

## 综述 Reviews

## 多溴联苯醚的植物毒理学研究进展

孟雨婷, 张卫荣, 汪娟, 蒋大程, 邱念伟\*, 王仁君\*

曲阜师范大学生命科学学院, 山东曲阜273165

**摘要:** 多溴联苯醚(PBDEs)作为性能优良的阻燃剂, 已成为多种环境介质中普遍存在的持久性有机污染物。目前, PBDEs对动物毒性的相关研究较多, 但对植物毒性研究仍然较少。本文基于PBDEs对动植物的毒性研究进展, 综述了PBDEs对植物的毒性效应、毒性机制以及植物对PBDEs污染的适应和修复机制等, 为PBDEs的植物毒性和污染修复研究提供参考。

**关键词:** 多溴联苯醚; 植物; 毒性效应; 毒性机制; 适应机制; 植物修复

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是在全球范围内广泛使用的溴系阻燃剂, 具有优良的热稳定性和阻燃性等特点, 广泛应用于塑料制品、电子电器和建材纺织等各种工业产品中。PBDEs不以化学键结合到工业材料上, 很容易通过挥发、灰化、渗出、沉积等方式释放到环境中, 并随着大气、水体、土壤和沉积物等介质的迁移蓄积在各种环境中, 造成生物圈的广泛污染(Alaee等2003), 还可以经食物链在各类生物体内富集并放大其毒性效应(Hu等2010; van de Merwe等2011), 威胁生态系统安全, 已成为一类新型的持久性有机污染物。

实验结果表明, PBDEs具有持久性、亲脂性、难降解性和生物富集性等特点, 严重危害动物和人体健康(Maranghi等2013; Shang等2016), 其毒性效应在动物中研究较多。PBDEs对植物的毒性研究近年来才开始受到关注, 目前研究发现, PBDEs对大部分植物具有显著毒性, 表现为诱导植物细胞产生过量活性氧(谢显传2010; Wang等2014; Xu等2015), 导致膜脂过氧化; 破坏细胞结构(张鑫鑫等2013); 影响植物组织和细胞的正常生理代谢过程(张琼等2010; 孙源等2016), 最终导致植物生长抑制甚至中毒死亡(Kallqvist等2006; 李卓娜等2009; 李丽华等2012; Wang等2014)。但有些植物对PBDEs污染具有显著抗性, 它们能通过自身吸收或降解PBDEs减少环境中PBDEs的含量(Mueller等2006; Huang等2011; Wang等2011a; Bizkarguenaga等2016), 可用于PBDEs污染的植物修复。

与动物学毒性研究相比, 有关PBDEs对植物

的毒性研究相对较少, 且主要是我国学者开展的工作。本文概述了PBDEs对植物的毒性研究进展, 着重讨论其对植物细胞的毒性效应及可能的致毒机制, 介绍植物在PBDEs污染中的适应机制及修复作用, 总结了目前研究中存在的问题, 并对未来研究的重点方向进行展望, 为PBDEs的植物毒性和污染修复研究提供参考。

## 1 PBDEs对植物的毒性效应

## 1.1 PBDEs对植物生长的影响

PBDEs是一类含有溴原子的芳香族化合物, 化学通式为 $C_{12}H_{(0-9)}Br_{(1-10)}O$ , 根据其分子中氢原子和溴原子取代位置及溴原子个数的不同, 可分为209种同系物(Fonnum和Mariussen 2009), 常用的PBDEs对大部分植物具有显著毒性。表1以生长量为参数总结了前人文献中各类PBDEs对植物的毒性浓度。由表1可以看出, 低溴代联苯醚对植物的毒性相对较大, 低浓度处理即可抑制植物生长, 这是因为其苯环上溴原子个数少, 空间位阻小, 水溶性较高, 更容易被植物细胞吸收(Huang等2013)。除秋茄和纤细裸藻外, 低溴联苯醚对其他植物的毒性浓度均在 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。而苯环上溴原子较多的高溴代联苯醚水溶性低, 不易进入细胞(Huang

