

一种新型环境污染物:羟基化多溴联苯醚(OH-PBDEs)

张长^{1,2}, 胡浪平^{1,2}, 曾光明^{1,2}, 蒋敏^{1,2}, 马晓莹^{1,2}, 余健³

(1. 湖南大学环境科学与工程学院,长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学),长沙 410082; 3. 湖南大学土木工程学院,长沙 410082)

摘要:近年来羟基化多溴联苯醚(OH-PBDEs)在诸多环境介质中陆续被检出,其中一些被证明能在生物体内蓄积,另外一些被证明能产生致毒效应.作为一种新型的有机污染物,OH-PBDEs逐渐成为环境工作者研究的新热点.本文介绍了OH-PBDEs在环境中的来源及暴露水平,概述了国内外最近几年关于OH-PBDEs的环境浓度检测、生物体内的蓄积、毒理效应、及转化行为等方面所取得的进展,并对今后在OH-PBDEs方面应重点关注的问题进行了展望.

关键词:OH-PBDEs; 有机污染物; 暴露水平; 毒理效应; 转化行为

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)07-2169-08

A Novel Class of Environmental Contaminants: Hydroxylated Polybrominated Diphenyl Ethers(OH-PBDEs)

ZHANG Chang^{1,2}, HU Lang-ping^{1,2}, ZENG Guang-ming^{1,2}, JIANG Min^{1,2}, MA Xiao-ying^{1,2}, YU Jian³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control(Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China; 3. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: As a novel class of organic pollutants, OH-PBDEs are becoming a new research topic. Recently, OH-PBDEs correlated with their bioaccumulation and toxic effects have been found in various environmental matrices. This paper reviews recent researches about the source, determination, exposure level, toxicological effects and transformation pathways of OH-PBDEs. Furthermore, the recommendations for further research about OH-PBDEs are also proposed in this paper.

Key words: OH-PBDEs; organic pollutants; exposure level; toxicological effects; transformation pathways

多溴联苯醚(PBDEs)因其持久性、生物蓄积性和毒性,近年来一直为环境研究的热点,诸多国家的环境工作者围绕PBDEs进行了大量的研究工作^[1-4].2009年5月,《斯德哥尔摩公约》第四次缔约方大会已通过了将商用五溴和商用八溴联苯醚列入公约附件A的决议,禁止生产和使用.但由于长期以来的大量使用,使得这类污染物在环境介质中普遍存在且水平一直在增加^[3,4].

最近几年,PBDEs在环境中的典型衍生物——羟基化多溴联苯醚(OH-PBDEs)在鱼类、鸟类、哺乳动物体内、海洋及地表水体中陆续被检出,它能与运甲状腺素蛋白结合、抗雌激素、抗雄激素,并被证明能在有机体的血液中累积^[5,6],它所带来的环境危害不容忽视.可是,对于这一新型污染物,国际上的研究工作和人们对其的认识均处于刚起步阶段,有诸多问题尚未被阐明.

本文根据最近几年已有的文献,对OH-PBDEs在环境中的来源、环境浓度检测暴露水平、在生物体

内的蓄积、毒理效应及转化行为等方面所取得的进展进行了介绍,并对今后在OH-PBDEs研究上应重点关注的问题进行了展望.

1 OH-PBDEs的来源

目前已有的报道关于OH-PBDEs的来源主要有以下2个方面.

(1)海洋中藻类等自然源的释放. Malmvärn等^[7,8]研究发现,OH-PBDEs在藻类和蓝蚌中的浓度远高于PBDEs的浓度,并且一些OH-PBDEs缺乏母体,由此推断这些OH-PBDEs主要由海绵动物(Marine sponge)、红藻(Red algae)、蓝蚌(Blue mussels)、蓝细菌(Cyanobacteria) —OH醚键邻位取代PBDEs生成,其结构如图1所示.

收稿日期:2010-07-14;修订日期:2010-10-18

基金项目:国家自然科学基金项目(50708032);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-001-02)

