

南海永兴岛和东岛土壤中微塑料和卤代阻燃剂的分布特征

谢晨敏^{1,3}, 隆楚月^{1,3}, 黎大宁¹, 朱春友², 彭先芝², 孙毓鑫^{1*},
罗孝俊², 张黎¹, 麦碧娴²

1. 中国科学院南海海洋研究所/中国科学院热带海洋生物资源与生态重点实验室, 广东 广州 510220;

2. 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 广州 510640, 3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 永兴岛和东岛是南海的重要战略岛屿, 研究微塑料和卤代阻燃剂 (Halogenated flame retardants, HFRs) 在永兴岛和东岛土壤中的分布特征, 有助于更好地了解南海岛屿土壤的生态环境现状, 为评估海岛土壤中微塑料和 HFRs 的生态风险提供重要的科学依据。该文研究了永兴岛和东岛土壤样品中微塑料和 HFRs 的污染水平和组成特征, 并探讨了 2 个岛屿之间微塑料和卤代阻燃剂的差异。结果表明, 永兴岛和东岛土壤样品中微塑料的平均丰度分别为 (512±110) items·kg⁻¹ 和 (219±45) items·kg⁻¹。2 个岛屿土壤中都以小于 0.5 mm, 纤维状、透明的微塑料为主, 其材质主要为 PET。永兴岛土壤中多溴联苯醚 (PBDEs)、1,2-二(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷 (BTBPE)、十溴二苯乙烷 (DBDPE) 和德克隆 (DP) 的质量分数分别为 (75.4±50.1)、(0.02±0.01)、(4.05±1.80)、(0.10±0.01) ng·g⁻¹; 东岛土壤中 PBDEs、BTBPE、DBDPE 和 DP 的质量分数为 (2.12±0.15)、nd (未检出)、(0.26±0.02)、(0.07±0.01) ng·g⁻¹。永兴岛土壤中微塑料丰度、PBDEs、DBDPE 和 DP 质量分数都显著高于东岛土壤, 这可能与永兴岛上的人类活动有关。土壤中 PBDEs、DBDPE 和 DP 的质量分数之间呈显著正相关, 说明这三类卤代阻燃剂可能有相似的来源或环境行为。BDE 209 是 2 个岛屿土壤中最主要的 PBDEs 单体; 2 个岛屿土壤中 f_{anti} 值都低于工业品, 表明两岛土壤选择性地赋存了 *syn*-DP。

关键词: 岛屿; 土壤; 微塑料; 卤代阻燃剂; 分布特征

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2022.05.016

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2022) 05-1008-07

引用格式: 谢晨敏, 隆楚月, 黎大宁, 朱春友, 彭先芝, 孙毓鑫, 罗孝俊, 张黎, 麦碧娴, 2022. 南海永兴岛和东岛土壤中微塑料和卤代阻燃剂的分布特征[J]. 生态环境学报, 31(5): 1008-1014.

XIE Chenmin, LONG Chuyue, LI Daning, ZHU Chunyou, PENG Xianzhi, SUN Yuxin, LUO Xiaojun, ZHANG Li, MAI Bixian, 2022. Distribution of microplastics and halogenated flame retardants in soils from Yongxing Island and East Island, South China Sea [J]. Ecology and Environmental Sciences, 31(5): 1008-1014.

微塑料是指直径小于 5 mm 的塑料纤维、颗粒、薄膜和碎片 (Thompson et al., 2004)。微塑料作为一种新型污染物, 已在各种环境介质中被广泛检出 (Machado et al., 2018)。土壤中的微塑料主要来自农业生产和污水灌溉中塑料农膜的使用、工业生产过程中的废气沉降、垃圾填埋场渗滤液渗漏以及生活污水的排放。据估计, 每年有超过 43 万吨的微塑料进入土壤环境, 对土壤生态环境产生潜在的威胁作用。微塑料可通过风和地表水等在土壤表层横向迁移进行扩散, 也可以在土壤生物作用下纵向迁移 (Nizzetto et al., 2016; 杨杰等, 2021)。微塑料具有体积小、比表面积大、疏水性强等特点, 是持久性有机污染物和重金属的理想载体 (汤庆峰等, 2019)。添加在塑料中的卤代阻燃剂 (Halogenated

flame retardants, HFRs) 也可能释放到环境中, 微塑料和卤代阻燃剂都会对生物产生毒害作用。

HFRs 因其价格低廉、稳定性好、与合成树脂材料的相容性好而被广泛应用于交通运输、建筑、电子电器、日用家具、室内装修等领域。常见的 HFRs 包括多溴联苯醚 (PBDEs)、十溴二苯乙烷 (DBDPE)、四溴双酚 A (TBBPA)、六溴环十二烷 (HBCD)、1,2-二(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷 (BTBPE)、德克隆 (DP) 和氯化石蜡 (CPs)。近年来, 由于 PBDEs、HBCD 和短链氯化石蜡等 HFRs 在全球范围内逐渐被淘汰和禁用, 市场对十溴二苯乙烷 (DBDPE)、1,2-二(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷 (BTBPE) 和得克隆 (DP) 等替代品的需求迅速增加 (Ezechiáš et al., 2014)。这些替代型 HFRs 也可

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2021B1515020040); 广东特支计划项目 (201629019)

作者简介: 谢晨敏 (1997 年生), 女, 硕士研究生, 主要从事污染物的环境行为研究。E-mail: xiechenmin19@mails.uicas.ac.cn

