

多溴联苯醚在海洋生物中的富集及毒性效应评述

孟范平, 于腾

(中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 多溴联苯醚(PBDEs)作为一种新型的持久性有机污染物, 在海洋环境中广泛存在, 对海洋生物的影响也日趋加大, 因此评价 PBDEs 的海洋生态效应十分必要。本文在简介海水中 PBDEs 化学行为的基础上, 依次阐述 PBDEs 在海洋浮游生物、底栖动物、游泳生物体内的富集, 其沿海洋生态食物链(网)的传递规律与毒性效应, 还展望了 PBDEs 海洋生态效应今后需加强的研究内容。

关键词: 多溴联苯醚; 海洋生物; 生物富集; 毒性

中图分类号: P763.3 文献标识码: A 文章编号: 1009-5470(2010)05-0001-09

Review on bioaccumulation and toxicity of polybrominated diphenyl ethers in marine organisms

MENG Fan-ping, YU Teng

(Key Laboratory of Marine Environment Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a new type of persistent organic pollutants, which are widely distributed in the marine environment and are harmful to marine organisms. It is, therefore, necessary to assess the effect of PBDEs on marine ecosystems. We introduce the chemical behaviors of PBDEs in seawater, review the accumulation of PBDEs in marine organisms including plankton, benthic animals and nekton, and present the transfer of PBDEs along the marine food chain (web) and their toxic effects. In addition, future research on the marine ecological effects of PBDEs is proposed.

Key words: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); marine organism; bioaccumulation; toxicity

多溴联苯醚(PBDEs)是一类以溴为基础的有机卤素化合物, 常作为阻燃剂被广泛应用于塑料、纺织品、电子电路、建筑材料以及家用电器等领域^[1-3]。随着含PBDEs产品的生产、应用和废物处置, PBDEs被释放到环境中^[2-4], 之后通过大气沉降、地表径流等多种形式汇聚于海洋^[5]并最终在沉积物和生物体内积累^[6]。近年来, 随着对海洋生态系统安全性的广泛关注, 关于PBDEs在海洋生物体内富集及毒性效应的研究日益增多^[2,4,6]。为了从总体上认识PBDEs对海洋生态系统的影响, 本文根据国内外近十年的文献报道, 在介绍海水中PBDEs的化学行为的基础上, 依次综述此类污染物在海洋浮游生物、底栖动

物和游泳生物中的富集, 其沿海洋生态食物链(网)的传递规律与毒性效应, 并对PBDEs海洋生态效应今后需加强的研究内容进行展望。

1 海水中 PBDEs 的化学行为

PBDEs的化学通式为 $C_{12}H_xBr_yO(x+y=10)$, 其化学结构与多氯联苯(PCBs)相似, 根据溴原子在苯环上的个数和位置不同, PBDEs可分为209种同系物^[6]。由于已被证实具有明显生物毒性的低溴类PBDEs(如BDE-47、BDE-99、BDE-153)在欧美等地遭到禁用, 目前商用产品中的含溴阻燃剂主要为BDE-209, 占阻燃剂总量的75%^[7]。大多数PBDEs

收稿日期: 2010-01-25; 修订日期: 2010-04-01。蔡卓平编辑

作者简介: 孟范平(1965—), 男, 山东省招远市人, 教授, 博士, 主要从事环境污染的生物净化和生物监测技术研究。E-mail: fanpingm@tom.com

化学稳定性强,但一定条件下也会发生光脱溴反应。例如,人工配制的含 BDE-153 的海水经 UV-B 辐射处理后, BDE-153 的浓度从辐射 1min 后的 80.1%降为辐射 5min 后的 43.5%,体系中一次光脱溴产物(BDE-99、BDE-101 和 BDE-118)和二次光脱溴产物(BDE-47、BDE-49、BDE-66 和 BDE-77)逐渐增多^[8]。此外, BDE-209 在一定的光辐射后也会发生脱溴反应^[9-10]。因此,很多海域的海水和沉积物中可同时检测出数种甚至数十种 PBDEs 的同系物^[11-12]。

2 PBDEs 在海洋生物中的富集效应

2.1 海洋浮游生物对 PBDEs 的富集

作为海洋浮游生物的重要组成部分,海洋微藻是海洋生态系统的初级生产者,构成了几乎所有海洋食物网的基础^[13]。海洋桡足类则是海洋中分布最广和最为丰富的浮游生物类群,具有较高的生物学地位和经济价值^[14],故有关海洋浮游生物对 PBDEs 吸收富集的研究多以这两类生物为主。

