

DOI: 10.11766/trxb201311140540

土壤中多溴联苯醚研究进展*

曾光明^{1,2†} 刘敏茹^{1,2} 陈耀宁^{1,2} 周唯^{1,2} 黄爱知^{1,2} 黄静霞^{1,2}

(1 湖南大学环境科学与工程学院,长沙 410082)

(2 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学),长沙 410082)

摘要 多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一种新型的有机污染物,作为溴化阻燃剂被大量使用。目前,PBDEs在我国多处土壤介质中均有检出。同时由于其具有毒性、可持久性、生物蓄积性,近年来已成为环境领域关注的热点。本文分析了土壤中PBDEs的来源,总结了土壤中PBDEs的分布水平,介绍了土壤中PBDEs的迁移规律,讨论了土壤中PBDEs的降解途径,并对今后土壤中PBDEs的研究进行了展望。

关键词 多溴联苯醚;溴化阻燃剂;土壤;污染

中图分类号 X131.3 **文献标识码** A

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一类含有 209 种同系物的溴代二苯醚类化合物,其化学通式为 $C_{12}H_{(0-9)}Br_{(1-10)}O$ 。19 世纪 70 年代,全球开始大量生产 PBDEs,其中五溴、八溴和十溴联苯醚作为溴化阻燃剂被广泛应用于纺织品、塑料制品、电子电器产品等日常用品和工业产品中。至 1992 年,全球 PBDEs 总产量达到 40 000 t,十溴、八溴和五溴联苯醚产量分别为 30 000、6 000 和 4 000 t,至 2001 年,增长到 67 000 t^[1-4]。

DeCarlo^[5]于 1979 年最先发现土壤中十溴联苯醚的存在,自此研究土壤中 PBDEs 的分布水平、毒理性质及降解方法给科学研究带来了新的挑战。近年来的一些研究表明,PBDEs 是环境中普遍存在的一类持久性有机污染物,因此 2006 年 7 月 1 日生效的欧盟《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质指令》(简称 RoHS 指令)明确限制 PBDEs 在电子产品中的使用^[6]。2009 年 5 月,《斯德哥尔摩公约》第四次缔约方大会通过了将商用五溴和八溴联苯醚列入公约附件 A 的决议,该决议决定禁止生产和使用商用五溴和八溴联苯醚^[7]。由于大量使用溴化阻燃剂尤其是 PBDEs 对人体的神经系统功能、生育能力和儿童的生长发育会造成不良影响,甚

至增加罹患癌症的可能,2013 年美国各州政府已将阻燃剂的限令列入立案程序,将对一系列的产品进行管控^[8]。同时由于土壤污染具有隐蔽性、滞后性、累积性和难治理性等特点,PBDEs 进入土壤后将在很长一段时间内持续对环境造成危害^[9]。本文主要从土壤中 PBDEs 的来源、分布、迁移、降解四个方面进行讨论,并对今后土壤中 PBDEs 的研究进行展望。

1 土壤中 PBDEs 的来源

土壤具有较强的吸附性,是 PBDEs 重要的“汇”之一^[10]。土壤中 PBDEs 的来源主要有以下三种途径。首先主要来源于大气沉降。由于 PBDEs 是一种添加型阻燃剂,缺乏化学键的束缚作用,因此阻燃聚合产品制造厂、电器制品厂、塑料制品厂等工业企业生产的 PBDEs 容易通过挥发进入环境,后经大气沉降进入土壤^[4]。Jin 等^[11]研究发现莱州湾某生产 PBDEs 区域大气中气相状态 Σ PBDEs 含量为 0.017 ~ 1.17 ng m⁻³,颗粒态 Σ PBDEs 含量为 0.5 ~ 161.1 ng m⁻³,而对附近土壤进行检测,发现土壤中 Σ PBDEs 含量高达 73 ~ 2 629 ng g⁻¹,土壤中 PBDEs 类型和颗粒态 PBDEs 相似,说明土壤中 PB-

* 教育部长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0719)、国家自然科学基金项目(51378190,50808072)、湖南省自然科学创新研究群体基金项目(10JJ7005)和湖南省自然科学基金项目(13JJB002)资助

† 通讯作者

作者简介:曾光明(1962—),男,湖南华容人,教授,博士生导师。E-mail:zgming@hnu.cn

收稿日期:2013-11-14;收到修改稿日期:2014-02-24

DEs 主要来源于大气中颗粒态 PBDEs 沉降;其次土壤中 PBDEs 来源于地表径流及灌溉用水。电子垃圾在非法拆卸及长期露天堆放过程中,其中的 PBDEs 可通过泄露和降水作用进入地表径流,而后渗入土壤。据报道,中国是世界上最大的电子垃圾处理地,全球 50%~80% 的电子垃圾通过合法或非法途径进入亚洲,其中 90% 进入中国^[12],这些电子垃圾的不当拆卸使得大量的 PBDEs 进入地表径流从而进入土壤。使用含有 PBDEs 的污水进行农业灌溉也可能导致土壤污染。检测瑞典南部农田土壤中 PBDEs 含量发现,土壤中 BDE-47、99 较参考地区高 100 倍~300 倍,究其原因是 PBDEs 污染的维斯坎河在洪水期会淹没农田^[13];此外污水处理厂污泥的农业利用也是 PBDEs 进入土壤的途径之一。PBDEs 随污水进入污水处理厂,由于 PBDEs 具有高辛醇-水分配系数,因此大部分的 PBDEs 会分配到污泥中。Yang 等^[14]发现上海 28 处污水处理厂的污泥中五溴、八溴、十溴联苯醚的年质量载荷分别为 3.6、0.6 和 763 kg,并在施用了这些污泥的土壤中发现五溴、八溴、十溴联苯醚的浓度分别达到 0.19、0.03 和 39.5 ng g⁻¹。Sellström 等^[13]研究了瑞典南部使用含 PBDEs 污泥作为肥料的一个农场,发现土壤中 BDE-47、99 较参照地区高上千倍,污泥中 BDE-47、99 来源于纺织厂的污水处理。在科威特,也发现很多污水处理厂的污泥直接堆弃于荒地上,致使污泥中的 PBDEs 污染土壤^[15]。