*通信作者: 孙毓鑫 (1983 年生), 男, 副研究员, 主要从事有机污染物的海洋环境地球化学研究。E-mail: sunyx@scsio.ac.cn

收稿日期: 2021-12-23

能具有持久性、生物累积性和毒性 (Covaci et al., 2011)。

永兴岛和东岛地处中国南海的西沙群岛, 岛上栖息着许多物种, 有着丰富的自然资源, 因此两岛屿的生态环境备受关注。永兴岛是西沙群岛陆地面积 (3.16 km²) 最大的岛屿, 岛上常住人口约 1000 人, 配置有完善的生产和生活设施。东岛位于永兴岛东南约 50 km 处, 是西沙群岛中面积 (1.7 km²) 第二大岛。东岛上栖息着 40 多种鸟类, 常被称为“鸟岛”, 有着中国最南端的红脚鲼鸟自然保护区。研究微塑料和 HFRs 在永兴岛和东岛的分布特征, 有助于更好地了解中国南海海岛上物种栖息地的生态环境现状。目前已有关于南海水体、沉积物及海洋生物中微塑料 (Zhu et al., 2019; Li et al., 2022) 和 HFRs (Mai et al., 2005; Sun et al., 2013; Zhu et al., 2014) 的分布特征, 而关于南海诸岛土壤中微塑料和 HFRs 的研究鲜有报道。本文以西沙群岛的永兴岛和东岛为研究区域, 研究微塑料以及 PBDEs、BTBPE、DBDPE 和 DP 等 HFRs 在两个海岛土壤中的分布特征, 并探讨微塑料和 HFRs 在 2 个海岛的分布差异, 研究结果可为评估海岛土壤中微塑料和 HFRs 的生态风险提供重要的科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2018 年 8 月和 12 月分别在南海永兴岛 ($n=8$) 和东岛 ($n=10$) 采集了 8 个和 10 个表层土壤样品 (0—5 cm), 采样区域如图 1, 样品采集后用锡纸包

裹, 放入冷冻箱立即运回实验室, 在 -20 °C 保存至前处理分析。

1.2 试剂

PBDEs 混标 8 种 (BDE 28、47、99、100、153、154、183 和 209), BDE 66、196、197、202、205、206、207 和 208 等单标购置于美国 Accustandard 公司, 内标 (BDE 118、BDE 128、3-F-BDE 153) 和回收率指示物 (BDE 77、BDE 181 和 BDE 205) 购置于美国 Accustandard 公司, 回收率指示物 ¹³C₁₂-BDE 209 购于美国 Cambridge Isotope Laboratories。

实验所使用的有机溶剂包括丙酮、二氯甲烷、正己烷均为色谱纯, 购置于瑞典 Oceanpak 公司; 硅藻土买自于广州化学试剂厂; 铜粉购置于上海 Macklin 公司。

1.3 样品前处理

微塑料提取: 土壤样品在 40 °C 下干燥 72 h, 称取 20 g, 加入 80 mL 0.05 mol·L⁻¹ FeSO₄ 溶液和 20 mL 3% H₂O₂, 去除土壤中的有机碳。将样品在 70 °C 水浴加热 30 min, 再加入 500 mL 饱和 NaCl 溶液 (1.2 g·L⁻¹) 进行密度分离, 搅拌并静置过夜, 浮选 3 次。采用直径为 47 mm, 孔径为 1.2 μm 的玻璃纤维膜 (GF/C, Whatman, UK) 对上清液进行真空抽滤, 将过滤后含有微塑料的玻璃纤维膜转移至培养皿中, 并用铝箔覆盖, 进一步分析微塑料形态和聚合物组成。

卤代阻燃剂提取: 土壤样品经冷冻干燥、研磨过筛, 称取 10 g 土壤样品与硅藻土充分混匀, 加入铜粉除硫, 同时加入回收率指示物 BDE 77、BDE 181、BDE 205 和 ¹³C₁₂-BDE 209。以丙酮/正己烷为