作者简介:张长(1978~),男,博士,副教授,主要研究方向为持久性有机污染物的环境行为, E-mail:zhangchang@hnu.edu.cn

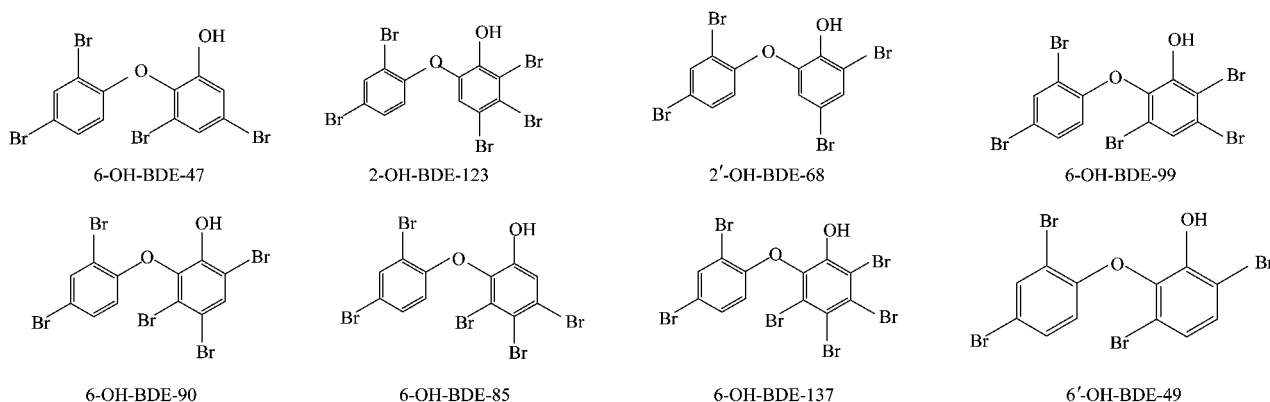


图 1 自然源产生的 OH-PBDEs 的结构式

Fig. 1 Structures of OH-PBDEs from natural resources

(2) 生物体内 PBDEs 经生物转化形成的代谢物. 如在啮齿动物体内, PBDEs 经细胞色素酶 P450 (CYP) 作用生成 1 个 OH—、2 个 OH— 或者 1 个 OH— 加 1 个 MeO— 的 OH-PBDEs, 这些代谢物显示出更强的极性^[9]; 在肝脏微粒体中, BDE-47, BDE-99 的芳烃基能被 CYPs 氧化, 分别转换为 di-OH-BDE-47、2,4-二溴酚、di-OH-BDE-99、2,4,5-三溴酚^[6].

Kierkegaard 等^[10] 发现暴露于 BDE-47 中的狗鱼代谢产生了 9 种 OH-PBDEs (4'-OH-BDE-17, 2'-OH-BDE-28, 3'-OH-BDE-28, 4-OH-BDE-42, 6-OH-BDE-47, 3-OH-BDE-47, 5-OH-BDE-47, 4'-OH-BDE-49, 2'-OH-BDE-66), 另外一些 OH-PBDEs 结构尚未被确认. 大鼠暴露于 BDE-99, BDE-100, BDE-154, BDE-183, BDE-209 中能代谢形成 16 种含 4~7 个 Br 的 OH-PBDEs^[11]. Mörck 等^[12] 发现暴露于 BDE-209 中大鼠代谢产生了 3 种含 7 个 Br 的 OH-PBDEs.

2 OH-PBDEs 的检测方法

OH-PBDEs 在环境介质中的含量低 (ng 级) 且同系物较多, 因此需要高灵敏度的分析设备、良好的净化技术和特异性的分离方法. 根据已有的报道, GC-MS 可用于检测藻类、贻贝组织、血浆、大鼠粪便中的 OH-PBDEs^[7, 8, 13-15]; GC-HRMS 可用于检测沉积物、人体母乳、鱼类的组织匀浆中的 OH-PBDEs^[16, 17]; APCI-LC/MS/MS 可用于检测虎鲨、牛鲨肝脏中的 OH-PBDEs^[18]. 以上检测方法的比较如表 1 所示.

3 OH-PBDEs 的暴露水平

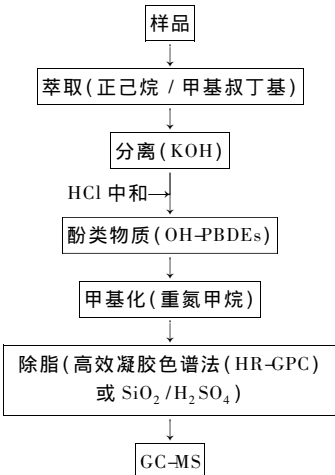
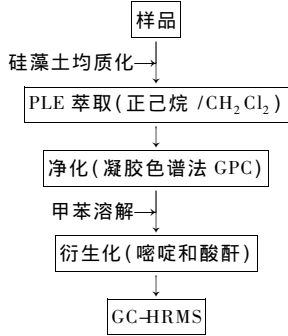
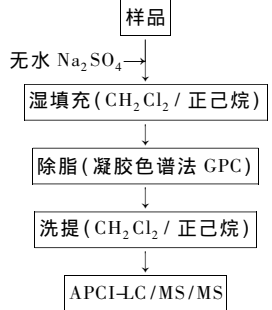
在最近几年间, 随着环境工作者对 PBDEs 关注

度的提高, OH-PBDEs 陆续被检出. 北美五大湖地区在 2002 ~ 2004 年间 2、3 月的雪样中 \sum OH-PBDEs (diOH-PBDEs, triOH-PBDEs, tetraOH-PBDEs, pentaOH-PBDEs, hexaOH-PBDEs) 达到 3.5 ~ 190 pg/m², 4 ~ 10 月的雨样中 \sum OH-PBDEs 达到 15 ~ 170 pg/(m²·d), 而 10 月的表面水样中 \sum OH-PBDEs 的浓度达到了 2.27 pg/L^[6]. 在雨、雪样品中, OH-PBDEs 的结构相似, 与位置和季节的变化不大. 在近海的水样中以含 4~5 个 Br 的 OH-PBDEs 为主, 与雨、雪样中类似^[6], 表明雨、雪沉降对近海水环境中 OH-PBDEs 的含量和组分起着重要作用. 安大略湖水样中 OH-PBDEs 以含 2~3 个 Br 的 OH-PBDEs 为主^[6], 有可能与附近污水处理厂排放污水有关. 在雨水样品中, 安大略南部的 \sum OH-PBDEs 比北部高, 离城市近的安大略湖的 \sum OH-PBDEs 比底特律河的浓度高^[6], 这可能与当地人口、PBDEs 的用量及工业化的程度有关.

