

湖泊沉积柱中的高溴联苯醚及其在环境中的降解

张 亮^{1,2,3}, 郭建阳^{2*}, 廖海清³, 汤 智³

1. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002

2. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 内蒙古 包头 014030

3. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012

摘要: 采用 GC/MS 方法分析了 5 个内陆湖泊(巢湖、滇池、红枫湖、青海湖和四海龙湾)钻孔沉积物中 HB-PBDEs(高溴联苯醚,包括九溴和十溴的联苯醚)的垂直分布状况,并对它们的组成特征及其在环境中的降解进行了分析.结果显示,5 个内陆湖泊表层沉积物中有机碳归一化后的 $w(\Sigma\text{HB-PBDEs})$ 为 17.5 ~ 977.9 ng/g,其中滇池、红枫湖和巢湖 HB-PBDEs 的污染相对较为严重;与国内外其他研究相比,我国内陆湖泊沉积物中 BDE-209 的污染状况相对较轻.沉积物中 HB-PBDEs 的组成特征显示,BDE-209 不但在大气传输过程中发生了明显降解,而且在进入湖泊沉积物后也发生了明显降解.由于 BDE-209 在不同环境介质中都可发生降解,并且降解产物为毒性更大的低溴代单体,因此进一步研究 BDE-209 在环境中的降解具有重要意义.

关键词: 湖泊; 沉积柱; 多溴联苯醚; 组成; 降解

中图分类号: X502 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-6929(2011)09-0988-07

Highly Brominated Polybrominated Diphenyl Ethers in Lake Sediment Cores and Their Potential Environmental Degradation

ZHANG Liang^{1,2,3}, GUO Jian-yang², LIAO Hai-qing³, TANG Zhi³

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. School of Environment and Energy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014030, China

3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract: The vertical distribution of highly brominated polybrominated diphenyl ethers (HB-PBDEs, including nona- and deca-BDEs) in drilling sediments from five inland lakes (Lake Chaohu, Lake Dianchi, Lake Hongfeng, Lake Qinghai and a maar Lake Sihailongwan) were examined using GC/MS method. The composition and potential environmental degradation of these compounds were also identified. The results indicated that TOC normalized total HB-PBDEs contents in the five surface sediments ranged from 17.5 to 977.9 ng/g, with relatively high levels obtained from Dianchi, Hongfeng and Chaohu, which were still far less than reported data from other areas in China and developed countries. The composition of HB-PBDEs in these sediment cores suggested that considerable degradation of BDE-209 occurred not only during long-range atmospheric transport, but also in the lake sediments.

Because BDE-209 can degrade to more toxic low brominated congeners in the environment, it is of great importance to further investigate the environmental degradation of BDE-209.

收稿日期: 2010-12-18

修订日期: 2011-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(40973087);国家重点基础研究发展计划(973)项目(2008CB418200);中国科学院“西部博士资助项目”

作者简介: 张亮(1986-),男,河北石家庄人, zhangliangimust@163.com.

* 责任作者,郭建阳(1972-),男,江西丰城人,副研究员,博士,从事持久性有机污染物研究, guojianyang@mails.gyig.ac.cn

Key words: lake; sediment core; polybrominated diphenyl ethers; composition; degradation

PBDEs (Polybrominated Diphenyl Ethers, 多溴联苯醚)是一类广泛使用的溴代阻燃剂,常常以添加剂的形式被加入到工业产品中. PBDEs 主要有 3 类工业产品,即五溴联苯醚、八溴联苯醚和十溴

联苯醚. 它们在生产和使用过程中都容易进入各种环境介质^[1-2], 并且通过生物累积和生物放大作用进入生物链^[2-3]. 近年来的研究表明, PBDEs 不但在生物体和人体组织(如血液、乳汁等)中被检出, 而且在各生物体中的富集量呈指数增加趋势^[3]. 由于 PBDEs 对生物和人体都具有潜在的毒性(如神经毒性、导致内分泌紊乱和生殖毒性等)^[4-5], 并且在环境中持久存在, 因而引起了学术界和政府的广泛关注. 基于以上原因, 欧盟自 2003 年起就禁止了五溴联苯醚和八溴联苯醚的使用, 随后, 日本、加拿大和美国也纷纷采取了相应的政策措施, 以减小 PBDEs 带来的环境危害^[6].