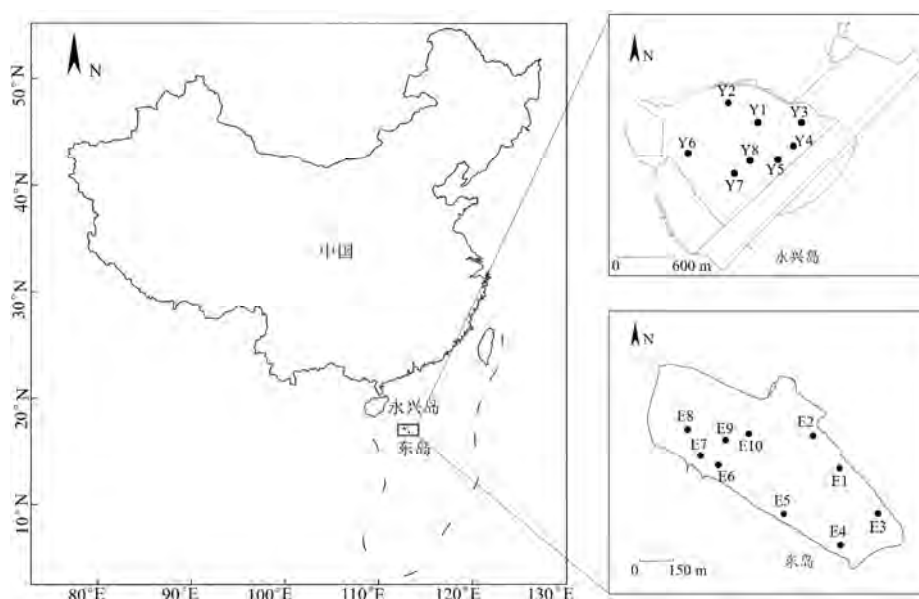


图 1 采样区域

Figure 1 Sample area

溶剂,在加速溶剂萃取仪中萃取,萃取液旋转浓缩至1 mL,用硅胶层析柱(从上到下依次为1 cm无水硫酸钠,8 cm酸性硅胶,8 cm中性硅胶)纯化,用30 mL正己烷/二氯甲烷混合溶剂(V/V=1/1)淋洗。洗脱液氮吹浓缩至近干,加入内标BDE 118, BDE 128和3-F-BDE 153,用正己烷定容到100 μ L,待下一步分析。

1.4 仪器分析

微塑料采用立体显微镜(Olympus SZX10)鉴定,并使用数码相机(Olympus DP80)对滤膜上的微塑料进行拍照,以统计微塑料的数量、尺寸、形状和颜色。采用Image J(1.46r, National Institutes of Health)软件测量微塑料的尺寸。微塑料的形状可分为三类:纤维类、碎片类和薄膜状;颜色分为五类:透明、黑色、蓝色、黄色和红色。微塑料聚合物类型由傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iN10, U.S.A)进行鉴定。

卤代阻燃剂使用气相色谱-质谱联用仪(Agilent 7890GC-5975MS)进行测定,离子源为负化学电离源,反应气为高纯甲烷,载气为高纯氦气,柱流速为1.5 mL \cdot min $^{-1}$,进样量为1 μ L,进样口温度、接口温度和离子源温度分别为280、280、150 $^{\circ}$ C。BDE 28、47、66、99、100、153、154、183、*syn*-DP和*anti*-DP采用DB-5 MS色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, Agilent Technologies)进行分离,升温程序:110 $^{\circ}$ C保持1 min,以8 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 的速率升温至180 $^{\circ}$ C,保持15 min,再以2 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 的速率升至310 $^{\circ}$ C,保持10 min。BDE 196、197、202、203、206、207、208和209, DBDPE和BTBPE使用DB-5HT色谱柱(15 m \times 0.25 mm \times 0.10 μ m, Agilent Technologies, USA)分离,升温程序:110 $^{\circ}$ C保持5 min,以20 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 的速率升温至200 $^{\circ}$ C保持4.5 min,再以10 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 的速率升至310 $^{\circ}$ C,并保持15 min。*syn*-DP和*anti*-DP的扫描离子分别为 m/z 653.8和655.8, BDE 209的扫描离子为 m/z 486.7和487.7, 13 C $_{12}$ -BDE 209的扫描离子为 m/z 492.7和494.7,其它BDE单体、BTBPE和DBDPE扫描离子为 m/z 79和81。

1.5 质量控制与数据分析

在对土壤样品中微塑料和HFRs进行预处理的过程中,同时做程序空白。为了避免在实验过程中引入微塑料污染,饱和NaCl、H $_2$ O $_2$ 和FeSO $_4$ 溶液在使用之前均用0.7 μ m玻璃纤维膜(GF/F, Whatman, UK)进行过滤。预实验确定土壤样品中微塑料的浮选次数为3次,经过3次浮选后的饱和NaCl溶液中几乎不含有微塑料。在程序空白中未检出微塑料。BDE 28、66、206、207、208和209等

在程序空白中检出,其质量分数分别为0.47、4.76、10.6、11.5、9.64、21.0 ng \cdot mL $^{-1}$ 。样品中卤代阻燃剂经程序空白校正。HFRs的空白加标和基质加标(加标物质为:BDE 28、47、99、100、153、154、183、209和DBDPE)回收率范围分别为63.6%—113%和63.6%—126%,样品中4种回收率指示物BDE 77、181、205和 13 C $_{12}$ -BDE 209的回收率分别为93.2% \pm 6.9%、93.8% \pm 7.3%、119% \pm 9.4%和81.4% \pm 7.5%。土壤样品中微塑料丰度单位为items \cdot kg $^{-1}$, HFRs的质量分数以干质量表示,单位为ng \cdot g $^{-1}$ 。

数据分析和制图由SPSS 22.0、Origin Pro 2021等软件实现。统计分析数据经对数转化后,采用独立样本 t 检验分析两岛屿间微塑料丰度和HFRs质量分数的差异,显著性水平设置为 $P<0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 永兴岛和东岛土壤中微塑料分布特征

微塑料在永兴岛土壤样品中都检测出,而在东岛E1和E2两个站点土壤样品中未检出。永兴岛和东岛土壤样品中微塑料平均丰度分别为(512 \pm 110)、(219 \pm 45) items \cdot kg $^{-1}$ (图2),高于西沙甘泉岛和全富岛海滩上微塑料丰度(101 \pm 87) items \cdot kg $^{-1}$ (方周等, 2021)。陆源输入是海洋环境中微塑料的主要来源,沿海旅游业和航运业导致大量的塑料产品和废弃物进入海洋或海滩中,这是加剧海洋环境中微塑料污染负荷的重要原因(邵媛媛等, 2020)。永兴岛土壤中微塑料丰度显著高于东岛($P=0.035$)。永兴岛常住人口有1000余人,而东岛无人居住。人为活动产生的塑料垃圾在自然条件下风化或被生物分解为微塑料是造成永兴岛土壤中含量相对较高的一个原因,而大气沉降可能是东岛土壤中微塑料的重要来源。

