

肖燕玲, 钟志宏, 张怡, 等. 多溴联苯醚在食品中的污染及其危害研究进展 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(3): 442-451. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030286
XIAO Yanling, ZHONG Zhihong, ZHANG Yi, et al. Research Progress on Contamination in Food and Harm of Polybrominated Diphenyl Ethers[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(3): 442-451. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030286

· 专题综述 ·

多溴联苯醚在食品中的污染及其危害研究进展

肖燕玲¹, 钟志宏^{1,2}, 张怡^{1,2}, 曾红亮^{1,2,*}

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福建福州 350002;

2. 闽台特色海洋食品加工及营养健康教育部工程研究中心, 福建福州 350002)

摘要: 多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一类新型持久性有机污染物, 其具有生物蓄积、长距离迁移和污染持久等特点, 引起人们的广泛关注。本文概述 PBDEs 的特性, 总结食品中 PBDEs 的污染来源主要存在于大气、土壤和水体等环境介质中, 剖析 PBDEs 在饮用水、肉类、蛋类、水产品和蔬菜类等食品中的污染状况, 进而从甲状腺、神经系统、肝脏和生殖发育毒性等方面总结 PBDEs 对人体健康的毒性和危害。在此基础上提出控制食品中 PBDEs 污染的四个具体措施, 包括制定 PBDEs 处理标准、发展新型溴代阻燃剂、加强 PBDEs 降解方法研究和完善检测分析方法。最后基于现有研究状况展望了 PBDEs 未来的研究方向, 以期对治理食品中 PBDEs 的污染提供一定参考。

关键词: 多溴联苯醚 (PBDEs), 食品污染, 污染来源, 危害, 控制措施

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)03-0442-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030286



本文网刊:

Research Progress on Contamination in Food and Harm of Polybrominated Diphenyl Ethers

XIAO Yanling¹, ZHONG Zhihong^{1,2}, ZHANG Yi^{1,2}, ZENG Hongliang^{1,2,*}

(1. College of Food Science, Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. Engineering Research Center of Fujian-Taiwan Special Marine Food Processing and Nutrition, Ministry of Education, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a new class of persistent organic pollutants, with bioaccumulation, long-distance migration and persistent pollution characteristics that have piqued public interest. This paper encapsulates the features of PBDEs, concludes that PBDEs pollution sources in food are primarily found in the atmosphere, soil, water and other environmental medium, analyzes the pollution status of PBDEs in drinking water, meat, eggs, aquatic products and vegetables, and then summarizes the toxicity and harm of PBDEs to human health in terms of thyroid, nervous system, liver and reproductive function. On this basis, this paper puts forward four specific measures to control PBDEs contamination in food, including the establishment of a PBDEs processing standard, the development of new brominated flame retardants, strengthening research on degradation methods of PBDEs, and the improvement of detection and analysis methods. Finally, the research direction of PBDEs is forecasted based on the existing research situation, in order to provide some guidance for the treatment of PBDEs pollution in food.

Key words: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); food contamination; pollution source; harm; control measures

收稿日期: 2022-03-23

基金项目: 福建省高校领军人才资助计划项目 (660160190)。

作者简介: 肖燕玲 (2001-), 女, 大学本科, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: 564003013@qq.com。

* 通信作者: 曾红亮 (1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品营养与化学, E-mail: zhlfst@163.com。

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一类含溴原子的芳香族化合物, 根据溴原子在苯环上的不同取代位置和数目, 可将其分为 10 个同系组, 共 209 种同系物^[1]。PBDEs 是一类阻燃效率高、耐久性好和价格便宜的溴系阻燃剂 (brominated flame retardants, BFRs), 其合成也较为容易, 联苯在催化剂 (如氯化铝) 的作用下于溶剂 (如二溴甲烷) 中进行溴化可生成 PBDEs。在化工、电子、建材和纺织等领域有着广泛应用, 主要功能在于降低产品的易燃性, 减少火灾事故的发生^[2]。其脂溶性、生物富集性和持久性等特性使其易吸附在微粒物质和沉积物中, 随着各种介质迁移在环境中远距离迁移, 在环境和生物体中形成蓄积^[3]。近年来, 全球范围内的环境介质和生命体中均能不同程度地检测出 PBDEs, 且浓度呈上升趋势。各国 PBDEs 的暴露水平差异较大, 主要污染物为四溴联苯醚 (tetra-BDE 或 BDE-47)、六溴联苯醚 (hexa-BDE 或 BDE-153) 和十溴联苯醚 (deca-BDE 或 BDE-209)^[4]。当前, 其商用五溴、八溴和十溴产品已被斯德哥尔摩公约列入消除名册^[5]。

随着 PBDEs 污染带来的健康风险日益受到重视, 对 PBDEs 污染现状及防治措施的研究逐渐成为国内外研究者关注的焦点。越来越多的研究发现人体内有 PBDEs 的累积, 许多动物实验和流行病学研究证明, PBDEs 会对甲状腺、神经系统、肝脏和生殖等产生毒性。PBDEs 通过脱溴降解或羟基化反应, 产生衍生物如甲氧基多溴联苯醚 (MeO-PBDEs) 和羟基多溴联苯醚 (OH-PBDEs) 具有更强毒性, 对人体健康产生危害。Kim 等^[6] 研究发现, 不同地区、不同年龄段人群血清中 PBDEs 的成分和水平存在差异。有调查数据显示, 中国每年回收处理全球约 70% 的电子垃圾^[7], 而拆解处理电子垃圾的过程中释放的 PBDEs 通过呼吸、饮食等途径进入人体, 加剧了 PBDEs 对人类健康的危害以及环境污染。从人体健康和生态可持续的角度来看, 寻求多种方案来控制 PBDEs 的污染势在必行。

基于此, 本文以 PBDEs 为研究对象, 概述 PBDEs 及其特性, 分析食品中 PBDEs 的污染来源以及在各类食品中的污染状况, 探究 PBDEs 的毒性及其对人

体健康的危害。在此基础上寻找控制食品中 PBDEs 的相关措施, 以期减少人体及环境中 PBDEs 的积累, 为我国相关食品行业的质量安全和疾病预防提供一定参考。

1 食品中 PBDEs 的污染来源

PBDEs 良好的阻燃性质决定了其在化工、电子和纺织等诸多领域拥有较好的应用前景, 而在这些领域产品的生产、使用及废弃物的回收处理过程中都会不同程度地释放 PBDEs。大气-土壤-水体是 PBDEs 在环境中的重要迁移途径, 尤其土壤和沉积物是 PBDEs 的主要蓄积地, 占比大于 95%^[8]。环境中的 PBDEs 通过大气、土壤和水体的挥发、解吸和干湿沉降等作用不断迁移和蓄积, 进入动植物体并在组织器官处积累, 经加工后成为餐桌上的食品, 通过食物链富集后进入人体, 对人体健康产生危害。PBDEs 在环境中的大气-土壤-水体迁移途径如图 1 所示。

