

多溴联苯醚及其环境问题

刘汉霞 张庆华 江桂斌*

(中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学重点实验室 北京 100085)

蔡宗葑

(香港浸会大学化学系 香港)

摘 要 多溴联苯醚(PBDEs)是全球性的环境污染物,对其环境问题的研究已成为当前环境科学的一大热点,而我国 PBDEs 的研究刚刚起步。本文介绍了多溴联苯醚的性质、应用、污染来源、环境行为、污染水平、趋势、控制措施以及分析方法等,综述了国内外对 PBDEs 的研究情况,讨论了目前存在的问题,为我国开展 PBDEs 的研究提供参考。

关键词 多溴联苯醚 污染来源 环境行为 健康风险

中图分类号:X50 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2005)03-0554-09

Polybrominated Diphenyl Ethers and Its Related Environmental Problems

Liu Hanxia Zhang Qinghua Jiang Guibin*

(The Key Laboratory for Environmental Chemistry & Eco-Toxicology under the CAS, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Cai Zongwei

(Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Hong Kong, China)

Abstract Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are considered as global environmental contaminants. Investigations on PBDEs have rapidly increased due to the detection of significant PBDEs levels in human or biota. However, few studies of the PBDEs pollution status has been reported in China. In this paper the properties, application, pollution source, environmental behavior, contamination levels, trends, regulations and analytical method of PBDEs are reviewed. The currently existing problems are also discussed. We hope that this review will provide valuable reference for the researches on PBDEs in China.

Key words PBDEs; pollution sources; environmental behavior; health risk

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)属于溴系阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)的一种,由于其阻燃效率高,热稳定性好,添加量少,对材料性能影响小,价格便宜,因而作为一种添加型阻燃剂被广泛地应用在电子、电器、化工、交通、建材、纺织、石油、采矿等领域中^[1]。

PBDEs 具有一定的挥发性,可以散逸到空气中,随大气长距离迁移。同时 PBDEs 亲脂性强,化学性

质稳定,可以随着食物链生物富集和放大。最近的研究证实,这类有毒溴化物会干扰甲状腺激素,妨碍人类和动物脑部与中枢神经系统的正常发育^[2,3]。此外, PBDEs 在制备、燃烧及高温分解时会生成剧毒致癌物多溴二苯并二噁素(polybrominated dibenzo-p-dioxin, PBDDs)及多溴二苯并呋喃(polybrominated dibenzofuran, PBDFs)^[4]。

虽然人们已经认识到 PBDEs 的潜在危害,但由

于溴系阻燃剂的良好性能以及寻找代用品比较困难,故迄今为止只有少数国家明文禁止或限用溴系阻燃剂。国内外最新开发的有机阻燃剂仍大多以溴化物为主,用量一直很大,据估计 2001 年世界对 PBDEs 的需求量达到 67 400 吨^[5]。在这个前提下,溴系阻燃剂在世界范围内,尤其是发展中国家不仅会使用相当长时间,而且还将保持相当的增长速度。1981 年在瑞典的梭鱼、鳗鲡和海鲱中首次发现了 PBDEs 的存在^[6],之后又在海鱼、贻贝、底泥中检测到了 PBDEs^[7],自此不断有报道从空气、水一直到人体都有 PBDEs 的检出。目前,PBDEs 已被认为是普遍存在的环境污染物,对其环境问题的研究成为当前环境科学的一大热点。

一、PBDEs 的结构特性、应用及毒性

表 1 PBDEs 同系物的物理性质
Table 1 The physical properties of PBDEs

bromine atoms	PBDE compounds	molecular mass	number of congeners	vapor pressure(Pa)25℃	logK _{ow}
1	mono-BDEs	249.0	3	—	—
2	di-BDEs	327.9	12	—	—
3	tri-BDEs	406.8	24	—	—
4	tetra-BDEs	485.7	42	(2.6—3.3)× 10 ⁻⁴	5.9—6.2
5	penta-BDEs	564.6	46	(2.9—7.3)× 10 ⁻⁵	6.5—7.0
6	hexa-BDEs	643.5	42	(4.2—9.4)× 10 ⁻⁶	6.9—7.9
7	hepta-BDEs	724.4	24	—	—
8	octa-BDEs	801.3	12	(1.2—2.2)× 10 ⁻⁷	8.4—8.9
9	nona-BDEs	880.3	3	—	—
10	deca-BDEs	959.2	1	—	10.0

PBDEs 高温释放溴原子。此外,PBDEs 在一定条件下如燃烧,可形成 PBDDs 和 PBDFs^[4]。BDE-209 (十溴联苯醚)溶解在有机溶剂中,光照(紫外光或太阳光)可形成低溴代 BDEs 和 BDDs/DFs^[9,10]。

2. 应用

多溴联苯醚高温分解产生溴原子,溴原子是强还原剂可以捕获·OH 和·O·等燃烧反应的核心游离基,从而达到阻燃灭火的目的^[1,11]。另外,PBDEs 分解出密度较大的不燃烧气体而产生覆盖作用,从而隔绝或稀释了空气,达到阻燃灭火的目的^[1]。因此,多溴联苯醚被大量生产并用于聚合物中作阻燃剂,尤其在电器制造(电视机、计算机线路板和外壳)、建筑材料、泡沫、室内装潢、家具、汽车内层、装饰织物纤维等^[3,12—14]。虽然多溴联苯醚有 209 种同系物,但商品 PBDEs 的种类是有限的。3 种主要的 PBDEs 混合物商品^[12,13]有:deca-BDEs 包括 98% 10-BDE 和