2 土壤中 PBDEs 的分布

目前,PBDEs 在多地区的土壤中均有检出,并且我国 PBDEs 的污染呈上升趋势,东南沿海区域尤为明显^[16]。表 1 对 PBDEs 在国内外土壤中分布水平的研究结果进行了汇总。

PBDEs 含量较高的地区集中在广州、浙江等高度工业化的沿海地区。由于这些地区是我国主要的电子产品生产地及电子垃圾拆卸地,土壤中 PBDEs 的含量较其他地区高出几百倍。由于工业生产的 PBDEs 主要为十溴、八溴和五溴联苯醚,其中十溴联苯醚(BDE-209)产量最大,且较难降解转化为其他产物,导致了这些地区土壤中 BDE-209 污染水平很高。Jin 等^[11]研究了我国莱州湾某生产 PBDEs 区域土壤中 11 种 PBDEs 的含量,实验结果表明 Σ PBDEs 含量为 73~2 629 ng g⁻¹,BDE-209 为主要污染单体,占总量的 81%~94%。该结果远高于一些欧洲国

家的水平^[13,17-18],和国内一些电子垃圾拆卸地的水平基本持平^[19]。在浙江的柳市镇(电子产业园所在地)和富江镇(电子垃圾拆卸工业区所在地)附近区域土壤中检测了 7 种 PBDEs 的含量,发现 Σ PBDEs 的含量较参照地区宁波高出几百倍,其中 BDE-209 也为主要污染单体,最高浓度达到 58 445 ng g⁻¹^[20]。以上两者研究中,BDE-209 均为主要污染单体的原因可能是由于工业上 BDE-209 的大量使用,此外 PBDEs 随着溴原子取代数目的增多,较难挥发,水溶性降低,脂溶性升高,所以土壤中存在的主要是高溴联苯醚,如 BDE-209,而大气、水体、生物体中主要存在的是低溴联苯醚,如 BDE-47、99^[21-22]。Zhang 等^[23]对 2012 年贵屿居住区和农业区土壤中 PBDEs 含量进行了取样分析,发现土壤中 Σ PBDEs 含量的最大值为 6 535 ng g⁻¹,该数值远远高于 Wang 等^[24]2003 年对贵屿靠近电子垃圾拆卸地土壤中 PBDEs 的调查结果。Wang 等^[24]的调查显示贵屿靠近电子废物处理厂的土壤及沉积物中 PBDEs 的单体含量变化为 0.26~824 ng g⁻¹,浓度较高的单体则为 BDE-47、99、100、153、154、183,这与 Cai 和 Jiang^[25]的研究结果一致,产生这一污染特征主要是与电子产品阻燃剂使用的单体类型有关。

不同区域由于生产、使用、处理 PBDEs 情况的差异,其污染水平不尽相同。虽然我国 PBDEs 的污染大体集中在沿海地区,但是通过大气传输等作用,PBDEs 在其他地区也有检出。Meng 等^[26]在研究区域内 PBDEs 水平、潜在影响及大气传输过程中,测定了黄土高原环县土壤中 PBDEs 含量,发现土壤中 Σ PBDEs(除去 BDE-209)和 BDE-209 的平均含量分别为 0.91、0.54 ng g⁻¹,BDE-209 为最主要的污染单体,占 43.5%。Chen 等^[27]第一次对现代黄河三角洲土壤中的 PBDEs 水平进行了研究,共检测了 20 种 PBDEs,其中可检出 PBDEs 共 15 种, Σ PBDEs 含量从未检出到 18 ng g⁻¹,平均值为 0.84 ng g⁻¹,其中 BDE-209 是主要的污染物,占总体的 86.1%~99.5%。从以上两者的研究中可以发现在非大量 PBDEs 生产、使用、处理地区,其含量均较低,与一些欧洲地区水平相当^[17],且 BDE-209 是主要污染单体。

目前,关于国外土壤中 PBDEs 的分布及其含量报道较少,英国、挪威、西班牙、瑞典、坦桑尼亚、巴基斯坦等地也有一些报道^[17,28-31],这些地区 PBDEs 的水平较中国广州、浙江等工业化地区低^[11,20,23-25,32],与国内一些偏远地区水平相当^[26-27],产生这一结果的原因可能与中国是世界上最大的电子垃圾处理地有关^[12]。

表 1 国内及国外地区土壤中 PBDEs 的分布水平
Table 1 Levels of PBDEs in soils of China and other countries (ng g⁻¹ dw)