1.1 大气

PBDEs 具有高挥发性和疏水性, 其在大气环境中的分布规律与溴原子数量相关。高溴代联苯醚在大气颗粒即粉尘中的相对含量较高, 在气相中的相对含量较低。大气中 PBDEs 的主要污染来源为 PBDEs 生产工厂、垃圾焚烧厂和废弃电子回收站等, 已有研究结果显示, 这些典型污染区域室外灰尘中 PBDEs 浓度普遍较高。例如, 按照目前的生产技术, 工厂每生产 1000 kg PBDEs 约有 22 kg 的 PBDEs 被排放到大气中^[9], 这意味着大气中很大一部分 PBDEs 是由工厂排放所产生, 工厂需要提高生产技术以减少 PBDEs 的排放。至今, 焚烧仍是许多地区垃圾末端处理的主要方式, 垃圾焚烧加剧了大气 PBDEs 污染, 是主要污染来源之一。2015 年, 约有 105 kg PBDEs 是由城市固体垃圾焚烧而产生^[10]。除工厂排放、垃圾焚烧以外, 废弃电子拆解过程也有 PBDEs 析出而进入大气中, 我国的台州、贵屿等地是电子拆解产业发达地区, 该地区大气中 PBDEs 浓度及人群血清中的 PBDEs 含量较其他地区高^[11]。柳晨^[12] 研究台州地区大气中 PBDEs 的污染状况, 发现该地区大气中 PBDEs 含量可达 26.2~3240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。除了外在环境的影响, 日常生活中由于通风不畅, 家电、家具等用品在使用过程中经磨损和挥发析出的 PFDEs 污染也

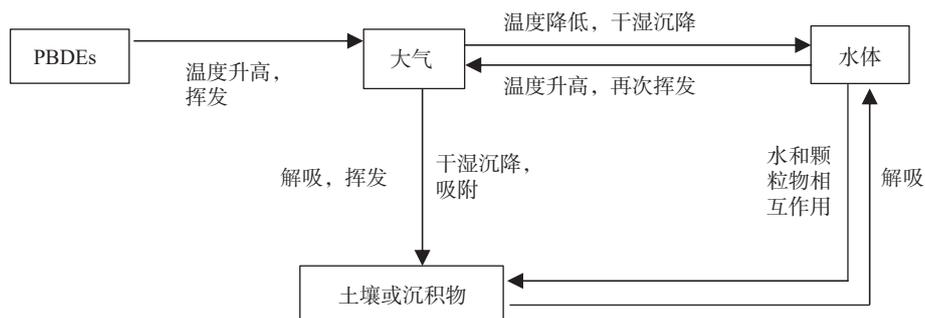


图 1 PBDEs 的大气-土壤-水体迁移途径

Fig. 1 The atmosphere-soil-water migration pathway of PBDEs

不容忽视。Wit 等^[13]研究表明,室内灰尘中的 PBDEs 浓度与家电、泡沫家具等用品的数量呈正相关,增加通风频率有利于降低其含量。此外, PBDEs 在不同发展水平城市中的存在情况不一,就其对人体的危害程度来看,其对婴幼儿的影响更大。林海涛等^[14]对我国不同地区 8 个城市的大气样品进行分析,发现 PBDEs 在大型城市处于更高水平,且婴幼儿的暴露水平要高于成人。究其原因,大型城市的人口多,电子产品的使用以及产生的垃圾增多,进而增加了 PBDEs 的析出。尽管近几年来对 PBDEs 的使用管控较为严格,但当前其污染形势仍然严峻,需要对 PBDEs 展开持续性的监测。

1.2 土壤

PBDEs 的辛醇-水分配系数较高,而土壤的固定能力较强、流动性较差,因此 PBDEs 易在土壤中蓄积。土壤中 PBDEs 的来源主要有灌溉用水及污泥施用、大气沉降和地表径流三种^[15]。在动物、植物和微生物的共同作用下,土壤中的 PBDEs 在界面间被吸收、运输、代谢和转移,最终可能进入食物链而影响人类健康。

温度和水体流动因素对土壤中 PBDEs 浓度存在不同程度的影响。一般情况下,夏季土壤中微生物活性较冬季高,更多 PBDEs 被分解,导致土壤中 PBDEs 浓度低于冬季;流动性大的水体流经土壤有助于降低 PBDEs 浓度。不同利用方式的土地中 PBDEs 含量有所不同。郝迪等^[16]通过分析测定贵屿及周边 128 km² 地区 41 种 PBDEs 的含量,发现不同利用类型的土地(废弃地、菜地、水田、果园和树林)中 BDE-209 的含量依次减少,而 40 种 PBDEs (BDE-209 除外)总含量与 BDE-209 含量呈大致相反的趋势。该研究同时揭示了位于电子垃圾拆解区域附近的各类农业土壤已普遍存在 PBDEs,各 PBDEs 同系物在不同利用方式的土地中的蓄积程度有所差别,距离工业区越近的土壤污染浓度越高,且被污染土壤中大多是高溴代联苯醚,而距离工业区较远的土壤中则以低溴代联苯醚污染为主。

1.3 水体

PBDEs 易在水体中发生迁移转化,我国各河流、入海口均有 PBDEs 检出。PBDEs 主要通过三种方式进入水体:大气的干湿沉降、土壤和沉积物中污染物的解吸以及工业和生活废水的排放^[17]。随着温度上升,进入水体的 PBDEs 一部分会挥发到大气中,另一部分由于疏水性较强,吸附于颗粒物并随水体迁移。水体中的 PBDEs 通过植物根系吸收、动物饮用使其在体内积累,经食物链的生物放大作用逐渐进入人体^[18]。

不同地区水体中 PBDEs 的组分与含量受该地独特的水利条件、水体中的底泥以及空气中 PBDEs 浓度等因素的影响而存在差异^[19]。Trinh 等^[20]研究发现,台湾某钢铁厂由于含 PBDEs 的工业废水未经

处理或处理不当而直接排放,导致该地区地下水中 PBDEs 浓度比台湾大部分地区地表水高。当前,世界各国对天然水体中 PBDEs 的研究较少,只有少数国家开展了相关工作,主要原因在于 PBDEs 的疏水性较强,检测难度较高。已有的研究成果也表明,工业化和城市化建设与水体 PBDEs 污染具有显著相关性,治理水体中 PBDEs 的污染需要进一步重视工业废水和生活废水的处理。

2 PBDEs 在食品中的污染状况

一般来说, PBDEs 主要通过呼吸、饮食、皮肤接触和母婴哺乳等方式进入人体,在不同摄入方式下 PBDEs 进入人体的含量有所不同。对于普通人群来说,饮食通常为主要暴露途径。近年来,在饮用水、肉类、蛋类和水产品等食品中均有 PBDEs 被检出。鲍彦等^[21]对全国 20 个省份 8 类食品(谷类、豆类、薯类、肉类、蛋类、水产类、乳类、蔬菜类)中 PBDEs 的暴露水平进行研究,发现蛋类的 PBDEs 含量平均值最高(316 pg·g⁻¹fw),其次为水产(169 pg·g⁻¹fw)、肉类(97.1 pg·g⁻¹fw),动物性食品中 PBDEs 含量比植物性食品高,且对全国平均摄入量的贡献率超过 60%。