1. 物理化学性质

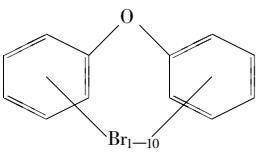


图 1 PBDEs 结构式
Fig.1 Chemical structure of PBDEs

PBDEs 的化学通式为 C₁₂H_(0—9)Br_(1—10)O,依溴原子数量不同分为 10 个同系组,共有 209 种同系物,各同系组性质见表 1。PBDEs 和多氯联苯(PCBs)一样都按 IUPAC 编号系统编号^[8]。PBDEs 在室温下具有蒸气压低和亲脂性强的特点,沸点为 310—425℃,在水中溶解度小。PBDEs 具有相当稳定的化学结构,很难通过物理、化学或生物方法降解。

2% 9-BDEs ;octa-BDEs 大约包括 10% 6-BDEs、40% 7-BDEs、30% 8-BDEs 和 20% 4,9-BDEs ;penta-BDEs 由约 40% 4-BDEs、45% 5-BDEs 和 6% 6-BDEs 组成。

全世界对 PBDEs 的需求量很大,1999 年市场对 PBDEs 的需求量列于表 2^[15]。近年来十溴联苯醚需求量大幅增加,1999 年全世界对十溴联苯醚的需求量占对 PBDEs 总需求量的 81%^[15],2001 年为 83%^[5]。在许多国家如美国、日本、法国等的多家公司十溴联苯醚都已工业化生产。我国自 80 年代初

表 2 1999 年 PBDEs 需求量(吨)
Table 2 Estimated world market demand for PBDEs(t)

	penta-BDEs	octa-BDEs	deca-BDEs
America	8 290	1 375	24 300
Europe	210	450	7 500
Asia	0	2 000	23 000
total	8 500	3 825	54 800

1998 年美国污水处理后的 690 万吨的污泥有一半以上用作肥料^[30]。这些用作农作物肥料的污泥可能是人类摄入 PBDEs 的潜在途径之一,这种摄入途径还有待进一步的研究。

(2) 母乳是婴儿摄入 PBDEs 的主要来源^[31]。许多报道都证实了母乳中含有 PBDEs,含量最高的是 BDE-47, 99 和 153^[12]。基于 1999 年在瑞典母乳中测定的数据,假定一个 5kg 的婴儿一天食用 700mL 母乳,那么它每天通过母乳摄入的 PBDEs 量估计为 50—100ng^[31]。瑞典母乳监测研究表明某些 PBDEs 的同系物,如 BDE-47、99、100、153 和 154,从 1972 年到 1997 年浓度呈指数增长,PBDEs 的污染程度已经达到了对儿童健康造成威胁的水平^[31,32]。

(3) 呼吸摄入。室内装饰材料、家具和电器中大都添加 PBDEs 作为阻燃剂,在使用过程中 PBDEs 会不同程度地散逸到空气中。Wijesekera 等^[33]检测过英国工作和居住的室内空气,PBDEs 有检出。其中,有大量计算机的工作室内 PBDEs 的含量最高。他们报道了人每天通过呼吸摄入的 PBDEs 平均为 32.9ng,有 27% 的人吸入的 PBDEs 高达 123ng。Knoth 等^[34]报道了德国私家住房的吸尘器粉尘袋中 BDE-209 含量高达 19.1 mg/kg。据报道,在瑞典暴露于 PBDEs 中的职业人员有电器循环回收工人^[35],修理和维护计算机的技术人员^[36],生产橡胶过程中添加十溴联苯醚的工人以及用这种橡胶制造电缆的工人^[37]。电器回收工人拆卸电器时会振起电器上富含 PBDEs 的粉尘,工厂内的空气中 BDE-183 和 BDE-209 的含量分别为 19 和 36ng/m³^[38]。因此,工人会通过呼吸吸入空气中的颗粒物而摄入 PBDEs。

三、PBDEs 的环境行为

目前使用的多溴联苯醚以高溴代物为主。高溴代联苯醚由于具有低挥发性、低水溶性而极易吸附于泥土和颗粒上,所以在环境中比较稳定。高溴代联苯醚大部分都沉积在距污染源较近河流的底泥和空气中的悬浮颗粒中,而在海洋生物体或人体中也就很少检测到高溴代联苯醚的存在。而低溴代联苯醚因为具有比高溴代联苯醚高的挥发性、水溶性和生物富集性,所以底泥、水生生物、水和空气中都有低溴代联苯醚的存在。

1. PBDEs 在空气中的环境行为

许多研究者对大气中 PBDEs 的污染状况做过研究。de Wit^[39]报道台湾、日本、美国等大气中 PBDEs 的含量在 pg/m³ 的水平。1991 年 Watanabe