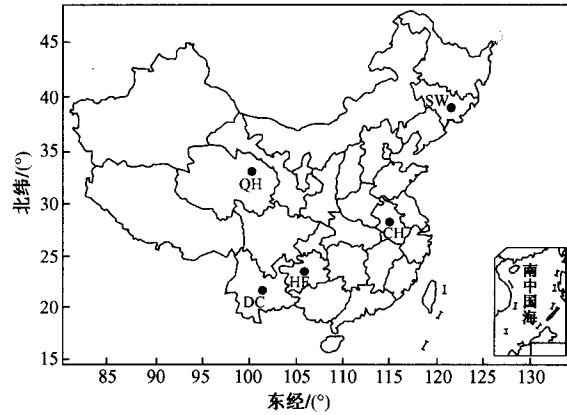
由于许多国际大公司(如以色列 Dead Sea 化学品公司和美国 Albemarle 化学品公司)自 2008 年起就在我国建立了十溴联苯醚的生产基地并进行生产, 加上我国至今未对 PBDEs 的使用加以限制, 因此我国已成为世界上 PBDEs 最主要的生产和消费国之一. 此外, 我国近年来还从海外(通过合法或非法的方式)进口了大量的电子垃圾, 使我国逐渐成为 PBDEs 的研究热点地区之一. 然而, 目前我国对 PBDEs 的研究还主要集中在东部和沿海地区, 如珠江三角洲地区^[7-8]、长江三角洲地区^[9]和渤海湾地区^[10]等, 对于内陆湖泊 PBDEs 的研究还很少. 该研究采用 GC/MS 方法, 研究了 5 个内陆湖泊(包括青海湖、滇池、红枫湖、巢湖和四海龙湾)的沉积柱(钻孔沉积物)中 HB-PBDEs(高溴联苯醚, 包括九溴和十溴的联苯醚)的垂直分布, 并对其组成特征及其在环境中的降解进行了分析和评估, 其目的是为了了解内陆湖泊 PBDEs 的污染历史和现状, 以期为湖泊水资源的保护和管理提供科学依据.

1 材料和方法

1.1 样品的采集

样品于 2006 年 5—10 月用自重力式采样器进行采集. 采集点包括巢湖(CH)、滇池(DC)、红枫湖(HF)、青海湖(QH)和四海龙湾(SW), 见图 1. 沉积柱在现场用不锈钢刀进行切割后装入密封袋, 运回实验室, 于 -20 °C 下保存至分析.

巢湖属于我国东部地区典型的浅水性湖泊, 滇池是西南地区的高原浅水性湖泊, 青海湖属于西北地区的深水性高原湖泊, 红枫湖是西南地区



湖泊: CH—巢湖; DC—滇池; HF—红枫湖;

QH—青海湖; SW—四海龙湾.

审图号:GS(2008)1360号.

图 1 采样点示意图

Fig. 1 Map of sampling sites

的一个人工水库, 而四海龙湾是我国东北部地区的一个由于火山活动形成的玛珥湖, 它们基本上代表了我国不同类型的湖泊. 其中, 巢湖、滇池和红枫湖周围城市化和工业化水平较高, 湖泊沉积物中 PBDEs 的污染状况受当地污染源(如城市生活污水和工业污水的排放)的影响较大^[11-13]. 四海龙湾远离任何污染源, 也没有河流的输入, 因而其沉积物中的污染物只能来自大气的干湿沉降. 青海湖是我国面积最大的湖泊, 流域内人口稀少, 工业化程度也较低, 因而其沉积物中尤其是湖中心沉积物中的污染物很可能更多地来自大气沉降. 各沉积柱采样点均为湖泊中心的最深点, 具体湖泊和沉积柱的相关参数如表 1 所示.