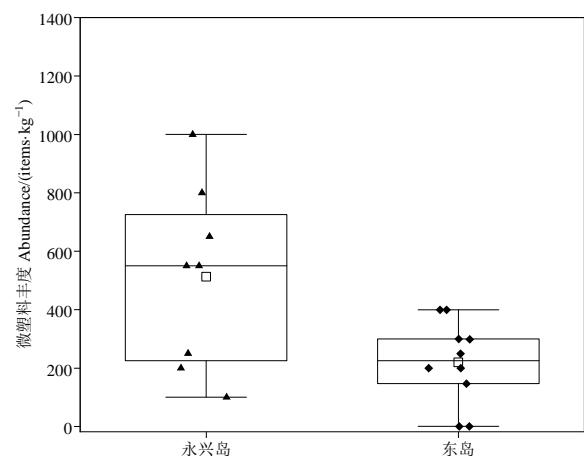


图2 永兴岛和东岛土壤中微塑料丰度
Figure 2 Microplastics abundance in soils
from Yongxing Island and East Island

永兴岛和东岛土壤中微塑料的尺寸分布大致相似(图 3a),都以 0.2—0.5 mm (31.7%和 40.9%) 为主,其次为 0.5—2 mm (25.6%和 18.2%) 以及 0.1—0.2 mm (22.0%和 18.2%),永兴岛和东岛土壤中尺寸小于 0.5 mm 的微塑料占比均较高,分别为 68.3%和 72.7%。有研究表明,尺寸小于 1 mm 的微塑料能被蚯蚓摄食进入肠道内,尺寸越小,对蚯蚓产生的毒害作用越大 (Rodriguez-Seijo et al., 2017)。小于 0.05 mm 的微塑料可以进入跳虫体内,更小尺寸微塑料进入跳虫体内后可以阻碍跳虫运动 (Kim et al., 2019),因此永兴岛和东岛土壤中高占比的小尺寸微塑料可能会对土壤生物的生长生存产生一定的影响。永兴岛和东岛土壤中检出了纤维状、碎片状和薄膜状微塑料(图 3b),所占比例分别为 78.0%和 77.3%,19.5%和 18.2%,2.4%和 4.5%。球状微塑料在永兴岛和东岛土壤中均未检出,而球状微塑料常作为原料被添加在个人护理产品的生产中,因此球状微塑料常与工业生产排放有关 (Wu et al., 2017; Zuo et al., 2020),表明永兴岛和东岛土壤中微塑料并非来自工业源的直接排放。永兴岛土壤中微塑料颜色以透明 (68.3%) 为主(图 3c),其次依次为黄色 (12.2%)、蓝色 (9.8%)、黑色 (7.3%)、红色 (2.4%)。东岛土壤中微塑料颜色也以透明 (58.8%) 为主,其次为黑色 (25.0%),蓝色 (9.1%) 和红色 (9.1%)。与永兴岛土壤相比,东岛土壤中透明微塑料略有减少,且没有黄色微塑料检出。在人为污染源的附近,微塑料颜色更为丰富多样,但永兴岛和东岛上人为活动相对有限,且有颜色微塑料在紫外光照、风化和生物等作用会逐渐褪去,变成透明或白色 (Vidyasakar et al., 2018),这可能是永兴岛和东岛土壤中微塑料以透明为主的原因。

永兴岛土壤中微塑料的聚合物组成为(图 3d):聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET, 32.9%)、聚丙烯 (PP,

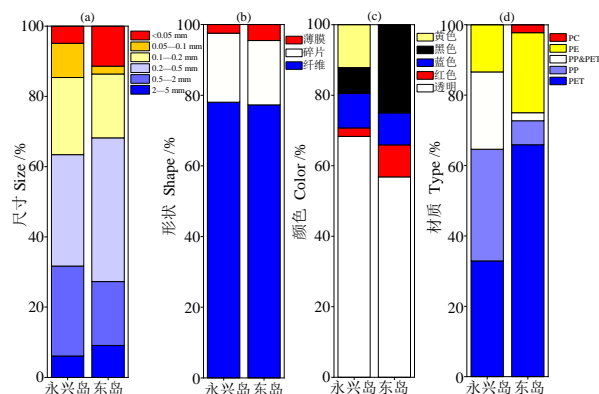


图 3 永兴岛和东岛土壤中微塑料特征

Figure 3 Characteristics of microplastics in soils from Yongxing Island and East Island

31.7%)、聚乙烯-聚丙烯聚合物 (PP & PE, 22.0%) 和聚乙烯 (PE, 13.4%);东岛土壤中微塑料的聚合物类型为 PET (65.9%)、PE (22.7%)、PP (6.8%)、PP & PE (2.3%) 和 PC (2.3%)。微塑料的颜色与聚合物组成之间没有显著相关性。永兴岛和东岛土壤中微塑料聚合物组成都以 PET 为主,其次为 PP 和 PE。PET 的熔点在 255 °C 左右,具有优秀的阻抗性和耐腐蚀性,使其可以在土壤中更稳定存在。PP 与 PE 被大量生产,广泛用于包装、纺织品和渔具 (Geyer et al., 2017; Cai et al., 2018),且 PP 和 PE 属于低密度微塑料,可通过粉尘扩散到大气中 (Liu et al., 2019; 刘鑫蓓等, 2021),因此迁移和扩散范围相对更广。