等^[40]在台湾北部的金属回收区域采的空气样品中 PBDEs 含量为 100—190pg/m³。日本在 1993—1994 年期间的城市大气粉尘中测到有低浓度的 PBDEs 存在,其中以 BDE-209 最多^[41]。Hayakawa 等^[42]报道了 2000—2001 年日本京都市大气中 PBDEs 含量为 6.5—80pg/m³,主要有 BDE-47、99、153、183 和 209。日本大阪地区大气中 PBDEs 含量达到了 104—347 pg/m³,其中 BDE-209 占 96%^[43]。Alaee 等^[44]报道在 1994 年采集的北极和美国大湖地区的空气样品中测到了 PBDEs,其中 BDE-99 最多,BDE-47 其次,但 BDE-209 并未检测到。

蒸气压是预测化学物质在大气中的行为的重要物理化学参数。PBDEs 的蒸气压随溴含量的增加而线性降低^[45],由此推断高溴代联苯醚更易结合在颗粒上,而不是在蒸气相中。大量的研究证明,高溴代联苯醚,尤其是 BDE-209,主要存在于空气中的粉尘中,而低溴代联苯醚主要在气相中^[44,46]。因此,低溴代联苯醚更容易在大气中远距离迁移,而 BDE-209 远距离迁移能力差。

虽然十溴联苯醚是世界上使用最多的 PBDEs 产品,但在环境中,尤其是生物圈中含量最高的是 BDE-47 和 BDE-99。大多数研究表明十溴联苯醚在大气中光分解脱溴是一个比较可能的转化方式。Deca-BDE 溶解于有机溶剂中在紫外或太阳光的照射下能快速地分解为低溴代联苯醚(1—6-BDEs)^[9,40]。如果 deca-BDE 吸附在沙子、土壤、底泥等物质上,其降解速度比在有机溶剂中慢,只有少量的低于 6 个溴代的 PBDEs 产生^[47]。十溴联苯醚在大气中是以固态存在的,因此固相实验比有机溶剂液相实验更能反映它的真实环境行为。

2. PBDEs 在水和底泥中的环境行为

有机物在水和辛醇中的分配系数及其在水中的溶解度是用来预测它在水相中行为的重要物理化学参数。Tomy 等^[48]报道 PBDEs 在水中的溶解度一般随溴含量的增加而减小, $\log K_{ow}$ 随溴含量的增加而增加。由此,推测低溴代联苯醚如 BDE-47、99 比高溴代联苯醚水溶性高且在水中流动性更强。Luckey 等^[49]测定出 1999 年北美安大略湖表层水中 PBDEs 在 4—13 pg/L 的水平,其中 BDE-47 和 BDE-99 占了总量的 90% 以上。

了解 deca-BDE 在底泥中的环境迁移转化信息对于研究它的环境归宿问题是非常重要的。Schaefer 等^[50]将 deca-BDE 在 21—25℃ 厌氧的泥/水微观系统中放置 32 周,在此体系中未发现十溴联苯

醚有迁移反应。

3. PBDEs 在生物体中的环境行为

1981 年 Andersson 和 Blomkvist^[6]在瑞典鱼体内检测到了 PBDEs 的存在,其中以 4-BDEs 为最多;日本在 80 年代初期采集的鱼样和贝类中也检测到了 4—6-BDEs^[7]。90 年代,有大量数据报道了鱼和哺乳动物体内检测到 PBDEs。根据采样点和样品的不同, PBDEs 在生物体内的水平在 ng/g—μg/g lipid 的范围不等^[39]。Hale 等^[51]报道了在大湖地区采集的硬头鲮、北美鱼样以及维吉尼亚的淡水鱼中 PBDEs 的含量都与 PCBs 含量相当或比 PCBs 还要高。

由于生物对 4—6 溴代联苯醚吸收强且代谢慢,生物富集性强^[52],因此尽管 PBDEs 的污染水平、生物的种类和采样点不同,世界各地生物体内的 PBDEs 同系物是相似的。生物体内主要的 PBDEs 有 BDE-47、99、100、153 和 154,其中以 BDE-47 为最多,一般占总 PBDEs 的 50% 以上。Gustafsson 等人^[53]采用波罗的海贻贝在水中测定 PBDEs 的生物富集因子,得出 BDE-47、99、153 的生物富集因子分别为 1.3×10^6 、 1.4×10^6 和 2.2×10^5 。尽管 BDE-99、153 的半衰期比 PCBs 的同系物要短,但 BDE-47、99 的生物富集因子远比 PCBs 的高。3—6-BDEs 在食物链中有生物放大现象^[54],通过测定捕食和被捕食动物体内的 PBDEs 浓度,结果表明随着食物链关系的上升 PBDEs 浓度增大。

生物体内 BDE-209 的检出报道很少。Watanabe 等^[7]在大阪海湾贻贝体内仅测到很少量的 BDE-209。瑞典鱼样中 BDE-47 含量为 40—2 000 ng/g lipid,而 BDE-209 仅有痕量存在^[23]。de Boer 等^[55]报道在荷兰采的 35 条比目鱼和鲷鱼以及 16 个贻贝中虽然 BDE-47、99 的浓度在 ng/g 干重的级别,但 BDE-209 还没有达到检出限。Kierkegaard 等^[56]发现红鲮可以通过食物摄入 BDE-209,但经过 120 天的暴露才吸收了 0.02%—0.13%。这是因为生物体对十溴联苯醚吸收差而且代谢快的缘故^[57],所以生物富集较低。Stapleton 等^[58]对鱼进行了 BDE-209 暴露实验,在鱼肝组织中检测到 5—8-BDEs 的存在,这表明 BDE-209 在生物体内的脱溴作用。但也有报道称在瑞典的鹰蛋中也检测到 BDE-209 和低溴代联苯醚^[59,60]。

