

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20240111001

张莉娜, 李会茹, 彭平安, 等. 华南地区典型食用鱼中4类卤代芳香化合物的污染特征和摄入风险[J]. 生态毒理学报, 2024, 19(3): 259-273

Zhang L N, Li H R, Peng P A, et al. Pollution characteristics and intake risks of four groups of halogenated aromatic compounds in representative edible fish from South China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2024, 19(3): 259-273 (in Chinese)

华南地区典型食用鱼中4类卤代芳香化合物的污染特征和摄入风险

张莉娜^{1,3}, 李会茹^{2,1,*}, 彭平安^{1,3,4,5}, 刘明洋^{1,3}, 胡建芳¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室 & 广东环境保护与资源利用重点实验室, 广州 510640

2. 华南师范大学环境学院/环境研究院, 广东省化学品污染与环境安全重点实验室 & 环境理论化学教育部重点实验室, 广州 510006

3. 中国科学院大学, 北京 100049

4. 中国科学院深地科学卓越中心, 广州 510640

5. 粤港澳环境污染与控制联合实验室, 广州 510640

收稿日期: 2024-01-11

录用日期: 2024-02-29

摘要: 卤代芳香类化合物(HACs)具有环境普遍存在性、持久性、生物富集性和各种毒性, 其污染和风险因此受到广泛关注。本研究对华南地区5种常见鱼肉中4类典型HACs进行了分析, 结果表明, 鱼肉中多氯代二苯并二噁英/呋喃(PCDD/Fs)、类二噁英多氯联苯(DL-PCBs)、多溴代二苯并二噁英/呋喃(PBDD/Fs)和总二噁英类(dioxins)毒性当量(TEQ)的平均值±标准偏差(范围)分别为 $(0.0680 \pm 0.3230) \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0 \sim 2.21 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $(0.118 \pm 0.124) \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.000451 \sim 0.528 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $(0.139 \pm 0.164) \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.00882 \sim 0.917 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$)和 $(0.325 \pm 0.366) \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0409 \sim 2.30 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) (以单位湿质量计), 均低于欧盟规定的鱼肉中dioxins的TEQ限值; 5种鱼中桂花鱼的总TEQ和摄入风险最高, 其次是鳗鱼和鲶鱼, 鲈鱼最低, 但种类间并无显著差异。鱼肉中多溴联苯醚(PBDEs)的浓度 $(0.347 \pm 0.297) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0191 \sim 1.40 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) (以单位湿质量计)与国内外相比中等偏低, 种类变化顺序为三文鱼>鳗鱼>鲈鱼>桂花鱼>鲶鱼。鱼肉中的PCDD/Fs以高氯代PCDDs为主, 可能源于污染饲料和五氯酚/五氯酚钠的使用; DL-PCBs以PCB-118和PCB-105为主, 主要源于其商业品和金属冶炼过程; PBDEs的来源包括其商业品和高溴PBDEs脱溴降解; PBDD/Fs以高溴PBDFs为主, 其污染与PBDEs密切相关。华南地区居民通过膳食鱼肉摄入4类HACs的致癌和非致癌风险值分别为 $6.56 \times 10^{-6} \sim 2.87 \times 10^{-5}$ 和 $0.0314 \sim 0.114$, 其中儿童风险值高于青少年和成人。PBDD/Fs对总TEQ和摄入风险的贡献(平均45.6%)远高于其他HACs, 其生物体污染和风险值得持续关注。

关键词: 卤代芳香化合物; 持久性有机污染物; 二噁英/呋喃; 多氯联苯; 多溴联苯醚; 致癌风险

文章编号: 1673-5897(2024)3-259-15 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Pollution Characteristics and Intake Risks of Four Groups of Halogenated Aromatic Compounds in Representative Edible Fish from South China

Zhang Lina^{1,3}, Li Huiru^{2,1,*}, Peng Ping'an^{1,3,4,5}, Liu Mingyang^{1,3}, Hu Jianfang¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, and Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. SCNU Environmental Research Institute, Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety &

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42377370); 广东省科技计划项目(2019B121205006)

第一作者: 张莉娜(1986—), 女, 博士研究生, 研究方向为持久性有机污染物污染行为归趋, E-mail: 984493631@qq.com

* 通信作者 (Corresponding author), E-mail: huiru.li@m.scnu.edu.cn

MOE Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China

5. Guangdong-Hong Kong-Macao Joint Laboratory for Environmental Pollution and Control, Guangzhou 510640, China

Received 11 January 2024 accepted 29 February 2024

Abstract: Halogenated aromatic compounds (HACs) exhibit environmental ubiquity, persistence, bioaccumulation, and diverse toxic effects, prompting widespread concern about their pollution and potential risks. This study investigated four categories of typical HACs in fish samples from five common species in South China. Results showed that the mean±standard deviation (range) of toxic equivalent quantity (TEQ) of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PCDD/Fs), dioxins-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs), polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PBDD/Fs), and total dioxins (dioxins) were $(0.0680 \pm 0.3230) \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0 \sim 2.21 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$), $(0.118 \pm 0.124) \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.000451 \sim 0.528 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$), $(0.139 \pm 0.164) \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.00882 \sim 0.917 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$), and $(0.325 \pm 0.366) \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0409 \sim 2.30 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) (based on wet weight), respectively. All values were below the specified TEQ limit set by the European Union (EU) for dioxins in fish. Among the five fish species, mandarin fish exhibited the highest total TEQ and intake risk, followed by eel and catfish, while perch had the lowest. However, no statistical differences were observed in the TEQ among these five fish species. In comparison to global data, the concentrations of polybromodiphenyl ethers (PBDEs) in these fish samples $(0.347 \pm 0.297) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0191 \sim 1.40 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) (based on wet weight) were at moderate or low levels with a changing trend among species: salmon>eel>perch>mandarin fish>catfish. The PCDD/Fs in these fish samples were predominantly high-chlorinated, possibly originating from PCDD/Fs-polluted feed and the use of pentachlorophenol/pentachlorophenol sodium. PCB-118 and PCB-105 were the dominant congeners of DL-PCBs in these samples, primarily sourced from commercial PCB products and various metal smelting processes. The sources of PBDEs in these fishes included commercial PBDE mixtures and the debromination of high-brominated PBDEs. PBDD/Fs showed dominance in high-brominated PBDFs, and their pollution was closely associated with PBDEs. The intake carcinogenic and non-carcinogenic risk values of these four HACs via fish consumption ranged from 6.56×10^{-6} to 2.87×10^{-5} and 0.0314 to 0.114, respectively, for the residents from South China, with higher values for children compared to teenagers and adults. PBDD/Fs contributed significantly higher total TEQ and intake risks (45.6% on average) than the other HACs, emphasizing the ongoing need for continuous attention to their pollution in biota and associated risks.

Keywords: halogenated aromatic compounds (HACs); persistent organic pollutants (POPs); dioxins/furans; polychlorinated biphenyls (PCBs); polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); carcinogenic risk

卤代芳香类化合物(halogenated aromatic compounds, HACs)在环境中广泛存在并表现出持久性和长距离迁移性,可被生物吸收富集并沿食物链传递放大,还可与生物体芳香受体(aryl hydrocarbon receptor, AhR)结合并产生致畸、致癌、致突变等类二噁英毒性效应^[1-3]。因此,HACs的污染和风险受到广泛且长期的关注,其中多氯代二苯并二噁英/呋喃(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans, PCDD/Fs)、多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)、多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)等(结构如图1所示)已被列入《斯德哥尔摩公约》的持久性

有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)清单,在全球范围内进行管控/消除^[4-6]。多溴代二苯并二噁英/呋喃(polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/furans, PBDD/Fs)是PCDD/Fs的结构类似物(图1),物化性质和毒性与PCDD/Fs相似^[7-9]。而且,近年来有机溴化物的大量生产使用使得环境中PBDD/Fs的浓度呈现升高趋势^[2,8-9],其污染和风险也逐渐受到重视^[4,10]。

上述4类HACs中,PCBs和PBDEs曾作为工业化学品被大量生产使用,其污染主要源于自身及相关产品的生产、贮存、使用、废弃/回收/处置等过程^[3,11];PCDD/Fs和PBDD/Fs为非人为生产但可在各

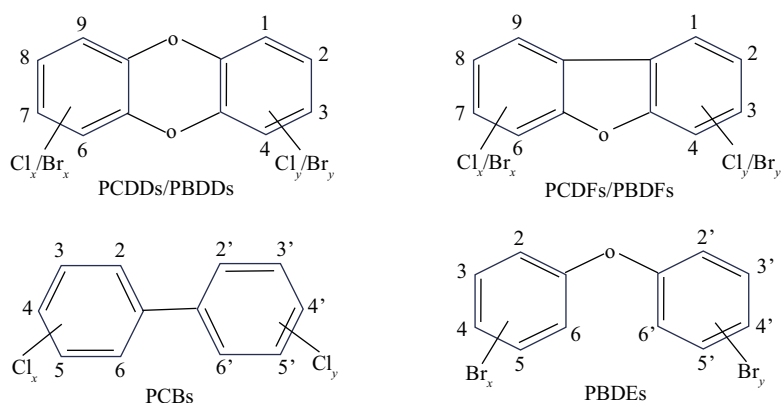


图1 4类典型卤代芳香化合物(HACs)的化学结构图

注:PCDDs/PBDDs表示氯代/溴代二苯并二噁英,PCDFs/PBDFs表示氯代/溴代二苯并呋喃,
PCBs表示多氯联苯,PBDEs表示多溴联苯醚。

Fig. 1 Chemical structures of the four representative groups of halogenated aromatic compounds (HACs)

Note: PCDDs/PBDDs represents chloride/bromine dibenzo-*p*-dioxins, PCDFs/PBDFs represents chloride/bromine dibenzofurans, PCBs represents polychlorinated biphenyls, and PBDEs represents polybrominated diphenyl ethers.