收稿 2017-12-01 修定 2018-01-18

资助 国家自然科学基金(31471884)、山东省自然科学基金(ZR2017MC037)和中国博士后科学基金项目(2016-M592158)。

\* 共同通讯作者: 邱念伟(nianweiqiu@163.com)、王仁君(wangrenjun2002@126.com)。

表1 各类PBDEs对植物的毒性浓度

Table 1 The toxicity concentrations of various PBDEs to plants

PBDEs种类	植物材料	处理时间/d	最低毒害浓度	毒物浓度及其毒性效应*	参考文献
BDE-15	纤细裸藻( <i>Euglena gracilis</i> )	7	3 mg·L <sup>-1</sup>	3 mg·L <sup>-1</sup> 生长抑制率为69.7%	张琼等2010
BDE-28	亚心形扁藻( <i>Platymonas subcordiformis</i> )	4	10 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =128 μg·L <sup>-1</sup>	胡恒等2015
	盐生杜氏藻( <i>Dunaliella salina</i> )	4	0.1 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =75 μg·L <sup>-1</sup>	胡恒等2015
BDE-47	亚心形扁藻	4	1 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =114 μg·L <sup>-1</sup>	胡恒等2015
	盐生杜氏藻	4	1 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =120 μg·L <sup>-1</sup>	胡恒等2015
	中肋骨条藻( <i>Skeletonema costatum</i> )	2	6.6 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =70 μg·L <sup>-1</sup>	Kallqvist等2006
	海水小球藻( <i>Chlorella autotrophica</i> )	4	0.1 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =0.79 μg·L <sup>-1</sup>	李卓娜等2009
	牟氏角毛藻( <i>Chaetoceros muelleri</i> )	4	0.1 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =1.52 μg·L <sup>-1</sup>	李卓娜等2009
	赤潮异弯藻( <i>Heterosigma akashiwo</i> )	4	0.1 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =2.25 μg·L <sup>-1</sup>	李卓娜等2009
	青岛大扁藻( <i>Piatymonas heigoindica</i> )	4	0.5 mg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =2.0 mg·L <sup>-1</sup>	姜爽2011
	米氏凯伦藻( <i>Karenia mikimotoi</i> )	4	90 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =0.25 mg·L <sup>-1</sup>	姜爽2011
	赤潮异弯藻	4	12.5 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =46 μg·L <sup>-1</sup>	姜爽2011
	等鞭金藻( <i>Isochrysis galbana</i> )	4	50 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =16 μg·L <sup>-1</sup>	姜爽2011
	秋茄树( <i>Kandelia obovata</i> )	56	5 mg·L <sup>-1</sup>	10 mg·L <sup>-1</sup> 叶片脱落	Wang等2014
	玉米( <i>Zea mays</i> )	3	15 μg·L <sup>-1</sup>	根长抑制率37.5%; 芽长抑制率26.1%	Xu等2015
6-MeO-BDE-47	玉米	3	15 μg·L <sup>-1</sup>	根长抑制率39.8%; 芽长抑制率29.4%	Xu等2015
6-OH-BDE-47	玉米	3	15 μg·L <sup>-1</sup>	根长抑制率43.4%; 芽长抑制率33.4%	Xu等2015
BDE-47	青萍( <i>Lemna minor</i> )	14	5 μg·L <sup>-1</sup>	20 μg·L <sup>-1</sup> 黄化死亡	孙源等2016
BDE-99	亚心形扁藻	4	1 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =383 μg·L <sup>-1</sup>	胡恒等2015
	盐生杜氏藻	4	10 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =572 μg·L <sup>-1</sup>	胡恒等2015
BDE-153	亚心形扁藻	4	10 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =996 μg·L <sup>-1</sup>	胡恒等2015
	盐生杜氏藻	4	10 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =1 249 μg·L <sup>-1</sup>	胡恒等2015
BDE-209	黑麦草( <i>Lolium perenne</i> )	28	50 mg·kg <sup>-1</sup>	100 mg·kg <sup>-1</sup> 株高和根长均降低25%, 单株鲜重降低31.4%	谢显传2010
	青岛大扁藻	4	5 mg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =30.29 mg·L <sup>-1</sup>	姜爽2011
	米氏凯伦藻	4	10 mg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =18.1 mg·L <sup>-1</sup>	姜爽2011
	赤潮异弯藻	4	1 mg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =1.8 mg·L <sup>-1</sup>	姜爽2011
	等鞭金藻	4	0.2 mg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =0.79 mg·L <sup>-1</sup>	姜爽2011
	亚心形扁藻	4	100 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =2 056 μg·L <sup>-1</sup>	胡恒等2015
	盐生杜氏藻	4	100 μg·L <sup>-1</sup>	EC <sub>50</sub> =1 868 μg·L <sup>-1</sup>	胡恒等2015
	紫花苜蓿( <i>Medicago sativa</i> )	4	100 mg·kg <sup>-1</sup>	1 000 mg·kg <sup>-1</sup> 根长减小 20.7%, 芽长减小18.3%	李丽华等2012
	水葱( <i>Scirpus validus</i> )	30	30 mg·kg <sup>-1</sup>	30 mg·kg <sup>-1</sup> 株高降低34.4%, 茎粗减少28.1%	赵良元2012
	芥菜( <i>Brassica juncea</i> )	60	10 mg·kg <sup>-1</sup>	50 mg·kg <sup>-1</sup> 地上部干重降低87.2%, 根部干重降低72.2%	刘京等2012
	苜蓿( <i>Sonchus brachyotus</i> )	60	10 mg·kg <sup>-1</sup>	50 mg·kg <sup>-1</sup> 地上部干重下降55.3%, 根部干重下降 66.7%	刘京等2012
	龙葵( <i>Solanum nigrum</i> )	60	50 mg·kg <sup>-1</sup>	50 mg·kg <sup>-1</sup> 地上部干重降低20%, 但根部干重增加124.1%	刘京等2012
	鱼腥草( <i>Houttuynia cordata</i> )	60	—	50 mg·kg <sup>-1</sup> 对地上部干重无影响, 根部干重增加72.2%	刘京等2012
	空心菜( <i>Ipomoea aquatica</i> )	60	—	50 mg·kg <sup>-1</sup> 地上部干重增加42.1%, 根部干重增加71.4%	刘京等2012
	狼尾草( <i>Pennisetum alopecuroides</i> )	60	—	50 mg·kg <sup>-1</sup> 地上部干重增加115.9%, 根部干重增加116.3%	刘京等2012
	杂交狼尾草( <i>Pennisetum americanum</i> )	60	—	25 mg·kg <sup>-1</sup> 地上部干重增加287.9%, 地下部干重增加68.2%	吕俊等2013
	玉米	7	50 mg·kg <sup>-1</sup>	3 000 mg·kg <sup>-1</sup> 根长降低约60%, 茎长减小约40%	王练书2013

\*EC<sub>50</sub>为半数致死浓度, 其余均为实验中设置的最大浓度。

等2010, 2011), 因此在高浓度处理下才会对植物产生毒害效应。PBDEs中高溴联苯醚BDE-209毒性相对较小, 除少数藻类对其比较敏感外, 大部分植物的中毒浓度都在 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上, 甚至对部分高等植物的生长还具有显著的促进作用。这类喜PBDEs的植物在PBDEs污染土壤的修复方面可能具有重要应用价值。

