

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20121011001

田胜艳, 祝凌燕, 梁贤伟, 等. 中华圆田螺对沉积物中十溴联苯醚工业品 DE-83 的生物积累与转化[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(5): 748-756

Tian S Y, Zhu L Y, Liang X W, et al. Bioaccumulation and biotransformation of sediment-associated DE-83 in *Cipangopaludina cahayensis*, Gastropoda [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(5): 748-756 (in Chinese)

中华圆田螺对沉积物中十溴联苯醚工业品 DE-83 的生物积累与转化

田胜艳^{1,2}, 祝凌燕^{2,*}, 梁贤伟², 李军团², 曹晓波²

1. 天津科技大学海洋科学与工程学院 天津市海洋资源与化学重点实验室 天津 300457

2. 南开大学环境科学与工程学院 教育部环境污染过程与基准重点实验室 天津城市生态环境修复与污染防治重点实验室 天津 300071

摘要: 为研究沉积物中十溴联苯醚(BDE-209)的生物有效性 将淡水生态系统中常见的底栖动物中华圆田螺(*Cipangopaludina cahayensis*)暴露于商品 DE-83(主要包含 92% 的 BDE-209、6% 的 BDE-206、1.5% 的 BDE-207 和 0.5% 的 BDE-208)染毒的沉积物 进行 60 d 养殖实验。根据暴露期间中华圆田螺体内 PBDEs 含量与同系物组成的变化 探讨了田螺对 DE-83 的富集动力学、积累常数以及可能发生的生物转化。实验结果显示 DE-83 主要同系物均能够被中华圆田螺积累 但是生物有效性非常低 BDE-209、BDE-207 和 BDE-206 的吸收速率常数(k_s)为 0.029 ~ 0.042 d⁻¹, BDE-207 > BDE-206 > BDE-209。依据动力学参数推算的生物-沉积物积累因子(BSAF)非常低 分别为 0.05(BDE-209)和 0.02(BDE-206 和 BDE-207)。暴露 20 d 后 中华圆田螺体内有低溴代同系物检出 其含量随暴露时间延长而增加 说明 BDE-209 在中华圆田螺体内发生了生物转化。

关键词: 多溴联苯醚; 中华圆田螺; 生物积累; 生物转化

文章编号: 1673-5897(2013)5-748-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Bioaccumulation and Biotransformation of Sediment-Associated DE-83 in *Cipangopaludina cahayensis*, Gastropoda

Tian Shengyan^{1,2}, Zhu Lingyan^{2,*}, Liang Xianwei², Li Juntuan², Cao Xiaobo²

1. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

2. Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, Tianjin Key Laboratory of Urban Ecology Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China

Received 11 October 2012 **accepted** 22 November 2012

Abstract: *Cipangopaludina cahayensis* was exposed to a commercial product of BDEs (DE-83) in sediments for 60 days to investigate the bioaccumulation and biotransformation of nona- and deca-BDEs. The major congeners in DE-83 were 92% of BDE-209, 6% of BDE-206, 1.5% of BDE-207 and 0.5% of BDE-208. The results showed that all the

收稿日期: 2012-10-11 录用日期: 2012-11-22

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究计划项目(13JCYBJC20400); 中国博士后第 52 批科学基金项目(2012M520578); 国家自然科学基金(20877044)

作者简介: 田胜艳(1974-), 女, 博士, 研究方向为持久性有机污染物的生物有效性, E-mail: tiansy@tust.edu.cn;

* 通讯作者(Corresponding author) E-mail: zhuly@nankai.edu.cn

major congeners were bioaccumulated in *C. cahayensis*. The uptake coefficients (k_s) of nona- and deca-BDE congeners in *C. cahayensis* ranged from 0.029 to 0.042 d^{-1} , and the value of BDE-207 was slightly higher than those of BDE-206 and BDE-209. Nona- and deca-BDE congeners displayed low bioavailability with biota sediment accumulation factor (BSAF) of 0.02 for BDE-206 and BDE-207 and 0.05 for BDE-209, respectively. Lower brominated BDEs were detected in the tissue of *C. cahayensis* and their concentrations increased with the exposure duration, which could result from the biotransformation of high brominated BDEs.

Keywords: PBDEs; *Cipangopaludina cahayensis*; bioaccumulation; biotransformation

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)作为一种高效且价格相对低廉的溴代阻燃剂,广泛应用于工业和家居等商业产品中,以提高产品的防火性能。PBDEs属添加型阻燃剂,由于没有化学键束缚,很容易从产品中释放进入环境。这类化合物水溶性低,亲脂性强($\log K_{ow}$ 为4~10),化学结构稳定,难以分解,是一类新型持久性有机污染物^[1]。目前,PBDEs污染已经遍布全球范围,广泛存在于自然环境(大气、水体、沉积物、土壤)、水生生物、陆生动植物以及人体中,即使在远离人类活动干扰的极地生态系统及深海生态系统的动物体内也发现了PBDEs的存在^[2-3]。PBDEs不仅具有环境持久性,还具有一定的生物毒性,如神经系统毒性、发育毒性、影响甲状腺激素水平、肝脏和肾脏发育畸形等^[4-9]。鉴于此,欧盟已禁止生产和使用五溴联苯醚(penta-BDE)和八溴联苯醚(octa-BDE)工业品。北美最主要的PBDEs生产商大湖化工集团(Great Lakes Inc.)也于2004年12月自愿停止penta-BDE的生产。2009年5月9日,含4~7个溴原子的PBDEs被列入了新增持久性有机污染物的名单(www.chm.pops.int)。