类工农业和城市活动中无意生成的毒害污染物,其主要来源包括含氯/溴化学品(如农药、阻燃剂等)的生产使用过程,以及氯/溴存在下的各类热/燃烧过程,如垃圾焚烧、金属冶炼、燃煤炼焦、电子垃圾拆解、塑料回收、汽车尾气、殡葬等^[1,3,7,9,12-14]。这些HACs亲脂性强,进入环境后主要赋存于颗粒物/灰尘、土壤、沉积物等^[1,5,7,9],并通过呼吸、皮肤接触、饮食等途径进入动物体和人体^[1,4-5,10]。

饮食是人体摄入多数HACs的主要途径,尤其是富含脂肪且位于食物链上层的动物类食物^[15]。近年来,随着我国经济的高速发展和人们生活水平的不断提高,动物类食品在我国居民膳食结构中的占比越来越大,从1998到2019年增长了3倍多(6.1%到20.7%),其中鱼虾等水产品的消耗量增长了近4倍^[16-17]。鱼类作为重要的水生动物,既是我国居民膳食结构中常见的动物类食品,又可指示环境水体的污染程度^[6,18-20]。大量研究表明,环境水体是各类HACs重要的汇^[1,5,19,21-22],且与世界其他地区相比,我国东南沿海地区的水体及不同等级水生生物中的HACs浓度均处于中等或较高水平^[6,23-25]。因此,膳食鱼类可能是我国居民,尤其是沿海居民摄入各类HACs的重要途径,但目前相关报道很少且主要关注1~2类HACs。本研究对我国华南地区常见膳食鱼类进行随机采样分析,系统探讨其中PCDD/Fs、PCBs、PBDD/Fs、PBDEs等典型HACs的污染浓度和组成特征,并对不同人群通过鱼肉摄入这些HACs的剂量和风险进行了评估。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 试剂和仪器

PCDD/Fs、PCBs和PBDEs的校准曲线溶液及净化和进样内标溶液购自加拿大Wellington实验室;PBDD/Fs标准溶液购自美国剑桥同位素实验室(CIL Inc.);色谱/农残级的正己烷、二氯甲烷、甲苯、丙酮和甲醇购自德国Merck公司或美国J.T. Baker公司;70~230目硅胶和60~100目弗罗里硅土分别购自德国Merck公司和美国Fluka公司,使用前分别于180℃(5 h)和135℃(24 h)活化;浓硫酸、硝酸银、氢氧化钠等为国产优级纯试剂。

Trace GC Ultra/DFS型高分辨气相色谱/高分辨磁质谱仪(high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometer, HRGC/HRMS)购自美国Thermo Fisher Scientific公司;电子分析天平购自瑞士METTLER TOLEDO公司;LGJ-12冷冻干燥仪购自中国北京松源华兴科技发展有限公司;Büchi B-811索氏提取仪和R-300旋转蒸发仪购自瑞士Büchi有限公司;DC12H-RT型氮吹浓缩仪购自中国上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 样品采集和前处理

随机选取华南地区23个大型市场/超市进行采样,共采集到5种鱼类(鲈鱼、桂花鱼、鲢鱼、鳊鱼、三文鱼)的46个样品,其中三文鱼10个,其余鱼类样品各9个。样品采集后迅速密封放入低温冰盒,24 h内运回实验室并保存于-20℃冰箱中。

样品处理方法和流程参照美国EPA1613^[26]、

EPA1668^[27]、EPA1614^[28]方法:鱼体解冻后取脊背鱼肉组织,冷冻干燥后用匀浆器粉碎混匀;准确称取一定量鱼肉样品,加入适量¹³C₁₂标记的目标物替代物,甲苯索氏提取24 h;提取液旋转蒸发浓缩后转换溶剂至正己烷,依次经过酸性硅胶床、多段复合硝酸银硅胶柱、弗罗里硅土柱进行净化(详见文献[29]);洗脱液氮吹浓缩至~20 μL,分别加入各类 HACs 的进样内标混匀。

1.3 仪器分析

4类 HACs 均采用同位素稀释-HRGC/HRMS 法进行分析。仪器条件为:EI 源(源温:280 ℃),选择离子监测,分辨率>10 000;载气为氦气,不分流进样1 μL,进样口温度280 ℃;17种 PCDD/Fs 和12种类二噁英 PCBs(dioxin-like PCBs, DL-PCBs)采用60 m 的 DB-5MS 毛细管柱(0.25 mm i.d., 0.25 μm)进行分离,13种 PBDD/Fs 和26种 PBDEs 采用15 m 的 DB-5MS 柱(0.25 mm i.d., 0.1 μm)进行分离,升温程序和监测离子见文献[9,27-29]。

1.4 质量保证/质量控制(QA/QC)

所有样品中均添加目标物的¹³C₁₂-替代物以衡量样品的处理过程,4类 HACs 替代物的平均加标回收率分别在66.1%~90.9%(PCDD/Fs)、70.7%~105.9%(DL-PCBs)、67.2%~83.3%(PBDD/Fs)和57.4%~105.4%(PBDEs)范围内,满足相应分析方法要求。样品采集和处理过程中设置采样和实验室空白、平行样、空白/基质加标等样品进行质控。除BDE-209外的各 HACs 目标物均未在空白样品中检出,BDE-209 偶有检出但浓度远低于其在样品中的浓度,无需空白矫正。平行样品中各类 HACs 分析结果的相对标准偏差均<30%。空白/基质加标样品中各类 HACs 目标物的加标回收率在45.1%~130.8%范围内。

1.5 数据处理

PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的毒性当量(toxic equivalent quantity, TEQ)采用世界卫生组织(World Health Organization, WHO)2005年颁布的毒性当量因子(toxic equivalency factor, TEF)计算,PBDD/Fs 的 TEQ 值采用相应 PCDD/Fs 的 TEF 值计算^[30-31]。如无特殊说明,本研究中 HACs 的浓度和 TEQ 均基于鱼肉湿质量(wet weight, ww)计算,表示为平均值±标准偏差(standard deviation, SD)(范围)。PCDD/Fs、DL-PCBs、PBDD/Fs 和 PBDEs 的方法检出限分别为0.03~0.20、0.02~0.05、0.01~0.04和0.04~1.3 pg·g⁻¹,化合物浓度低于其方法检出限时计为0。此外,为方便与文献比较,湿质量浓度数据表示为 pg·g⁻¹或 ng·g⁻¹。

数据统计分析和图形绘制采用 SPSS 25.0 和 OriginPro 2023,污染物浓度相关性和差异检验分别采用 Spearman 和单因素 ANOVA 分析。

1.6 健康风险评估

1.6.1 日摄入量

不同人群(儿童、青少年和成人)通过膳食鱼肉对4类 HACs 的日摄入量(daily intake dose, DID)采用式(1)进行计算:

$$DID = \sum \frac{C_i \times IR_i \times CF_i}{BW} \quad (1)$$

式中: C_i 为鱼肉中总二噁英类化合物(dioxins, 包括 PCDD/Fs、DL-PCBs 和 PBDD/Fs)的 TEQ(pg·g⁻¹)(以单位湿质量计),或 PBDEs 的浓度(ng·g⁻¹)(以单位湿质量计); IR_i 为儿童、青少年和成人对鱼肉的日摄入量(g·d⁻¹)(以鱼肉湿质量计),根据我国统计年鉴和2020年膳食调查报告^[32]分别确定为8.7、15.5和23.8 g·d⁻¹(以鱼肉湿质量计); CF_i 为吸收效率(设定为1);BW 为不同人群平均体质量(儿童17.8 kg;青少年41.5 kg;成人60.1 kg)^[32]。

1.6.2 健康风险

不同人群通过膳食鱼肉摄入4类 HACs 的潜在健康风险通过其致癌风险(carcinogenic risks, CRs)和非致癌风险进行评价,后者采用风险商值(hazard quotients, HQs)进行表征。

$$CR = \sum \frac{DID_i \times EF_i \times ED}{AT} \times CSF \quad (2)$$

$$HQ = \frac{\sum DID_i}{RfD} \quad (3)$$

式中:EF 为食物的暴露频次(365 d·a⁻¹);AT 为平均寿命(70 a,25 550 d)^[7];ED 为不同人群的暴露持续时长(=平均寿命-平均年龄),儿童、青少年和成人分别为68、65和53 a^[32];CSF 为致癌斜率因子(dioxins: 1.3×10⁵ kg·d·mg⁻¹;PBDEs: 7×10⁻⁴ kg·d·mg⁻¹)^[7,33];RfD 为参考摄入量(dioxins: 2 pg·kg⁻¹·d⁻¹;PBDEs(仅考虑 BDE-209): 7 μg·kg⁻¹·d⁻¹)^[33]。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 浓度水平

