

非多溴联苯醚 (PBDE) 类卤系阻燃剂的生物富集特征*

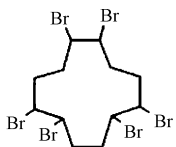
张 荧^{1,2} 吴江平^{1,3} 余乐洹^{1,2} 何明靖^{1,2} 罗孝俊¹ 麦碧娴^{1**}

(1 有机地球化学国家重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640; 2 中国科学院研究生院, 北京, 100049
3. 清华大学深圳研究生院, 深圳, 518055)

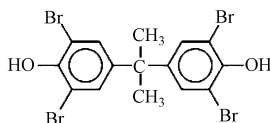
摘 要 近年来, 六溴环十二烷 (HBCD_s)、四溴双酚 A (TBBPA)、双(六氯环戊二烯)环辛烷 (DP)、十溴二苯乙烷 (DBDPE)、1,2-双(三溴苯氧基)乙烷 (BTBPE)、五溴甲苯 (PBT)、2,3,4,5,6-五溴乙苯 (PBEB) 和六溴苯 (HBB) 等非 PBDE 类卤系阻燃剂 (HFR_s) 在生物体内的富集及其生态风险已引起人们的广泛关注. 本文结合国内外相关文献, 对 DP 的生物富集特征及其影响因素、非 PBDE 类 HFR_s 的生物富集能力及其沿食物链(网)的生物放大效应进行了综述. 与 DP 工业品和沉积物中 DP 的异构体组成相比, 生物体内顺式-DP (*syn*-DP) 盈余, 而反式-DP (*anti*-DP) 亏损, DP 异构体不同的理化性质 (立体结构、水溶性和 K_{ow} 等)、生物的种类及其营养级以及环境因素等都可能影响了 DP 的生物富集特征. 文献计算的生物浓缩因子 (BCFs) 或生物富集因子 (BAFs) 表明, HBCD_s 和 DP 具有显著的生物富集效应. 报道的生物放大因子 (BMFs) 和营养级放大因子 (TMFs) 显示, 这些非 PBDE 类 HFR_s 可以沿食物链(网)产生生物放大效应. 大部分非 PBDE 类 HFR_s 的食物链放大能力与 PBDE_s 相当, 表明这些污染物具有较大的生态风险.

关键词 卤系阻燃剂, 生物富集, 食物链传递, 影响因素, 生态风险.

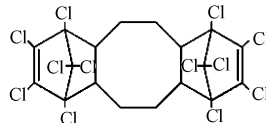
卤系阻燃剂 (halogenated flame retardants, HFR_s) 是一类能阻止聚合物引燃或抑制火焰传播的含卤化合物. 由于其良好的阻燃性能和其它优良特性, 被广泛添加于电子电器、塑料制品及纺织物等产品中^[1-2]. 多溴联苯醚 (PBDE_s)、六溴环十二烷 (HBCD_s) 和四溴双酚 A (TBBPA) 是三类最主要的 HFR_s^[2]. PBDE_s 主要有三种工业品, 即 PentaBDE_s、OctaBDE_s 和 DecaBDE_s. 由于较强的生物富集效应和生物毒性, PentaBDE_s 和 OctaBDE_s 近期被列入《斯德哥尔摩公约》持久性有机污染物 (POPs) 清单, 在全球范围内禁用^[3]. DecaBDE_s 在 2008 年被欧盟禁用, 2013 年后美国也将停止 DecaBDE_s 的生产和使用^[4-5]. 然而到目前为止, HBCD_s 和 TBBPA 还在全球范围内继续使用. 随着 PBDE_s 的禁用, 为了符合严格的消防标准, 生产厂家逐渐使用一些新型 HFR_s 替代 PBDE_s, 如十溴二苯乙烷 (DBDPE) 和 1,2-双(三溴苯氧基)乙烷 (BTBPE) 分别用作 DecaBDE_s 和 OctaBDE_s 工业品的替代品^[6]. 此外, 其它非 PBDE 类 HFR_s 如双(六氯环戊二烯)环辛烷 (DP)、五溴甲苯 (PBT)、2,3,4,5,6-五溴乙苯 (PBEB) 和六溴苯 (HBB) 等也在环境中被检出^[7-9]. 这些化合物的结构如下:



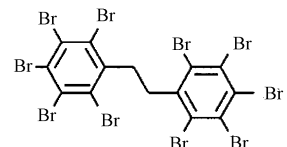
六溴环十二烷 (HBCD)



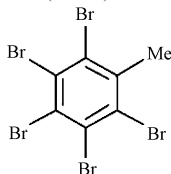
四溴双酚 A (TBBPA)



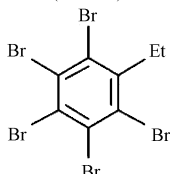
双(六氯环戊二烯)环辛烷 (DP)



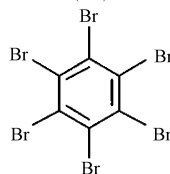
十溴二苯乙烷 (DBDPE)



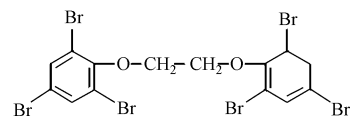
五溴甲苯 (PBT)



五溴乙苯 (PBEB)



六溴苯 (HBB)



1,2-双(三溴苯氧基)乙烷 (BTBPE)

2010 年 6 月 24 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (No. 40632012, 40873074, 40821003); 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (No. 2003CB415002) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: nancyma@gig.ac.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

与 PBDEs 相似, 这些非 PBDE 类 HFRs 大部分是添加型阻燃剂^[10], 它们在产品的使用过程中或产品废弃后很容易释放到环境中. 这些污染物是否和 PBDEs 一样也具有生物富集效应已引起了人们的广泛关注. 最近, 已有几篇文献对非 PBDE 类 HFRs 在环境和生物体内的含量以及 HBCDs 的异构体组成等进行了综述^[11-14].

本文结合国内外相关文献, 对 DP 在生物体内异构体组成特征及其影响因素、非 PBDE 类 HFRs 的生物富集能力及其沿食物链(网)的传递特征进行总结, 并对非 PBDE 类 HFRs 的生物富集效应研究趋势进行了展望.