随着商业 penta-BDE 和 octa-BDE 产品的禁用,十溴联苯醚(deca-BDE)工业品成为市场上仍在生产和使用的主要 PBDEs,该产品中 98% 以上为十溴联苯醚 BDE-209。Mai 等^[10]对我国珠江三角洲以及南海北部表层沉积物中 PBDEs 的研究结果表明,沉积物中 PBDEs 同系物组成以 BDE-209 为主, Σ PBDEs 浓度(不包括 BDE-209)为 0.04 ~ 94.72 $ng \cdot g^{-1} dw$, BDE-209 的浓度则为 0.41 ~ 7 341 $ng \cdot g^{-1} dw$,几乎是目前世界上所发现的 BDE-209 的最高污染水平。虽然 BDE-209 疏水性强($\log K_{ow} = 9.8$),分子体积大,难以从沉积物中解吸释放,并难以跨膜输送进入细胞组织;然而,越来越多的研究发现 BDE-209 在水生生物体中具有一定的累积性,如在我国珠江口水域不同种类的鱼体内都检测到了 BDE-209^[11];在韩国近岸海域的双壳类动物体内,BDE-209 含量远远

高于其他同系物含量^[12];在香港水域贻贝体内检出了高溴代 PBDEs 同系物(BDE-183、BDE-197、BDE-207、BDE-209)^[13];在渤海湾某些无脊椎动物和鱼体内,BDE-209 的浓度分别达 378 和 135 $ng \cdot g^{-1}$ (以单位脂肪质量计)^[14]。所有这些迹象表明,沉积物中 BDE-209 的生物可利用性远远大于以往的估计。

BDE-209 能否转化为低溴代同系物也是科学家们十分关注的问题。在珠江三角洲地区的沉积物中发现了较高比例的八溴和九溴取代 PBDEs,说明沉积物中 BDE-209 有可能降解^[10]。研究已证明在鱼及人体内,BDE-209 可以通过脱溴转化为九溴联苯醚,然后进一步转化为六溴同系物^[15-18]。沙蚕对沉积物中 DE-83 的生物富集实验也表明,部分 BDE-209 可能转化为 BDE-207 和 BDE-208^[19]。

中华圆田螺(*Cipangopaludina cahayensis*)是淡水湖泊、溪流中常见的一种底栖腹足类软体动物,以沉积物中的微生物和腐殖质以及水中浮游植物、幼嫩水生植物、青苔等为食,在淡水生态系统的食物链中属低营养级别^[20]。田螺可直接暴露于沉积物中的污染物,污染物在其体内的富集与转化行为又会通过食物链影响高营养级生物^[21]。本研究以中华圆田螺为受试生物,在经十溴联苯醚工业产品 DE-83 染毒的沉积物中进行暴露实验,探究 BDE-209 和九溴联苯醚(nona-BDEs)在中华圆田螺体内的积累行为及可能发生的生物转化,为正确评价水生生态系统中 PBDEs 的生态风险提供理论依据。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 标样与试剂

PBDEs 混合标样 CSM (IUPAC Nos. 28、47、100、99、154、153、183 和 209)、BDE-206、BDE-207、BDE-208、回收率指示物 BDE-77 以及内标物 BDE-118 购自美国 AccuStandard 公司(New Haven, CT, USA)。十溴联苯醚工业产品 DE-83 购自美国 Great Lakes 化学品公司(West Lafayette, IN, USA)。

分析用有机试剂(正己烷、丙酮、二氯甲烷)均为

农残级,购自天津康科德科技有限公司;浓硫酸(99.9%)为天津市化学试剂五厂生产;无水硫酸钠和层析氧化铝(200~300目)为天津科密欧化学试剂有限公司产品,使用前均于400℃焙烧6h,密封保存于干燥器内;玻璃纤维为成都市科龙化工试剂厂生产,使用前用正己烷/丙酮(体积比为1:1)超声洗涤30min,溶剂挥发后,110℃烘干,密封保存于干燥器内。

1.2 受试生物

实验用中华圆田螺购自天津市南开区农贸市场,体内未有 nona-BDEs 和 BDE-209 检出。用脱氯自来水在实验室内驯养,喂食市售观赏鲫鱼饲料(无 DE-83 同系物检出),充氧泵曝气。驯养2周后,挑选大小均一的个体,置于曝气自来水中清肠24h。实验个体平均壳高(1.5±0.3)cm。驯养期间中华圆田螺的死亡率不超过2%。

1.3 沉积物染毒

实验用沉积物取自天津七里海湿地,为表层沉积物(0~10cm)。七里海湿地是国家级生态保护区,周边没有工业生产,也没有污染输入,因此沉积物中 PBDEs 背景值极低。由于采集于枯水季,沉积物含水量很低(约10%)。沉积物晾干后粉碎,过2mm筛,除去树枝、草茎及大石块,于棕色玻璃试剂瓶保存。沉积物的基本理化性质为:pH 8.0,总有机碳含量(TOC)1.29%。

实验采用湿法染毒。为了减少丙酮的用量,先用丙酮将一定量的 DE-83 粉末溶解,将该溶液与小部分干沉积物混合均匀,待丙酮挥发后,将含高浓度 DE-83 的沉积物加入未染毒的湿沉积物中(含水率约70%),电动搅拌器避光搅拌3周,使得 DE-83 均匀分布于沉积物中;然后4℃静置,避光平衡2周。

沉积物平衡后取样分析,取3个平行样平均值, BDE-209、BDE-208、BDE-207 和 BDE-206 的浓度分别为(2 086 ± 37)、(16 ± 9)、(34 ± 13) 和 (116 ± 78) ng·g⁻¹ dw。