2.1.1 PCDD/Fs

如图2所示,桂花鱼中 PCDD/Fs 的平均湿质量浓度在所有鱼类中最高(143±419) pg·g⁻¹(0~1 260

$\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$), 其次是鳊鱼(3.89 ± 3.82) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.663 \sim 10.6$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)、鲢鱼(3.21 ± 2.86) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.444 \sim 8.60$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和三文鱼(1.51 ± 1.65) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0 \sim 4.98$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$), 鲈鱼中的 PCDD/Fs 浓度最低(1.17 ± 1.41) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0 \sim 3.88$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$), 但不同种类之间并无显著性差异 ($P = 0.121$)。5 种鱼中 PCDD/Fs 的 TEQ 变化规律与其浓度基本一致, 即桂花鱼(0.278 ± 0.724) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0 \sim 2.21$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鳊鱼(0.0215 ± 0.0322) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.000199 \sim 0.0979$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)、三文鱼(0.0229 ± 0.0339) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0 \sim 0.0934$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 鲢鱼 (0.0159 ± 0.0185) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.00139 \sim 0.0554$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鲈鱼(0.00700 ± 0.00916)

$\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0 \sim 0.0236$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)。欧盟(European Union, EU)规定鱼肉中 PCDD/Fs 的最高限值为 3.5 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ (EU-1259/2011 文件)^[19,21,34], 本研究 5 种鱼肉的 TEQ 均低于该限值。

受不同鱼肉脂肪含量影响, PCDD/Fs 脂质质量浓度的种类变化顺序与其湿质量浓度不同, 为桂花鱼($3\ 030 \pm 8\ 290$) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0 \sim 25\ 100$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鲢鱼(78.5 ± 112.0) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($3.73 \sim 368$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鲈鱼(48.1 ± 60.5) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0 \sim 171$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 三文鱼(29.0 ± 40.4) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0 \sim 118$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 鳊鱼(28.0 ± 31.8) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($6.18 \sim 103$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

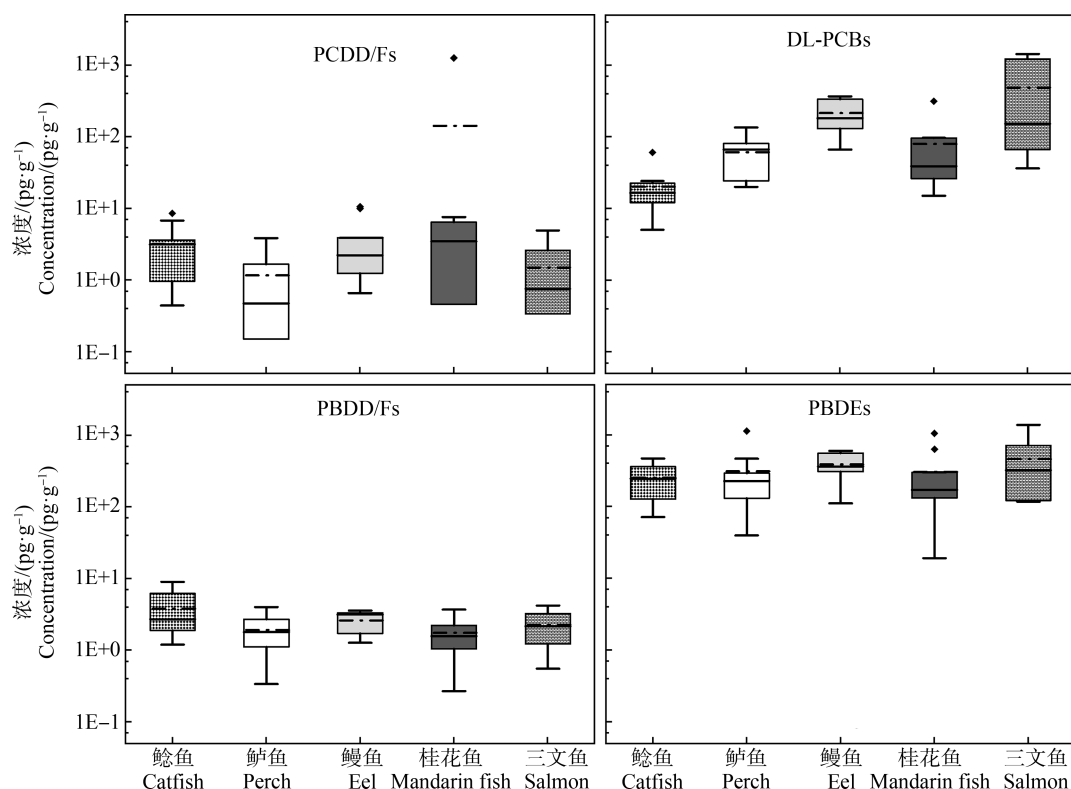


图2 华南地区5种常见膳食鱼肉中4类HACs的浓度

注: DL-PCBs 表示类二噁英多氯联苯。

Fig. 2 Concentrations of the four HACs in five common dietary fish species of South China

Note: DL-PCBs represents dioxin-like polychlorinated biphenyls.

研究表明, 不同地区不同种类鱼体中的 PCDD/Fs 浓度存在极大差异, 与其自身食性、营养级、脂肪含量、生长阶段(体长、质量等)、生存/养殖环境密切相关^[21,35-36]。其中肉食性鱼类比草食性鱼类更容易富集 PCDD/Fs^[6]。本文中 5 种鱼类均为肉食性, 但其 PCDD/Fs 浓度不存在显著差异, 且浓度与鱼肉脂肪含量无显著相关性 ($P = 0.883 > 0.05$), 由此推断其浓度主要受栖息环境和 PCDD/Fs 暴露途径影响。

与世界不同地区鱼体中 PCDD/Fs 的研究数据相比 (TEQ: $0.001 \sim 200$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 以单位湿质量计), 表 1 仅列示与本研究 5 种鱼类相关的数据, 本研究中桂花鱼的平均 TEQ 值与蒋友胜等^[6]报道的深圳地区桂花鱼的数据接近 (0.19 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)。但除桂花鱼外, 华南地区其他鱼类的 TEQ 水平均较低, 其中鲈鱼的平均 TEQ 远低于英国鲈鱼 (3.1 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[37]; 美国和非洲坦桑尼亚 Msimbazi 河鲢鱼体内 PCDD/Fs 的平均

TEQ 为 $0.41\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $61.2\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ [18,38], 分别是本研究鲶鱼数据的 26 倍和 3 850 倍; 意大利和拉脱维亚鳗鱼中 PCDD/Fs 的 TEQ($0.6\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.15\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$) 分别是本研究鳗鱼数据的 28 倍和 53 倍 [34,39]; 华南地区售卖的三文鱼中 PCDD/Fs 的 TEQ 平均值也远低于拉脱维亚($3.8\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$) [40]、波兰($1.09\sim 2.22\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$) [19,21,41]、挪威($0.43\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$) [42]、英国($0.1\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$) [35]。

2.1.2 DL-PCBs

与 PCDD/Fs 有所不同, 5 种鱼类中 DL-PCBs 浓度的变化顺序为三文鱼($491\pm 594\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($36.4\sim 1\,450\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$))>鳗鱼($215\pm 119\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($66.7\sim 367\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$))>桂花鱼($80.2\pm 93.4\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($15.1\sim 314\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$))>鲈鱼($61.2\pm 41.2\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($20.1\sim 135\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$))>鲶鱼($20.1\pm 16.5\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($5.02\sim 60.5\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$)) (图 2)。已有

表 1 国内外不同地区鱼肉中 4 类 HACs 的平均毒性当量 (TEQ) 或浓度比较

Table 1 A comparison between the mean toxic equivalent quantity (TEQ) or concentrations of the four HACs in different fish samples from different regions around the world

种类 Species	国家/地区 Countries/Regions	采样年份 Sampling year	毒性当量/($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$) TEQ/($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)			浓度/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) Concentration /($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考文献 Reference
			PCDD/Fs	DL-PCBs	PBDD/Fs	PBDEs	
鲶鱼 Catfish	坦桑尼亚 Tanzania	2017	61.2	—	—	—	[18]
	美国 USA	2008	—	—	—	0.541	[48]
	荷兰 The Netherlands	2009—2014	—	—	—	0.107	[49]
	中国香港 Hong Kong, China	2009	—	—	—	5.30	[46]
	华南 South China	2020	0.0159	0.0278	0.287	0.254	本研究 This study
鲈鱼 Perch	英国 UK	—	3.1	0.5	—	11.0	[37]
	华南 South China	2020	0.00700	0.0767	0.0845	0.311	本研究 This study
鳗鱼 Eel	意大利 Italy	—	0.6	11.4	—	66.8	[34]
	拉脱维亚 Latvia	2013—2014	1.15	3.49	0.05	—	[39]
	华南 South China	2020	0.0215	0.186	0.148	0.388	本研究 This study
桂花鱼 Mandarin fish	中国 China	—	0.19	0.88	—	—	[6]
	中国香港 Hong Kong, China	2009	—	—	—	14.0	[46]
	华南 South China	2020	0.278	0.109	0.0774	0.306	本研究 This study
三文鱼 Salmon	拉脱维亚 Latvia	2012	3.8	5.44	0.074	—	[40]
	波兰 Poland	2010—2011	2.22	4.25	—	—	[41]
	波兰 Poland	2013—2020	1.98	3.59	—	—	[19]
	波兰 Poland	2019—2021	1.09	2.02	—	—	[21]
	挪威 Norway	2017	0.43	0.52	—	—	[42]
	英国 UK	—	0.1	0.167	—	—	[35]
	比利时 Belgium	2005	—	—	—	1.57	[47]
	美国 USA	2008	—	—	—	0.220	[48]
	荷兰 The Netherlands	2009—2014	—	—	—	0.681	[49]
	华南 South China	2020	0.0229	0.185	0.102	0.462	本研究 This study
鱼肉 Fish	英国 UK	2012	—	—	0.0105	—	[45]
	英国 UK	—	—	—	0.02	—	[44]
	英国 UK	—	—	—	0.034	—	[37]

