

# 渤海多溴二苯醚的分布特征及其风险评价

王 睿, 林 锐, 王江涛, 谭丽菊

(中国海洋大学海洋化学理论与技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 多溴二苯醚(PBDEs)属于新兴污染物, 是一种性能优良的阻燃剂, 在各种工业产品中广泛应用, 而且存在于世界各地的海洋环境中。PBDEs 还有持久性、远距离迁移性、生物累积性等特点, 对海洋生态系统和人类造成严重危害。与此同时渤海又是我国唯一一个半封闭型的内海, 有较差的自净能力以及与外界海水交换的能力, 因此渤海区域 PBDEs 的研究在近十几年来受到了极大的关注。本文综述了 PBDEs 在渤海区域内的污染特征以及在海水、沉积物和生物介质中的含量水平与分布特征, 并对与 PBDEs 相关的生态环境风险评价方式进行了总结, 以期使读者深入了解渤海区域内 PBDEs 的污染现状及其危害, 为以后此区域进行多溴二苯醚的污染防治和渤海生态环境治理等方面的工作提供可以借鉴的资料。

**关键词:** 多溴二苯醚; 渤海; 含量; 分布; 生态环境风险

**中图分类号:** X145    **文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3096(2021)04-0189-12

**DOI:** 10.11759/hykw20200717001

多溴二苯醚(PBDEs)可以用来制作各种阻燃剂(BFRs)并在近二十几年来广泛用于建筑建材、家具行业、电子产品和一些基于泡沫材料的工业产品中。PBDEs 的化学式一般用  $C_{12}H_{(0-9)}Br_{(1-10)}O$  来表示, 根据每种同系物含 Br 的个数不同, 总计有 209 种同系物。常见的由 PBDEs 制作的阻燃剂有 3 种配方: 一种是十溴二苯醚产品(DBDE), 主要由十溴二苯醚(BDE-209)组成; 一种是八溴二苯醚产品(OBDE), 由六溴二苯醚、七溴二苯醚和八溴二苯醚组成; 还有一种五溴二苯醚产品(PeBDE), 主要由五溴二苯醚(BDE-99)和四溴二苯醚(BDE-47)组成<sup>[1-2]</sup>, 这些都属于商业混合物。1979 年, 十溴二苯醚第一次在美国一个专门生产 PBDEs 厂房的附近被检出<sup>[3]</sup>。在此之后, 随着 BFRs 的普遍使用, 近十几年在不同的环境介质中和生物体中都检测到了 PBDEs, 这些介质包括但不限于水环境、土壤、水中颗粒物、沉积物、生物体和人体血液等<sup>[4-8]</sup>。研究发现, PBDEs 具有环境持久性、生物累积性, 对各种水生生物具有一定的毒性作用。排放到环境中的 PBDEs 会进行迁移扩散并会在生物(人类)体内富集, 当人体内的 PBDEs 到达一定浓度时会干扰内分泌系统、影响生育能力、危害神经系统以及对人的部分重要器官产生毒性<sup>[9-10]</sup>。所以说环境中的 PBDEs 是影响人类健康的一个重要因素。

多溴二苯醚除了可以通过多种途径释放到空气中<sup>[11]</sup>, 水体是 PBDEs 发生迁移转化的重要环境介质, PBDEs 在水环境中的溶解度很低, 初排放进海洋环境中的 PBDEs 大多数会吸附颗粒物, 在海洋中迁徙, 最终到沉积物中<sup>[12]</sup>。渤海是我国唯一一个半封闭型内海, 海域面积约  $7.7 \times 10^4 km^2$ , 是世界上典型的半封闭海之一<sup>[13]</sup>。在近些年来, 环渤海地区经济快速发展、人口日益密集、海上航运发达, 使渤海饱受陆源和海源污染之困, 又因此区域海水交换和自净能力差, 导致渤海湾 PBDEs 的污染形势极为严峻。本文概述了近年来渤海区域 PBDEs 的污染现状及其分布, 并对与 PBDEs 相关的生态环境安全风险评价方式进行了总结, 以期为以后此区域多溴二苯醚的污染防治和渤海生态环境治理等方面的工作提供可借鉴的资料。

## 1 渤海地区 PBDEs 的研究进程概况

根据目前对渤海范围内 PBDEs 含量水平的调查

收稿日期: 2020-07-17; 修回日期: 2020-08-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1407802)

[Foundation: National Key Research and Development Project of China, No.2019YFC1407802]

作者简介: 王睿(1995—), 男, 山东省济南市人, 主要从事海洋污染生态学研究, E-mail: wangrui-ouc@foxmail.com; 王江涛(1967—), 通信作者, 男, 河北省承德市人, 教授, 主要从事海洋化学和生态学研究, E-mail: jtwang@ouc.edu.cn

结果显示，在渤海大部分区域的3种介质中都有PBDEs被检出，这里把渤海划分成5个部分，分别是渤海湾、辽东湾、莱州湾、渤海中部及渤海海峡。其中在渤海入海河流中PBDEs的检出率和含量都要比海洋中高，据先前的研究，渤海入海河流样品中主要污染物之一BDE-209的最高浓度出现在靠近溴代阻燃剂(BFRs)生产园区的弥河<sup>[14]</sup>。Mou等<sup>[15]</sup>在2015年4和11月莱州湾调查得到，PBDEs主要吸附在颗粒相之上，这些PBDEs主要来源于商业十溴二苯醚产品(DBDE)的地表径流输入。吕杨等<sup>[16]</sup>从渤海湾区域内采集了沉积物和鱼类(鲫鱼)样品，得到沉积物中PBDEs的含量远远小于鱼体中PBDEs含量(以干重计)，其中相对含量较高的PBDEs单体为三溴二苯醚(BDE-28)和四溴二苯醚(BDE-47)。Yao等<sup>[17]</sup>在2016年报道了渤海近岸PBDEs沉积物的污染主要是陆源污染，其采集的柱状样中PBDEs的浓度随深度的增加而明显减小，且淤泥区中PBDEs的浓度较高。据Wang等<sup>[18]</sup>的调查，PBDEs在渤海近岸海域的浓度较高，远岸海域的浓度较低，这显示出人的生产生活、近岸局部的冲刷和地表径流的输入对渤海地区PBDEs的含量都有非常重要的影响。因PBDEs在渤海沉积物、生物体及水体中都有检出，所以在现阶段探究PBDEs在不同介质中的赋存状态及含量对全面理解其在渤海中的环境行为、风险和归趋有重要的价值。

## 2 渤海水体中PBDEs在海水、沉积物和生物介质中分布状况

### 2.1 渤海水体中PBDEs的污染现状

水环境是溴代阻燃剂(BFRs)迁移和扩散的主要媒介，陆地上很小比例的BFRs会挥发至空气中<sup>[11]</sup>，通过降雨等方式进入海洋，大部分的BFRs会从垃圾填埋场或废旧电子处理厂等通过雨水冲刷及地表径流等途径进入下水管道和入海河流之中，然后迁