海洋环境中的浮游生物对 PBDEs 有较强的吸收富集能力,但富集的种类、含量因物种及生存环境的不同而存在较大差异。Chiuchiolo 等^[15]的研究发现,南极帕尔默站点的浮游硅藻 *Thalassiosira* 中存在多种 PBDEs,以 BDE-47、BDE-99 和 BDE-100 为主,含量分别为 22.9、22.3 和 4.5ng·g⁻¹(脂重)。Sørmo 等^[16-17]对开阔的斯瓦尔巴群岛海域和较封闭的哈瓦勒群岛海域哲水蚤的研究表明,前一海域北极哲水蚤 *Calanus glacialis* 体内的 PBDEs 种类主要是 BDE-47 和 BDE-99,但含量较低,ΣPBDEs 含量为 0.016ng·g⁻¹(湿重);后一海域哲水蚤 *Calanus spp.* 体内有多种 PBDEs 被检出,其中 BDE-47、BDE-99 和 BDE-100 含量较高,分别为 0.64、0.48 和 0.11ng·g⁻¹(湿重),ΣPBDEs 含量达到 1.35ng·g⁻¹(湿重),是前者的 84 倍。此外, Tomy 等^[18]对采集于较封闭的波弗特海东部阿蒙森湾的北极哲水蚤 *Calanus hyperboreus* 和长脚蛾 *Themisto libellula* 进行的研究发现,两种生物体内主要存在 7 种 PBDEs(BDE-47、BDE-85、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154 和 BDE-209),ΣPBDEs 的含量分别为 16.4 和 5.6ng·g⁻¹(脂重),比斯瓦尔巴群岛群岛的北极哲水蚤和长脚蛾体内的 ΣPBDEs 含量(以脂重计,分别为 0.16 和 0.53ng·g⁻¹)要高许多,与 Sørmo 等的研究^[16-17]相似,表明开阔海域生存的浮游动物受 PBDEs 暴露的水平较低。

室内培养试验多采用同位素 ¹⁴C 示踪法研究 PBDEs 在海洋浮游生物中的蓄积程度。Magnusson 等^[19]的研究表明,微小原甲藻 *Prorocentrum minimum* 对 BDE-99 的富集能力大于威氏海链藻 *Thalassiosira weissflogii*,生物富集因子(BAFs)的 Log BAF 值分别约为 8.63 和 8.45,这种差异可能与两种海洋微藻的细胞壁结构有关^[19-20]:硅藻细胞壁上覆盖着一层极性较强的果胶质,能够阻止 PBDEs 等高疏水性物质进入藻细胞;而甲藻的细胞壁缺少果胶层, PBDEs 进入藻细胞所受到的阻力较小。Magnusson 等^[19]将飞马哲水蚤 *Calanus finmarchicus* 暴露在 BDE-99 浓度为 50ng·L⁻¹ 的海水中 96h,发现其对 BDE-99 的富集能力(Log BAF 值约为 7.65)明显高于对 PCB-101 的富集能力(Log BAF 约为 6.75),表明 PBDEs 比 PCBs 更易被飞马哲水蚤吸收和富集。

2.2 海洋底栖动物对 PBDEs 的富集

底栖动物,特别是双壳类,由于其独特的滤食习性,对污染物富集能力强和敏感性高,在世界范围内被广泛用作海洋和河口污染的指示生物^[20-21]。

近十年来,海洋双壳类富集 PBDEs 的研究(见表 1)主要集中在紫贻贝 *Mytilus edulis*、翡翠贻贝 *Perna viridis* 和太平洋牡蛎 *Crassostrea gigas* 等物种。在这些研究中,生物体内 ΣPBDEs 含量的表征形式(干重、湿重、脂重)不尽一致,但同一海域的调查可以清楚表明,双壳类体内含量较高的 PBDEs 同系物主要是 BDE-47、BDE-99、BDE-100 和 BDE-209。从表 1 还可看出,不同种类的海洋双壳类对 PBDEs 的富集能力明显不同,全球各海域双壳类体内 ΣPBDEs 含量(换算成脂重)差别较大,在 0.16—5338ng·g⁻¹ 之间,以翡翠贻贝、太平洋牡蛎和加州贻贝 *Mytilus californianus* 的富集能力最强;同一种海洋双壳类动物,暴露于不同海域也同样会造成体内 PBDEs 富集水平的显著差异。

与海洋桡足类的研究相似,紫贻贝对 PBDEs 的富集能力比对 PCBs 的富集能力要强,BAFs 相差大约一个数量级^[31-32]。此外, Johansson 等^[33]对连续 22 年(1981—2003 年)采集于法国近岸海域的紫贻贝和地中海贻贝 *Mytilus galloprovincialis* 样品进行分析后发现,双壳类体内主要 PBDEs 同系物(BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154 和 BDE-183)在经历上世纪 80 年代到 90 年代初的急速增长之后,出现较明显的下降趋势,说明欧洲海洋环境中的 ΣPBDEs 含量可能正在下降。但是,鉴于全球海洋环

境中 PBDEs 的污染现状以及 PBDEs 的蓄积性、持久性、迁移性等物化性质,这种减少的趋势可能会发生改变^[1-3,6-7,33]。

2.3 海洋游泳生物对 PBDEs 的富集

2.3.1 海洋鱼类对 PBDEs 的富集

对比全球不同海域的鱼类研究^[26,34-36],除少数区域外,海洋鱼类对 PBDEs 的富集能力普遍高于海洋浮游生物和海洋双壳类,这与鱼类的营养级较高有关^[26],其典型实例是波罗的海和北大西洋的一条食物链:桡足类→鲱 *Sprattus sprattus*→大西洋鲱 *Clupea harengus*→大西洋鲑 *Salmo salar*,大西洋鲱体内 BDE-47、BDE-99 和 BDE-100 的含量比桡足类中相应 PBDEs 的含量高 2 倍^[37]。

