

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.12.2016041302

金美青, 陈紫涵, 陈雯, 等. 十溴二苯乙烷在环境中的分布及毒理学研究进展[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2482-2490.

JIN Meiqing, CHEN Zihan, CHEN Wen, et al. Environmental behavior and toxicology of decabromodiphenyl ethane-a review[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2482-2490.

十溴二苯乙烷在环境中的分布及毒理学研究进展*

金美青¹ 陈紫涵¹ 陈雯¹ 周珊珊² 包怡然¹ 张栋¹ 赵红挺^{1**}

(1. 杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 杭州, 310018; 2. 浙江工业大学环境学院, 杭州, 310014)

摘 要 十溴二苯乙烷(Decabromodiphenyl ethane, DBDPE)是一种新型溴系阻燃剂,在国内外得到越来越广泛的应用,因此在环境中也开始被普遍检测到.研究发现,DBDPE 有生物累积的潜在可能性,这不仅会威胁生态系统的安全,也将对人类健康产生潜在影响.目前,关于 DBDPE 的研究主要集中于其在土壤、沉积物、生物体等环境介质中的含量分析,而对其急性毒性效应与亚急性毒性效应的研究较少,毒理学研究方面更是缺乏.因此,笔者拟介绍 DBDPE 的来源、环境分布、生物富集及毒理学效应,并提出了今后研究的主要方向.

关键词 十溴二苯乙烷, 环境行为, 生物富集, 毒性效应.

Environmental behavior and toxicology of decabromodiphenyl ethane-a review

JIN Meiqing¹ CHEN Zihan¹ CHEN Wen¹ ZHOU Shanshan²
BAO Yiran¹ ZHANG Dong¹ ZHAO Hongting^{1**}

(1. College of Materials Science and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou, 310018, China;
2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China)

Abstract: Decabromodiphenyl ethane (DBDPE), a new brominated flame retardant, has been widely used and detected in various environmental matrices. It has been reported that DBDPE has the potential to be bioaccumulated, and thus may threaten the ecosystem and human health. Currently, studies on DBDPE mainly focus on its residues in various matrices including the soil, sediment, biota and so on. With regard to the toxicological effects, limited data are available, not to mention the mechanisms. Therefore, in this paper, more information on the sources, environmental behavior as well as the toxicological effects are obtained and reviewed.

Keywords: decabromodiphenyl ethane, environmental behavior, bioaccumulation, toxicological effects.

十溴二苯乙烷(Decabromodiphenyl ethane, DBDPE),或 1,2-双(五溴)-乙烷,是美国 Albemarle 公司于 20 世纪 90 年代初开发的一种新型溴系阻燃剂^[1].DBDPE 的两个苯环之间由碳链相联,不采用二苯醚为原料,在燃烧过程中不会产生多溴代二苯并二恶英(PBDDs)和多溴代二苯并呋喃(PBDFs),符合欧

2016 年 4 月 13 日收稿(Received: April 13, 2016).

* 国家自然科学基金(21407038,21377117),浙江省自然科学基金(LY13B070006,LQ14B070006),浙江省教育厅项目(Y201430811)资助.

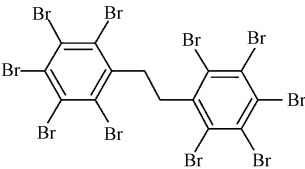
Supported by the National Natural Science Foundation of China (21407038,21377117), Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China(LY13B070006,LQ14B070006), Scientific Research Fund of Zhejiang Provincial Education Department(Y201430811).

** 通讯联系人, Tel: 0571-87713572, E-mail: hzhao@hdu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 0571-87713572, E-mail: hzhao@hdu.edu.cn

洲国家对于溴系阻燃剂的相关规定,是十溴联苯醚(DecaBDEs,两个苯环由醚键连接)比较理想的替代品^[1].目前,DBDPE 被广泛地应用于高聚物合成材料、塑料、纤维、树脂等各个方面,尤其是耐高冲击性聚苯乙烯、聚苯并噻唑等工程塑料的阻燃剂^[2].

DBDPE 结构式:



与 DecaBDEs 等溴系阻燃剂类似,DBDPE 是添加型阻燃剂,容易在产品的生产、使用、回收和最终处理过程中从产品中释放出来进入环境.调查发现^[3]在广东省韶关、清远等 11 个地区的 65 个家庭的室内飞尘样品中,DBDPE 和 DecaBDEs 的含量范围分别为 30.9—16370、5.44—955 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,均值分别为 3020、167 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,可见 DBDPE 正逐步替代 DecaBDEs.然而目前,有关 DecaBDEs 等溴系阻燃剂在环境中的分布和毒理学方面的证据比较丰富,而对新型溴系阻燃剂 DBDPE 的研究则较少,因此笔者拟对 DBDPE 在环境中的分布及毒理学研究进展进行综述.

1 DBDPE 的理化性质及生产使用情况 (Physicochemical properties, production and use)

DBDPE 纯品为白色粉末,相对分子质量为 971.22,熔点在 345—350 $^{\circ}\text{C}$ 左右,其辛醇水分配系数 $\lg K_{\text{ow}} = 11.1$,因此水溶性极低(表 1)^[1,4-5].DBDPE 的稳定性好,经自然光照射 224 d,高抗冲聚苯乙烯以及电视盒粉末中的 DBDPE 均未发生脱溴降解反应^[6].但是,如果以有机溶剂作为介质,再以紫外光或者自然光去照射,DBDPE 会发生脱溴降解反应,且降解速率随介质的不同而不同,比如四氢呋喃中的降解速度要快于正己烷^[7].另外,在高温条件下(高于 320 $^{\circ}\text{C}$ 时),DBDPE 可能会发生热分解.研究发现,在仪器分析过程中,DBDPE 会降解成低溴代产物(主要是九溴代产物),其降解速率与 DecaBDEs 类似,但对热的敏感度要低于 DecaBDEs^[8].