4. PBDEs 在人体中的环境行为

在世界范围内的母乳和血液中检测到了 PBDEs 的存在^[12,61]。人体中 PBDEs 以 BDE-47、99、100、153、154 和 183 为主,而电器拆卸厂工人人体内则以高溴代

的 BDE-183、209 为主^[46]。Jakobsson 等^[36]指出职业与 deca-BDE 接触的工人体内 BDE-209 的含量明显高于普通人,电脑工作者体内 BDE-153、183 和 209 的含量比常人高 5 倍,说明产品多溴联苯醚的逸出是职业暴露人员摄入的主要途径,而通常人是通过食物摄入 PBDEs,尤其是低溴代联苯醚。

四、PBDEs 的污染水平及趋势

PBDEs 在 70 年代末 80 年代初才被作为环境污染物检测^[6,7]。目前 PBDEs 在水生到陆生生态系统中几乎所有的环境介质里都能被检测到。

1. PBDEs 的污染水平

目前报道的检测样品多种多样,包括空气^[62]、底泥^[7,21,63]、鱼^[64—68]、贻贝^[69]、海鸡蛋^[70]、硬头鲮^[66]、驯鹿^[65]、血液^[71]和母乳^[12]等,其中北欧国家报道的 PBDEs 污染的数据最多。北美某些地区 PBDEs 的污染水平要比欧洲的严重。如密歇根河中硬头鲮中 PBDEs 浓度为 3 000 ng/g lipid^[66],鲑鱼中 PBDEs 浓度为 2 440 ng/g lipid^[72],而在波罗的海中捕到的鲑鱼体内 PBDEs 含量报道为 180 ng/g lipid^[66]。虽然大湖地区的商业化生产 PBDEs 已经停止 20 多年了,但 PBDEs 的污染状况还是很严重的。在北美五大湖各地区采集的银鸥蛋中测定的 PBDEs 数据显示了 4—6-BDEs 有迅速增长的趋势,在休伦湖岛采集的银鸥蛋中 PBDEs 在 1981、1990 和 2000 年总含量分别为 23、142 和 633 ng/g ww,这表明 PBDEs 浓度每 5 年翻一番^[73]。Sellström 等^[70]报道 1997 年在波罗的海采集的海鸡蛋中 PBDEs (BDE-47、99 和 100) 含量为 190 ng/g lipid (23 ng/g ww)。

十溴联苯醚是主要的 PBDEs 产品,但 BDE-209 的研究和报道较少。据报道^[35],瑞典人体内平均的 BDE-209 水平为 < 0.3—9.3 ng/g lipid。Hagmar 等对于电器回收工人体内 PBDEs 的半衰期进行了研究,结果表明 BDE-209 的半衰期大约为一周,而 BDE-183 大约为 3 个月^[74,75]。BDE-209 的半衰期比较短,说明它在人体内的代谢速度比较快。

我国 PBDEs 污染状况报道较少。Ueno 等^[76]对全球各海域非海岸区域中正鳃肌肉中的多溴联苯醚含量进行了测定,所采集的样品中基本都有 PBDEs 的检出,这说明在全球海洋环境中 PBDEs 污染是普遍的。其中报道了我国东海及南海的污染状况,结果表明中国海域取的三个点是除台湾海之外检出最高的海域。此外,杨永亮等^[77]测定青岛近岸沉积物和贝类中 PBDEs 的含量,总量在 117—5 510 pg/g 干

重范围内。Cai 等^[78]报道了电子垃圾处理中心广东贵屿的 PBDEs 污染状况,土壤和底泥中 PBDEs 含量在 0.26—824 ng/g 范围内,比其它报道的污染区高 10—60 倍。

2. PBDEs 污染的变化趋势

PBDEs 在环境和人体中的污染程度变化趋势是一个引起社会关注的重要问题,自 70 年代以来许多关于 PBDEs 浓度变化趋势的研究都呈现出增长趋势。因此就存在着一个按这种趋势发展到将来 PBDEs 是否会对人和生物产生负面影响的问题。

PBDEs 的变化趋势随地区和样品类型的不同而不同。例如,在挪威采取的泥芯的测定结果表明 PBDEs 自 60 年代到 1999 年呈逐渐增长的趋势^[79]。而在德国泥芯中 50 年代低溴代联苯醚呈增长趋势,70 年代末又呈下降趋势。其中,BDE-209 在环境中出现的时间比低溴代联苯醚晚 10—20 年。

Kierkegaard 等^[80,81]检测瑞典梭鱼中的 PBDEs 含量时发现在 1967 年到 80 年代初 PBDEs 含量有显著的增长,但从 1982 年到 1996 年其浓度变化相当平缓。波罗的海的海鸟蛋中 PBDEs 含量从 70 年代到 80 年代初呈现出显著上升的趋势,在 80 年代中期达到最高点,随后从 1985 年到 1997 年迅速下降^[75]。在日本大阪海湾采的海鲑鱼和鲭中 PBDEs 水平在 1986—1989 年呈增长趋势,但 1990 年后急剧减少^[82]。1999 年样品中的 PBDEs 含量与 1989 年相比减少了 95%,这与欧洲波罗的海海鸟蛋中发现的趋势是相吻合的。

