

多溴联苯醚的特性及其对海洋环境的污染研究

周明莹 夏斌 马绍赛 幸福言 孙伟红

(农业部海洋渔业资源可持续利用重点开放实验室 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

摘要 多溴联苯醚(PBDEs)作为阻燃剂被广泛用于电子电气设备和各种复合材料里。国内外研究证明, PBDEs是一种新型的全球性的环境污染物, 会对生物肝脏、肾脏和神经系统的发育造成毒害, 同时干扰甲状腺的内分泌, 也会诱导有机体突变或致癌。检测结果显示, 全球海洋环境中PBDEs污染是普遍的。本文概述了多溴联苯醚的特性及其对海洋污染状况, 提出了遏制多溴联苯醚对海洋污染的应对措施。

关键词 多溴联苯醚 阻燃剂 电子电气设备 海洋污染

中图分类号 X145 **文献标识码** A **文章编号** 1000-7075(2009)04-0142-05

Study on characteristics and marine environmental pollution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)

ZHOU Ming-ying XIA Bin MA Shao-sai XIN Fu-yan SUN Wei-hong

(Key Laboratory for Sustainable Utilization of Marine Fisheries Resources, Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071)

ABSTRACT Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have been used widely as a flame retardant in electrical and electronic equipments and for various composite materials. Domestic and international studies have shown that PBDEs is a new kind of global environmental pollutants which is poisonous and may negatively affect the development of liver, kidney and nervous system, interfere with thyroid endocrine, and induce mutation or cancers in organisms. Test results indicated that PBDEs pollution is a common phenomenon in the global marine environment. This paper summarized the characteristics and the marine environmental pollution of PBDEs, and put forward countermeasures for controlling the marine pollution of PBDEs.

KEY WORDS PBDEs Flame retardant Electrical and electronic equipment
Marine contamination

多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)属于溴系阻燃剂(Brominated flame retardants, BFRs), 高温分解产生的溴原子是强还原剂, 可以捕获燃烧过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}\cdot$ 等燃烧反应的核心游离基, 生成 H_2O 和活性较低的 $\text{Br}\cdot$, 从而达到阻燃灭火的目的(薛铮然等 2002)。由于其阻燃效率高, 热稳定性好, 对材料性能影响小, 因而作为一类添加型阻燃剂被大量生产并广泛用于电子电气设备和各种复合材料

中国水产科学研究院黄海水产研究所基本科研业务费专项基金资助

收稿日期: 2008-09-01; 接受日期: 2008-10-20

作者简介: 周明莹(1964-), 女, 副研究员, 主要从事海洋生态环境检测和研究所。E-mail: zhoumy@ysfri.ac.cn, Tel: (0532)85836341

里 (Domingo 2004; Gill *et al.* 2004; Martin *et al.* 2004; Alae *et al.* 2003)。其产量和消耗量随着电子电气行业的高速发展而不断增加。然而由于 PBDEs 在结构和化学性质上与多氯联苯 (PCBs) 极为类似,许多学者认为,其可能诱导有机体突变或使生物体致癌。因此,近年来关于 PBDEs 的污染特别是对海洋环境方面的污染越来越受到国内外的关注和重视。

1 多溴联苯醚的特性

1.1 PBDEs 物理化学性质

PBDEs 的化学通式为 $C_{12}H_{(0-9)}Br_{(1-10)}O$, 根据苯环上溴原子数量不同分为 10 个同系组, 共有 209 种同系物存在, 分子量从 249 到 959 不等(图 1)。沸点在 310~425 °C 之间。在室温下蒸气压较低, 具有一定的挥发性, 可以散逸到空气中, 随大气长距离迁移。PBDEs 在水中溶解度小, 具有脂溶性、高蓄积性, 可以随着食物链富集放大。PBDEs 的化学性质非常稳定, 极难通过物理、化学或生物降解。在高温下热分解或燃烧时产生剧毒致癌物溴二苯并二恶英和多溴二苯并呋喃(Thoma *et al.* 1987)。