表 1 DBDPE 的物理化学特性
Table 1 Physicochemical properties of DBDPE

参数 Parameter	数值 Value	参考文献 Reference
分子式	C ₁₄ H ₄ Br ₁₀	[4]
相对分子质量	971.22	[5]
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	345—350	[4]
分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	高于 320	[4]
蒸汽压(25 $^{\circ}\text{C}$)/Pa	6.0×10^{-15}	[4]
溶解度(25 $^{\circ}\text{C}$)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.1×10^{-7} — 7.2×10^{-4}	[1]
辛醇水分配系数($\lg K_{\text{ow}}$)	11.1	[4]

DBDPE 在 2006 年和 2012 年的全球产量分别为 4540—22700 t 和 22700—45400 t^[9].欧洲本土并不生产十溴二苯乙烷,但据统计,2001 年欧洲 DBDPE 的进口量约为 1000—5000 t,主要是进口至德国^[10].在日本,DBDPE 则已经取代 DecaBDEs 成为主要的阻燃剂产品^[10].在我国,DBDPE 的工业生产于 2005 年试验成功,2006 年开始批量投入市场,初始产量约 11000 t,并预期以每年 80% 的速率增长^[9-10].随着国内经济的发展及对安全要求的提高,DBDPE 等新型阻燃剂的市场需求及生产量不断增加,其对环境的污染也将随之加剧.

2 DBDPE 的环境存量及行为 (Environmental occurence and behavior)

2.1 环境介质

2003 年,Kierkegaard 等^[11]首次在污泥、沉积物及室内空气等环境介质中检测到 DBDPE 的存在.之后,DBDPE 开始在世界范围内的不同环境介质中,包括大气(包括室内粉尘)、水体、沉积物、土壤等不断

地被检出^[12-16]。

由表 2 可见,不同地区以及不同环境介质中 DBDPE 的含量具有较大差异.中国北方地区大气中的 DBDPE 的含量为 1.7—270 ng(每份样品),其中山东省和北京-天津明显较高,可能是由于这些区域人口密度较大且跟 DBDPE 的生产源较近^[17].珠江三角洲地区由于电子垃圾回收活动而导致其附近大气中的 DBDPE 含量也远远超过普通地区,调查发现,其浓度是瑞典的 500 倍左右^[12,18].就室内粉尘而言,Karlsson 等首次报道了 DBDPE 在瑞典的室内粉尘中的浓度为<LOD—121 ng·g⁻¹^[19],比利时^[13]、英国^[13,20]、美国^[21]以及捷克^[22]的室内粉尘中 DBDPE 的含量均要比瑞典高.比利时家庭室内粉尘中 DBDPE 的浓度(中值,153 ng·g⁻¹)与英国(中值,270 ng·g⁻¹)相当,但是比利时的办公室室内粉尘的 DBDPE 的浓度比英国的办公室要高 7 倍之多;另外,办公室及家庭的大气中 DBDPE 的含量通常要比教室高.不同的室内环境对 DBDPE 含量的影响,可能与阻燃产品使用的类型和数量相关^[13].越南河内市区室内粉尘中的 DBDPE 含量与郊区的无显著差异,但是都明显要低于电子回收点附近的室内粉尘中的含量^[23].此外,随着 DBDPE 越来越多地替代 DecaBDEs 的使用,DBDPE 在室内粉尘中的浓度也有所升高,2006 年美国加利福尼亚州的室内粉尘中 DBDPE 的含量为 51 ng·g⁻¹,到 2011 年为 140 ng·g⁻¹,增长近两倍^[21]。