在 1970 和 2000 年采集的日本人体脂肪组织样品中 PBDEs 的含量显著增长,由 29 pg/g lipid 增加到 1 290 pg/g lipid^[83]。同一样品中,PCBs 和 PCDDs/DFs 则分别降低了 68% 和 96%。瑞典斯德哥尔摩被检测的母乳中 PBDEs 浓度从 1972 年到 1997 年每 5 年翻一番,呈显著增长趋势,而在这期间有机氯污染物包括 PCBs 和 PCDDs/DFs 都呈减少趋势^[32]。

瑞典乌普萨拉抽检母乳样品从 1996—1998 年 PBDEs 浓度呈上升趋势,之后一直到 2001 年又呈下降趋势^[84]。Meironyté 和 Norén 对 1998—2000 年瑞典母乳中 PBDEs 的检测结果表明 PBDEs 也有降低的趋势^[85]。BDE-47 的浓度从 20 世纪 70 年代到 90 年代中期在欧洲呈增长趋势^[86]。此外,如上所述 Sellström 对波罗的海采集的海鸟蛋中 PBDEs 的测定也证实了这种趋势。而海鸟蛋中 PBDEs 含量的减少始于 80 年代中期,这说明人体内 PBDEs 的减少比环境中 PBDEs 污染的减轻滞后了 10 多年。

在北美 PBDEs 的变化趋势与欧洲和日本截然不同。在加拿大安大略湖的鲑鱼^[87]、环斑海豹^[88]和加拿大北极群岛的白鲸^[89]中 PBDEs 的含量都呈持续上升趋势。另外,与欧洲和日本相比,北美母乳中 PBDEs 的含量也相当高且呈指数增长趋势,每两年翻一番^[90]。Ryan 等人^[91]报道加拿大范库弗峰母乳中 PBDEs 的增长趋势至少持续了 10 年。北美 PBDEs 的环境污染问题看起来目前正在扩散,这可能要归咎于五溴联苯醚在北美持续规模性地使用。

因此,PBDEs 污染在环境和人体中的变化趋势是根据国家、地区不同而大相径庭的,这可能会反映各地区历史及目前 PBDEs 的使用情况。

五、控制措施^[92]

人们最初开始关注 BFRs 是 1973 年在美国密歇根发生了多溴联苯(PBBs)混入动物饲料事件^[3]。由于 PBBs 事件,美国和欧洲分别在 1976 年和 1980 年禁止使用 PBBs。目前研究表明在环境样品中 PBDEs 的浓度持续上涨,各国政府开始考虑限制生产和使用 PBDEs。在工业时代,溴代阻燃剂给各国政府出了个难题。一方面,政府干涉经济,减少持久性产品如 PBDEs 的生产,以防止其对环境造成影响;另一方面,政府又需要使用 BFRs 来防止火灾的发生保护人民。因此,一些国家改进了 BFRs 的使用规范来合理地使用。欧盟已经决定停止生产和使用五溴联苯醚,工业上早已转向寻找 PBDEs 的替代产品,在亚洲,日本工业限制生产和使用 hexa-BDEs、tetra-BDEs,在北美还没有这样的政策,五溴联苯醚仍在生产和使用。

2003 年初,欧盟 L37《官方公报》公布了欧洲议会和欧盟部长理事会共同批准的《报废电子电气设备指令》和《关于限制在电气、电子设备中使用某些有害物质的指令》;从 2006 年 7 月 1 日起,在欧盟市场上投入的电气、电子设备中不得含有多溴联苯和多溴联苯醚等 6 种有害物质。欧盟国家是我国商品出口的主要市场,因而为响应欧盟公报我国也将采取一系列措施。

六、分析方法

PBDEs 的分析测定方法在过去的五六年里有了飞速的发展。由国际联合实验室测定样品的结果来看,除 BDE-209 测试仍存在问题外其它同系物的测定均比较理想^[93,94]。2003 年 8 月美国推出 EPA1614 方法草稿进行评估,以待正式颁布。目前对高溴代

联苯醚的测定方法尚不完善,有待进一步改进。

现有的 PBDEs 测定前处理方法是建立在 PCBs 测定的基础上的,比较成熟。为去除样品中大量的干扰物质,需要进一步分离纯化才能进行测定。常用的纯化柱有凝胶渗透色谱柱(GPC)^[66 67 95 96]、硅胶柱^[64 97]、氧化铝柱和弗罗里土柱^[95 98]。

最常用于检测 PBDEs 的检测器是电子轰击源(EI)或电子捕获负电离源(ECNI)的质谱^[99]。低分辨质谱(LRMS)容易操作,而高分辨质谱(HRMS)灵敏度高,选择性强。ECD 由于对有机氯化物响应远高于有机溴化合物,所以只能用于测定浓度比较高的 PBDEs^[100]。有报道双 ECD 系统可用于测定母乳中的 PBDEs^[101]。其它检测器如电解电导检测器^[64]和原子发射检测器^[102]也可用于 PBDEs 的检测,但由于灵敏度和选择性低而使用受到了限制。

PBDEs 的测定要求比较苛刻,检测器的各种配置和条件如连接器、色谱柱、进样器等都对结果有较大影响。不佳的检测条件会使检测灵敏度大大降低,高溴代联苯醚如 9、10 溴代联苯醚则可能完全无法检出^[103]。