从表1还可以看出, PBDEs对大部分植物的生长发育具有抑制作用, 主要表现为抑制根和茎的伸长, 导致叶片脱落, 生物量显著下降, 严重时叶片黄化, 植株死亡。对高等植物而言, PBDEs还会影响植物的发芽率, 其中低溴联苯醚对植物发芽率影响较大, 如 $5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  BDE-47即可显著降低玉米的发芽率(Xu等2015); 而高溴联苯醚对植物发芽率影响不显著, 如BDE-209浓度达到 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 才会降低玉米的发芽率(王练书2013)。

### 1.2 PBDEs对植物细胞结构和功能的影响

PBDEs之所以抑制植物生长发育, 很可能是因为其影响了植物细胞的结构和功能。将植物培养在含PBDEs的介质中, 可以观察到植物细胞和细胞器的结构发生异常。用透射电子显微镜观察低浓度( $0.025\sim 0.312 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) BDE-47胁迫下的米氏凯伦藻细胞结构, 发现其细胞质中出现了很多透明空泡和高电子密度区, 说明细胞器结构明显受损; 这些空泡是液泡数量增多的表现, 液泡体积也逐渐增大, 从而使部分细胞被胀破(张鑫鑫等2013)。BDE-47胁迫下, 米氏凯伦藻的色素体膜系统也被严重破坏, 类囊体排列杂乱, 膨大破裂, 片层结构模糊不清或局部溶解消失, 光合活性显著降低(张鑫鑫等2013)。

PBDEs对线粒体也具有明显的破坏作用, 导致细胞线粒体数目减少, 双层膜结构破裂, 大部分内嵴溶解, 呼吸电子传递受阻(Pazin等2015), 细胞能量供给减少(Pereira等2014)。PBDEs胁迫下, 细胞核亦明显受损, 核膜皱缩、破裂, 核仁消失, 双层膜中间形成空泡(张鑫鑫等2013), DNA和蛋白质等生物大分子的合成受阻(Xu等2015)。

低溴联苯醚对植物细胞的毒性显著大于高溴联苯醚, 如用 $0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  BDE-47处理米氏凯伦藻96 h后, 其叶绿体和线粒体结构就会出现如上所述的显著损伤; 而用 $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  BDE-209处理米氏凯伦藻96 h后发现, 其线粒体虽然也膨大, 但受损程

度显著小于 $0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  BDE-47处理, 且线粒体数目是增多的, 色素体膜系统也基本完好(姜爽2011)。

### 1.3 PBDEs对植物生理代谢的影响

除了抑制植物生长、损伤细胞结构外, PBDEs还会显著影响植物的代谢活动。其中植物的光合代谢对PBDEs毒性较为敏感, 如用 $2.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  BDE-47处理海水小球藻96 h, 就能使其光系统II (photosystem II, PSII)的潜在活性( $F_v/F_o$ )、PSII实际光化学效率( $\Phi_{\text{PSII}}$ )和光合电子传递速率(electron transport rate, ETR)显著降低(李卓娜等2010), 说明其光合作用受到严重抑制。高等水生植物青萍的光合系统对BDE-47的毒性也比较敏感, 在经 $20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  BDE-47处理14 d后, 青萍叶片即严重黄化, 光合性能指数(PI)剧降至对照的10.4% (孙源等2016)。高浓度BDE-209对高等植物光合系统产生的伤害相对较小, 如黑麦草在经 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  BDE-209处理28 d后, 叶片叶绿素a含量仍没有明显变化, 只是叶绿素b和类胡萝卜素含量有所下降, 但叶片仍能维持较高的光合活性(谢显传2010)。

PBDEs还会显著影响植物的蛋白质代谢, 如 $30 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  BDE-15处理7 d使纤细裸藻蛋白质含量降低了42.88% (张琼等2010)。为适应PBDEs毒性胁迫, 有些植物的脯氨酸合成会增加, 如黑麦草经 $50\sim 100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  BDE-209处理28 d后, 叶片中游离脯氨酸含量比对照增加了50%以上(谢显传2010)。脯氨酸是多种逆境下植物体内都会合成的重要渗透保护物质, 其大量合成可能有助于减轻PBDEs毒性。PBDEs对植物其他代谢干扰的研究尚未见报道。

## 2 PBDEs的细胞毒性机制

### 2.1 PBDEs诱导细胞产生活性氧

PBDEs胁迫下, 植物体内产生活性氧是植物中毒的普遍表现(谢显传2010; Wang等2014; Xu等2015)。最新研究结果表明, PBDEs具有膜毒性, 可直接影响叶绿体和线粒体的生物膜功能(Pereira等2013; Qiu等2018), 导致叶绿体和线粒体的电子传递紊乱, 从而引起电子泄露, 产生活性氧(Begović等2016)。线粒体是活性氧产生的重要来源之一, PBDEs处理后, 无论动物还是植物, 线粒体的结构和功能均显著受损, 电子会从呼吸电子传递链上泄露, 转移到氧气分子上形成超氧阴离子( $\text{O}_2^-$ )及其



他衍生物(Shao等2008b), 电子泄露的主要位点是NAD(P)H脱氢酶和细胞色素b/c复合物(Shao等2008a)。PBDEs胁迫下, 植物绿色细胞活性氧的主要来源是叶绿体, 叶绿体的光合电子传递链的电子泄露不仅能产生 $O_2^-$ 和 $H_2O_2$ , 过剩的激发能还会产生单线态氧分子( $^1O_2$ ) (Wang等2014)。Xu等(2015)用荧光探针检测技术发现,  $5\sim 15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  BDE-47及其衍生物即可诱导玉米叶片中产生显著的 $H_2O_2$ 和 $O_2^-$ 积累。谢显传(2010)采用电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)技术检测发现,  $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  BDE-209处理黑麦草28 d后, 其叶片中的活性氧信号强度达到峰值, 活性氧浓度超过对照2倍以上。