1.2 试剂和仪器

PBDEs 的测定使用日本岛津公司生产的气相色谱-质谱联用仪(Shimadzu 2010 GC/MS). 试剂(包括正己烷、二氯甲烷、甲醇和丙酮等有机溶剂)均为分析纯, 并经二次蒸馏后使用. 浓 H₂SO₄, NaOH 和无水 Na₂SO₄ 也均为分析纯. 硅胶(0.075~0.15 mm)和氧化铝(0.15~0.18 mm)均为层析用, 使用前均用甲醇和二氯甲烷分别抽提 48 h. 抽提过的硅胶和氧化铝先加入 3% 的去离子水部分去活, 然后加入重蒸过的正己烷备用. 酸性硅胶和碱性硅胶的配制: 向去活后的硅胶中分别加入一定量的浓 H₂SO₄(44%, 质量分数)和 NaOH

表1 湖泊沉积柱的相关信息

Table 1 Information of the lake sediment cores

湖泊	采样点	采样时间	柱长/ cm	沉积速率/ (cm/a)	湖面面积/ km ²	最大水深/ m	集水面积/ km ²
巢湖	31°31'N, 117°33'E	2006年5月	32	0.27	800.0	3.0	9 258
滇池	24°50'N, 102°43'E	2006年5月	55	0.28	306.3	10.4	2 920
红枫湖	26°39'N, 106°25'E	2006年5月	37	0.81	57.2	45.0	1 596
青海湖	36°57'N, 100°05'E	2006年8月	49	0.07	4 256.0	28.0	29 661
四海龙湾	126°36'N, 42°17'E	2006年10月	50	0.07	0.06	50.0	—

(25%, 质量分数)摇匀,静置过夜后加入正己烷备用。BDE-206, BDE-207, BDE-208 和 BDE-209 标准品均购自美国的 Accustandards (New Haven, CT)。回收率指示物¹³C BDE-209 和内标¹³C PCB-208 购自英国的 Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Andover, MA)。所有玻璃器皿用铬酸洗液清洗后在烘箱中 120 °C 烘干后,在马弗炉中经 450 °C 焙烧,使用前用溶剂淋洗。

1.3 样品预处理

样品经冷冻干燥、研磨、过筛,于密封袋中 4 °C 保存备用。称取 5 ~ 10 g 样品加入回收率指示物¹³C BDE-209后,用 200 mL V(正己烷):V(丙酮)为 1:1 的混合溶剂索氏抽提 48 h。抽提时加入铜片以除去沉积物中的硫。抽提液浓缩并置换为正己烷后,过多段氧化铝/硅胶层析柱(柱中填充物自上往下为 6 cm 的酸性硅胶,2 cm 的中性硅胶,5 cm 的碱性硅胶,2 cm 的中性硅胶和 6 cm 的氧化铝)进行分离纯化。PBDEs 组分用 70 mL V(二氯甲烷):V(正己烷)为 1:1 的混合溶剂淋洗,淋洗液浓缩并置换溶剂为正己烷后定容至 100 μ L。加入内标¹³C PCB-208 后进行仪器分析。

1.4 仪器分析条件

PBDEs 用日本岛津公司的 Shimadzu 2010 GC/MS 进行测定,采用 ECNI - SIM (Electron Capture Negative Ionization Ion Source in the Selective Ion-Monitoring) 方式,利用内标法和多点校正曲线进行定量分析。色谱柱为 DE - 5HT (15 m \times 250 μ m \times 0.10 μ m)。升温程序:110 °C 下保留 1 min,然后以 8 °C/min 的速率升至 300 °C,保留 20 min。载气为氮气,柱流速为 1.5 mL/min。采用高压不分流方式进样,1 min 后开始分流,进样量为 1 μ L。HB-PBDEs 的扫描离子 (m/z) 为 79, 81, 486.7 和 488.7, BDE-209 以 488.7 作为定量离子,其他组