工业上, 一般在催化剂的作用下, 通过联苯醚的溴化生成 PBDEs。商品化的 PBDEs 主要为五溴联苯醚 (penta-BDEs)、八溴联苯醚 (octa-BDEs) 和十溴联苯醚 (deca-BDEs) 3 种。主要的 PBDEs 名称与缩写代号见表 1。

1.2 PBDEs 的毒性

近几年, PBDEs 的污染和危害越来越受到国内外的关注。美国科学家将 PBDEs 定义为“环境激素”。一些国家建议将五溴、八溴和十溴联苯醚加入到 POPs

公约中。通过一些动物试验研究表明, PBDEs 会对动物内分泌系统、神经系统造成毒害, 诱导有机体突变或致癌 (McDonald 2002)。PBDEs 不同同系物的毒性差别很大, 五溴联苯醚毒性最大, 在很低的剂量下就可以引起毒性, 而十溴联苯醚则需很大剂量才能表现出毒性。PBDEs 对老鼠和兔子的毒性研究结果表明 (Darnerud 2003), 五溴联苯醚最严重的影响是对神经系统的损害, 浓度为 0.6~0.8 mg/kg 时, 表现出毒性, 浓度为 6~10 mg/kg 时, 表现出对后代的甲状腺激素的影响; 八溴联苯醚浓度 ≥ 2 mg/kg 就会引起对胎儿的毒性和致畸性; 而十溴联苯醚浓度达到 80 mg/kg 时才会对成熟动物的甲状腺、肝和肾引起形态的改变。目前对 PBDEs 在人体内的毒理动力学研究很少, 如果基于人体的承受水平或 PBDEs 在某个器官中的浓度来评价, 可能对于人体的真正的安全限会更低。

鉴于 PBDEs 的毒性, 2003 年欧盟公布《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》(Restriction of Hazardous Substances, 简称 RoHS 指令)。要求成员国要确保从 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。考虑到十溴联苯醚毒性较低, 2005 年 10 月欧盟豁免了十溴联苯醚。但许多研究已证实, 虽然十溴联苯醚本身的毒性和生物有效性都不高, 但其在环境中可脱溴为毒性较强的低溴代联苯醚 (Söderström *et al.* 2004)。

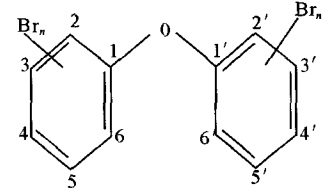


图 1 多溴联苯醚的结构
Fig. 1 Chemical structure of PBDEs

表 1 主要的 PBDEs 名称与缩写代号
Table 1 Name and abbreviation code of primary PBDEs

名称 Name	代号 Code	名称 Name	代号 Code
4-溴联苯醚 (4-Mono BDE)	BDE-3	2,2',4,4',6-五溴联苯醚 (2,2',3,4,4'-Penta BDE)	BDE-100
4,4'-二溴联苯醚 (4,4'-Di BDE)	BDE-15	2,2',3,3',4,4'-六溴联苯醚 (2,2',3,3',4,4'-Hexa BDE)	BDE-128
3,3',4-三溴联苯醚 (2,3',4-Tri BDE)	BDE-35	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚 (2,2',4,4',5,5'-Hexa BDE)	BDE-153
2,2',4,4'-四溴联苯醚 (2,2',4,4'-Tetra BDE)	BDE-47	2,3,3',4,4',5,6-七溴联苯醚 (2,3,3',4,4',5,6-Hepta BDE)	BDE-190
3,3',4,4'-四溴联苯醚 (3,3',4,4'-Tetra BDE)	BDE-77	2,2',3,4,4',5,5',6-八溴联苯醚 (2,2',3,4,4',5,5',6-Octa BDE)	BDE-203
2,2',3,4,4'-五溴联苯醚 (2,2',3,4,4'-Penta BDE)	BDE-85	2,3,3',4,4',5,5',6-八溴联苯醚 (2,3,3',4,4',5,5',6-Octa BDE)	BDE-205
2,2',4,4',5-五溴联苯醚 (2,2',4,4',5-Penta BDE)	BDE-99	十溴联苯醚 (Deca BDE)	BDE-209