采样区域 Sampling area	采样时间 Sampling time	地点 Location	PBDEs 单体 PBDEs Congers	浓度较高单体 Higher congeners	Σ PBDEs	文献 Reference
国内 PBDEs 生产厂、电子产品生产厂附近区域	2007. 01	莱州湾	28、47、100、99、154、153、183、208、207、206、209	BDE - 209: 575. 8 ± 872. 3 ¹⁾ BDE - 206: 60. 9 ± 124. 3 ¹⁾ BDE - 207: 20. 7 ± 38. 8 ¹⁾	73 ~ 2629	[11]
	2009 - 2010	柳市镇	47、99、100、153、154、183、209	—	—	[20]
国内电子废物回收处理拆卸地附近区域	2009 - 2010	富江镇	47、99、100、153、154、183、209	—	—	[20]
	2003. 08	贵屿	3、7、15、17、28、71、49、47、66、77、85、100、99、119、126、154、153、139、138、183	BDE - 47: 5. 9 ~ 244 BDE - 100: 2. 7 ~ 89. 4 BDE - 99: 13. 3 ~ 615 BDE - 154: 32. 0 ~ 48. 9 BDE - 153: 44. 1 ~ 210 BDE - 183: 12. 3 ~ 824	1106 ~ 1135	[24]
	—	—	3、15、28、47、99、139、153、154、183	BDE - 47: 195 ~ 264 BDE - 99: 502 ~ 599 BDE - 153: 60. 8 ~ 82. 4	858 ~ 991	[25]
	2005. 09 2006. 01	清远县	2、17、28、47、49、66、75、99、100、138、153、154、155、183、190、196、197、203、206、207、208、209	—	191 ~ 9165 2. 9 ~ 207	[32]
国内其他采样区域	2012. 03 - 04	贵屿	3、15、28、47、99、100、153、154、183、209	BDE - 209: 3 ~ 3793 BDE - 183: 0. 99 ~ 2267. 27 BDE - 99: 0. 52 ~ 1424. 55 BDE - 47: 0. 68 ~ 900. 22	10 ~ 6535	[23]
	2009. 07 - 08	环县	17、28、47、49、66、99、100、153、154、209、138、183、196、203、206、207、208、190、33	BDE - 209: Nd ~ 5. 76	0. 035 ~ 12. 1 ²⁾	[26]
国外部分采样区域	2008. 08	现代黄河三角洲	30、32、28、35、37、75、47、66、100、99、155、154、153、183、209	BDE - 209 上层: Nd ~ 9. 832 中层: Nd ~ 1. 246 下层: Nd ~ 2. 546	Nd ~ 18	[27]
	—	英国、挪威	17、28、32、35、47、49、71、75、77、85、99、100、119、138、153、154、166、183、181、190	BDE - 47、99、100、153、154	0. 065 ~ 12	[17]
国外部分采样区域	2005	西班牙	47、100、99、154、153、183、196、208、207、206、209	BDE - 209: 14. 6 ~ 655	21 ~ 690	[28]
	2000	瑞典	47、66、99、100、153、154、183	BDE - 47、99	—	[29]
	2011. 02	坦桑尼亚	17、28、71、47、66、100、99、85、154、153、138、183、190	BDE - 47: 0. 268 ~ 0. 513 BDE - 99: 0. 014 ~ 0. 173	0. 136 ~ 0. 952	[30]
	—	巴基斯坦	28、47、100、99、154、153、183、209	BDE - 209: 0. 4 ~ 440	0. 1 ~ 65 ²⁾	[31]

注: 1) 平均值 ± 标准偏差; 2) 除去 BDE - 209; Nd 表示未检出; — 表示缺少数据 Note: 1) Mean ± standard deviation; 2) Except for BDE - 209; Nd: Not detected; —: No data

3 土壤中 PBDEs 的迁移

土壤对 PBDEs 的全球分布及地球化学循环起着重要作用^[10]。土壤中的 PBDEs 可以通过挥发作用进入大气。Zou 等^[10]研究了 PBDEs 的土壤 - 空气分配系数,发现实验中大部分 PBDEs(除 BDE-28、47)的土壤 - 空气分配系数满足 Hippelein 等提出的模型:

$$K_{sa} = 0.411 f_{oc} \rho K_{oa}$$

式中, K_{sa} 为土壤 - 空气分配系数; f_{oc} 为土壤中有机的比重; ρ 为干土的平均密度; K_{oa} 为辛醇 - 空气分配系数。BDE-28、47 低溴联苯醚的土壤 - 空气分配系数实际值较模型预测值稍高,可能原因是土壤中的低溴联苯醚来源于高溴联苯醚的降解产物^[10,33-34]。土壤中 PBDEs 也可以通过植物的根系吸收进入植物体内。Wang 等^[35]研究了 PBDEs 在土壤 - 植物体系间的迁移,发现土壤中 PBDEs 的浓度与植物根系中 PBDEs 的浓度具有正相关性,但两者 PBDEs 类型差异较大,土壤中以高溴代联苯醚为主,植物根系中主要是低溴代联苯醚,可能是低溴代联苯醚易于被植物吸收。土壤中的 PBDEs 亦可通过浸透作用进入地表径流,从而开始 PBDEs 在土壤 - 水体间的迁移。一般而言,PBDEs 正是通过空气、植物、水体或其他途径从污染源转移至从未使用过 PBDEs 的遥远地区土壤中。

在全球范围内,PBDEs 从低纬度向高纬度迁移的过程中会有一系列相对短的跳跃过程,在温度较高的夏季,PBDEs 易于挥发和迁移,而在温度较低的冬季,PBDEs 又易于吸附沉降,总体表现出跳跃式跃迁,产生“蚱蜢跳效应”^[36]。Pier 等^[37]在研究多氯联苯(Polychlorinated biphenyl, PCB)的点源污染过程中,发现 PCB 会从点源污染向周围环境转移扩散,并且 PCB 的转移扩散与土壤有机碳含量、土壤粒径分布等均有很大关系。这种污染物从点源向周围环境扩散的现象被称为“光环效应”。PBDEs 的局部迁移由于受到土壤环境因子如土壤微生物、土壤 pH、土壤温度、土壤水分、土壤机械组成等的影响也体现了这种模式。Zhao 等^[38]的研究表明电子垃圾回收站的 PBDEs 污染会向周围的环境中扩散,产生“光环效应”,扩散半径可达到 74 km,PBDEs 的迁移扩散符合对数线性回归模型,BDE-28、47、99、183、209 的对数线性模型斜率基本相同,这说明低溴和高溴联苯醚的短距离迁移扩散模式相同,而

PBDEs 在长距离迁移过程中,低溴和高溴联苯醚的迁移扩散模式明显不同。Ueno 等^[39]在研究低溴和高溴联苯醚的长距离迁移扩散过程中发现 BDE-15、28、47 低溴联苯醚的浓度随纬度的增加而升高,而 BDE-153、154、183 高溴联苯醚的浓度随纬度的升高却有下降的趋势。这与 Wania 和 Dugani^[40]的研究结果相同。造成这种差异的原因可能是由于低溴联苯醚挥发性和水溶性较高溴联苯醚强,因此低溴联苯醚在环境中的移动性较高溴联苯醚强,易迁移到偏远地区,而高溴联苯醚却易于富集在其释放源附近^[41]。Luo 等^[32]研究了广东省清远县靠近某电子垃圾拆卸地的路面土壤及距离其 2 km 的农田土壤中 PBDEs 的水平,发现路面土壤中 Σ PBDEs 的变化范围为 191 ~ 9156 ng g⁻¹,农田土壤为 2.9 ~ 207 ng g⁻¹,通过比较路面土壤及农田土壤中 PBDEs 的类型,发现农田土壤经历了更加复杂的环境过程。农田土壤中三溴至八溴联苯醚的含量相对较低,而十溴联苯醚的含量较高。分析其原因主要有以下几方面:第一,低溴联苯醚挥发性高,其以气相状态进行远距离传输,而高溴联苯醚吸附在大气颗粒上,易于从气团中沉降;第二,低溴联苯醚在好氧条件下,易于被微生物降解,而十溴联苯醚则在厌氧条件下易于被微生物降解;最后植物吸收也可能是一个因素,由于农田土壤中植物吸收作用,使得其 PBDEs 组成成分不同于路面土壤。