分均用 79 作为定量离子;内标¹³C PCB-208 的扫描离子 (m/z) 为 476 和 478。

1.5 质量保证与质量控制

用方法空白、空白加标、基质加标、基质加标平行样进行质量控制。此外,每 10 个样品增加一个标准样,以保证仪器状态的稳定和确定 BDE-209 在分析过程中没有发生明显的降解。空白样品中没有 BDE-206, BDE-207 和 BDE-208 被检出,只有少量 BDE-209 被检出。空白加标中目标物的回收率为 (87.7 \pm 7.3)% ~ (117.3 \pm 3.1)%。基质加标中目标物的回收率为 (88.4 \pm 3.7)% ~ (129.2 \pm 1.1)%。平行样的相对标准偏差均低于 10%。回收率指示物的平均回收率分别为 (94.0 \pm 16.7)%。检测限定义为信噪比的 3 倍,基于 5 g 沉积物(定容为 200 μ L), BDE-206, BDE-207 和 BDE-208 的检出限为 0.02 ng/g(干质量,下同),而 BDE-209 的检出限为 0.10 ng/g。最后结果经空白扣除和回收率校正。

2 结果与讨论

2.1 湖泊沉积物中 HB-PBDEs 的污染状况

我国 PBDEs 污染主要以 HB-PBDEs 为主^[14-15],而 PBDEs 的污染只发生在近几十年,因此该研究主要集中在 HB-PBDEs,并且根据湖泊的沉积速率只测定了沉积柱上层(0 ~ 20 cm)沉积物中的 w (HB-PBDEs)。由于有机碳可能影响 PBDEs 在沉积柱中的垂直分布状况,因此以下数据均用有机碳归一化后的 w (HB-PBDEs)(以干质量计)来表示。表 2 是 5 个湖泊表层沉积物中的有机碳归一化后的 w (HB-PBDEs)。从表 2 可以看出,青海湖和四海龙湾 HB-PBDEs 的污染较轻,表层沉积物中 HB-PBDEs 有机碳归一化后的 w (HB-PBDEs) 总量[即 $w(\sum \text{HB-PBDEs})$]分别只有 17.5 和 70.3 ng/g。四海龙湾是一个玛珥湖,特殊的水动力学特

表2 湖泊表层沉积物中有机碳归一化后的 $w(\text{HB-PBDEs})$

Table 2 TOC normalized concentration HB-PBDEs in lake surface sediments

项目	滇池	巢湖	红枫湖	青海湖	四海龙湾
BDE-208	26.2	36.1	26.2	3.8	10.8
BDE-207	57.0	86.6	75.8	7.2	37.2
BDE-206	53.7	47.8	36.4	2.3	15.9
BDE-209	841.0	632.0	213.0	4.2	6.5
ΣPBDE1	136.9	170.5	138.4	13.3	63.9
$\Sigma\text{HB-PBDEs}$	977.9	802.5	351.4	17.5	70.4
$w(\Sigma\text{PBDE1})/w(\Sigma\text{HB-PBDEs})$	0.14	0.21	0.39	0.76	0.91

注: $w(\Sigma\text{PBDE1})$ 为 $w(\text{BDE-206})$, $w(\text{BDE-207})$ 和 $w(\text{BDE-208})$ 之和; $w(\Sigma\text{HB-PBDEs})$ 为 $w(\text{BDE-206})$, $w(\text{BDE-207})$, $w(\text{BDE-208})$ 和 $w(\text{BDE-209})$ 之和。

征显示其远离任何污染源,湖体只接受来自大气沉降的污染物,因而其PBDEs的污染相对较轻.青海湖位于我国的西北部,流域内人口稀少,并且远离大城市,因此其沉积物中的PBDEs也可能主要来自大气沉降,污染程度也很低.在临近西南地区中心城市昆明和贵阳的滇池和红枫湖,表层沉积物中 $w(\Sigma\text{HB-PBDEs})$ 分别为977.9和351.4 ng/g;而位于东部地区的巢湖流域内人口密集,工业较为发达,PBDEs的污染也较为严重(802.5 ng/g),仅次于滇池.