表 2 环境中非生物介质 DBDPE 含量
Table 2 Concentrations of DBDPE in abiotic environment

样品 Sample	采样点 Sampling site	中位值(范围) Median (range)	采样时间 Sampling time	文献来源 Reference
大气	中国北方	10.2 (1.7—270) ng(每份样品)	2011.6—2011.10	[17]
	中国山东	20.0 (2.8—27) ng(每份样品)	2011.6—2011.10	[17]
	北京-天津	28.0 (6.7—101) ng(每份样品)	2011.6—2011.10	[17]
	中国山西	3.4 (1.7—12.3) ng(每份样品)	2011.6—2011.10	[17]
	中国广州	402—3578 pg·m ⁻³	2007	[18]
	瑞典	0.077—7.9 pg·m ⁻³	2005.9—2006.6	[12]
室内粉尘	瑞典	42 (<DL—121) ng·g ⁻¹	NA	[19]
	比利时家庭	153 (55—2126) ng·g ⁻¹	2008.1—2008.6	[13]
	比利时办公室	721 (170—1846) ng·g ⁻¹	2008.1—2008.6	[13]
	英国教室	98 (<20—2467) ng·g ⁻¹	2008.1—2008.6	[13]
	英国家庭	270(<DL—3400) ng·g ⁻¹	2006.7—2007.6	[20]
	英国办公室	99 (<DL—860) ng·g ⁻¹	2006.7—2007.6	[20]
	美国加利福尼亚州	51 (<10—430) ng·g ⁻¹	2006	[21]
	美国加利福尼亚州	140 (18—2800) ng·g ⁻¹	2011	[21]
	捷克家庭	<20—1699 ng·g ⁻¹	2008.10—2008.12	[22]
	越南河内市区	46 (15—110) ng·g ⁻¹	2008.9—2008.11	[23]
	越南河内郊区	40 (17—150) ng·g ⁻¹	2008.9—2008.11	[23]
	越南海防电子回收点附近	220 (31—1600) ng·g ⁻¹	2008.9—2008.11	[23]
	越南兴安电子回收点附近	230 (39—470) ng·g ⁻¹	2008.9—2008.11	[23]
土壤	印尼苏腊巴亚工业道路	ND—4.3 ng·g ⁻¹ (干重)	2008.8—2008.9	[15]
	印尼苏腊巴亚城市道路	0.65—7.6 ng·g ⁻¹ (干重)	2008.8—2008.9	[15]
	印尼苏腊巴亚垃圾场	0.51—2.54 ng·g ⁻¹ (干重)	2008.8—2008.9	[15]
	印尼苏腊巴亚农村公路	ND—3.4 ng·g ⁻¹ (干重)	2008.8—2008.9	[15]
	印尼苏腊巴亚农业	0.058—0.16 ng·g ⁻¹ (干重)	2008.8—2008.9	[15]
	中国珠三角农田土壤	18—60 ng·g ⁻¹ (干重)	2007	[18]
水	中国广东东江	13 (13—38) pg·L ⁻¹	2010.5	[14]
	中国广东东江	48 (37—110) ng·g ⁻¹ (干重)	2010.5	[14]

续表2

样品 Sample	采样点 Sampling site	中位值(范围) Median (range)	采样时间 Sampling time	文献来源 Reference
沉积物	中国昆明滇池	1.26 ng·g ⁻¹ (干重)	2006	[16]
	中国贵阳红枫湖	1.02 ng·g ⁻¹ (干重)	2006	[16]
	中国安徽巢湖	3.64 ng·g ⁻¹ (干重)	2006	[16]
	中国江苏太湖	2.67 ng·g ⁻¹ (干重)	2006	[16]
	中国广东澄海区	ND	2006	[16]
	中国云南洱海	ND	2006	[16]
	中国东北四海龙湾玛珥湖	ND	2006	[16]
	中国青海青海湖	ND	2006	[16]
	哥伦比亚马格达莱纳河	ND	2010.4	[24]
	智利比奥比奥区	ND—2.26 ng·g ⁻¹ (干重)	2009.12	[24]
	美国大湖区	0.11—2.8 ng·g ⁻¹ (干重)	2007.8	[25]
	中国珠江三角洲	23—430 ng·g ⁻¹ (干重)	2006.10	[26]
	中国白洋淀	2.78(1.10—5.29) ng·g ⁻¹ (干重)	2007.8—2008.3	[27]
	中国上海黄浦江	5.50(0.06—24.8) ng·g ⁻¹ (干重)	2010.7(丰水期)	[1]
	中国上海黄浦江	5.24(0.56—10.95) ng·g ⁻¹ (干重)	2010.11(枯水期)	[1]
	中国上海苏州河	8.90(1.81—20.99) ng·g ⁻¹ (干重)	2010.7(丰水期)	[1]
	中国上海苏州河	11.51(4.78—22.80) ng·g ⁻¹ (干重)	2010.11(枯水期)	[1]
	中国上海蕴藻浜	3.17(2.64—3.70) ng·g ⁻¹ (干重)	2010.7(丰水期)	[1]
	中国上海蕴藻浜	4.42(4.18—4.660) ng·g ⁻¹ (干重)	2010.11(枯水期)	[1]
	中国广东东江	200(ND—1700) ng·g ⁻¹ (干重)	2009.7	[14]
污水污泥	德国	120(ND—220) ng·g ⁻¹ (干重)	2004	[28]
	美国	12(<LOD—160) ng·g ⁻¹ (干重)	1999—2000	[28]
	智利	48(6—140) ng·g ⁻¹ (干重)	1998	[28]
	瑞士	150(73—160) ng·g ⁻¹ (干重)	2003	[28]
	新西兰	17(5.1—31) ng·g ⁻¹ (干重)	2003—2005	[28]
	加拿大	26(<LOQ—65) ng·g ⁻¹ (干重)	2004	[28]
	澳大利亚	31(7.7—31) ng·g ⁻¹ (干重)	2004	[28]
	英国	63(34—63) ng·g ⁻¹ (干重)	2006	[28]
	新加坡	55(5—82) ng·g ⁻¹ (干重)	2004	[28]
	中国	140(39—140) ng·g ⁻¹ (干重)	2005	[28]
	韩国	237(<LOQ—3100) ng·g ⁻¹ (干重)	2011	[29]
	西班牙	0.2—15 ng·g ⁻¹ (干重)	2002	[30]
	西班牙	43.7(3.25—125) ng·g ⁻¹ (干重)	2006	[31]
	西班牙	62.5(ND—257) ng·g ⁻¹ (干重)	2009	[32]
	中国	1693(266—1995) ng·g ⁻¹ (干重)	2007	[18]

Note;NA: not available; ND: not detectable; DL: detection limit; LOQ: limit of quantitation.