与此同时,不同类别食品的 PBDEs 污染水平和人体摄入量也因地域、气候等因素在不同地区存在差异。因此,在研究 PBDEs 污染特征和评估其暴露风险时应因地制宜,对具有高 PBDEs 含量的食品展开持续性监测,以便进行污染溯源和趋势分析。我国各类食品中 PBDEs 的存在情况如表 1 所示。

表 1 PBDEs 在我国各类食品中的存在情况
Table 1 The existence of PBDEs in various foods in China

食品种类	主要PBDEs	平均浓度 (pg/g)	参考文献
饮用水	BDE-17、BDE-28、 BDE-47	12.1	[22]
肉类(鸡肉、鸭肉)	BDE-99、BDE-153	98.4	[23]
蛋类(鸡蛋、鸭蛋)	BDE-99、BDE-183	125	[23]
水产品(淡水鱼、海水鱼、虾)	BDE-28、BDE-154	754	[23]
蔬菜类(叶菜类、果菜类)	BDE-99	18.4	[21]

注: BDE-17、BDE-28 为三溴联苯醚; BDE-47 为四溴联苯醚; BDE-99 为五溴联苯醚; BDE-153、BDE-154 为六溴联苯醚; BDE-183 为七溴联苯醚。

2.1 饮用水

水是人类生存和日常饮食中必不可少的物质。PBDEs 在水中发生迁移和转化的过程易使饮用水受到污染。PBDEs 在水中的溶解度与溴原子数量呈负相关,因此水中低溴代联苯醚的检出率显著高于高溴代联苯醚。吴仲夏等^[22]调查太湖典型饮用水源地 PBDEs 的污染情况,在各水体中均检测到 PBDEs,平均含量为 12.1 pg/g,主要污染物为 BDE-17、BDE-28、BDE-47。相比我国珠江三角洲一带水体 PBDEs 平均浓度为 70.7 pg/g,该地污染程度处于中等偏低水平,但相比国外有关水体如瑞典沿海水中 PBDEs 平均浓度为 0.1~1.0 pg/g,其污染程度较高^[24]。在空间分

布上,电子制造业数量密集的区域水体污染程度比普通区域更为严重,这可能是由于工业生产过程中废气、废水的不合理排放,并通过大气沉降和水循环污染饮用水。因此,需要对 PBDEs 污染的区域开展全面调查,制定严格的废气和废水处理标准,研究高效灵敏、易于推广的检测方法用于检测饮用水中的 PBDEs。

2.2 肉类

肉类营养丰富、味道鲜美,在人们的饮食结构中占据重要地位。但目前许多肉类食品中被检测出含有 PBDEs,其能在动物体内蓄积进而影响肉类的品质。蒋友胜等^[23]对深圳市售鸡肉和鸭肉的 PBDEs 污染状况进行分析,发现鸡肉和鸭肉中 PBDEs 的平均值为 98.4 pg/g,其优势污染单体为 BDE-99 和 BDE-153。王景鑫^[25]研究 PBDEs 在鸡体内的生物富集转化发现,BDE-209 及其代谢产物在不同组织中的浓度随时间推移呈不同增长趋势。其最低和最高浓度分别出现在鸡胸肉和肝脏中。唐仁勇等^[26]研究发现,BDE-209 能降低肉鸡的免疫功能和胴体性状,加剧鸡肉脂质过氧化反应,极大地降低肉的品质。由于地域、宗教等因素的影响,不同地区人群摄入肉类的品种和程度有一定区别,对肉类中 PBDEs 含量的控制也要以全方位研究为基础,因地制宜地开展。

2.3 蛋类

蛋类富含蛋白质、维生素、矿物质和其他营养物质,在人群中有一定的食用量,但其同样存在 PBDEs 污染的情况。据调查,深圳市售鸡蛋和鸭蛋中 PBDEs 平均值为 125 pg/g,优势污染单体为 BDE-99、BDE-183^[23]。刘斌等^[27]测定深圳大型超市禽蛋中 8 种 PBDEs 单体的含量,特征性污染物 BDE-47、BDE-99 占总贡献率 70% 左右。李敏洁等^[28]分析北京地区鸡蛋样品中 12 种 PBDEs 及 5 种 MeO-PBDEs 的污染水平,结果均有检出,检出量最高的为 BDE-71。蛋类中 PBDEs 的含量同时受地域、禽类养殖方式等因素的影响。例如,第五次全国膳食总调查中广东省蛋类 PBDEs 含量为 3043 pg·g⁻¹fw,远高于其他省份^[21]。广东省电子产业发达且为我国电子垃圾拆解污染严重区域,该地蛋类中高 PBDEs 含量可能与此相关。散养禽蛋中的 PBDEs 含量比养殖场禽蛋高,这可能是由于养殖场采用饲料喂养,而散养的禽类会摄入部分被 PBDEs 污染的土壤或带有污染的食物^[29]。因此在日常饮食中,应适量食用蛋类和蛋类制品,偏好这类食品的人摄入 PBDEs 的风险可能增加。

2.4 水产品

水体中的 PBDEs 易在水产品中富集,食用水产品是人体摄入 PBDEs 的主要途径之一。高溴联苯醚易在水体中降解为低溴联苯醚,低溴联苯醚为水产品中主要的 PBDEs 污染物,较少有高溴联苯醚 BDE-209 被检出^[29-31]。蒋友胜等^[23]分析深圳市售海水鱼、淡水鱼和虾的 PBDEs 污染情况,其优势污染

单体为 BDE-28、BDE-154,平均含量为 754 pg/g。不同地区和不同种类的水产品中 PBDEs 含量不同,这与各地区不同的污染程度、各水产品对不同单体的富集能力不同以及各单体的化学行为有关。李玉芳等^[32]对我国环渤海、东部沿海、南海北部三个沿海地区鱼/贝类中 PBDEs 的暴露水平现状及分布特征进行分析,其 PBDEs 总体暴露含量差异显著。环渤海地区鱼类样品中 PBDEs 暴露水平最高可达到 215.81 ng·g⁻¹lw,贝类生物体中 PBDEs 浓度最高可达到 720 ng·g⁻¹lw;东部沿海地区的凤尾鱼类较易蓄积 PBDEs,最高浓度达 77 ng·g⁻¹lw;南海北部地区的龙头鱼体内 PBDEs 含量最高。因此,人们应更多地选择受污染较少的产品类型以及在食用前尽量将污染物易蓄积的部位如鱼鳃、小肠、性腺等处理干净^[33-34]。

2.5 蔬菜类

蔬菜的生长过程与大气、土壤和水体等密切相关,受 PBDEs 污染的可能性大。近年来许多蔬菜中被检出含有 PBDEs。鲍彦等^[21]调查显示,中国各省份蔬菜中 PBDEs 总含量平均值为 18.4 pg/g,主要污染物为 BDE-99。蔬菜对全国 PBDEs 平均摄入量贡献率为 19%,在陕西(35%)、宁夏(29%)、上海(49%)、湖北(29%)和北京(54%)的贡献率最高。北京和上海两个特大城市中 PBDEs 污染水平都较高,说明特大城市的蔬菜污染问题值得关注。不同种类和不同食用部位的蔬菜中 PBDEs 含量存在一定差异。李科等^[34]对北京地区市售蔬菜 PBDEs 污染状况进行研究,发现,叶菜类如菠菜、小白菜、芹菜等蔬菜中 PBDEs 的含量高于果菜类如青椒、黄瓜、尖椒等蔬菜,对于经常食用的叶菜类蔬菜,其各部位的含量差别较大,大白菜和油菜为叶>梗,菠菜和小白菜为叶>根>茎,芹菜为叶>茎>根,可食用部位均为叶 PBDEs 含量较高,茎或梗含量较低。