七、结束语

虽然人们已经认识到 PBDEs 潜在的危害,但由于缺乏有效的替代品,多溴联苯醚作为高效阻燃剂仍在大量生产和使用,所以环境中 PBDEs 的含量呈增长趋势。因此,寻找有效的替代品是改善或减缓这种趋势行之有效的策略。目前对 PBDEs 的生物毒理研究少,对人类的健康风险评价还很缺乏,有待进一步研究。另外, PBDEs 的分析方法还有待改进,现有的方法对高溴代联苯醚,尤其是 BDE-209 的检测尚不完善。许多国家对于环境中 PBDEs 的污染状况进行了研究和报道,但我国在这方面的研究才刚刚起步且实验条件还不能满足准确测定的要求。因此,我国应尽早开展此项研究,准确地评估我国 PBDEs 的污染状况,合理地使用 PBDEs,以保护环境和人类的健康。

参 考 文 献

- [1] 薛铮然(Xue Z R),李海静(Li H J). 山东化工(Shandong Chemical Industry), 2002, 31: 31—32
- [2] US Department of Health and Human Services. National Toxicology Program, 1986
- [3] WHO. Environmental Health Criteria: Brominated Diphenyl Ethers. World Health Organization, 1994. 162

- [4] Thoma H, Hauschulz G, Knorr E, Hutzinger O. Chemosphere, 1987, 16: 277—285
- [5] Bromine Science and Environmental Forum, Total Market Demand. 2003. Available at <http://www.bsef-site.com/docs/BFR-vols-2001.doc>
- [6] Andersson Ö, Blomkvist G. Chemosphere, 1981, 10: 1051—1060
- [7] Watanabe I, Kashimoto T, Tatsukawa R. Chemosphere, 1987, 16: 2389—2396
- [8] Ballschmiter K, Mennel A, Buyten J. J. Anal. Chem., 1993, 346: 396—402
- [9] Söderström G, Sellström U, de Wit C, Tysklind M. Environ. Sci. Technol., 2004, 38: 127—132
- [10] Ohta S, Nishimura H, Nakao T, Aozasa O, Miyata H. Organohalog. Compd., 2001, 52: 321—324
- [11] Arias P. Report to the Organization for Economic Cooperation and Development(OECD). Brussels, Belgium, 1992
- [12] Darnerud P O, Eriksen G S, Johannesson T, Larsen P B, Viluksela M. Environ. Health Perspect, 2001, 109(Suppl. 1): 49—68
- [13] Hardy M L. Chemosphere, 2002, 46: 757—777
- [14] de Wit C. Nature, 2001, 412: 140—141
- [15] Bromine Science and Environmental Forum. Brussels: Belgium. Data reported at <http://www.bsef-site.com/docs/Major-brominated.doc>, 2000
- [16] 陈玉琴(Chen Y Q), 张志德(Zhang Z D), 耿玉敏(Geng Y M), 张秀玲(Zhang X L). 化学工程师(Cheical Engineer), 1998, (65): 33—35
- [17] Darnerud P O. Environ. Int., 2003, 29: 841—853
- [18] Darnerud P O, Atuma S, Aune M, Becker W, Wicklund-Glynn A. Toxicol. Lett., 2000, 116(Suppl. 1): 28
- [19] Chen G, Konstantinov A D, Chittim B G, Joyce E M, Bols N C, Bunce N J. Environ. Sci. Technol., 2001, 35: 3749—3756
- [20] Alcock R E, Sweetman A J, Prevedouros K, Jones K C. Environ. Int., 2003, 29: 691—698
- [21] Sellström U, Kierkegaard A, de Wit C, Jansson B. Environ. Toxicol. Chem., 1998, 17: 1065—1072
- [22] Hale R C, la Guardia M J, Harvey E, Mainor T M. Chemosphere, 2002, 46: 729—735
- [23] Tamade Y, Shibukawa S, Osaki H, Kashimoto S, Yagi Y, Sakai S, Takasuga T. Organohalog. Compd., 2002, 56: 189—192
- [24] Leonards P E G, Santillo D, Brigden K, van der Veen I, Hesseltingen J, de Boer J, Johnston P. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. Stockholm, 2001. 233—236
- [25] Sjödin A, Hagmar L, Klasson-Wehler E, Björk J, Bergman Å. Environ. Health Perspect, 2000, 108: 1035—1041
- [26] Lind Y, Aune M, Atuma S, Becker W, Bjerselius R, Glynn A, Darnerud P O. Organohalog. Compd., 2002, 58: 181—184
- [27] Ohta S, Ishizuka D, Nishimura H, Nakao T, Aozasa O, Shimidzu Y, Ochiai F, Kida T, Nishi M, Miyata H. Chemosphere, 2002, 46: 689—696

[28] Ryan J J , Patry B. *Organohalog. Compd.* , 2001 , 51 : 226—229

[29] Hale R , la Guardia M , Harvey E , Mainor M. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. Stockholm , 2001. 267—270

[30] United States Environmental Protection Agency. EPA530-R-99-009 , 1999

[31] Meironyté D , Norén K , Bergman Å. *J. Toxicol. Environ. Health : Part A* , 1999 , 58 : 329—341