同一海域的鱼类,其富集 PBDEs 的能力存在较大的种间差异。在中国渤海海域^[26]的 6 种海鱼中,黄姑鱼 *Nibea albiflora* 体内 Σ PBDEs 含量最高,为 $6.31\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重),海鲢 *Chaeturichthys sitgmatis* 最低,为 $0.56\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重);在西北大西洋海域^[34],大西洋鲱富集 PBDEs 的能力较强,而灰西鲱 *Alosa pseudoharengus* 的富集能力较弱,分别为 81.5 和 $18.3\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重);在澳大利亚昆士兰附近海域^[35],澳洲黑鲷 *Acanthopagrus australis* 和扁头鲂 *Platycephalus fuscus* 体内 Σ PBDEs 的含量分别为 43.0 和 $12.0\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重)。

此外,海洋鱼类所富集的 PBDEs 种类会因其栖息环境的不同而有所不同。例如,我国渤海湾和珠江口湾的海洋鱼类体内富集的 PBDEs 均以低溴同系物(BDE-28、BDE-47、BDE-99 和 BDE-100)为主,表明渤海湾和珠江口湾的鱼类可能主要暴露在低溴的 PBDEs 环境中;而大亚湾的鱼类则是大量富集高溴 PBDEs 同系物(BDE-153、BDE-154、BDE-197 和 BDE-207)^[26,36]。

2.3.2 海洋哺乳动物对 PBDEs 的富集

作为海洋生态系统的顶级捕食者,海豹、鲸等哺乳动物因寿命较长、种群密度较大成为监测海洋污染的重要生物^[38]。目前,这方面的研究主要针对搁浅或海捕的海洋哺乳动物。

海洋哺乳动物对 PBDEs 的富集能力存在明显的物种差异性,与其生存的海域也有关。Shaw 等^[39]对在美国缅因州至长岛纽约海岸搁浅的港海豹 *Phoca vitulina* 的研究表明,15 年间(1991—2005 年)港海豹体内 Σ PBDEs(以一溴至七溴联苯醚为主)的平均含量为 $2403\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重),这是目前全球各海

域海豹报道中的高值,是欧洲港海豹的 1—8 倍^[38,40]、环斑海豹 *Pusa hispida*^[16,41]的 40—130 倍,也分别高出美国加利福尼亚海岸港海豹和北象海豹 *Mirounga angustirostris*^[42]1.5 倍和 26 倍。而对搁浅于日本海岸的瓜头鲸 *Peponocephala electra* 进行的研究发现,20 多年(1982—2006 年)来瓜头鲸体内 Σ PBDEs 含量呈现持续增长趋势,2006 年为 $190—510\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重)^[43],比 1982 年高 4—12 倍,与日本北部海岸虎鲸 *Orcinus orca*^[44]体内 Σ PBDEs 含量较为接近,但是明显低于全球其他海域虎鲸体内的含量^[45-47]。

年龄和性别也是决定海洋哺乳动物体内 Σ PBDEs 含量的重要因素。一方面,随年龄的增长,哺乳动物体内 Σ PBDEs 的含量呈下降趋势:研究^[38-39]表明,幼年海豹体内 Σ PBDEs 的含量大于成年海豹,原因可能是成年海豹具有更好的代谢能力,比幼年海豹更易将污染物代谢排出。另一方面,雌性海豹和鲸鱼体内 Σ PBDEs 含量均小于雄性个体,这可能与雌性个体能够通过哺乳和胎盘将脂溶性有机污染物传递给幼崽从而减少体内污染物含量的代谢机制有关^[38-39,41,43-44]。此外,通过哺乳传递 PBDEs 的过程会受到溴原子取代基的影响:随溴原子数目增加, PBDEs 空间位阻加大,传递比率显著下降,故高溴联苯醚的传递能力较弱^[44]。

2.4 PBDEs 沿海洋生态食物链(网)的传递

同上述波罗的海和北大西洋食物链的研究^[37]相似, PBDEs 可以在食物链(网)中传递并产生生物放大效应的现象已被国内外许多学者的研究所证实。Losada 等^[48]对澳大利亚悉尼港的研究表明,在 2 种无脊椎动物(远海梭子蟹 *Portunus pelagicus*、枪乌贼 *Loligo sp.*)和 6 种鱼类(光齿斑鲆 *Pseudorhombus jenynsii*、蓝鲑 *Pomatomus saltator*、澳洲黑鲷、中国单棘鲀 *Monocanthus chinensis*、鲻鱼 *Mugil cephalus*、三尖鲷 *Girella tricuspidata*)构成的典型食物链中,除 BDE-28、BDE-85 外,其他测试的 PBDEs (BDE-47、BDE-49、BDE-66、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154)均呈现较强的生物放大效应,营养级放大因子(TMFs)的范围为 2.6—9.6,其中 BDE-49 最高, Σ PBDEs 的 TMFs 为 3.9。Wan 等^[26]的研究表明, PBDEs 在渤海湾的 TMFs 为 2.60—7.24, Σ PBDEs 的 TMFs 为 3.53。Kelly 等^[49]对包括环斑海豹、白鲸 *Delphinapterus leucas* 等哺乳动物在内的加拿大极地海洋食物网进行的研究也表明, PBDEs 可

