

多溴联苯醚在环境中迁移转化的研究进展

张娴^{1*}, 高亚杰^{1,2}, 颜昌宙¹

1. 中国科学院城市环境研究所/城市环境与健康重点实验室, 福建 厦门 361021; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 多溴联苯醚(Polybrominated Diphenyl Ethers, PBDEs)是全球广泛使用的一种添加型溴代阻燃剂, 具有高亲脂性、难降解性、生物累积性和高毒性。全面了解 PBDEs 在环境的迁移转化规律是对其进行科学的风险评价的基础。归纳和分析了近几年国内外学者有关 PBDEs 在不同环境介质中的分布情况及其迁移转化的研究动态, 并重点讨论了光解和生物降解的机理、产物和影响因素。结果表明, 大气中以气态的低溴代联苯醚为主, 具有较强的长距离迁移能力, 而 BDE-209 等高溴代联苯醚则主要吸附在气溶胶颗粒物上, 迁移能力有限; PBDEs 在水中的浓度较低, 主要在沉积物和生物体的脂肪中累积, 并通过食物链的放大作用使处于食物链顶端的生物受到毒害。光解和生物降解是 PBDEs 在环境中转化的主要途径, 在空气中和浅层水中以光解为主, 而在深层水和沉积物中生物降解占主导。文章最后指出了今后的主要研究方向。

关键词: 多溴联苯醚; 迁移; 转化; 光解; 生物降解

中图分类号: X132

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0761-10

多溴联苯醚 (Polybrominated Diphenyl Ethers, PBDEs) 是溴系阻燃剂类化合物, 由于其阻燃效果好, 热稳定性高, 用量少, 对材料的性能影响小且价格便宜, 所以常作为阻燃添加剂加入到树脂、聚苯乙烯和聚氨酯泡沫等高分子合成材料中, 在塑料制品、纺织品、电路板以及建筑材料等领域都有广泛的应用^[1]。PBDEs 与物质不是通过化学键结合的, 故特别容易在产品的生产、使用以及废物处理的过程中释放出来, 污染环境, 危害人体健康。目前 PBDEs 几乎无处不在, 即使在遥远的北极熊体内也已检测出含有 PBDEs^[2]。

商品 PBDEs 有 3 种, 分别为: DecaBDE (98% 10-BDE 和 2% 9-BDEs)、OctaBDE (10% 6-BDEs、40% 7-BDEs、30% 8-BDEs 和 20% 4,9-BDEs) 和 PentaBDE (40% 4-BDEs、45% 5-BDEs 和 6% 6-BDEs)^[3]。PentaBDE 和 OctaBDE 已在欧洲和北美禁止使用^[4], 而 DecaBDE 还在继续使用, 原因是 2004 年欧盟专家委员会对其历时 10 年的科学风险评估做出的最终结论是: 它对环境 and 人体健康无害^[5]。但是随着研究的不断深入, DecaBDE 的安全性受到越来越多的质疑。加拿大、瑞士和美国已经开始对其生产和使用进行限制^[6]。

物质的环境行为决定了它的安全性, 只有深入了解其在环境中的归宿才能做出科学的风险评估。本文介绍了 PBDEs 的性质、污染源和分布情况, 并归纳和分析了近几年国内外学者有关 PBDEs 在不同环境介质中迁移转化的研究动态, 重点讨论了光解和生物降解的机理、产物和影响因素等, 并对

今后的研究方向提出了几点建议。

1 PBDEs 的物理化学性质

PBDEs 的化学通式为 $C_{12}H_{(0-9)}Br_{(1-10)}O$, 共有 209 个同系物, 其化学结构 (见图 1) 与多氯联苯和多溴联苯相似, 性质也很接近。PBDEs 在室温下具有蒸汽压低和亲脂性强的特点, 沸点为 310~425 °C, 难溶于水, 易溶于有机溶剂。PBDEs 非常稳定, 很难通过物理、化学或生物方法降解, 能在土壤或沉积物等环境介质中长期存在。PBDEs 还是生物可利用的, 能被生物吸收并通过食物链传递到达人体内, 并在体内富集到很高的浓度。PBDEs 还具有高毒性、致突变性和致癌性, 能影响神经系统和生殖发育系统, 并干扰甲状腺激素的分泌, 对人类健康造成极大的危害。不同 PBDEs 的同系物毒性差别很大, 商业产品中 PentaBDE 毒性最大, 很低剂量就可以引起毒性, 而 DecaBDE 毒性较弱, 很大剂量才能表现出毒性^[8]。由 PBDEs 的高亲脂性、持久性、生物累积性和高毒性所带来的环境问题已经成为国内外研究的焦点。

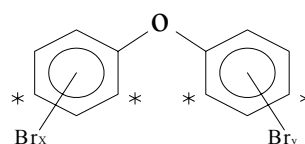


图 1 多溴联苯醚的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of polybrominated diphenyl ethers

* 表示经常发生取代的活跃部位^[7]

基金项目: 中科院知识创新重点方向项目 (KZCX2-YW-422)

作者简介: 张娴 (1975 年生), 女, 副研究员, 主要从事环境有机污染物检测和生态毒理方面的研究。E-mail: xzhang@iue.ac.cn

收稿日期: 2009-01-20

2 PBDEs的来源及分布情况

2.1 PBDEs的来源

含有PBDEs的产品在生产、使用以及废物处置阶段都会不同程度的释放出PBDEs,污染环境。PBDEs污染源主要是生产和使用PBDEs作阻燃剂的工厂,如阻燃聚合产品制造厂、塑料制品厂等^[9]。废旧电子电气设备拆卸及最终处理过程中产生的PBDEs,以及含PBDEs的电器在使用过程中因温度上升而释出的PBDEs也是重要来源^[8-9]。其它可能的污染源还有医院、垃圾焚烧、电器的循环利用、垃圾填埋、污水处理厂以及意外的火灾等^[8]。

2.2 PBDEs的分布

PBDEs在不同环境介质中的浓度分布都呈现出相同的趋势:浓度随着距离城市和工业区距离的增加而降低,这说明PBDEs的污染源与人类活动密切相关^[7]。在空气、水体、土壤、沉积物、生物和人体内中都检测到了PBDEs的存在,但分布情况却各有特点。由于随着溴原子取代数目的增多,PBDEs越难挥发,水溶性不断降低,脂溶性不断增强,所以在大气、水体和生物体内中主要存在如BDE-47、-99等低溴代联苯醚^[10-11]。而在绝大多数地区的土壤和沉积物中,BDE-209才是主导物质^[25-26, 28-32, 36]。