[32] Noren K , Meironyte D. *Chemosphere* , 2000 , 40 : 1111—1123

[33] Wijesekera R , Halliwell C , Hunter S , Harrad S. *Organohalog. Compd.* , 2002 , 55 : 239—242

[34] Knoth W , Mann W , Meyer R , Nebhuth J. *Organohalog. Compd.* , 2002 , 58 : 213—216

[35] Sjödin A , Hagmar L , Klasson-Wehler E , Diab K , Jakobsson E , Bergman Å. *Environ. Health Perspect* , 1999 , 107 : 643—648

[36] Jakobsson K , Thuresson K , Rylander L , Sjödin A , Hagmar L , Bergman Å. *Chemosphere* , 2002 , 46 : 709—716

[37] Thuresson K , Jakobsson K , Hagmar L , Sjödin A , Bergman A. *Organohalog. Compd.* , 2002 , 58 : 165—168

[38] Sjödin A , Carlsson H , Thuresson K , Sjölin S , Bergman Å , Ostman C. *Environ. Sci. Technol.* , 2001 , 35 : 448—454

[39] de Wit C. *Chemosphere* , 2002 , 46 : 583—624

[40] Watanabe I , Kawano M , Wang Y , Chen Y. *Organohalog. Compd.* , 1992 , 9 : 309—312

[41] Watanabe I , Kawano M , Tatsukawa R. *Organohalog. Compd.* , 1995 , 24 : 337—340

[42] Hayakawa K , Takatsuki H , Watanabe I , Sakai S. *Organohalog. Compd.* , 2002 , 59 : 299—302

[43] Ohta S , Nakao T , Nishimura H , Okumura T , Aozasa O , Miyata H. *Organohalog. Compd.* , 2002 , 57 : 57—60

[44] Alae M , Cannon C , Muir D , Blanchard P , Brice K , Fellin P. *Organohalog. Compd.* , 2001 , 52 : 26—29

[45] Wong A , Lei Y D , Alae M , Wania F. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. Stockholm , 2001. 70—73

[46] Sjödin A , Thuresson K , Hagmar L , Klasson-Wehler E , Bergman Å. *Organohalog. Compd.* , 1999 , 43 : 447—451

[47] Sellström U , Söderström G , de Wit C , Tysklind M. *Organohalog. Compd.* , 1998 , 35 : 447—450

[48] Tomy G , Tittlemier U , Braekevelt E , Halldorson T , Stern G. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. Stockholm , 2001. 104—107

[49] Luckey F , Fowler B , Litten S. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. Stockholm , 2001. 309—311

[50] Schaefer E C , Ariano J M , Rothenbacher K P. *Organohalog. Compd.* , 2001 , 52 : 459—461

[51] Hale R C , la Guardia M J , Harvey E P , Mainor T M , Duff W H , Gaylor M O , Jacobs E M , Mears G L. *Organohalog. Compd.* , 2000 , 47 : 65—72

[52] Om U , Klasson-Wehler E. *Xenobiotica* , 1998 , 28 : 199—211

[53] Gustafsson K , Björk M , Burreau S , Gilek M. *Environ. Toxicol. Chem.* , 1999 , 18 : 1218—1224

[54] Burreau S , Zebuhr Y , Ishaq R , Broman D. *Organohalog. Compd.* , 2000 , 47 : 253 —255

[55] de Boer J , van der Horst A , Wester P G. *Organohalog. Compd.* , 2000 , 47 : 85—88

[56] Kierkegaard A , Balk L , Tjarnlund U , de Wit C , Jansson B. *Environ. Sci. Technol.* , 1999 , 33 : 1612—1617

[57] El Dareer S M , Kalin J R , Thillery K F , Hill D L. *J. Toxicol. Environ. Health* , 1987 , 22 : 405—415

[58] Stapleton H M , Alae M , Letcher R J , Baker J E. *Environ. Sci. Technol.* , 2004 , 38 : 112—119

[59] Sellström U , Lindberg P , Haggerberg L , de Wit C. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. Stockholm , 2001. 280—283

[60] Lindberg P. *Environ. Sci. Technol.* , 2004 , 38 : 93—96

[61] Nagayama J , Tuji H , Takasuga T. *Organohalog. Compd.* , 2000 , 48 : 27—30

[62] Shoeib M , Harner T , Ikonomou M , Kannan K. *Environ. Sci. Technol.* , 2004 , 38 : 1313—1320

[63] Sellström U , Kierkegaard A , Alsberg T , Jonsson P , Wahlberg C , de Wit C. *Organohalog. Compd.* , 1999 , 40 : 383—386

[64] Hale R C , la Guardia M J , Harvey E P , Matteson T M , Duff W H , Gaylor W O. *Environ. Sci. Technol.* , 2001 , 35 : 4585—4591

[65] Sellström U , Jansson B , Kierkegaard A , de Wit C , Odsjö T , Olsson M. *Chemosphere* , 1993 , 26 : 1703—1718

[66] Asplund L , Athanasiadou M , Sjödin Abergman Å , Börjeson H. *Ambio* , 1999 , 28 : 67—76

[67] Dodder N G , Strandberg B , Hites R A. *Environ. Sci. Technol.* , 2002 , 36 : 146—151

[68] Luross J M , Alae M , Sergeant D B , Cannon C M , Whittle D M , Solomon K R , Muir D C G. *Chemosphere* , 2002 , 46 : 665—672