目前有关湖泊沉积物中PBDEs污染的研究不

多,且大都集中在海湾和河口沉积物.与其他研究相比(见表3),我国内陆湖泊沉积物中的 $w(\text{BDE-209})$ 明显低于珠江三角洲和长江三角洲地区河口沉积物中的 $w(\text{BDE-209})$ ^[7-8],也低于其他发达国家,如比利时^[16]、西班牙^[17]、美国^[18-20]、日本^[21]和韩国^[22]相应的沉积物中的 $w(\text{BDE-209})$.由于缺乏被大家公认的沉积物中PBDEs污染的相关标准,因此目前还无法对我国内陆湖泊沉积物中PBDEs污染的生态风险做出评价,但从以上比较可以看出,我国内陆湖泊沉积物中的PBDEs污染相对较轻.

表3 不同表层沉积物中的 $w(\text{BDE-209})$ 比较

Table 3 Comparison of BDE-209 concentration in different sediments

采样地点	样品特征	采样时间	$w(\text{BDE-209})^1/(ng/g)$	数据来源
珠江三角洲,中国	河口表层沉积物	2002年	0.4~7.341	文献[7]
长江三角洲,中国	河口表层沉积物	2002年	0.16~94.6	文献[8]
西斯凯尔特河,比利时	河流表层沉积物	2000年	2.842~8.413	文献[16]
西班牙	河口和沿海表层沉积物	2002年	2.46~132	文献[17]
大湖,美国	湖泊表层沉积物	2001—2002年	4.3~242	文献[18-20]
东京湾,日本	海湾表层沉积物	2002年	0.89~85	文献[21]
韩国	沿海表层沉积物	2004年	0.22~493	文献[22]
内陆湖泊,中国	湖泊表层沉积物	2006—2007年	0.11~40.1	

1)以干质量计.

由于青海湖和四海龙湾只在表层沉积物中检测到PBDEs,因此只能得到其他3个湖泊沉积柱中 $w(\text{HB-PBDEs})$ 的垂直变化趋势(见图2).由图2可见,3个湖泊沉积柱中 $w(\text{HB-PBDEs})$ 的垂直变化趋势各不相同.滇池和巢湖沉积柱中的 $w(\text{HB-PBDEs})$ 自下层至表层基本呈上升的趋势,但2个湖泊沉积柱各有一个样品中有机碳归一化后的 $w(\text{HB-PBDEs})$ 明显偏低.其中,滇池的该样品

出现在2~3 cm的层面,对应的沉积时间大约在1997年;而巢湖的该样品出现在3~4 cm的层面,对应的沉积时间大约在1993年.红枫湖沉积柱中有机碳归一化的 $w(\text{HB-PBDEs})$ 变化趋势比较特别,其上层(0~10 cm)沉积物中有机碳归一化后的 $w(\text{HB-PBDEs})$ 自下至上呈上升的趋势,而下层(11~20 cm)沉积物中有机碳归一化后 $w(\text{HB-PBDEs})$ 的变化趋势则相反,总体呈一个V

字型. 究其原因, 在没有采用有机碳归一化前, 红枫湖沉积柱下层沉积物中 $w(\text{HB-PBDEs})$ 均相对较小, 但由于下层沉积物中有机碳含量明显偏低, 导致有机碳归一化后的 $w(\text{HB-PBDEs})$ 偏高, 使有机

碳归一化后 $w(\text{HB-PBDEs})$ 的变化趋势呈 V 字型. 其他 2 个湖泊沉积物中有机碳含量没有明显的变化, 有机碳归一化前后 $w(\text{HB-PBDEs})$ 的变化趋势不明显.