2.2.1 空气中的PBDEs

室温下,PBDEs的蒸汽压较低(特别是低溴代联苯醚),非常容易挥发到空气中造成污染,所以低溴代联苯醚大部分以气态形式存在于空气中,有随空气发生长距离迁移的巨大潜力。世界不同地区的大气中PBDEs同系物的图谱是不同的,但是几乎都存在BDE-47、-99、-100、-153和-154等低溴代联苯醚;而高溴代联苯醚(主要是BDE-209)在空气中主要通过吸附在气溶胶颗粒物上而存在,以气态形式存在的量非常少^[12-15]。Shoeib等^[16]研究发现溴取代数目等于或低于4的BDEs主要以蒸汽形式存在于空气中,而溴取代数目高于4的BDEs则大多与颗粒物相联系。通常情况下,在远离点源污染的室外空气中PBDEs的浓度大致都处于较低的 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的范围,以易挥发的低溴代联苯醚(如BDE-47和-99)占主导^[10, 16-20]。而在气溶胶颗粒物上和靠近点源污染的空气中PBDEs的浓度较高,以较难挥发的高溴代联苯醚为主,BDE-209在其中所占的比例很大^[10, 17, 20]。Bohlin等^[15]检测了墨西哥城区空气中的PBDEs,发现所有样品均含有BDE-28、-47、-49、-99、-100、-153和-154,浓度范围是 $0.68\sim 620\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,其中BDE-47和-99为主导物质,分别占总浓度的47%和27%。Wilford等^[19]于2002—2003年,在加拿大渥太华对室内粉尘随机抽取

了68个样品,检测发现所有样品均含有PBDEs,且BDE-209的平均浓度占总浓度的42%。

一般情况下,室内空气中的PBDEs浓度普遍比室外高出一至二个数量级。Wilford等^[19]比较了墨西哥城区、瑞典的哥特堡和英国兰卡斯特室内和室外空气中PBDEs的浓度,发现室内污染物浓度明显高于室外。Harrad等^[21]检测了英国伯明翰31户人家、33间办公室、25辆轿车以及3个公共室内环境的空气中PBDEs的浓度,并与之前检测的室外空气中PBDEs的浓度进行比较,得出与Wilford相同的结论。而Shoeib等^[16]检测到的室内外空气浓度中间值的比值是15,表明了室内空气浓度远高于室外。这说明人类使用的含有PBDEs作阻燃剂物品所释放出的气体是室内空气中PBDEs污染的主要来源。

另外,夏天检测到的空气中PBDEs浓度普遍高于冬天,这说明温度是影响空气中PBDEs浓度的因素。原因可能是一方面,高温使得更多的PBDEs挥发到空气中;另一方面,高温改变了土壤的条件,影响了吸附/解吸作用,使得原来吸附在土壤中的PBDEs又解吸回到空气中^[22]。

2.2.2 水中的PBDEs

PBDEs属于疏水物质,在水中的溶解度很低,其溶解度会随着溴原子取代数目的增加而降低。水体中PBDEs的浓度一般低于 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,以BDE-47和-99等溶解度相对较高的低溴代联苯醚占主导^[23]。Oros等^[24]调查了旧金山河口区水、颗粒物和沉积物中PBDEs的含量与分布情况,水中主要含有BDE-47、-99和-209,浓度范围在 $3\sim 513\text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$,浓度最大值出现在高度城市化的南部海域($103\sim 513\text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$),浓度最小值则是在城市化程度很低的北部海域($3\sim 43\text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$),其中BDE-209主要通过吸附在悬浮颗粒上而存在。

2.2.3 沉积物中的PBDEs

沉积物是亲脂性有机污染物的蓄积库,高亲脂性的PBDEs,特别是高溴代BDEs极易在沉积物中累积并长期存在。沉积物中PBDEs的分布带有明显的地区差异(见表1)。在主要消耗DecaBDE的地区的沉积物中,BDE-209是主导物质,一般占总浓度的70%以上,高的可达90%以上^[25-26, 28-30, 32, 34, 37]。而对于那些过去以使用PentaBDE为主的地区,BDE-183的浓度最高^[41]。沉积物中还经常检测到BDE-28、-47、-66、-99、-100、-153、和-154等低溴代联苯醚,它们主要是由BDE-209等高溴代联苯醚降解产生的。从表1中还可以看出中国和韩国等亚洲国家PBDEs的污染最严重,且消耗的DecaBDE的数量明显高于欧洲和北美地区,这表现在沉积物中BDE-209的浓度占绝对的优势。由于PBDEs在沉

表 1 世界不同地区沉积物中 PBDEs 的浓度

Table 1 Concentration of PBDEs in sediments in different district of the world

ng·g⁻¹, 干重

地区	n ^a	ΣPBDE ^c	BDE-209	参考文献
Pearl River Estuary, China	10	9.88-39.0	792-4,137	[25]
Yangtze River Delta, China	13	nd-0.55	0.16-94.6	[26]
Hong Kong, China	14	0.96-58.5	nd-2.92	[27]
Great Lakes, USA	9	0.5-6.33	4-242	[28-30]
San Francisco Bay, USA	5	nd-212		[24]
Busan Bay, Korea	20	0.38-5.86	14.4-2,253	[31]
Ulsan Bay, Korea	20	0.12-6.87	3.42-286	[31]
Jinhae Bay, Korea	20	0.03-6.02	2.0-145	[31]
the Netherland	5	0.6-17.6	4-510	[32]
Cinca River, Spain	8	0.3-34.1	2.1-39.9	[33]
Sundarban mangrove wetland, India	12	0.08-29.03		[34]
Coastal marine sediments, Kuwait	7	80-3,800		[35]
Sediment, Australia	24	0.30-12.58	0.29-35.6	[36]
river and coastal sediments, Portugal	40	0.5-21	nd	[37]

ΣPBDE^c表示除去 BDE-209 以外的 PBDEs 的总浓度；n^a 表示沉积物样品中检测到的 PBDEs 同系物的种类；nd 表示没有检测到。

积物中较难降解，且降解速度比较缓慢^[23]，所以沉积物中PBDEs同系物的组成相对比较稳定，其柱状样品较好的记录了过去各个时期的污染情况，为科学研究提供了重要的资料^[9]。

2.2.4 生物体和人体内的PBDEs

2.2.4.1 生物体

水生生物能够通过食物链，或者直接从水和沉积物中吸收并富集可生物累积的污染物，所以它们是环境污染最好的指示物^[12]。生物体内PBDEs的含量会随着采样点和样品的不同而变化，但浓度一般都处于ng·g⁻¹—μg·g⁻¹脂肪范围内^[9]。比较欧洲、北美和东亚不同生物体内所含的PBDEs，发现含量变化很大，但是同系物组成却基本相同，水生生物体内主要含有BDE-47、-99、-100、-153和-154等四至五溴代的联苯醚；而陆生生物似乎比水生生物能接触到更多的高溴代联苯醚，所以除了含有BDE-153、-99外，体内BDE-183等高溴代联苯醚的浓度也较高^[12-14, 25]。