1.4 富集实验

富集实验在玻璃缸(50cm长×30cm宽×25cm高)中进行,设3个平行实验组和1个对照组。实验组缸底铺约3cm厚的 DE-83 染毒沉积物,再加入除氯曝气自来水;对照组缸底铺未染毒沉积物,加入除氯曝气自来水。沉积物/水体系静置平衡2d。将挑选出清肠后的中华圆田螺分别放入实验组和对照组缸内,每缸各放150只。养殖条件与驯养条件大致相

同。因实验周期较长(60d),富集实验期间每隔2d喂食少量市售观赏鲫鱼饲料(无 DE-83 同系物检出),以避免食物匮乏引起中华圆田螺非正常生理反应。

放入中华圆田螺的时间记为第0天。富集实验开始后,在第1、2、4、6、8、10、14、20、30、40和60天,各组分别取出10只中华圆田螺,放入自来水中清肠24h,将软组织从壳中取出,用蒸馏水冲洗干净,吸水纸吸干水分后称湿重,20℃冷冻保存。

1.5 PBDEs 测定预处理

中华圆田螺与沉积物样品冷冻干燥后,研磨,称重。田螺样品称重后加入少量净化后的无水}继续研磨,至无水 Na₂SO₄呈粉末状,用定量滤纸包裹,加入一定量(5ng)的回收率指示物 BDE-77,200mL 正己烷/丙酮(体积比为1:1)混合萃取剂,索氏萃取24h。

萃取液旋转蒸发,并将溶剂转换为正己烷,浓缩至2mL,取出0.2mL测定脂肪含量,剩余萃取液转移到洁净的离心管内,加入8mL浓硫酸,漩涡振荡使之充分混合,静置5min后,3000r·min⁻¹离心10min,上清液(正己烷相)转移至洁净试管内,向离心管中的残余液体加入2mL正己烷,充分振荡后静置、离心,再将上层正己烷转移至洁净试管内,如此重复2次。合并上述有机相,氮吹浓缩至1mL,然后过氧化铝层析柱(内径0.6cm,层析柱从下至上依次填入少许玻璃纤维、0.5cm无水硫酸钠、10g层析氧化铝、1.0cm无水硫酸钠)净化。分别用8mL正己烷淋洗和8mL二氯甲烷/正己烷(体积比为2:3)混合液洗脱;收集二氯甲烷/正己烷混合淋洗液,将其氮吹定容至100μL。GC-MS分析前加入一定量内标物 BDE-118(5ng)。

沉积物的萃取和净化方法与生物体处理相同,但是在包裹样品的滤纸包内加入0.5g铜粉除硫。

1.6 仪器分析

样品分析用 Agilent 7890A 气相色谱与 Agilent 5975C 质谱联用仪进行。

色谱条件:DB-5 MS 毛细管柱(15m×250μm i.d.;0.25μm膜厚;J & W Scientific),升温程序为:100℃保持1min,30℃·min⁻¹升至280℃,5℃·min⁻¹升至310℃,保留2min,溶剂切除时间为4.5min;载气为 He,恒流,柱流量为1mL·min⁻¹,无分流自动进样,进样量为1μL;进样口温度:285℃。

质谱条件:负化学离子源(negative chemical ionization, NCI);甲烷为反应气;离子源温度为250℃,传输线温度为280℃;选择性离子扫描检测(selected

ion monitoring, SIM); 四(tetra)-和九(nona)-BDEs 的扫描离子 m/z 为 79 和 81 ,BDE-209 的扫描离子 m/z 为 79、81、486.7 和 488.7。

1.7 质量保证与控制

为了最大限度的降低污染,实验所用玻璃器皿均先用洗衣粉水溶液浸泡超声清洗,再用去离子水冲洗,105 °C 烘干后使用。解剖刀、镊子、药勺以及氮吹仪的针头,清洗洁净后用浸泡丙酮的纱布擦洗后使用。

每批(7 个)样品中加 1 个方法空白,以控制实验流程中是否有人为或环境因素带来的污染。方法空白是与包装样品相同的定量滤纸,加入与样品相同的无水硫酸钠和回收率指示物,按与样品相同的分析步骤进行分析。如果空白样品中目标物的量小于实际样品中目标物量的二分之一,则在实际样品中扣除空白值;如果空白样品中目标物的量大于实际样品中目标物的二分之一,则该样品由于背景干扰高而被剔除。样品中回收率指示物 BDE-77 的回收率在 80% ~ 120% 范围内。绝大多数目标化合物呈现良好的重复性(平均 RSD = 12.7%)。

空白样品中有少量 BDE-47、BDE-99、BDE-154 和 BDE-209 检出,检出限为 3 倍空白检出值的标准偏差;对于空白中没有检出的目标化合物,检出限为 5 倍信噪比(5 × S/N)。BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-154 的检出限为 0.03 ng·g⁻¹ dw, BDE-99、BDE-153 的检出限为 0.05 ng·g⁻¹ dw, BDE-183、BDE-206、BDE-207 和 BDE-208 的检出限为 0.10 ng·g⁻¹ dw; BDE-209 的检出限为 3 ng·g⁻¹ dw。

1.8 数据分析

富集动力学数据根据一级富集动力学模型^[22]进行非线性拟合(SigmaPlot 软件,SPSS Science, Chicago, IL, USA),估算吸收速率常数(uptake rate constant, k_s)和排出速率常数(elimination rate constant, k_e):

$$C_t = \frac{k_s \cdot C_s}{k_e} (1 - \exp(-k_e t)) \quad (1)$$

C_t : 生物体中 PBDEs 的浓度(ng·g⁻¹ dw);