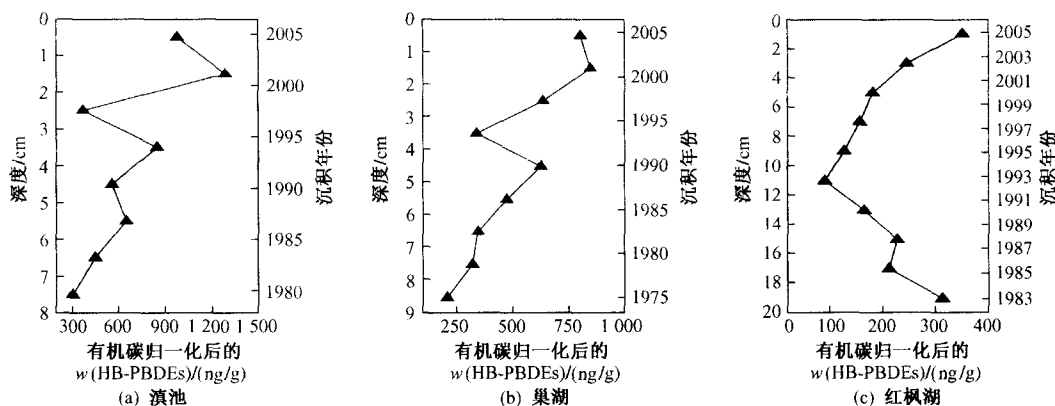


图 2 有机碳归一化后的 $w(\text{HB-PBDEs})$ 在湖泊沉积柱中的垂直变化趋势

Fig. 2 Temporal trends of TOC normalized HB-PBDEs concentrations in lake sediment cores

2.2 高溴代单体测定的重要性

由于十溴联苯醚工业品中 BDE-209 的含量占绝对地位, 因此之前绝大多数有关 PBDEs 污染的研究对于高溴代单体只检测了 BDE-209. 然而最近的研究表明, 由于光敏性 BDE-209 在大气中很容易发生降解^[23-24]; 此外, 在厌氧环境下, BDE-209 在沉积物中也容易发生降解^[25], 并且降解产物均以九溴的单体 (包括 BDE-206, BDE-207 和 BDE-208) 为主. 而该研究只测定了 $w(\text{BDE-209})$ 所带来的 2 个直接缺憾是: ①造成对 BDE-209 污染程度的低估, 低估的程度取决于 BDE-209 的降解程度; ②有关 BDE-209 在环境中降解的一些重要信息被忽略. 因此, 测定其他高溴代单体, 如 BDE-206, BDE-207 和 BDE-208, 对于校正环境中 BDE-209 的污染程度和提供 BDE-209 在环境中的降解信息具有重要意义.

2.3 BDE-209 在大气中的降解

如上所述, 四海龙湾和青海湖沉积物中的 PBDEs 主要来自大气沉降, 这一点可以从高溴代的 PBDEs 组成特征得到印证. BDE-209 一旦进入大气, 由于光敏性其很容易发生逐级降解, 降解产物为九溴单体、八溴单体甚至三~四溴单体^[23-24]. 环境中高溴代的 PBDEs 主要来自十溴联苯醚工业品; 而工业品中 BDE-209 占绝大多数 (> 90%),

其他九溴的单体 (包括 BDE-206, BDE-207 和 BDE-208) 只占很小的一部分^[26]. 四海龙湾表层沉积物的 HB-PBDEs 中 $w(\text{九溴单体})$ 占 $w(\Sigma\text{HB-PBDEs})$ 的绝大部分 (91%), 说明进入四海龙湾沉积物中的 BDE-209 已经发生了明显降解. 青海湖表层沉积物的 HB-PBDEs 中 $w(\text{九溴单体})$ 也占 $w(\Sigma\text{HB-PBDEs})$ 的 76%, 虽然不能排除青海湖沉积物中的 HB-PBDEs 来自当地污染源的可能, 但九溴单体相对含量高说明青海湖中的 HB-PBDEs 也主要来自远距离的大气传输.