2.2 永兴岛和东岛土壤中 PBDEs 分布特征

BDE 28、47、66、99、100、196、197、202、203、207、208 和 209 等 12 种 PBDEs 单体在永兴岛和东岛所有土壤样品中均被检出,BDE 154 在永兴岛和东岛土壤样品中均未检出,BDE 153、183 和 206 仅在永兴岛土壤中检出,其检出率分别为 50%、12.5%和 100%。在永兴岛和东岛土壤样品中 PBDEs 的质量分数变化范围为 5.36—417 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 1.64—3.02 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 (75.4±50.1) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 (2.12±0.15) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1)。永兴岛不同站点土壤中 PBDEs 分布呈现一定的空间差异性。靠近生活区 (Y1、Y2 和 Y6) 的 PBDEs 质量分数明显高于天然林 (Y7 和 Y8),生活区人为活动频繁,且附近有新建房屋,建筑材料、油漆及机械燃料等可能会增加土壤中 PBDEs 污染。永兴岛土壤中 PBDEs 质量分数显著高于东岛 ($P<0.001$),永兴岛作为三沙市市政府所在地,有相对完善的生产和生活配套设施,且岛上的常住人口多于东岛。永兴岛 PBDEs 污染可能源于岛上的生产生活释放到环境中,比如船舶的防污防腐涂料、港口以及居民的生活污水等。与永兴岛相比,东岛可以被认为是受人为活动干扰较少的岛屿。土壤中 PBDEs 质量分数与人口密度呈显著正相关关系 (Li et al., 2016),进一步证实了我们的研究结果。

永兴岛和东岛土壤中 PBDEs 同系物组成都以 BDE 209 为主(图 4),所占比例分别为 78.3%和 62.4%,BDE 209 是商用十溴联苯醚的主要单体,也是目前全球使用量最大的 PBDEs。永兴岛土壤中 PBDEs 组成区分明显,主要以高溴代 PBDEs 为主,五溴和八溴 PBDEs 占比极少。有研究表明,BDE209 在紫外线光照条件下会脱溴降解为低溴代 PBDEs,如 BDE 28、47、99、100 和 153 等 (Soderstrom et al., 2004),永兴岛土壤中检出的少量低溴 PBDEs 极有可能来自高溴代 PBDEs 的降解。与永兴岛相比,东岛土壤样品中低溴代占比普遍高于永兴岛。这可能与东岛上不可忽略的水鸟活动有关,以捕食

表1 永兴岛和东岛土壤中卤代阻燃剂质量分数
Table 1 Concentrations of HFRs in soils from Yongxing Island and East Island

化合物名称 Compound	永兴岛 Yongxing Island		东岛 East Island	
	质量分数范围 Range	均值±标准误差 Mean±SE	质量分数范围 Range	均值±标准误差 Mean±SE
BDE 28	0.03–0.22	0.13±0.02	< IDL–0.07	0.03±0.01
BDE 47	0.06–0.38	0.20±0.04	0.07–0.26	0.15±0.02
BDE 66	0.13–0.54	0.35±0.05	< IDL–0.25	0.11±0.03
BDE 99	0.11–0.37	0.21±0.03	0.02–0.16	0.08±0.02
BDE 100	0.06–0.74	0.31±0.08	< IDL–0.15	0.06±0.02
BDE 153	< IDL–0.39	0.13±0.05	< IDL	< IDL
BDE 154	< IDL	< IDL	< IDL	< IDL
BDE 183	< IDL–0.26	0.05±0.03	< IDL	< IDL
BDE 196	0.13–0.37	0.20±0.03	nd–0.12	0.05±0.02
BDE 197	0.11–0.37	0.19±0.04	0.09–0.11	0.10±0.002
BDE 202	0.09–0.17	0.12±0.01	nd–0.10	0.09±0.01
BDE 203	0.12–0.48	0.22±0.05	nd–0.13	0.09±0.02
BDE 206	0.12–3.91	0.84±0.46	< IDL	< IDL
BDE 207	0.19–4.59	1.14±0.55	< IDL–0.11	0.02±0.01
BDE 208	0.14–2.37	0.62±0.28	0.05–0.10	0.06±0.01
BDE 209	3.13–404	70.7±48.7	1.09–1.70	1.29±0.06
ΣPBDEs	5.36–417	75.4±50.1	1.64–3.02	2.12±0.15
BTBPE	nd–0.09	0.02±0.01	nd	nd
DBDPE	0.71–15.6	4.05±1.80	0.18–0.36	0.26±0.02
syn-DP	0.02–0.06	0.04±0.01	0.02–0.04	0.03±0.001
anti-DP	0.04–0.08	0.06±0.01	0.03–0.07	0.04±0.003
ΣDP	0.06–0.14	0.10±0.01	0.05–0.10	0.07±0.01