C_s : 沉积物中 PBDEs 的浓度(ng·g⁻¹ dw);

k_s : 吸收速率常数(d⁻¹);

k_e : 排出速率常数(d⁻¹)。

生物富集因子(biota-sediment accumulation factor, BSAF)根据动力学模型估算(BSAF_{cal}):

$$BSAF_{cal} = \frac{k_s f_{oc}}{k_e f_{lipid}} \quad (2)$$

f_{oc} 和 f_{lipid} 分别为沉积物中有机碳含量和生物体中脂肪含量。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 富集动力学

在为期 60 d 的富集实验中,只有 1 个实验组死亡 3 只中华圆田螺,对照组死亡 2 只中华圆田螺,死亡率 < 2%。实验结束时,对照组与实验组中华圆田螺平均湿重较实验开始时的湿重略有增加,脂肪含量略有下降,差异并不显著($P > 0.05$)。实验组中华圆田螺平均湿重和脂肪含量与对照组的湿重和脂肪含量间没有显著差异($P > 0.05$),说明染毒沉积物对中华圆田螺没有明显的毒性。

从第 1 天开始,暴露实验组中华圆田螺体内就有 BDE-209、BDE-207 和 BDE-206 检出,但是至实验结束时,这些同系物在中华圆田螺体内的富集都没有达到平衡。富集 20 d 后,中华圆田螺体内才有 BDE-208 检出,含量非常低。BDE-209、BDE-207 和 BDE-206 的富集动力学线性拟合结果好于一级动力学富集模型(公式 1),BDE-207 和 BDE-206 的富集曲线呈两段斜率不同的直线(图 1)。Gustafsson 等^[23]对贻贝(Mytilus edulis)富集 PBDEs(BDE-47、BDE-99 和 BDE-153)的动力学研究中也发现,富集曲线呈线性。为了与其他研究报道进行比较,本研究仍然用一级动力学模型进行非线性拟合,得到吸收速率常数(k_s)与排出速率常数(k_e)。将本研究和其他报道中关于环节动物和软体动物等底栖动物对 PBDEs 积累动力学参数进行比对,见表 1。

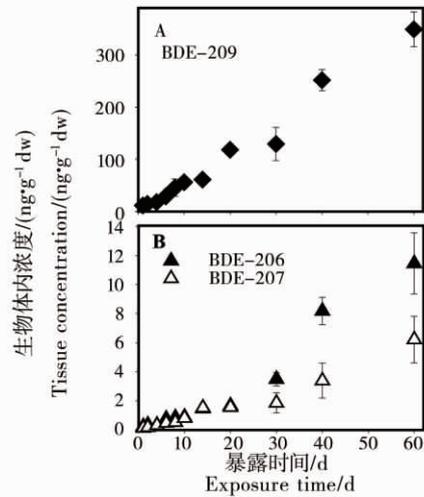


图 1 中华圆田螺对沉积物中 DE-83 的富集动力学曲线

Fig. 1 Uptake kinetics of sediment-associated DE-83 in *C. cahayensis*

表1 生物对PBDEs的吸收速率常数(k_s)、排出速率常数(k_e)、半衰期($t_{1/2}$)和BSAF值
Table 1 Uptake rate constant (k_s), elimination rate constant (k_e), half-lives ($t_{1/2}$) and biota-sediment accumulation factor (BSAF) of PBDEs in organisms

化合物 Compounds	受试生物 Studied organisms	k_s/d^{-1}	k_e/d^{-1}	$t_{1/2}/d$	BSAF	参考文献 References
BDE-209	中华圆田螺 (<i>Cipangopaludina cahayensis</i>)	0.029	0.20	-	0.05 ^a	本研究 This study
BDE-207		0.042	0.64	-	0.02 ^a	
BDE-206		0.031	0.54	-	0.02 ^a	
BDE-209	沙蚕 (<i>Nereis succinea</i>)	0.20	0.95	0.63	0.017	[19]
BDE-208		0.65	1.10	0.75	0.054 ^a	
BDE-207		0.54	0.92	0.70	0.054 ^a	
BDE-206		0.18	0.98	0.72	0.017	
BDE-47	蚯蚓 (<i>Eisenia fetida</i>) ^b	6.64	0.082	10.0	5.77	[24]
BDE-99		4.18	0.058	12.0	5.14	
BDE-100		4.17	0.060	11.6	4.95	
BDE-153		1.93	0.050	13.8	2.75	
BDE-154		2.90	0.055	12.6	3.75	
BDE-138		0.68	0.053	13.1	0.91	
BDE-183		0.39	0.046	15.2	0.88	
BDE-47		-	0.031	-	8.1	
BDE-100	-	0.028	-	9.9		
BDE-99	颤蚓 (<i>Lumbriculus variegatus</i>)	-	0.092	-	4.0	[25]
BDE-85		-	-	-	4.9	
BDE-154		-	0.032	-	9.1	
BDE-153		-	-	-	4.7	
BDE-47		2.59	0.82	-	3.1	
BDE-47	颤蚓 (<i>Lumbriculus variegatus</i>)	6.02	1.70	-	3.5	[26]
BDE-99		1.58	0.53	-	3.0	
BDE-99		2.38	0.62	-	3.7	

注: a 根据公式2的计算值; b 暴露于染毒土壤; 其他未说明的, 都是暴露于染毒沉积物的实验结果。

Note: a, the value was calculated according to equation (2); b, exposed to contaminated soil; the others were exposed to contaminated sediment.