2 多溴联苯醚对海洋的污染

2.1 海洋中 PBDEs 来源途径

海洋中 PBDEs 主要来自大气沉降和陆源直接排放。

由于 PBDEs 在电子电气设备中作为添加剂不受化学键束缚,处于游离状态,在产品生产加工过程中, PBDEs 就会进入到空气、水和土壤的循环系统。PBDEs 的蒸汽压较低,进入空气中后,大部分被空气中粉尘吸附,随大气长距离迁移,最终沉降入大海中。我国自 20 世纪 80 年代初进行研究开发以来,已有 20 余家企业生产多溴联苯醚,这些企业主要分布在我国东部沿海一带(刘汉霞等 2005),生产所产生的工业污水将会直接排放到海洋环境中。我国的广州和东莞两地工业和电子信息业比较发达,多溴联苯醚阻燃剂被大量使用,工业废水的直接排放导致了东江下游沉积物中 PBDEs 含量急剧增加(陈社军等 2005)。

另外,对电子垃圾处理不科学、不规范,也是一个主要污染途径。废旧家电的无序回收,以及原始落后的拆解处理造成的环境污染十分严重。目前绝大部分含 PBDEs 废弃物主要是通过掩埋和焚烧两种方式进行处理(黄加乐等 2005)。这些废弃物被掩埋后, PBDEs 随降水和地表径流进入河流和湖泊,最终汇入大海,对海洋环境造成污染; PBDEs 通过高温焚烧会分解成剧毒致癌物溴二苯并二恶英和多溴二苯并呋喃。因此,对废旧电子电气设备进行掩埋和焚烧处理,都会成为影响海洋生态环境的新的污染源。

2.2 PBDEs 对海洋环境的污染状况

PBDEs 对海洋环境的污染是普遍存在的,早在 1981 年,研究人员已在梭鱼、鳗鲡和海鲑中首次发现了 PBDEs 的存在(Anderson *et al.* 1981)。1987 年 Jansson 等又在波罗的海和北冰洋中的海鸟和海洋哺乳动物中发现了 PBDEs。近几年,国内外有关 PBDEs 对海洋环境污染的报道越来越多。表 2 和表 3 分别是部分国家和地区对海洋沉积物和海洋生物中 PBDEs 的调查结果。由表 2 看出,我国的东江、珠江一带受 PBDEs 的污染比较严重,是目前世界上已报道沉积物中含量最高的区域之一,其次是香港。渤海湾、青岛近海处在较低水平。总体上,随着时间的推移, PBDEs 在海洋沉积物中的含量呈现出明显上升的趋势。

表 2 部分国家和地区海洋沉积物中 PBDEs 的含量水平

Table 2 Total PBDEs levels in marine sediments of some countries and regions

报道/调查时间(年) Report or investigation date (Year)	调查地点 Surveyed area	PBDEs 总量 Total PBDEs (ng/g dw)	参考文献 Reference
2000	瑞典 Sweden	1.10 ng/g	Jarnberg 2000
2001	丹麦 Denmark	0.06~25.20 ng/g	Platz <i>et al.</i> 2001
2002	韩国 Korea	1.1-33.8 ng/g	Moon <i>et al.</i> 2002
2003	青岛近海 Qingdao offshore water	0.12~5.50 ng/g	杨永亮等 2003
2003	葡萄牙 Portugal	0.50~18.00 ng/g	Lacorte <i>et al.</i> 2003
2005	香港 Hongkong	1.7~53.6 ng/g	Liu <i>et al.</i> 2005
2005	东江 Dongjiang	12.7~7361 ng/g	陈社军等 2005
2006	渤海湾 Bohai Sea	0.35~1.10 ng/g	吕杨等 2007

