物分布特征与 CP-42 和

CP-52 更加接近, 其中生物体中  $C_{10}$ -SCCPs 和  $C_{11}$ -SCCPs 相对含量之和(84.0%)与 CP-42 和 CP-52 比较接近(85.0%和 90.8%), 这说明该海域 SCCPs 的污染来源更加倾向于 CP-42 和 CP-52. 此外, CP-70 中较低的 SCCPs 质量分数(0.5%)进一步降低了 CP-70

作为环境中 SCCPs 主要污染来源的可能性. 需指出的是, 沉积物中  $C_{10}$ -SCCPs 和  $C_{11}$ -SCCPs 相对含量之和(69.5%)相对较低的原因主要是 SCCPs 单体物理化学性质及环境行为不同, 即高碳数高氯代单体更易富集于沉积物中, 从而导致  $C_{10}$ -SCCPs 和  $C_{11}$ -SCCPs

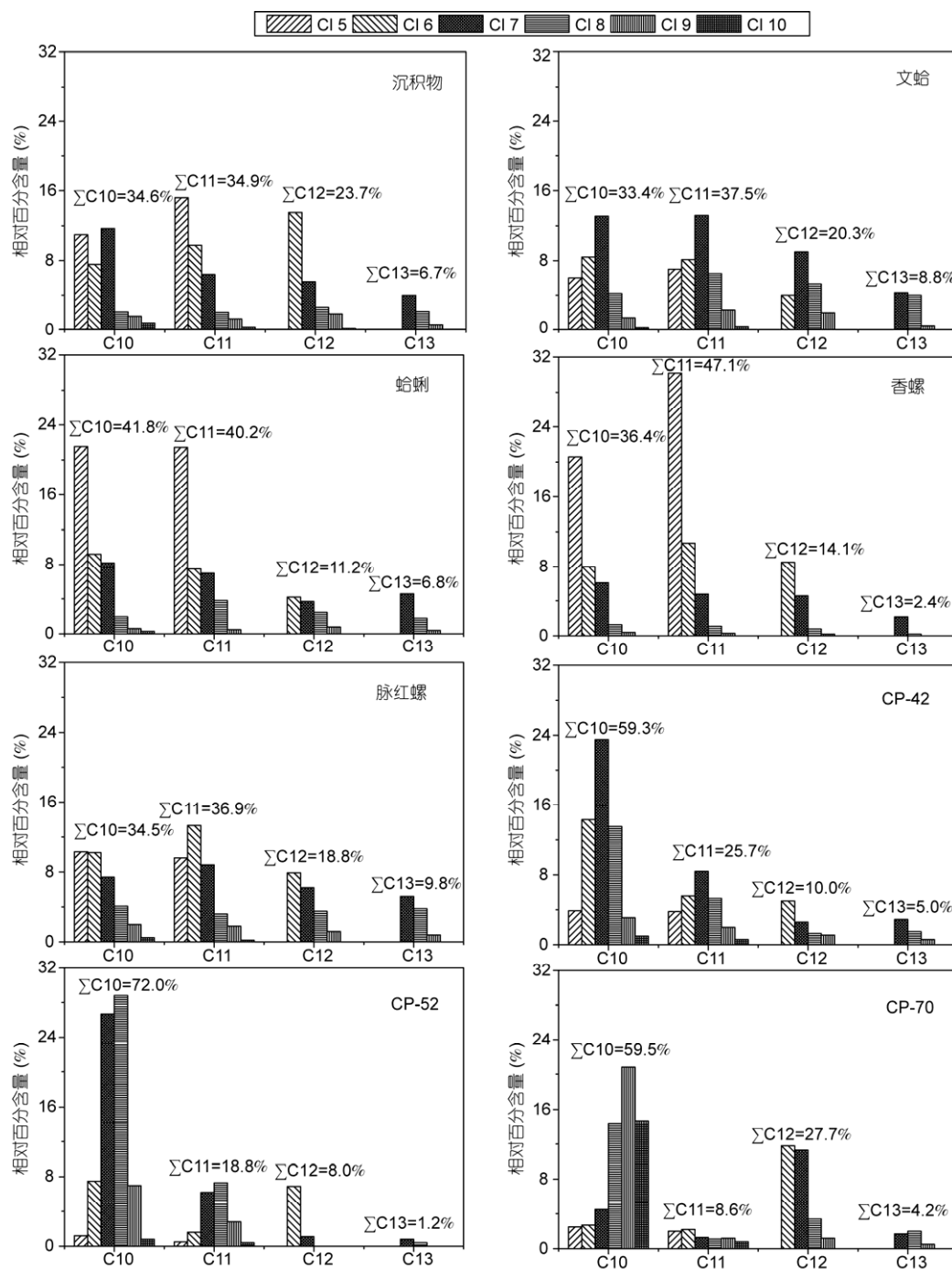


图1 沉积物、生物及CPs产品同系物分布特征

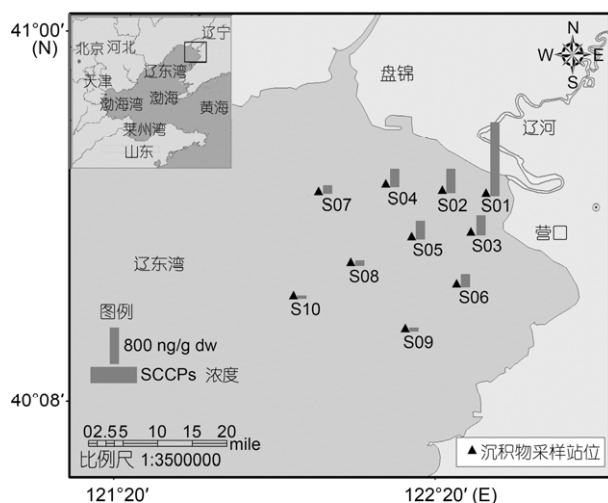


图2 沉积物中 SCCPs 的空间分布特征

相对含量的降低<sup>[32]</sup>。

综上所述,从 $\Sigma$ SCCPs 含量的空间分布特征和污染组成特征的角度分析,辽河口海域 SCCPs 的污染来源主要为 CP-42 和 CP-52 产品的生产或使用,而河流输入是湾口海域 SCCPs 的主要来源途径之一。

## 2.4 SCCPs 的生物/沉积物富集因子

SCCPs 的生物/沉积物富集因子(BSAF)采用下式计算<sup>[33]</sup>:

$$\text{BSAF} = C_b / C_s,$$