关于 PBDEs 在土壤中垂直迁移的规律和影响因素目前研究较少。Gorgy 等^[42]发现 PBDEs 在农业土壤中向下迁移深度可达 0.85 m,PBDEs 并非随深度变化线性降低,顶层土壤(0.00 ~ 0.05 m)中 PBDEs 随土壤深度变深呈指数性降低。Zou 等^[10]研究了珠江三角洲土壤中 10 种 PBDEs 随土壤深度的变化规律,发现随土壤深度的加深 PBDEs 的浓度降低,这种变化与土壤污染时间长短及污染后是否治理有关,此外蔬菜种植及土壤深耕也可导致 PBDEs 向下迁移。

4 土壤中 PBDEs 的降解途径

PBDEs 的化学结构与 PCB 相似,很难被氧化,却易被还原脱溴。环境中已知的 PBDEs 污染的处理方法主要有生物降解法、光降解法及其他物理化学降解法等。目前,关于土壤中 PBDEs 的原位处理报道较少,多数为实验室条件下的模拟研究,并且由于检测仪器灵敏度和选择性差异,限制了 PBDEs

降解中间产物和机制的探讨^[43]。物理化学降解法主要应用于实验室模拟溶剂系统中,应用于土壤介质的研究很少,故此只对生物降解和光降解这两种主要降解途径进行了阐述,何种降解途径占主导地位与所处的环境条件密切相关^[44]。

4.1 土壤中 PBDEs 的生物降解

微生物可将有机污染物作为唯一碳源和能源,对污染物进行直接矿化^[45]。已有研究表明,PBDEs 可被微生物降解,发生降解时溴原子取代数目越少,PBDEs 越容易降解。Wong 等^[46]在研究土壤中几种溴化阻燃剂及有机农药的生物降解时,发现 360 d 内,BDE - 28、47、99 没有明显的变化,BDE - 17 发生明显降解。Liu 等^[47]在研究有氧条件下 180 d 土壤中 BDE - 15、209 的降解时也发现了同样规律,即 BDE - 209 没有明显的降解,BDE15 的降解率达到了 40% 左右,BDE - 209 这种结构上的特点决定了其难降解性。Nyholm 等^[48]通过向土壤中添加活性污泥和消化污泥研究了有氧及厌氧条件下土壤中 BDE - 28、209 的生物降解。在实验设置时间内,BDE - 209 在有氧及厌氧条件下均未发生明显降解,BDE - 28 在加入活性污泥及消化污泥的样品中有氧条件下半衰期分别为 210 d、260 d,厌氧条件下无明显生物降解。近些年研究也发现,在施用了 BDE - 209 污染污泥的土壤中,BDE - 209 残存时间可达到 20 a 以上^[49]。分析其原因,可能是由于高溴代联苯醚较低溴代联苯醚的水溶性差,不利于生物利用。

在生物降解机理上,研究者们也进行了一些探索。研究表明,土壤中 PBDEs 的生物降解主要通过好氧化和厌氧还原两种途径。好氧化主要是通过羟基化和甲基化进行开环,厌氧还原主要是通过脱溴作用使高溴代联苯醚转化为低溴代联苯醚,且低溴代联苯醚生物毒性效应较大。对于 PBDEs 的好氧生物降解,Kim 等^[50]研究了在好氧条件下从活性污泥中分离出来的 *Sphingomonas* sp. PH - 07 菌株对 PBDEs 的降解,并利用 GC / MS 对 PBDEs 降解的中间产物进行了分析(图 1)。发现该菌能够对 4 - 溴联苯醚和 2,4 - 二溴联苯醚进行降解,生成相应的溴苯酚、溴邻苯二酚和 2 - 羟基黏糠酸。但是该菌对 4,4' - 二溴联苯醚和 2,4,6 - 三溴联苯醚却几乎不降解。可以推断好氧生物降解主要是开环,

并且开环的位置与苯环上溴原子的取代位置及取代数目有关。对于 PBDEs 的厌氧生物降解过程,普遍认为通过脱溴作用使高溴代联苯醚转化为低溴代联苯醚。Rayne 等^[51]研究了 BDE - 15 厌氧生物降解的降解途径,降解过程中,苯环上没有出现羟基化或甲氧基化,而是直接脱溴降解成 BDE - 3 及 DE,BDE - 15 转化为 BDE - 3 是影响该转化速率的关键步骤,具体脱溴途径见图 2。PBDEs 脱溴作用也受到溴原子位置及数目的影响,Robrock 等^[52]发现苯环上溴原子取代数量越少,越容易降解。Gerecke 等^[53]的研究表明 PBDEs 苯环间位和对位上的溴要先于邻位上的溴被取代,说明脱溴反应主要发生在苯环的间位和对位。

除了直接研究土壤中 PBDEs 的生物降解,从 PBDEs 污染的土壤中驯化筛选降解菌也是大家关注的重点。Zhang 等^[54]第一次从受溴化阻燃剂污染的土壤中驯化分离出 *Pseudomonas stutzeri* 菌株,用该菌株来降解 BDE - 47,发现最佳 pH 为 7.0,最佳降解温度为 40℃,经过 14 d 降解率达到 97.94%,符合一级降解动力学,该菌株降解速率远高于其他实验结果^[55-56]。由于该菌种在自然界分布广泛,增加了土壤原位治理的可能,但关于该菌株对 BDE - 47 的降解机制及高降解率的原因文章并未提及,有待进一步研究探讨。Vonderheide 等^[43]向土壤中加入商业五溴联苯醚(DE71),驯化出对 DE71 具有高降解率的混合菌株,实验结果表明脱溴是 DE71 转化的一个途径,但由于该实验在水环境中进行,而土壤环境中土壤的吸附作用是 PBDEs 转化的一个重要因素,因此土壤中的情况还需进一步研究。