生物体内PBDEs含量和同系物组成随时间变化的趋势可以反映当地所消耗的商品PBDEs量的变化。Kajiwara等^[38]报道了自1972年到1998年间日本太平洋海域海狮体内的PBDEs的变化：高溴代联苯醚同系物所占的比重越来越高，而低溴代联苯醚所占的比重则不断减少，这正好与1972以来日本高溴代联苯醚的使用量不断增加相符。

一般情况下，生物体内PBDEs的浓度会随营养级水平的提高而增大。Mariussen等^[39]发现挪威的肉食性动物猓猓体内PBDEs的浓度比驼鹿等草食性动物体内的浓度高出一个数量级，且草食性动物体内主要含有BDE-47和-99，而猓猓体内BDE-153的浓度明显高于BDE-47和-99，作者估计这是因为

BDE-153的生物放大因子较高所致。他们用浓度的中间值粗略估计了BDE-47、-99和-153的生物放大因子分别为2.8、0.7和65。这说明食物链的生物放大作用也是影响生物体内PBDEs的浓度的重要因素。有关食物链的生物放大作用的研究不是很多，不同学者测得的营养级放大系数（Trophic magnification factors, TMFs）也不相同：中国渤海海湾、中国南部淡水湖以及加拿大北极区的食物链中测得的PBDEs的TMFs分别是1.6~7.2、0.26~4.47和0.8~1.6^[40-42]。Wu等^[41]试着解释了其所得到的PBDEs的TMFs的值不同于在渤海和加拿大北极区测得的原因，他们主要从生物体内PBDEs浓度水平的不同、环境条件的不同以及所涉及的食物链构成的不同3个方面进行解释：①采样点周围是电器废物回收厂，生物体内PBDEs的浓度高于其他两处，高浓度将引起生物酶催化的体内代谢加强，引起TMFs减小；②采样点处于亚热带地区，水温高于其他两处，高温将导致生物体代谢能力的增强，TMFs因此而减小；③由于他们所研究的食物链包含的生物对PBDEs的代谢能力可能高于其他两处的生物而引起TMFs的减小。另外，与相同溴代程度的PCBs相比，计算得出的PBDEs的TMFs值较低，这说明PBDEs的生物放大的能力低于PCBs^[41-42]。

2.2.4.2 人体

人体接触PBDEs的途径主要是：食入、吸入和皮肤吸收，详细信息见图2。

对于一般人群来说，食物摄入被认为是PBDEs进入人体内的最主要的途径。PBDEs的最高浓度出现在鱼和肉、油等脂肪含量高的食物以及一些动物的肝脏内^[43]。不同国家不同民族的饮食习惯不一样，故不同食物对人体的PBDEs的摄入的贡献也会

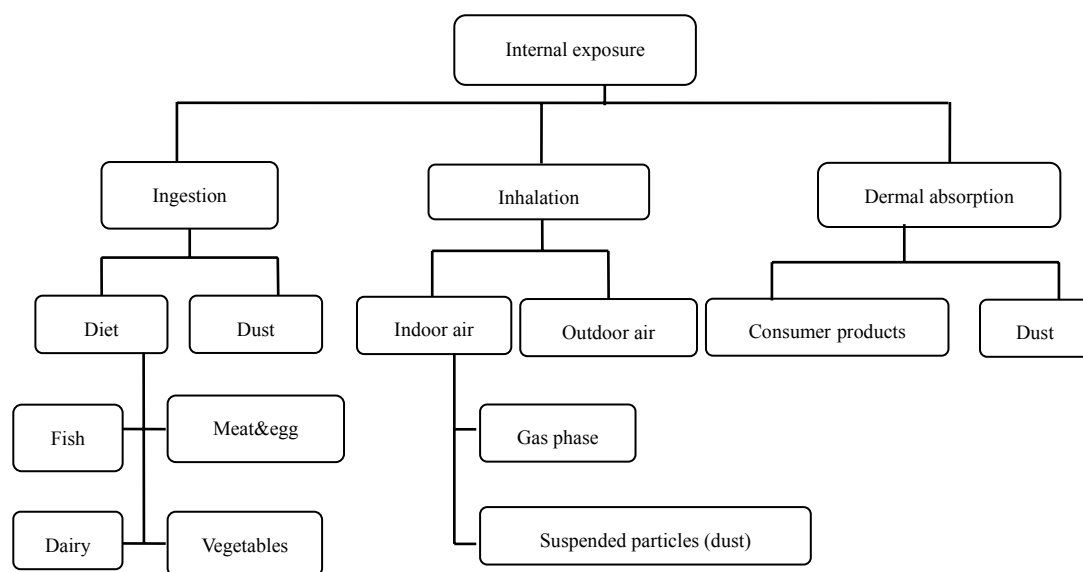
图2 人类暴露于PBDEs下的途径^[43]

Fig. 2 Overview of the human exposure pathways

随之发生变化。鱼是日本人的主要食物,故食用被污染的鱼是日本人摄入PBDEs的主要来源^[44]。在瑞士和芬兰也是相同的情况,当地居民通过吃鱼而摄入的PBDEs的量分别占总量的47%和55%^[45-46]。而在北美,肉和油脂才是主要的食物。Schecter^[47]发现禽肉和肉制品占美国人饮食摄入PBDEs总量的60%~70%,而通过鱼的摄入仅仅占10%~20%。中国人爱吃的蔬菜中也含有PBDEs, Ohta等^[44]的实验表明蔬菜叶会吸收空气中PBDEs,虽然蔬菜中PBDEs的浓度较低,但是通过蔬菜摄入到人体的PBDEs的量也不能忽视。

目前,越来越多的研究发现通过粉尘吸入PBDEs的途径也非常重要,特别是对于小孩来说。据美国EPA1997年的数据表明^[48],一个1~4岁的小孩平均每天吸入的粉尘量可达100~200 mg,是一个成人每天吸入量(50 mg)的2~4倍。而粉尘是低溴代联苯醚进入人体的重要来源,也是吸附在颗粒物上的BDE-209等高溴代联苯醚暴露于人体的主要方式。Jones-Otazo^[49]估计加拿大的小孩90%是通过吸入粉尘的方式摄入PBDEs,而通过食物摄入的PBDEs所占的比例很小。他们认为粉尘吸入是一般人群摄入PBDEs的主要途径,大概可以占总摄入量的40%~90%。

另外,通过呼吸作用从室内空气中吸入PBDEs的量也是一个不容忽视的问题,因为对于大多数人来说,大部分时间都是待在室内。特别是对于那些特殊的职业暴露人群,如电子拆卸厂、橡胶厂和垃圾焚烧厂的工人,由于长期暴露于含有较高浓度PBDEs的室内环境中,可以通过呼吸作用和皮肤吸