式中,  $C_b$  为生物体中 SCCPs 脂肪归一化浓度,  $C_s$  为沉积物中 SCCPs 有机质归一化浓度。该研究中  $C_s$  采用有机质归一化浓度的平均值计算。辽河口软体动物中 SCCPs 单体的 BSAF 范围是 0.16~13.96,  $\Sigma$ SCCPs

的 BSAF 范围是 0.99~4.24, 平均值为 2.34, 其中 BSAF 值最大的是文蛤(4.24), 最小的是香螺(0.99)。BSAF>1 表明软体类动物对 SCCPs 具有生物富集性, 这与 Yuan 等人<sup>[10]</sup>报道的结论一致。与其他持久性有毒物质相比,  $\Sigma$ SCCPs 的 BSAF 值高于李天云等人<sup>[34]</sup>报道的河蚬中多环芳烃的 BSAF (0.09~0.44), 与 Teil 等人<sup>[35]</sup>报道的底栖性鱼类中 PCBs 的 BSAFs 值相当(分别为 1.6~5.5), 但低于 Wang 等人<sup>[36]</sup>报道的贻贝中多溴联苯醚(PBDEs)的 BSAFs 值(0.97~11.42)。SCCPs 属于疏水性化学物质, 较高的辛醇/水分配系数( $\log K_{ow}$ : 4.8~8.1)意味着其具有潜在的生物富集性<sup>[32]</sup>。图3为 BSAF 与碳原子数和氯原子数的相关关系, 结果显示, BSAF 值与碳链的长度关系不明显( $P=0.77$ ), 与氯原子数呈显著的负相关关系( $P<0.05$ )。这与 Fisk 等人<sup>[37,38]</sup>报道的鱼类中 SCCPs 随氯含量变化的富集规律相反, 说明底栖类动物与鱼类的富集行为受理化性质和摄食途径的影响差异较大, 高氯代的 SCCPs 单体更易吸附在沉积物中。