此外,植物根对土壤中有有机污染物的降解具有重要作用。一方面植物根部释放的酶可催化降解有机污染物,另一方面植物根系的分泌物和分解产物可为微生物繁殖提供营养,使根系附近存在大量微生物,从而促使根际微域中有机污染物降解^[57]。目前,大量研究结果均表明根际土壤中农药、多环芳烃、PCB 等有机污染物的降解较非根际土壤高^[58]。由于 PBDEs 与 PCB 结构相似,因此考虑植物根系及根系微生物对土壤中 PBDEs 转化也是一个重要方面,但目前关于这方面鲜有研究。

表 2 土壤中 PBDEs 的微生物降解

Table 2 Biodegradation of PBDEs in soil

PBDEs	反应体系 Reaction system	时间 Time	初始浓度 Initial concentration	优势菌 Dominant bacteria	降解效果 Degradation effect	文献 Reference
BDE-15	有氧不透光容器	180 d	1,10,100mg kg ⁻¹	<i>Pseudomonas</i>	约降解	[47]
BDE-209	有氧不透光容器	180 d	1,10,100mg kg ⁻¹	和 <i>Bacillus</i>	40% NSD	
BDE-17					半衰期为 1 846 d	
BDE-28	密封不透光玻璃罐	360 d	200 ~ 400ng g ⁻¹	—	NSD	[46]
BDE-47					NSD	
BDE-99					NSD	
BDE-28	有氧条件土壤 + 0.5% 活性污泥	120 d			半衰期为 210 d	[48]
	有氧条件土壤 + 0.5% 消化污泥	120 d	40 ~ 70 ng g ⁻¹	—	半衰期为 260 d	
	厌氧条件土壤 + 0.5% 活性污泥	160 d			NSD	
					NSD	
BDE-209	有氧条件土壤 + 0.5% 活性污泥	120 d	40 ~ 70 ng g ⁻¹	—	NSD	
	有氧条件土壤 + 0.5% 消化污泥	120 d			NSD	
	厌氧条件土壤 + 0.5% 活性污泥	160 d			NSD	
BDE-47	有氧条件 BDE-47 + 无机盐	14 d	20mg L ⁻¹	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	降解 97.94%	[54]

注: NSD 表示没有明显降解 Note: NSD: no significant degradation

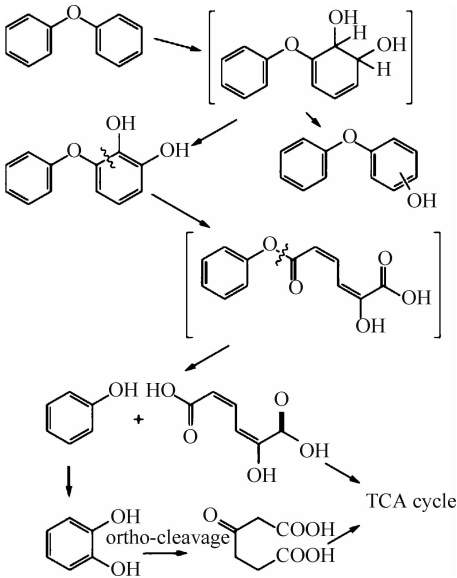


图 1 PBDEs 的好氧生物降解途径^[50]

Fig. 1 Aerobic biodegradation pathways of PBDEs^[50]

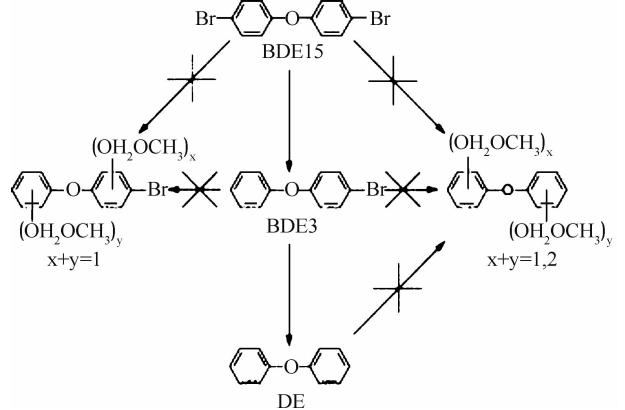


图 2 PBDEs 的厌氧生物降解途径; 以 BDE-15 为例^[51]

Fig. 2 Anaerobic biodegradation pathways of PBDEs: A case study of BDE-15^[51]

4.2 土壤中 PBDEs 的光降解

与均相和多相的水系统光降解相比, 表层土壤中有有机污染物光降解慢, 这主要与土壤对光的阻碍效应有关。但是土壤中有有机污染物光降解与土壤中其他转化过程相比, 光转化则比较快^[59]。光降解法目前在 PBDEs 的降解研究中受到普遍关注, 它是

自然界中高溴 PBDEs 转化为低溴 PBDEs 的重要手段。PBDEs 属于有机溴代化合物, 能吸收 UV - B (280 ~ 315 nm) 和 UV - A (315 ~ 400 nm) 段光谱光能, 脱去溴原子, 因此利用光解手段来处理土壤中 PBDEs 具有理论可行性^[60]。关于土壤中光解研究方法, 可以采用表层土壤直接光解, 制成土壤悬浮