1 生物体中 DP 的异构体组成特征及其影响因素

1.1 DP 的异构体组成特征

DP 是一种脂肪族氯系阻燃剂, 由于其优异的电化学性能(不提供自由电子)和阻燃性能, 被广泛添加于电缆、电线和电脑连接器等产品的塑料中, 其在产品中的添加量占产品质量的 10%—35%^[15]. 尽管 DP 已有 40 多年的使用历史, 然而直到 2006 年, DP 才在北美大湖地区沉积物及鱼体中被检出^[16]. 随后, DP 在北美^[17-27]、欧洲^[26]和亚洲(包括中国)^[8-9, 28-31]环境和人体中检出, 已经成为环境中广泛存在的污染物.

DP 存在顺式(*syn*-DP)和反式(*anti*-DP)两种立体异构体, 通常采用反式异构体所占比例(f_{anti})表示 DP 的异构体组成. DP 工业品中反式异构体是主要的成分, 其 f_{anti} 的范围为 0.60—0.80 左右^[8, 21, 23, 28]. 然而, 生物体中 DP 的异构体组成产生了分异(图 1). Wu 等^[8]和 Zhang 等^[9]调查了我国华南电子垃圾回收地的几种水生生物 DP 的异构体组成特征, 计算的草虾、鲮鱼、鲫鱼、乌鳢和水蛇的 f_{anti} 值分别为 0.68、0.54、0.47、0.14 和 0.41, 而同时采集的悬浮颗粒物和表层沉积物中的 f_{anti} 值分别为 0.84 和 0.72, 表明这些水生生物都选择性富集 *syn*-DP. Wu 等^[8]还发现, 水生生物体内 f_{anti} 值与其营养级具有相关性, 随着生物营养级的升高, 其 f_{anti} 值显著下降. Kang 等^[28]调查了韩国主要河流几种鱼类(鲮鱼、虾虎鱼、鲈鱼和鲫鱼等) DP 的异构体组成. 与 DP 工业品相比($f_{anti} = 0.75$), 虽然这些鱼体也选择性富集 *syn*-DP(f_{anti} 值介于 0.57 和 0.75 之间), 但其对 *syn*-DP 的富集程度低于我国华南电子垃圾回收地区鱼类. Hoh 等^[16]计算的 Erie 湖鱼体内 DP 的平均 f_{anti} 为 0.60 ± 0.05 , 而沉积物和 DP 工业品中 DP 的 f_{anti} 值分别为 0.56—0.90 和 0.75—0.80, 表明这些鱼类也选择性富集 *syn*-DP. Tamy 等^[32]在研究加拿大 Winnipeg 湖和 Ontario 湖中水生生物 DP 的异构体组成时发现, 相对于沉积物中的异构体组成(f_{anti} 分别为 0.61 和 0.86), 浮游动物都选择性富集 *syn*-DP. 然而, 两个湖泊水体浮游动物的 f_{anti} 值差异非常大(Winnipeg 湖和 Ontario 湖 f_{anti} 值分别为 0.003 和 0.65), 造成这种差异的原因还不清楚. 由于浮游动物主要通过生物浓缩(bioconcentration)过程富集水中的污染物, 两个湖泊水中 DP 异构体的组成差异及水文动力学特征可能导致了浮游动物对 DP 的不同富集模式. Winnipeg 湖中鳕鱼、鳊鱼、白鲑、白亚口鱼和鲱鱼以及 Ontario 湖中鲑鱼、胡瓜鱼、鲟鱼、杜父鱼和康虾都选择性富集 *syn*-DP($f_{anti} = 0.003$ —0.766), 但 Winnipeg 湖中白眼鱼和鲱鱼却选择性富集 *anti*-DP(f_{anti} 分别为 0.96 和 0.93)^[21]. 不同物种的生活习性差异(如底栖和浮游)及对 DP 代谢能力的不同可能造成了对 DP 不同的富集模式. 鸟类 DP 的异构体组成鲜有报道, Gauthier 等^[23]的研究发现 1982—2006 年采于五大湖区的银鸥蛋的平均 f_{anti} 为 0.69 ± 0.08 , 与其测得的 DP 工业品的 f_{anti} 值(0.75—0.77)接近, 并未发现明显的异构体选择性富集. 本课题组对我国华南电子垃圾回收地的几种鸟类 DP 的异构体组成特征的研究发现, 蓝胸秧鸡、赤胸田鸡、白胸苦恶、沙雕和池鹭的 f_{anti} 值分别为 0.62、0.50、0.47、0.43 和 0.34(未发表数据), 表明这些鸟类都选择性富集 *syn*-DP. 目前, 人体内的 DP 异构体组成仅有一篇报道, Ren 等^[30]研究了中国电子垃圾污染地(贵屿)及其附近地区(濠江)工人血清的 DP 异构体组成, 其 f_{anti} 值分别为 0.58 ± 0.11 和 0.64 ± 0.05 . 贵屿地区的人体血清较低的 f_{anti} 值可能是由于该地原始的电子垃圾拆解活动(如焚烧等)引起, 因为高温过程可能导致电子产品里的 DP 异构体组成发生改变, 从而改变环境介质中的 f_{anti} 值^[30].

1.2 影响 DP 生物富集模式的因素

研究表明, 大部分生物都选择性富集 *syn*-DP, 但不同生态系统的物种对 *syn*-DP 的富集程度不同; 即使同一物种, 其对 *syn*-DP 的富集程度也可能不同. *syn*-DP 和 *anti*-DP 不同的理化性质(立体结构、水

溶性和 K_{ow} 等)、生物的种类及其营养级以及环境因素等都可能造成 DP 异构体不同的生物富集模式。

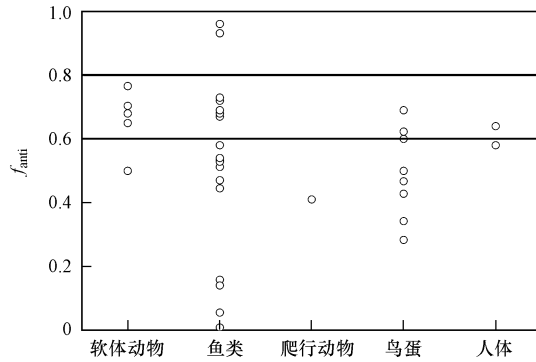


图 1 生物体内 DP 异构体的组成 (f_{anti}), 其中文献报道的工业品中的 f_{anti} 值为 0.6—0.8^[8, 21, 23, 28]