移至海洋环境中被颗粒物吸附，最后沉降到沉积物中或被海洋中鱼类、藻类等动植物吸收富集<sup>[19]</sup>，进而通过食物链进入人体之中。

PBDEs有较高的辛醇-水分配系数( $\lg K_{ow}$ )<sup>[20]</sup>，所以大部分PBDEs在海洋水体中的浓度很低，有关其在渤海水体中含量的报道也较少。PBDEs在水中的溶解度一般还与溴原子个数有关，而且高溴代PBDEs会分解为低溴代PBDEs<sup>[21]</sup>，因此高溴代PBDEs在海洋水体环境中的检出率很低，但高溴代的BDE-209是应用最广的一种BFRs的原料，有可能因为其对海洋环境的持续输入而被检出。表1为渤海莱州湾及渤海海峡北部旅顺养殖区海水中PBDEs的污染情况<sup>[15]</sup>。在渤海海峡北部养殖区附近海域水体中PBDEs含量为 $15.4\sim65.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[22]</sup>，此结果比Chen和Luo等在珠江口测得的浓度要高<sup>[23]</sup>，其中PBDEs同系物BDE-47在渤海环境中检出率较高。除渤海区域外，Guan等在8条珠江入海支流采集水样，对样品中PBDEs的17种PBDEs进行了测定和分析，水平范围在 $0.34\sim68\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[24]</sup>，主要成分为BDE-47、BDE-99和BDE-209，其中BDE-47和BDE-99是BFRs中五溴二苯醚(PeBDE)配方的主要成分，这与珠江入海口水体中PBDEs的成分大致相同，这也与渤海区域主要的PBDEs相符，不仅说明了两区域使用的BFRs种类是大致相同的，还说明了PBDEs在陆地上进行一系列的迁移后，会在河流入海口汇聚成点源，最后进入到整个海洋环境中。总的来说，渤海不同区域水体中PBDEs的含量水平变化较大，以渤海旅顺为例可能因为采样点受点源污染输出导致临近水域浓度较高，平均约为 $30.5\pm13.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (含BDE-209)<sup>[22]</sup>，莱州湾区域在2015年11月测得的浓度约为 $0.07\sim0.28\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[15]</sup>，而中国海洋水体中PBDEs的平均水平大致 $<0.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[25]</sup>，所以渤海区域PBDEs的含量还是处于较高水平，和Pan等<sup>[26]</sup>先前的研究相比，莱州湾区域PBDEs的浓度是显著下降的。

表1 渤海水体中PBDEs的含量水平

Tab. 1 Content of PBDEs in Bohai Sea water

区域	采样时间	浓度范围/(ng·L <sup>-1</sup> )	备注	参考文献
莱州湾	2015-04	0.01~0.11	不含BDE-209	[15]
	2015-11	0.07~0.28		
旅顺	2015-06	15.4~65.5	含BDE-209	[22]

## 2.2 渤海沉积物中 PBDEs 的污染现状

PBDEs 极易吸附在颗粒物上而沉降于水底，沉积物是 PBDEs 主要的归宿之一，残留在沉积物中的 PBDEs 又可以扩散出来进入水环境中<sup>[27]</sup>，造成海洋环境中 PBDEs 的再次污染并且对海洋动植物有着潜在的威胁，因此 PBDEs 在海洋沉积物中的赋存状态和释放方式是以后需要探究的重点。莱州湾附近有亚洲最大的溴化阻燃剂(BFRs)生产基地，因此此区域沉积物中 PBDEs 的浓度较渤海湾其他区域高<sup>[26]</sup>，还因为不同区域的河口处输入 PBDEs 的量各不相同，所以渤海海洋沉积物中 PBDEs 的含量水平会因研究区域的不同而存在差异。

表 2 是渤海及其附近海域沉积物中 PBDEs 的含量水平，Lin 等<sup>[28]</sup> 最早研究了环渤海主要河流入海口区域的表层沉积物发现 PBDEs 主要以 BDE-209 为

主， $\Sigma$  PBDEs(不含 BDE-209) 的含量较少且分布差异较大。渤海整个区域 PBDEs 的含量整体呈上升趋势，部分区域浓度因所调查范围的不同而变化较大，因为莱州湾附近的潍坊工业园区有我国最大的BFRs 厂商与供货商<sup>[29]</sup>，其中电子制造业和 BFRs 生产业都是政府支持的高新技术产业，给渤海造成了很大的负担。渤海作为一个半封闭型的内海，与黄海的水交换程度较小，随着渤海经济圈的迅速发展，大部分的污染物会从陆地排放进渤海<sup>[13]</sup>，使渤海区域的污染负担加重，环渤海区域沉积物中检测出的 PBDEs 在河口处含量较高<sup>[30]</sup>，显示出渤海周边区域的工厂排放和河流径流是影响渤海沉积物中 PBDEs 含量的主要因素，基本上，在所有站位中 BDE-209 的浓度要远高于其他 PBDEs 的浓度<sup>[31]</sup>，因为 BDE-209 是 DBDE 的主要成分且 DBDE 是目前使用最广泛的 BFRs。

表 2 渤海及其附近海域沉积物中 PBDEs 的含量水平/[ng·(g dw)<sup>-1</sup>]

Tab. 2 Levels of PBDEs in the sediments of the Bohai Sea and its adjacent waters [Unit: ng·(g dw)<sup>-1</sup>]

区域	采样时间	$\Sigma$ PBDEs	BDE-209	参考文献
渤海	2006	0.07~5.24	0.30~2 776	[30]
	2006	0.22~0.90	1.75~15.1	[32]
	2008	0.016~1.33	3.94~103	[33]
	2011—2013	0.046~2.16	0.35~24.6	[17]
	2013—2014	ND~0.27	ND~1.77	[14]
莱州湾	2015-04	5.54~7.6	24.27~36.79	[15]
	2015-11	6.64~9.90	26.93~36.8	
渤海中部	2015	0.105~0.164	1.461~3.695	
莱州湾(近岸)	2015	0.156~0.322	4.577~6.438	[18]
渤海湾(近岸)	2015	0.100~0.126	4.365~4.717	

注: ND 为未检出, dw 为干重

值得注意的是渤海近岸海域受人类影响较大，渤海区域共有约 50 多条入海河流，渤海中的 PBDEs 主要是源于沿岸污水口的排放和地表径流的输入。在渤海入海 35 条河口的沉积物样品中，BDE-209 是所测 PBDEs 的主要组成<sup>[14]</sup>。BDE-209 的均值浓度要比此区域  $\Sigma$  PBDEs 的浓度高大约一个数量级，最大值出现在莱州湾西部的弥河，这可能是因为莱州湾区域有溴代阻燃剂的生产工厂<sup>[34]</sup>，而且 DBDE 是一种常用的 BFRs，BDE-209 是 DBDE 产品的主要成分<sup>[1-2]</sup>，因此在渤海沉积物中占很高的比例，最大值为  $1.77 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。渤海的入海河流沉积物中 PBDEs 的最大值为  $4.08 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[35]</sup>。