本研究中中华圆田螺对 BDE-209、BDE-207 和 BDE-206 的吸收速率常数(k_s)为 0.029 ~ 0.042 d^{-1} (表 1), BDE-207 > BDE-206 > BDE-209。其值比沙蚕对沉积物中 nona-BDEs 和 BDE-209 的 k_s 值 (0.18 ~ 0.20 d^{-1}) 低一个数量级, 也低于蚯蚓对染毒土壤中 BDE-138 和 BDE-183 的 k_s (0.68 和 0.39 d^{-1})^[19, 24]。中华圆田螺对 DE-83 的 k_s 值低于沙蚕和蚯蚓, 可能是由于田螺的消化道比沙蚕和蚯蚓这 2 类环节动物短很多, 因此沉积物在消化道内停留时间短。对疏水性较强的有机物而言, 从沉积物中的解吸附过程是制约有机污染物被生物体吸收的关键因素之一。对海洋无脊椎动物的研究表明, 动物肠道相对长, 或者说沉积物通过肠道的时间长, 可以增加生物对沉积物中污染物的富集^[27-28]。沙蚕和蚯蚓都是沉积食性动物, 靠不断吞食大量沉积物或土壤吸收其中的有机质。而中华圆田螺是刮食性动物, 以沉积物表面及岩壁上的微生物和腐殖质以及水中浮游植物、幼嫩水生植物、青苔等为食, 摄入沉积物的量比环节动

物少得多。此外, 中华圆田螺富集实验过程中, 为了避免生物由于摄食不足引起的肌体异常, 添加了少量鱼饲料。因此, 整个暴露过程中进入中华圆田螺消化道的沉积物总量远远小于沙蚕所摄入的沉积物量, 被中华圆田螺吸收的 PBDEs 也会相应减少。

Sijm 等^[29]曾报道, 当 $\log K_{ow}$ 大于 6 时, k_s 就随有机物 $\log K_{ow}$ 的增大而减小。本研究中 BDE-209、BDE-207 和 BDE-206 的 k_s 顺序符合这一规律。随着 K_{ow} 增加, 疏水性有机化合物倾向于与沉积物颗粒结合, 并随着时间推迟, 这种结合越来越强, 因此这些物质从沉积颗粒物中解吸出来进入孔隙水的过程就变得困难, 生物对污染物的同化率也就变低。有机化合物被生物体吸收与排出的过程, 是沉积物、孔隙水、生物细胞膜等复杂多介质跨膜传输过程^[30]。nona-BDEs 和 BDE-209 的 $\log K_{ow}$ 均大于 8.5, 极强的疏水性和大分子体积抑制了这些物质在水相间的传输, 这成为生物吸收过程的主要屏障。

根据富集动力学曲线非线性拟合估算出的排出

速率常数 k_c 为 $0.20 \sim 0.54 \text{ d}^{-1}$, $\text{BDE-207} > \text{BDE-206} > \text{BDE-209}$ (表 1)。中华圆田螺的 k_c 值小于沙蚕体内 nona-BDEs 和 BDE-209 的 k_c 值^[19], 但比其他报道中低溴代同系物的 k_c 值高约 10 倍。暴露于 tetra-BDEs 和 penta-BDEs 染毒沉积物的颤蚓(*Lumbriculus variegates*)对 BDE-47、BDE-100 和 BDE-99 的 k_c 分别为 0.031 、 0.028 和 0.092 d^{-1} ^[25]。Liang 等^[24]报道暴露于 PBDEs 染毒土壤的蚯蚓对 BDE-183、BDE-138、BDE-154、BDE-153、BDE-100、BDE-99 和 BDE-47 的 k_c 范围为 $0.046 \sim 0.082 \text{ d}^{-1}$ 。

2.2 生物富集

水中极低的溶解度以及强疏水性导致 BDE-209 和 nona-BDEs 与沉积结合牢固, 沉积物中的 DE-83 仍然可以被中华圆田螺吸收积累, 这与沙蚕对沉积物中 DE-83 的积累结果相同^[19], 但是生物组织内 BDE-209 和 nona-BDEs 的浓度显著低于沉积物中的浓度。生物-沉积物积累因子 (biota-sediment bioaccumulation factor, BSAF) 是指富集达到平衡时生物体内脂肪归一化浓度与沉积物中有机碳归一化浓度的比值。在富集实验期间, 中华圆田螺富集没有达到平衡, 本研究用 60 d 的富集结果进行计算, BDE-209、BDE-207 和 BDE-206 在生物体和沉积物中浓度比值分别为 (0.05 ± 0.007) 、 (0.06 ± 0.005) 和 (0.05 ± 0.009) 。根据公式 2 计算 BDE-209、BDE-207 和 BDE-206 的 BSAF 理论值 (BSAF_{cal}) 分别为 0.05 、 0.02 和 0.02 (表 1)。BDE-209 在 60 d 时的浓度比值与 BSAF_{cal} 一致; BDE-207 和 BDE-206 的 BSAF_{cal} 低于 60 d 的浓度比值。