研究发现,DBDPE 在土壤中有广泛的检出率.在印尼苏腊巴亚地区,DBDPE 在城市以及工业道路中的含量要显著高于其它土壤(包括垃圾场、郊区道路及农业土壤等),表明工业以及城市活动可能是 DBDPE 的主要污染来源^[15].我国珠江三角洲地区的农田土壤中 DBDPE 污染则比较严重,其浓度达 18—60 ng·g⁻¹(干重),可能与附近的电子垃圾拆解相关^[18].

鉴于 DBDPE 的强疏水性,一旦进入水体,沉积物是其主要分布相,如广东东江水相中 DBDPE 的含量为 13 pg·L⁻¹,颗粒相中为 48 ng·g⁻¹(干重),明显低于其在沉积物中的含量(200 ng·g⁻¹,干重)^[14].根据表 2 对国内外相关文献中报道的有关 DBDPE 的污染情况的比较发现,在哥伦比亚马格达莱纳河、中国的澄海与洱海等未检测出 DBDPE^[16,24],美国五大湖区以及智利比奥比奥区的沉积物的 DBDPE 污染

水平相对较低^[24-25].中国东部地区的水域包括巢湖、太湖、黄浦江、苏州河等的沉积物受到中等程度的 DBDPE 污染^[1,16],可能是水域附近有潜在的污染点源,比如江苏就是 DBDPE 在中国的主要生产厂家所在地.污染最为严重的是中国珠三角地区,2006 年东江的沉积物中 DBDPE 的污染浓度为 23—430 ng·g⁻¹^[26].DBDPE 在沉积物中的浓度高低除了与区域有关之外,与具体的取样点也有一定的相关性,比如在中国北部白洋淀湖区,在湖中心区域的浓度较低,为 1.10 ng·g⁻¹,而近湖岸处的浓度则高达 5.29 ng·g⁻¹^[27].季节以及水量的变化对水体沉积物中 DBDPE 没有明显的影响,比如,上海的黄浦江、苏州河以及蕴藻浜在丰水期、枯水期时,DBDPE 的浓度均没有表现出明显的差异^[1].目前为止,大部分的调查均表明,与 DecaBDEs 相比,DBDPE 仍处于较低的浓度水平,沉积物中 DBDPE/DecaBDEs 的比值仍小于 1^[16,25],但是近年来,DBDPE 在沉积物中的浓度有一个快速增长的趋势^[14,16,25],比如,在美国的密歇根湖,DBDPE 输入量的倍增时间预计为 3—5 年^[25].

污泥是评价环境中疏水性污染物的释放情况的一个常用指标.由表 2 可知,许多研究者都对世界各地的污水处理厂中的污泥中 DBDPE 的污染情况进行了调查.其中,Ricklund 等^[28]对 12 个国家的 42 个污水处理厂的污泥中的 DBDPE 的浓度范围进行了比较,发现新西兰、智利、加拿大、澳大利亚、新加坡、英国等国家的污泥中的 DBDPE 处于相对低的污染水平,瑞士、中国等国家的污泥中的 DBDPE 含量较高,德国是 12 个国家中污染最为严重的国家,与其它环境介质中的分析结果相吻合.Lee 等^[29]调查发现,韩国污水处理厂的 DBDPE 污泥也比较严重,浓度为<LOQ—3100 ng·g⁻¹(干重).此外,大部分研究还同时对 DBDPE/DecaBDEs 值进行了分析,结果发现大部分地区仍以 DecaBDEs 的使用为主,但是 DBDPE 处于一个不断增加的趋势.以西班牙为例,2002、2006、2009 年,污水处理厂污泥中 DBDPE 的浓度分别为 0.2—15、3.25—125 及 ND—257 ng·g⁻¹^[30-32].目前为止,污泥中 DBDPE 的污染最严重的是中国某电子垃圾回收点附近的污水处理厂的样品,浓度范围达 1693 (266—1995) ng·g⁻¹(干重)^[18],比普通居民污水污泥的浓度高 10 倍多^[28].

2.2 生物介质

由于 DBDPE 的高亲脂性($\lg K_{ow} = 11.1$),在鸟类、鱼类等生物体的肌肉、肝脏、脂肪等各种生物介质中均能检测到其存在.Sun 等研究发现,对 3 种雀形目鸟而言,白头鹎和鹊鸚中的 DBDPE 含量以广州市区最高,可能是与当地发达的电子电器产业相关,其次是清远电子垃圾拆解区,再是郊区和农村地区,表明电子垃圾拆解亦是 DBDPE 的一个重要来源^[33].He 等和 Law 等研究也发现,广东东江的泥鲤鱼、尼罗河罗非鱼、下口鲇中的 DBDPE 含量比温尼伯湖中的鱼体内的含量要高两个数量级^[14,34].但是,同是清远电子垃圾拆解区,3 种雀形目鸟(白头鹎、棕背伯劳、鹊鸚)中的 DBDPE 含量没有显著差异^[33],而普通翠鸟中的含量却要低得多^[35],这可能是与其摄食习惯不同相关^[14].除了区域、物种之间的差异之外,DBDPE 在生物体内不同组织中亦有不同的分布.格陵兰岛的生物样品数据结果表明,鲸脂、脂肪组织中的 DBDPE 含量明显要高于肝脏及蛋等^[10],这与其高亲脂性相关联.另外,1982—2006 期间的加拿大劳伦森大湖的银鸥蛋数据以及 2003—2012 期间的中华白海豚和江豚鲸脂数据结果均表明,DBDPE 在环境生物介质中的含量处于一个不断上升的趋势^[36-37].