活性氧的积累会打破植物细胞内环境的氧化还原平衡状态, 产生氧化胁迫, 氧化损伤光合色素及其他生物大分子物质。如在BDE-47胁迫下, 玉米叶片的DNA断裂固体标记物 $\gamma$ -H2AX含量显著增加, 蛋白质羰基化水平增大, 说明叶片的DNA和蛋白质均受到显著的过氧化损伤(Xu等2015)。PBDEs胁迫下, 很多植物体内的膜脂过氧化产物丙二醛含量普遍显著升高(刘京等2012; 吕俊等2013; Xu等2015), 说明活性氧造成的膜脂过氧化水平升高。

## 2.2 PBDEs干扰 $Ca^{2+}$ 稳态

$Ca^{2+}$ 作为信号转导通路中重要的第二信使, 参与多种细胞生理活动的调节, 并参与维持细胞膜电位的稳定性。动物学研究证明, PBDEs可干扰细胞内低 $Ca^{2+}$ 稳态, 使胞内钙库(线粒体、液泡及内质网)和胞外钙库(质外体)中的 $Ca^{2+}$ 大量进入细胞质, 导致胞质内 $Ca^{2+}$ 浓度大幅度上升, 引起细胞代谢紊乱(Kodavanti和Ward 2005)。Dingemans等(2010)也发现, BDE-47及其羟基化代谢物6-OH-BDE-47、5-OH-BDE-47和3-OH-BDE-47浓度在 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时均能使PC12细胞的细胞质 $Ca^{2+}$ 浓度增加1倍以上, 其 $Ca^{2+}$ 主要来自于内质网和线粒体。胞质内高浓度的 $Ca^{2+}$ 会刺激线粒体产生活性氧, 活性氧反过来又会作用于内质网的 $Ca^{2+}$ -ATPase, 扰乱线粒体膜的稳定性和膜电位差, 进一步促进线粒体释放更多 $Ca^{2+}$ , 加剧对细胞的伤害, 诱导细胞凋亡(Camello-Almaraz等2006; Zhang等2013)。已有研究表明, PBDEs可通过线粒体通路、内质网通路和死亡受体通路等3条经典的凋亡通路诱导细胞凋亡(He

等2009), 胞内 $Ca^{2+}$ 稳态失衡可能是细胞凋亡的主要诱因, 而基于 $Ca^{2+}$ 信号通路的氧化应激可能是PBDEs细胞毒性效应的关键机制之一。上述PBDEs毒性机制在动物中研究较为清楚, 但在植物中还未见报道, PBDEs可能也会干扰植物细胞内的 $Ca^{2+}$ 稳态。

## 2.3 其他可能毒性机制

除了上述两种主要机制外, 很多动物学研究还发现PBDEs也干扰其他信号转导通路和细胞周期的调控。如BDE-47可通过p53通路诱导SH-SY5Y细胞凋亡; 还能增加Neuro-2a细胞内p53和p21基因的表达, 调控 $G_1/S$ 时相的转换, 将细胞周期阻滞在 $G_1$ 期, 抑制细胞增殖(Zhang等2013)。BDE-209也能提高p53基因的表达, 但对其他细胞周期相关基因表达的影响并不显著(陈红梅2015)。BDE-209和PBDEs混合物(DE-71)还能通过影响MAPK信号通路, 提高动物细胞质的活性氧和 $Ca^{2+}$ 水平(Zhang等2010; Fan等2010), 诱导动物细胞凋亡。上述PBDEs的毒性机制均来自动物学研究, 但对于研究PBDEs对植物的毒性机制具有重要的借鉴意义。

## 3 植物对PBDEs的适应机制

### 3.1 植物对PBDEs的吸收和转运

对陆生植物而言, 土壤中的PBDEs主要是由根部吸收后, 自下而上地转运并积累到植物的各个部分; 当然, 叶片也可以从大气中吸收少量的PBDEs (Du等2013)。常用转移系数(植物地上部污染物含量/植物地下部污染物含量)表示植物对PBDEs的转运能力和分布特征(Huang等2010; 吕俊等2013)。目前所研究的植物对PBDEs的转移系数均显著小于1, 即PBDEs在根部的积累量显著大于地上部(Huang等2011; 刘京等2012; Bizkarguenaga等2016)。前人的研究结果显示, 对PBDEs具有抗性的植物, PBDEs积累量高, 且转移系数大; 反之, 对PBDEs敏感的植物, PBDEs积累量低, 转移系数小。如刘京等(2012)用 $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  BDE-209处理6种植物60 d, 结果显示, 对PBDEs具有抗性的植物(如狼尾草、龙葵和空心菜), 其根部BDE-209含量分别为 $16.93$ 、 $15.46$ 、 $13.26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (DW), 转移系数分别为 $0.42$ 、 $0.49$ 、 $0.47$ ; 对PBDEs敏感的植物(如鱼腥草、苜蓿、芥菜), 其根部BDE-209含量分别为 $13.44$ 、 $7.30$ 、 $6.47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (DW), 转移系数分

别为0.37、0.20、0.27。对PBDEs污染敏感和有抗性的植物可能在PBDEs的吸收和转运机制方面具有显著差异。PBDEs在植物体内的积累量相对较低,而在动物器官中PBDEs积累量可达 $5\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (FW) (Wan等2010; Qiu等2007; van de Merwe等2011), 尚未发现能够超富集PBDEs的植物。