入等方式摄入大量的PBDEs,所以在这些职业人群的血清中测得的PBDEs的浓度通常比普通人群高出好几倍。另外,职业暴露人群体内检测到的主要同系物也与普通人群体内检测到的不同,职业人群体内通常含有BDE-183和BDE-209等高溴代联苯醚,而普通人群体内则以低溴代联苯醚BDE-47、-99、-100、-153、-154和-183为主,其中BDE-47含量最高^[22]。Qu等^[50]检测了广东某电子拆卸厂工人、居住在离拆卸厂50 km以内的居民以及没有PBDEs暴露源对照组3个不同群体的血清,发现电子拆卸厂工人血清中PBDEs的浓度远远高于其他两组,其中BDE-209是主导物质,最高浓度达到3 436 ng·g⁻¹脂肪,是全世界检测到的人体内BDE-209的最高浓度。此外,橡胶厂工人血清中也检测到PBDEs(橡胶厂使用DecaBDEs为阻燃剂),测得的BDE-209的浓度最高可达290 pmol·g⁻¹,比对照组高出十多倍,9至10溴代的联苯醚的浓度也比对照组高2.5~11倍^[51]。而在Kalantzi等^[52]对英国伦敦和兰开郡两地居民的母乳进行分析发现, PBDEs总量在0.3~69 ng·g⁻¹脂肪之间(平均值为6.6 ng·g⁻¹脂肪),其中BDE-47占总量的45%,平均浓度是3.0 ng·g⁻¹脂肪。

3 环境中PBDEs的迁移转化

3.1 PBDEs 的迁移

3.1.1 空气中 PBDEs 的迁移

PBDEs 的污染主要是由于人类活动造成的,但是在远离人口的遥远地区也检测到了它们的存在,这说明 PBDEs 具有长距离迁移的能力^[6]。这种能力对 PBDEs 在全球范围内的分布起着至关重要的作用。大气的干湿沉降和温度的变化是影响 PBDEs

在空气中长距离迁移的重要因素^[6]。低溴代联苯醚在温度较高地区容易挥发到空气中,并随着空气的流动向远方迁移,当遇到冷空气或者迁移到寒冷地区时,就凝结并通过干湿沉降进入各种水体。正是通过这样不断的挥发——凝结——再挥发——再凝结的“蚱蜢跳效应”,使其造成的污染遍及世界各地,甚至影响到两极地区。以 BDE-209 为代表的高溴代联苯醚是通过吸附在空气中的颗粒物上而随之发生长距离迁移^[53]。

3.1.2 水中 PBDEs 的迁移

一旦 PBDEs 进入水体后,水就变成促进 PBDEs 迁移的另一个重要动力。其中一部分 PBDEs 会因为温度的升高再次挥发到空气中造成污染,另一部分则随水或者水中悬浮颗粒物的流动迁移到远方,最终通过水和颗粒物的相互作用最终进入沉积物或土壤中长期存在,或者被水生动植物的吸收和富集,并最终通过食物链进入人体内^[54]。PBDEs 被动物吸收和富集后,会通过鸟和鱼等动物的移居而重新分布。虽然与物理运动(如大气运动和水流动)所带来的迁移量相比,通过动植物转移的 PBDEs 的量很小,但是这个过程由于和食物链相关而显得非常重要^[55]。

3.1.3 沉积物中 PBDEs 的迁移

沉积物/水界面体系中 PBDEs 的迁移能力受控于污染物与不同颗粒物之间的相互作用(特别是吸附/解吸作用)^[56]。沉积物中的有机质含量较高,且具有复杂的孔隙结构和大的比表面积,可以强烈吸附高亲脂性的 PBDEs。如果沉积物颗粒中的有机质与 PBDEs 形成有机复合物^[9],则 PBDEs 一旦被吸附后就很难解吸出来,沉积物在一定程度上起到了净化的作用。但是如果沉积物与 PBDEs 之间只是单纯的吸附,那么该过程就是可逆的,一旦沉积物/水界面体系的条件改变, PBDEs 就可能解吸出来重新释放到水中,造成二次污染。PBDEs 在沉积物中的吸附/解吸要受到沉积物颗粒的微观结构及有机质含量的影响。有机质含量高时,分配机制起主导作用,反之微观结构有较大影响^[56]。除此之外,吸附/解吸还要受到沉积物的颗粒物大小、有机质的类型以及温度的影响^[56]。有关这方面的研究还需要继续深入下去,使得人们可以通过控制吸附/解吸过程来避免二次污染。

3.2 PBDEs 的转化

研究证明,光解和生物降解是 PBDEs 在空气、水、土壤、沉积物和室内尘埃等环境介质中转化的两种途径^[57-81],哪种途径占主导与 PBDEs 所处的环境条件密切相关。存在于空气中的 PBDEs 由于能接收到充足的光照而能发生强烈的光解,生成低

溴代联苯醚或剧毒致癌物多溴二苯并二恶英(polybrominated dibenzo-p-dioxin, PBDDs)及多溴二苯并呋喃(polybrominated dibenzofuran, PBDFs)。故光解是空气中 PBDEs 转化的最主要方式。Raff 等^[82]研究发现光解对大气中的低溴代联苯醚的去除效率高达 90%。浅层水中的 PBDEs 不仅能接受到强烈的光照发生光解,还能受到有氧微生物的降解,因此两种方式同时存在。深层水环境和沉积物环境很相似,光照和氧气极其有限,故光解基本可以忽略,但这样的环境下却含有丰富的厌氧微生物种群,所以 PBDEs 主要进行厌氧生物降解产生低溴代联苯醚。厌氧生物降解一般比较缓慢,所以 PBDEs 可以在沉积物中长期存在。

3.2.1 PBDEs 的光解

PBDEs 的光解有两种方式:一种方式是:通过依次脱去溴原子产生低溴代联苯醚,这种方式是主要光解方式。该方式的特点是:(1)反应速率与溴取代位点数量成正比^[57-59, 61-62, 65-66];(2)沉积物中 PBDEs 的光解速率受控于沉积物的组分,不同组分对速率的影响不同^[64-65, 67];(3)一般情况下,如果两个苯环上都有溴取代,则优先在取代程度高的环上发生脱溴反应^[62]。光解的另一种方式是:分子内环化后脱去 HBr,产生剧毒的 PBDFs 和 PBDDs^[57-58, 61, 67-68]。图 3 给出了第二种光解可能的反应机理。有时只按照第一种方式光解,有时候则两种光解方式同时发生。

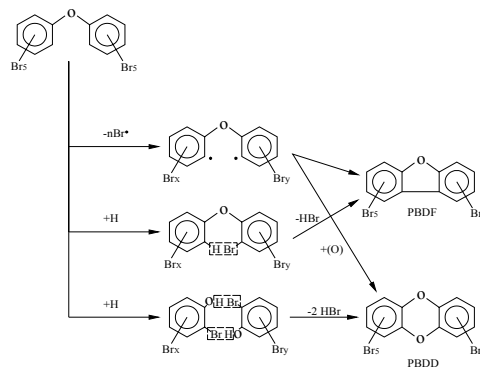


图 3 Deca-BDE 转化为 PBDF 和 PBDD 的可能的反应机理^[66]