[69] Booi K , Zegers B M , Boon J P. *Chemosphere* , 2002 , 46 : 683—688

[70] Sellström U. PhD Thesis of Department of Environmental Chemistry and Institute of Applied Environmental Research. Stockholm University , 1999

[71] Mazdai A , Dodder N , Abernathy M , Hites R , Bigsby R. *Environ. Health Perspect* , 2003 , 111 : 1249—1252

[72] Manchester-N J B , Valters K , Sonzogni W C. *Environ. Sci. Technol.* , 2001 , 35 : 1072—1077

[73] Norstrom R J , Simon M , Moisey J , Wakeford B , Weseloh D V. *Environ. Sci. Technol.* , 2002 , 36 : 4783—4789

[74] Hagmar L , Sjödin A , Höglund P , Thuresson K , Rylander L , Bergman Å. *Organohalog. Compd.* , 2000 , 47 : 198—201

[75] Sjödin A. PhD Thesis of Department of Environmental Chemistry. Stockholm University , 2000

[76] Ueno D , Kajiwara N , Tanaka H , et al. *Environ. Sci. Technol.* , 2004 , 38 : 2312—2316

[77] 杨永亮(Yang Y L) , 潘静(Pan J) , 李悦(Li Y) , 殷效彩(Yin X C) , 石磊(Shi L). 化学通报(Chemistry) , 2003 , 21(48) : 2244—2251

- [78] Cai Z W , Jiang G B. 第三届全国分析毒理学术研讨会会议摘要集(Abstract of The Third Analytical Toxicology Forum in China). 南京(Nanjing) , 2004. 6—7
- [79] Zegers B N , Lewis W E , Boon J P. *Organohalog. Compd.* , 2000 , 47 : 229—232
- [80] Kierkegaard A , Sellström U , Bignert A , Olsson M , Asplund L , Jansson B , de Wit C. *Organohalog. Compd.* , 1999 , 40 : 367—370
- [81] Kierkegaard A , Bignert A , Sellström U , Olsson M , Asplund L , Jansson B , de Wit C. *Environmental Pollution* , 2004 , 130 : 187—198
- [82] Ohta S , Ishizaki D , Nishimura H , Nakao T , Aozasa O , Okumura T , Miyata H. *Organohalog. Compd.* , 2001 , 52 : 210—213
- [83] Choi J W , Fujimaki S , Kitamura K , Hashimoto S , Ito H , Suzuki N , Sakai S , Morita M. *Organohalog. Compd.* , 2002 , 58 : 169—171
- [84] Damerud P O , Aune M , Atuma S , Becker W , Bjerselius R , Cnattingius S , Glynn A. *Organohalog. Compd.* , 2002 , 58 : 233—236
- [85] Meironytė D , Norén K. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants. Stockholm , 2001. 237—239
- [86] Sjödin A , Patterson D G , Bergman Å. *Environ. Int.* , 2003 , 29 : 829—839
- [87] Luross J M , Alae M , Dergeant D B , Whittle D M , Solomon K R. *Organohalog. Compd.* , 2000 , 47 : 73—76
- [88] Ikonou M G , Fischer M , Antcliffe B , Addison R F. The Second International Workshop on Brominated Flame retardants. Stockholm , 2001. 298—301
- [89] Stern G A , Ikonou M G. *Organohalog. Compd.* , 2000 , 47 : 81—84
- [90] Betts K S. *Environ. Sci. Technol.* , 2002 , 36(3) : 50A—52A
- [91] Ryan J J , Patry B , Mills P , Beaudoin N G. *Organohalog. Compd.* , 2002 , 58 : 173—176
- [92] Sabine K , Dorte H , Robin J. *Environ. Int.* , 2003 , 29 : 781—792
- [93] Covaci A , Voorspoels S , de Boer J. *Environ. Int.* , 2003 , 29 : 735—756
- [94] de Boer J , Cofino W P. *Chemosphere* , 2002 , 46 : 625—633
- [95] Haglund P , Zook D , Buser H R , Hu J. *Environ. Sci. Technol.* , 1997 , 31 : 1281—1287
- [96] Alae M , Sergeant D B , Ikonou M G , Luross J M. *Chemosphere* , 2001 , 44 : 1489—1495
- [97] de Boer J , Allchin C , Law R , Zegers B , Booij J P. *Trends Anal. Chem.* , 2001 , 20 : 591—599
- [98] Norstrom R J , Moisey J , Simon M , Wakeford B , Weseloh D V. *Proceedings of the 3rd Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment* , Burlington. Canada , 2001. 29—32
- [99] de Boer J , de Boer K , Boon J P. *The Handbook of Environmental Chemistry* , vol. 3. Berlin : Springer , 2000. 61—95
- [100] Allchin C R , Law R J , Morris S. *Environ. Pollut.* , 1999 , 105 : 197—207
- [101] Damerud P O , Atuma S , Aune M , Cnattingius S , Wernroth M L , Wicklund-Glynn A. *Organohalog. Compd.* , 1998 , 35 : 411—414
- [102] Johnson A , Olson N. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* , 2001 , 41 : 339—344
- [103] Björklund J , Tollbäck P , Hiärne C , Dyremark E , Östman C. *J. Chromatogr. A* , 2004 , 1041 : 201—210