表 3 部分国家海洋生物体内 PBDEs 的含量水平

Table 3 Total PBDEs levels in marine organism of some countries

报道/调查时间 Report or investigation date (Year)	调查地点 Surveyed area	调查对象 Sample	PBDEs 总量 Total PBDEs	文献 Reference
1999	波罗的海 Baltic sea	鲑鱼 Salmon	180 ng/g lipid	Asplund <i>et al.</i> 1999
2002	瑞典 Sweden	鱼类 Fish	BDE-47 40~2 000 ng/g lipid	Tamade <i>et al.</i> 2002
2003	青岛近海 Qingdao offshore water	贻贝 Mussel	0.753 ng/g dw	杨永亮等 2003
2003~2005	环渤海 Bohai Sea	软体动物 Mollusc	0.09~238.63 ng/g dw	刘汉霞等 2006
2006	香港 Hongkong	海豚 Porpoise	6 000 ng/g lipid wt	Kajiwara <i>et al.</i> 2006

从表 3 调查结果看出,海洋生物体内 PBDEs 含量最高的是香港的海豚,其次是瑞典的鱼。青岛近海及渤海贝类体内 PBDEs 含量是以干重计算,结果处在较低水平,说明这两处受 PBDEs 污染较轻。

2.3 PBDEs 在海洋环境中的分布情况

PBDEs 在水中的溶解度一般随溴原子个数的增加而减小。Luckey 等(2001)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。

研究人员发现,低溴代联苯醚具有较高的蒸汽压和溶解度,易于通过大气及水体远距离输送,所以尽管 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 同系物基本相似。生物体内主要的 PBDEs 是 BDE-47、99、100、153 和 154,其中以 BDE-47 为最多,一般占总 PBDEs 的 50% 以上。生物体内 BDE-209 的检出报道很少(Orn *et al.* 1998;Covaci *et al.* 2005)。Gustafsson 等(1999)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 和 153 的生物富集因子分别为 1.3×10^6 、 1.4×10^6 和 2.2×10^5 。Watanabe(1987)等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(Tamade *et al.* 2002)。

海洋沉积物中的 PBDEs 同系物分布模式主要取决于其来源。低溴组分主要通过大气及水体输送而来。高溴组分具有低挥发性、低水溶性,容易被水中颗粒物吸附而降落于海底。通过研究 PBDEs 同系物的分布情况,可以推断 PBDEs 来源。陈社军等(2005)报道珠江三角洲的东江沉积物中 BDE-209 含量最高达 7 341 ng/g,说明东莞和广州一带是十溴联苯醚的点污染源。

2.4 PBDEs 的检测技术

通常海水样品可采用二氯甲烷或正己烷进行液液萃取(LLE)。但效率相对于双溶剂混合液较低,采用己烷/丙酮的混合溶液进行液-液萃取回收率较高。

生物体和沉积物中 PBDEs 的提取和净化技术类似于多氯联苯,通过正己烷/丙酮提取,再用硅胶柱或 Florisil(硅酸镁)柱净化,最后通过气相色谱/电子捕获(GC/ECD)进行分析,或使用气相色谱串联质谱(GC/MS/MS)技术分析。后者能使同系物之间得以更好的分离,该方法对多溴联苯醚的检出限可达到 5ppb。

3 应对措施

(1) 遏制 PBDEs 对海洋污染的势头,必须从源头抓起。当前,我国正处于电子电器产品更新换代的高峰期,为了规范电子废弃物收购商和拆解处理企业的行为,促进资源的循环利用和保护环境,国家环保总局于 2007 年 9 月发布了《电子废物污染环境防治管理办法》。2008 年 8 月我国又颁布了《中华人民共和国循环经济促进法》,要求家电产品的生产和设计,要优先选择采用易回收、易拆借、易降解、无毒无害或者低毒低害的材料和设计方案,在设计中不能使用国家禁止使用的有毒有害物质。