Fig. 3 Possible reaction mechanism for the formation of PBDF and PBDD from Deca-BDE

一些研究表明,环境介质只影响 PBDEs 的光解速率而不影响光解的方式及其产物。如 Söderstrom 等^[57]比较了 BDE-209 在人造紫外光和太阳光的照射下,于不同介质上(甲苯、硅胶、沙、沉积物和土壤)的光降解行为,发现不同介质上光解产物基本相同,只是光解速率却有很大差异(沉积物和土壤中的光解速率最慢)。Sanchez-Prado 等^[67]研究了五种 penta-BDEs 的光解行为,得出与

Söderstrom 等^[57]相同的结论,说明不同溴代程度的 PBDEs 在不同环境介质中的光解方式都相同。Bezares-Cruz^[60]等进行的正己烷中 BDE-209 的光解实验也证实,随着光照时间的增加,产物含有的溴原子数越来越少,反应速率也越来越慢。此外溴取代数目的不同也只影响数率,而不影响光解方式和产物。对 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153 和 BDE-183 在正己烷中的光解进行研究也发现,溴代程度较高的联苯醚的降解速率明显快于溴代程度低的,这也说明溴原子的取代程度也是影响光解速率的一个重要因素^[68]。而 Bezares-Cruz 等^[60]则研究认为是量子产率的降低也可以导致了降解速率的减慢,并且这一观点得到了 Eriksson 等^[61]的证实:他们测出 BDE-209 的量子产率明显小于 BDE-47,而量子产率的大小实际反映了物质键能的高低,故 BDE-209 的键能低,降解速率快,这说明了 PBDEs 光解速率的不同的最根本原因是物质本身的稳定性。Miller 等^[63]通过试验和数据计算证明了沉积物的有机质会抑制 PBDEs 的光解速率,而 Ahn 等^[62]观察了粘土矿物和金属氧化物(Mn、Fe 和 Al 的氧化物)对 BDE-209 光解的影响,发现 BDE-209 在蒙脱石和高岭石上的光解得很快,而在金属氧化物中的 BDE-209 的量无明显的减少,说明粘土矿物对光解有很大的促进作用,而金属氧化物对光解速率无明显影响。Bachman 和 Patterson^[64]解释了有机质抑制作用的机理,即通过阻挡光线以及阻止处于激发态的分子生成产物这两种方式来达到。

尽管 PBDEs 的光解在方式上大致相同,但溴取代位置的不同,则在光解机理上也略有差异, Sanchez-Prado 等^[67]发现脱溴反应会优先在取代程度高的环上进行。而低溴代带如 BDE-28 和 BDE-47 的邻位溴原子会优先脱去,而高溴代联苯醚没有表现出脱溴的优先性^[68]。此外, Fang 等^[68]还发现 BDE-100 的降解非常特别,虽然和 BDE-99 同为五溴代联苯醚,但是不仅其降解速率远远慢于 BDE-99(大约是 BDE-209 光解速率的 1/19),而且它优先在取代程度低的环上脱溴。这可能是由 BDE-100 的特殊结构造成的。有关结构对光解的影响的研究还有待深入。另外, Stapleton^[65]等发现室内粉尘中的 BDE-209 光解不遵循质量守恒定律。

BDE-209 转化为 PBDFs 的过程要特别提出来,因为 PBDFs 为剧毒物质,对生物和人体的危害很大。大多数光解试验^[57-58, 61, 66-68]都检测到 PBDFs 的存在,只是溴代的程度不同。但也有例外:在 Bezares-Cruz 等^[60]和 Ahn 等^[62]的试验中没有检测到 PBDFs。究竟第二种光解方式在什么情况下才会发

生以及它的影响因素是什么目前还不清楚,值得继续深入研究。

3.2.2 PBDEs 的生物降解

3.2.2.1 有氧微生物降解

有关好氧微生物降解的研究还不是很多,机理方面了解得也不是很清楚。先前的一些研究^[70-71]表明好氧降解的主要方式是通过 2,3 双加氧酶攻击 2,3 碳键,生成 2,3-二羟基联苯醚,之后再在邻位或者间位裂解开环。好氧降解的特点有^[69]:(1)降解速率随溴取代数目的增加而降低;(2)如果两个苯环上都有溴取代,则优先在溴代程度低的苯环上通过羟基化或甲基化开环;(3)开环更易发生在没有取代基的苯环上。目前,非生物和生物环境中都检测到了 PBDEs 的代谢产物羟基化联苯醚(OH-PBDEs)和含有甲氧基的联苯醚(MeO-PBDEs)的存在^[72-75]。Cantón 等^[76]证实 OH-PBDEs 能极大的影响人体类固醇酶的正常功能,因而认为其可能是潜在的内分泌干扰物。随着人类接触到 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 的机会越来越大,非常有必要尽快开展有关 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 的来源、人体暴露途径、毒理效应及其环境健康风险评价。

3.2.2.2 厌氧微生物降解

厌氧生物降解的方式是:通过催化还原脱溴,使高溴代同系物得到电子的同时释放出溴离子,转化为低溴代同系物后再进一步降解^[69]。在厌氧环境中,还原脱溴是大多数溴代芳香化合物的主要降解途径^[81]。PBDEs 的厌氧生物降解通常都遵循一级反应动力学,且厌氧还原脱溴的难易程度与溴的取代位点有关,脱溴的优先顺序一般是间位>对位>邻位^[77]。

Gerecke 等^[78]观察了厌氧条件下 BDE-209 的微生物降解情况,发现 BDE-209 可以被生物体吸收并极易在体内代谢,故很难在生物体内检测到它的存在,使人们误以为它不是生物可利用的。更重要的是,其转化产物是毒性更高、水溶性更好、迁移性更快、生物累积性更高的低溴代联苯醚,如 BDE-47 和-99,对动物和人类造成更大的危害。Robrock 等^[77]则研究了不同脱卤菌对不同溴代程度的 PBDEs 的降解,发现研究的所有物质都发生了降解且降解方式非常相似,即通过不断脱去溴原子而产生低溴代联苯醚。另外,高溴代联苯醚的降解速率明显慢于低溴代联苯醚,因为溴代程度越高水溶性越差,生物可利用性也就越低,越难降解。他们还发现 *Dehalobacter restrictus* PER-K23 和 *Desulfitobacterium hafniense* PCP-1 在缺少 PCE 和五氯苯酚的情况下不会使 PBDEs 发生降解反应,而 ANAS195 则不受到这两种物质的影响,故推测酶