研究亦发现,DBDPE 可以在生物体内蓄积并沿食物链放大.广东肇庆地区的 DBDPE 含量与 $\delta^{15}\text{N}$ 显著正相关,表明 DBDPE 可在陆地食物链具有生物放大作用^[33];而根据 Law 等研究结果,DBDPE 在温尼伯湖的水生食物链中也具生物放大作用,且其营养放大系数为 8.6^[34].这意味着高营养级的生物体内 DBDPE 含量可能也更高,最终可能导致对生态系统和人类健康的危害.如表 3 所示,虽然在人体血清中尚未检测到 DBDPE^[38-39],但在人发中均检测到一定量的 DBDPE^[1,40].其中,上海大学区的学生头发样品中的 DBDPE 处于较低的污染水平(7.38 ng·g⁻¹,干重)^[1],与广东源潭郊区采集的头发样品中的浓度水平(9.57 ng·g⁻¹,干重)较为接近^[16].相比之下,广州市区、广东清远电子垃圾拆解区附近居民以及电子垃圾拆解厂区工人的头发样品的 DBDPE 污染浓度要高得多,分别达到 17.8、17.7、24.2 ng·g⁻¹(干重)^[40],这表明人体头发中的 DBDPE 污染状况与其生活环境有很大的相关性.猫和狗与人类享有共同的室内居住环境,因此被当作室内污染物对人体暴露较好的指示生物^[41].研究发现,猫和狗血清中同样未检测到 DBDPE 的存在^[41-42],但是在猫和狗的毛发中均可检测出一定量的 DBDPE^[41].

表 3 环境中生物介质 DBDPE 含量
Table 3 Concentrations of DBDPE in biotic media

样品 Sample	采样点 Sampling site	中位值(范围) Median (range)	采样时间 Sampling time	文献来源 Reference
白头鹎 ^a	广东连南(农村)	3.4 (ND—5.9) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广东茂名(农村)	10 (7.5—17) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广东肇庆(郊区)	8.5 (2.5—20) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广东鹤山(郊区)	22 (5.7—45) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广州市区	51 (40—80) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广东清远(电子垃圾拆解区)	33(27—60) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
棕背伯劳 ^a	广东连南(农村)	3.6 (3.4—3.7) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广东揭西(郊区)	23 (3.1—38) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广东肇庆(郊区)	11 (8.2—22) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广东鹤山(郊区)	22 (9.5—42) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广东清远(电子垃圾拆解区)	19 (7.7—130) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
鹊鸚 ^a	广东揭西(郊区)	8.2 (7.2—9.1) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广东肇庆(郊区)	15 (5.3—27) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广州市区	37 (13—92) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
	广东清远(电子垃圾拆解区)	25 (3.4—45) ng·g ⁻¹ (脂重)	2009.9—2011.3	[33]
泥鲤鱼 ^a	东江	35 (ND—64) ng·g ⁻¹ (脂重)	2010	[14]
尼罗河罗非鱼 ^a	东江	37 (ND—190) ng·g ⁻¹ (脂重)	2010	[14]
下口鲇 ^a	东江	68 (ND—230) ng·g ⁻¹ (脂重)	2010	[14]
大眼蓝鲈、白鲢、翠闪岁、江鳙、 白亚口鱼、鲮鱼 ^a	温尼伯湖	<MDL—3.3 ng·g ⁻¹ (脂重)	2002	[34]
普通翠鸟 ^a	广东清远电子垃圾拆解区	12 (4.5—52) ng·g ⁻¹ (脂重)	2010	[35]
天堂鱼(叉尾斗鱼) ^a	广东清远电子垃圾拆解区	126 (120—227) ng·g ⁻¹ (脂重)	2010	[35]
食蚊鱼 ^a	广东清远电子垃圾拆解区	21 (15—26) ng·g ⁻¹ (脂重)	2010	[35]
中国鲤鱼(马口鱼) ^a	广东清远电子垃圾拆解区	32 (29—57) ng·g ⁻¹ (脂重)	2010	[35]
黑海鸠蛋	格陵兰岛	<0.024—0.10 ng·g ⁻¹ (湿重)	2012	[10]
北极鸥肝脏	格陵兰岛	<0.025 ng·g ⁻¹ (湿重)	2012	[10]
海豹鲸脂	格陵兰岛	<0.12—0.30 ng·g ⁻¹ (湿重)	2012	[10]
北极熊脂肪	格陵兰岛	<0.13 ng·g ⁻¹ (湿重)	2012	[10]
银鸥蛋	加拿大劳伦森大湖	ND—288 ng·g ⁻¹ (湿重)	1982—2006	[36]
中华白海豚鲸脂	中国香港	1.34 (0.214—10) ng·g ⁻¹ (脂重)	2003—2012	[37]
江豚鲸脂	中国香港	0.558 (<0.16—3.44) ng·g ⁻¹ (脂重)	2003—2012	[37]
人体血清	挪威	ND	NA	[38]
	中国天津	ND	2006	[39]
人发	中国上海大学区	7.38 (0.45—49.61) ng·g ⁻¹ (干重)	2010.11	[1]
	广东清远电子垃圾拆解厂区	24.2(5.92—365) ng·g ⁻¹ (干重)	NA	[40]
	广东清远电子垃圾拆解区附近 居住区	17.7(3.97—65.1) ng·g ⁻¹ (干重)	NA	[40]
	广东源潭郊区	9.57 (2.32—128) ng·g ⁻¹ (干重)	NA	[40]
	广州市区	17.8(6.05—88.7) ng·g ⁻¹ (干重)	NA	[40]
猫、狗血清	巴基斯坦	ND	2012	[41]
猫发	巴基斯坦	5(<2—17.6) ng·g ⁻¹ (干重)	2012	[41]
狗发	巴基斯坦	4.8(<2—7) ng·g ⁻¹ (干重)	2012	[41]
狗血清	美国	ND	NA	[42]

Note; NA; not available; ND; not detectable; ^a; muscle tissue; MDL; method detection limit.