作为日常大量食用的食品,蔬菜中 PBDEs 的污染状况较为严峻。相雷雷等^[35]研究发现有机肥中的土壤有机质可使植株根际微生物群落结构得以改善并增加 PBDEs 降解菌的丰度,促进污染物的降解,从而减少蔬菜对 PBDEs 的积累。因此,改善蔬菜中 PBDEs 的污染状况应当考虑适当施用有机肥加速有机污染的根际降解,减少蔬菜对有机污染物的积累,从而提高食用蔬菜的安全性。

3 PBDEs 的毒性和危害

研究表明,PBDEs 的同系物在人体血液中的半衰期可达 0.3~7.4 年,半衰期的长短影响其在人体内的降解速度^[36],这表明部分 PBDEs 同系物在人体内的存在时间较长,人体组织和器官将受到持久的伤害。PBDEs 的对人体健康产生的危害主要体现在具有甲状腺、神经系统、肝脏和生殖发育毒性。

3.1 甲状腺毒性

甲状腺激素(thyroid hormone, TH)的含量影响机体的许多重要生理功能,包括维持机体正常生长发

育、新陈代谢等,其种类主要包括 T3(3, 30, 5-三碘甲状腺原氨酸)和 T4(3, 30, 5, 50-四碘甲状腺原氨酸),二者共同作用于甲状腺激素调控。PBDEs 的甲状腺毒性机制主要表现在三个方面:a. PBDEs 及其代谢产物与 T3 和 T4 化学结构相似,可争夺与甲状腺激素受体(TR)结合的机会,从而阻碍 TH 的转运和代谢,减小或增强甲状腺激素的生物学效应,造成机体的甲状腺激素分泌失衡,影响其功能^[37]; b. PBDEs 直接作用于甲状腺组织,使甲状腺细胞受损和甲状腺激素的正常合成受阻;c. PBDEs 作用于与甲状腺激素合成的相关酶,改变相关酶的活力,从而影响甲状腺激素的合成^[38]。此外, PBDEs 会通过降低母体内的 T4 水平导致新生儿神经发育迟缓,间接导致发育神经毒性^[39]。PBDEs 通过作用于 TR 受体、甲状腺组织、合成 TH 的相关酶而产生甲状腺毒性的机制如图 2 所示。

3.2 神经系统毒性

PBDEs 具有神经发育和神经行为毒性,其能引起机体神经损伤和神经行为改变,造成认知功能、运动能力和注意力下降。庄娟^[40]利用水迷宫和避暗实验研究 BDE-47 致小鼠学习记忆损伤机制。结果表明, BDE-47 诱导小鼠海马组织 DG 区细胞核 TDP-43 蛋白过度表达,促使海马组织细胞凋亡和神经元丢失,导致小鼠短期记忆能力和空间学习记忆能力均受损。

PBDEs 主要通过影响甲状腺激素、神经系统发育关键蛋白、信号转导通路以及神经递质传递而产生神经系统毒性。其神经毒性机制作用如下:a. PBDEs 阻碍甲状腺激素释放,导致 T4 减少,引起海马体和小脑结构异常,进而影响幼体神经系统的发育。此外,甲状腺功能的下降会导致乙酰胆碱转移酶

的表达减少,使重要神经递质乙酰胆碱的含量降低,影响神经系统的作用^[41]; b. PBDEs 干扰神经系统发育蛋白的表达,大脑皮质的许多蛋白质如 β 肌动蛋白(β -actin)、丝切蛋白(cofilin)是在神经系统的关键发育过程中发挥重要作用的细胞骨架蛋白,这些蛋白表达水平改变后会影响大脑的关键发育;c. PBDEs 可增加脑细胞内花生四烯酸的释放,减少花生四烯酸的含量,增加蛋白激酶的迁移,扰乱生物脑细胞内的信号转导通路,从而影响神经系统功能^[42]; d. PBDEs 减少突触囊泡对多巴胺的摄取,但突触小体对多巴胺的摄取并没有减少。这种不协调的消长关系增加了多巴胺在细胞质中的浓度,导致胞浆内产生氧化损伤^[43-44]。PBDEs 导致神经毒性的机制如图 3 所示。

3.3 肝脏毒性

肝脏是人体重要的代谢器官,其通过各种生化反应对机体中的毒物、药物等非营养物质进行代谢。经代谢产生的废物通常通过两种途径排出:水溶性物质以胆汁或尿液形式排出,脂溶性物质需转化为水溶性物质或经酶系统灭活后排出^[43]。PBDEs 引起动物肝脏毒性的机制之一是导致肝脏的氧化损伤。有研究指出,肝脏灭活脂溶性外源化合物的机制是功能氧化酶 CYPs 与细胞色素 P450 混合后通过单加氧作用使其灭活,溶于水后以尿液形式排出体外,而 PBDEs 能使肝脏中细胞色素 P450 含量显著提高,在降解 PBDEs 的过程因氧化作用使肝脏发生氧化损伤^[38]。

此外,由于 PBDEs 具有脂溶性,部分 PBDEs 可能在肝脏中富集,使肝脏功能受损。王兴华^[45]用 BDE-209 对小鼠染毒,研究发现染毒小鼠血清中的谷丙氨酸转移酶、天门冬氨酸氨基转移酶以及肝脏丙二醛的含量均高于未染毒小鼠。染毒小鼠肝脏出