Fig 1 The reported f_{anti} values in wildlife and humans. The f_{anti} values in DP commercial products are from 0.6 to 0.8^[8, 21, 23, 28]

关于 DP 异构体的理化参数报道很少。DP 生产商 OxyChem 提供的信息表明, 两种异构体的水溶性不同 (一个为 572 ng L^{-1} , 另一个为 207 ng L^{-1}), 但并未明确说明哪一个异构体的水溶性更高^[15]。从沉积物中 DP 的异构体组成来看 (*anti*-DP 是主要的异构体)^[17-18, 20, 31], *syn*-DP 的水溶性可能更高, 其生物可获得性更高, 从而使生物 (特别是水生生物) 选择性富集 *syn*-DP; 另一方面, 化合物的 K_{ow} 值也影响其在生物体内的富集。一般而言, 当 $\lg K_{ow} > 7.5$ 时, 其生物富集能力随着 K_{ow} 值的升高而降低^[33, 34]。DP 工业品的 K_{ow} 约为 9.3^[15], 从两种异构体的水溶性来看, *syn*-DP 的 K_{ow} 值应小于 *anti*-DP。因此, *syn*-DP 具有更大的生物富集能力, 从而导致其在生物体中的含量高于 *anti*-DP。此外, 由于立体结构的位阻作用, 相对于 *anti*-DP 而言, *syn*-DP 在环境中和生物体内更难降解^[16], 也可能导致其在生物体内的较高含量。由于不同的立体结构, DP 异构体在生物体内的行为有可能不同。实验室喂养实验表明, 鱼类对 *syn*-DP 具有更高的同化效率^[32]。

生物的种类和营养级也影响其体内的 DP 异构体组成。不同种类生物由于其不同的生活习性、食性和对 DP 异构体的代谢能力不同, 其体内 DP 的异构体组成可能不同。由于底泥中 *anti*-DP 是主要的 DP 异构体, 底栖生物体内 *anti*-DP 的组分一般高于同一生活环境的浮游生物^[18, 21]。*anti*-DP 在生物体内可能更容易被代谢, 而生物进化等级越高, 其对外来污染物的代谢能力一般也越高, 从而导致不同生物种类体内的 DP 异构体组成的差异^[8]。此外, 处于不同生态位 (营养级) 的生物, 由于其对 DP 不同异构体的生物放大能力不同, 导致生物体内 DP 异构体组成也不同^[18, 21]。

不同环境特征也影响 DP 在生物体内的组成特征。由于不同生态系统环境介质中 DP 的组成可能不同, 生物从环境中摄取的 DP 组成特征可能不同; 此外, 不同生态系统结构 (生物的种类、数量和食物网结构等) 不同, DP 异构体在食物网上的传递特征可能不同, 导致了生物对 DP 异构体的富集特征不同。Tomy 等^[21] 发现, 相对于加拿大 Ontario 湖生态系统, Winnipeg 湖生态系统中生物对 *syn*-DP 的富集程度更高, 且 Winnipeg 湖生态系统中生物体中 DP 的组成特征差异更大。Kang 等^[28] 的研究也表明, 采集于韩国城市河流的鱼类比乡村河流的鱼体对 *syn*-DP 的富集程度更高。

2 非 PBDE 类 HFRs 的生物富集效应

评价有机污染物是否存在生物富集效应一般有两个标准。第一是化合物的 K_{ow} , 一般地, 当 $\lg K_{ow} > 4-5$ 时, 该化合物可能具有生物富集效应, 而 $\lg K_{ow}$ 在 5—7 时, 化合物具有最大的生物富集效应^[35-36]; 第二是生物浓缩因子 (Bioconcentration factor; BCF) 或生物富集因子 (Bioaccumulation factor; BAF), 当 BCF 或 BAF > 5000 ($\lg \text{BCF}$ 或 $\lg \text{BAF} > 3.7$) 时, 该化合物具有生物富集效应^[37]。

HBCD、TBBPA、DP、DBDPE、BTBPE、PBT、PBE 和 HBB 的 $\lg K_{ow}$ 值都大于 4, 且 HBCD、PBT、PBED 和 HBB 的 $\lg K_{ow}$ 值在 5—7 之间^[38-39], 这些化合物可能具有潜在的生物富集效应。

目前, 文献上报道的非 PBDE 类卤代阻燃剂的 BCF 和 BAF 值很少。Veith 等^[40] 利用呆鲱鱼进行

HBCD暴露实验(暴露浓度为 $6.2 \mu\text{g L}^{-1}$),计算的BCF值为18100. Drott等^[41]分别用 $0.34 \mu\text{g L}^{-1}$ 和 $3.4 \mu\text{g L}^{-1}$ 浓度的HBCD对虹鳟鱼进行了暴露实验,计算的低浓度和高浓度暴露的BCF值分别为21940和16450. Harrad等^[42]研究了来自英国9个湖中12种鱼类对HBCDs的富集情况,计算的 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD和 Σ HBCDs的BAF值范围分别为1200—2300、250—350、110—3200和310—6000. 根据Wu等^[43]报道的我国华南电子垃圾回收地水生生物和水中HBCDs的含量,计算出这些水生生物对 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD和 Σ HBCDs的lgBAF值分别为2.58—6.01、3.24—5.58、3.44—5.98和2.85—5.98. 这些研究结果表明HBCDs在大多数生物体内具有生物富集效应.

Barlow等^[44]的研究发现,水生无脊椎动物和脊椎动物TBBPA的BCF值为20—3200. IARC(International Agency for Research on Cancer)的报告中,胖头鲢(*pimephales promelas*)鱼体中TBBPA的BCF为1200^[45]. Hardy等^[46]研究了日本鲤鱼对TBBPA的生物富集能力,其BCF值为30—485. Harrad等^[42]野外测试的英国湖中几种鱼类对TBBPA的平均BAF值为4.2. 从以上研究可以看出,TBBPA几乎没有生物富集效应. 这一方面可能是由于TBBPA是一种反应型HFR,与PBDEs和HBCDs等添加型HFRs相比,TBBPA较难从产品中释放出来^[10];另一方面,TBBPA比较容易被降解或代谢^[47],其在环境中与生物体内的半衰期较短. 此外,TBBPA可能与沉积物或土壤中的有机质产生化学作用,形成键合态的TBBPA^[48],从而降低了其生物可获得性. 然而,在某些典型污染区域(如电子拆卸场),大气和血清样品中TBBPA的含量较高^[49-50]. 由于TBBPA具有较强的内分泌干扰作用,与其它HFRs相比,对生物的毒性更大^[38-51];另外,TBBPA在环境中可能生成持久性较大的有机污染物(衍生物),如双酚A化合物和四溴双酚A双甲基醚等,对TBBPA的风险评价还需要更多的信息和进一步的测试数据.