从图 1 中 BDE-209 在渤海中的空间分布得出：

BDE-209 在莱州湾及附近海域的浓度较高，在辽东湾和渤海海峡浓度较低；BDE-209 总体上呈由近岸高远岸低，渤海南部高北部低的特点；图 2 所示， $\Sigma$  PBDEs 与 BDE-209 的分布类似，其在莱州湾的浓度较高，但 BDE-209 主要集中在莱州湾西部的弥河入海口区域，而  $\Sigma$  PBDEs 却集中在莱州湾东部，而且在莱州湾东侧王河和界河中  $\Sigma$  PBDEs 的浓度并不高，这可能是两个原因造成的，一是由于 BDE-209 在输入至海洋中后会降解为低溴的 PBDEs，然后受渤海沿岸流的影响向东迁移，二可能是由于在两条河流下游有工厂污水和/或含 BFRs 废料的物品直接排放至莱州湾东部海域所导致的<sup>[14]</sup>，因此水动力与陆源因素可能是导致此区域  $\Sigma$  PBDEs 与 BDE-209 的分布有差异的原因。

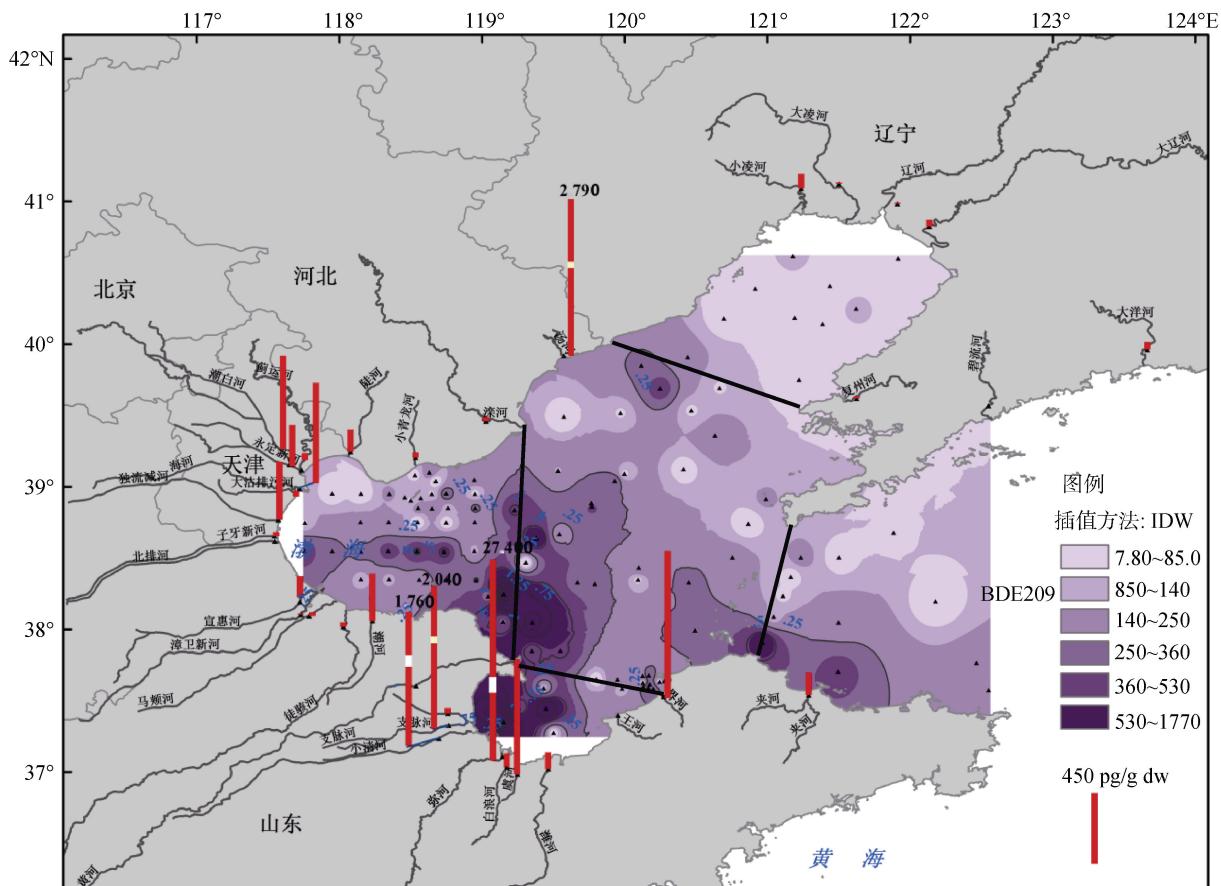


图 1 渤海及 35 条河流样品中 BDE-209 空间分布(单位:  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[35]</sup>

Fig. 1 Spatial distribution of BDE-209 in samples of the Bohai Sea and 35 rivers (Unit:  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[35]</sup>

渤海湾区域沉积物中 PBDEs 的分布情况较为复杂,部分区域的浓度较低,部分区域的浓度则很高,浓度高的区域可能是受附近点源污染的影响,渤海中部 PBDEs 的浓度居中,辽东湾和渤海海峡的浓度较低,但辽东湾边界处的 PBDEs 浓度要比湾内高,这可能是此区域有倾废区(绥中发电厂二期工程配套码头项目临时性海洋倾倒区,  $39^{\circ}59'0.00''\text{N}, 120^{\circ}5'60.00''\text{E}$ <sup>[13]</sup>)和一系列绥中油气平台(绥中 36-1EA/B/C/CEP-D/E/F/J/旅大 5-2 平台)的原因,使得辽东湾边界地区受污染的程度较湾内严重。总体而言,渤海区域的 BDE-209 与  $\Sigma$  PBDEs 的分布整体上有较好的相关性,这也变相的说明了渤海区域内的 BDE-209 可能会分解为低溴 PBDEs。

### 2.3 渤海海洋生物中 PBDEs 的污染现状

水生生物是反映环境污染的良好的生物指示物<sup>[36]</sup>,它们可以通过水及摄取海洋中的各类食物来富集环境中的 PBDEs<sup>[37]</sup>,在渤海某些水生生物中同样也检测到了 PBDEs,如表 3 所示。根据现有的研究, PBDEs 在渤海海洋生物中的污染较普遍,它们在海洋生物体内的含

量高低除了与环境污染状况、动植物的种类和不同部位的组织有关<sup>[38]</sup>,还与其捕食习性和代谢潜力有关<sup>[39]</sup>。除了未转化的 PBDEs, 羟基化(OH-)和甲氧基化(MeO-)的 PBDEs 在生物中也广泛存在。但目前对它们的营养级放大和人体中暴露水平的了解还很少, Liu 等<sup>[40]</sup>研究了渤海沿岸城市大连的生物群,通过食用海产品对 OH-PBDEs( $0.4 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )和 MeO-PBDEs( $0.8 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )的膳食摄入量的评估表明,沿海居民通过大量食用海产品接触 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 的风险更高。