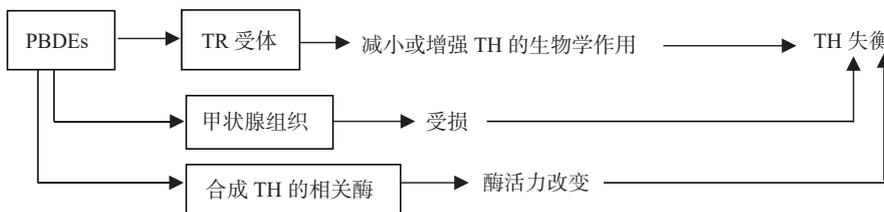


图 2 PBDEs 的甲状腺毒性机制
Fig.2 Thyrotoxic mechanisms of PBDEs

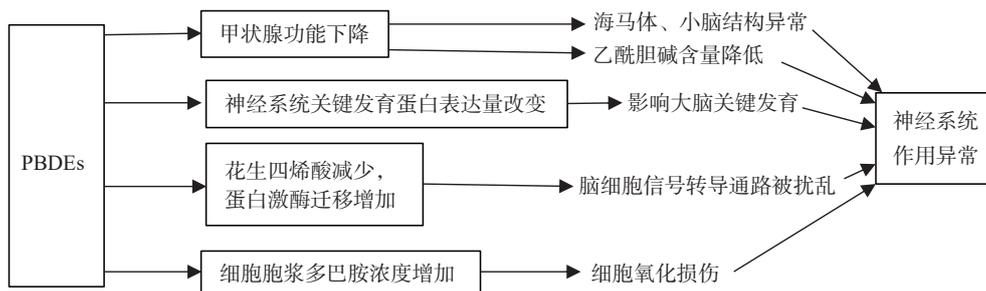


图 3 PBDEs 的神经毒性机制
Fig.3 Neurotoxic mechanisms of PBDEs

现肝细胞浑浊, 部分肝细胞模糊, 空泡化显著以及染色体浓缩聚集等现象。

3.4 生殖发育毒性

PBDEs 的生殖发育毒性主要通过降低雄性个体精子质量和引起生殖系统异常, 延长雌性个体受孕周期和引起细胞凋亡而产生。近年来的流行病学研究发现, 随着 PBDEs 在人体内的暴露水平升高, 男性精子浓度、活力以及睾丸大小呈降低趋势, 女性怀孕时间变长, 早产和流产的风险也会随之增加^[46]。与此同时, PBDEs 具有较强的体内蓄积和母体迁移转化能力, 可通过胎盘和乳汁从母体转移到后代导致后代畸形和发育延迟^[47]。目前, PBDEs 对生殖发育的毒性机制尚不完全清楚, 其导致生殖细胞凋亡、精子数目和活力的改变以及生殖细胞的遗传学改变都可能对生殖发育产生影响。王赢利等^[48]研究秀丽隐杆线虫暴露于 BDE-209 所导致的产卵数降低、寿命缩短和细胞凋亡的现象, 发现 PBDEs 诱导活性氧产生和细胞凋亡可能是导致生殖发育毒性的机制之一。

利用部分 PBDEs 同系物如 BDE-99、BDE-209、BDE-47、BDE-71 对处于发育期、青春期、成年期以及孕期的小鼠分别进行染毒, 产生不同的生殖发育毒性如表 2 所示。

4 食品中 PBDEs 污染的控制措施

4.1 制定 PBDEs 的处理标准

已有研究成果表明, PBDEs 的污染状况在电子垃圾场、污水处理厂等区域更为严重, 其根源在于含 PBDEs 废弃物未得到妥当处理。控制食品中 PBDEs 污染情况, 首先是要制定严格的 PBDEs 处理标准。具体地, 应从以下三个方面着手: a. 企业从生产源头上减少 PBDEs 的添加。即制定 PBDEs 在不同领域中使用的限量标准; b. 制定含 PBDEs 废弃物的处理

标准。电子垃圾应在远离人类居住和密集活动区域进行集中处理, 污水需经标准处理达标后排放; c. 减少外来因素造成 PBDEs 污染增加的可能性。中国作为全球最大的电子垃圾处理地, 应制定相应标准禁止进口电子垃圾, 减少电子垃圾处理过程中所产生的 PBDEs 污染。

4.2 发展新型溴代阻燃剂

PBDEs 因具有优良的阻燃性能, 至今仍被广泛使用于各个领域, 当前只有少数国家明确禁止或限用部分 PBDEs。因此, 未来 PBDEs 在世界范围内仍将以一定增长速度使用相当长一段时间^[49]。近年来, 研究人员逐渐意识到传统溴代阻燃剂如 PBDEs 会对人类健康和生态系统产生一定危害, 开始着手研究和开发新型溴代阻燃剂。值得关注的是, 当前许多新型溴代阻燃剂及其代谢产物的毒理学研究已取得一定进展, 但其对人体健康影响的相关研究数据仍然匮乏。基于现有研究现状, 应考虑进一步建立人体健康危害评估方法和人体代谢模型, 以研究新型溴代阻燃剂对人体暴露水平和健康风险, 精准评估各类新型溴代阻燃剂对人类健康的潜在危害并寻求改进方案, 真正研发出高效、低毒的 PBDEs 替代产品。

4.3 加强 PBDEs 降解方法研究

PBDEs 具有结构稳定、分布广泛和扩散迅速等特点, 需研究出高效的方法对其进行降解。当前主要通过羟基化反应、还原或加氢脱溴、醚键断裂^[52]的机制降解 PBDEs, 常见的降解方式有光降解、植物降解、微生物降解、零价铁降解和 Fenton 降解等, 各降解方法的机理和优、劣势如表 3 所示。不同降解方法有其优缺点, 应视具体需求采用相应的降解方法。

其中, 光降解是 PBDEs 在环境中的重要降解途径。PBDEs 吸收紫外光的光能进行光降解反应, 通

表 2 部分 PBDEs 同系物对于小鼠生殖发育毒性的影响

Table 2 Effects of some PBDEs homolog on reproductive and developmental toxicity of mice

PBDEs同系物	染毒对象	影响结果	参考文献
BDE-99	发育期小鼠	黄体酮受体基因、雌激素受体基因和脑啡肽原基因的表达受抑制	[48]
BDE-209	青春期前后小鼠	睾丸和精子形态和功能发生改变, 畸形精子数量增加	[49]
BDE-47	成年雄性小鼠	精子获能率及获能后精子活力参数均降低	[50]
BDE-71	孕鼠	子鼠体内的睾酮浓度降低, 雌性子鼠乳腺发育受影响	[51]

表 3 PBDEs 的常见降解方法

Table 3 Common degradation methods of PBDEs

方法	机理	优势	劣势	参考文献
光降解	吸收紫外光波, 脱溴或脱HBr生成低溴联苯醚和其他产物	降解条件要求较低, 较易发生	产生毒性更高的低溴代联苯醚和其他毒性物质	[18, 51]
植物降解	经植物代谢转化为无毒或低毒产物并贮存在其组织	生物修复受污染水体和土壤效果佳	蓄积有毒转化代谢产物的植物会被误食而产生危害	[53-56]
微生物降解	微生物分泌还原酶和脱卤酶将高溴联苯醚脱溴还原为低溴联苯醚	成本低; 可循环使用; 效果明显	降解周期长; 有的转化产物具有高毒性	[55, 58]
零价铁降解	铁将污染物还原; 转移电子, 逐步加氢脱溴	不需要消耗光、电等能源, 节约成本; 还原脱卤效率高	零价铁的合成和保存条件苛刻; 处理效果会随反应进行而降低	[56, 59]
Fenton降解	Fe ²⁺ 与H ₂ O ₂ 生成的羟基自由基(·OH)具有强氧化性, 逐步脱溴	设备简单; 操作方便; 高效	处理费用高, 较难工业化; H ₂ O ₂ 的运输和贮存有安全隐患	[52, 57]

过脱溴产生低溴联苯醚以及分子内环化后脱去HBr,生成溴代二恶英类物质^[53]。植物降解主要依靠植物代谢将PBDEs转化为无毒或低毒产物,尤其水生生物能较好地吸收固定沉积物中的PBDEs,并通过还原作用将其降解。研究发现,许多植物如苜蓿、玉米、萝卜、西葫芦、黑麦草、南瓜等都能够有效降解环境中的PBDEs^[54],因此可用于修复受PBDEs污染的水体或土壤。微生物降解包括好氧降解、厌氧降解以及二者联合降解,好氧微生物的降解速率一般快于厌氧微生物^[55],好氧微生物和厌氧微生物在某些情况下可以互补,达到联合降解的效果。零价铁降解^[56]和Fenton降解^[57]则分别通过还原和加氢脱溴、羟基化反应得以实现。