对 PBDEs 的微生物降解有催化作用,但具体哪些酶在厌氧生物降解过程中起作用还有待研究。另外,还有一个重要的发现:生物体内的高毒性主导物质 BDE-47 和-99 会进一步被厌氧菌降解成为毒性弱的 di-BDEs,这说明它们在生物体内的累积可能只是暂时的。Tokarz 等^[79]研究表明,在 8 个月内 BDE-47 降解了 30%左右,BDE-99 则降解不到 3%;而 BDE-209 的半衰期则达到 10 a 以上。He 等^[80]的试验表明不同厌氧菌降解 PBDEs 的能力不一样:Dehalococcoides sp 不能降解 BDE-209, S.multivorans 能降解 deca-BDE 却不能降解 octa-BDEs 混合物, strain195 负责降解高溴代联苯醚,而 BAV1 则负责降解中等溴代联苯醚。且不同厌氧菌的降解速率也有很大差异,这说明了微生物对 PBDEs 的降解存在特异性。

今后还需要对特异性进行进一步的研究,找出规律。尽管 BDE-209 降解很慢,但由于 BDE-209 在环境中存在量巨大,因此其降解产生低溴联苯醚的却不容忽视。以 Great Lake 为例,每年因沉积物中的 BDE-209 降解而产生的低溴代联苯醚的量可达到吨级^[81]。

4 结论和展望

综上所述, PBDEs 在环境中可以通过挥发、溶解、吸附和解吸、生物富集、光解、生物降解以及代谢等作用在气、水、沉积物、生物和人体内迁移和转化。有关 PBDEs 在环境中的迁移转化的研究已经取得了一些成果,但是有关 PBDEs 在环境中行为还需要进一步深入下去。

今后的研究,可从以下几方面开展。

(1) 不断改进和完善实验条件,使其更加接近于自然状态,真实反映出自然条件下 PBDEs 在不同环境介质中的迁移转化过程,从而能够更好的采取污染控制措施。

(2) 进一步提高对 PBDEs 等痕量有机物的采样、前处理、分析和测试技术,提高实验的准确性和精确性,使实验数据和结果更加可靠。

(3) 深入研究 PBDEs 在空气中长距离迁移的机理及影响因素,找到抑制 PBDEs 及相似有机污染物全球污染的有效方法。

(4) 加强有关 PBDEs 在水体中的分布和迁移转化规律的研究,如 PBDEs 的含量在水体中的垂直分布,水中的悬浮颗粒和胶体对 PBDEs 的分布及迁移转化的影响等;并深入开展 PBDEs 在沉积物/水界面迁移的机理研究,从而有效的控制沉积物中的 PBDEs 等有机污染物因解吸造成的二次污染。

(5) 进一步研究 PBDEs 的结构对光解速率和反应方式的影响;找出生成 PBDFs 或 PBDDs 的光

解反应发生的条件及影响因素。

(6) 随着人类接触到 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 的机会越来越大,有必要尽快开展有关 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 的来源、分布特征、环境行为、毒理效应及其环境健康风险评价,并对其形成机制以及在环境中的累积效应进行研究。

(7) 深入研究好氧生物降解的机理和厌氧生物降解的特异性,找出影响因素,探寻酶对降解的影响方式;找出光解和微生物降解过程中质量不守恒的原因,探索可能存在的其它反应机理。

(8) 有关 PBDEs 在食物链传递过程中的生物积累和生物放大作用及其在生物体内的代谢机理值得深入研究,这对于确定环境中 PBDEs 的安全浓度,进行 PBDEs 的环境和健康风险评价都具有重要的现实意义。

与国外相比,我国对 PBDEs 的研究还处于起步阶段,为了准确评估我国 PBDEs 污染现状,合理使用和控制 PBDEs 以保护环境和人类的健康,我国应该重视并加快对 PBDEs 有关迁移转化和毒理效应的研究。

参考文献:

- [1] 薛铮然,李海静. 高效溴系阻燃剂十溴联苯醚生产工艺研究[J]. 山东化工, 2002, 31: 31-32.
XUE Zhengran, LI Haijing. The productive mechanism and technology research of new highly efficiency flame retardant of decabromodiphenyl Ether[J]. Shandong Chemical Industry, 2002, 31: 31-32.
- [2] MUIR D C G, BACKUS S, DEROCHE A E, et al. Brominated flame retardants in polar bears (*Ursus maritimus*) from Alaska, the Canadian Arctic, East Greenland and Svalbard[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(2): 449-455.
- [3] 马新东,姚子伟,林忠胜,等. 海洋环境中多溴联苯醚(PBDEs)的研究进展 [EB/OL]. 中国科技论文在线, http://www.paper.edu.cn/downloadpaper.php?serial_number=200609-293&type=1.
MA Xindong, YAO Ziwei, LIN Zhongsheng, et al. The research progress of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine environment[EB/OL]. Chinese Scientific Paper on Line, http://www.paper.edu.cn/downloadpaper.php?serial_number=200609-293&type=1.
- [4] KIERKEGAARD A, ASPLUND L, DE WIT C A, et al. Fate of higher brominated PBDEs in lactating cows[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(2): 417-423.
- [5] 姜玉起. 溴系阻燃剂的现状及其发展趋势[J]. 阻燃材料与技术, 2007, 2: 1-7.
JIANG Yuqi. The status quo and developmental trend of brominated flame retardants[J]. Material and Technology of Flame Retardant, 2007, 2: 1-7.
- [6] VONDERHEIDE A P, MUELLER K E, MEIJA J, et al. Polybrominated diphenyl ethers: Causes for concern and knowledge gaps regarding environmental distribution, fate and toxicity[J]. Science of the Total Environment, 2008, 400(1/3): 425-436.