植物对PBDEs的吸收能力可能与持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)结合蛋白(Inui等2008)和根部脂肪含量有关(Huang等2010), 对PBDEs抗性强的植物可能含有更多的POPs结合蛋白或根部脂质含量更高。POPs结合蛋白能够解吸土壤中的PBDEs, 从而促进植物对PBDEs的吸收; 根脂影响PBDEs的吸收是因为PBDEs具有脂溶性, 根脂含量越高越有利于PBDEs的溶解和跨膜运输。植物对PBDEs的转运能力则可能与韧皮部转运蛋白有关(Bizkarguenaga等2016), 对PBDEs抗性强的植物体内可能含有特殊的或者更多的韧皮部转运蛋白, 但此类植物解除PBDEs毒性的机制还不清楚。

### 3.2 PBDEs在植物体内的降解

PBDEs在环境介质和生物体内可以通过脱溴(Wang等2011b; Huang等2013)、羟基化(Qiu等2007; Huang等2010)、氧化还原(Wan等2010; Feng等2015)等多种生化途径降解为低溴代联苯醚、羟基化多溴联苯醚(OH-PBDEs)和甲氧基化多溴联苯醚(MeO-PBDEs)等物质, 但这些代谢物更易被细胞所吸收, 对细胞仍具有显著毒性(An等2011; Macaulay等2015)。如Wang等(2011b)分别用BDE-15、BDE-28、BDE-47处理玉米12 h后, 在玉米体内能检测到BDE-2、BDE-12、BDE-13、BDE-32和BDE-37等脱溴代谢产物。在含BDE-209的土壤中种植黑麦草、苜蓿、南瓜、西葫芦、玉米和萝卜等6种植物的体内共检测到19种低溴化PBDEs及5种羟基化PBDEs, 说明BDE-209在植物体内发生了脱溴和羟基化(Huang等2010)。上述研究中均未检测到完全脱溴的代谢产物。目前在各类生物体内还没有发现能够将PBDEs彻底降解为无毒物质的生化途径。

植物体内参与PBDEs降解的酶还知之甚少。Huang等(2013)把纯化的硝酸还原酶(nitrate reductase, NaR)和谷胱甘肽S-转移酶(glutathione S-transferase, GST)加入到含有BDE-28、BDE-47、BDE-

99、BDE-209四种PBDEs的溶液中, 保温96 h后检测到了6种脱溴产物, 证明NaR和GST参与了PBDEs的脱溴降解。南瓜、玉米、黑麦草的根酶粗提物也具有上述类似的脱溴作用, 这3种植物的根酶粗提物均具有显著的NaR和GST活性, 且与PBDEs脱溴产物的生成量呈正相关。随着NaR和GST活性的下降和消失, PBDEs脱溴反应也会逐渐减弱和停止, 因此推测NaR和GST是参与PBDEs脱溴降解的关键酶。但是, 这两种酶降解PBDEs的具体机制还不清楚。除此之外, 目前还未发现其他参与PBDEs降解的酶。

### 3.3 植物抗氧化酶活性与对PBDEs的抗性

如前所述, PBDEs胁迫下, 植物中的活性氧含量普遍升高(谢显传2010; Wang等2014; Xu等2015)。当植物中毒症状较轻时, 植物均能通过增大抗氧化酶活性, 清除活性氧, 减轻过氧化伤害; 随着中毒症状的加重, 抗氧化酶活性通常呈先上升后下降的趋势, 即低促高抑现象(孟范平等2009; Wang等2014), 这是因为植物严重中毒或濒临死亡时, 生命力已严重下降, 其抗氧化应激能力减弱或消失(张琼等2010; 张鑫鑫等2013)。

如孟范平等(2009)用低浓度( $0.1$ 和 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) BDE-47处理海水小球藻24 h后, 其超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)和过氧化氢酶(catalase, CAT)活性会短暂提高; 而高浓度( $2.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) BDE-47处理96 h后这两种酶的活性又显著降低。高等植物紫花苜蓿和杂交狼尾草经BDE-209处理后, 其SOD和CAT活性也具有类似的规律(李丽华等2012; 吕俊等2013)。其他抗氧化酶如过氧化物酶(peroxidase, POD)、谷胱甘肽过氧化物酶(glutathione peroxidase, GPx)、谷胱甘肽还原酶(glutathione reductase, GR)等也参与了PBDEs诱导的氧化应激反应, 以提高植物对PBDEs胁迫的适应能力(张鑫鑫等2013; Wang等2014)。抗氧化酶活性的升高并没有消除PBDEs的毒性, 因此抗氧化酶不是植物适应PBDEs胁迫的关键机制。

## 4 植物在PBDEs污染修复中的作用

对PBDEs毒性适应性较强的植物可以用来修复PBDEs污染的土壤。刘京等(2012)通过筛选发现, 狼尾草、龙葵和空心菜修复PBDEs污染的效果较好, 在含 $10\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  BDE-209的土壤中种植60 d

后, PBDEs的根际去除率达40.44%、37.73%和38.07%。吕俊等(2013)进一步发现在PBDEs污染的土壤中加入一定浓度( $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )的Zn可增强杂交狼尾草对PBDEs的修复效果。上述植物既可通过自身吸收并积累在体内来降低土壤中PBDEs的含量,也可通过植物的根系分泌物增加根际土壤微生物的数量和活性来降解土壤中的PBDEs(Huang等2010; 刘京等2012; 吕俊等2013)。但目前尚未发现能够完全降解PBDEs的根际微生物,其功能仍是将高溴代联苯醚降解为更容易被植物吸收的低溴代联苯醚(Chou等2013),从而提高植物修复PBDEs污染的效果。