DP具有较高的lgK_{ow}值(9.3)和较大的分子量(654 Da)^[15],通常认为DP很难进入生物体内. 然而,Wu等^[8]报道的我国华南电子垃圾拆解地水生生物对DP的lgBAF值较高,其中田螺、草虾、鲫鱼、鲤鱼、财鱼和水蛇的lgBAF值分别为2.36—2.66、3.16—3.63、3.03—4.17、3.75、2.29—4.04和4.47—4.61,表明大部分生物对DP具有生物富集效应.

DBDPE、BTBPE、PBT、PBEB和HBB的BCF或BAF值报道很少. Hardy等^[46]研究了日本鲤鱼对DBDPE的生物富集能力,计算的BCF < 25 ^[46]. Oliver等^[52]对虹鳟鱼进行PBT、PBEB和HBB暴露实验,测试的三种化合物的BCF值分别为270、330和1100. 这些BCF值均小于5000,表明这些化合物具有较弱的生物富集效应. 然而,根据Wu等^[43]报道的中国华南某电子垃圾污染地的野生水生生物及水体中浓度,计算得到BTBPE、PBT、PBEB和HBB在水生生物体内的lgBAF范围分别为3.32—6.08、2.04—4.77、2.72—4.09和3.31—5.54. 这些污染物在某些生物体内也具有生物富集效应.

3 非PBDE类HFRs的食物链传递特征

通过计算生物放大因子(BMF)和营养级放大因子(TMf),可以研究污染物在食物链上的传递特征,定量评估污染物在生物体中和沿食物链(网)的生物放大效应^[36-53]. 非PBDE类HFRs的BMF和TMf数据报道较少(表1和表2),且主要集中于水生生态系统.

3.1 BMF

Tomy等^[54]研究了加拿大Ontario湖几种肉食性鱼类对 α -HBCD、 γ -HBCD和 Σ HBCDs的生物放大能力,计算的BMF值范围分别为0.4—10.8、0.2—9.9和0.5—1.8. 其中大多数BMF值都大于1,表明HBCDs在这些鱼体内的生物放大效应. 加拿大Winnipeg湖大部分捕食性鱼类对 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD和 Σ HBCDs也具有生物放大效应,其BMF值的范围分别为0.1—8.2、0.3—3.4、0.1—6.3和0.7—1.6^[55]. 海洋哺乳动物通过捕食鱼类,也可能对HBCDs产生生物放大效应. Tomy等计算的鲸鱼/鳕鱼食物关系中, α -HBCD和 γ -HBCD的BMF分别为2—4和7—17,而鲸鱼/鲑鱼食物关系中的BMF ≤ 1 ,表明不同的食物关系对BMF值的影响. 然而,处于食物链底端的生物似乎对HBCDs没有生物放大作用. Tomy等^[56]发现,在加拿大东部极地海洋食物链上,计算的鳕鱼/浮游动物食物关系的BMF < 1 .

生物对TBBPA放大效应仅见于鸟类的报道. He等^[57]发现,某些食鱼鸟类通过捕食鱼类可能对TBBPA产生生物放大效应,计算的BMF范围为130—240. 而植食性鸟类食用谷物对TBBPA没有生物

放大作用.

表 1 文献中报道的非 PBDE类 HFRs的生物放大因子 (BMFs)

Table 1 The reported biomagnification factors (BMFs) for non-PBDE HFRs in the literatures

捕食者/被捕食者	采样地点	HBCDs				DP		DBDPE	BTBPE	参考文献
		α	β	γ	Σ HBCD	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP			
鱼类										
trout/alkwife	加拿大 Ontario湖	4.8		7.5	1.7	1	0.9			[21, 54]
trout/smelt	加拿大 Ontario湖	1		1.5	0.5	12	11			[21, 54]
trout/sculpin	加拿大 Ontario湖	1.1		0.8	0.6	0.1	0.1			[21, 54]
sculpin/diporeia	加拿大 Ontario湖	3.5		2.5	1.8	0.3	0.2			[21, 54]
sculpin/mysis	加拿大 Ontario湖	9.7		9.9						[54]
smelt/mysis	加拿大 Ontario湖	10.8		5.5						[54]
smelt/diporeia	加拿大 Ontario湖	4		1.4						[54]
alewife/plankton	加拿大 Ontario湖	0.4		0.2						[54]
Walleye/emerald shiner	加拿大 Winnipeg湖	1.1	0.8	0.6				3	0.4	[55]
Walleye/white suckers	加拿大 Winnipeg湖	1.8	2.2	1.1	1	0.6		9.2	2.5	[21, 55]
Walleye/white fish	加拿大 Winnipeg湖	5.3	2.4	4.1	1.6	0.3	11		2.4	[21, 55]
Walleye/goldie	加拿大 Winnipeg湖	0.8	1.1	0.8	0.7	0.4	0.8	1.6	1.1	[21, 55]
emerald shiner/zooplankton	加拿大 Winnipeg湖	0.7	1.9	5					2.5	[55]
white suckers/zooplankton	加拿大 Winnipeg湖	0.4	0.6	2.8					0.4	[55]
White suckers/mussels	加拿大 Winnipeg湖	0.4	0.5	0.3					0.1	[55]
Burbot/emerald shiner	加拿大 Winnipeg湖	2.7	3.4	6.3				2	0.8	[55]
Burbot/mussels	加拿大 Winnipeg湖	1.9	5	2.9					0.6	[55]
White fish/zooplankton	加拿大 Winnipeg湖	0.1	0.6	0.9					0.4	[55]
White fish/emerald shiner	加拿大 Winnipeg湖	0.2	0.3	0.1				0.2	0.2	[55]
Goldie/zooplankton	加拿大 Winnipeg湖	1	1.3	3.6	0.7	< 0.1			0.9	[21, 55]
Goldie/mussels	加拿大 Winnipeg湖	8.2	1	0.3					0.3	[55]
Rainbow Trout/poisoned food	食物暴露实验					5.2	1.9			[32]
Cod/zooplankton	加拿大东部极地海洋	1		< 1						[56]
鸟类										
Chinese-pond heron/fish	中国华南	20.3	1.2	2.3	16.3					[57]
spotted dove/grain	中国华南	2.8— 75		7.1— 51						[57]
哺乳动物										
Ringed seal/polar cod	挪威斯瓦尔巴特群岛				36.4					[59]
Polar bear/ringed seal	挪威斯瓦尔巴特群岛				0.6					[59]
harbor sea/Atlantic cod	挪威奥斯陆				2					[60]
harbor sea/Atlantic cod	挪威弗鲁安				1.2					[60]
harbor sea/polar cod	挪威斯匹次卑尔根岛				2					[60]
Nawhal/cod	加拿大东部极地海洋	4		17						[56]
Beluga/cod	加拿大东部极地海洋	2		7						[56]
Beluga/red fish	加拿大东部极地海洋	< 1		< 1						[56]
Nawhal/red fish	加拿大东部极地海洋	1		< 1						[56]