<IDL: 小于检出限; nd: 未检出

<IDL: Less than instrument detection limit; nd: not detected

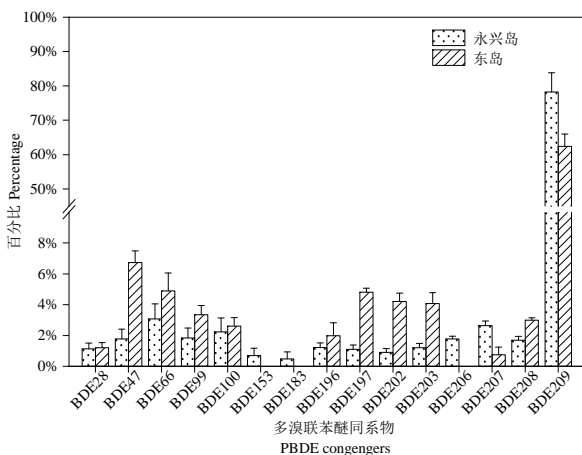


图4 永兴岛和东岛土壤中PBDEs同系物组成

Figure 4 PBDEs congener profiles in soils from Yongxing Island and East Island

鱼类为生的水鸟肌肉中检出的PBDEs主要以五溴和八溴为主(Luo et al., 2009),在北美环嘴海鸥的血浆和粪便中大量检出BDE 47、99和209(Desjardins et al., 2019)。东岛上栖息的大量鸟类排出的粪便在土壤表层堆积,从而影响东岛土壤中PBDEs的组成。

2.3 永兴岛和东岛土壤中BTBPE和DBDPE的分布特征

BTBPE作为商用八溴联苯醚的替代品,主要用于热塑性塑料、热固性树脂、聚碳酸酯和涂料中

(Covaci et al., 2011)。BTBPE仅在永兴岛Y2和Y8两个站点土壤中检出,其质量分数分别为0.089 ng·g⁻¹和0.085 ng·g⁻¹(表1)。东岛10个站点土壤中都没检出BTBPE。DBDPE作为十溴联苯醚的替代品,是目前使用量最大的新型溴系阻燃剂,被广泛添加于高抗冲聚苯乙烯、聚丙烯和纺织品中起阻燃性能(Kierkegaard et al., 2004)。DBDPE在永兴岛和东岛土壤中均有检出,其质量分数分别为0.71—15.6、0.18—0.36 ng·g⁻¹。永兴岛土壤中DBDPE显著高于东岛($P<0.001$),这与土壤中PBDEs的结果相似。土壤中DBDPE质量分数与BDE 209质量分数呈显著正相关性($r^2=0.93$, $P<0.001$),表明岛屿土壤中DBDPE与BDE 209存在相似的污染源或环境行为,在珠江三角洲和长江三角洲土壤中也发现DBDPE质量分数与BDE 209质量分数有显著的正相关关系(Chen et al., 2013; Zhu et al., 2013)。

2.4 永兴岛和东岛土壤中DP的分布特征

顺式(syn-)和反式(anti-)DP在永兴岛和东岛土壤中都被检测出。syn-DP、anti-DP、ΣDP在永兴岛土壤中的质量分数范围分别为0.02—0.04、0.03—0.07、0.05—0.10 ng·g⁻¹(表1)。syn-DP、anti-DP和ΣDP在东岛土壤中的质量分数范围分别为0.024—0.055、0.035—0.084和0.059—0.136 ng·g⁻¹。永兴岛土壤中DP质量分数显著高于东岛($P=0.037$),这与土壤中PBDEs和DBDPE的结果

相似。土壤中 DP 质量分数与 PBDEs ($r^2=0.62$, $P=0.006$) 和 DBDPE ($r^2=0.58$, $P=0.012$) 质量分数呈显著正相关关系, 这表明岛屿土壤中这三类卤代阻燃剂有相似的污染来源或环境行为。

anti-DP 与 Σ DP 的比值 (f_{anti}) 常被用来反映 DP 的组成特征, 其计算方法为 *anti*-DP 除以 *syn*-DP 和 *anti*-DP 的质量分数之和。永兴岛和东岛土壤中 f_{anti} 的变化范围为 0.59—0.71 和 0.56—0.67, 平均值分别为 0.62 ± 0.01 和 0.61 ± 0.01 (图 5)。中国和北美工业品中 f_{anti} 的变化范围为 0.65—0.79 和 0.65—0.80 (Hoh et al., 2006; Tomy et al., 2007; Wang et al., 2010)。在本研究中, 2 个岛屿土壤样品中 f_{anti} 的平均值都低于工业品, 表明土壤样品中 DP 发生了选择性的环境行为。大气传输过程中 *anti*-DP 更易发生光解, *syn*-DP 比 *anti*-DP 稳定, 且 *syn*-DP 的辛醇-大气分配系数相对较低, 更易与大气颗粒相结合 (Fang et al., 2014)。在 DP 经大气传输到海岛的过程中, 其组成发生了变化, 从而导致 2 个岛屿土壤中选择性地赋存了 *syn*-DP。

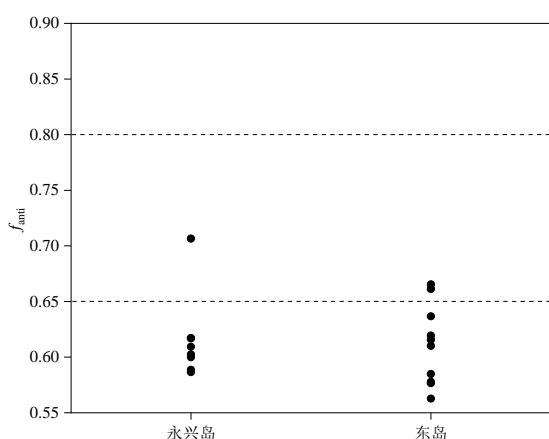


图 5 永兴岛和东岛土壤中 f_{anti} 值

Figure 5 f_{anti} values in soils from Yongxing Island and East Island

3 结论及展望

(1) 微塑料在永兴岛和东岛土壤中检出, 都以小于 0.5 mm, 纤维状、透明微塑料为主, 其材质以 PET 为主。

(2) PBDEs、DBDPE 和 DP 等卤系阻燃剂都在永兴岛和东岛土壤中检测出, 且 2 个岛屿土壤中 PBDEs 质量分数都显著高于其它 3 种 HFRs。BDE 209 是土壤中最主要的 PBDEs 单体, 而 2 个岛屿土壤中选择性地富集 *syn*-DP。