此外, 在鱼类、水生哺乳动物、鸟类、人类的体内均已检测出 OH-PBDEs^[17]. 如底特律河鱼类血浆中 \sum OH-PBDEs (干重) 为 198 pg/g^[5]. OH-PBDEs 在波罗的海、大西洋、北极圈环境中的食物链高端生物, 如北极熊、北极鸥中也存在, 数量级 (以干重计) 为 ng/g, 并且发现在北极鸥体内的浓度和同系物的形式与雌雄无关^[14, 15], 但在加拿大北极雌白鲸体内的浓度比雄白鲸和幼白鲸低^[17]. 由于工业生产的飞速发展, 工业粉尘成为人体接触 OH-PBDEs 的主要来源之一, 如垃圾焚烧产生大量的含有 PBDEs 的悬浮颗粒, 吸入这些悬浮颗粒比食用含有污染物的食物 (例如: 鱼) 对人体影响更大^[19]. 人体内的

表 1 OH-PBDEs 检测方法的比较

Table 1 Comparison of methods applied in OH-PBDEs determination

检测方法	气相色谱-质谱联用 (GC-MS)	气相色谱-高分辨质谱仪 (GC-HRMS)	大气压化学电离-液相色谱/质谱/质谱 (APCI-LC/MS/MS)
适用样品	藻类、贻贝组织、血浆 ¹⁾ 、大鼠粪便 ²⁾	河流沉淀物、人体母乳、鱼(鲑鱼、鲱鱼)的组织匀浆	海洋虎鲨、牛鲨肝脏
预处理			
色谱质谱条件	极性色谱柱:SP-2331; 进样口温度和传输线温度均为 260℃; 柱温: 80℃ 升至 270℃; 进样方式: 无分流进样; 载气: He; 电子轰击电离(EI)或电子捕获负化学离子源(ECNI)	气相色谱柱:DB-5; 进样口温度和传输线温度均为 260℃; 柱温: 80℃ 升至 300℃; 无分流进样; 压力: 135 kPa; 载气: He; 正电子离子源; 高效质谱分辨率: 10000; 信噪比(S/N): 3	液相色谱柱: Prominence 20A; 串联质谱: API3200Q; 流动相: 乙腈/水(9:1); 自动进样; 柱温为室温; 信噪比(S/N): 20
可检出物质	4-OH-BDE-17, 6-OH-BDE-99, 6-OH-BDE-85, 6-OH-BDE-137 <i>n</i> -OH-BDE-47 (<i>n</i> = 3, 6), <i>n</i> -OH-BDE-49 (<i>n</i> = 4, 4'), <i>n</i> -OH-BDE-90 (<i>n</i> = 4, 6)	4'-OH-BDE-17, 2'-OH-BDE-75, 6-OH-BDE-47, 2'-OH-BDE-74, 6'-OH-BDE-66	6-OH-BDE-47, 2'-OH-BDE-68
优点	分析时间短, 定性定量准确, 操作简便, 实用性强, 检出限低, 在 OH-PBDEs 分析中得到了最为广泛的应用	可一次性提取所有的目标化合物, 准确性、精度、检测限度、稳定性均满足检测要求	短时间内可同时检测出 OH-、MeO-两类物质, 检测限度度, 单一过程不会发生衍生化, 线性、分离、重复性、敏感性均满足检测要求

1) 血浆样品预处理前需用 HCl/2-丙醇使其变性; 2) 粪便样品预处理前需用氯仿/甲醇萃取再用 H₃PO₄ 除脂

OH-PBDEs 的本底值很低, 最高不超过(脂质) 1.0 ng/g, 在职业人口(垃圾处理厂工作且在附近居住)人体内的浓度明显较高, 且 4-OH-BDE-90 含量最多, 达到(脂质) 32 ng/g^[19]. 近年来已报道的 OH-PBDE 在生物体内的分布情况如表 2 所示.

4 OH-PBDEs 在生物体内的蓄积

目前关于 OH-PBDEs 在生物体内蓄积的研究已有一些报道, Verreault 等^[14]研究了在北极熊和北极鸥中, 自然源产生的 6-OH-BDE-47 通过食物链在体内可蓄积. 而 Athanasiadou^[13]等发现在非洲的一些城市中儿童体内 PBDEs 的含量高, 并首次证实了它的代谢物 OH-PBDEs 能在人体血液中进行生物蓄积. Kelly 等^[17]研究认为在北极海洋食物链中的 OH-PBDEs 可能由海洋环境中自然源产生的 OH-

PBDEs 通过生物蓄积形成, 或者由大气中的 PBDEs 经降解形成 OH-PBDEs, 在食物链中蓄积形成.

有研究者用 $CI = \sum OH-PBDEs / PBDEs$ 来描述从母体 PBDEs 转化为 OH-PBDEs 的转化效率^[17]. 在生物体内的 CI 值为 0.1 ~ 2.8 时, 表明 OH-PBDEs 能在体内蓄积^[23]. Qiu 等^[23]研究发现母体和胎儿内的 OH-PBDEs 的平均浓度(脂质)为 79 ng/g, CI = 0.85, 表明了 OH-PBDEs 能在血液中蓄积, 并且胎儿血液中的浓度比母体更高. 白鲸鲸脂中 CI 较低, 仅为 0.002 ~ 0.01^[17].