Tomy等^[21]对加拿大 Ontario湖和 Winnipeg湖几种鱼类体内的 *syn*-DP和 *anti*-DP的生物放大能力进行了研究. Ontario湖大部分捕食性鱼类对 *syn*-DP和 *anti*-DP具有生物放大作用, 其 BMF值范围分别为 0.3—12和 0.1—11. Winnipeg湖中 *syn*-DP和 *anti*-DP的 BMF值范围分别为 < 0.1—0.6和 0.8—11, 其中大部分 BMF > 1, 表明 DP在某些鱼体内具有生物放大效应. Tomy等^[32]对虹鳟鱼进行 DP的食物暴露实验, 计算的 *syn*-DP和 *anti*-DP的 BMF值分别为 5.2和 1.9, 也证实了 DP在生物体内的放大效应. 鸟类和哺乳动物对 DP的生物放大效应目前还未见报道.

DBDPE、BTBPE、PBT、PBEB和HBB的BMF值报道较少。DBDPE和BTBPE的BMF值仅见于Law等^[55]对加拿大Winnipeg湖几种捕食性鱼类的研究,它们的BMF值范围分别为0.2—9.2和0.1—2.5,其中大部分食物关系计算的DBDPE的BMF>1,而BTBPE的BMF<1,表明DBDPE可以沿食物链产生生物放大效应。

3.2 TMF

HBCDs的TMF值报道主要见于加拿大Winnipeg湖食物网、加拿大Ontario湖食物网、中国华南淡水食物网和加拿大极地海洋食物网(表2)。Law等^[55]报道了HBCDs在Winnipeg湖食物网上的生物放大情况。该食物网主要由浮游动物和6种鱼类组成,计算的 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD和 Σ HBCDs的TMF值分别为2.3、2.3、4.8和3.1,HBCD及其异构体在该食物网上都具有放大效应,但这些TMF值均不具有统计意义($p < 0.05$)。Tomy等^[54]发现, Σ HBCDs在加拿大Ontario湖食物网(该食物网主要由2种无脊椎动物和4种鱼类组成)上具有显著的生物放大效应,计算的TMF值为6.3($p < 0.05$)。Wu等^[43]研究了HBCDs在由田螺、草虾、4种鱼类和水蛇组成的食物网上的生物放大效应,计算的 α -HBCD和 Σ HBCDs的TMF值分别为2.22($p < 0.05$)和1.82($p > 0.05$),表明 α -HBCD在该食物网上显著的生物放大效应。而在加拿大极地海洋食物网(由浮游植物、2种无脊椎动物、1种鱼类和3种哺乳动物组成)上,仅 α -HBCD产生了显著的生物放大效应(TM F = 2.1, $p < 0.05$),而 γ -HBCD在食物链传递过程中,产生了稀释效应(TM F = 0.5, $p < 0.05$)^[43],可能是由于该食物网上的生物对 γ -HBCD具有很强的代谢能力。

表2 文献中报道的非PBDE类阻燃剂HFRs的营养级放大因子(TMFs)

Table 2 The trophic magnification factors (TMFs) for non-PBDE HFRs reported in the literatures

非 PBDE HFRs	加拿大 Winnipeg 湖 淡水食物网 ^a		加拿大 Ontario 湖 淡水食物网 ^b		中国华南 淡水食物网 ^c		加拿大极地 海洋食物网 ^d	
	TMF	<i>p</i>	TMF	<i>p</i>	TMF	<i>p</i>	TMF	<i>p</i>
α -HBCD	2.3	0.18			2.22	< 0.05	2.1	< 0.05
β -HBCD	2.3	0.17						
γ -HBCD	4.8	0.07					0.5	< 0.05
Σ HBCD	3.1	0.1	6.3	< 0.05	1.82	0.12		
<i>syn</i> -DP	0.45	< 0.05	0.44	0.14	11.3	< 0.05		
<i>anti</i> -DP	2.54	< 0.05	0.34	0.08	6.5	< 0.05		
Σ DP					10.2	< 0.05		
DBDPE	8.6							
BTBPE	1.86				0.4	0.09		
PBT					0.61	0.06		
PBEB								
HBB					1.46	0.18		

注: ^a该食物网由浮游动物和6种鱼类组成^[21, 55]; ^b该食物网由两种无脊椎动物和4种鱼类组成^[21, 54]; ^c该食物网由田螺、草虾、4种鱼类和水蛇组成^[8, 43]; ^d该食物网由浮游植物、2种无脊椎动物、1种鱼类和3种哺乳动物组成^[56]。

TBBPA沿食物网(链)的生物放大效应还未见报道。He等^[57]发现,TBBPA在鸟类组成的食物网上,其含量随着鸟类的营养级增高而增大,TBBPA在特定食物链上也可能存在生物放大效应。