3 DBDPE 的毒性效应及机制(Toxic effects and mechanism)

鉴于稳定性好、难降解、可生物蓄积等特点,DBDPE 可能会对人类健康和生态系统造成威胁.目前有关 DBDPE 的毒性效应研究大多集中于哺乳动物,包括体内和体外暴露实验.DBDPE 的体内暴露的毒性效应浓度较高:对大鼠的 90 d 经口暴露实验发现,其半致死量大于 5000 mg·kg⁻¹(体重);对兔的经皮毒性实验结果亦表明,DBDPE 的半致死量大于 2000 mg·kg⁻¹(体重)^[43].Wang 等^[44]进一步对经口暴露

90 d 的大鼠的血清中的生化指标以及肝脏中的相应酶的 mRNA 表达水平进行测定,结果发现,DBDPE 可显著提高肝脏内 CYP3A2 酶的 mRNA 表达以及三碘甲状腺原氨酸(T₃)的含量水平.体外暴露实验在氧化应激及甲状腺激素方面也有相似的结果:Bao 等^[45]发现 DBDPE 可抑制人肝癌 Hep G2 细胞的活性,并通过对细胞内氧化应激水平的调控来诱导细胞的凋亡;对鸡胚胎的原代肝细胞的毒性实验也表明,DBDPE 可提高 I 型脱碘酶(DIO1)的 mRNA 表达,而 DIO1 可将 T₄ 转化成 T₃^[46].此外,Johnson 等发现粉尘中的 DBDPE 浓度与人体中的 T₃ 水平有显著的相关性,这亦表明 DBDPE 可能会破坏甲状腺激素信号^[47].

除了哺乳动物之外,在土壤及水生生物方面也有部分相关报道^[5,48].Hardy 等研究发现,DBDPE 对土壤中的生物的毒性效应较低:在 $>1722 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (干重)的浓度暴露下,DBDPE 才对蚯蚓、黄瓜、西红柿、洋葱等表现出一定的毒性作用^[5].Hardy 等^[48]研究还表明,48 h 的 $110 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DBDPE 暴露对鱼、藻以及大型蚤等水生生物也没有产生明显的毒性作用;然而 Feng 等^[49-50]发现,经单次 DBDPE 的腹腔注射($10, 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)后,鱼肝脏中的大部分抗氧化酶(SOD、CAT、GPx、GSH 等)活性发生了显著的变化.此差异可能是与暴露途径的不同相关,暴露途径能够影响毒性动力学性质(如吸收、分配、代谢、消除等)^[51].DBDPE 由于疏水性极强,水溶液($110 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的染毒方式会导致对实际浓度的过高估计,而腹腔注射可能会提高其生物有效性.

环境污染物不论是母体化合物还是代谢产物,只要达到足够的浓度,都有可能对生物产生毒害作用^[52],因此,还需考虑 DBDPE 的代谢产物的环境影响.研究发现,大鼠的经口暴露 90 d 之后,在其肝脏中发现至少有 7 种 DBDPE 以外的未知化合物产生,通过进一步与光解产物的对比,发现在大鼠肝脏中的降解与光解不同,并不是以低溴代化合物作为主要代谢产物^[44].体外肝微粒体实验也发现,在北极熊、白鲸、环斑海豹以及大鼠的肝微粒体作用下,DBDPE 的降解率达 44%—74%^[53].此外,大鼠的经口暴露 90 d 之后,与 DBDPE 在脂肪中的含量最多不同,其代谢产物在肝脏中的浓度要高于脂肪^[44].因此,有必要进一步对其代谢产物进行确认并深入研究其毒性效应及机制以更好地评价 DBDPE 的生态安全性.

4 结论与展望(Conclusion and prospects)

近年来,随着 PBDEs 的禁用,DBDPE 等新型阻燃剂开始被广泛使用,并在各种环境及生物介质被检出,其浓度呈不断上升的趋势,在某些样品中,其浓度甚至开始超过我国使用量最大的阻燃剂 DecaBDEs,可见 DBDPE 正逐步替代 DecaBDEs.电子垃圾拆卸、城市生产及生活、生产源污染等都是环境中 DBDPE 的主要来源,在污染源附近 DBDPE 的污染要远高于其它地区.

目前,有关 DBDPE 的环境行为、毒性效应及机制方面的研究尚处于初级阶段.首先,DBDPE 虽稳定性较好,但仍可在高温高热或者是光照条件下发生降解作用,在大鼠等生物肝脏里的酶作用下,亦能代谢成其低溴代产物,但是其代谢途径及代谢产物不清晰,需深入研究 DBDPE 的代谢动力学,包括不同的暴露途径对代谢产物的影响等.其次,DBDPE 的毒理学信息也较匮乏,其毒害机理及过程不明确,有必要从细胞结构、酶及遗传物质等各个层面对其作用机理进行深入剖析.再者,DBDPE 的研究大多集中于母体化合物,今后需更多地关注其代谢产物的环境行为、毒性效应及机制;DBDPE 类化合物与其它污染物之间的复合污染/联合毒性效应方面的内容也是未来的研究方向之一.