以产生生物放大效应。

此外, Mizukawa 等^[30]对 PBDEs 在食物链中的生物放大能力进行了研究, 结果表明, 随溴原子数的增加, PBDEs 的放大能力增强; 与 PCBs 相比, PBDEs 的放大能力较弱。原因可能是, 较 PCBs, PBDEs 在生物体内的含量和营养级放大效应均低, 而生物转化率较强^[30,44,49]。

3 PBDEs 对海洋生物的毒性效应

3.1 PBDEs 对海洋生物的急性毒性

海洋微藻和海洋桡足类对环境中的 PBDEs 相当敏感。Källqvist 等^[50]的研究表明, 浓度为 $16\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BDE-47 可对中肋骨条藻 *Skeletonema costatum* 的生长产生较明显的抑制作用, 其无观察效应浓度 (NOEC) 为 $6.6\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 48h 半效应浓度 (EC_{50}) 为 $70\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。李卓娜等^[51]采用浓度为 $0.1\text{—}50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 f/2 培养基对 4 种微藻进行急性毒性试验, 根据概率单位-浓度对数法计算得到海水小球藻 *Chlorella autotropica*、牟氏角毛藻 *Chaetoceros muelleri*、中肋骨条藻、赤潮异弯藻 *Heterosigma akashiwo* 的 96h EC_{50} 分别为 0.79 、 1.52 、 1.99 和 $2.25\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 按照《新化学物质危害评估准则[HJ/T154—2004]》^[52], 判定 BDE-47 对海洋微藻具有极高毒性。在海洋桡足类方面, Breitholtz 等^[53]测得 BDE-47 对美丽猛水蚤 *Nitocra spinipes* 的 96h 半致死浓度 (LC_{50}) 为 $72\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Wollenberger 等^[54]通过急性毒性试验得到 BDE-28、BDE-100、BDE-99 和 BDE-47 对汤氏纺锤蚤 *Acartia tonsa* 的 48h LC_{50} 分别为 108 、 520 、 705 和 $2370\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, BDE-28 的毒性较高是因为分子中溴原子数量少、空间位阻小, 更容易进入蚤体内部。相反, BDE-183 和 BDE-209 由于空间位阻太大, 而对浮游动物的毒性较弱^[53,55]。

3.2 PBDEs 对海洋生物的遗传损伤

与重金属、PAHs 等污染物相似, PBDEs 可以影响海洋生物的基因组成或造成海洋动物细胞染色体的明显损伤。Gardeström 等^[56]检测到以冷冻干燥的藻粉(每 mg 藻粉含 $1.1\mu\text{g}$ BDE-47)喂养 24 天的美丽猛水蚤 *Nitocra psammophila*, 与对照组相比, 种群内基因的杂合率较低、基因型的组成也发生了变化。这会造成后代种群中基因型的逐渐减少, 降低种群内的遗传多样性, 进而导致种群平均适合度的下降, 最终危及种群的生存安全^[57-58]。Barðienė 等^[59]的研究表明, 紫贻贝 *Mytilus* sp. 经浓度 $5\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BDE-47

处理 3 周后, 鳃细胞微核率极显著增加($P<0.0001$), 同时伴随多种不正常细胞核的出现, 按千分率排序依次为: 片状核率>微核率>核芽率>双核率。Barðienė 等^[60]对大菱鲆作相同的处理后发现, 血液红细胞的微核率显著增加, 比对照组高 11.8 倍, 但是头肾红细胞的微核率并未有明显变化。

3.3 PBDEs 对海洋生物抗氧化防御系统的影响

在长期进化中, 需氧生物逐渐发展了防御过氧化化损害的系统, 其中, 超氧化物歧化酶(SOD)和过氧化氢酶(CAT)是保护藻体免受氧自由基破坏的两种重要抗氧化酶, 共同组成了生物体的抗氧化防御系统, 在清除 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 H_2O_2 、阻止或减少 $\cdot\text{OH}$ 形成、保护机体免受自由基损害等方面发挥着重要作用^[61]。目前, PBDEs 对海洋生物抗氧化防御系统影响的研究尚不多见, 少数研究认为, PBDEs 对海洋微藻抗氧化防御系统有明显影响, 但不同微藻的抗氧化酶对 PBDEs 的响应存在差异。笔者之前的研究^[62]曾将 4 种海洋微藻分别在 BDE-47 浓度为 0.1 、 1.0 和 $2.5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 f/2 培养基中培养 96h, 每 24h 测定藻体 SOD 和 CAT 活力, 发现海水小球藻的抗氧化酶对 BDE-47 的敏感性最高, 表现为低浓度(0.1 和 $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)或暴露早期(24 或 48h 内)活性上升, 而后随浓度增大或暴露时间延长, 活性受抑。相比而言, 牟氏角毛藻的 SOD 活性在 0.1 和 $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度组 72h 时才出现上扬, CAT 活性则始终高于对照组; 中肋骨条藻的 SOD 活性在暴露期间未出现受抑现象, CAT 活性则随处理浓度加大或暴露时间增加, 出现先扬后抑变化; 赤潮异弯藻的两种抗氧化酶活性在暴露期间始终高于对照组。一般认为, 较低浓度的污染物对 SOD 和 CAT 产生诱导激活作用, 是生物体对污染物的适应性反应, 主要是增强机体消除活性氧自由基的能力, 避免机体受到损害; 高浓度污染物对抗氧化酶活性的抑制则是污染物对生物体的作用已超过机体的适应能力, 其所导致的酶活降低是中毒反应的前兆^[63]。由此确定 4 种海洋微藻的抗氧化酶对 BDE-47 的敏感性顺序为: 海水小球藻>牟氏角毛藻>中肋骨条藻>赤潮异弯藻^[62]。