## 3 结论

SCCPs 广泛存在于辽河口海域沉积物和软体动物中, 其中生物体中 SCCPs 的含量与国外发达国家工业地区的浓度相当; 沉积物和软体动物 SCCPs 同系物分布特征相似, 与环渤海其他地区报道一致, 总体上以低碳链和低碳代同系物为主; 辽河口海域 SCCPs 的主要污染源为 CP-42 和 CP-52 产品, 河流输入是其主要来源途径之一; 软体动物对 SCCPs 具有明显的富集作用, 受生活习性及其物理化学性质的影响, 不同物种间存在一定的差异。

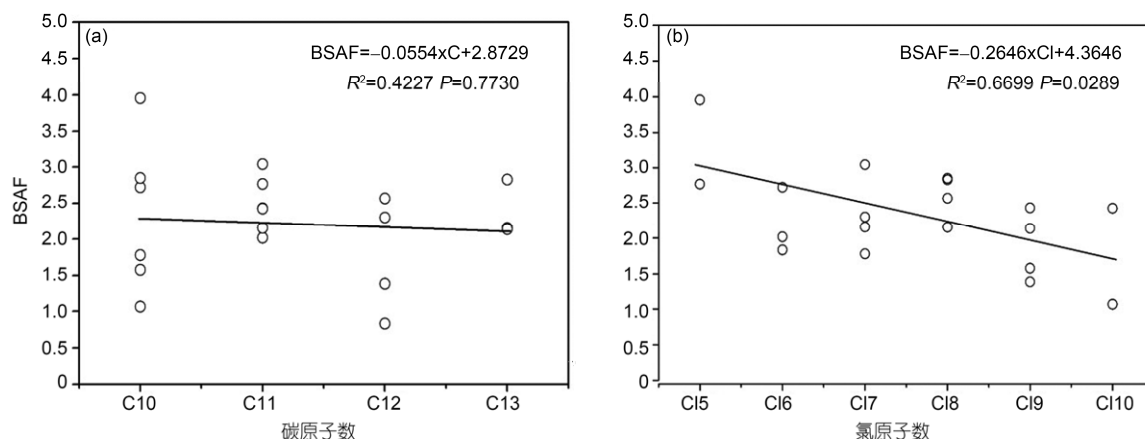


图3 BSAF 值与(a)不同碳原子数和(b)氯原子数的相关关系

## 参考文献

- 1 王亚韡, 傅健捷, 江桂斌. 短链氯化石蜡及其环境污染现状与毒性效应研究. 环境化学, 2009, 28: 1-9
- 2 Filyk G, Lander L, Eggleton M, et al. Short chain chlorinated paraffins (SCCPs) substance dossier (final draft II). Techniacl Report. Environment Canada, 2002
- 3 Pellizzato F, Ricci M, Held A, et al. Analysis of short-chain chlorinated paraffins: A discussion paper. J Environ Monit, 2007, 9: 924-930
- 4 Muir D C G, Stern G A, Tomy G T. The Handbook of Environmental Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 203-236
- 5 Feo M L, Eljarrat E, Barcelo D. Occurrence, fate and analysis of polychlorinated *n*-alkanes in the environment. TrAC Trends Anal Chem, 2009, 28: 778-791
- 6 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. Arch Toxicol, 2010, 84: 233-243
- 7 UNEP. Report of the conference of the parties of the stockholm convention on persistent organic pollutants on the work of its fourth meeting. UNEP/POPS/COP.4/38, 2009
- 8 联合国环境规划署(UNEP). 关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约缔约方大会第三届会议, 审议风险简介草案: 短链氯化石蜡. UNEP/POPS/POPRC.3/16, 2008
- 9 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. Environ Sci Technol, 2012, 46: 3771-3772
- 10 Yuan B, Wang T H, Zhu N L, et al. Short chain chlorinated paraffins in mollusks from coastal waters in the Chinese Bohai Sea. Environ Sci Technol, 2012, 46: 6489-6491
- 11 Houde 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. Environ Sci Technol, 2008, 42: 3893-3899
- 12 Iino F, Takasuga T, Senthikumar K, et al. Risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in Japan based on the first market basket study and species sensitivity distributions. Environ Sci Technol, 2005, 39: 859-866
- 13 Barber J L, Sweetman A J, Thomas G O, et al. Spatial and temporal variability in air concentrations of short-chain (C10-C13) and medium-chain (C14-C17) chlorinated *n*-alkanes measured in the U.K. atmosphere. Environ Sci Technol, 2005, 39: 4407-4415