(2) 研究新的电子垃圾处理方法。近年来,碱性催化脱氯、钠还原、气相化学还原、等离子体技术和超临界水氧化等非焚烧技术在美国、欧洲得到广泛研发和示范,被世界专家组认为是最有希望的环境友好型技术。2004 年中国科学院等离子体研究所已成功研制出国内第 1 台等离子体高温无氧热解炉,将电子垃圾在等离子体状态下实行高温无氧分解,实现了真正意义上的“零污染”排放。

(3) 研究开发新材料,寻找 PBDEs 的替代品。日本和德国已用天然的阻燃材料(羊毛、皮革或含硫黄的塑料)取代 PBDEs 作阻燃剂。我国已经自行设计研发出赤磷阻燃剂母料生产线,年产量可达 2 000 t。该产品属非卤素阻燃剂,用其阻燃的产品,不会对环境造成污染。

(4) PBDEs 对海洋生态系统的影响是一个长期的过程,应该加强 PBDEs 对海洋生态系统的影响研究,加强近岸海域水产品中 PBDEs 的污染效应的研究,以避免发达国家可能利用多溴联苯醚对我国水产品出口设置技术性贸易壁垒。

参 考 文 献

- 王东利,张晓鸣,刘玉敏. 2003. 持久性有机污染物的环境行为及对人体健康的危害. 国外医学卫生学分册, 30(3):169~173
刘汉霞,张庆华,江桂斌. 2005. 多溴联苯醚及其环境问题. 化学进展, 17(3):554~562