5 OH-PBDEs 的毒理效应

除了具有母体 PBDEs 的一些毒理特征之外, OH-PBDEs 还有一些特殊毒理特征, 已有的研究集中在以下 3 个方面.

表 2 OH-PBDEs 在生物体内的分布

Table 2 Distribution of OH-PBDEs in living organisms

分布	OH-PBDEs 的种类	浓度 (干重) / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	\sum OH-PBDE	$\text{CI}^{(3)} = \sum \text{OH-PBDEs} / \text{PBDEs}$
红藻、蓝蚌、蓝细菌 (波罗的海) ^[7,8]	6-OH-BDE-47	—	110 ~ 220 ¹⁾	— ⁴⁾
	2'-OH-BDE-68	—		
	6-OH-BDE-90	—		
	6-OH-BDE-99	—		
	6-OH-BDE-85	—		
	2-OH-BDE-123	—		
	6-OH-BDE-137	—		
	2'-OH-BDE-68	<0.01 ~ 2.0		
底栖鱼类血浆 (美国底特律) ^[5]	3-OH-BDE-47	<0.01	0.0027 ~ 0.198 ¹⁾	0.0005 ~ 0.02
	6-OH-BDE-47	2.6 ~ 20.5		
	5-OH-BDE-47	<0.01		
	4'-OH-BDE-49	<0.01		
	4-OH-BDE-42	<0.01 ~ 1.2		
	6-OH-BDE-90	<0.01		
	6-OH-BDE-99	<0.01 ~ 1.6		
	6-OH-BDE-85	<0.01		
蛙鱼血液 (波罗的海) ^[20]	2-OH-BDE-123	<0.01 ~ 21.2	—	—
	6'-OH-BDE-49	—		
	2'-OH-BDE-68	—		
	6-OH-BDE-47	—		
	4'-OH-BDE-49	—		
	6-OH-BDE-90	—		
虎鲸 (日本石垣海岸) ^[18]	6-OH-BDE-47	<0.51	—	—
	2'-OH-BDE-68	0.21 ~ 0.68		
蓝鲸 (日本石垣海岸) ^[18]	6-OH-BDE-47	6.3 ~ 8.4	—	—
	2'-OH-BDE-68	6.2 ~ 6.8		
白鲸鲸脂及母乳 (加拿大北极海洋) ^[17]	5-OH-BDE-47	—	0.01 ~ 0.2 ²⁾	—
	6'-OH-BDE-49	—		
	2'-OH-BDE-68	0.02 ~ 0.5		
	2'-OH-BDE-75	—		
海豹 (斯瓦尔巴特群岛) ^[15]	6-OH-BDE-90	—	0.041 ~ 1.06 ¹⁾	—
	2'-OH-BDE-68	<0.02		
	6-OH-BDE-47	<0.02 ~ 0.11		
	3-OH-BDE-47	<0.02 ~ 0.077		
	6-OH-BDE-90	<0.02		
海豹 (波罗的海) ^[15]	4'-OH-BDE-49	<0.02	0.041 ~ 1.06 ¹⁾	—
	2'-OH-BDE-68	<0.02 ~ 0.29		
	6-OH-BDE-47	<0.02 ~ 0.39		
	3-OH-BDE-47	<0.02 ~ 0.22		
	6-OH-BDE-90	<0.02 ~ 0.36		
北极鸥 (挪威) ^[14]	4'-OH-BDE-49	<0.02 ~ 0.18	<0.15 ¹⁾	<0.09
	4-OH-BDE-42	<0.09		
	6-OH-BDE-47	<0.07 ~ 0.24		
北极熊 (挪威) ^[14]	3-OH-BDE-47	<0.07 ~ 0.50	<0.54 ¹⁾	<0.08
	4-OH-BDE-42	<0.08 ~ 0.54		
	6-OH-BDE-47	<0.09 ~ 0.34		
儿童血液 (马那瓜) ^[19]	3-OH-BDE-47	<0.07	—	—
	4-OH-BDE-17	—		
	6-OH-BDE-47	—		
	3-OH-BDE-47	—		
	4-OH-BDE-49	—		
	4-OH-BDE-42	—		
6-OH-BDE-99	—			
	4-OH-BDE-90	—		
	6-OH-BDE-137	—		