如表 2 所示, 滇池、巢湖和红枫湖表层沉积物中 $w(\text{九溴单体})$ 分别占 $w(\Sigma\text{HB-PBDEs})$ 的 14%, 21% 和 39%, 明显高于十溴联苯醚工业品中九溴单体的相对含量, 说明 BDE-209 在沉积物中也可能发生了降解. 考虑到 BDE-209 还可以进一步降解为八溴甚至更低溴的单体, 因此 BDE-209 降解的比例可能比这里表现出来的还要高. 然而, 九溴单体相对含量的变化也可能是 BDE-209 从污染源迁移到湖泊沉积物过程中发生的. 为了探索 BDE-209 在沉积物中是否也发生了降解, 该研究还进一步分析了 HB-PBDEs 的组成在沉积柱中的垂直变化特征 (见图 3). 由于青海湖和四海龙湾只在表层沉积物中检测到 PBDEs 的存在, 因此只能得到

其他3个湖泊沉积柱中 $w(\text{PBDEs})$ 的垂直变化.从图3可以看出,九溴单体相对含量[$w(\text{九溴单体})$ 占 $w(\Sigma\text{HB-PBDEs})$ 的比例]自底层至表层在3个湖泊沉积柱中都呈明显的下降趋势. BDE-209在沉积物中的时间越久降解程度也越高,因此它们的降解产物九溴单体的相对含量也越高,说明BDE-209在沉积物中确实发生了降解.实际上有研究显示,在厌氧条件下微生物的作用也可使BDE-209发生明显的降解^[25];而该研究从另一个侧面反映了BDE-209在沉积物中的降解行为.

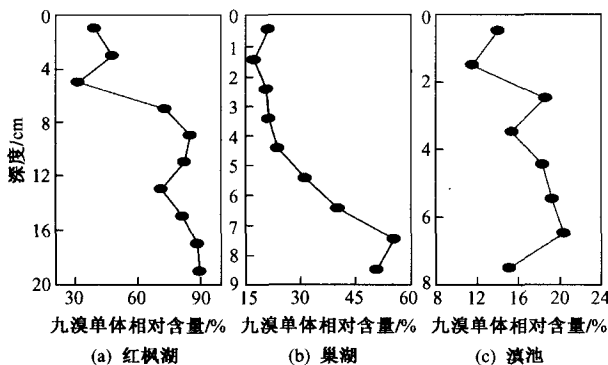


图3 HB-PBDEs的组成在沉积柱中的垂直变化特征

Fig. 3 Characteristic of vertical profile of HB-PBDEs composition in sediment cores

仔细分析图3可以看出,3个湖泊沉积柱中九溴单体相对含量自下至上不但都呈明显的下降趋势,而且不同湖泊沉积物中的九溴单体相对含量也有明显的差别.其中,滇池和巢湖沉积物中九溴单体相对含量分别为11.5%~20.4%和17.3%~55.7%,而红枫湖沉积物中九溴单体相对含量为31.6%~89.6%,表明红枫湖沉积物尤其是下层沉积物中的BDE-209大部分发生了降解,说明不同湖泊沉积物中BDE-209的降解也有明显的差别.由于不同湖泊沉积物的组成特征、氧化还原特征和微生物种群都可能明显的差异,而这些差异对于BDE-209在沉积物中的降解都可能产生影响;又由于目前在这方面开展的工作不多,并且BDE-209虽然本身的毒性较小,但其在环境中可以降解为毒性较大的低溴代产物,因此BDE-209在环境中的降解及其影响因素都值得进一步深入研究.

3 结论

a. 5个内陆湖泊表层沉积物中有机碳归一化后的 $w(\Sigma\text{HB-PBDEs})$ 为17.5~977.9 ng/g,其中,滇池、红枫湖和巢湖PBDEs的污染相对较为严重,而青海湖和四海龙湾PBDEs的污染相对较轻.

b. BDE-209不但在大气传输的过程中发生了明显降解,而且在进入湖泊沉积物后也发生了明显降解.此外,不同湖泊沉积物的组成特征、氧化还原特征和微生物种群等对BDE-209在沉积物中的降解作用都可能产生一定的影响,这需要进一步的工作来证实.

c. BDE-209本身的毒性较小,而且也不容易发生生物累积和生物富集,因而对生态环境和人体健康的影响相对较小.然而,BDE-209在不同环境介质中都可以发生降解,并且降解产物为毒性更大的低溴代单体,因此进一步研究BDE-209在环境中的降解具有重要意义.