液进行光解及溶剂萃取出土壤中的污染物而后进行光降解^[61]。

目前土壤介质中 PBDEs 的光降解研究比较少, Söderström 等^[61]考察了自然光和人造光对二氧化硅凝胶、砂、沉积物和土壤四种介质表面 BDE-209 的光降解过程,研究表明砂、沉积物、土壤介质中 BDE-209 半衰期较二氧化硅凝胶介质中长,土壤介质中 BDE-209 半衰期为 150~200 h,四~九溴 PBDEs 是主要产物,同时也有多溴代二苯并呋喃产生。这说明在光降解过程中会产生二次污染物,光降解主要是脱溴作用。该研究与 Rayne 等^[51]的研究一致,他们的研究发现 BDE-15 的光化学降解中主要是 C-Br 键断裂,而非 C-O 键断裂,具体转化途径见图 3。Chou 等^[60]将光降解和生物降解联合起来使用,在 BDE-209 污染的土壤/水介质中,分离出降解 BDE-209 的好氧混合菌群,在紫外线的照射下,BDE-209 的降解速率常数从原来的 0.009 2~0.010 2 d⁻¹ (黑暗环境)增加至现在的 0.012 1~0.013 4 d⁻¹。通过 GC/MS 检测,好氧生物降解的产物有 2,3-二羟基-4-溴化联苯醚及 2,3-二羟基-联苯醚产生,说明 PBDEs 好氧生物降解主要是由于羟基化作用,而脱溴主要是由于紫外线作用及兼性厌氧环境中的生物降解作用,最终产物中有 12 种 PBDEs。直接关于土壤中 PBDEs 的光解研究较少,很多学者研究了甲醇/水、正己烷等有机溶剂中 PBDEs 的光降解,发现分子中随着溴原子取代个数

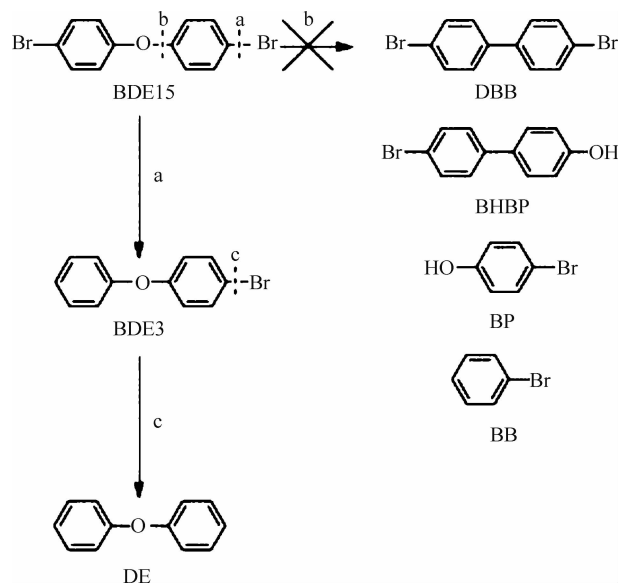


图 3 PBDEs 的光降解途径:以 BDE-15 为例^[51]

Fig. 3 Photodegradation pathways of PBDEs: A case study of BDE-15^[51]

的减少,光降解速率逐渐降低,并且光降解速率与有机溶剂类型及溴原子取代位置有关^[62-63],因此进一步研究土壤中 PBDEs 的光解影响因素、催化剂作用、光解过程及降解动力学模型等具有重要意义。

5 展望

综上所述,土壤中 PBDEs 的研究应该突出以下几个方面:

1) PBDEs 降解的研究主要集中在污水、污泥及沉积物介质中,作为 PBDEs 重要的“汇”之一的土壤介质其降解的研究较少,由于受到检测仪器灵敏度等原因,土壤中 PBDEs 微生物转化机制及其降解产物的研究有待深入,同时对土壤组成、pH、湿度等影响 PBDEs 光解的土壤因子需要进一步研究,此外催化剂对 PBDEs 光降解过程的作用及光降解过程降解动力学模型等方面的研究也不可忽视。

2) 生物降解和光降解是土壤中 PBDEs 降解的主要方法,但由于 PBDEs 具有疏水性,难于被微生物利用,降解时间长。光降解处理成本高,不适用于工程。同时由于缺乏实验支持,土壤中原位处理很难实施,因此应寻求其他更快更经济的降解方法。

3) PBDEs 在微生物降解或光降解过程中,会从高溴代联苯醚转化成低溴代联苯醚,同时也可能有多溴代二苯并呋喃等有毒物质产生,而有研究表明低溴代联苯醚的毒性更大,因此防止二次污染也是需要解决的问题。

参考文献

- [1] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 2002, 46(5): 583—624
- [2] Bromine Science and Environmental Forum. Total market demand of polybrominateddiphenyl ethers. <http://www.bsef.com>
- [3] 郭雅涛, 吴后波, 王广华, 等. 微生物降解多溴联苯醚研究进展. *环境科学与技术*, 2012, 35(3): 132—138. Guo Y T, Wu H B, Wang G H, et al. Progress on biodegradation of polybrominateddiphenyl ethers by microorganisms (In Chinese). *Environmental Science and Technology*, 2012, 35(3): 132—138
- [4] 罗孝俊, 麦碧娴, 陈社军. PBDEs 研究的最新进展. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 59—68. Luo X J, Mai B X, Chen S J. Advances on study of polybrominated diphenyl ethers (In Chinese). *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3): 59—68
- [5] DeCarlo V J. Studies on brominated chemicals in the environment. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1979, 320: 678—681
- [6] 张利飞, 黄业茹, 董亮. 多溴联苯醚在中国的污染现状研究进展. *环境化学*, 2010, 29(5): 787—795. Zhang L F,