续表 2

分布	OH-PBDEs 的种类	浓度(干重) / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	\sum OH-PBDE	$CI^{(3)} = \sum \text{OH-PBDEs} / \text{PBDEs}$
大鼠暴露在 BDE-47 中产生的代谢产物 ^[21]	3-OH-BDE-47	—	—	—
	5-OH-BDE-47	—		
	6-OH-BDE-47	—		
	2'-OH-BDE-28	—		
	3'-OH-BDE-28	—		
	4'-OH-BDE-17	—		
	4-OH-BDE-47	—		
	2'-OH-BDE-66	—		
	4'-OH-BDE-49	—		
人体母乳(加泰尼亚) ^[22]	6'-OH-BDE-66	—	0.025 8 ~ 2.080 ²⁾	—
	4'-OH-BDE-17	—		
	2'-OH-BDE-75	—		
	6-OH-BDE-47	—		
	2'-OH-BDE-74	—		
	4'-OH-BDE-17	—		
	2'-OH-BDE-28	—		
	4-OH-BDE-42	0.9 ± 0.3		
	3-OH-BDE-47	1.6 ± 1.1		
胎儿血液(美国) ^[23]	5-OH-BDE-47	28 ± 16	97 ± 5 ²⁾	—
	6-OH-BDE-47	9.9 ± 4.9		
	4'-OH-BDE-49	0.9 ± 0.2		
	5'-OH-BDE-99	22 ± 15		
	6'-OH-BDE-99	1.9 ± 1.0		
	—	—		
	4'-OH-BDE-17	—		
	2'-OH-BDE-28	—		
	4-OH-BDE-42	0.1 ± 0.02		
婴儿母体血液(美国) ^[23]	3-OH-BDE-47	1.6 ± 0.5	7.0 ± 1.7 ²⁾	—
	5-OH-BDE-47	0.3 ± 0.1		
	6-OH-BDE-47	0.3 ± 0.06		
	4'-OH-BDE-49	2.0 ± 0.6		
	5'-OH-BDE-99	0.3 ± 0.06		
	6'-OH-BDE-99	2.0 ± 0.06		

1) 为(干重) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 2) 为(脂质) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 3) 为从母体 PBDEs 转化为 OH-PBDEs 的效率; 4) “—”表示暂无量化数据

(1) OH-PBDEs 对类固醇的影响,包括基因的表达和人类肾上腺皮质癌细胞系(H295R)的影响。Song 等^[24]研究发现 2 种典型的 OH-PBDEs (2-OH-BDE-47, 2-OH-BDE-85) 能抑制 H295R 细胞增殖,扰乱细胞周期,干扰人类肾上腺皮质癌细胞系基因的表达,引起内质网(ER)应激和未折叠蛋白反应(UPR)转录的改变。其中,2-OH-BDE-85 的毒理效应强于 2-OH-BDE-47。

Yu 等^[25]研究发现 2'-OH-BDE-7 能显著增加基因 CYP11A、CPY17、17 β HSDE4、StAR 表达,降低基因 17 β HSDE1 表达; 3'-OH-BDE-7 能显著增加基因 CYP11A、17 β HSDE4、StAR 的表达,降低基因 CYP19、3 β HSDE2、17 β HSDE1 的表达; 6'-OH-BDE-17 能降低芳香酶的活性和降低 CYP19 基因的表达,也能增加基因 CYP11B2、CYP17、3 β HSD2、17 β HSD1、17 β HSD4 和 StAR 的表达。其中 6-OH-BDE-47, 5-OH-BDE-47, 2'-OH-BDE-68, 6-OH-

BDE-85, 6-OH-BDE-137 具有明显的细胞毒性^[25]。

Mercado-Feliciano 等^[26]研究认为 DE-71 代谢产生的 6 种 OH-PBDEs (4'-OH-BDE-17, 2'-OH-BDE-28, 4-OH-BDE-42, 3-OH-BDE-47, 6-OH-BDE-47, 4'-OH-BDE-49) 通过荧光素酶指示基因能诱导雌激素受体(ER)信号转换途径,表现为拟雌激素效应,个别 OH-PBDEs 活性与双酚 A (BPA) 相近,甚至超过雌二醇(E_2),其中 4-OH-BDE-42 的作用最明显。

Canton 等^[9, 27]发现了 11 种 OH-PBDEs (2'-OH-BDE-28, 4'-OH-BDE-17, 2'-OH-BDE-68, 2'-OH-BDE-66, 3-OH-BDE-47, 4'-OH-BDE-4, 2, 4-OH-BDE-49, 5-OH-BDE-47, 6-OH-BDE-47, 6'-OH-BDE-49, 6-OH-BDE-90) 在人类胚胎微粒体中能明显抑制胚胎芳香酶(CPY17, CPY19)的活性,使雄激素不能转换为雌激素和影响雌激素合成酶的代谢,导致两者失调,扰乱内分泌系统,其最低作用值(LOELs)为 1 $\mu\text{mol/L}$ 。其中 3-OH-BDE-47, 6'-OH-

BDE-49 抑制芳香酶活性的作用略弱。

(2) 对甲状腺激素的影响. OH-PBDEs 结构和甲状腺激素 (T_4) 相似, 能够与甲状腺激素转移蛋白 (TTR) 结合, 与 T_4 发生竞争性抑制, 影响了甲状腺激素体内的平衡, 使血清中甲状腺素显著减少^[23]. Verreault 等^[14] 研究了 3-OH-BDE-47, 4-OH-BDE-42, 4'-OH-BDE-49 对人的 TTR 有很强的结合力, 是 T_4 的 3 倍, 而 6-OH-BDE-47 对 TTR 的结合力更强。