在莱州湾海域的生物体中 PBDEs 的浓度较高, PBDEs 在此区域沉积物中的污染状况相似,可以推断出海洋中的底栖生物的摄食习性及生存环境中污染物的暴露水平对底栖生物体中 PBDEs 的赋存有很大的影响<sup>[17]</sup>。在渤海海峡南部周边海域生物体中 PBDEs 的浓度高于莱州湾,这可能与渤海海域的沿岸流<sup>[41-42]</sup>有关,导致低溴的 PBDEs 迁移到渤海海峡的南部,最终被水生生物所富集<sup>[43]</sup>,这同时体现出高溴的 PBDEs 受海流的影响较小,很可能会附着在悬浮颗粒上而沉降<sup>[31]</sup>。

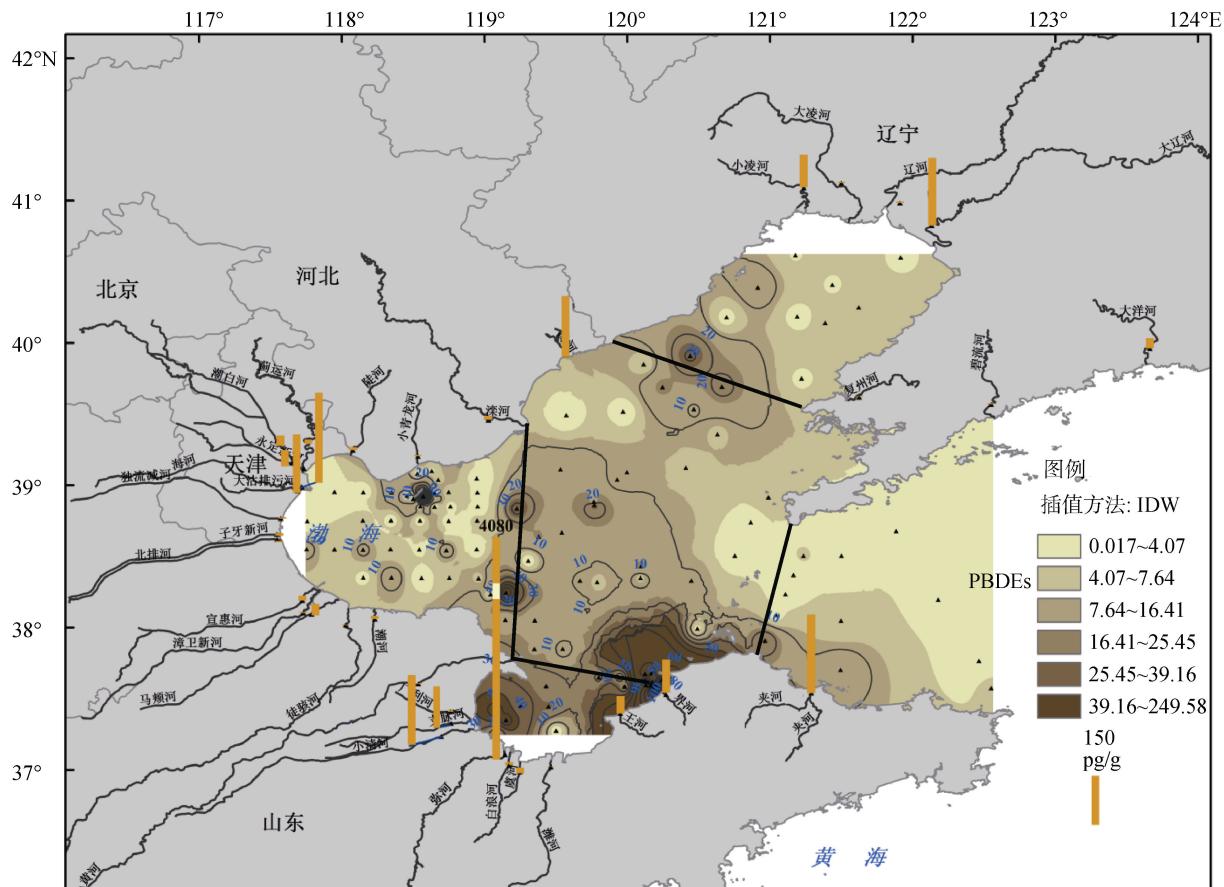


图 2 渤海及 35 条河流样品中  $\Sigma$  PBDEs(BDE-209 除外)的空间分布(单位:  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[35]</sup>

Fig. 2 Spatial distribution of  $\Sigma$  PBDEs (except BDE-209) in samples of the Bohai Sea and 35 rivers (Unit:  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[35]</sup>

表3 渤海不同区域不同底栖生物中 PBDEs 的含量(单位:  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[43]</sup>

Tab. 3 Content of PBDEs in different benthos from different regions of the Bohai Sea (Unit:  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )

采样种类	采样地点				
	大连	营口	锦州	葫芦岛	秦皇岛
菲律宾蛤仔	0.016	0.071	0.158	0.094	0.022
紫贻贝	0.222	0.144	0.725	0.141	0.377
麻蛤	0.048	0.018	0.152	0.013	0.047
牡蛎	0.074	0.072	0.235	未测	0.089
四角蛤蜊	0.022	0.180	0.205	0.047	0.032

BDE-209 虽然近年来在某些鱼/贝类中的检出率和检出浓度有上升趋势<sup>[44]</sup>, 但其在生物体中的检出率相对来说还是很低, 这和沉积物中 PBDEs 分布方式不同, 主要有两方面的原因, 一是因为 BDE-209 在所有 PBDEs 同系物中的分子量最大, 很难透过细胞膜<sup>[45]</sup>, 另一方面可能是生物体内部会对高溴代 PBDEs 单体进行一系列的代谢和转化作用, 所以很

难富集高溴代的 PBDEs<sup>[46-47]</sup>。BDE-47/BDE-99 的比值可以很好的反映出生物体降解 PBDEs 的能力<sup>[48]</sup>, 这两种 PBDEs 同系物是五溴二苯醚商业产品的主要成分, BDE-47/BDE-99 的比例约为 0.8 至 1.0<sup>[2, 49]</sup>。无脊椎动物中 BDE-47/99 的比率为 0.5 至 2.5, 鱼类为 2.4 至 22 之间, BDE-99 所占比例的减少可以用其在生物体内降解为 BDE-47 来解释<sup>[50]</sup>。鱼类的这一比值相对高于无脊椎动物样本, 表明鱼类的代谢能力更为发达。BDE-47/BDE-99 的比值还可与营养级相关联, 并有研究发现这一比值随营养级增加而增加<sup>[51]</sup>。He 等<sup>[52]</sup>发现在同种生物体内内脏组织中含有的 PBDEs 明显高于肌肉组织中的 PBDEs, 这与 LYU 等<sup>[16]</sup>在渤海湾鲫鱼体内  $\Sigma$ PBDEs 在肌肉组织 ( $6.81\sim20.00 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 中的含量小于内脏组织 ( $8.10\sim35.50 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的结果一致。Zheng 等<sup>[53]</sup>发现渤海沿岸沧州湿地的珩科鸟体内的 PBDEs 等卤代化合物还会选择性地从母体转移到卵中。