- 14 Castells P, Parera J, Santos F J, et al. Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain). Chemosphere, 2008, 70: 1552-1562
- 15 Thomas G O, Farrar D, Braekevelt E, et al. Short and medium chain length chlorinated paraffins in UK human milk-fat. Environ Int, 2006, 141: 30-41
- 16 Iino F, Takasuga T, Senthikumar K, et al. Risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in Japan based on the first market basket study and species sensitivity distributions. Environ Sci Technol, 2005, 39: 859-866
- 17 Hüttig J, Oehme M. Presence of chlorinated paraffins in sediments from the North and Baltic Seas. Arch Environ Contam Toxicol, 2005, 49: 449-456
- 18 Tomy G T, Stern G A, Muir D C G, et al. Environmental chemistry and toxicology of polychlorinated *n*-alkanes. Anal Chem, 1997, 69: 2762-2766
- 19 Jansson B, Andersson R, Asplund L, et al. Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment. Environ Toxicol Chem, 1993, 12: 1163-1174
- 20 Bennie D T, Sullivan C A, Maguire R J. Occurrence of chlorinated paraffins in beluga whales(*Delphinapterus leucas*)from the St. Lawrence river and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and carp (*Cyprinus carpio*) from Lake Ontario. Water Qual Res J Can, 2000, 35: 263-281
- 21 袁博, 王亚韡, 傅建捷, 等. 氯化石蜡分析方法的研究及土壤样品中氯化石蜡的测定. 科学通报, 2010, 55: 1879-1885
- 22 Zeng L X, Wang T, Wang Y W, et al. Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soils from waste water irrigated farmlands. Environ Sci Technol, 2011, 45: 2100-2106
- 23 Chen M Y, Luo X J, Zhang X L, et al. Chlorinated paraffins in sediments from the Pearl River Delta, South China: Spatial and temporal distributions and implication for processes. Environ Sci Technol, 2011, 45: 9936-9943
- 24 Tomy G T, Stern G A, Muir D C G, et al. Quantifying C10-C13 polychloroalkanes in environmental samples by high resolution gas chromatography/electron capture negative ion/high resolution mass spectrometry. Anal Chem, 1997, 69: 2762-2771
- 25 Marvin C H, Painter S, Tomy G T, et al. Spatial and temporal trends in short-chain chlorinated paraffins in Lake Ontario sediments. Environ Sci Technol, 2003, 37: 4561-4568