- [7] RAHMAN F, LANGFORD K H, SCRIMSHAW M D, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 275(1/3): 1-17.
- [8] 刘汉霞, 张庆华, 江桂斌. 多溴联苯醚及其环境问题[J]. *化学进展*, 2005, 17(3): 554-562.
- LIU Hanxia, ZHANG Qinghua, JIANG Guibin. Polybrominated diphenyl ethers and its related environmental problems[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(3): 554-562.
- [9] 刘宗峰, 朗印海, 曹正梅, 等. 环境中多溴联苯醚(PBDEs)分布特征研究进展[J]. *土壤通报*, 2007, 38(6): 1227-1233.
- LIU Zongfeng, LANG Yin Hai, CAO Zhengmei, et al. Advance of the distribution of polybrominated diphenylethers(PBDEs) in the environment[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(6): 1227-1233.
- [10] STRANDBERG B, DODDER N G, BASU I, et al. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(6): 1078-1083.
- [11] AKUTSU K, OBANA H, OKIHASHI M, et al. GC/MS analysis of polybrominated diphenyl ethers in fish collected from the Inland Sea of Seto, Japan[J]. *Chemosphere*, 2001, 44: 1325-1333.
- [12] WANG YAWEI, JIANG GUIBIN, LAM P K S, et al. Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: A critical review[J]. *Environment International*, 2007, 33: 963-973.
- [13] HALE R C, ALAEE M, MANCHESTER-NEESVIG J B, et al. Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment[J]. *Environment International*, 2003, 29: 771-779.
- [14] LAW R J, ALLCHIN C R, DE BOER J, et al. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 187-208.
- [15] BOHLIN P, JONES K C, TOVALIN H, et al. Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 7234-7241.
- [16] SHOEIB M, HARNER T, IKONOMOU M, et al. Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(5): 1313-1320.
- [17] BUTT C M, DIAMOND M L, TRUONG J, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers in southern Ontario as measured in indoor and outdoor window organic films[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3): 724-731.
- [18] FARRAR N J, SMITH K E C, LEE R G M, et al. Atmospheric emissions of polybrominated diphenyl ethers and other persistent organic pollutants during a major anthropogenic combustion event[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(6): 1681-1685.
- [19] WILFORD B H, SHOEIB M, HARNER T, et al. Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 7027-7035.
- [20] TER SCHURE A F H, LARSSON P, AGRELL C, et al. Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(5): 1282-1287.
- [21] HARRAD S, HAZRATI S, IBARRA C. Concentrations of polychlorinated biphenyls in indoor air and dust in Birmingham, United Kingdom: implications for human exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(15): 4633-4638.
- [22] 吴库生, 刘俊晓, 李燕, 等. 多溴联苯醚的环境分布[J]. *职业与健康*, 2008, 24(22): 2467-2469.
- WU Kusheng, LIU Junxiao, LI Yan, et al. Environmental Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers[J]. *Occupation and Health*, 2008, 24(22): 2467-2469.
- [23] HALE R C, LA GUARDIA M J, HARVEY E, et al. Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media[J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 181-186.
- [24] OROS D R, HOOVER D, RODIGARI F, et al. Levels and distribution of Polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco Estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(1): 33-41.
- [25] XIANG CAIHONG, LUO XIAOJUN, CHEN SHEJUN, et al. Polybrominated diphenyl ethers in biota and sediments of the Pearl River Estuary, South China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(4): 616-623.
- [26] CHEN SHEJUN, GAO XIAOJIANG, MAI BIXIAN, et al. Polybrominated diphenyl ethers in surface sediments of the Yangtze River Delta: levels, distribution and potential hydrodynamic influence[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144: 951-957.
- [27] LIU YING, ZHENG G J, YU HONGXIA, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and mussel tissues from Hong Kong marine waters[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50: 1173-1184.
- [28] SONG WENLU, FORD J C, LI AN, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 1. Lake Superior[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(12): 3286-3293.
- [29] SONG WENLU, LI AN, FORD J C, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 2. Lakes Michigan and Huron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10): 3474-3477.
- [30] SONG WENLU, FORD J C, LI AN, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 3. Lakes Ontario and Erie[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(15): 5600-5605.
- [31] MOON H B, KANNAN K, CHOI M, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine sediments from industrialized bays of Korea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54: 1402-1412.
- [32] DE BOER J, WESTER P G, VAN DER HORST A, et al. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122: 63-74.
- [33] ELJARRAT E, DE LA CAL A, RALDUA D, et al. Occurrence and bioavailability of Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(9): 2603-2608.
- [34] BINELLI A, SARKAR S K, CHATTERJEE M, et al. Concentration of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in sediment cores of Sundarban mangrove wetland, northeastern part of Bay of Bengal(India)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54: 1220-1229.
- [35] GEVAO B, BEG M U, AL-GHADBAN A N, et al. Spatial distribution of Polybrominated diphenyl ethers in coastal marine sediments receiving industrial and municipal effluents in Kuwait[J]. *Chemosphere*, 2006, 62: 1078-1086.

- [36] TOMS L M L, MORTIMER M, SYMONS R K, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment by salinity and land-use type from Australia[J]. *Environment International*, 2008, 34: 58-66.
- [37] LACORTE S, GUILLAMN M, MARTNEZ E, et al. Occurrence and specific congener profile of 40 polybrominated diphenyl ethers in river and coastal sediments from Portugal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 892-898.
- [38] KAJIWARA N, UENO D, TAKAHASHI A, et al. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorines in archived northern fur seal samples from the Pacific coast of Japan, 1972-1998[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(14): 3804-3809.
- [39] MARIUSSEN E, STEINNES E, BREVIK K, et al. Spatial patterns of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mosses, herbivores and a carnivore from the Norwegian terrestrial biota[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 404: 162-170.
- [40] WAN YI, HU JIANYING, ZHANG KUN, et al. Trophodynamics of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web of Bohai Bay, North China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4): 1078-1083.
- [41] WU JIANGPING, LUO XIAOJUN, ZHANG YING, et al. Biomagnification of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) and polychlorinated biphenyls in a highly contaminated freshwater food web from South China[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3): 904-909.
- [42] KELLY B C, IKONOMOU M G, BLAIR J D, et al. Bioaccumulation behaviour of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in a Canadian Arctic marine food web[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 401: 60-72.
- [43] FREDERIKSEN M, VORKAMP K, THOMSEN M, et al. Human internal and external exposure to PBDEs- A review of level and sources[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2009, 212(2): 109-134.
- [44] OHTA S, ISHIZUKA D, NISHIMURA H, et al. Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables, and meats and levels in human milk of nursing women in Japan[J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 689-696.
- [45] DARNERUD P O, ATUMA S, AUNE M, et al. Dietary intake estimations of organohalogen contaminants (dioxins, PCB, PBDE and chlorinated pesticides, e.g. DDT) based on Swedish market basket data[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, 44(9): 1597-1606.
- [46] KIVIRANTA H, OVASKAINEN M L, VARTIAINEN T. Market basket study on dietary intake of PCDD/Fs, PCBs, and PBDEs in Finland[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 923-932.
- [47] SCHECTER A, PAPKE O, HARRIS T R, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in an expanded market basket survey of us food and estimated PBDE dietary intake by age and sex[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(10): 1515-1520.
- [48] U S EPA. Exposure Factors Handbook, Vol. I-General Factors[M]. U S Government Printing Office: Washington, DC, 1997; EPA/600/P-95/002.
- [49] JONES-OTAZO H A, CLARKE J P, DIAMOND M L, et al. Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(14): 5121-5130.
- [50] QU WEIYUE, BI XINHUI, SHENG GUOYING, et al. Exposure to polybrominated diphenyl ethers among workers at an electronic waste dismantling region in Guangdong, China[J]. *Environment International*, 2007, 33: 1029-1034.
- [51] THURESSON K, KE BERGMAN, JAKOBSSON K. Occupational exposure to commercial decabromodiphenyl ether in workers manufacturing or handling flame-retarded rubber[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 1980-1986.
- [52] KALANTZI I, MARTIN F L, THOMAS G O, et al. Different levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and chlorinated compounds in breast milk from Two UK Regions[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2004, 112(10): 1085-1091.
- [53] BREIVIK K, WANIA F, MUIR D C G, et al. Empirical and modeling evidence of the long-range atmospheric transport of decabromodiphenyl ether[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(15): 4612-4618.
- [54] STREETS S S, HENDERSON S A, STONER A D, et al. Partitioning and bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7263-7269.
- [55] BLAIS J M, MACDONALD R W, MACKAY D, et al. Biologically mediated transport of contaminants to aquatic systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(4): 1075-1084.
- [56] 张伟, 刘丛强, 梁小兵, 等. 沉积物中PCBs分析测定与迁移转化研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 26: 300-306.
ZHANG Wei, LIU Congqiang, LIANG Xiaobing, et al. Advance in researches on analysis, migration and transformation of polychlorinated biphenyls(PCBs) in sediments[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2007, 26: 300-306.
- [57] SÖDERSTRÖM G, SELLSTRÖM U, DE WIT C A, et al. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE-209)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1): 127-132.
- [58] MAS S, DE JUAN A, LACORTE S, et al. Photodegradation study of decabromodiphenyl ether by UV spectrophotometry and a hybrid hard-and soft-modelling approach[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 618:18-28.
- [59] BIENIDK D, BAHADIR M, KORTE F. Formation of heterocyclic hazardous compounds by thermal-degradation of organic-compounds[J]. *Heterocycles*, 1989, 28(2): 719-722.
- [60] BEZARES-CRUZ J, JAFVERT C T, HUA I. Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ether: Products and quantum yield[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(15): 4149-4156.
- [61] ERIKSSON J, GREEN N, MARSH G, et al. Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(11): 3119-3125.
- [62] AHN M Y, FILLEY R, JAFVERT C T, et al. Photodegradation of decabromodiphenyl ether adsorbed onto clay minerals, metal oxides, and sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1):215-220.
- [63] MILLER G C, ZEPP R G. Effects of suspended sediments on photolysis rates of dissolved pollutants[J]. *Water Research*, 1979, 13: 453-459.
- [64] BACHMAN J, PATTERSON H H. Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran kinetics and the influence of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(6): 874-881.
- [65] STAPLETON H M, DODDER N G. Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(2): 306-312.
- [66] KAJIWARA N, NOMA Y, TAKIGAMI H. Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (KdBDEthane) in plastics under natural sunlight[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4404-4409.