研究发现,生长环境(水、沉积物)^[34]、种类和生理参数(如鱼龄、体长、体质量、脂肪含量等)^[19,39-40]均可影响鱼类对 PCBs 的生物富集。5 种鱼肉中 DL-PCBs 的脂质质量浓度变化顺序为:三文鱼($4\,830 \pm 5\,800$) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($389 \sim 16\,600$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 桂花鱼($4\,490 \pm 6\,060$) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($385 \sim 18\,200$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鲈鱼($1\,440 \pm 516$) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($524 \sim 2\,040$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鳊鱼($1\,270 \pm 692$) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($657 \sim 2\,440$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鲢鱼(460 ± 618) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($52.7 \sim 1\,980$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)。相关性分析结果表明,鱼肉中 DL-PCBs 的湿质量浓度与其脂肪含量显著正相关($P=0.010$),说明脂肪是影响鱼肉中 PCBs 浓度的主要因素。Mikolajczyk 等^[9]也证实了相比于低脂肪鱼类,三文鱼等高脂肪鱼类更易富集 PCBs。

5 种鱼肉中 DL-PCBs 的 TEQ 变化顺序与其浓度基本相似但略有差异,浓度较低的鳊鱼 TEQ 最高(0.186 ± 0.098) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0544 \sim 0.354$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$),与浓度最高的三文鱼的 TEQ 相当(0.185 ± 0.197) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.000451 \sim 0.528$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$),其次是桂花鱼和鲈鱼(0.109 ± 0.091) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0303 \sim 0.283$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 (0.0767 ± 0.0489) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0286 \sim 0.185$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$),鲢鱼最低(0.0278 ± 0.0103) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.00937 \sim 0.0416$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)。除桂花鱼外,其他鱼肉中 DL-PCBs 的 TEQ 均比 PCDD/Fs 高一个数量级。5 种鱼肉中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的 TEQ 加和在 $0.0438 \sim 0.387$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内,远低于欧盟规定的鱼肉中两者总 TEQ 限值 (6.5 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[4]。

目前国内外已报道鱼体中 PCBs 的 TEQ 在 $0.001 \sim 940$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位湿质量计)范围内,表 1 列出了本研究中 5 种鱼类中 DL-PCBs 的国内外研究数据。意大利^[34]、拉脱维亚^[37]鳊鱼中 DL-PCBs 的平均 TEQ 分别为 11.4 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 3.49 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$,均高于本研究中鳊鱼的 TEQ;本研究三文鱼的数据与英国三文鱼的研究结果(0.167 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)相当^[35],略低于挪威(0.52 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[42],远低于拉脱维亚(5.44 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[40]和波兰($2.02 \sim 4.25$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[19,21,41];英国鲈鱼(0.5 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[37]和我国深圳桂花鱼(0.88 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[6]的分析结果也分别高于本文鲈鱼和桂花鱼的数据。由此可见,本研究鱼肉中 DL-PCBs 的浓度均处于相对较低污染水平,这可能与 PCBs 在华南地区环境中整体污染浓度偏低有关^[11]。

2.1.3 PBDD/Fs

5 种鱼肉中的 PBDD/Fs 浓度基本接近,不存在显著差异($P=0.251$)。相比于桂花鱼(1.76 ± 1.17) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$

($0.269 \sim 3.70$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)和鲈鱼(1.92 ± 1.19) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.339 \sim 4.01$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$),鲢鱼(3.81 ± 2.79) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1.19 \sim 9.08$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$),鳊鱼(2.61 ± 0.94) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1.27 \sim 3.58$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)和三文鱼(2.28 ± 1.23) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.551 \sim 4.23$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)中的 PBDD/Fs 浓度略高(图 2)。和 DL-PCBs 相似,鱼样中 PBDD/Fs 的浓度也与其脂肪含量呈现显著正相关($P=0.002$),说明脂肪含量是影响鱼肉中 PBDD/Fs 浓度的主要因素。基于脂质质量计算后的 PBDD/Fs 浓度变化顺序为:桂花鱼(91.1 ± 64.9) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($21.7 \sim 199$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鲈鱼(75.0 ± 62.6) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($23.8 \sim 178$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鲢鱼(60.3 ± 53.3) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($22.6 \sim 190$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 三文鱼(25.4 ± 13.5) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($13.1 \sim 48.4$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鳊鱼(20.5 ± 11.0) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($4.67 \sim 42.3$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

各类鱼肉中 PBDD/Fs 的 TEQ 变化顺序与其浓度相同,即鲢鱼(0.287 ± 0.308) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0752 \sim 0.917$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鳊鱼(0.148 ± 0.072) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0261 \sim 0.233$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 三文鱼(0.102 ± 0.086) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0162 \sim 0.308$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鲈鱼(0.0845 ± 0.0680) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.00882 \sim 0.179$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 桂花鱼(0.0774 ± 0.0691) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0105 \sim 0.216$ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

目前国内外对鱼体中 PBDD/Fs 的研究非常有限,主要集中在英国、拉脱维亚等少数欧洲国家,浓度在未检出 ~ 0.37 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位湿质量计)范围内,证实 PBDD/Fs 可被鱼体吸收富集^[43-44]。鱼体中 PBDD/Fs 的浓度与其类别、生长参数有关^[39]。本研究鱼肉中 PBDD/Fs 的平均 TEQ 远高于英国的海鱼^[45]、可食用鱼类^[44]、淡水鱼^[37]等的结果(分别为 0.0105 、 $0.001 \sim 0.04$ 和 0.034 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$),但与拉脱维亚三文鱼和鳊鱼的数据接近(0.05 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.074 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[39-40](表 1)。

2.1.4 PBDEs

5 种鱼中, PBDEs 在三文鱼中的平均浓度最高(0.462 ± 0.413) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.116 \sim 1.40$ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$),其次是鳊鱼(0.388 ± 0.185) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.111 \sim 0.601$ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$),鲈鱼(0.311 ± 0.331) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0398 \sim 1.13$ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)和桂花鱼(0.306 ± 0.330) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0191 \sim 1.05$ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$),鲢鱼最低(0.254 ± 0.145) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.0712 \sim 0.476$ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)(图 2),但各鱼类浓度整体接近,并无显著性差异($P=0.602 > 0.05$)。此外, PBDD/Fs 浓度与鱼肉脂肪含量显著正相关($P=0.004 < 0.05$),说明脂肪含量显著影响鱼肉中 PBDD/Fs 的污染水平。经脂质质量校正后, PBDEs 浓度的种类变化顺序为桂花鱼(13.9 ± 12.3) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($2.63 \sim 35.7$ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鲈鱼(12.8 ± 15.7) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

($1.80 \sim 50.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 三文鱼($5.12 \pm 4.15 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) ($1.29 \sim 13.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鳙鱼($4.32 \pm 3.03 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) ($0.808 \sim 9.18 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鳊鱼($2.80 \pm 1.82 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) ($1.31 \sim 7.08 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。

根据已有研究, 鱼的种类、体长等均可影响 PBDEs 在鱼体中的富集^[39,46], 如鳊鱼中 PBDEs 的浓度随鱼体长度增加而增加^[39]; 我国香港桂花鱼中 PBDEs 的浓度显著高于该地区的其他鱼类^[46]等。目前国内外已报道的鱼体中 PBDEs 浓度在未检出 $\sim 66.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位湿质量计) 范围内, 表 1 列出了本研究中 5 种鱼类的国内外研究数据。与英国鲈鱼($11 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[37]、中国香港鳙鱼和桂花鱼($5.30 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $14.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[46]、意大利鳊鱼($66.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[34]、比利时三文鱼($1.57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[47]相比, 本研究相应鱼肉中的 PBDEs 浓度低 1 ~ 2 个数量级, 但美国和荷兰的鳙鱼($0.541 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.107 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和三文鱼($0.220 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.681 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[48-49]的数据与本研究相当, 说明华南地区常见市售鱼类中 PBDEs 的污染处于中等偏低水平。