DP的TMF值报道较少,但不同研究结果差异很大。Winnipeg湖食物网上计算得到的*syn*-DP和*anti*-DP的TMF值分别为0.45和2.45($p < 0.05$)^[21],表明*syn*-DP在该食物网上显著的食物链(网)稀释效应,而*anti*-DP在该食物网上具有显著的生物放大效应。Tomy等^[21]计算的Ontario湖食物网上DP的TMF值小于Winnipeg湖(*syn*-DP和*anti*-DP分别为0.44和0.34),表明了DP异构体在该食物网上具有食物链稀释效应。而Wu等^[8]对中国华南淡水食物网的研究中发现,DP在该食物网上具有显著的生物放大效应,计算的*syn*-DP、*anti*-DP和 Σ DP的TMF值分别为11.3、6.5和10.2($p < 0.05$)。食物网的组成差异、生物对DP的代谢差异以及环境条件的不同,可能导致DP及其异构体在不同食物网上的传递特征不同。

DBDPE、BTBPE、PBT、PBEB和HBB的TMF值报道较少。DBDPE和BTBPE在加拿大Winnipeg湖食物网上具有显著的生物放大效应,其TMF值分别为8.6和1.86^[55]。中国华南淡水食物网的研究中,BTBPE、PBT和HBB的TMF值分别为0.40、0.61和1.46,表明HBB在该食物网上具有生物放大效应,而BTBPE和PBT具有食物网(链)稀释效应^[43]。

图2显示了非PBDE类HFRs和生物体内PBDE主要单体在同一食物网(中国华南淡水食物网)上的TMF值^[8, 43, 58]。从图2中可以看出,DP的TMF值比PBDEs高2—4倍,HBCDs和HBB的TMF值和PBDEs相当。与PBDEs一样,大多数非PBDE类HFRs在食物链上具有较大的生物放大效应,可能存在一定的生态风险。

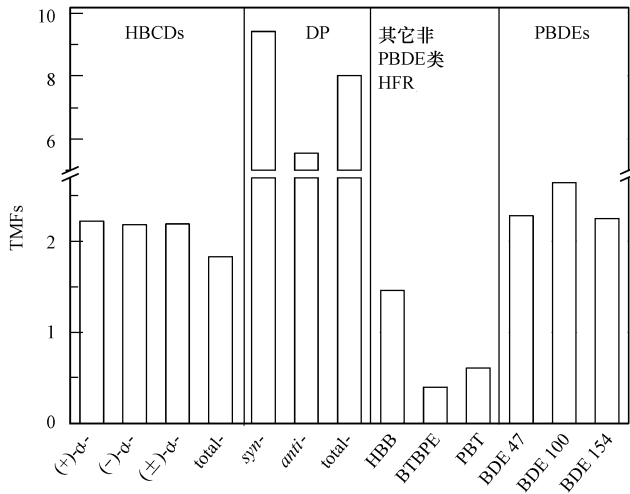


图2 中国华南淡水食物网上HFRs的营养级放大因子(TMFs),数据来自文献[8, 43, 58]

Fig 2 The trophic magnification factors (TMFs) of HFRs reported in the same freshwater food web, South China. Data from literatures [8, 43, 58]

4 研究展望

随着PBDEs的禁用,非PBDE类HFRs的使用量在未来可能持续上升,这些污染物是否具有生物富集效应及其生态风险已引起广泛关注和重视。综合已有研究成果,非PBDE类HFRs的生物富集特征研究应重视以下几个问题:

(1) HBCDs和DP立体异构体的生物富集特征及其影响因素

当前的研究主要报道了生物体内 α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD的异构体组成特征。虽然从HBCD工业品中已分离出 δ -HBCD和 ϵ -HBCD,但生物体中这两种异构体还未见报道。另外,HBCDs手性异构体组成特征研究较少。今后应加强生物体及其生活环境中HBCDs手性异构体的组成特征研究,调查HBCDs生物富集的影响因素。

影响DP异构体生物富集模式的因素很多,其中主要的因素之一就是生物对DP异构体不同的代谢能力。然而,到目前为止,生物对DP的代谢作用还没有证实。今后应对生物体和其生活环境中DP可能的代谢产物进行鉴定,研究DP异构体生物富集的影响因素。

(2) TBBPA在典型污染地区生物体内的含量及其沿食物链(网)的传递特征

相对于PBDEs和HBCDs,生物体内TBBPA的含量报道较少。研究表明,虽然生物体内TBBPA的含量一般较低,但在某些典型污染区域(如电子垃圾回收地区),生物和人体内TBBPA的含量较高。由于TBBPA及其代谢产物较高的生物毒性,今后应加强这些污染物在典型污染地区生物体内的含量监测。此外,尽管TBBPA在水生生物体内没有生物富集效应,但我们的初步研究表明,TBBPA在鸟类组成的食物链(网)上可能存在生物放大效应,应加强TBBPA沿食物链(网)的传递特征研究。

(3) 非PBDE类HFRs沿陆生食物链(网)的传递特征

非PBDE类HFRs的生物富集效应及其沿食物链(网)上的传递特征,研究得还很不充分。现有研

究主要集中在水生生态系统,关于它们在陆生食物链上的富集与传递过程研究极少,这些污染物在陆生生态系统中是否具有生物富集效应及食物链放大效应尚不清楚。今后应加强非PBDE类HFRs沿陆生食物链(网)的传递特征研究,为全面评价这些污染物的生态风险提供科学依据。