- 吕 杨,王立宁,黄 俊,王 泰. 2007. 海河渤海湾地区沉积物、鱼体样品中多溴联苯醚的水平与分布. 环境污染与防治, 29(9):652~660
- 陈社军,裴碧娴,曾永平,罗孝俊,余 梅,盛国英,傅家谟. 2005. 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. 环境科学学报, 25(9):1265~1271
- 杨永亮,潘 静,李 悦,殷效彩,石 磊. 2003. 青岛近岸沉积物中持久性有机污染物多氯萘和多溴联苯醚. 科学通报, 21(48):2 244~2 251
- 胡继伟,刘宇星,魏雄辉. 2007. 多卤代二苯醚研究进展简述(一). 环境与可持续发展, 3:19~21
- 黄加乐,朱军山,洪在地,张向萍,胡 哲,潘 坚,黄龙春. 2005. 电子电气设备中塑料阻燃剂 PBDES 使用的危害性. 家电科技, 7 月号:41~43
- 薛铮然,李海静. 2002. 高效溴系阻燃剂十溴联苯醚生产工艺研究. 山东化工, 31(4):31~32
- 魏爱雪,王学彤,徐晓白. 2006. 环境中多溴联苯醚类(PBDEs)化合物污染研究. 化学进展, 18(9):1 228~1 233
- 《中华人民共和国循环经济促进法》. 2008
- 《电子废物污染环境防治管理办法》. 2007
- 《电气、电子设备中限制使用某些有害物质指令》. 2003
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., and Bergman, A. 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. Environ. Int. 29:683~689
- Andersson, O., and Blomkvist, G. 1981. Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden. Chemosphere, 10:1 051~1 060
- Asplund, L., Athanasiadou, M., Sjödin, A., Bergman, Å., and Börjeson, H. 1999. Organohalogen substances in muscle, egg and blood from healthy baltic salmon (*Salmo salar*) and baltic salmon that produced offspring with M74 syndrome. Ambio, 28: 67~76
- Covaci, A., Gheorghe, A., and Voorspoels, S. 2005. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from Scheldt river, Belgium; analytical aspects and depth profiles. Environ. Intern. 31:367~ 375
- Domingo, J. L. 2004. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers through the diet. J. Chromatogr. A, 1054:321~326
- Darnerud, P. O. 2003. Toxic effects of brominated flame retardants in man and wildlife. Environ. Int. 29: 841~853
- Gustafsson, K., Björk, M., Burreau, S., and Gilek, M. 1999. Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants (Polybrominated diphenyl ethers) in blue mussels (*Mytilus edulis*). Environ. Toxicol. Chem. 18:1 218~1 224
- Gill, U., Chu, I., Ryan, J., and Feeley, M. 2004. Polybrominated diphenyl ethers human tissue levels and toxicology. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 183:55~97
- Jarnberg, U. 2000. Polychlorinated naphthalenes from a Swedish perspective. Organohalogen Compounds, 47: 1~4
- Jansson, B., Asplund, L., and Olsson, M. 1987. Brominated flame retardants-ubiquitous environmental pollutants? Chemosphere, 16:2 343~2 349
- Kajiwara, N., Kamikawa, S., Ramu, K., Ueno, D., Yamada, T. K., Subramanian, A., Lam, P. K. S., Jefferson, T., Prudente, A. M., Chung, K. H., and Tanabe, S. 2006. Geographical distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in small cetaceans from Asian waters. Chemosphere, 287~295
- Lacorte, S., Guillaumon, M., and Martinez, E. 2003. Occurrence and specific congener profile of 40 polybrominated diphenyl ethers in river and coastal sediments from Portugal. Environ. Sci. Technol. 37 :892~898
- Liu, Y., Zheng, G. J. V., Yu, H., Martin, M. V., and Richardson, B. J. 2005. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and mussel tissues from Hong Kong marine waters. Marine Pollution Bulletin, 1 173~1 184
- Luckey, F., Fowler, B., and Litten, S. 2001. The second international workshop on brominated flame retardants. Stockholm, 309~311
- McDonald, T. A. 2002. A perspective on the potential health risks of PBDEs. Chemosphere, 46 :745~755
- Martin, M., Lam, P. K., and Richardson, B. J. 2004. An Asian quandary: Where have all of the PBDEs gone? Mar. Pollut. Bull. 49:375~382
- Orn, U., and Klasson-Wehler, E. 1998. Metabolism of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether in rat and mouse. Xenobiotica, 28(2):199~211
- Moon, H., Chio, H., and Kim, S. 2002a. Polybrominated diphenyls in marine sediments and bivalves from the coastal areas of Korea Organohalogen Compd, 58 (Dioxin 2002) :221~224
- Platz, J., and Christensen, J. H. 2001. Screening of brominated flame retardants in Danish marine and freshwater sediments. Symposium of the Second International Workshop on Bromine Flame Retardants, 2001, May 14~16. Stockholm: Stockholm University, 353~356
- Söderström, G., Sellström, U., and de Wit C. 2004. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether(BDE 209). Environ. Sci. Technol. 38 (1):127~132
- Strandberg, B., Dodder, N., Basu, I., and Hites, R. 2001. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air. Environ. Sci. Technol. 35:1 078~1 083
- Tamade, Y., Shibukawa, S., Osaki, H., Kashimoto, S., Yagi, Y., Sakai, S., and Takasuga, T. 2002. A study of brominated compounds release from appliance-recycling facility. Organohalogen Compd. 56:189~192
- Thoma, H., Hauschulz, G., Knorr, E., and Hutzinger, O. 1987. Polybrominated dibenzofurans (PBDF) and dibenzodioxins(PBDD) from the pyrolysis of neat brominated diphenylethers, biphenyls and plastic mixtures of these compounds. Chemosphere, 16(1):277~285
- Watanabe, I., Kashimoto, T., and Tatsukawa, R. 1987. Polybrominated biphenylethers in marine fish, shellfish and river and marine sediments in Japan. Chemosphere, 16:2 389~2 396