参考文献 (References):

- [1] RAHMAN F, LANGFORD K H, SCRIMSHAW M D, *et al.* Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants[J]. *Sci Total Environ*, 2001, 275(1/2/3): 1-17.
- [2] 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.
- [3] HITES R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(4): 945-956.
- [4] MCDONALD T A. A perspective on the potential health risks of PBDEs[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(5): 745-755.
- [5] DARNERUD P O. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife[J]. *Environment International*, 2003, 29(6): 841-853.
- [6] WANG Y, JIANG G, LAM P K S, *et al.* Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: a critical review[J]. *Environment International*, 2007, 33(7): 963-973.
- [7] MAI B X, CHEN S J, LUO X J, *et al.* Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(10): 3521-3527.
- [8] CHEN S J, LUO X J, LIN Z, *et al.* Time trends of polybrominated diphenyl ethers in sediment cores from the Pearl River Estuary, South China[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(16): 5595-5600.
- [9] CHEN S J, GAO X J, MAI B X, *et al.* Polybrominated diphenyl

- ethers in surface sediments of the Yangtze River Delta; levels, distribution and potential hydrodynamic influence [J]. *Environ Pollut*, 2006, 144(3):951-957.
- [10] WANG Z, MA X, LIN Z, *et al.* Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea, China [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(7):896-901.
- [11] 王永华, 钱少猛, 徐南妮, 等. 巢湖东区底泥污染物分布特征及评价[J]. *环境科学研究*, 2004, 17(6):22-26.
- [12] 金相灿, 辛玮光, 卢少勇, 等. 入湖污染河流对受纳湖湾水质的影响[J]. *环境科学研究*, 2007, 20(4):52-56.
- [13] 何天容, 冯新斌, 郭艳娜, 等. 红枫湖水体中活性汞和溶解气态汞的分布特征及其控制因素[J]. *环境科学研究*, 2008, 21(2):14-17.
- [14] 陈社军, 麦碧娟, 曾永平, 等. 珠江三角洲及南海北部海域表层沉积物中多溴联苯醚的分布特征[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(9):1265-1271.
- [15] 林忠胜, 马新东, 张庆华, 等. 环渤海沉积物中多溴联苯醚(PBDEs)的研究[J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(S2):24-27.
- [16] COVACI A, GHEORGHE A, VOORSPOELS S, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles [J]. *Environment International*, 2005, 31:367-375.
- [17] ELLJARRAT E, de LA CAL A, LARRAZABAL D, *et al.* Occurrence of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in coastal sediments from Spain [J]. *Environ Pollut*, 2005, 136:493-501.
- [18] SONG W, FORD J C, LI A, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes: 1. Lake Superior [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38:3286-3293.
- [19] SONG W, FORD J C, LI A, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes: 3. Lakes Ontario and Erie [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39:5600-5605.
- [20] SONG W, LI A, FORD J C, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes: 2. Lakes Michigan and Huron [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39:3474-3479.
- [21] MINH N H, ISOBE T, UENO D, *et al.* Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan [J]. *Environ Pollut*, 2007, 148:409-417.
- [22] MOON H B, KANNAN K, LEE S J, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters [J]. *Chemosphere*, 2007, 66:243-251.
- [23] SÖDERSTROM G, SELLSTRÖM U, de WIT C A, *et al.* Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(1):127-132.
- [24] AHN M Y, FILLEY T R, JAFVERT C T, *et al.* Photodegradation of decabromodiphenyl ether adsorbed onto clay minerals, metal oxides, and sediment [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40:215-220.
- [25] GERECKE A C, HARTMANN P C, HEEB N V, *et al.* Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39:1078-1083.
- [26] la GUARDIA M J, HALE R C, HARVEY E, *et al.* Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40:6247-6254.

(责任编辑:潘风云)