3.4 PBDEs 对海洋生物免疫系统的影响

PBDEs 作为一种极高毒性物质^[51], 对陆生生物的免疫系统毒性研究已开展多年, 而对海洋生物(主要是海洋哺乳动物)免疫系统的毒性研究迄今为止却鲜有报道^[64]。在少数报道中, PBDEs 对海洋哺乳动物免疫系统的毒性已得到证实, 但是存在器官和

细胞的差异性。Beineke 等^[65]对欧洲海域搁浅和海捕的鼠海豚 *Phocoena phocoena* 进行的研究表明, 在排除了年龄、健康状况、营养状况、生存环境及性别等干扰因素后, 海豚体内胸腺的萎缩、脾脏的衰竭与 Σ PBDEs 的含量有着显著的相关性; 在海捕海豚中, 胸腺的萎缩主要与体内 Σ PBDEs 的含量增加有关, 同健康状况、营养状况无关, 揭示了 PBDEs 对免疫器官的病变可能具有原初毒性诱导。在之后的研究中, Frouin 等^[64]选用 BDE-47、BDE-99 和 BDE-153 对分别采集于幼年和成年港海豹外周血的粒细胞以及 11B7501 B-淋巴瘤细胞系的 3 种免疫细胞进行试验, 结果表明, 3 种免疫细胞的细胞活性在设置浓度(1.5、3、6 和 $12\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)下无明显影响; 但是 3 种免疫细胞的噬菌活性以及细胞内硫醇含量与 PBDEs 处理浓度呈现显著负相关关系; 而港海豹中性粒细胞内自由基(H_2O_2)水平的上升却与 PBDEs 的诱导呈依赖性关系; 不过, 在诱导细胞凋亡试验中, 3 种细胞的凋亡率均未发现受 PBDEs 影响。

3.5 蛋白质组学在 PBDEs 对海洋生物毒性效应研究中的应用

近年来, 随着海洋污染的加剧, 许多传统的单一生物标志物因其高灵敏度, 易受各种生物、非生物因素的影响, 出现了诸多不足; 其中如何辨别导致变化的原因是个体差异还是污染物, 成为了海洋污染生物监测过程中尚待解决的难题^[66-67]。而蛋白质组学等新技术的出现, 给问题的解决带来了转机。Apraiz 等^[67]对 $0.23\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ BDE-47 处理 3 周的紫贻贝取过氧化物酶体丰富的消化腺进行了研究, 采用双向荧光差异凝胶电泳技术(DIGE)得到对应蛋白质组的特征电泳图谱, 在 130 个斑点中有 59 个出现差异性表达, 与研究中邻苯二甲酸二烯丙酯(DPA)和双酚 A(BPA)的处理相比, 特异性表达 25 个, 其中上调率在 8 倍以上的斑点 18 个; 在对上调或下调强烈的 12 个斑点进行电喷雾电离质谱 (ESI-MS/MS) 或基质辅助激光解析电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF-MS) 分析后得到 9 种蛋白质(或酶)组分(ATP 合成酶 β 亚单位、peroxin 10、细胞色素 P450 2A6、L-3-羟酰基辅酶 A 水解酶、磷酸酯酶 A_2 、细胞色素 C 氧化酶亚单位 II、 β -微管蛋白、乙醇脱氢酶和过氧化氢酶), 其中过氧化氢酶的上调率最高可达 11.40。上述研究表明, 蛋白质组差异响应表达将有可能成为一种全新的、极有价值的环境检测工具和手段, 使得开放体系中单一污染物甚至复合污染物的生物监测都变为可能, 并为探求海洋环境中污

染物的致毒机制提供了新的思路和方法。

4 结论与展望

作为一类持久性有机污染物, PBDEs 在海洋浮游生物、底栖动物以及游泳生物中广泛分布。目前的研究显示 PBDEs 对浮游生物具有较强的急性毒性、遗传毒性和抗氧化防御系统的破坏作用, 对高等生物的毒害作用不是很强, 但是低营养级生物的生存状况改变必然会引起整个海洋生态系统的变化, 而 PBDEs 沿着海洋食物链向高营养级生物传递, 则会造成海洋高等动物体内 PBDEs 的富集量大大增加, 最终会对海洋生态平衡造成不利影响。虽然欧盟已提出限制电气电子设备产品使用 PBDEs 的要求, 国外许多化工企业正在积极研究 PBDEs 的替代品, 但是由于 PBDEs 的化学稳定性较强, 海洋中现存的 PBDEs 仍然可能产生长期的生态影响。因此, 应对 PBDEs 的海洋生态效应进行更加深入和广泛的研究。