## 5 结语

目前,无论PBDEs的动物毒性研究还是植物毒性研究, PBDEs在细胞中的直接作用靶点和毒性机制尚未有明确的定论,应进一步探究PBDEs对植物的毒性机制,阐明植物对PBDEs污染的适应和修复机制,发掘能高效降解PBDEs的植物,为PBDEs污染的植物抗性和植物修复研究提供新思路。同时,应着力研发环境友好型的新型阻燃剂,以期减少PBDEs等溴代阻燃剂对生态环境和人类的危害。

## 参考文献(References)

- Alaee M, Arias P, Sjödin A, et al (2003). An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environ Int*, 29 (6): 683–689
- An J, Li SH, Zhong YF, et al (2011). The cytotoxic effects of synthetic 6-hydroxylated and 6-methoxylated polybrominated diphenyl ether 47 (BDE47). *Environ Toxicol*, 26 (6): 591–599
- Begović L, Mlinarić S, Antunović Dunić J, et al (2016). Response of *Lemna minor* L. to short-term cobalt exposure: the effect on photosynthetic electron transport chain and induction of oxidative damage. *Aquat Toxicol*, 175: 117–126
- Bizkarguenaga E, Iparraguirre A, Oliva E, et al (2016). Uptake of polybrominated diphenyl ethers by carrot and lettuce crops grown in compost-amended soils. *Environ Sci Pollut Res*, 23: 3847–3859
- Camello-Almaraz C, Gomez-Pinilla PJ, Pozo MJ, et al (2006). Mitochondrial reactive oxygen species and  $\text{Ca}^{2+}$  signaling. *Am J Physiol Cell Physiol*, 291: 1082–1088
- Chen HM (2015). Study on the molecular mechanism and regulation of polybrominated diphenyl ethers (BDE-47 and BDE-209)-induced cytotoxicity and apoptosis in Neuro-2a cells (dissertation). Qingdao: Ocean University of China, 46–52 (in Chinese with English abstract) [陈红梅(2015). 两种多溴联苯醚(BDE-47和BDE-209)诱导Neuro-2a的细胞毒性与细胞凋亡及分子调控机制研究(学位论文). 青岛: 中国海洋大学, 46–52]
- Chou HL, Chang YT, Liao YF, et al (2013). Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by bacterial mixed cultures in a soil/water system. *Int Biodeter Biodegr*, 85 (7): 671–682
- Dingemans MML, Heusinkveld HJ, Bergman A, et al (2010). Bromination pattern of hydroxylated metabolites of BDE-47 affects their potency to release calcium from intracellular stores in PC12 cells. *Environ Health Persp*, 118: 519–525
- Du WC, Ji R, Sun YY, et al (2013). Fate and ecological effects of decabromodiphenyl ether in a field lysimeter. *Environ Sci Technol*, 47 (16): 9167–9174
- Fan CY, Besas J, Kodavanti PR (2010). Changes in mitogen-activated protein kinase in cerebellar granule neurons by polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls. *Toxicol Appl Pharm*, 245 (1): 1–8
- Feng CL, Xu YP, Zha JM, et al (2015). Metabolic pathways of decabromodiphenyl ether (BDE209) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) via intraperitoneal injection. *Environ Toxicol Phar*, 39 (2): 536–544
- Fonnum F, Mariussen E (2009). Mechanisms involved in the neurotoxic effects of environmental toxicants such as polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants. *J Neurochem*, 111 (6): 1327–1347
- He P, Wang AG, Xia T, et al (2009). Mechanisms underlying the developmental neurotoxic effect of PBDE-47 and the enhanced toxicity associated with its combination with PCB153 in rats. *Neurotoxicology*, 30 (6): 1088–1095
- Hu GC, Dai JY, Xu ZC, et al (2010). Bioaccumulation behavior of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the freshwater food chain of Baiyangdian Lake, North China. *Environ Int*, 36 (4): 309–315
- Hu H, Yu T, Meng FP, et al (2015). Acute toxicity of five brominated diphenyl ether congeners to marine bait-algae species: *Platymonas subcordiformis* and *Dunaliella salina*. *Mar Environ Sci*, 34 (5): 654–660 (in Chinese with English abstract) [胡恒, 于腾, 孟范平等(2015). 5种多溴联苯醚同系物对海洋饵料藻(亚心型扁藻和盐生杜氏藻)的急性毒性. 海洋环境科学, 34 (5): 654–660]
- Huang HL, Zhang SZ, Christie P, et al (2010). Behavior of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in the soil-plant system: uptake, translocation and metabolism in plants and dissipation in soil. *Environ Sci Technol*, 44 (2): 663–667
- Huang HL, Zhang SZ, Christie P (2011). Plant uptake and dissipation of PBDEs in the soils of electronic waste recycling sites. *Environ Pollut*, 159 (1): 238–243