虽然中华圆田螺的吸收速率常数 (k_s) 低于沙蚕的 k_s , 但是 60 d 的归一化比值比沙蚕的 BSAF 值高(表 1)。这主要是由于沙蚕脂肪含量高于中华圆田螺的脂肪含量, 进行脂肪归一化后中华圆田螺体内 nona-BDEs 和 BDE-209 含量就高于沙蚕体内含量。目前关于沉积物或土壤中 nona-BDEs 和 BDE-209 的生物富集研究相对较少, 但是已有的研究结果表明 nona-BDEs 和 BDE-209 的 BSAF 值远远低于低溴代同系物。La Guardia 等^[31]报道美国某排污河中鱼对 BDE-209 和 BDE-206 的 BSAF 值为 0.013 和 0.039 , 而对 BDE-47、BDE-99 和 BDE-153 的 BSAF 值分别为 3.50 、 1.90 和 2.04 。在中国华南地区某电子垃圾回收地的调查研究发现, 田螺对 BDE-183、BDE-153、BDE-154、BDE-99、BDE-100、BDE-47 和 BDE-28 的 BSAF 值为 $0.04 \sim 0.73$, 而对 BDE-209 的 BSAF 值只有 $0.0002 \sim 0.0019$ ^[32]。Vigano 等^[33]和 Xiang 等^[11]

的研究也发现, 无脊椎动物对 BDE-209 的 BSAF 值为 $0.01 \sim 0.02$, 而同种生物对 BDE-47 和 BDE-99 的 BSAF 值分别为 6.1 和 4.6 。Ciparis 等^[25]发现暴露于 PBDEs 染毒沉积物中的颤蚓(*Lumbriculus variegates*)体内有 BDE-209 检出, 但是含量低于检出限 ($190 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 说明 BSAF 非常低。Opperhulzen 等^[34]认为, 疏水性有机化合物的有效横截面 (effective cross section, ECS) 大于 9.6 \AA 时, 由于不能通过细胞膜而限制了化合物被生物吸收。BDE-99 和 BDE-153 的 ECS 为 9.6 \AA ^[35], 那么 nona-BDEs 和 BDE-209 的 ECS 应该大于 9.6 \AA , 可以推测肠道壁吸收这些大分子化合物是非常困难的。虹鳟鱼 (*Oncorhynchus mykiss*) 的喂食暴露实验证实, 在肠道内 BDE-209 的吸收率小于 1% ^[15]。大分子体积和极强的疏水性使得 BDE-209 的吸收率很低, 这是导致沉积物中 BDE-209 生物有效性非常低的关键因素之一。

Yang 等^[32]在电子垃圾回收与拆废造成 PBDEs 污染比较严重的浙江台州, 选取 4 处污染程度不同的河沟, 研究了环境污染水平对田螺富集 PBDEs 的影响, 发现对于低溴代同系物 (BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-99、BDE-154、BDE-153、BDE-183), 田螺的 BSAF 值与沉积物含量呈显著负相关, 而 BDE-209 没有显著相关性。本研究中田螺对 BDE-209 的 BSAF 值高于上述调查研究。Klosterhaus 等^[36]研究发现暴露于 BDE-209 单独染毒的沉积物中的沙蚕 (*Nereis virens*) 对 BDE-209 的 BSAF 值比暴露于 penta-BDEs 和 deca-BDEs 共同染毒的沉积物中的沙蚕对 BDE-209 的 BSAF 值高 30 倍。研究者认为, 低溴代同系物会与 BDE-209 竞争消化液中解吸附物质, 抑制 BDE-209 解吸附, 从而导致富集降低。台州的调查研究中 2 号点位沉积物中 BDE-47 和 BDE-99 的含量比较高, 该区域田螺对 BDE-209 的 BSAF 值小于 3 号和 4 号位点^[32]。可能由于低溴代同系物的竞争影响, 使得本研究中田螺对 BDE-209 的 BSAF 值高于野外调查的值。

2.3 生物转化

野外调查和室内实验研究均已证实 BDE-209 可以通过脱溴转化为九溴联苯醚同系物进而转化为六溴同系物^[15-18]。沙蚕富集实验中, 通过不同暴露时间沙蚕体内九溴同系物组成比较, 发现 BDE-207 和 BDE-208 的比例不断增加, 而 BDE-206 的比例不断减少, 推测可能是 BDE-209 脱溴转化的结果, 因为 BDE-209 易于间位或对位脱溴转化为 BDE-207

或 BDE-208 难于邻位脱溴转化为 BDE-206^[19]。本研究也将染毒的沉积物以及不同暴露时间中华圆田螺体内 nona-BDEs 和 BDE-209 的组成进行比较(图 2) 20 d 之前 BDE-209 的比例不断增加 20 d 之后比例不断减少;相反 nona-BDEs 的比例在 20 d 之后不断增加,其中 BDE-208 比例增加最多。Holden 等^[37]通过比较生物体及非生物环境中 nona-BDEs 同系物的组成,认为间位脱溴(生成 BDE-207)和对位脱溴(生成 BDE-208)是 BDE-209 进行生物转化的优选途径。本研究中 BDE-206 和 BDE-207 的富集曲线在暴露 30 d 后斜率增加,说明二者的富集速率加快,推测是中华圆田螺体内 BDE-209 发生转化所致。

表 2 富集过程中中华圆田螺体内低溴代同系物含量

Table 2 Low brominated PBDEs concentrations in *C. cahayensis* at different exposure periods

暴露时间/d Exposure time/d	BDE - 28	BDE - 47	BDE - 100	BDE - 99	BDE - 154	BDE - 153	BDE - 183
0 ^a	n.d. ^b	0.04	n.d.	0.33	n.d.	0.06	n.d.
10	0.08	0.19	n.d.	0.34	n.d.	n.d.	n.d.
14	0.10	0.11	n.d.	0.28	n.d.	n.d.	n.d.
20	0.18	3.7	0.56	3.8	0.18	0.24	n.d.
30	0.15	5.1	0.66	4.3	0.19	0.31	n.d.
40	0.18	5.5	n.d.	4.4	n.d.	n.d.	n.d.
60	0.07	6.2	n.d.	2.3	n.d.	n.d.	0.06

注: a 暴露开始前田螺体内低溴代同系物含量; b n.d.未检出; 含量为 3 个平行样品的平均值 标准偏差 <10% 单位为 ng·g⁻¹ dw。

Note: a, low brominated PBDEs concentrations in *C. cahayensis* before exposure; b, n.d. represents not detected; the concentrations were the mean values of three replicates, standard deviation was less than 10%, the unit was ng·g⁻¹ dw.