鉴于目前的研究主要集中在对海洋底栖动物和游泳生物体内 PBDEs 污染程度的调查分析, 而实验性研究较少, 海洋中影响生物富集 PBDEs 的因素较多, 开放的海洋环境体系所得到的 PBDEs 毒性效应不够确切等, 本文认为今后的研究应注重以下几点:

1) 海洋浮游生物处于海洋食物网底层, 是 PBDEs 进入海洋生态系统的重要入口。PBDEs 在海洋浮游生物中的富集和毒性作用, 对于高营养级海洋生物的正常生长有很大影响, 而到目前为止这方面的研究还较少, 不足以全面评价 PBDEs 对海洋浮游生物的影响, 今后应加强 PBDEs 同系物在海洋浮游生物体内的富集及毒性(特别是遗传毒性)等方面的研究。

2) 目前对海洋底栖动物和游泳生物的研究较多关注 PBDEs 的富集, 而缺乏充足的毒性试验数据, 不利于评价 PBDEs 对海洋双壳类、经济鱼类和高等哺乳动物的影响, 今后应在室内受控条件下, 研究 PBDEs 对其的急慢性毒性并结合机体生理生化指标探讨 PBDEs 的致毒机制。

3) 迄今为止, 世界上尚无关于 PBDEs 对完整食物链或食物网损伤程度、潜在危害以及持续时间等的评价指标体系和评价标准, 因此, 今后应加强海洋中 PBDEs 指示生物和生物标志物的筛选, 并确立 PBDEs 综合毒性评价体系, 为海洋环境中 PBDEs 的有效监控提供依据。

参考文献

- [1] DE WIT C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 583–624.
- [2] MARTIN M, LAM P K S, RICHARDSON B J. An Asian quandary: where have all of the PBDEs gone? [J] *Mar Pollut Bull*, 2004, 49: 375–382.
- [3] ALAEE 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: 683–689.
- [4] DAMERUD P O, ERIKSEN G S, JÓHANNESSON T, et al. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology[J]. *Environ Health Perspect*, 2001, 19: 49–68.
- [5] 黄家乐, 朱军山, 洪在地, 等. 电子电气设备中塑料阻燃剂 PBDE 使用的危害性[J]. *家电科技*, 2005, 7: 41–43.
- [6] 孟范平, 李卓娜. 多溴联苯醚(PBDEs)在海洋环境中的行为研究进展[J]. *中国海洋大学学报*, 2009, 39(2): 285–289.
- [7] 蒋惠萍, 余艳红, 陈敦金. 多溴联苯醚的生物效应及毒性研究进展[J]. *广东医学*, 2009, 30(1): 144–146.
- [8] RAYNE S, WAN P, IKONOMOU M. Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE-153)[J]. *Environ Int*, 2006, 32(5): 575–585.
- [9] SÖDERSTRÖM J, SELLSTRÖM U, DE WIT C A, et al. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE-209)[J]. *Environ Sci and Technol*, 2004, 38: 127–132.
- [10] ERIKSSON J, GREEN N, MARSH G, et al. Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water[J]. *Environ Sci and Technol*, 2004, 38: 3119–3125.
- [11] MOON H B, KANNAN K, CHOI M, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine sediments from industrialized bays of Korea[J]. *Mar Pollut Bull*, 2007, 54: 1402–1412.
- [12] BINELLI A, SARKAR S K, CHATTERJEE M, et al. Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment cores of Sundarban mangrove wetland, northeastern part of Bay of Bengal (India)[J]. *Mar Pollut Bull*, 2007, 54: 1220–1229.
- [13] GEROFKE A, KÖMP P, MCLACHLAN M S. Bioconcentration of persistent organic pollutants in four species of marine phytoplankton[J]. *Environ Toxicol and Chem*, 2005, 24(11): 2908–2917.
- [14] 成永旭, 蒋霞敏, 陈学豪, 等. 生物饵料培养学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 8.
- [15] CHIUCHIOLO A L, DICKHUT R M, COCHRAN M A, et al. Persistent organic pollutants at the base of the Antarctic marine food web[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(13): 3551–3557.
- [16] SØRMO E G, SALMER M P, JENSSEN B M, et al. Bio-magnification 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.
- [17] SØRMO E G, JENSSEN B M, LIE E, et al. Brominated flame retardants in aquatic organisms from the north sea in comparison with biota from the high arctic marine environment[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2009, 28(10): 2082–2090.
- [18] TOMY G T, PLESKACH K, FERGUSON S H, et al. Trophodynamics of some PFCs and BFRs in a Western Canadian Arctic marine food web[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 4076–4081.
- [19] MAGNUSSON K, MAGNUSSON M, ÖSTBERG P, et al. Bioaccumulation of ^{14}C -PCB 101 and ^{14}C -PBDE 99 in the marine planktonic copepod *Calanus finmarchicus* under different food regimes[J]. *Mar Environ Res*, 2007, 63: 67–81.
- [20] 钱树本, 刘东艳, 孙军. 海藻学[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2005: 286–300.
- [21] RAMU K, KAJIWARA N, SUDARYANTO A, et al. Asian mussel watch program: contamination status of polybrominated diphenyl ethers and organochlorines in coastal waters of Asian countries[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(13): 4580–4586.
- [22] BAYEN S, THOMAS G O, LEE H K, et al. Occurrence of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in green mussels (*Perna viridis*) from Singapore southeast Asia[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2003, 22(10): 2432–2437.
- [23] LIU Y, ZHENG G J, YU H X, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and mussel tissues from Hong Kong marine waters[J]. *Mar Pollut Bull*, 2005, 50: 1171–1184.
- [24] CHRISTENSEN J H, PLAZ J. Screening of polybrominated diphenyl ethers in blue mussels, marine and freshwater sediments in Denmark[J]. *J Environ Monitor*, 2001, 3: 543–547.
- [25] CHRISTENSEN J H, GLASIUS M, PÉCSELI M, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland[J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 631–638.
- [26] WAN Y, HU J Y, ZHANG K, et al. Trophodynamics of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web of Bohai Bay, North China[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1078–1083.
- [27] MOON H B, KANNAN K, LEE S J, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Ko-