2.1.5 4 类 HACs 的浓度差异和关联

就所有鱼样而言, PCDD/Fs、DL-PCBs、PBDD/Fs 和 PBDEs 的平均浓度 $\pm$ SD (范围) 分别为 ($29.9 \pm 185.0 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($0 \sim 1\,260 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$)、($180 \pm 326 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($5.02 \sim 1\,450 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$)、($2.47 \pm 1.69 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($0.269 \sim 9.08 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 ($347 \pm 297 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($19.1 \sim 1\,400 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$)。其中 PBDEs 的浓度显著高于其他 HACs ($P=0.000$), 这可能源于 PBDEs 在近半个世纪的大量生产使用有关; DL-PCBs 作为工业品, 其浓度也显著高于无意生成的 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs ($P=0.000$ 和 0.000); PBDD/Fs 浓度最低, 但与 PCDD/Fs 无显著性差异 ($P=0.883$)。虽然 PBDD/Fs 的浓度比 DL-PCBs 和 PCDD/Fs 低 1 ~ 2 个数量级, 其 TEQ 值 ($0.139 \pm 0.164 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($0.00882 \sim 0.917 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) 是 3 类 doxins 中最高的, 显著高于 PCDD/Fs ($0.0680 \pm 0.3230 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($0 \sim 2.21 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($P=0.000$), 与 DL-PCBs ($0.118 \pm 0.124 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($0.000451 \sim 0.528 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) 相当 ($P=0.635$), 但鳙鱼中 PBDD/Fs 的 TEQ 值约为 DL-PCBs 的 10 倍。由此可见, 虽然目前 PBDD/Fs 的环境浓度相对较低^[41], 但其 TEQ 水平已达到或超过 PCDD/Fs 和 DL-PCBs, 需要引起足够重视。此外, 本研究鱼样中 doxins 的总 TEQ 为 ($0.325 \pm 0.366 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($0.0409 \sim 2.30 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$), 也低于欧盟规定的鱼肉的 TEQ 限值。

鱼样中 4 类 HACs 的浓度相关性分析结果表明, PBDEs 分别与 DL-PCBs 和 PBDD/Fs 呈现显著

正相关关系 (相关系数: 0.399 和 0.581 ; $P=0.006$ 和 0.000), 说明本研究鱼样中的 PBDEs、DL-PCBs 和 PBDD/Fs 具有相似的污染来源或暴露途径, 尤其是 PBDEs 和 PBDD/Fs, 这与 PBDEs 是 PBDD/Fs 最重要的前体物有关^[8,43]。鱼肉中的 PCDD/Fs 与其他 HACs 均无显著的浓度相关性 ($P=0.295 \sim 0.653$), 说明其 PCDD/Fs 具有独特的污染来源或暴露途径。

2.2 组成特征和污染来源

2.2.1 PCDD/Fs

如图 3 所示, 华南地区 5 种鱼肉中的 PCDD/Fs 组成不完全相同, 但整体上以高氯代 PCDD 类单体为主, 即 OCDD 和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 其中 OCDD 的浓度百分比为 ($59.3 \pm 35.0\%$) ($0 \sim 100\%$)。除此之外, 鳙鱼和鳊鱼中还检出一定比例的 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ($3.8 \pm 6.7\%$) ($0 \sim 20.7\%$) 和 ($4.4 \pm 6.2\%$) ($0 \sim 13.5\%$), 三文鱼和鲈鱼中则呈现中等比例的 2,3,7,8-TCDF ($22.1 \pm 41.6\%$) ($0 \sim 100\%$) 和 ($17.0 \pm 35.0\%$) ($0 \sim 100\%$), 这 2 种化合物在桂花鱼中的比例相当 ($4.1 \pm 3.7\%$) ($0 \sim 9.8\%$) 和 ($6.5 \pm 13.6\%$) ($0 \sim 37.5\%$)。

鱼肉中 PCDD/Fs 的组成与其生长环境的污染程度、污染来源及鱼类自身的生活习性、对 PCDD/Fs 的吸收代谢特征密切相关^[6,18,42], 不同地区鱼样中 PCDD/Fs 的组成特征存在明显差异^[18-20]。如坦桑尼亚河鱼中的 PCDD/Fs 以 1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 和 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 为主, 其污染主要来自于露天燃烧废物和生物质^[18]; 而波罗的海三文鱼、鲑鱼、鲱鱼、比目鱼、鳕鱼中的特征 PCDD/Fs 单体为 2,3,7,8-TCDF 和 2,3,4,7,8-PeCDF^[19]; 加拿大安大略湖鲑鱼和鳟鱼中 2,3,7,8-TCDD 丰度最高^[20]。

目前报道的 PCDD/Fs 污染排放源中, 五氯酚 (pentachlorophenol, PCP)/五氯酚钠 (PCP-Na)、城市垃圾焚烧、汽车尾气、炼焦、碳/生物质燃烧等均以 OCDD 等高氯代 PCDDs 为主^[19,50], 尤其是 PCP/PCP-Na^[51], 历史上曾作为防腐剂、除草剂和杀虫剂在华南地区广泛使用过, 至今仍是珠三角地区水环境中 PCDD/Fs 的最主要来源^[9]。此外, 目前多种市售鱼类主要通过人工养殖获得, 除水体外, 饲料是鱼类最主要的污染暴露途径。Wang 等^[52]分析了中国动物饲料及饲料成分中的 PCDD/Fs, 发现 OCDD 是其中最丰富的单体, 这与本研究中的结果相似。综上我们推断, 华南地区常见市售鱼肉中的 PCDD/Fs 主要源于 PCDD/Fs 污染饲料, 以及历史上大量使用 PCP/PCP-Na 对水环境的污染。

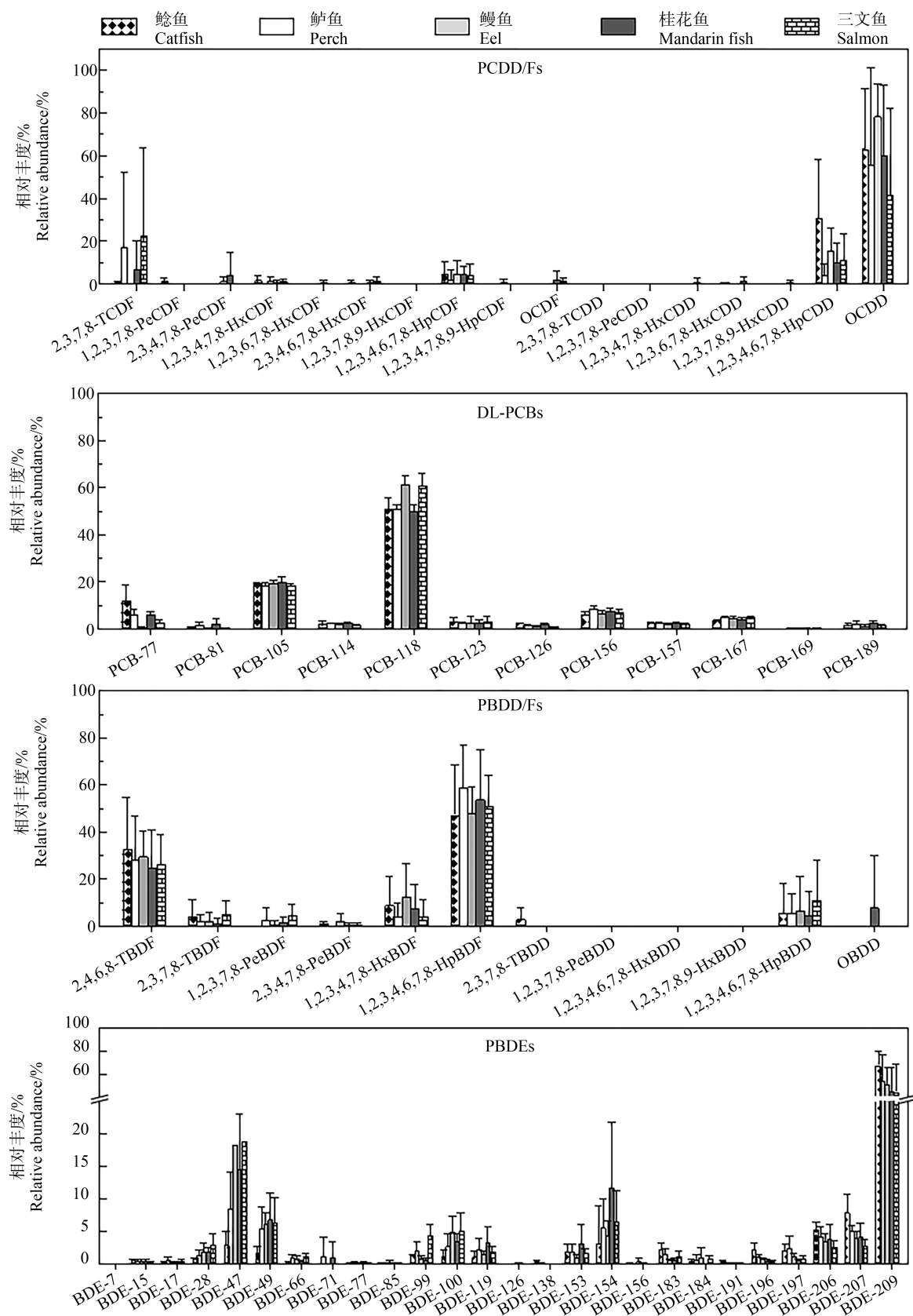


图 3 华南地区不同种类鱼肉中 4 类 HACs 的单体组成特征

Fig. 3 Congener profiles of the four HACs in fish of different species from South China