(3) 对生殖发育系统的影响. Boxtel 等^[28] 发现 6-OH-BDE-47 在 25nmol/L 标准浓度下, 斑马鱼胚胎畸形生长, 更高剂量能抑制发育甚至死亡, 而在毫微摩尔的浓度级内能导致线粒体中氧化磷酸化 (OXPHOS) 紊乱. 此外, 胡伟等^[29] 研究了 6-OH-BDE-137 对大鼠睾丸支持细胞的毒性, 6-OH-BDE-137 显著影响支持细胞的增殖活力, 暴露 24 h, 10 μ mol/L 浓度组细胞与对照组相比显著增殖 ($p < 0.05$), 随暴露时间的延长 (至 48 h), 实验组转为增殖抑制; 支持细胞形态也表现出不同程度的改变, 实验组变化最为明显, 有大量的细胞变圆飘起; 随 6-OH-BDE-137 暴露浓度的升高, 支持细胞死亡率增加, 凋亡是支持细胞死亡的主要方式。

6 OH-PBDEs 的转化行为

OH-PBDEs 比 PBDEs 的氧化转换速率快, 且通过代谢、排泄释放到环境中比 PBDEs 更迅速. Bastos 等^[32] 运用 Baeyer-Villiger 氧化水解法^[30, 31] 合成了 8 种 OH-PBDEs (4-OH-BDE-17, 6-OH-BDE-17, 6-OH-BDE-47, 6-OH-BDE-49, 2'-OH-BDE-66, 6-OH-BDE-85, 6-OH-BDE-90, 6-OH-BDE-137), 在 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 BaHPO_4 制成的缓冲溶液中, OH-PBDE 与 KMnO_4 在 50°C 水浴反应. 这 8 种物质的速率常数 k (s^{-1}) 分别为: 0.01 ± 0.001 、0.05、0.001、 0.003 ± 0.0003 、0.06、 $0.0002 \pm 6.4 \times 10^{-6}$ 、 $0.0003 \pm 3.5 \times 10^{-5}$ 、0.0001, 其半衰期 t (s) 分别为: 64、14、660、270、13、3 200、2 000、6 100^[32]. 由此可见, 其反应速率主要取决于溴提供 π 电子的形式及溴的含量. 溴原子含量越多, 氧化转化速率越低, 半衰期越长, 但 2'-OH-BDE-66 除外, 且对其降解机制与降解产物鲜见报道。

OH-PBDEs 的转化速率不仅取决于溴化程度或取代形式, 还取决于溶剂. 在紫外光 (UV) 照射下, 水/甲醇 (2:8)、水 (pH = 7)、水 (pH = 11)、水/ H_2O_2 (0.6‰) 的不同溶剂中, 在 pH = 7 的水溶剂中, 随着溴含量越高, 所吸收光波波长越长, 光降解速率依

次增加^[33]. 其转化速率为 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} < \text{H}_2\text{O}$ (pH = 7) < H_2O (pH = 11) < $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$, 其半衰期 t (min) 分别为 11、10、7.1、7.2、6.3、6.9、6.7^[33]. 其中采用水/ H_2O_2 (0.6‰) 的溶剂效果最好, 降解速率快, 半衰期短, 其机制有可能是 H_2O_2 吸收紫外光快速生成 $\cdot\text{OH}$, 再与 OH-PBDE 反应^[33]. OH-PBDEs 比 PBDEs 同系物 (含有相同数量的溴替代物) 光解转换更快, 此外, 其降解产物与途径还需做进一步研究。

OH-PBDEs 在太阳光照射下, 能转化形成溴化二噁英 (TBDD). 自然源产生的 OH-PBDEs 经光转化形成的产物是水环境中二噁英的来源之一. 由于 6-OH-BDE-47, 2'-OH-BDE-68 在环境中普遍存在, 在太阳光照射下分别生成了 1,3,7-TBDD 和 1,3,8-TBDD, 两者在海洋中检出的含有 2~4 个溴的 TBDD 同系物中占到 90% 以上^[34]. 在废水加 Cl_2 消毒过程中, 可能在一-OH 的邻位和对位与 HClO 发生反应, 生成了 OH-PBCDE, 如含有 6-OH-BDE-47 的水样生成衍生物有 3-Cl-6-OH-BDE-47, 5-Cl-6-OH-BDE-47, 3,5-Cl-6-OH-BDE-47^[34].

7 展望

OH-PBDEs 作为一种新型的有机污染物, 在全球范围内多种环境介质和人体、动植物中均已有的被检出的报道, 这类由持久性有机物 (POPs) 的衍生物造成的环境污染和对人类健康构成的威胁也必将引起各个国家政府和研究学者的广泛关注. 已有的研究工作让人们们对 OH-PBDEs 在环境来源及暴露水平、浓度检测、生物体内的蓄积、毒理效应、及转化行为等方面有了一定的认识, 但是目前尚有诸多问题亟需解决。

(1) OH-PBDEs 的来源、迁移、蓄积、生物转化的机制需进一步明确. 海洋中一些大型的藻类自身或能通过微生物群落的相互作用产生 OH-PBDEs, 但是也不能排除其中部分 OH-PBDEs 是通过水体的迁移到达的藻类. 另外, 在食物链中 OH-PBDEs 的来源除了生物蓄积作用, 是否还有其他来源及其形成机制尚无定论. 再有, 在淡水样品中 CI 值较海水样品中高, 其形成原因究竟是 PBDEs 与大气中的 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 OH-PBDEs, 或者由附近污水处理厂排放的 PBDEs 被氧化形成, 还是海洋环境中自然源的 OH-PBDEs 通过大气迁移到了淡水系统中? 仍需进一步研究. 由此可见, 环境介质中 OH-PBDEs 的大量源解析工作亟待进行, 为其迁移行为、归趋和生物转

化提供基础依据.