根据研究现状,当前各种降解技术大多会产生毒性更强的低溴代同系物和其他毒性物质,未能达到完全降解的效果。因此,加强安全高效的降解方法研究,联合不同降解技术,开发出低成本且降解效果好、不产生二次污染的降解方法对环境整治和人体健康有着显著意义。

4.4 完善检测分析方法

食品基质组成复杂,通常含有高糖、高脂肪、高水分、高淀粉等,动植物食品之间存在的差异情况又使得物质提取和检测分析受到干扰,检测方法难以统一。因此,建立一种通用的检测标准仍存在一定技术障碍。目前,我国有关部门尚未发布食品基质中PBDEs检测的国家标准^[60]。国内外研究报道检测分析食品样品的方法中,应用最广泛的PBDEs分析检测方法有固相萃取净化-气相色谱法、酸性硅胶柱净化-气相色谱法^[61]和气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)^[29]等。不同成分的食品使用的检测方法不尽相同,未来还需研制出更多高效、快速、精准以及可重复和低成本的分析方法。

5 总结与展望

食品中PBDEs的主要来源为大气、土壤和水体,PBDEs通过这些环境介质的转化作用进入饮用水、肉类、蛋类、水产品 and 蔬菜类等食品中,经食物链进入人体后产生甲状腺、神经系统、肝脏、生殖发育等方面的毒性。因此,需要从控制源头、发展替代阻燃剂、研究降解和检测方法等多方面寻求PBDEs的控制措施。根据对已有研究成果的梳理分析,对未来PBDEs的研究提出建议如下:

PBDEs常被作为同一物质来描述特性和毒性机制,故需要分别分析和总结常见的PBDEs同系物的特性和毒性机制以更好地对PBDEs进行深层次研究;目前对PBDEs的毒性作用研究多在表现现象,未来应进一步借助计算机和分子生物学方法,将构效关系与毒性通路分析相结合,从基因层面深入研究PBDEs的毒性作用机制以减少PBDEs的污染;生物体中的PBDEs并不是单独存在的,但单一化合物却是许多研究的重点,多种化合物协同作用的复杂毒性

以及PBDEs对生物体和人体低剂量长周期慢性毒性的问题需要进一步探索和补充;注重开发PBDEs在各种环境介质和人体内新的监测技术,探究PBDEs的各种迁移转化机制,加强不同营养级生物的暴露水平和富集程度研究,达到对PBDEs的有效控制,同时为有关部门监管PBDEs污染提供依据。

参考文献

- [1] 牛勤耘, 龚艳, 闻胜, 等. 多溴联苯醚在我国主要食物中的污染状况[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(6): 1095-1100. [NIU Q Y, GONG Y, WEN S, et al. Pollution situation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Chinese major food[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2011, 50(6): 1095-1100.]
- [2] 周燕, 吕少敏, 肖建鹏, 等. 电子垃圾拆解区多溴联苯醚暴露对人体的影响[J]. 法医学杂志, 2020, 36(4): 453-460. [ZHOU Y, LÜ S M, XIAO J P, et al. Effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) exposure on human body in e-waste dismantling region[J]. Journal of Forensic Medicine, 2020, 36(4): 453-460.]
- [3] 桑焕新, 王钰, 寇晓宇, 等. 多溴联苯醚及其衍生物的生态毒理效应研究进展[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2018, 41(3): 58-63. [SANG H X, WANG Y, KOU X Y, et al. Research progress on ecotoxicological effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their derivatives[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2018, 41(3): 58-63.]
- [4] 翟金霞, 童世庐. 多溴联苯醚的健康效应研究进展[J]. 中华预防医学杂志, 2016, 50(6): 559-562. [ZHAI J X, TONG S L. Research progress of health effect of polybrominated diphenyl ethers[J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2016, 50(6): 559-562.]
- [5] 李文龙. 亚洲五国土壤和大气中溴代阻燃剂的时空分布和健康风险[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016. [LI W L. Spatial-temporal variations and human health risks of brominated flame retardants in soils and air of five Asian countries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.]
- [6] KIM J, KANG JH, PARK H, et al. Assessment of polybrominated (PBDEs) in serum from the Korean general population[J]. Environ Pollut, 2012, 164: 46-52.
- [7] 彭平安, 盛国英, 傅家谟. 电子垃圾的污染问题[J]. 化学进展, 2009, 21(Z1): 550-557. [PENG P A, SHENG G Y, FU J M. The pollution by electronic and electric wastes[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(Z1): 550-557.]
- [8] 薛南冬, 陈宣宇, 杨兵, 等. 应用环境多介质逸度模型研究废旧电器拆解区多溴联苯醚的迁移及归趋[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4326-4332. [XUE N D, CHEN X Y, YANG B, et al. Transfer and fate of polybrominated diphenyl ethers in an electrical equipment dismantling area using a multimedia fugacity model[J]. Environmental Science, 2016, 37(11): 4326-4332.]
- [9] NI H, LU S, MO T, et al. Brominated flame retardant emissions from the open burning of five plastic wastes and implications for environmental exposure in China[J]. Environmental Pollution, 2016, 214: 70-76.
- [10] CRISTALE J, BELE T G A, LACORTE S, et al. Occurrence of flame retardants in landfills: A case study in Brazil[J]. Environmental Research, 2018, 168: 420-427.