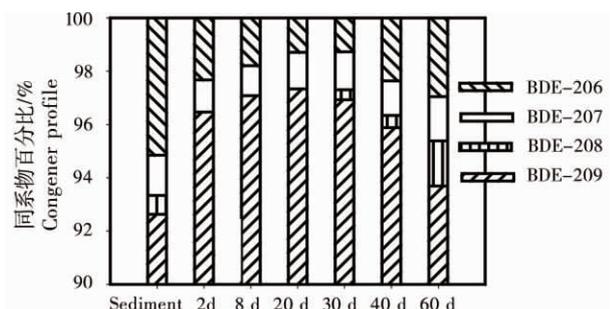


图 2 原始染毒沉积物及不同富集时间中华圆田螺体内 nona-BDEs 和 BDE-209 组成比例

Fig. 2 The contribution of BDE-206, BDE-207, BDE-208 and BDE-209 to the total nona- and deca-BDEs in inoculated sediment and in *C. cahayensis* at different exposure periods

通讯作者简介: 祝凌燕(1968—),女,博士,教授,博士生导师,教育部“新世纪优秀人才”、中国青年女科学家提名奖和中国青年科技奖获得者。主要研究方向为持久性有机污染物在环境中的迁移、转化与归趋,以及环境修复等。在国内外学术期刊上发表研究论文 70 余篇,其中 50 多篇被 SCI 收录。

富集 20 d 后中华圆田螺体内有 BDE-208 检出,也可能是由于 BDE-209 转化的结果。另外,富集 20 d 后, BDE-47、BDE-99 等低溴代同系物表现出明显的富集现象。富集 20 d 时中华圆田螺体内有 BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-154 和 BDE-153 检出(表 2);富集 30、40、60 d, BDE-47 和 BDE-99 的浓度不断增加(表 2)。Stapleton 等^[38]研究发现鲤鱼(*Cyprinus carpio*)体内至少(9.5 ± 0.8)%的 BDE-99 转化为 BDE-47, BDE-183 可以转化为 BDE-154 和另一种 hexa-BDE。中华圆田螺体内低溴代同系物的富集表明体内发生了从高溴代同系物向低溴代同系物的转化。

参考文献:

- [1] De Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(5): 583 - 624
- [2] Corsolini S, Borghesi N, Schiamone A, et al. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-dioxins, -furans, and -biphenyls in three species of Antarctic penguins [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2007, 14(6): 421 - 429
- [3] Hale R C, Kim S L, Harvey E, et al. Antarctic research bases: Local sources of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(5): 1452 - 1457
- [4] 颜世师, 徐海明, 秦占芬. 多溴二苯醚毒理学研究进展及展望[J]. *生态毒理学报*, 2010, 5(5): 609 - 617
Yan S S, Xu H M, Qin Z F. Research progress and future perspectives in toxicology study on polybrominated diphenyl ethers [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(5): 609 - 617 (in Chinese)
- [5] 万斌, 郭良宏. 多溴联苯醚的环境毒理学研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 143 - 152