- Huang Y R, Dong L. Pollution of polybrominated diphenyl ethers in China (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2010, 29 (5): 787—795
- [7] 张长, 胡浪平, 曾光明, 等. 一种新型环境污染物: 羟基化多溴联苯醚 (OH-PBDEs). *环境科学*, 2011, 32(7): 2169—2176. Zhang C, Hu L P, Zeng G M, et al. A novel class of environmental contaminants: Hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) (In Chinese). *Environmental Science*, 2011, 32(7): 2169—2176
- [8] 中国纺织报. 产品中的化学阻燃剂将遭遇美国多州限用令. (2013 - 07 - 29). http://www.ctn1986.com/sy/hydt/201307/29/t20130729_1002888.shtml. China Textile News. Flame retardant in products will be prohibited in many states of America. (2013 - 07 - 29). http://www.ctn1986.com/sy/hydt/201307/29/t20130729_1002888.shtml
- [9] 刘秋燕. 我国的土壤污染及其防治对策. *现代农业科学*, 2009, 16(4): 178—179. Liu Q Y. Control strategies on China's soil pollution (In Chinese). *Modern Agricultural Sciences*, 2009, 16(4): 178—179
- [10] Zou M Y, Ran Y, Gong J, et al. Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pearl River Delta, China: Occurrence, inventory, and fate. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(24): 8262—8267
- [11] Jin J, Wang Y, Liu W Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers in atmosphere and soil of a production area in China: Levels and partitioning. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(3): 427—433
- [12] Puckett J, Byster L, Westerrelt S, et al. Exporting harm: the high-tech trashing of Asia. <http://www.ban.org/E-waste/technotrashfinalcomp.pdf>, 2002: 1—54
- [13] Sellström U, de Wit C A, Lundgren N, et al. Effect of sewage-sludge application on concentrations of higher-brominated diphenyl ethers in soils and earthworms. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9064—9070
- [14] Yang C, Meng X Z, Chen L, et al. Polybrominated diphenyl ethers in sewage sludge from Shanghai, China: Possible ecological risk applied to agricultural land. *Chemosphere*, 2011, 85(3): 418—423
- [15] Gevao B, Ghabban A N, Uddin S, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soils along a rural-urban-rural transect: Sources, concentration gradients, and profiles. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3666—3672
- [16] Ma J, Qiu X H, Zhang J L, et al. State of polybrominated diphenyl ethers in China: An overview. *Chemosphere*, 2012, 88(7): 769—778
- [17] Hassanin A, Breivik K, Meijer S N, et al. PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3): 738—745
- [18] Cetin B, Odabasi M. Particle-phase dry deposition and air-soil gas-exchange of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(14): 4986—4992
- [19] Leung A O W, Luksemburg W J, Wong A S, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in Southeast China. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(8): 2730—2737
- [20] Wang J X, Lin Z K, Lin K F, et al. Polybrominated diphenyl ethers in water, sediment, soil, and biological samples from different industrial areas in Zhejiang, China. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 197: 211—219
- [21] Strandberg B, Dodder N G, Basu I, et al. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(6): 1078—1083
- [22] Akutsu K, Obana H, Okimashi M, et al. GC/MS analysis of polybrominated diphenyl ethers in fish collected from the Inland Sea of Seto, Japan. *Chemosphere*, 2001, 44(6): 1325—1333
- [23] Zhang S H, Xu X Z, Wu Y S, et al. Polybrominated diphenyl ethers in residential and agricultural soils from an electronic waste polluted region in South China: Distribution, compositional profile, and sources. *Chemosphere*, 2014, 102: 55—60
- [24] Wang D L, Cai Z W, Jiang G B, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility. *Chemosphere*, 2005, 60(6): 810—816
- [25] Cai Z W, Jiang G B. Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil from e-waste recycling site. *Talanta*, 2006, 70(1): 88—90
- [26] Meng X Z, Pan Z Y, Wu J J, et al. Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in soil from the central Loess Plateau, China: Role of regional range atmospheric transport. *Chemosphere*, 2011, 83(10): 1391—1397
- [27] Chen C E, Zhao H X, Chen J W, et al. Polybrominated diphenyl ethers in soils of the modern Yellow River Delta, China: Occurrence, distribution and inventory. *Chemosphere*, 2012, 88(7): 791—797
- [28] Eljarrat E, Marsh G, Labandeira A, et al. Effect of sewage sludges contaminated with polybrominated diphenylethers on agricultural soils. *Chemosphere*, 2008, 71(6): 1079—1086
- [29] Matscheko N, Tysklind M, Wit C D, et al. Application of sewage sludge to arable land—soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls, and their accumulation in earthworms. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2002, 21(12): 2515—2525
- [30] Parolini M, Guazzoni N, Comolli R, et al. Background levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soils from Mount Meru area, Arusha district (Tanzania). *Science of the Total Environment*, 2013, 452/453: 253—261
- [31] Syde J H, Malik R N, Li J, et al. Levels, profile and distribution of dechloran plus (DP) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the environment of Pakistan. *Chemosphere*, 2013, 93(8): 1646—1653
- [32] Luo Y, Luo X J, Lin Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers in road and farmland soils from an e-waste recycling region in South-