### 3 渤海 PBDEs 的生态环境安全风险评价

#### 3.1 PBDEs 在海水中的生态风险评价

现常用风险商值(RQ)来对水体中的 PBDEs 进行生态风险评价<sup>[54]</sup>。风险商值基于美国环境保护署的规定和低等水生生物毒理学数据, 来确定水体中不同 BFRs 产品的无效应浓度(MSNOEC)分别是  $0.053 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (五溴二苯醚)和  $0.017 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (八溴二苯醚), 十溴二苯醚的毒性数据目前还没有<sup>[55]</sup>。水体中的浓度(measured environmental concentration, MEC)为暴露水平, 公式如下:

$$\text{RQ} = \text{MEC}/\text{MSNOEC}, \quad (1)$$

当  $\text{RQ} \geq 1$ (高风险),  $0.1 \leq \text{RQ} < 1$ (中等风险),  $0.01 \leq \text{RQ} < 0.1$ (低风险),  $\text{RQ} < 0.01$ (无风险)。

#### 3.2 PBDEs 在沉积物中的生态风险评价

这里也可以采用风险商值(RQ)来对渤海湾 PBDEs 沉积物进行生态风险评价, 公式如下:

$$\text{RQ} = \frac{C_i}{C_{si}}, \quad (2)$$

$C_i$ 是沉积物中 PBDEs 的浓度<sup>[56]</sup>,  $C_{si}$ 是 PBDEs 的标准浓度值<sup>[57]</sup>, 标准浓度值依据加拿大环境部(EC)规定的沉积物质量准则<sup>[58]</sup>。 $C_i$ ,  $C_{si}$ 需经 1%TOC 归一化得到。

#### 3.3 海洋生物食用健康风险评价

##### 3.3.1 PBDEs 在海洋生物中的富集研究

PBDEs 通常具有亲脂和难降解的特性, 当某种化学物质的生物富集因子(BCF)>5 000 时, 便认为该化学物质存在着生物富集性<sup>[59]</sup>。对于 PBDEs, 其通过细胞膜的能力是影响 PBDEs 生物累积程度的重要因素, 而且高溴 PBDEs 比低溴 PBDEs 在海洋食物链中的生物累积性低<sup>[60]</sup>。生物沉积物富集因子(BSAF)也可以用来评估海洋中 PBDEs 的生物富集效应, 海洋生物对 PBDEs 的吸收富集能力的大小与其富集的种类和生存的环境有关<sup>[61]</sup>。相对来说, 底栖动物对 PBDEs 有高的富集能力和敏感性, 常被用来指示海洋污染的程度<sup>[62]</sup>, 海洋中鱼类的富集能力一般要比浮游生物和贝类生物高, 主要是因为鱼类处于较高的营养级, 在渤海区域, 鱼类体内以低溴 PBDEs(BDE-28/47/99)为主<sup>[51]</sup>。

##### 3.3.2 生物沉积物富集因子

生物对沉积物中 PBDEs 的富集能力可以用下式

表示:

$$\text{BSAF} = C_m/C_s, \quad (3)$$

$C_m$ 是生物体中 PBDEs 的脂肪归一化浓度;  $C_s$ 是沉积物中 PBDEs 的 TOC 归一化浓度<sup>[41]</sup>。

#### 3.3.3 食用健康风险评价方式

##### 1) 每日最大允许海产品摄入量

因为 PBDEs 可能有致癌性的风险, 也可能有非致癌性的风险, 因此, 两种风险都需要进行分析。美国环境保护机构(U.S. EPA)给出了每日允许海产品最大摄入量的计算公式<sup>[63-65]</sup>:

$$\text{CR}_{\text{lim}} = \frac{\text{BW} \times \text{ARL}}{\sum_{m=1}^x C_m \times \text{CSF}_m}, \quad (4)$$

$$\text{CR}_{\text{lim}} = \frac{\text{BW}}{\sum_{m=1}^x \frac{C_m}{\text{RFD}_m}}, \quad (5)$$

$\text{CR}_{\text{lim}}$ 是由式(4): 特定某种海鲜产品中 PBDEs 的致癌性健康风险、式(5): 特定某种海鲜产品中 PBDEs 的非致癌性健康风险计算得出的最高海鲜产品的摄入量, 单位:  $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ ; BW 是体重(kg), 取男女体重的平均值  $58.55 \text{ kg}$ <sup>[65]</sup>; ARL 是在可承受范围内最高的致癌风险, 一般取  $10^{-6}$ (即致癌率= $1/10^6$ )<sup>[65]</sup>;  $C_m$ 是海产品中 PBDEs 的浓度, 单位:  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $\text{CSF}_m$ 是海产品中 PBDEs 致癌斜率因子, 取  $0.007 (\text{mg}\cdot\text{kg} \text{ bw}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})^{-1}$ <sup>[67]</sup>;  $\text{RFD}_m$ 是参考剂量, 单位:  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

##### 2) 日暴露量

对污染物进行人体暴露评估是健康风险评估的前提条件, 人体暴露评估常用日摄入量来表示。在这里可以利用 PBDEs 的浓度来进行评价, 即认为 PBDEs 进入人体后会被全部吸收, 则日暴露量 EDI 的值可以用以下公式计算:

$$\text{EDI} = \frac{\text{IR} \times C_m}{\text{BW}}, \quad (6)$$

EDI 是人体每天通过食用鱼产品, 人每千克的体重摄入污染物的量, 单位:  $\text{pg}\cdot(\text{kg} \text{ bw})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ; IR 是食物摄入率, 单位:  $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ , 我国所在地区(采用 G 区: 东南亚地区)每人每天所食用不同海鲜产品量的标准为: 鱼类 9.4 g、甲壳类 3.6 g、头足类 7.5 g 和贝类 7.5 g, 总海鲜产品的平均摄入量取  $45.0 \text{ g}$ <sup>[68]</sup>; BW 同式(5);  $C_m$ 是生物体中 PBDEs 的浓度, 单位:  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

#### 3.4 渤海 PBDEs 的生态环境安全风险状况

Mou 等<sup>[15]</sup>对莱州湾区域海水中的 PBDEs(除十溴二苯醚外)生态风险评价显示其  $0.01 \leq \text{RQ} < 0.1$ , 为中等生态风险。Wang 等<sup>[74]</sup>对渤海中部表层沉积物中

的PBDEs的生态风险评价表示五溴二苯醚(RQ>0.1)和十溴二苯醚(RQ>0.1)可能对底栖生物有潜在的威胁。在莱州湾东部区域沉积物中三、四、六和十溴二苯醚的RQ<0.01,无生态风险,五溴二苯醚的0.1≤RQ<1,为中等生态风险<sup>[15]</sup>。因此渤海湾不同区域不同介质中PBDEs所产生的生态风险有明显的差异。