参 考 文 献

- [1] DeWit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. *Chemosphere* 2002, 46 (5): 583-624
- [2] Akeem M, Arias P, Sjödin A, et al. An overview of commercially used brominated flame retardants: their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release[J]. *Environ Int* 2003, 29 (6): 683-689
- [3] The 9 new POPs under the Stockholm Convention[EB/OL]. [2010-6-24]. <http://chem.pops.int/%20Programmes/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx>
- [4] CPA (Clean Production Association). Deca-BDE controversy in Europe[EB/OL]. [2010-6-24]. <http://www.cleanproduction.org/FlameDeca.php>
- [5] USEPA. DecaBDE phase-out initiative[EB/OL]. Available from: <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/decabde.html>
- [6] Betts K. New data on a widely used flame retardant[J]. *Environ Sci Technol* 2008, 42(1): 5-6
- [7] Gauthier L T, Hebert C E, Weseloh D V C, et al. Current-use flame retardants in the eggs of herring gulls (*Larus argentatus*) from the Laurentian Great Lakes[J]. *Environ Sci Technol* 2007, 41(13): 4561-4567
- [8] Wu J P, Zhang Y, Luo X J, et al. Isomer-specific bioaccumulation and trophic transfer of dechlorane plus in the freshwater food web from a highly contaminated site, South China[J]. *Environ Sci Technol* 2010, 44(2): 606-611
- [9] Zhang Y, Luo X J, Wu J P, et al. Contaminant pattern and bioaccumulation of legacy and emerging organohalogen pollutants in the aquatic biota from an e-waste recycling region in South China[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2010, 29(4): 852-859
- [10] Gregory M. An Overview of Alternatives to Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and Hexabromocyclododecane (HBCD)[EB/OL]. [2010-6-24]. <http://www.chemicalspolicy.org/downloads/AlternativesToTBBPAandHBCD.pdf>
- [11] Covaci A, Gerecke A C, Law R J, et al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review[J]. *Environ Sci Technol* 2006, 40(12): 3679-3688
- [12] Covaci A, Voorspoels S, Abdallah M A E, et al. Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives[J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(3): 346-363
- [13] Law R J, Herzke D, Hamad S, et al. Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments with some information for other BFRs[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(2): 223-241
- [14] Luo X J, Chen S J, Mai B X, et al. Advances in the study of current-use non-PBDE brominated flame retardants and dechlorane plus in the environment and humans[J]. *Sci China Chem*, 2010, 53(5): 961-973
- [15] OxyChem. Dechlorane Plus Handbook[EB/OL]. [2010-6-24]. <http://www.oxy.com/OxyBusinesses/chemicals/Documents/dechloraneplus/dechlorane-plus.pdf>
- [16] Hoh E, Zhu L Y, and Hites R A. Dechlorane plus: a chlorinated flame retardant in the Great lakes[J]. *Environ Sci Technol* 2006, 40(4): 1184-1189
- [17] Sverko E, Reiner E J, Tomy G T, et al. Compounds structurally related to dechlorane plus in sediment and biota from Lake Ontario (Canada)[J]. *Environ Sci Technol* 2010, 44(2): 574-579
- [18] Sverko E, Tomy G T, Marvin C H, et al. Dechlorane plus levels in sediment of the lower Great lakes[J]. *Environ Sci Technol* 2008, 42(2): 361-366
- [19] Shen L, Reiner E J, Macpherson K A, et al. Identification and screening analysis of halogenated flame retardants in the Laurentian Great Lakes: Dechloranes 602, 603, and 604[J]. *Environ Sci Technol* 2010, 44(2): 760-766
- [20] Qin X H, Marvin C H, Hites R A. Dechlorane plus and other flame retardants in a sediment core from Lake Ontario[J]. *Environ Sci Technol* 2007, 41(17): 6014-6019
- [21] Tomy G T, Pleskach K, Ismail N, et al. Isomers of dechlorane plus in Lake Winnipeg and Lake Ontario food webs[J]. *Environ Sci Technol* 2007, 41(7): 2249-2254
- [22] Zhu J, Feng Y L, and Shoeib M. Detection of dechlorane plus in residential indoor dust in the city of Ottawa, Canada[J]. *Environ Sci Technol* 2007, 41(22): 7694-7698
- [23] Gauthier L T and Letcher R J. Isomers of dechlorane plus flame retardant in the eggs of herring gulls (*Larus argentatus*) from the Laurentian Great Lakes of North America: temporal changes and spatial distribution[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(1): 115-120
- [24] Gauthier L T, Potter D, Hebert C E, et al. Temporal trends and spatial distribution of non-polybrominated diphenyl ether flame retardants in the eggs of colonial populations of Great Lakes herring gulls[J]. *Environ Sci Technol* 2009, 43(2): 312-317
- [25] Ismail N, Gewurtz S B, Pleskach K, et al. Brominated and chlorinated flame retardants in Lake Ontario, Canada lake trout (*Salvelinus namayush*) between 1979 and 2004 and possible influences of food-web changes[J]. *Environ Sci Technol* 2009, 28(5): 910-920
- [26] Qin X H and Hites R A. Dechlorane plus and other flame retardants in tree bark from the Northeastern United States[J]. *Environ Sci Technol* 2008, 42(1): 31-36