除此之外,在雨、雪、水样品中均发现了 OH-PBDEs,表明了 OH-PBDEs 在非生物环境中普遍存在.在北极大气中、沉淀物及水体中均含有 OH-PBDEs,说明 OH-PBDEs 在大气圈内可进行长距离的迁移,但其行为归趋还不清楚.由于其疏水特性,水生有机体对 OH-PBDEs 能摄入并通过食物链进行生物蓄积,但其生物可利用性还需进一步研究.

人们还应关注母体 PBDEs 代谢转化对野生动物、人体中 OH-PBDEs 浓度的贡献,如在北极鸥和北极熊的肝脏酶(如 CYP 酶)作用下,PBDEs 经代谢转化对 OH-PBDEs 浓度的贡献,并进一步研究其生物转化机制和代谢动力学.

(2) OH-PBDEs 及其氯化衍生物的毒理特征还需进一步研究.如 2-OH-BDE-47、2-OH-BDE-85 经生物蓄积可能导致内质网应激,破坏肾上腺皮质分泌通道,然而,这类污染物质是否会对体内的肾上腺皮质腺体有损伤以及其他危害?这需要进一步确定.目前人们仅知道,在废水加氯消毒的过程中,OH-PBDEs 形成的氯化衍生物能扰乱类固醇的生成,但此类物质其它毒理危害仍需进一步的关注.

(3) OH-PBDEs 对人类和其它生物造成生命威胁的浓度、安全阈值的大小还没有涉及.在淡水生物相中,OH-PBDEs 能扰乱食用鱼的内分泌系统,而对于位于此食物链更高端的人类的健康的影响尚不明确.此外,母乳中的 OH-PBDEs 的生物蓄积机制还需进一步探讨;OH-PBDEs 对初产妇的影响比经产妇大是由于哺乳能降低 OH-PBDEs 在产妇体内的浓度,但是,每天摄入这些化合物的新生儿潜在的健康风险有待于进一步研究;关于 OH-PBDEs 在人体血浆和母乳中行踪的报道至今较少;人体组织中 PBDEs 的水平可以测量,但是其代谢产物 OH-PBDEs 对人体的健康影响及作用机制还不够清晰.

(4) 由于 OH-PBDEs 在环境中分布广泛、浓度低,开发新型检测手段与建立精准定性定量体系以进一步明确其环境形态与浓度,对阐明其对环境生态与人类健康造成的影响尤为重要.

(5) 氧化转化和光降解测量 OH-PBDEs 转化速率的数据、转化产物、反应机制还不明确.比较氧化转化和光降解部分 OH-PBDEs 的速率可以预测此类其他物质的转化速率,但是人们现在需要做的是:研究此类其他物质与不同介质(如水处理药剂和化学药品)间的反应机制,测量其转化速率,为计算模型提供充足的数据;光降解 OH-PBDEs 采用 H_2O/H_2O_2

(0.6%) 溶剂的速率快,半衰期短,但是其反应机制还需进一步研究,并且需关注随着 UV/H_2O_2 在水处理中的广泛应用最有可能大量增加的一OH副产物.

参考文献:

- [1] Zhu L Y, Ma B L, Hites R A. Brominated flame retardants in serum from the general population in Northern China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43** (18): 6963-6968.
- [2] Huang H L, Zhang S Z, Christie P, et al. Behavior of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in the soil-plant system: uptake, translocation, and metabolism in plants and dissipation in soil [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44** (2): 663-667.
- [3] Lupton S J, McGarrigle B P, Olson J R, et al. Human liver microsome-mediated metabolism of brominated diphenyl ethers 47, 99, and 153 and identification of their major metabolites [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2009, **22** (11): 1802-1809.
- [4] Jin J, Wang Y, Yang C Q, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the serum and breast milk of the resident population from production area, China [J]. *Environment International*, 2009, **35** (7): 1048-1052.
- [5] Valters K, Li H X, Alaei 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 and Technology*, 2005, **39** (15): 5612-5619.
- [6] Ueno D, Darling C, Alaei M, et al. Hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) in the abiotic environment: Surface Water and precipitation from Ontario, Canada [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42** (5): 1657-1664.
- [7] Malmvärn A, Marsh G, Kautsky L, et al. Hydroxylated and methoxylated brominated diphenyl ethers in the red algae *Ceramium tenuicorne* and blue mussels from the Baltic Sea [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39** (9): 2990-2997.
- [8] Malmvärn A, Zebühr Y, Kautsky L, et al. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers and polybrominated dibenzo-p-dioxins in red alga and cyanobacteria living in the Baltic Sea [J]. *Chemosphere*, 2008, **72** (6): 910-916.
- [9] Cantón R F, Scholten D E A, Mash G, et al. Inhibition of human placental aromatase activity by hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2008, **227** (1): 68-75.
- [10] Kierkegaard A, Bureau S, Marsh G, et al. Metabolism and distribution of 2,2',4,4'-tetrabromo-¹⁴C diphenyl ether in pike (*Esox lucius*) after dietary exposure [J]. *Organohalogen Compounds*, 2001, **52**: 58-61.
- [11] Malmberg T, Athanasiadou M, Mash G, et al. Identification of