- [11] 董梦洁,李兴红.我国典型电子垃圾循环地区人体血清中多溴联苯醚浓度与特征的时间变化趋势[J].*环境化学*,2020,39(6):1504-1512. [DONG M J, LI X H. Temporal changes in the profiles and concentrations of polybrominated diphenyl ethers in human serum collected from a typical e-waste recycling area of China[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(6): 1504-1512.]
- [12] 柳晨.台州电子垃圾拆解地环境介质中 POPs 传输及迁移规律的初步研究[D].北京:中央民族大学,2020. [LIU C. A preliminary study on POPs transport and migration in environmental media of Taizhou electronic waste disposal site[D]. Beijing: Minzu University of China, 2020.]
- [13] WIT C A, BJORKLUND J A, THURESSON K. Tri-decabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in indoor air and dust from Stockholm microenvironments 2: Indoor sources and human exposure[J]. *Environment International*, 2012, 39(1): 141-147.
- [14] 林海涛,李琦路,张干,等.中国 8 个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平[J].*环境科学*,2016(1):6. [LIN H T, LI Q L, ZHANG G, et al. Atmospheric polybrominated diphenyl ethers in eight cities of China: Pollution characteristics and human exposure[J]. *Environmental Science*, 2016(1): 6.]
- [15] 曾光明,刘敏茹,陈耀宁,等.土壤中多溴联苯醚研究进展[J].*土壤学报*,2014,51(5):934-943. [ZENG G M, LIU M R, CHEN Y N, et al. Advancement in research on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(5): 934-943.]
- [16] 郝迪,亦如瀚,吴保,等.贵屿地区不同类型农业土壤多溴联苯醚的污染特征和暴露评估[J].*农业环境科学学报*,2015,34(5):882-890. [HAO D, YI R H, WU Y, et al. Pollution characteristics and exposure risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in different types of agricultural soils in Guiyu area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5): 882-890.]
- [17] 吴玉丽,肖羽堂,王冠平,等.多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚 A 在环境中污染现状的研究进展[J].*环境化学*,2021,40(2):384-403. [WU Y L, XIAO Y T, WANG G P, et al. Research progress on status of environmental pollutions of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecane, and tetrabromobisphenol A: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(2): 384-403.]
- [18] 伍银爱,孙贝丽.多溴联苯醚在环境介质中的迁移及降解研究[J].*广东化工*,2017,44(14):149-150,148. [WU Y A, SUN B L. The research on transfer and degradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environment[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(14): 149-150,148.]
- [19] 郭楠楠,孟顺龙,陈家长.多溴联苯醚在环境中的残留及毒理学效应研究进展[J].*中国农学通报*,2019,35(25):159-164. [GUO N N, MENG S L, CHEN J C. Polybrominated diphenyl ethers: Residual in the environment and research progress on toxicological effects[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2019, 35(25): 159-164.]
- [20] TRINH M M, TSAI C L, CHANG M B. Characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various aqueous samples in Taiwan[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 388-395.
- [21] 鲍彦,尹帅星,张磊,等.中国居民多溴联苯醚的膳食暴露水平和风险评估[J].*环境化学*,2016,35(6):1172-1179. [BAO Y, YIN S X, ZHANG L, et al. Dietary intake and risk assessment for polybrominated diphenyl ethers in China[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6): 1172-1179.]
- [22] 吴仲夏,朱冰清,高占.太湖典型饮用水源地多溴联苯醚污染情况分析[J].*科技创新导报*,2018,15(6):141-142,150. [WU Z X, ZHU B Q, GAO Z. Pollution of polybrominated diphenyl ethers in typical drinking water source of Taihu Lake[J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2018, 15(6): 141-142, 150.]
- [23] 蒋友胜,刘源,张建清,等.深圳市市售动物性食品多溴联苯醚污染水平和居民膳食暴露研究[J].*中国卫生检验杂志*,2019,29(15):1805-1808. [JIANG Y S, LIU Y, ZHANG J Q, et al. Polybrominated diphenyl ethers contamination level in food of animal origin and dietary exposure of residents in Shenzhen[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2019, 29(15): 1805-1808.]
- [24] 朱冰清,史薇,胡冠九.中国海洋环境中卤代阻燃剂的污染现状与研究进展[J].*环境化学*,2017,36(11):2408-2423. [ZHU B Q, SHI W, HU G J. The pollution status and research progress on halogenated flame retardants in China marine environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(11): 2408-2423.]
- [25] 王景鑫.多溴联苯醚在饲料中的分布特征及鸡体内的生物富集转化[D].广州:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所),2017. [WANG J X. The distribution characteristics of polybrominated diphenyl ethers in feed and biological accumulation and transformation in chicken[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2017.]
- [26] 唐仁勇,黄仁茂,刘泽辉,等.日粮中十溴联苯醚含量对肉鸡血液指标、屠体性状和肉品质的影响[J].*中国家禽*,2020,42(6):72-77. [TANG R Y, HUANG R M, LIU Z H, et al. Effects of dietary supplementation of decabrominated diphenyl ether content on blood parameters, carcass traits and meat quality in broilers[J]. *China Poultry*, 2020, 42(6): 72-77.]
- [27] 刘斌,张立实,张建清,等.深圳市市售鱼类和禽蛋类食品中多溴联苯醚污染状况分析[J].*中华预防医学杂志*,2011,45(12):1068-1072. [LIU B, ZHANG L S, ZHANG J Q, et al. Investigation on levels of polybrominated diphenyl ethers in retail fish and egg products in Shenzhen[J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine*, 2011, 45(12): 1068-1072.]
- [28] 李敏洁,张鹏,金芬,等.北京地区鸡蛋中多溴联苯醚及甲氧基衍生物污染特征及其膳食风险评估[J].*食品科学*,2016,37(15):227-231. [LI M J, ZHANG P, JIN F, et al. Pollution level and dietary risk assessment of polybrominated diphenyl ethers and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in egg samples in Beijing[J]. *Food Science*, 2016, 37(15): 227-231.]
- [29] 马仕豪.禽蛋中多溴联苯醚检测技术与暴露评估[D].上海:上海海洋大学,2020. [MA S H. Study on detection technology and exposure assessment of PBDEs in poultry eggs[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020.]
- [30] 王俊霞,王春艳,刘莉莉,等.多溴联苯醚在市场鲫鱼体内分布和食鱼暴露量[J].*环境科学*,2014,35(8):3175-3182. [WANG