- Huang HL, Zhang SZ, Wang S, et al (2013). *In vitro* bio-transformation of PBDEs by root crude enzyme extracts: potential role of nitrate reductase (NaR) and glutathione *S*-transferase (GST) in their debromination. *Chemosphere*, 90 (6): 1885–1892
- Inui H, Wakai T, Gion K, et al (2008). Differential uptake for dioxin-like compounds by zucchini subspecies. *Chemosphere*, 73 (10): 1602–1607
- Jiang S (2011). The toxic effects of two kinds of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) on four species of marine microalgae (dissertation). Qingdao: Ocean University of China, 22–47 (in Chinese with English abstract) [姜爽 (2011). 两种多溴联苯醚对四种海洋微藻的毒性效应研究(学位论文). 青岛: 中国海洋大学, 22–47]
- Kallqvist T, Grung M, Tollefsen KE (2006). Chronic toxicity of 2,4,2',4'-tetrabromodiphenyl ether on the marine alga *Skeletonema costatum* and the crustacean *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem*, 25 (6): 1657–1662
- Kodavanti PRS, Ward TR (2005). Differential effects of commercial polybrominated diphenyl ether and polychlorinated biphenyl mixtures on intracellular signaling in rat brain *in vitro*. *Toxicol Sci*, 85 (2): 952–962
- Li LH, Yin H, Ye JS, et al (2012). Effect of decabromodiphenyl ether on seed germination and seedling growth of *Medicago sativa*. *Environ Sci Technol*, 35 (6): 9–14 (in Chinese with English abstract) [李丽华, 尹华, 叶锦韶等 (2012). 十溴联苯醚对紫花苜蓿种子萌发及幼苗的影响. *环境科学与技术*, 35 (6): 9–14]
- Li ZN, Meng FP, Zhao SS, et al (2009). Acute toxic effects of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) on four marine microalgae. *Asian J Ecotoxicol*, 4 (3): 435–439 (in Chinese with English abstract) [李卓娜, 孟范平, 赵顺顺等 (2009). 2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE-47)对4种海洋微藻的急性毒性. *生态毒理学报*, 4 (3): 435–439]
- Li ZN, Meng FP, Zhao SS, et al (2010). Effects of BDE-47 on the chlorophyll fluorescence parameters of two species of marine microalgae. *China Environ Sci*, 30 (2): 233–238 (in Chinese with English abstract) [李卓娜, 孟范平, 赵顺顺等 (2010). BDE-47对2种海洋微藻光合特性的影响. *中国环境科学*, 30 (2): 233–238]
- Liu J, Yin H, Peng H, et al (2012). Research on the physiological responses of six plants (*Pennisetum alopecuroides*) to BDE-209 in soil and their phytoremediation effect. *J Agro-Environ Sci*, 31 (9): 1745–1751 (in Chinese with English abstract) [刘京, 尹华, 彭辉等 (2012). 狼尾草等6种植物对十溴联苯醚污染土壤的生理响应及其修复效果. *农业环境科学学报*, 31 (9): 1745–1751]
- Lv J, Yin H, Ye JS, et al (2013). Physiological responses and phytoremediation effects of *Pennisetum americanum* on Zn/BDE-209 co-contaminated soils. *J Agro-Environ Sci*, 32 (12): 2369–2376 (in Chinese with English abstract) [吕俊, 尹华, 叶锦韶等 (2013). 杂交狼尾草对土壤锌/十溴联苯醚复合污染的生理响应及修复. *农业环境科学学报*, 32 (12): 2369–2376]
- Macaulay LJ, Chen A, Rock KD, et al (2015). Developmental toxicity of the PBDE metabolite 6-OH-BDE-47 in zebrafish and the potential role of thyroid receptor  $\beta$ . *Aquat Toxicol*, 168 (3): 38–47
- Maranghi F, Tassinari R, Moracci G, et al (2013). Dietary exposure of juvenile female mice to polyhalogenated seafood contaminants (HBCD, BDE-47, PCB-153, TCDD): comparative assessment of effects in potential target tissues. *Food Chem Toxicol*, 56: 443–449
- Meng FP, Li ZN, Zhao SS, et al (2009). Effects of BDE-47 on the antioxidase activities of four species of marine microalgae. *Ecol Environ*, 18 (5): 1659–1664 (in Chinese with English abstract) [孟范平, 李卓娜, 赵顺顺等 (2009). BDE-47对4种海洋微藻抗氧化酶活性的影响. *生态环境学报*, 18 (5): 1659–1664]
- Mueller KE, Mueller-Spitz SR, Henry HF, et al (2006). Fate of pentabrominated diphenyl ethers in soil: abiotic sorption, plant uptake, and the impact of inter specific plant interactions. *Environ Sci Technol*, 40: 6662–6667
- Pazin M, Pereira LC, Dorta DJ (2015). Toxicity of brominated flame retardants, BDE-47 and BDE-99 stems from impaired mitochondrial bioenergetics. *Toxicol Mech Method*, 25 (1): 34–41
- Pereira LC, de Souza AO, Dorta DJ (2013). Polybrominated diphenyl ether congener (BDE-100) induces mitochondrial impairment. *Basic Clin Pharmacol Toxicol*, 112 (6): 418–424
- Pereira LC, Miranda LFC, de Souza AO, et al (2014). BDE-154 induces mitochondrial permeability transition and impairs mitochondrial bioenergetics. *J Toxicol Environ Health A*, 77 (1-3): 24–36
- Qiu NW, Wang RJ, Sun Y, et al (2018). Toxic effects and mechanism of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) on *Lemna minor*. *Chemosphere*, 193: 711–719
- Qiu XH, Minerva MF, Bigsby RM, et al (2007). Measurement of polybrominated diphenyl ethers and metabolites in mouse plasma after exposure to a commercial pentabromodiphenyl ether mixture. *Environ Health Perspect*, 115 (7): 1052–1058
- Shang XH, Dong GX, Zhang HX, et al (2016). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in various marine fish from Zhoushan fishery, China. *Food Control*, 67: 240–246
- Shao J, Eckert ML, Lee LEJ, et al (2008a). Comparative oxygen radical formation and toxicity of BDE 47 in rainbow trout cell lines. *Mar Environ Res*, 66 (1): 7–8
- Shao J, White CC, Dabrowski MJ, et al (2008b). The role of mitochondrial and oxidative injury in BDE 47 toxicity to human fetal liver hematopoietic stem cells. *Toxicol Sci*, 101 (1): 81–90