(3) 永兴岛土壤中微塑料丰度、PBDEs、DBDPE 和 DP 质量分数都显著高于东岛, 这可能与永兴岛上的人类活动有关。后续将对永兴岛和东岛土壤中

微塑料和 HFRs 进行长期监测, 从而了解两个岛屿中土壤微塑料和 HFRs 的动态变化规律及潜在联系, 并评估其对岛屿土壤生物体的潜在影响。

参考文献:

- CAI M G, HE H X, LIU M Y, et al., 2018. Lost but can't be neglected: Huge quantities of small microplastics hide in the South China Sea [J]. *Science of the Total Environment*, 633: 1206-1216.
- CHEN S J, FENG A H, HE M J, et al., 2013. Current levels and composition profiles of PBDEs and alternative flame retardants in surface sediments from the Pearl River Delta, Southern China: Comparison with historical data [J]. *Science of the Total Environment*, 444: 205-211.
- COVACI A, HARRAD S, ABDALLAH M A E, et al., 2011. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour [J]. *Environment International*, 37(2): 532-556.
- DESJARDINS C F, MAZEROLLE M J, VERREAULT J, 2019. Is the urban-adapted ring-billed gull a biovector for flame retardants? [J]. *Environmental Pollution*, 244: 109-117.
- EZECHÍÁŠ M, COVINO S, CAJTHAML T, 2014. Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 110: 153-167.
- FANG M L, KIM J C, CHANG Y S, 2014. Investigating dechlorane plus (DP) distribution and isomer specific adsorption behavior in size fractionated marine sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 481: 114-120.
- GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L, 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made [J]. *Science Advances*, DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
- HOH E, ZHU L Y, HITES R A, 2006. Dechlorane plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(4): 1184-1189.
- KIERKEGAARD A, BJORKLUND J, FRIDEN U, 2004. Identification of the flame retardant decabromodiphenyl ethane in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(12): 3247-3253.
- KIM S W, AN Y J, 2019. Soil microplastics inhibit the movement of springtail species [J]. *Environment International*, 126: 699-706.
- LI C J, ZHU L X, WANG X H, et al., 2022. Cross-oceanic distribution and origin of microplastics in the subsurface water of the South China Sea and Eastern Indian Ocean [J]. *Science of the Total Environment*, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150243.
- LI W L, MA W L, JIA H L, et al., 2016. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soils across five asian countries: Levels, spatial distribution, and source contribution [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(23): 12779-12788.
- LIU C G, LI J, ZHANG Y L, et al., 2019. Widespread distribution of PET and PC microplastics in dust in urban China and their estimated human exposure [J]. *Environment International*, 128: 116-124.
- LUO X J, ZHANG X L, LIU J, et al., 2009. Persistent halogenated compounds in waterbirds from an e-waste recycling region in South China [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(2): 306-311.
- MACHADO A A D, KLOAS W, ZARFL C, et al., 2018. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems [J]. *Global Change Biology*, 24(4): 1405-1416.
- MAI B X, CHEN S J, LUO X J, et al., 2005. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(10): 3521-3527.
- NIZZETTO L, FUTTER M, LANGAAS S, 2016. Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin? [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(20): 10777-10779.
- RODRIGUEZ-SEIJO A, LOURENCO J, ROCHA-SANTOS T A P, et al., 2017. Histopathological and molecular effects of microplastics in *Eisenia andrei* Bouche [J]. *Environmental Pollution*, 220(Part A): 495-503.
- SODERSTROM G, SELLSTROM U, DE WIT C A, et al., 2004. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) [J]. *Environmental Science & Technology*, 38: 127-132.
- SUN Y X, HAO Q, XU X R, et al., 2013. Distribution and human exposure assessment of non-PBDE halogenated flame retardants in fish species from Yongxing Island, South China Sea [J]. *Environmental Chemistry*, 32(8): 1435-1440.
- THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al., 2004. Lost at sea:

- Where is all the plastic? [J]. Science, DOI: 10.1126/science.1094559.
- TOMY G T, PLESKACH K, ISMAIL N, et al., 2007. Isomers of dechlorane plus in Lake Winnipeg and Lake Ontario food webs [J]. Environmental Science & Technology, 41(7): 2249-2254.
- VIDYASAKAR A, NEELAVANNAN K, KRISHNAKUMAR S, et al., 2018. Macrodebris and microplastic distribution in the beaches of Rameswaram Coral Island, Gulf of Mannar, Southeast coast of India: A first report [J]. Marine Pollution Bulletin, 137: 610-616.
- WANG D G, YANG M, QI H, et al., 2010. An asia-specific source of dechlorane plus: Concentration, isomer profiles, and other related compounds [J]. Environmental Science & Technology, 44(17): 6608-6613.
- WU W M, YANG J, CRIDDLE C S, 2017. Microplastics pollution and reduction strategies [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, DOI: 10.1007/s11783-017-0897-7.
- ZHU B Q, LAM J C W, YANG S Y, et al., 2013. Conventional and emerging halogenated flame retardants (HFRs) in sediment of Yangtze River Delta (YRD) region, East China [J]. Chemosphere, 93(3): 555-560.
- ZHU B Q, LAI N L S, WAI T C, et al., 2014. Changes of accumulation profiles from PBDEs to brominated and chlorinated alternatives in marine mammals from the South China Sea [J]. Environment International, 66: 65-70.
- ZHU C Y, LI D N, SUN Y X, et al., 2019. Plastic debris in marine birds from an island located in the South China Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110566.
- ZUO L Z, SUN Y X, LI H X, et al., 2020. Microplastics in mangrove sediments of the Pearl River Estuary, South China: Correlation with halogenated flame retardants' levels [J]. Science of the Total Environment, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138344.
- 方周, 谭飞, 杨红强, 等, 2021. 西沙海域甘泉岛和全富岛海滩上的塑料垃圾与微塑料分布特征[J]. 热带海洋学报, 40(5): 123-133.
- FANG Z, TAN F, YANG H Q, et al., 2021. Distribution characteristics of plastic debris and microplastics on the beaches of Ganquan Island and Quanfu Island in Xisha Sea [J]. Journal of Tropical Oceanography, 40(5): 123-133.
- 刘鑫蓓, 董旭晟, 解志红, 等, 2021. 土壤中微塑料的生态效应与生物降解[J]. 土壤学报, DOI:10.11766/trxb202102240040.
- LIU X B, DONG X S, XIE Z H, et al., 2021. Ecological Effects and Biodegradation of Microplastics in Soils [J]. Acta Pedologica Sinica, DOI: 10.11766/trxb202102240040.
- 邵媛媛, 张帆, 梁庆霞, 2020. 陆地-海洋生态系统微塑料污染现状研究[J]. 生态环境学报, 29(10): 2118-2129.
- SHAO Y Y, ZHANG F, LIANG Q X, 2020. Research on microplastic pollution in terrestrial-marine ecosystems [J]. Ecology and Environmental Sciences, 29(10): 2118-2129.
- 汤庆峰, 李琴梅, 魏晓晓, 等, 2019. 环境样品中微塑料分析技术研究进展[J]. 分析测试学报, 38(8): 1009-1019.
- TANG Q F, LI Q M, WEI X X, et al., 2019. Progress on research of analysis techniques for microplastics in environmental samples [J]. Journal of Instrumental Analysis, 38(8): 1009-1019.
- 杨杰, 李连祯, 周倩, 等, 2021. 土壤环境中微塑料污染: 来源、过程及风险[J]. 土壤学报, 58(2): 281-298.
- YANG J, LI L Z, ZHOU Q, et al., 2021. Microplastics contamination of soil environment: Sources, processes and risks [J]. Acta Pedologica Sinica, 58(2): 281-298.

Distribution of Microplastics and Halogenated Flame Retardants in Soils from Yongxing Island and East Island, South China Sea

XIE Chenmin^{1,3}, LONG Chuyue^{1,3}, LI Daning¹, ZHU Chunyou², PENG Xianzhi², SUN Yuxin^{1*},
LUO Xiaojun², ZHANG Li¹, MAI Bixian²

1. Key Laboratory of Tropical Marine Bio-Resources and Ecology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, P. R. China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510220, P. R. China;

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

Abstract: Yongxing Island and Dongdao Island are important strategic islands in the South China Sea. Studying the distribution of microplastics and halogenated flame retardants (HFRs) in the soils of these islands can help to better understand the current ecological environment status of the soils in the South China Sea islands and provide an important scientific basis for assessing the ecological risk of microplastics and HFRs in soils of the islands. The distribution and compositions of microplastics and HFRs in soil samples from Yongxing and East Islands were studied and the differences of microplastics and HFRs between the two islands were discussed in this paper. The results showed that the average abundance of microplastics in soil samples from Yongxing and East Islands were (512±110) and (219±45) items·kg⁻¹, respectively. The microplastics detected in the soil from the two islands were largely smaller than 0.5 mm, fibrous and transparent, and the material was mainly polyethylene terephthalate. The mass concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), 1, 2-bis (2, 4, 6-tribromophenoxy) ethane (BTBPE), decabromodiphenyl ethane (DBDPE), and dechlorane plus (DP) in Yongxing Island were (75.4±50.1), (0.022±0.014), (4.05±1.80), and (0.098±0.011) ng·g⁻¹, respectively. The mass concentrations of PBDEs, BTBPE, DBDPE and DP in East Island were (2.12±0.15), nd (not detected), (0.26±0.016), and (0.070±0.005) ng·g⁻¹, respectively. The abundance of microplastics, the concentrations of PBDEs, DBDPE, and DP in Yongxing Island soils were significantly higher than those in East Island soils, probably due to human activities in Yongxing Island. The concentrations of PBDEs, DBDPE, and DP in soils were significantly correlated with each other, indicating that these three types of halogenated flame retardants may have similar sources or environmental behaviors. BDE 209 was the most dominant PBDEs monomer in the soils from the two islands, and the *f*_{anti} values in the soils from the two islands were lower than those of industrial products, indicating that the soils from two islands selectively accumulated *syn*-DP.

Keywords: island; soil; microplastics; halogenated flame retardants; distribution