- Wan B, Guo H L. Research progress on the investigation of environmental toxicology of polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1): 143 – 152 (in Chinese)
- [6] 张轩, 张偲, 王光鹏, 等. 十溴联苯醚(BDE-209)对土壤跳虫的急、慢性毒性效应[J]. *生态毒理学报*, 2012, 7(4): 389 – 394
- Zhang X, Zhang S, Wang G P, et al. Acute and chronic toxic effect of decabromodiphenyl ether (BDE-209) on soil-dwelling springtails [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012, 7(4): 389 – 394 (in Chinese)
- [7] 王旭亮, 何欢, 杨绍贵, 等. 多溴联苯醚在啮齿类动物体内的代谢动力学研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2011, 6(1): 1 – 8
- Wang X L, He H, Yang S G, et al. Advance in vivo metabolic kinetics of polybrominated diphenyl ethers in rodents [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2011, 6(1): 1 – 8 (in Chinese)
- [8] 冯承莲, 许宜平, 何恒, 等. 十溴联苯醚(BDE-209)在虹鳟体内的羟基代谢产物及其对甲状腺激素水平影响的初步研究[J]. *生态毒理学报*, 2010, 5(3): 327 – 333
- Feng C L, Xu Y P, He H, et al. Preliminary research on hydroxylated metabolites of decabromodiphenyl ether and their effects on thyroid hormone in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(3): 327 – 333 (in Chinese)
- [9] 李欣年, 黄敏, 虞太六. 十溴联苯醚(BDE-209)对成年大鼠甲状腺激素的影响[J]. *生态毒理学报*, 2009, 4(4): 500 – 506
- Li X N, Huang M, Yu T L. Disturbance of decabrominated diphenyl ether (BDE-209) to thyroid hormones of adult rats in vivo [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009, 4(4): 500 – 506 (in Chinese)
- [10] Mai B X, Chen S J, Luo X J, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10): 3521 – 3527
- [11] Xiang C H, Luo X J, Chen S J, et al. Polybrominated diphenyl ethers in biota and sediments of the Pearl River Estuary, South China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(4): 616 – 623
- [12] Moon H B, Kannan K, Lee S J, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(2): 243 – 251
- [13] 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]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(11): 1173 – 1184
- [14] Tian S Y, Zhu L Y, Liu M. Bioaccumulation and distribution of polybrominated diphenyl ethers in marine species from Bohai Bay, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(10): 2278 – 2285
- [15] Kierkegaard A, Balk L, Tjarnlund U, et al. Dietary uptake and biological effects of decabromodiphenyl ether in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(10): 1612 – 1617
- [16] Stapleton H M, Brazil B, Holbrook R D, et al. In vivo and in vitro debromination of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by juvenile rainbow trout and common carp [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(15): 4653 – 4658
- [17] Stapleton H M, Alae M, Letcher R J, et al. Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1): 112 – 119
- [18] Thuresson K, Hoglund P, Hagmar L, et al. Apparent half-lives of hepta- to decabrominated diphenyl ethers in human serum as determined in occupationally exposed workers [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(2): 176 – 181
- [19] Tian S Y, Zhu L Y. Bioaccumulation kinetics of sediment-associated DE-83 in benthic invertebrates (*Nereis succinea*, polychaete). [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(1): 160 – 165
- [20] 张荧, 吴江平, 罗孝俊, 等. 多溴联苯醚在典型电子垃圾污染区域水生食物链上的生物富集特征[J]. *生态毒理学报*, 2009, 4(3): 338 – 344
- Zhang Y, Wu J P, Luo X J, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in a contaminated freshwater food web from an e-waste recycling sites, South China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009, 4(3): 338 – 344 (in Chinese)
- [21] 刘佳, 彭巾英, 马陶武, 等. 沉积物总 2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE-47)在铜锈环棱螺体内的毒代动力学及其繁殖毒性[J]. *生态毒理学报*, 2012, 7(3): 259 – 267
- Liu J, Peng J Y, Ma T W, et al. Toxicokinetics and reproductive effects of sediment-associated 2,2',4,4'-tetra bromo-diphenyl ether (BDE-47) in *Bellamya aeruginosa* [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012, 7(3): 259 – 267 (in Chinese)
- [22] Landrum P F, Lee H I, Lydy M J. Toxicokinetics in aquatic systems: Model comparisons and use in hazard assessment [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1992, 11(12): 1709 – 1725

- [23] Gustafsson K, Bjork M, Burreau S, et al. Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants (polybrominated diphenyl ethers) in blue mussels (*Mytilus edulis*). [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18(6): 1218 – 1224
- [24] Liang X W, Zhu S Z, Chen P, et al. Bioaccumulation and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(7): 2387 – 2392
- [25] Ciparis S, Hale R C. Bioavailability of polybrominated diphenyl ether flame retardants in biosolids and spiked sediment to the aquatic oligochaete, *Lumbriculus variegatus* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(4): 916 – 925
- [26] Leppanen M T, Kukkonen J V K. Toxicokinetics of sediment-associated polybrominated diphenylethers (flame retardants) in benthic invertebrates (*Lumbriculus variegatus*, oligochaeta) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(1): 166 – 172
- [27] Ahrens M J, Hertz J, Lamoureux E M, et al. The effect of body size on digestive chemistry and absorption efficiencies of food and sediment-bound organic contaminants in *Nereis succinea* (Polychaeta) [J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2001, 263(2): 185 – 209
- [28] Wang W X, Chow A T S. Benzo a pyrene absorption and exposure pathways in the green mussel *Perna viridis* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(2): 451 – 458
- [29] Sijm D, Kraaij R, Belfroid A. Bioavailability in soil or sediment: Exposure of different organisms and approaches to study it [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108(1): 113 – 119
- [30] Sijm D, Van Der Linde A. Size-dependent bioconcentration kinetics of hydrophobic organic chemicals in fish based on diffusive mass transfer and allometric relationships [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(11): 2769 – 2777
- [31] La Guardia M J, Hale R C, Harvey E. Evidence of debromination of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in biota from a wastewater receiving stream [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 6663 – 6670
- [32] Yang Z Z, Zhao X R, Qin Z F, et al. Polybrominated diphenyl ethers in mudsnails (*Cipangopaludina cahayensis*) and sediments from an electronic waste recycling region in South China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(2): 206 – 210
- [33] Vigano L, Roscioli C, Erratico C, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in cammarids, caddisflies, and bed sediments of the lowland River Po [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(2): 200 – 205
- [34] Opperhulzen A, Volde E, Gobas F, et al. Relationship between bioconcentration in fish and steric factors of hydrophobic chemicals [J]. *Chemosphere*, 1985, 14(11-12): 1871 – 1896
- [35] Burreau S, Axelman J, Broman D, et al. Dietary uptake in pike (*Esox lucius*) of some polychlorinated biphenyls, polychlorinated naphthalenes and polybrominated diphenyl ethers administered in natural diet [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, 16(12): 2508 – 2513
- [36] Klosterhaus S L, Dreis E, Baker E J. Bioaccumulation kinetics of polybrominated diphenyl ethers from estuarine sediments to the marine polychaete, *Nereis virens* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(5): 1204 – 1212
- [37] Holden A, Park J S, Chu V, et al. Unusual hepta- and octabrominated diphenyl ethers and nonabrominated diphenyl ether profile in California, USA, Peregrine Falcons (*Falco peregrinus*): More evidence for brominated diphenyl ether-209 debromination [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(9): 1906 – 1911
- [38] Stapleton H M, Letcher R J, Li J, et al. Dietary accumulation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(8): 1939 – 1946 ◆