- 26 Příbylová P, Klánová J, Holoubek I. Screening of short and medium chain chlorinated paraffins in selected riverine sediments and sludge from the Czech Republic. *Environ Pollut*, 2006, 144: 248–254
- 27 Zeng L X, Wang T, Wang P, et al. Distribution and trophic transfer of short-chain chlorinated paraffins in an aquatic ecosystem receiving effluents from a sewage treatment plant. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5529–5535
- 28 Zeng L X, Zhao Z S, Li H J, et al. Distribution of short chain chlorinated paraffins in marine sediments of the East China Sea: Influencing factors, transport and implications. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9898–9906
- 29 Nicholls C R, Allchin C R, Law R J. Levels of short and medium chain length polychlorinated *n*-alkanes in environmental samples from selected industrial areas in England and Wales. *Environ Pollut*, 2001, 114: 415–430
- 30 Kemmlein S, Hermeneit A, Rotard W, et al. Carbon skeleton analysis of chloroparaffins in sediment, mussels and crabs. *Organohalogen Compd*, 2002, 59: 279–282
- 31 唐恩涛, 姚丽琴. 氯化石蜡行业现状及发展趋势. *中国氯碱*, 2005, 2: 1–3
- 32 Hilger B, Fromme H, Völkel W, et al. Effects of chain length, chlorination degree, and structure on the octanol-water partition coefficients of polychlorinated *n*-alkanes. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2842–2849
- 33 吴江平, 管运涛, 张炎, 等. 广东电子垃圾污染区水体底层鱼类对 PCBs 的富集效应. *中国环境科学*, 2011, 31: 637–641
- 34 李天云, 黄圣彪, 孙凡, 等. 河蚬对太湖梁湾沉积物多环芳烃的生物富集. *环境科学*, 2008, 28: 2358–2359
- 35 Teil M J, Tlili K, Blanchard M, et al. Occurrence of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and phthalates in freshwater fish from the Orge River (Ile-de France). *Arch Environ Contam Toxicol*, 2012, 63: 101–113
- 36 Wang Z, Ma X D, Lin Z S, et al. Congener specific distributions of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea, China. *Chemosphere*, 2009, 74: 896–901
- 37 Fisk A T, Cymbalisty C D, Tomy G T, et al. Dietary accumulation and depuration of individual C-10, C-11 and C-14 polychlorinated alkanes by juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat Toxicol*, 1998, 43: 209–221
- 38 Fisk A T, Tomy G T, Cymbalisty C D, et al. Dietary accumulation and quantitative structure-activity relationships for depuration and biotransformation of short (C-10), medium (C-14), and long (C-18) carbon-chain polychlorinated alkanes by juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Toxicol Chem*, 2000, 19: 1508–1516

## Congener specific distribution and bioaccumulation of short-chain chlorinated paraffins in Liao estuary

CHEN Chen<sup>1</sup>, MA XinDong<sup>2,3</sup>, GUO Wen<sup>4</sup>, ZHAO YuanFeng<sup>1</sup>, LÜ JingCai<sup>1</sup>, WANG Zhen<sup>3</sup> & YAO ZiWei<sup>3</sup>

<sup>1</sup> College of Marine Technology and Environment, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China;

<sup>2</sup> Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

<sup>3</sup> State Oceanic Administration Key Laboratory for Ecological Environment in Coastal Areas, National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China;

<sup>4</sup> School of Chemistry Engineering & Light Industry, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China

Short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) is a new candidate of persistent organic pollutants by the “Stockholm Convention”. In this study, the occurrence, congener specific profiles, source and biota-sediment accumulation factor (BSAF) of SCCPs in sediments and biota samples collected from the Liao river estuary were investigated. The concentrations of SCCPs range from 64.9 to 1683.4 ng/g dw (mean 419.7) in the sediments and 1.55 to 11.9 µg/g dw (mean 6.14). C<sub>10</sub> and C<sub>11</sub> homologue groups of SCCPs are predominant in the sediments and organism with the summed relative contribution of 69.5% and 84.0%, respectively. Cl5, Cl6 and Cl7 congeners are the main congener groups in the sediments and organisms with the total relative contribution of 84.5% and 90.8%, respectively. The results also imply that the major pollution sources of SCCPs in this area are the productive activities and usage of CP-42 and CP-52, and one major source route is the riverine input. The average BSAF of ΣSCCPs (2.34) is higher than 1 shows an obvious bioaccumulation in mollusks. Significant negative correlation between BSAF and chlorine atoms (*P*<0.05) is observed, indicating that the behavioral enrichment of zoobenthos and fish are quite different due to the influence of physicochemical properties and feeding way.

**SCCPs, sediment, organism, pollution sources, biota-sediment accumulation factor, Liao estuary**

doi: 10.1360/972013-801