- ern China: Concentrations, source profiles, and potential dispersion and deposition. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(3): 1105—1113
- [33] Hippelein M, McLachlan M S. Soil / air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical-chemical properties. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(2): 310—316
- [34] Hippelein M, McLachlan M S. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 2. Influence of temperature and relative humidity. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(16): 3521—3526
- [35] Wang S, Zhang S Z, Huang H L, et al. Characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hydroxylated and methoxylated PBDEs in soils and plants from an e-waste area, China. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 405—413
- [36] 任金亮, 王平. 多溴联苯醚环境行为的特征与研究进展. *化工进展*, 2006, 25(10): 1152—1157. Ren J L, Wang P. Progress and characteristics of environmental behavior of polybrominated diphenyl ethers (In Chinese). *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25(10): 1152—1157
- [37] Pier M D, Betts-Piper AA, Knowlton C C, et al. Redistribution of polychlorinated biphenyls from a local point source: Terrestrial soil, freshwater sediment, and vascular plants as indicators of the halo effect. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 2003, 35(3): 349—360
- [38] Zhao Y X, Qin X F, Li Y, et al. Diffusion of polybrominated diphenyl ether (PBDE) from an e-waste recycling area to the surrounding regions in Southeast China. *Chemosphere*, 2009, 76(11): 1470—1476
- [39] Ueno D, Kajiwara N, Tanaka H, et al. Global pollution monitoring of polybrominated diphenyl ethers using skipjack tuna as a bioindicator. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(8): 2312—2316
- [40] Wania F, Dugani C B. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: A comparison of four multimedia models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(6): 1252—1261
- [41] Watanabe I, Sakai S I. Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environment International*, 2003, 29(6): 665—682
- [42] Gorgy T, Li L Y, Grace J R, et al. Migration of polybrominated diphenyl ethers in biosolids-amended soil. *Environmental Pollution*, 2013, 172: 124—130
- [43] Vonderheide A P, Mueller-Spitz S R, Meijia J, et al. Rapid breakdown of brominated flame retardants by soil microorganisms. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21: 1232—1239
- [44] 张娟, 高亚杰, 颜昌宙. 多溴联苯醚在环境中迁移转化的研究进展. *生态环境学报*, 2009, 18(2): 761—770. Zhang X, Gao Y J, Yan C Z. Advance in researches on the transport and transformation of polybrominated diphenyl ethers in environment (In Chinese). *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(2): 761—770
- [45] 涂晨, 腾应, 骆永明, 等. 电子垃圾影响区多氯联苯污染农田土壤的生物修复机制与技术发展. *土壤学报*, 2012, 49(2): 373—381. Tu C, Teng Y, Luo Y M, et al. Bioremediation mechanisms and technologies of PCB-polluted farmland soils around e-wastes disassembling sites (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(2): 373—381
- [46] Wong F, Kurt-Karakus P, Bidleman T F. Fate of brominated flame retardants and organochlorine pesticides in urban soil: Volatility and degradation. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2668—2674
- [47] Liu L, Zhu W, Xiao L, et al. Effect of decabromodiphenyl ether (BDE 209) and dibromodiphenyl ether (BDE 15) on soil microbial activity and bacterial community composition. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 883—890
- [48] Nyholm J R, Lundberg C, Andersson P L. Biodegradation kinetics of selected brominated flame retardants in aerobic and anaerobic soil. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2235—2240
- [49] Wang Y, Luo C L, Li J, et al. Characterization of PBDEs in soils and vegetations near an e-waste recycling site in South China. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2443—2448
- [50] Kim Y M, Nam I H, Murugesan K, et al. Biodegradation of diphenyl ether and transformation of selected brominated congeners by *Sphingomonas* sp. PH-07. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007, 77(1): 94—187
- [51] Rayne S, Ikonou M G, Whale M D. Anaerobic microbial and photochemical degradation of 4,4'-dibromodiphenyl ether. *Water Research*, 2003, 37(3): 551—560
- [52] Robrock K R, Coelhan M, Sedlak D L, et al. Aerobic biotransformation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by bacterial isolates. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(15): 5705—5711
- [53] Gerecke A C, Giger W, Hartmann P C, et al. Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere*, 2006, 64(2): 311—317
- [54] Zhang S W, Xia X H, Xia N, et al. Identification and biodegradation efficiency of a newly isolated 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) aerobic degrading bacterial strain. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 76: 24—31
- [55] Gerecke A C, Hartmann P C, Heeb N V, et al. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(4): 1078—1083
- [56] Robrock K R, Korytár P, Alvarez-Cohen L. Pathways for the anaerobic microbial debromination of polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(8): 2845—2852
- [57] 李兆君, 马国瑞. 有机污染物污染土壤环境的植物修复机理. *土壤通报*, 2005, 36(3): 436—439. Li Z J, Ma G R. The mechanism of phytoremediation of soil contaminated by organic pollutants (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2005, 36(3): 436—439
- [58] 刘贝贝, 陈歆, 陈森, 等. 根系分泌物在土壤有机污染物降解中的作用. *热带农业科学*, 2013, 33(10): 47—52. Liu B B, Chen X, Chen M, et al. Role of root exudates in the degradation

- tion of organic pollutants in soils (In Chinese). Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2013, 33(10): 47—52
- [59] 张利红, 李培军, 李雪梅, 等. 有机污染物在表层土壤中光降解的研究进展. 生态学杂志, 2006, 25(3): 318—322. Zhang L H, Li P J, Li X M, et al. Research advance in photodegradation of organic pollutants in surface soil (In Chinese). Chinese Journal of Ecology, 2006, 25(3): 318—322
- [60] Chou H L, Chang Y T, Liao Y F, et al. Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by bacterial mixed cultures in a soil/water system. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 85: 671—682
- [61] Söderström G, Sellström U, de Wit C A, et al. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209). Environmental Science & Technology, 2004, 38(1): 127—132
- [62] Wei H, Zou Y H, Li A, et al. Photolytic debromination pathway of polybrominated diphenyl ethers in hexane by sunlight. Environmental Pollution, 2013, 174: 194—200
- [63] Eriksson J, Green N, Marsh G, et al. Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water. Environmental Science & Technology, 2004, 38(11): 3119—3125

ADVANCEMENT IN RESEARCH ON POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDEs) IN SOIL

Zeng Guangming^{1,2†} Liu Minru^{1,2} Chen Yaoning^{1,2} Zhou Wei^{1,2} Huang Aizhi^{1,2} Huang Jingxia^{1,2}

(1 College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

(2 Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), being extensively used as brominated flame retardant (BFRs) in a huge variety of commercial products, such as computers, televisions, furniture, etc., have now become a novel class of organic pollutants. Since they are physically added into, rather than chemically bound with products, PBDEs in products will inevitably be released into the environment through production, transport, usage, handling and disposal. Excessive PBDEs released into the atmosphere may accumulate in the soil through deposition. The disposal of PBDEs-containing wastewater and sewage sludge will also lead to PBDEs contamination of the soil. At present, PBDEs have been detected in soil in many places of China. It is, therefore, highly important to conduct research of spatial and temporal distribution of PBDEs in soil. Some PBDEs congeners are banned by the Stockholm Convention and prohibited from being produced and used. The concerns about PBDEs will continue due to their possible adverse effects on wildlife and human beings, persistence in the environment and potentiality for bioaccumulation. Currently the techniques available for remediation of PBDEs-contaminated soils are mostly based on bioremediation and photolysis degradation. A review is presented here of recent researches of PBDEs in soil and their sources, levels, migration and degradation. Furthermore, prospects of and proposals for researches of PBDEs in soil in future are brought forth, with a view to providing some theoretical reference for further in-depth study in this aspect.

Key words Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); Brominated flame retardants; Soil; Pollution

(责任编辑:卢萍)