- [27] Venier M and Hites R A. Flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes[J]. Environ Sci Technol 2008, 42(13): 4745-4751
- [28] Kang J H, Kim J C, Jin G Z et al. Detection of dechlorane plus in fish from urban-industrial rivers[J]. Chemosphere 2010, 79(8): 850-854
- [29] Ren N Q, Sverko E, Li Y F, et al. Levels and isomer profiles of dechlorane plus in Chinese air[J]. Environ Sci Technol 2008, 42(17): 6476-6480
- [30] Ren G F, Yu Z Q, Ma S T, et al. Determination of dechlorane plus in serum from electronics dismantling workers in South China[J]. Environ Sci Technol 2009, 43(24): 9453-9457
- [31] Qi H, Liu L Y, Jia H L, et al. Dechlorane plus in surficial water and sediment in a Northeastern Chinese river[J]. Environ Sci Technol 2010, 44(7): 2305-2308
- [32] Tony G T, Thomas C R, Zilane T M, et al. Examination of isomer specific bioaccumulation parameters and potential in vivo hepatic metabolites of syn- and anti-dechlorane plus isomers in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Environ Sci Technol 2008, 42(15): 5562-5567
- [33] Mackay D and Fraser A. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models[J]. Environ Pollut 2000, 110(3): 375-391
- [34] Wu J P, Luo X J, Zhang Y, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild aquatic species from an electronic waste (e-waste) recycling site in South China[J]. Environ Int 2008, 34(8): 1109-1113
- [35] OECD. Harmonised integrated classification system for human health and environmental hazards of chemical substances and mixtures[R]. OECD Series on Testing and Assessment, Number 33, 2001
- [36] Kelly BC, Kononou M G, Blair J D, et al. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants[J]. Science, 2007, 317: 236-239
- [37] Environment Canada. Guidance manual for the categorization of organic and inorganic substances on Canada's Domestic Substances List: Determining persistence, bioaccumulation potential, and inherent toxicity to non-human organisms[R]. Existing Substances Branch, Canada, 2003
- [38] Harju M, Heinstad E S, Herke D, et al. Current state of knowledge and monitoring requirements—Emerging “new” brominated flame retardants in flame retarded products and the environment[EB/OL]. [2010-6-24]. <http://www.klif.no/publikasjoner/2462/ta2462.pdf>
- [39] Hayward S J, Lei Y D, and Wania F. Comparative evaluation of three high-performance liquid chromatography-based K_{ow} estimation methods for highly hydrophobic organic compounds: Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane[J]. Environ Toxicol Chem, 2006, 25(8): 2018-2027
- [40] Veith G, Defoe D, and Bergstedt B. Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish[J]. J Fish Res Board Can 1979, 36: 1040-1048
- [41] Drott K, Kueger H. Hexabromocyclododecane (HBCD): A flow-through bioconcentration test with the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)—Final report[R]. Wildlife International Ltd, 2000 (Easton, Maryland, USA): 78
- [42] Hamad S, Abdallah M A E, Rose N L, et al. Current-use brominated flame retardants in water, sediment, and fish from English lakes [J]. Environ Sci Technol 2009, 43(24): 9077-9083
- [43] Wu J P, Guan Y T, Zhang Y, et al. Trophodynamics of hexabromocyclododecane, tetrabromobisphenol A, and several other non-PBDE brominated flame retardants in a freshwater food web[J]. Environ Sci Technol 2010, 44(14): 5490-5495
- [44] Barlow S, Sullivan F. Reproductive Hazards of Industrial Chemicals: An evaluation of animal and human data[M]. London: Academic Press Incorporation, 1982
- [45] IARC. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans [R]. Supplement 6. Lyon: IARC, World Health Organization, 1987
- [46] Hardy M L. A comparison of the fish bioconcentration factors for brominated flame retardants with their nonbrominated analogues[J]. Environ Toxicol Chem, 2004, 23(3): 656-661
- [47] George K W, Haggblom M M. Microbial α -methylation of the flame retardant tetrabromobisphenol A[J]. Environ Sci Technol 2008, 42(15): 5555-5561
- [48] Luo X J, Zhang X L, Chen S J, et al. Free and bound polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in freshwater sediments [J]. Mar Pollut Bull 2010, 60(5): 718-724
- [49] Sjödin A, Carlsson H, Thuresson K, et al. Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments [J]. Environ Sci Technol 2001, 35(3): 448-454
- [50] Hagmar L, Sjödin A, Hålgård P, et al. Biological half-lives of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in exposed workers[J]. Organohalogen Compd 2000, 47: 198-201
- [51] Watanabe W, Shimizu T, Sawamura R, et al. Effects of tetrabromobisphenol A, a brominated flame retardant, on the immune response to respiratory syncytial virus infection in mice[J]. Int Immunopharmacol 2010, 10(4): 393-397
- [52] Oliver B G and Nimni A J. Bioconcentration factors of some halogenated organics for rainbow trout—limitations in their use for prediction of environmental residues[J]. Environ Sci Technol 1985, 19(9): 842-849
- [53] 吴江平, 张荧, 罗孝俊, 等. 多溴联苯醚的生物富集效应研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2009, 4(2): 153-163
- [54] Tony G T, Budakowski W, Hallorson T, et al. Biomagnification of alpha- and gamma-hexabromocyclododecane isomers in a Lake Ontario

- food web[J]. *Environ Sci Technol* 2004, 38(8): 2298-2303
- [55] Lav K, Halldorson T, Danell R, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2006, 25(8): 2177-2186
- [56] Tam Y G T, Pleskach K, Oswald T, et al. Enantioselective bioaccumulation of hexabromocyclododecane and congener-specific accumulation of brominated diphenyl ethers in an eastern Canadian Arctic marine food web[J]. *Environ Sci Technol* 2008, 42(10): 3634-3639
- [57] He M J, Luo X J, Zhang X L, et al. Tetrabromobisphenol-A and hexabromocyclododecane in birds from an e-waste site in South China: Influence of diet on diastereoisomer- and enantiomer-specific distribution and trophodynamics[J]. *Environ Sci Technol* 2010, 44(15): 5748-5754
- [58] Wu J P, Luo X J, Zhang Y, et al. Biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls in a highly contaminated freshwater food web from South China[J]. *Environ Pollut* 2009, 157(3): 904-909
- [59] Somo E G, Sæther M P, Jenssen B M, et al. Biomagnification of polybrominated diphenyl ether and hexabromocyclododecane flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2006, 25(9): 2502-2511
- [60] Jenssen B M, Somo E G, Bak K, et al. Brominated flame retardants in North-east Atlantic marine ecosystems[J]. *Environ Health Perspect* 2007, 115: 35-41

A REVIEW ON BIOACCUMULATION BEHAVIOR OF NON-PBDE HALOGENATED FLAME RETARDANTS

ZHANG Ying^{1,2} WU Jiangping^{1,3} YU Lehuan^{1,2} HE Mingjing^{1,2}
 LUO Xiaojun¹ MAI Bixian¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences

Guangzhou 510640, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Research Center for Environmental Engineering & Management, Graduate School at Shenzhen,

Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT

In recent years, there is increasing concern on the bioaccumulation potentials and ecological risks of non-PBDE halogenated flame retardants (HFRs), such as hexabromocyclododecanes (HBCDs), tetrabromobiphenyl A (TBBPA), dechlorane plus (DP), decabromodiphenyl ethane (DBDPE), 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy) ethane (BTBPE), pentabromotoluene (PBT), pentabromoethylbenzene (PBEb) and hexabromobenzene (HBB). This review summarized the recent data on the isomeric bioaccumulation characteristics and the influence factors of DP, the bioaccumulation potentials and the food web biomagnification powers of non-PBDE HFRs. A depletion of *anti*-DP was observed in organisms compared with commercial products and sediments. The difference in physical and chemical properties between the two isomers, the biochemical parameters of organisms, and environment conditions in certain ecosystems may influence the isomeric bioaccumulation of DP. The calculated bioaccumulation factors (BAFs) or bioconcentration factors (BCFs) suggested that most of the non-PBDE HFRs were bioaccumulative. The reported biomagnification factors (BMFs) and trophic magnification factors (TMFs) indicated that some of the non-PBDE HFRs were biomagnified in the food web, suggesting the high ecological risks.

Keywords halogenated flame retardants, bioaccumulation, food web transfer, influence factors, ecological risks