Wang等<sup>[30]</sup>还发现在环渤海近岸生物体中PBDEs的生物沉积物富集因子(BSAF)值与它们的lgK<sub>ow</sub>密切相关。Yao等<sup>[17]</sup>在环渤海近岸所计算PBDEs的BSAF值为菲律宾蛤仔(0.43~4.06)>紫怡贝(0.34~2.86)>四角蛤蜊(0.17~1.95)>麻蛤(0.13~2.33)>牡蛎(0.09~120),此结果较Wang等<sup>[30]</sup>所测的结果偏低。渤海区域CR<sub>lim</sub>的最小值为15.82 kg·d<sup>-1</sup><sup>[17]</sup>,超出美国环境保护机构所给出的值(0.142 kg·d<sup>-1</sup>)约2个数量级,所以食用渤海周边的海鲜是完全没有问题的。据Liu等<sup>[75]</sup>的研究,渤海的周边城市(以大连为例),此区域居民通过不同海产品消费所摄入的MeO-PBDEs[0.8 ng·(kg bw)<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>]和PBDEs[0.8 ng·(kg bw)<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>]均是OH-PBDEs[0.4 ng·(kg bw)<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>]摄入量的2倍。由于所选取的海产品的不同,Yao等在大连所测得的PBDEs的摄入量为5 ng·(kg bw)<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>。Eguchi等<sup>[76]</sup>人发现沿海居民血清中的OH-PBDEs和MeO-PBDEs的浓度要高于内地的电子垃圾回收工作者,说明了海鲜可能是沿海居民体内OH-PBDEs或MeO-PBDEs的主要来源。由于缺乏关于人的准确毒性数据以及PBDEs,OH-PBDEs和MeO-PBDEs的健康风险评估标准,因此难以通过食用海鲜定量评估PBDEs及其衍生物在人体的暴露风险。

## 4 结论和展望

本文系统地综述了渤海区域PBDEs在沉积物,水体及生物体中的污染现状及其生态环境风险评价方式,虽然目前关于PBDEs的研究已经取得了一定的进展,但是PBDEs作为一种长期污染物对于环境的持续影响和人类的安全依旧是潜在的威胁,而且目前PBDEs在不同环境介质中的浓度限定标准还没有规范化,因此亟需制定一套适合我国的PBDEs浓度标准。关于PBDEs在人体暴露的评估,大多数是基于日常摄取食物来进行评价,既没有考虑PBDEs通过人的皮肤和呼吸摄入这两个过程<sup>[72]</sup>,也没有考虑PBDEs在人体内的吸收率<sup>[73]</sup>,因此需要进行更全面的研究,把日常摄入,呼吸和皮肤接触这3种暴露途径以及在人体内的吸收率全部考虑在内。而且,由

于在实际的海洋环境中PBDEs会受各种因素互相影响,PBDEs会发生各种反应,如PBDEs的转化(羟基化及巯基化等)、其反应所产生的毒性物质之间会存在哪些联合作用(拮抗作用及协同作用等),对于PBDEs的这些环境行为和毒理学效应还需要进一步的研究。

### 参考文献:

- [1] DARNERUD P O, ERIKSEN G S, JÓHANNESSEN T, et al. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology[J]. Environmental Health Perspectives, 2001, 109 (S1): 49-68.
- [2] LA GUARDIA M J, HALE R C, HARVEY E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE technical flame-retardant mixtures[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(20): 6247-6254.
- [3] DECARLO V J. Studies on brominated chemicals in the environment[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1979, 320: 678-681.
- [4] WIT C A D, ALAEE M, MUIR D C G. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic[J]. Chemosphere, 2006, 64(2): 209-233.
- [5] BOER J D, WESTER P G, HORST A V D, et al. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands[J]. Environmental Pollution, 2003, 122(1): 63-74.
- [6] SELLSTROM U, KIERKEGAARD A, WIT C D. Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish River[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17(6): 1065-1072.
- [7] TAKASUGA T, SENTHILKUMAR K, TAKEMORI H, et al. Impact of fermented brown rice with Aspergillus oryzae (FEBRA) intake and concentrations of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in blood of humans from Japan[J]. Chemosphere, 2004, 57(8): 795-811.
- [8] 刘宗峰,郎印海,曹正梅,等.环境中多溴联苯醚(PBDEs)分布特征研究进展[J].土壤通报,2007,38(6):1227-1233.  
LIU Zongfeng, LANG Yinhai, CAO Zhengmei, et al. Advance of the distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the environment[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2007, 38(6): 1227-1233.
- [9] 庞佳佳,王亮亮.多溴联苯醚的研究进展[J].首都医药,2012(2): 27-28.  
PANG Jiajia, WANG Liangliang. Research progress of polybrominated biphenyl ethers[J]. Capital Medicine, 2012(2): 27-28.

- [10] 韦朝海, 廖建波, 刘浔, 等. PBDEs 的来源特征、环境分布及污染控制[J]. 环境科学学报, 2015, 35(10): 3025-3041.  
WEI Chaohai, LIAO Jianbo, LIU Xun, et al. Source, characteristics, environmental distribution and pollution control of PBDEs[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(10): 3025-3041.
- [11] ESCH G J V. Flame retardants: a general introduction[J]. Oms Environmental Health Criteria, 1997, 192(192): XI-56.
- [12] MACÍAS-ZAMORA J V, RAMÍREZ-ÁLVAREZ N, HERNÁNDEZ-GUZMÁN F A, et al. On the sources of PBDEs in coastal marine sediments off Baja California, Mexico[J]. Science of The Total Environment, 2016, 571: 59-66.
- [13] 刘兴亮. 渤海海域海洋倾废区现状调查与评估研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2010.  
LIU Xingliang. Study on Bohai sea marine dumping area investigation and assessment[D]. Dalian, Liaoning Province: Dalian Maritime University, 2010.
- [14] ZHEN X, TANG J, XIE Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative brominated flame retardants (aBFRs) in sediments from four bays of the Yellow Sea, North China[J]. Environmental Pollution, 2016, 213: 386-394.
- [15] 牟亚南, 王金叶, 张艳, 等. 莱州湾东部海域多溴联苯醚的污染特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2019, 38(1): 131-141.  
MOU Yanan, WANG Jinye, ZHANG Yan, et al. Contamination characteristics and ecological risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in the eastern region of Laizhou Bay[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(1): 131-141.
- [16] 吕杨, 王立宁, 黄俊, 等. 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[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(9): 652-655.  
LV Yang, WANG Lining, HUANG Jun, et al. PBDEs in sediments and cruvians of Haihe River and Bohai Bay[J]. Environmental Pollution & Control, 2007, 29(9): 652-655.
- [17] 姚文君, 薛文平, 国文, 等. 环渤海近岸海域表层沉积物及底栖生物中 PBDEs 的赋存特征及富集行为[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 413-420.  
YAO Wenjun, XUE Wengping, GUO Wen, et al. Occurrence and bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surficial sediment and benthic organism in the Bohai Sea[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 413-420.
- [18] 王国光, 张大海, 杨丹丹, 等. 超声辅助碱解萃取-气相色谱-电子捕获检测器测定海洋沉积物中 8 种多溴联苯醚[J]. 色谱, 2015, 33(8): 885-891.
- [19] WANG Guoguang, ZHANG Dahai, YANG Dandan, et al. Determination of eight polybrominated diphenyl ethers in marine sediments by ultrasonically assisted alkaline degradation extraction and gas chromatography-electron capture detection[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(8): 885-891.
- [20] STREETS S S, HENDERSON S A, SRONER A D, et al. Partitioning and bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(23): 7263-7269.
- [21] LI L, XIE S, CAI H, et al. Quantitative structure-property relationships for octanol-water partition coefficients of polybrominated diphenyl ethers[J]. Chemosphere, 2008, 72(10): 1602-1606.
- [22] LI Y, LIN T, CHEN Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments of the coastal East China Sea: Occurrence, distribution and mass inventory[J]. Environmental Pollution, 2012, 171: 155-161.
- [23] WANG Y, WU X, ZHAO H, et al. Characterization of PBDEs and novel brominated flame retardants in seawater near a coastal mariculture area of the Bohai Sea, China[J]. Science of The Total Environment, 2017, 580: 1446-1452.
- [24] CHEN M, YU M, LUO X, et al. The factor controlling the partitioning of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in the water-column of the Pearl River Estuary in South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(1): 29-35.
- [25] GUAN Y, WANG J, NI H, et al. Riverine inputs of polybrominated diphenyl ethers from the Pearl River Delta (China) to the coastal ocean[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(17): 6007-6013.
- [26] 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 Bingqing, SHI Wei, HU Guanjiu, The pollution status and research progress on halogenated flame retardants in China marine environment[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(11): 2408-2423 .
- [27] PAN X, TANG J, LI J, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the riverine and marine sediments of the Laizhou Bay area, North China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(4): 886-893.
- [28] 员晓燕, 杨玉义, 李庆孝, 等. 中国淡水环境中典型持久性有机污染物(POPs) 的污染现状与分布特征[J]. 环境化学, 2013, 32(11): 2072-2081.  
YUAN Xiaoyan, YANG Yuyi, LI Qingxiao, et al. Present situation and distribution characteristics of persistent organic pollutants in freshwater in China[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(11): 2072-2081.
- [29] 林忠胜, 马新东, 张庆华, 等. 环渤海沉积物中多溴联