参考文献(References)

- [1] 唐量.多溴联苯醚及十溴二苯乙烷在上海市典型环境介质中的分布及生态风险评估[D].上海:上海大学,2012.
TANG L. Preliminary studies on polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane in various typical environmental matrices of Shanghai [D]. Shanghai: Shanghai University, 2012 (in Chinese).
- [2] 汝绍刚.国内十溴二苯乙烷的研究进展[J].山东化工,2006,35(3):16-18.
RU S G. Advances in studies of decabromodiphenylethane at home [J]. Shandong Chemical Industry, 2006, 35(3):16-18 (in Chinese).
- [3] 管玉峰,涂秀云,吴宏海,等.广东家庭室内飞尘十溴二苯乙烷和十溴联苯醚的含量及其人体暴露评估[J].华南师范大学学报,2012,44(3):86-90.
GUAN Y F, TU X Y, WU H H, et al. Occurrence and human exposure of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) and decabromodiphenyl ether (BDE209) in domestic indoor dust from Guangdong Province, China [J]. Journal of South China Normal University, 2012, 44(3):86-90 (in Chinese).

- [4] COVACI A, HARRAD S, ABDALLAH M A E, et al. Novel brominated flame retardants; A review of their analysis, environmental fate and behavior [J]. *Environ Int*, 2011, 37(2): 532-556.
- [5] HARDY M L, AUFDERHEIDE J, KRUEGER H O, et al. Terrestrial toxicity evaluation of decabromodiphenyl ethane on organisms from three trophic levels [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2011, 74(4): 703-710.
- [6] KAJIWARA N, NOMA Y, TAKIGAMI H. Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (decaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42:4404-4409.
- [7] WANG J, CHEN S J, NIE X, et al. Photolytic degradation of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) [J]. *Chemosphere*, 2012, 89: 844-849.
- [8] KIERKEGAARD A, SELLSTROM U, McLACHLAN M S. Environmental analysis of higher brominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 364-375.
- [9] HONG B, WU T, ZHAO G C, et al. Occurrence of decabromodiphenyl ethane in captive Chinese alligators (*Alligator sinensis*) from China [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2015, 94:12-16.
- [10] KATRIN V, ROSSANA B, FRANK F R, et al. Novel brominated flame retardants and dechlorane plus in Greenland air and biota [J]. *Environ Pollut*, 2015, 196: 284-291.
- [11] KIERKEGAARD A, BJOERKLUND J. The presence of a “new” flame retardant, decabromodiphenyl ethane, in environmental samples [J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 61:183-186.
- [12] EGEBAÄCK A L, SELLSTRÖM U, MCLACHLAN M S. Decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in Swedish background air [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(3): 264-269.
- [13] ALI N, HARRAD S, GOOSEY E, et al. “Novel” brominated flame retardants in Belgian and UK indoor dust; Implications for human exposure [J]. *Chemosphere*, 2011, 83:1360-1365.
- [14] HE M J, LUO X J, CHEN M Y, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane in fish from a river system in a highly industrialized area, South China [J]. *Sci Total Environ*, 2012, 419: 109-115.
- [15] ILYAS M, SDARYANTO A, SETIAWAN I E, et al. Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in surface soils from Surabaya, Indonesia [J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 783-791.
- [16] WU F C, GUO J Y, CHANG H, et al. Polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenylethane in sediments from twelve lakes in China [J]. *Environ Pollut*, 2012, 162: 262-268.
- [17] ZHAO Y F, MA J, QIU X H, et al. Gridded field observations of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane in the atmosphere of north China [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47:8123-8129.
- [18] SHI T, CHEN S J, LUO X J, et al. Occurrence of brominated flame retardants other than polybrominated diphenyl ethers in environmental and biota samples from southern China [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(7): 910-916.
- [19] KARLSSON M, JULANDER A, VAN BAVEL B, et al. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust [J]. *Environ Int*, 2007, 33:62-69.
- [20] HARRAD S, IBARRA C, ABDALLAH M A A, et al. Concentrations of brominated flame retardants in dust from United Kingdom cars, homes, and offices; Causes of variability and implications for human exposure [J]. *Environ Int*, 2008, 34: 1170-1175.
- [21] DODSON R E, PEROVICH L J, COVACI A, et al. After the PBDE phase-out: A broad suite of flame retardants in repeat house dust samples from California [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 13056-13066.
- [22] KALACHOVA K, HRADKOVA P, LANKOVA D, et al. Occurrence of brominated flame retardants in household and car dust from the Czech Republic [J]. *Sci Total Environ*, 2012, 441: 182-193.
- [23] TUE N M, TAKAHASHI S, SUZUKI G, et al. Contamination of indoor dust and air by polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants and relevance of non-dietary exposure in Vietnamese informal e-waste recycling sites [J]. *Environ Int*, 2013, 51: 160-167.
- [24] BARON E, GAGO-FERRERO P, GORGA M, et al. Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America [J]. *Chemosphere*, 2013, 92: 309-316.
- [25] YANG R Q, WEI H, GUO J H, et al. Emerging brominated flame retardants in the sediment of the great lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(6): 3119-3126.
- [26] ZHANG X L, LUO X J, CHEN S J, et al. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromodiphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China [J]. *Environ Pollut*, 2009, 157(6): 1917-1923.
- [27] HU G C, XU Z C, DAI J Y, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenylethane in surface sediments from Fuhe River and Baiyangdian Lake, North China [J]. *J Environ Sci*, 2010, 22(12): 1833-1839.
- [28] RICKLUND N, KIERKEGAARD A, McLACHLAN M S. An international survey of decabromodiphenyl ethane (deBDethane) and decabromodiphenyl ether (decaBDE) in sewage sludge samples [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(11): 1799-1804.
- [29] LEE S, SONG G J, KANNAN K, et al. Occurrence of PBDEs and other alternative brominated flame retardants in sludge from wastewater treatment plants in Korea [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 470-471: 1422-1429.
- [30] ELJARRAT E, MARTINEZ A, FABRELLAS B, et al. Occurrence of the “new” brominated flame retardant, decabromodiphenyl ethane,