- hydroxylated polybrominated diphenyl ether metabolites in blood plasma from polybrominated diphenyl ether exposed rats [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39** (14): 5342–5348.
- [12] Mörck A, Hakk H, Örn U, *et al.* Decabromo-diphenyl ether in the rat: absorption, distribution, metabolism, and excretion [J]. *Drug Metabolism Disposition*, 2003, **31** (7): 900–907.
- [13] Athanasiadou M, Cuadra S N, Mash G, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and bioaccumulative hydroxylated PBDE metabolites in young humans from Managua, Nicaragua [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, **116** (2): 400–408.
- [14] Verreault J, Gabrielsen G W, Chu S 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 and Technology*, 2005, **39** (16): 6021–6028.
- [15] Routti H, Letcher R J, Chu S G, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated analogues in ringed seals (*Phoca hispida*) from Svalbard and the Baltic Sea [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43** (10): 3494–3499.
- [16] Lacorte S, Ikonou M G, Fischer M. A comprehensive gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry based method for the determination of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated metabolites in environmental samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217** (3): 337–347.
- [17] Kelly B C, Ikonou M G, Blair J D, *et al.* Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in a Canadian arctic marine food web [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42** (19): 7069–7077.
- [18] Kato Y, Okada S, Atobe K, *et al.* Simultaneous determination by APCI-LC/MS/MS of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers found in marine biota [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, **81** (14): 5942–5948.
- [19] Bergman Å, Athanasiadou M, Fäldt E, *et al.* Hydroxylated PBDE metabolites in human blood [J]. *Organohalogen Compounds*, 2006, **68**: 635–638.
- [20] Marsh G, Athanasiadou M, Bergman Å, *et al.* Identification of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in Baltic Sea salmon (*Salmo salar*) blood [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38** (1): 10–18.
- [21] Marsh G, Athanasiadou M, Athanassiadis I, *et al.* Identification of hydroxylated metabolites in 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether exposed rats [J]. *Chemosphere*, 2006, **63** (4): 690–697.
- [22] Lacorte S, Ikonou M G. Occurrence and congener specific profiles of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated derivatives in breast milk from Catalonia [J]. *Chemosphere*, 2009, **74** (3): 412–420.
- [23] Qiu X H, Bigsby R M, Hites R A. Hydroxylated metabolites of polybrominated diphenyl ethers in human blood samples from the United States [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, **117** (1): 93–98.
- [24] Song R F, Duarte T L, Almeida G M, *et al.* Cytotoxicity and gene expression profiling of two hydroxylated polybrominated diphenyl ethers in human H295R adrenocortical carcinoma cells [J]. *Toxicology Letters*, 2009, **185** (1): 23–31.
- [25] Yu H H, Murphy M B, Yu R M K, *et al.* Effects of 20 PBDE metabolites on steroidogenesis in the 295R cell line [J]. *Toxicology Letters*, 2008, **176** (3): 230–238.
- [26] Mercado-Feliciano M, Bigsby R M. Hydroxylated metabolites of the polybrominated diphenyl ether mixture DE-71 are weak estrogen receptor- α ligands [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, **116** (10): 1315–1321.
- [27] Cantón R F, Sanderson J T, Letcher R J, *et al.* Inhibition and induction of aromatase (CYP19) activity by brominated flame retardants in H295R human adrenocortical carcinoma cells [J]. *Toxicology Science* 2005, **88** (2): 447–455.
- [28] Bostel A L V, Kamstra J H, Ceniñ P H, *et al.* Microarray analysis reveals a mechanism of phenolic polybrominated diphenylether toxicity in zebrafish [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42** (5): 1773–1779.
- [29] 胡伟, 李冬梅, 韩晓东, 等. 6-OH-BDE-137 对大鼠睾丸支持细胞的毒性 [J]. *生态毒理学报* 2009, **4** (2): 224–230.
- [30] Nikiforov V A, Karavan V S, Miltsov S A, *et al.* Synthesis and characterization of methoxy and hydroxy polybromodiphenyl ethers [J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, **61**: 115–118.
- [31] Marsh G, Stenutz R, Bergman Å. Synthesis of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers—natural products and potential polybrominated diphenyl ether metabolites [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003, **2003** (14): 2566–2576.
- [32] Bastos P M, Eriksson J, Vidarson J, *et al.* Oxidative transformation of polybrominated diphenyl ether congeners (PBDEs) and of hydroxylated PBDEs (OH-PBDEs) [J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2008, **15** (7): 606–613.
- [33] Bastos P M, Eriksson J, Bergman Å, *et al.* Photochemical decomposition of dissolved hydroxylated polybrominated diphenyl ethers under various aqueous conditions [J]. *Chemosphere*, 2009, **77** (6): 791–797.
- [34] Steen P O, Grandbois M, McNeill K, *et al.* Photochemical formation of halogenated dioxins from hydroxylated polybrominated diphenyl Ethers (OH-PBDEs) and chlorinated derivatives (OH-PBCDEs) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43** (12): 4405–4411.