2.2.2 DL-PCBs

5 种鱼肉中的 DL-PCBs 组成基本一致,均以 PCB-118 和 PCB-105 为主(图 3),其浓度百分比分别为 $(54.8 \pm 6.6)\%$ ($44.8\% \sim 68.7\%$)和 $(18.8 \pm 1.6)\%$ ($16.6\% \sim 22.6\%$)。该组成与波罗的海的 5 种海鱼(三文鱼、鲑鱼、鲱鱼、比目鱼、鳕鱼)^[19]、维多利亚湖和尼罗河的鲈鱼和罗非鱼^[53]、加拿大安大略湖的鲑鱼和鳟鱼^[20]中 DL-PCBs 的组成一致。已有报道表明,PCBs 的商业品如 Aroclor 1254、Aroclor 1262 等^[54]中的优势单体即为 PCB-118 和 PCB-105。此外,工业燃烧过程如炼钢^[55]、烧结^[56]等排放烟气中的 PCBs 也呈现较高丰度的 PCB-118 和 PCB-105。因此,华南地区常见市售鱼肉中的 DL-PCBs 应该主要源于 PCBs 商业品的使用,以及钢铁/金属等冶炼过程的废气排放。

2.2.3 PBDD/Fs

与 PCDD/Fs 以高氯代 PCDDs 为主不同的是, PBDFs 在 5 种鱼肉中占绝对优势(相对丰度: $88.3\% \sim 94.5\%$),丰度最高的是 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF ($51.5 \pm 17.4\%$) ($9.8\% \sim 100\%$),其次是 2,4,6,8-TBDF ($28.1 \pm 16.0\%$) ($0 \sim 73.1\%$),而 PBDDs 在 5 种鱼肉中的丰度和检出率均较低(图 3),其中 1,2,3,4,6,7,8-HpBDD 在 5 种鱼肉中均有检出,但浓度百分比仅为 $(6.4 \pm 12.9)\%$ ($0 \sim 47.2\%$),OBDD 仅在桂花鱼中检出 $(7.5 \pm 22.6)\%$ ($0 \sim 67.7\%$),2,3,7,8-TBDD 仅在鲶鱼中检出 $(2.4 \pm 5.2)\%$ ($0 \sim 14.9\%$)。这一组成特征与法罗群岛领航鲸体内 PBDD/Fs 的单体分布特征相似(PBDFs 平均相对丰度为 79%)^[57]。Roszko 等^[58]报道的波罗的海鳕鱼肝脏中的 PBDD/Fs 也以 PBDFs 为主,但是以 2,3,7,8-TBDF、1,2,3,7,8-PeBDF、2,3,4,7,8-PeBDF 等低溴 PBDFs 为主。但 Falandysz 等^[8]发现波罗的海鳕鱼肝罐头中的 PBDD/Fs 以 2,3,7,8-TBDD、1,2,3,7,8-PeBDD 等低溴 PBDDs 为主。

如前所述,PBDD/Fs 可在有机溴化物的生产使用过程及各种溴存在下的热过程中生成^[9,13,59]。溴系阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs),尤其是 PBDEs,被证实是 PBDD/Fs 生成最重要的前体物^[59-60]。因此 BFRs 及其相关产品的生产、使用、回收、废弃、焚烧等过程是环境中 PBDD/Fs 的最重要来源^[59-60]。大量研究证实,PBDEs 作为前体物生成的 PBDD/Fs 以 PBDFs 为主^[60-61],在含有 Deca-BDE 的产品及废物(电子垃圾)中可检测到高浓度的 PBDFs,尤其是高溴代 PBDFs^[13]。1,2,3,4,6,7,8-HpBDF 和

2,4,6,8-TeBDF 在城市垃圾焚烧烟气中的浓度占比可达 37.5% 和 24.7% ^[62]。我们的前期研究证实了珠三角水环境中的 PBDD/Fs 也以 PBDFs 单体为主,且主要源于 PBDEs 及其相关产品的生产使用^[9]。此外本研究鱼肉中的 PBDD/Fs 浓度与 PBDEs 显著正相关(2.1.5 节)。由此推测其 PBDD/Fs 主要源于 PBDEs 及其相关产品的生产使用。

2.2.4 PBDEs

由图 3 可知,BDE-209 是 5 种鱼肉中绝对优势 PBDEs 单体,平均丰度 $\pm$ SD(范围)为 $(52.0 \pm 20.8)\%$ ($3.9\% \sim 86.7\%$),其次是 BDE-47 ($12.7 \pm 9.8\%$) ($1.0\% \sim 34.5\%$)、BDE-154 ($6.1 \pm 6.5\%$) ($0.4\% \sim 37.7\%$)、BDE-100 ($3.4 \pm 2.5\%$) ($0.1\% \sim 10.0\%$)、BDE-153 ($1.8 \pm 1.7\%$) ($0.2\% \sim 10.9\%$)和 BDE-99 ($1.7 \pm 1.8\%$) ($0 \sim 6.7\%$)。BDE-209 是 Deca-BDE 商业品的最主要成分^[3,5-6],由此判定 Deca-BDE 的生产使用是本研究各种鱼肉中 PBDEs 的主要来源。

对于鱼肉中的低溴 PBDEs,可能有 2 个来源。(1) Penta-BDE 和/或 Octa-BDE 商业品的生产使用,其中 Penta-BDE 中的主要成分为 BDE-47、BDE-99 和 BDE-100,以及少量的 BDE-153 和 BDE-154。以往多数文献报道了鱼体中 PBDEs 均以 BDE-47 为主,并将其来源归为 Penta-BDE 的大量使用^[36-37,39]。Octa-BDE 中也含有一定量的 BDE-153 和 BDE-154,但其在我国几乎没有生产使用^[3,5],对国产鱼肉中 PBDEs 贡献可能性很小。(2) 高溴 PBDEs 的脱溴降解。研究证实,生物体中的 BDE-47 可能来自于 BDE-99 的降解^[34];BDE-209 也可脱溴降解生成包括 BDE-47、BDE-99、BDE-153 等在内的各种低溴 PBDEs^[63];Zacs 等^[39]在波罗的海三文鱼中检出了 BDE-209,但其丰度仅为 6% ,作者认为这与 BDE-209 相比于低溴 PBDEs 较难被吸收且容易发生脱溴降解有关。

2.3 日摄入剂量和风险

2.3.1 摄入剂量

由表 2 可知,华南地区儿童、青少年、成人对鱼肉中 doxins 的平均 DID(范围)分别为 $0.159(0.0822 \sim 0.277)$ 、 $0.122(0.0628 \sim 0.173)$ 和 $0.129(0.0666 \sim 0.184)$ $\text{pg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,均低于 WHO 规定的 DID 限值 ($1 \sim 4$ $\text{pg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$),其中儿童摄入剂量最高。5 种鱼中,桂花鱼对各人群 doxins 的 DID 贡献最大(平均 28.5%),其次是鳗鱼和鲶鱼,鲈鱼贡献最低(平均 10.3%)。就各 doxins 而言,PBDD/Fs 对各人群 DID

表 2 华南地区不同人群通过摄食鱼肉对 4 类 HACs 的 DIDs、CRs 和 HQs
Table 2 DIDs, CRs, and HQs of the four groups of HACs via dietary fish consumption for different populations of South China

类别 Categories	人群 Population	鲶鱼 Catfish	鲈鱼 Perch	鳊鱼 Eel	桂花鱼 Mandarin fish	三文鱼 Salmon	平均值 Mean
日摄入量(DID) Daily intake dose (DID) 二噁英类 Dioxins /(pg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹) PBDEs/ (ng·kg ⁻¹ ·d ⁻¹) 致癌风险(CR) Carcinogenic risk (CR) 风险商(HQ) Hazard quotient (HQ)	儿童 Toddlers	0.00777	0.00342	0.0105	0.136	0.0112	0.0338
	PCDD/Fs 青少年 Teenagers	0.00594	0.00261	0.00803	0.104	0.00855	0.0258
	成人 Adults	0.00630	0.00277	0.00851	0.110	0.00907	0.0273
	儿童 Toddlers	0.0136	0.0375	0.0909	0.0533	0.0904	0.0571
	DL-PCBs 青少年 Teenagers	0.0104	0.0286	0.0695	0.0407	0.0691	0.0437
	成人 Adults	0.0110	0.0304	0.0737	0.0432	0.0733	0.0463
	儿童 Toddlers	0.140	0.0413	0.0723	0.0378	0.0499	0.0683
	PBDD/Fs 青少年 Teenagers	0.170	0.0316	0.0553	0.0289	0.0381	0.0522
	成人 Adults	0.114	0.0335	0.0586	0.0307	0.0404	0.0554
	儿童 Toddlers	0.162	0.0822	0.174	0.227	0.151	0.159
	总二噁英类 Total dioxins 青少年 Teenagers	0.124	0.0628	0.133	0.173	0.116	0.122
	成人 Adults	0.131	0.0666	0.141	0.184	0.123	0.129
	儿童 Toddlers	0.124	0.152	0.190	0.150	0.226	0.168
	PBDEs/ (ng·kg ⁻¹ ·d ⁻¹) 青少年 Teenagers	0.0949	0.116	0.145	0.114	0.173	0.129
	成人 Adults	0.101	0.123	0.154	0.121	0.183	0.136
致癌风险(CR) Carcinogenic risk (CR)	儿童 Toddlers	2.04E-05	1.04E-05	2.19E-05	2.87E-05	1.91E-05	2.01E-05
	青少年 Teenagers	1.49E-05	7.58E-06	1.60E-05	2.09E-05	1.40E-05	1.47E-05
	成人 Adults	1.29E-05	6.56E-06	1.39E-05	1.81E-05	1.21E-05	1.27E-05
风险商(HQ) Hazard quotient (HQ)	儿童 Toddlers	0.0808	0.0411	0.0869	0.114	0.0758	0.0796
	青少年 Teenagers	0.0618	0.0314	0.0664	0.0867	0.0579	0.0608
	成人 Adults	0.0655	0.0333	0.0704	0.0920	0.0614	0.0645