- J X, WANG C Y, LIU L L, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in wild crucian carp and exposure estimation of dietary intake[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(8): 3175–3182.]
- [31] 詹蔚, 陈来国, 范瑞芳, 等. 东江野生鱼中多溴联苯醚的污染特征[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(7): 1309–1314. [ZHAN W, CHEN L G, FAN R F, et al. Polluted characteristic of polybrominated diphenyl ethers in wild fish muscle from Dongjiang river[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(7): 1309–1314.]
- [32] 李玉芳, 宋淑玲. 中国主要沿海地区鱼/贝类中PBDEs暴露水平现状、特征和发展趋势[J]. *环境化学*, 2020, 39(1): 138–147. [LI Y F, SONG S L. Current status, characteristics and development trend of PBDEs levels in fish/shellfish from major coastal areas of China[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(1): 138–147.]
- [33] 郜文. 多溴联苯醚和甲氧基多溴联苯醚在近岸海洋环境中的污染特征及在鱼体内的富集研究[D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2021. [GAO W. Pollution characteristics of polybrominated diphenyl ethers and methoxypolybrominated diphenyl ethers in coastal marine environment and their bioaccumulation in fish[D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2021.]
- [34] 李科, 王浚卿, 蒙丽娜, 等. 北京地区市售蔬菜中多溴联苯醚的污染状况[J]. *环境与健康杂志*, 2015, 32(6): 528–531. [LI K, WANG J Q, MENG L N, et al. Investigation of polybrominated diphenyl ethers pollution in vegetables saled in Beijing[J]. *Journal of Environment and Health*, 2015, 32(6): 528–531.]
- [35] 相雷雷, 王宇, 王芳. 有机肥阻控蔬菜吸收多溴联苯醚的过程与机制[C]//中国土壤学会土壤环境专业委员会第二十次会议暨农田土壤污染与修复研讨会摘要集. 合肥: 中国土壤学会土壤环境专业委员会, 2018: 160. [XIANG L L, WANG Y, WANG F. Process and mechanism of organic fertilizer blocking polybrominated diphenyl ethers uptake by vegetables[C]//Abstract set of the 20th meeting of Soil Environment Committee of Chinese Soil Society and workshop on farmland soil pollution and remediation. Hefei: Soil Environment Professional Committee of Chinese Soil Society, 2018: 160.]
- [36] KIM J, KANG J, CHOI S, et al. Levels of polybrominated diphenyl ethers in the Korean metropolitan population are declining: A trend from 2001 to 2013[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2018, 37(9): 2323–2330.
- [37] 李晋, 王爱国. 多溴联苯醚的神经毒性作用机制研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2009, 26(10): 937–939. [LI J, WANG A G. Research progress on mechanism of neurotoxic effects induced by polybrominated diphenyl ethers[J]. *Journal of Environment and Health*, 2009, 26(10): 937–939.]
- [38] 王磊, 李晓晓, 陶秀成, 等. 多溴联苯醚分布特征及环境风险研究进展[J]. *生态毒理学学报*, 2019, 14(4): 31–42. [WANG L, LI X X, TAO X C, et al. Research progress in distribution characteristics and environmental risk of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(4): 31–42.]
- [39] 巫川. 环境中典型多溴联苯醚生物神经毒性评价及机理分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017. [WU C. Biological neurotoxicity evaluation and mechanism analysis of typical polybrominated diphenyl ethers in environment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.]
- [40] 庄娟. 四溴联苯醚致小鼠学习记忆损伤的分子机制研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018. [ZHUANG J. The molecular mechanism underlying the learning and memory deficits in 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether-treated mice[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.]
- [41] CHEN L, YU K, HUANG C, et al. Prenatal transfer of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) results in developmental neurotoxicity in zebrafish larvae[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17): 9727–9734.
- [42] KODAVANTI P S, WARD T R. Differential effects of commercial polybrominated diphenyl ether and polychlorinated biphenyl mixtures on intracellular signaling in rat brain *in vitro*[J]. *Toxicological Sciences*, 2005, 85: 952–962.
- [43] GEE J R, MOSER V C. Acute postnatal exposure to brominated diphenylether 47 delays neuromotor ontogeny and alters motor activity in mice[J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 2008, 30: 79–87.
- [44] 徐奔拓, 吴明红, 徐刚. 生物体中多溴联苯醚(PBDEs)的分布及毒性效应[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2017, 23(2): 235–243. [XU B T, WU M H, XU G. Distribution and toxic effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in organism[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2017, 23(2): 235–243.]
- [45] 王兴华. 十溴联苯醚对小鼠肝脏组织的氧化应激水平及细胞色素C表达水平影响的研究[D]. 合肥: 安徽医科大学, 2012. [WANG X H. Study on the effects of decabromodiphenyl ether on oxidative stress and the expression of cytochrome C in mice liver[D]. Hefei: Anhui Medical University, 2012.]
- [46] GAO Y, CHEN L, WANG C, et al. Exposure to polybrominated diphenyl ethers and female reproductive function: A study in the production area of Shandong, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 572: 9–15.
- [47] 奚晶, 尤馨悦, 曹易懿, 等. 持久性环境污染物多溴联苯醚的生殖发育毒性[J]. *伤害医学(电子版)*, 2016, 5(3): 44–48. [XI J, YOU X Y, CAO Y Y, et al. Reproductive and developmental toxicity of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Injury Medicine (Electronic Edition)*, 2016, 5(3): 44–48.]
- [48] 王赢利, 陈建松, 阳宇翔, 等. 十溴联苯醚对秀丽隐杆线虫毒性研究[J]. *土壤学报*, 2015, 52(5): 1116–1123. [WANG Y L, CHEN J S, YANG Y X, et al. Toxicity of deca-brominated diphenyl ether to *Caenorhabditis elegans*[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(5): 1116–1123.]
- [49] 刘早玲, 张建清. 多溴联苯醚对甲状腺激素干扰毒性的研究进展[J]. *环境与职业医学*, 2010, 27(2): 107–112. [LIU Z L, ZHANG J Q. Research in toxicity of polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormone disruption[J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2010, 27(2): 107–112.]
- [50] 周义军. 多溴联苯醚的生殖发育毒性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014. [ZHOU Y J. Developmental toxicity of polybrominated diphenyl ethers on reproductive system[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.]
- [51] WANG Y, SHI J, LI L, et al. Adverse effects of 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether on semen quality and spermatogenesis in

- male mice[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2013, 90(1): 51–54.
- [52] 孔静静, 赵文杰, 周全法. 多溴联苯醚的污染现状及降解技术研究进展[J]. *再生资源与循环经济*, 2020, 13(11): 25–30, 38. [KONG J J, ZHAO W J, ZHOU Q F. Pollution status of polybrominated diphenyl ethers and research progress of degradation technology[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 2020, 13(11): 25–30, 38.]
- [53] 刘芑岩, 路佳良, 孙佳惠, 等. 多溴联苯醚(PBDEs)光降解研究现状[J]. *环境化学*, 2015(2): 270–278. [LIU F Y, LU J L, SUN J H, et al. Research status of photodegradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)[J]. *Environmental Chemistry*, 2015(2): 270–278.]
- [54] WANG Y, LUO C, LI J, et al. Influence of plants on the distribution and composition of PBDEs in soils of an e-waste dismantling area: Evidence of the effect of the rhizosphere and selective bioaccumulation[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186: 104–109.
- [55] 唐少宇. 多溴联苯醚的微生物降解机制及产物毒性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018. [TANG S Y. Microbial degradation mechanisms of polybrominated diphenyl ethers and toxicity of its metabolites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.]
- [56] 吕源财. 纳米零价铁钯/微生物联合体系降解 2, 2', 4, 4'-四溴联苯醚的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016. [LÜ Y C. Study on the degradation of 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether by a nZVI/Pd-microbe combined system[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.]
- [57] 刘凤喜, 李志东, 李娜, 等. Fenton 及电-Fenton 处理难降解有机废水技术[J]. *中国环保产业*, 2008(2): 48–52. [LIU F X, LI Z D, LI N, et al. Technology on treatment of hard degradation organic wastewater by using Fenton and e-Fenton progress[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2008(2): 48–52.]
- [58] LÜ Y, LI L, CHEN Y, et al. Effects of glucose and biphenyl on aerobic cometabolism of polybrominated diphenyl ethers by *Pseudomonas putida*: Kinetics and degradation mechanism[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 108: 76–84.
- [59] 明磊强, 何义亮, 章敏, 等. 零价铁降解多溴联苯醚影响条件的研究[J]. *净水技术*, 2010, 29(2): 49–52. [MING L Q, HE Y L, ZHANG M, et al. Studies on effect conditions for removal of polybrominated diphenyl ethers by zero-valent iron[J]. *Water Purification Technology*, 2010, 29(2): 49–52.]
- [60] 占永超, 徐敦明, 袁文莹, 等. 食品中多溴二苯醚类化合物检测技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(15): 5906–5914. [ZHAN Y C, XU D M, YUAN W X, et al. Advances in the detection technology of polybrominated diphenyl ethers in food[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(15): 5906–5914.]
- [61] 马仕豪, 饶钦雄, 张其才, 等. 酸性硅胶柱净化-气相色谱法测定禽肉中 8 种多溴联苯醚污染物含量[J]. *江西农业大学学报*, 2020, 42(5): 1050–1057. [MA S H, RAO Q X, ZHANG Q C, et al. Determination of eight polybrominated diphenyl ethers in poultry meat by acid silica gel column purification and gas chromatography[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2020, 42(5): 1050–1057.]