- Sun Y, Qiu NW, Wang RJ (2016). Toxic effect of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) on *Lemna minor*. *Plant Physiol J*, 52 (10): 1576–1582 (in Chinese with English abstract) [孙源, 邱念伟, 王仁君(2016). 2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE-47)对青萍的毒性效应. *植物生理学报*, 52 (10): 1576–1582]
- van de Merwe JP, Chan AK, Lei EN, et al (2011). Bioaccumulation and maternal transfer of PBDE 47 in the marine medaka (*Oryzias melastigma*) following dietary exposure. *Aquat Toxicol*, 103 (3-4): 199–204
- Wan Y, Liu FY, Wiseman S, et al (2010). Interconversion of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in Japanese medaka. *Environ Sci Technol*, 44 (22): 8729–8735
- Wang LS (2013). Study of bioaccumulation and biotransformation of BDE209 in *Eisenia fetida* and maize (dissertation). Xi'an: Chang'an University, 35–38 (in Chinese with English abstract) [王练书(2013). 十溴联苯醚在蚯蚓和玉米体内的生物累积特征研究(学位论文). 西安: 长安大学, 35–38]
- Wang S, Zhang SZ, Huang HL, et al (2011a). Uptake, translocation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in maize (*Zea mays* L.). *Chemosphere*, 85 (3): 379–385
- Wang S, Zhang SZ, Huang HL, et al (2011b). Behavior of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in soil: effects of rhizosphere and mycorrhizal colonization of ryegrass roots. *Environ Pollut*, 159 (3): 749–753
- Wang Y, Zhu HW, Tam NFY (2014). Effect of a polybrominated diphenyl ether congener (BDE-47) on growth and antioxidative enzymes of two mangrove plant species, *Kandelia obovata* and *Avicennia marina*, in South China. *Mar Pollut Bull*, 85 (2): 376–384
- Xie XC (2010). Bioavailability and toxicity of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in soils to earthworm *Eisenia fetida* and ryegrass *Lolium perenne* (dissertation). Nanjing: Nanjing University, 132–146 (in Chinese with English abstract) [谢显传(2010). 土壤中十溴联苯醚(BDE-209)对赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*)和黑麦草(*Lolium perenne*)的生物有效性及其生物毒性效应(学位论文). 南京: 南京大学, 132–146]
- Xu XH, Huang HL, Wen B, et al (2015). Phytotoxicity of brominated diphenyl ether-47 (BDE-47) and its hydroxylated and methoxylated analogues (6-OH-BDE-47 and 6-MeO-BDE-47) to maize (*Zea mays* L.). *Chem Res Toxicol*, 28 (3): 510–517
- Zhang CF, Liu FC, Liu XB, et al (2010). Protective effect of *N*-acetylcysteine against BDE-209-induced neurotoxicity in primary cultured neonatal rat hippocampal neurons *in vitro*. *Int J Dev Neurosci*, 28 (6): 521–528
- Zhang Q, Wu Q, Gao XY, et al (2010). Ecogenotoxicological effects of BDE-15 on the microalga *Euglena gracilis*. *China Environ Sci*, 30 (6): 833–838 (in Chinese with English abstract) [张琼, 伍琴, 高香玉等(2010). 二溴联苯醚对纤细裸藻的生态遗传毒性效应. *中国环境科学*, 30 (6): 833–838]
- Zhang S, Kuang G, Zhao GD, et al (2013). Involvement of the mitochondrial p53 pathway in PBDE-47-induced SH-SY5Y cells apoptosis and its underlying activation mechanism. *Food Chem Toxicol*, 62 (6): 699–706
- Zhang XX, Tang XX, Jiang S, et al (2013). Toxic effects of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) on *Karenia mikimotoi* in the different levels of biological organizations. *Mar Environ Sci*, 32 (4): 491–496 (in Chinese with English abstract) [张鑫鑫, 唐学玺, 姜爽等(2013). 2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE-47)对米氏凯伦藻的毒性效应. *海洋环境科学*, 32 (4): 491–496]
- Zhao LY (2012). Mechanisms of the phytoremediation of decabromodiphenyl ether in sediment by aquatic macrophyte *Scirpus validus* Vahl (dissertation). Wuhan: Central China Normal University, 28–41 (in Chinese with English abstract) [赵良元(2012). 水生植物水葱对沉积物中十溴联苯醚的修复机制研究(学位论文). 武汉: 华中师范大学, 28–41]



## Research progress of plant toxicology of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)

MENG Yu-Ting, ZHANG Wei-Rong, WANG Juan, JIANG Da-Cheng, QIU Nian-Wei\*,  
WANG Ren-Jun\*

*School of Life Sciences, Qufu Normal University, Qufu, Shandong 273165, China*

**Abstract:** As a kind of excellent flame retardant, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have become a new type of persistent organic pollutants in various environmental media. At present, the toxicity of PBDEs is more studied in animals than in plants. Based on detailed analysis of the toxicity of PBDEs both to animals and plants, the toxic effects and toxicity mechanisms of PBDEs on plants, as well as the plants' adaptation and phytoremediation mechanisms of PBDEs pollution are summarized and discussed in this paper. Our review provides a theoretical basis for the related research on phytotoxicity and phytoremediation of PBDEs pollution.

**Key words:** polybrominated diphenyl ethers; plant; toxic effect; toxicity mechanism; adaptive mechanism; phytoremediation

---

Received 2017-12-01 Accepted 2018-01-18

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (31471884), Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2017MC037) and China's Post-doctoral Science Fund (2016M592158).

\*Co-corresponding authors: Qiu NW (nianweiqiu@163.com), Wang RJ (wangrenjun2002@126.com).