的贡献最高(平均 45.6%, 范围 16.7% ~ 86.8%), 其次是 DL-PCBs(平均 37.9%, 范围 8.41% ~ 59.7%)和 PCDD/Fs(平均 16.5%, 范围 4.16% ~ 59.9%)。鉴于 PBDD/Fs 在鱼肉中普遍检出且 TEQ 值较高, 以及主要来源于曾大量生产使用的 PBDEs, 其污染和风险值得重视和持续关注。

华南地区儿童、青少年、成人对鱼肉中 PBDEs 的平均 DID(范围)分别为 0.168(0.124 ~ 0.226)、0.129(0.0949 ~ 0.173)、0.136(0.101 ~ 0.183) ng·kg⁻¹·d⁻¹, 与我国广州人群的数据相当(0.619 ng·kg⁻¹·d⁻¹)^[64], 但低于我国台湾居民的数据(3.35 ~ 9.38 ng·kg⁻¹·d⁻¹)^[65]。不同鱼肉对各人群 PBDEs 的 DID 贡献与其浓度顺序一致, 即三文鱼>鳊鱼>鲈鱼>桂花鱼>鲶鱼。

2.3.2 健康风险

由表 2 可知, 华南地区儿童、青少年、成人的平均 HQ(范围)分别为 0.0796(0.0411 ~ 0.114)、0.0608

(0.0314 ~ 0.0867)和 0.0645(0.0333 ~ 0.0920), 均小于 1, 说明华南地区 3 类人群通过鱼肉摄入 4 类 HACs 的非致癌风险较低。3 类人群的平均 CR 值(范围)分别为儿童 2.01×10⁻⁵(1.04×10⁻⁵ ~ 2.87×10⁻⁵), 青少年 1.47×10⁻⁵(7.58×10⁻⁶ ~ 2.09×10⁻⁵), 成人 1.27×10⁻⁵(6.56×10⁻⁶ ~ 1.81×10⁻⁵), 均在 WHO 组织建议的 1.0×10⁻⁶ ~ 1.0×10⁻⁴ 范围内。儿童的 HQ 和 CR 值均高于成人和青少年。5 种常见鱼类中桂花鱼的摄入风险最高, 鲈鱼最低。

综上所述, 4 类典型 HACs 在华南地区常见膳食鱼肉中均有检出, 其中 PBDEs 的浓度最高, 其次是 DL-PCBs 和 PCDD/Fs, PBDD/Fs 的浓度最低, 但 PBDD/Fs 的 TEQ 在 3 类 doxins 中最高, 且对 4 类 HACs 总摄入风险的贡献比例最大, 值得引起持续关注。结合鱼肉中各类 HACs 的单体组成特征及其污染源排放特征分析, 鱼肉中的 PCDD/Fs 主要源于

污染饲料及 PCP/PCP-Na; DL-PCBs 主要来自 PCBs 商业品和工业燃烧过程; PBDD/Fs 主要来自 PBDEs 尤其是 Deca-BDE 的生产使用; PBDEs 的污染源包括各种 PBDEs 商业品和高溴 PBDEs 的脱溴降解。

与已有数据相比,本研究 5 种鱼肉中 4 类 HACs 的污染浓度均处于中等或较低水平。摄入量 and 风险评估数据也表明,华南地区儿童、青少年和成人通过每日膳食鱼肉摄入 4 类 HACs 的剂量均低于 WHO 规定的限值,非致癌风险商值均<1,致癌风险值均在 WHO 建议范围内,说明整体风险较低。但需要指出的是:(1) 鱼肉仅为我国居民膳食结构的一部分,需同时结合其他食物的分析数据,才能对此类 HACs 的膳食摄入风险进行全面评价;(2) 本文对于风险的计算主要基于 TEQ 值,而 TEQ 针对的是 AhR 介导的信号通路,并不能涵盖 HACs 的关键信号通路或健康结局,因此由 AhR 介导的健康风险可以接受,并不代表由其他信号通路产生的健康风险能被接受。

通信作者简介:李会茹(1981—),女,博士,副研究员,主要研究方向为新型和持久性有机污染物的分析方法和环境行为归趋。

参考文献(References):

- [1] Ssebugere P, Sillanpää M, Matovu H, et al. Human and environmental exposure to PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in Africa: A review [J]. Chemosphere, 2019, 223: 483-493
- [2] Bjurlid F, Roos A, Ericson Jogsten I, et al. Temporal trends of PBDD/Fs, PCDD/Fs, PBDEs and PCBs in ringed seals from the Baltic Sea (*Pusa hispida botnica*) between 1974 and 2015 [J]. The Science of the Total Environment, 2018, 616/617: 1374-1383
- [3] Ohoro C R, Adeniji A O, Okoh A I, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the environmental systems: A review [J]. Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2021, 19(1): 1229-1247
- [4] Ceci R, Diletti G, Bellocci M, et al. Brominated and chlorinated contaminants in food (PCDD/Fs, PCBs, PBDD/Fs PBDEs): Simultaneous determination and occurrence in Italian produce [J]. Chemosphere, 2022, 288(Pt 1): 132445
- [5] Jiang Y F, Yuan L M, Lin Q H, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and human external and internal exposure in China: A review [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 696: 133902
- [6] 蒋友胜, 张建清, 周健, 等. 鱼体中二恶英、多氯联苯和多溴联苯醚的污染分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(7): 1631-1635
- [7] Jiang Y S, Zhang J Q, Zhou J, et al. Analyzed of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in fish sample [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20(7): 1631-1635 (in Chinese)
- [8] Song A M, Li H R, Liu M Y, et al. Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PBDD/Fs) in soil around municipal solid waste incinerator: A comparison with polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PCDD/Fs) [J]. Environmental Pollution, 2022, 293: 118563
- [9] Falandysz J, Smith F, Fernandes A R. Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins (PBDDs) and -dibenzofurans (PBDFs) in cod (*Gadus morhua*) liver-derived products from 1972 to 2017 [J]. The Science of the Total Environment, 2020, 722: 137840
- [10] Liu M Y, Li H R, Song A M, et al. Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/furans and their chlorinated analogues in sediments from a historical hotspot for both brominated flame retardants and organochlorine pesticides [J]. Environmental Pollution, 2023, 316(Pt 1): 120489
- [11] Fernandes A R, Falandysz J. Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and furans (PBDD/Fs): Contamination in food, humans and dietary exposure [J]. The Science of the Total Environment, 2021, 761: 143191
- [12] Zhu M H, Yuan Y B, Yin H, et al. Environmental contamination and human exposure of polychlorinated biphenyls (PCBs) in China: A review [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 805: 150270
- [13] Li C Q, Liu G R, Qin S, et al. Emission reduction of PCDD/Fs by flue gas recirculation and activated carbon in the iron ore sintering [J]. Environmental Pollution, 2023, 327: 121520
- [14] Sindiku O, Babayemi J O, Tysklind M, et al. Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) in e-waste plastic in Nigeria [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(19): 14515-14529
- [15] Ebert J, Bahadir M. Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress [J]. Environment International, 2003, 29(6): 711-716
- [16] Roszko M, Szymczyk K, Jędrzejczak R. Influence of hen breeding type on PCDD/F, PCB & PBDE levels in eggs [J]. The Science of the Total Environment, 2014, 487: 279-289
- [17] 国家统计局. 中国统计年鉴 1999 [M/OL]. [2024-01-11]. <https://www.stats.gov.cn/>
- [18] 国家统计局. 中国统计年鉴 2020 [M/OL]. [2024-01-11].