- rean coastal waters[J]. Chemosphere, 2007, 66: 243–251.
- [28] OROS D R, HOOVER D, RODIGARI F, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco Estuary[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 33–41.
- [29] PAN J, YANG Y L, XU Q, et al. PCBs, PCNs and PBDEs in sediments and mussels from Qingdao coastal sea in the frame of current circulations and influence of sewage sludge[J]. Chemosphere, 2007, 66: 1971–1982.
- [30] MIZUKAWA K, TAKADA H, TAKEUCHI I, et al. Bioconcentration and biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) through lower-trophic-level coastal marine food web[J]. Mar Pollut Bull, 2009, 58: 1217–1224.
- [31] BOOIJ K, ZEGER B N, BOON J P. Levels of some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants along the Dutch coast as derived from their accumulation in SPMDs and blue mussels (*Mytilus edulis*)[J]. Chemosphere, 2002, 46: 638–688.
- [32] GUSTAFSSON K, BJÖRK M, BURREAU S, et al. Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants (polybrominated diphenyl ethers) in blue mussel (*Mytilus edulis*)[J]. Environ Toxicol Chem, 1999, 18(6): 1218–1224.
- [33] JOHANSSON I, MOISAN K H, GUIOT N, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites: 1981–2003[J]. Chemosphere, 2006, 64: 296–305.
- [34] SHAW S D, BERGER M L, BRENNER D, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in the northwest Atlantic marine food web[J]. Sci Total Environ, 2009, 407: 3323–2229.
- [35] HERMANUSSEN S, MATTHEWS V, PÄPKE O, et al. Flame retardants (PBDEs) in marine turtles, dugongs and seafood from Queensland, Australia[J]. Mar Pollut Bull, 2008, 57: 409–418.
- [36] GUO L L, QIN Y W, ZHANG G J, et al. Levels and bioaccumulation of organochlorine pesticides (OCPs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fishes from the Pearl River estuary and Daya Bay, South China[J]. Environ Pollut, 2008, 152: 604–611.
- [37] BURREAU S, ZEBÜHR Y, ISHAQ R, et al. Comparison of biomagnification of PBDEs in food chains from Baltic Sea and the Northern Atlantic Sea[J]. Organohalogen Compd, 2000, 47: 253–255.
- [38] WEIJS L, DIRTU A C, DAS K, et al. Inter-species differences for polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in marine top predators from the Southern North Sea: Part 1. Accumulation patterns in harbour seals and harbour porpoises[J]. Environ Pollut, 2009, 157: 437–444.
- [39] SHAW S D, BRENNER D, BERGER M L, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in harbor seals from the northwest Atlantic[J]. Chemosphere, 2008, 73: 1773–1780.
- [40] BOON J P, LEWIS W E, TJOEN-A-CHOY M R, et al. Levels of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animals representing different trophic levels of the North Sea food web[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 4025–4032.
- [41] WOLKERS H, BAVEL B V, DEROCHE A E, et al. Congener-specific accumulation and food chain transfer of polybrominated diphenyl ethers in two arctic food chains[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 1667–1674.
- [42] MENG X Z, BLASIUS M E, GOSSETT R W, et al. Polybrominated diphenyl ethers in pinnipeds stranded along the southern California coast[J]. Environ Pollut, 2009, 157: 2731–2736.
- [43] KAJIWARA N, KAMIKAWA S, AMANO M, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in melon-headed whales, *Peponocephala electra*, mass stranded along the Japanese coasts: Maternal transfer and temporal trend[J]. Environ Pollut, 2008, 156: 106–114.
- [44] HARAGUCHI K, HISAMICHI Y, ENDO T. Accumulation and mother-to-calf transfer of anthropogenic and natural organohalogens in killer whales (*Orcinus orca*) stranded on the Pacific coast of Japan[J]. Sci Total Environ, 2009, 407: 2853–2859.
- [45] LAW R J, ALLCHIN C R, MEAD L K. Brominated diphenyl ethers in the blubber of twelve species of marine mammals stranded in the UK[J]. Mar Pollut Bull, 2005, 50: 356–359.
- [46] KRAHN M M, HANSON M B, SCHORR G S, et al. Effects of age, sex and reproductive status on persistent organic pollutant concentrations in “Southern Resident” killer whales[J]. Mar Pollut Bull, 2009, 58: 1522–1529.
- [47] KRAHN M M, HANSON M B, BAIRD R W, et al. Persistent organic pollutants and stable isotopes in biopsy samples (2004/2006) from Southern Resident killer whales[J]. Mar Pollut Bull, 2007, 54: 1903–1911.
- [48] LOSADA S, ROACH A, ROOSENS L, et al. Biomagnification of anthropogenic and naturally-produced organobrominated compounds in a marine food web from Sydney Harbour, Australia[J]. Environ Int, 2009, 35: 1142–1149.
- [49] KELLY B C, IKONOMOU M G, BLAIR J D, et al. Bioaccumulation behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a Canadian Arctic marine food web[J]. Sci of Total Environ, 2008, 401: 60–72.
- [50] KÄLLQVIST T, GRUNG M, TOLLEFSEN K E. Chronic toxicity of 2,4,2',4'-tetrabromodiphenyl ether on the marine alga *Skeletonema costatum* and the crustacean *Daphnia magna*[J]. Environ Toxicol Chem, 2006, 25(6): 1657–1662.
- [51] 李卓娜, 孟范平, 赵顺顺, 等. 2,2',4,4'-四溴联苯醚 (BDE-47)对 4 种海洋微藻的急性毒性[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(3): 435–439.
- [52] 国家环境保护总局. 新化学物质危害评估导则(HJ/T154—