- 苯醚(PBDEs)的研究[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(S2): 24-27.
- LIN Zhongsheng, MA Xindong, ZHANG Qinghua, et al. Study on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment surround Bohai Sea[J]. Marine Environmental Science, 2008, 27(S2): 24-27.
- [29] LI H, ZHANG Q, WANG P, et al. Levels and distribution of hexabromocyclododecane (HBCD) in environmental samples near manufacturing facilities in Laizhou Bay area, East China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(10): 2591-2597.
- [30] WANG Z, MA X, LIN Z, et al. Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea, China[J]. Chemosphere, 2009, 74(7): 896-901.
- [31] MAI B, CHEN S, LUO X, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(10): 3521-3527.
- [32] PAN X, TANG J, LI J, et al. Levels and distributions of PBDEs and PCBs in sediments of the Bohai Sea, North China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2010, 12(6): 1234-1241.
- [33] WANG D, ALAEE M, SVERKO E, et al. Analysis and occurrence of emerging chlorinated and brominated flame retardants in surficial sediment of the Dalian coastal area in China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(11): 3104-3110.
- [34] LI Y, ZHEN X, LIU L, et al. Halogenated flame retardants in the sediments of the Chinese Yellow Sea and East China Sea[J]. Chemosphere, 2019, 234: 365-372.
- [35] 甄小妹. 环渤海区域表层沉积物中卤代阻燃剂的分布特征及来源研究[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2016.  
ZHEN Xiaomei. The distribution and the source of the halogenated flame retardant in the surface sediments from Yellow Sea and Bohai Sea.North China[D]. Yan-tai, Shandong Province: Yantai Institute of Coastal Zone Research Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [36] HONG S H, Environmental occurrence and bioaccumulation of organochlorines in Korean coastal waters[D]. Ewha Womens University, Korea, 2002.
- [37] WANG Y, JIANG G, LAM P K S, et al. Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: A critical review[J]. Environment International, 2007, 33(7): 963-973.
- [38] KLOSTERHAUS S L, STAPLETON H M, GUARDIA M J L, et al. Brominated and chlorinated flame retardants in San Francisco Bay sediments and wildlife[J]. Environment International, 2012, 47: 56-65.
- [39] FU L, PEI J, ZHANG Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers and alternative halogenated flame retardants in mollusks from the Chinese Bohai Sea: Levels and interspecific differences[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 142: 551-558.
- [40] LIU Y, LIU J, YU M, Et al. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in a marine food web of Chinese Bohai Sea and their human dietary exposure[J]. Environmental Pollution, 2018, 233: 604-611.
- [41] MA X, ZHANG H, WANG Z, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of short chain chlorinated paraffins in a marine food web from Liaodong Bay, North China[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(10): 5964-5971.
- [42] ZHANG Y, ZHAO H, ZHAI W, et al. Enhanced methane emissions from oil and gas exploration areas to the atmosphere-The central Bohai Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 81(1): 157-165.
- [43] 姚文君. 渤海近岸生物体内多溴二苯醚的分布特征及食用健康风险评价[D]. 大连: 大连工业大学, 2016.  
YAO Wenjun. The distribution and consumption of health risk assessment of PBDEs in organisms collected from the coastal of Bohai Sea[D]. Dalian, Liaoning Province: Dalian Polytechnic University, 2016.
- [44] 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 Yufang, SONG Shuling. 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.
- [45] LUO Q, CAI Z, WONG M. Polybrominated diphenyl ethers in fish and sediment from river polluted by electronic waste[J]. Science of the Total Environment, 2007, 383(1-3): 115-127.
- [46] XU J, GAO Z, XIAN Q, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the freshwater environment surrounding a PBDE manufacturing plant in China[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(6): 1911-1916.
- [47] 郭英, 唐洪磊, 孟祥周, 等. 多溴联苯醚在桂花鱼体内的分布[J]. 环境科学, 2007, 28(12): 2806-2810.  
GUO Ying, TANG Honglei, MENG Xiangzhou, et al. Tissue distribution of PBDEs in mandarin fish[J]. Environmental Science, 2007, 28(12): 2806-2810.
- [48] LAW R J, ALAEE M, ALLCHIN C R, et al. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife[J]. Environment International, 2004, 29(6): 757-770.
- [49] BEKELE T G, ZHAO H, WANG Q, et al. Bioaccumu-