- <https://www.stats.gov.cn/>
- [18] Pius C, Koosaletse-Mswela P, Dikinya O, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin/dibenzofurans (PCDD/Fs) contamination in sediments and fish from Msimbazi River in Dar es Salam, Tanzania: Patterns, sources, and their exposure to humans [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2023, 195(6): 631
- [19] Mikolajczyk S, Warenik-Bany M, Pajurek M. PCDD/Fs and PCBs in Baltic fish: Recent data, risk for consumers [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 171: 112763
- [20] Zhang X M, Gandhi N, Bhavsar S P. Persistent organohalogens in paired fish fillet and eggs: Implications for fish consumption advisories [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(14): 2832-2840
- [21] Polak-Juszczak L, Waszak I, Szlinder-Richert J, et al. Levels, time trends, and distribution of dioxins and polychlorinated biphenyls in fishes from the Baltic Sea [J]. *Chemosphere*, 2022, 306: 135614
- [22] Li C, Yang L L, Shi M W, et al. Persistent organic pollutants in typical lake ecosystems [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 180: 668-678
- [23] 李玉芳, 宋淑玲. 中国主要沿海地区鱼/贝类中 PBDEs 暴露水平现状、特征和发展趋势[J]. *环境化学*, 2020, 39(1): 138-147
- Li Y F, Song S L. Current status, characteristics and development trend of PBDEs levels in fish/shellfish from major coastal areas of China [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(1): 138-147 (in Chinese)
- [24] 郭英, 唐洪磊, 孟祥周, 等. 多溴联苯醚在桂花鱼体内的分布[J]. *环境科学*, 2007, 28(12): 2806-2810
- Guo Y, Tang H L, Meng X Z, et al. Tissue distribution of PBDEs in mandarin fish [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(12): 2806-2810 (in Chinese)
- [25] 管玉峰, 涂秀云, 吴宏海. 珠江入海口水体中多溴联苯醚及其来源分析[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(3): 474-479
- Guan Y F, Tu X Y, Wu H H. Distribution and source of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in riverine water of the Pearl River Delta [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(3): 474-479 (in Chinese)
- [26] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRCC/HRMS [S]. Washington DC: Office of Water, 1994
- [27] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRCC/HRMS [S]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 2010
- [28] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Brominated diphenyl ethers in water, soil, sediment and tissue by HRCC/HRMS [S]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 2007
- [29] 周林, 李会茹, 马盛韬, 等. 土壤中 PCDD/Fs、PBDD/Fs、PCBs 与 PBDEs 同步分离测试方法的研究[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(10): 1160-1165
- Zhou L, Li H R, Ma S T, et al. Simultaneous separation and determination of PCDD/Fs, PBDD/Fs, PCBs and PBDEs soil sample [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(10): 1160-1165 (in Chinese)
- [30] van den Berg M, Birnbaum L S, Denison M, et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds [J]. *Toxicological Sciences: An Official Journal of the Society of Toxicology*, 2006, 93(2): 223-241
- [31] van den Berg M, Denison M S, Birnbaum L S, et al. Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls: Inclusion in the toxicity equivalency factor concept for dioxin-like compounds [J]. *Toxicological Sciences: An Official Journal of the Society of Toxicology*, 2013, 133(2): 197-208
- [32] 国家卫生健康委. 中国居民营养与慢性病状况报告-2020 年[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2021: 12-32
- [33] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Technical fact sheet: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) [R]. Washington DC: US EPA, 2017
- [34] Chiesa L M, Zanardi E, Nobile M, et al. Food risk characterization from exposure to persistent organic pollutants and metals contaminating eels from an Italian Lake [J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2019, 36(5): 779-788
- [35] Sprague M, Walton J, Campbell P J, et al. Replacement of fish oil with a DHA-rich algal meal derived from *Schizochytrium* sp. on the fatty acid and persistent organic pollutant levels in diets and flesh of Atlantic salmon (*Salmo salar*, L.) post-smolts [J]. *Food Chemistry*, 2015, 185: 413-421
- [36] Kljaković-Gašpić Z, Dvorščak M, Orct T, et al. Metal (loid)s and persistent organic pollutants in yellow European eel from the Raša River, Croatia [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 187: 114527
- [37] Rose M, Fernandes A, Mortimer D, et al. Contamination

- of fish in UK fresh water systems: Risk assessment for human consumption [J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 183-189
- [38] Lupton S J, Ochoa C, Domesle A, et al. Survey of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and non-ortho-polychlorinated biphenyls in U.S. meat, poultry, and siluriform fish from 2018-2019: Toxic equivalency levels, temporal trends, and implications [J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2022, 39(3): 560-571
- [39] Zacs D, Rjabova J, Fernandes A, et al. Brominated, chlorinated and mixed brominated/chlorinated persistent organic pollutants in European eels (*Anquilla anquilla*) from Latvian Lakes [J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2016, 33(3): 460-472
- [40] Zacs D, Rjabova J, Bartkevics V. Occurrence of brominated persistent organic pollutants (PBDD/DFs, PXDD/DFs, and PBDEs) in Baltic wild salmon (*Salmo salar*) and correlation with PCDD/DFs and PCBs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9478-9486
- [41] Struciński P, Piskorska-Pliszczynska J, Maszewski S, et al. PCDD/Fs and DL-PCBs intake from fish caught in Polish fishing grounds in the Baltic Sea: Characterizing the risk for consumers [J]. *Environment International*, 2013, 56: 32-41
- [42] Jensen I J, Eilertsen K E, Otnæs C H A, et al. An update on the content of fatty acids, dioxins, PCBs and heavy metals in farmed, escaped and wild Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) in Norway [J]. *Foods*, 2020, 9(12): 1901
- [43] Zhou Y X, Liu J S. Emissions, environmental levels, sources, formation pathways, and analysis of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans: A review [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(33): 33082-33102
- [44] Fernandes A R, Mortimer D, Holmes M, et al. Occurrence and spatial distribution of chemical contaminants in edible fish species collected from UK and proximate marine waters [J]. *Environment International*, 2018, 114: 219-230
- [45] Bramwell L, Mortimer D, Rose M, et al. UK dietary exposure to PCDD/Fs, PCBs, PBDD/Fs, PBBs and PBDEs: Comparison of results from 24-h duplicate diets and total diet studies [J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2017, 34(1): 65-77
- [46] 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
- [47] Voorspoels S, Covaci A, Neels H, et al. Dietary PBDE intake: A market-basket study in Belgium [J]. *Environment International*, 2007, 33(1): 93-97
- [48] Schecter A, Colacino J, Patel K, et al. Polybrominated diphenyl ether levels in foodstuffs collected from three locations from the United States [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2010, 243(2): 217-224
- [49] Gebbink W A, van der Lee M K, Peters R J B, et al. Brominated flame retardants in animal derived foods in the Netherlands between 2009 and 2014 [J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 171-178
- [50] Li H R, Liu M Y, Hu J J, et al. Occurrence and carcinogenic potential of airborne PBDD/Fs and PCDD/Fs around a large-scale municipal solid waste incinerator: A long-term passive air sampling study [J]. *Environment International*, 2023, 178: 108104
- [51] Piskorska-Pliszczynska J, Strucinski P, Mikolajczyk S, et al. Pentachlorophenol from an old henhouse as a dioxin source in eggs and related human exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208(Pt B): 404-412
- [52] Wang L Y, Ding G D, Zhou Z G, et al. Level and characteristics of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in feed and feed additives [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2017, 51: 324-331
- [53] Ssebugere P, Sillanpää M, Wang P, et al. Polychlorinated biphenyls in sediments and fish species from the Murchison Bay of Lake Victoria, Uganda [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 482/483: 349-357
- [54] Rushneck D R, Beliveau A, Fowler B, et al. Concentrations of dioxin-like PCB congeners in unweathered Aroclors by HRGC/HRMS using EPA Method 1668A [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(1): 79-87
- [55] Shen J, Yang L L, Yang Q T, et al. Polychlorinated biphenyl emissions from steelmaking electric arc furnaces [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 106(4): 670-675
- [56] Wang M J, Hou M F, Zhao K, et al. Removal of polychlorinated biphenyls by desulfurization and emissions of polychlorinated biphenyls from sintering plants [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(8): 7369-7375
- [57] Bjurlid F, Dam M, Hoydal K, et al. Occurrence of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans (PBDD/Fs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in pilot

- whales (*Globicephala melas*) caught around the Faroe Islands [J]. Chemosphere, 2018, 195: 11-20
- [58] Roszko M, Szymczyk K, Rzepkowska M, et al. Preliminary study on brominated dioxins/furans and hydroxylated/methoxylated PBDEs in Baltic cod (*Gadus morhua*) liver. Comparison to the levels of analogue chlorinated co-occurring pollutants [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 96 (1/2): 165-175
- [59] Bjurlid F, Kärrman A, Ricklund N, et al. Occurrence of brominated dioxins in a study using various firefighting methods [J]. The Science of the Total Environment, 2017, 599/600: 1213-1221
- [60] Xiao X, Hu J F, Peng P A, et al. Characterization of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzo-furans (PBDDs/Fs) in environmental matrices from an intensive electronic waste recycling site, South China [J]. Environmental Pollution, 2016, 212: 464-471
- [61] Hanari N, Kannan K, Miyake Y, et al. Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (14): 4400-4405
- [62] Wyrzykowska-Ceradini B, Gullett B K, Tabor D, et al. PBDDs/Fs and PCDDs/Fs in the raw and clean flue gas during steady state and transient operation of a municipal waste combustor [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(13): 5853-5860
- [63] Lv M C, Tang X X, Zhao Y R, et al. The toxicity, bioaccumulation and debromination of BDE-47 and BDE-209 in *Chlorella* sp. under multiple exposure modes [J]. The Science of the Total Environment, 2020, 723: 138086
- [64] Miyake Y, Jiang Q T, Yuan W, et al. Preliminary health risk assessment for polybrominated diphenyl ethers and polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/furans in seafood from Guangzhou and Zhoushan, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 57(6/12): 357-364
- [65] Chang J W, Hung C F, Hsu Y C, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDES) and hexa-brominated biphenyls (Hexa-BBs) in fresh foods ingested in Taiwan [J]. Environmental Pollution, 2017, 220: 1180-1189 ◆