- [67] SANCHEZ-PRADO L, LLOMPART M, LORES M, et al. Investigation of photodegradation products generated after UV-irradiation of five Polybrominated diphenyl ethers[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1071: 85-92.
- [68] FANG LEI, HUANG JUN, YU GANG, et al. Photochemical degradation of six polybrominated diphenyl ether congeners under ultraviolet irradiation in hexane[J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 258-267.
- [69] 郭杨, 王世和. 多溴联苯醚的微生物降解研究[J]. *中国沼气*, 2008, 26:3-6.
- GUO Yang, WANG Shihe. Biodegradation of polybrominated diphenyl ether[J]. *China Biogas*, 2008, 26: 3-6.
- [70] PFEIFER F, TRUPER H G, KLEIN J, et al. Degradation of diphenylether by *Pseudomonas-cepacia* Et4: enzymatic release of phenol from 2, 3-dihydroxydiphenylether[J]. *Archives of Microbiology*, 1993, 159(4): 323-329.
- [71] PFEIFER F, SCHACHT S, KLEIN J, et al. Degradation of diphenylether by *Pseudomonas-cepacia*[J]. *Archives of Microbiology*, 1989, 152(6): 515-519.
- [72] UENO D, DARLING C, ALAEE M, et al. Hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) in the abiotic environment: surface water and precipitation from Ontario, Canada[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(5): 1657-1664.
- [73] KELLY B C, IKONOMOU M G, BLAIR J D, et al. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in a Canadian arctic marine food web[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7069-7077.
- [74] VALTER K, LI HONGXIA, ALAEE M, et al. Polybrominated diphenyl ethers and hydroxylated and methoxylated brominated and chlorinated analogues in the plasma of fish from the Detroit River[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(15): 5612-5619.
- [75] VERREAULT J, GABRIELSEN G W, CHU SHAO G, et al. Flame retardants and methoxylated and hydroxylated polybrominated diphenyl ethers in two Norwegian Arctic top predators: Glaucous Gulls and Polar Bears[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6021-6028.
- [76] CANTÓN R F, SCHOLTEN D E A, MARSH G, et al. Inhibition of human placental aromatase activity by hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs)[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2008, 227: 68-75.
- [77] ROBROCK K R, KORYTÁR P, ALVAREZ-COHEN L. Pathways for the anaerobic microbial debrominated diphenyl ethers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(8): 2845-2852.
- [78] GERECKE A C, HARTMANN P C, HEEB N V, et al. Anaerobic Degradation of Decabromodiphenyl Ether[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(4): 1078-1083.
- [79] TOKARZ J A, AHN M Y, LENG J, et al. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers in anaerobic sediment and a biomimetic system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4): 1157-1164.
- [80] HE JIANZHONG, ROBROCK K R, ALVAREZ-COHEN L. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(14): 4429-4434.
- [81] ZHU LINGYAN, HITES R A. Brominated flame retardants in sediment cores from Lakes Michigan and Erie[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 3488-3492.
- [82] RAFF J D, HITES R A. Deposition versus photochemical removal of PBDEs from Lake Superior Air[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(19): 6725-6731.

Advance in researches on the transport and transformation of polybrominated diphenyl ethers in environment

ZHANG Xian^{1*}, GAO Yajie^{1, 2}, Yan Changzhou¹

1. Key Lab of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361003, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDEs) is a type of additive brominated flame retardant that is widely used in the world. It is recognized that PBDEs are highly lipophilic, hard to degrade, bioaccumulative and highly toxic. To undergo the risk assessment of PBDEs, the mechanisms about transport and transformation of PBDEs in environment should be elucidated. In this paper we reviewed the current status regarding the distribution, transport and transformation of PBDEs in different environmental compartments, including factors influencing photolysis and biodegradation. Results showed that less brominated diphenyl ethers in gas phase dominated in atmosphere, while highly brominated congeners usually existed on particles. Therefore, less brominated diphenyl ethers had stronger long-range transport potential than highly brominated congeners. The concentration of PBDEs in water was very low and most of them accumulated in sediments and biota that would seriously harm the high trophic animals in food chain. Photolysis and biodegradation were two important transformations of PBDEs. For the part of PBDEs in shallow water and atmosphere, photolysis was the main manner and for the part in deep water and sediments, biodegradation played a dominant role. Finally, the future study of PBDEs was brought forward in this paper.

Key words: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs); Transfer; Transformation; Photolysis; Biodegradation