- in sewage sludge from Spain [J]. *Organohalogen Compounds*, 2005, 67:459-461.
- [31] DE LA TORRE A, CONCEJERO M A, Martinez M A. Concentrations and sources of an emerging pollutant, decabromodiphenylethane (DBDPE), in sewage sludge for land application [J]. *J Environ Sci*, 2012, 24(3): 558-563.
- [32] MARINA G, ELENA M, ANTONI G, et al. Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DBDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in sewage sludge from Catalonia (Spain) [J]. *Sci Total Environ*, 2013, 444: 51-59.
- [33] SUN Y X, LUO X J, MO L, et al. Brominated flame retardants in three terrestrial passerine birds from South China: Geographical pattern and implication for potential sources [J]. *Environ Pollut*, 2012, 162: 381-388.
- [34] LAW 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: 2177-2186.
- [35] MO L, WU J P, LUO X J, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers, decabromodiphenyl ethane, and 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy) ethane flame retardants in kingfishers (*Alcedo atthis*) from an electronic waste-recycling site in south China [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2012, 31(9): 2153-2158.
- [36] 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: 312-317.
- [37] ZHU B Q, LAI N L S, WAI T C, et al. Changes of accumulation profiles from PBDEs to brominated and chlorinated alternatives in marine mammals from the South China Sea [J]. *Environ Int*, 2014, 66: 65-70.
- [38] CEQUIER E, MARCE R M, BECHER G, et al. Determination of emerging halogenated flame retardants and polybrominated diphenyl ethers in serum by gas chromatography mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1310: 126-132.
- [39] ZHU L Y, MA B L, HITES R A. Brominated flame retardants in serum from the general population in northern China [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43:6963-6968.
- [40] ZHENG J, LUO X J, YUAN J G, et al. Levels and sources of brominated flame retardants in human hair from urban, e-waste, and rural areas in South China [J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(12): 3706-3713.
- [41] ALI N, MALIK R N, MEHDI T, et al. Organohalogenated contaminants (OHCs) in the serum and hair of pet cats and dogs: Biosentinels of indoor pollution [J]. *Sci Total Environ*, 2013, 449: 29-36.
- [42] VENIER M, HITES R A. Flame retardants in the serum of pet dogs and in their food [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45:4602-4608.
- [43] EZECHIAS M, COVINO S, CAJTHAML T. Ecotoxicity and biodegradation of new brominated flame retardants: A review [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2014, 110:153-167.
- [44] WANG F X, WANG J, DAI J Y, et al. Comparative tissue distribution, biotransformation and associated biological effects by decabromodiphenyl ethane and decabrominated diphenyl ether in male rats after a 90-day oral exposure study [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(14): 5655-5660.
- [45] BAO S R, GE X Z, JUN Y, et al. Cytotoxicity and apoptosis induction in human HepG2 hepatoma cells by decabromodiphenyl ethane [J]. *Biomed Environ Sci*, 2012, 25(5):495-501.
- [46] EGLOFF C, CRUMP D, CHIU S, et al. *In vitro* and *in ovo* effects of four brominated flame retardants on toxicity and hepatic mRNA expression in chicken embryos [J]. *Toxicol Lett*, 2011, 207:25-33.
- [47] JOHNSON P I, STAPLETON H M, Mukherjee B, et al. Associations between brominated flame retardants in house dust and hormone levels in men [J]. *Sci Total Environ*, 2013, 445: 177-184.
- [48] HARDY M L, KRUEGER H O, Blankinship A S, et al. Studies and evaluation of the potential toxicity of decabromodiphenyl ethane to five aquatic and sediment organisms [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2012, 75: 73-79.
- [49] FENG M B, LI Y, QU R J, et al. Oxidative stress biomarkers in freshwater fish *Carassius auratus* exposed to decabromodiphenyl ether and ethane, or their mixture [J]. *Ecotox*, 2013, 22:1101-1110.
- [50] FENG M B, QU R J, WANG C, et al. Comparative antioxidant status in fresh water fish *Carassius auratus* exposed to six current-use brominated flame retardants: A combined experimental and theoretical study [J]. *Aquat Toxicol*, 2013, 140-141:314-323.
- [51] 闻洋. 有机污染物生物富集与鱼体内临界浓度关系的研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2015.
- WEN Y. Relationship between bioconcentration and critical body residues of organic pollutants [D]. Changchun: Northeast Normal University, 2015 (in Chinese).
- [52] BELDEN J B, LYDY M J. Impact of atrazine on organophosphate insecticide toxicity [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2000, 19: 2266-2274.
- [53] McKINNEY M A, DIETZ R, SONNE C, et al. Comparative hepatic microsomal biotransformation of selected pbdes, including decabromodiphenyl ether, and decabromodiphenyl ethane flame retardants in arctic marine-feeding mammals [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2011, 30(7):1506-1514.