- lation and Trophic Transfer of Emerging Organophosphate Flame Retardants in the Marine Food Webs of Laizhou Bay, North China[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(22): 3417-13426.
- [50] KIERKEGAARD A, BALK L, TJÄRLUND 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.
- [51] WAN Y, HU J, ZHANG K, et al. Trophodynamics of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web of Bohai Bay, North China[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(4): 1078-1083.
- [52] HE M, LUO X, CHEN M, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane in fish from a river system in a highly industrialized area, South China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 419(3): 109-115.
- [53] ZHENG S, WANG P, SUN H, et al. Tissue distribution and maternal transfer of persistent organic pollutants in Kentish Plovers (*Charadrius alexandrinus*) from Cangzhou Wetland, Bohai Bay, China[J]. Science of the Total Environment, 2018, 612: 1105-1113.
- [54] 王志增, 赵文晋, 马小凡. 珠江口水环境中多溴联苯醚生态风险分析[J]. 环境保护科学, 2010, 36(4): 65-68.  
WANG Zhizeng, ZHAO Wenjin, MA Xiaofan. Ecological risk analysis on PBDEs in the water environment of Pearl River Estuary[J]. Environmental Protection Science, 2010, 36(4): 65-68.
- [55] 赵恒, 孟祥周, 向楠, 等. 上海市受纳污水河流中多溴联苯醚的生态风险评价[J]. 环境化学, 2012, 31(5): 573-579.  
ZHAO Heng, MENG Xiangzhou, XIANG Nan, et al. Ecological risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in river receiving wastewater in Shanghai[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(5): 573-579.
- [56] WANG X, CHEN L, WANG X, et al. Occurrence, profiles and ecological risks of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in river sediments of Shanghai, China[J]. Chemosphere, 2015, 133: 22-30.
- [57] LIU J, LU G, XIE Z, et al. Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of lipophilic pharmaceutically active compounds in the downstream rivers of sewage treatment plants[J]. Science of the Total Environment, 2015, 511: 54-62.
- [58] Environment Canada. Federal Environmental Quality Guidelines Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)[R]. Gatineau, Environment Canada, February 2013.
- [59] Environment Canada. Guidance manual for the categorization of organic and inorganic substances on Canada's Domestic Substances List: Determining persistence, bioaccumulation potential and inherent toxicity to non-human organisms existing substances branch[EB/OL]. [2017-3-5]. [http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/dsl/cat\\_index.cfm](http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/dsl/cat_index.cfm).
- [60] 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.
- [61] 孟范平, 于腾. 多溴联苯醚在海洋生物中的富集及毒性效应评述[J]. 热带海洋学报, 2010, 29(5): 1-9.  
MENG Fanping, YU Teng. Review on bioaccumulation and toxicity of polybrominated diphenyl ethers in marine organisms[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2010, 29(5): 1-9.
- [62] RAMU K, KAJIWARA N, SUDARYANTO A, et al. Asian mussel watch program: contamination status of polybrominated diphenyl ethers and organochlorines in coastal waters of Asian countries[J]. Environmental science & technology, 2007, 41(13): 4580-4586.
- [63] KEUM Y S, LI Q X. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by zerovalent iron[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(7): 2280-2286.
- [64] MENG X Z, YU L, GUO Y, et al. Congener-specific distribution of polybrominated diphenyl ethers in fish of China: Implication for input sources[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2008, 27(1): 67-72.
- [65] United States Environmental Protection Agency Office of Water. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. Volume 1: Fish Sampling and Analysis[M]. Office of Science and Technology Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2000.
- [66] 段小丽, 黄楠, 王贝贝, 等. 国内外环境健康风险评价中的暴露参数比较[J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(2): 114-117.  
DUAN Xiaoli, HUANG Nan, WANG Beibei, et al. Development of exposure factors research methods in environmental health risk assessment[J]. Environmental Health, 2012, 29(2): 114-117.
- [67] 周昇昇, 李磊, 张杰, 等. 食品中环境污染物多溴联苯醚的风险评估[J]. 环境卫生学杂志, 2014, 4(3): 272-275.  
ZHOU Shengsheng, LI Lei, ZHANG Jie, et al. Risk assessment of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in food in chinese urban area[J]. Journal of Environmental Hygiene, 2014, 4(3): 272-275.
- [68] 段文佳, 张晓燕, 周德庆. 水产品来源的甲醛膳食暴露评估初步研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(3): 305-308.

- DUAN Wenjia, ZHANG Xiaoyan, ZHOU Deqing. Primary study on exposure assessment of formaldehyde in fishery products[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(3): 305-308.
- [69] ZHANG L, YIN S, ZHAO Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers and indicator polychlorinated biphenyls in human milk from China under the Stockholm Convention[J]. Chemosphere, 2017, 189: 32-38.
- [70] LIU X, BING H, CHEN Y, et al. Brominated flame retardants and dechlorane plus on a remote high mountain of the eastern Tibetan Plateau: implications for regional sources and environmental behaviors[J]. Environmental geochemistry and health, 2018, 40(5): 1887-1897.
- [71] LIAO W, WANG G, LI K, et al. Change of arsenic speciation in shellfish after cooking and gastrointestinal digestion[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2018, 66(29): 7805-7814.
- [72] YU Y, ZHAO Z, CHONG D, et al. Novel in vitro method for measuring the mass fraction of bioaccessible atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using simulated human lung fluids[J]. Environmental pollution, 2018, 242: 1633-1641.
- [73] LI C, ZHAO Z, LEI B, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the air and comparison of the daily intake and uptake through inhalation by Shanghai residents with those through other matrices and routes[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3): 1750-1759.
- [74] WANG G, PENG J, YANG D, et al. Current levels, composition profiles, source identification and potentially ecological risks of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the surface sediments from Bohai Sea[J]. Marine pollution bulletin, 2015, 101(2): 834-844.
- [75] LIU Y, LIU J, YU M, et al. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in a marine food web of Chinese Bohai Sea and their human dietary exposure[J]. Environmental Pollution, 2018, 233: 604-611.
- [76] EGUCHI A, NOMIYAMA K, DEVANATHAN G, et al. Different profiles of anthropogenic and naturally produced organohalogen compounds in serum from residents living near a coastal area and e-waste recycling workers in India[J]. Environment international, 2012, 47: 8-16.

# Distribution and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in the Bohai Sea

WANG Rui, LIN Kun, WANG Jiang-tao, TAN Li-ju

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology/Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Received: Jul. 17, 2020

Key words: polybrominated diphenyl ethers; Bohai Sea; concentration; distribution; eco-environmental risk

**Abstract:** In the past few decades polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have emerged as a new class of persistent organic pollutants (POPs) owing to their accumulation in the marine environments all across the globe. PBDEs are widely used as a flame-retardant and are found to exist in a variety of industrial products including textiles, paints, rugs, automobiles, and airplanes. The characteristics of persistence, bioaccumulation, and long-range transportation make PBDEs a serious threat to marine ecosystems and human health. The Bohai Sea is the only semi-enclosed inland sea in China. Its poor ability of self-purification and exchange water with the outside of Bohai Sea has been found to be associated with the high pollution load present in this waterbody. Evaluation of PBDEs accumulation in the Bohai Sea region has received a significant attention in the recent decades. The current study aimed to provide an overview of the pollution status of the Bohai Sea and evaluate the harmful effects of the accumulated PBDEs. With a view to provide an overview of the pollution status of the Bohai Sea and the harmful effects of the accumulated PBDEs, the present work describes in detail the pollution characteristics and concentration levels of PBDEs in sea water, sediments and biological media of the Bohai Sea, methods used for ecological and environmental risk assessment, and distributions of PBDEs in water and sediment. The information thus obtained will be helpful in the prevention and control of pollution arising due to PBDEs accumulation which will further maintain the ecological and environmental serenity/balance of the Bohai Sea in the near future.

(本文编辑: 赵卫红)