- 2004)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [53] BREITHLITZ M, NYHOLM J R, KARLSSON J, et al. Are individual NOEC levels safe for mixtures? A study on mixture toxicity of brominated flame-retardants in the copepod *Nitocra spinipes*[J]. Chemosphere, 2008, 72: 1242–1249.
- [54] WOLLENBERGER L, DINAN L, BREITHOLTZ M. Brominated flame retardants: activities in a crustacean development test and in an ecdysteroid screening assay[J]. Environ Toxicol Chem, 2005, 24(2): 400–407.
- [55] BREITHLITZ M, WOLLENBERGER L. Effects of three PBDEs on development, reproduction and population growth rate of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*[J]. Aquat Toxicol, 2003, 64: 85–96.
- [56] GARDESTRÖM J, GOROKHOVA E, GILEK M, et al. A multilevel approach to predict toxicity in copepod populations: Assessment of growth, genetics, and population structure[J]. Aquat Toxicol, 2006, 79: 41–48.
- [57] STRAALEN N M V. Ecotoxicology becomes stress ecology[J]. Environ Sci Technol, 2003, 1: 324–330.
- [58] ROSS K, COOPER N, BIDWELL J R, et al. Genetic diversity and metal tolerance of two marine species: a comparison between populations from contaminated and reference sites[J]. Mar Pollut Bull, 2002, 44: 671–679.
- [59] BARŠIENĖ J, ŠYVOKIENĖ J, BJORNSTAD A. Induction of micronuclei and other nuclear abnormalities in mussels exposed to bisphenol A, diallyl phthalate and tetrabromodiphenyl ether-47[J]. Aquat Toxicol, 2006, 78: 105–108.
- [60] BARŠIENĖ J, DEDONYTĖ V, RYBAKOVAS L, et al. Induction of micronuclei in Atlantic cod (*Gadus morhua*) and turbot (*Scophthalmus maximus*) after treatment with bisphenol A, diallyl phthalate and tetrabromodiphenyl ether-47[J]. Ekologija, 2005, 4: 1–7.
- [61] 孔繁翔, 尹大强, 严国安. 环境生物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 72–74.
- [62] 孟范平, 李卓娜, 赵顺顺, 等. BDE-47 对 4 种海洋微藻抗氧化酶活性的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(5): 1659–1664.
- [63] 赵元凤, 吕景才, 李丹彤, 等. 海洋污染对毛蚶超氧化物歧化酶影响的研究[J]. 海洋学报, 2003, 25(3): 77–82.
- [64] FROUIN H, LEBEUF M, HAMMILL M, et al. Effects of individual polybrominated diphenyl ether (PBDEs) congeners on harbour seal immune cells *in vitro*[J]. Mar Pollut Bull, 2010, 60(2): 291–298.
- [65] BEINEKE A, SIEBERT U, MCLACHLAN M, et al. Investigations of the potential influence of environmental contaminants on the thymus and spleen of harbor porpoises (*Phocoena phocoena*)[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 3933–3938.
- [66] CAJARAVILLE M P, BEBIANNO M J, BLASCO J, et al. The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environments of the Iberian Peninsula: a practical approach[J]. Sci Total Environ, 2000, 247: 295–311.
- [67] APRAIZ I, MI J, CRISTOBAL S. Identification of proteomic signatures of exposure to marine pollutants in mussels (*Mytilus edulis*)[J]. Mol Cell Proteomics, 2006, 5: 1274–1285.