

溴系阻燃剂在环境及人体中的存在和代谢转化^{*}

张 帆¹ 余应新^{1,2,*} 张东平¹ 吴明红³ 盛国英^{1,2} 傅家谟^{1,2}

- (1. 上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所 上海 200244;
2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室 广州 510640;
3. 上海大学环境与化学工程学院上海射线应用研究所 上海 200444)

摘 要 溴系阻燃剂的广泛使用及其对环境和人体的危害,受到人们的广泛关注。本文简要介绍了在环境与生态系统及人体中存在的三种主要溴系阻燃剂:多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚 A,重点评述了它们在环境介质(污水、淤泥及沉积物)、生物体(微生物及动物)、人体中及光热作用下的代谢与转化,并详细介绍了其代谢途径及代谢产物。

关键词 溴系阻燃剂 多溴联苯醚 六溴环十二烷 四溴双酚 A 代谢转化

中图分类号: TQ314.24⁺8; X503 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2009)06-1364-09

Metabolism and Transformation of Brominated Flame Retardants Existing in Environment and Human Body

Zhang Fan¹ Yu Yingxin^{1,2,*} Zhang Dongping¹ Wu Minghong³ Sheng Guoying^{1,2} Fu Jiamo^{1,2}

- (1. Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200244, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Institute of Applied Radiation, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract Brominated flame retardants (BFRs) are of great concern due to their wide use and adverse effects to environment and human. The existence for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecanes (HBCDs), and tetrabromobisphenol A (TBBPA), three major kinds of BFRs found in environment and ecosystems and in human body are reviewed briefly. The degradation and biotransformation of them in environmental medium (wastewater, sludge and sediment), organism (microorganism and animals) and human body are focused. The degradation and biotransformation of them under light and heat are of great concern also. The degradation pathway and metabolites of BFRs are introduced in detail. In addition, the future research and prospects are also discussed.

Key words BFRs; PBDEs; HBCDs; TBBPA; metabolism and transformation

Contents

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1 Introduction | 2.1 PBDEs |
| 2 Existing in the environment | 2.2 HBCDs |
| | 2.3 TBBPA |
| | 3 Metabolism and transformation |

收稿: 2008 年 6 月, 收修改稿: 2008 年 7 月

* 国家重点基础研究规划项目(No. 2008CB418205)、国家自然科学基金青年基金项目(No. 20807026)、国家重点实验室开放基金项目(No. OCL-200704)和上海市重点学科(No. S30109)资助

* * 通讯联系人 e-mail: yuyingxin@staff.shu.edu.cn

- 3.1 PBDEs
- 3.2 HBCDs
- 3.3 TBBPA
- 4 Prospects

1 引言

溴系阻燃剂 (brominated flame retardants, BFRs) 由于具有良好的阻燃性质, 广泛应用于塑料、电子、建筑、纺织等材料与产品中, 其生产和使用已经有 30 多年的历史。BFRs 分为反应型和添加型两种, 其中反应型 BFRs 以化学键与基质结合, 不容易散逸出来, 而添加型 BFRs 以分子间作用力与基质结合, 容易从基质扩散到环境中。目前所使用的溴系阻燃剂主要包括: 多溴联苯醚 (polybrominated diphenylethers, PBDEs)、六溴环十二烷 (hexabromocyclododecanes, HBCDs)、四溴双酚 A (tetrabromobisphenol A, TBBPA) 及多溴联苯等。此外还有溴代环氧树脂、溴代聚苯乙烯、溴代聚碳酸酯、聚溴代丙烯酸酯、溴代多羟基化合物等。这些化合物可由生产、使用以及废弃物处理等过程进入环境, 目前在大气、水体、土壤、生物体及人体中已经检测到这些物质。研究表明这类物质具有持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 的特征, 在环境中可长期存在, 并对生态环境及人体造成危害, 如对人的大脑、肝脏、肾脏等器官以及内分泌系统和神经系统等都有毒性, 因而受到人们的广泛关注。早在 2002 年, 瑞典斯德哥尔摩大学 de Wit 等^[1]就对当时国际上溴系阻燃剂的研究、使用及环境危害等做了全面的总结。随后, 国内也有很多文献都从不同角度报道了溴系阻燃剂的环境行为及其生理毒性, 如刘汉霞等^[2]和魏爱雪等^[3]对 PBDEs 的一些性质及其带来的环境问题都做了较为完整的评述, 此外李亚宁等^[4]报道了 TBBPA 在环境及生物体中的行为。本文就环境中广泛存在的三类 BFRs: PBDEs、HBCDs 和 TBBPA 进行介绍, 并将重点评述其在环境介质、生物体及人体中代谢与转化的研究进展。

2 环境存在

2.1 PBDEs

PBDEs 是一类含溴芳香醚, 广泛应用在电子器材和纺织纤维等产品中。作为一类添加型溴系阻燃剂, PBDEs 可通过生产、使用、运输及废弃物报废处理等过程进入环境, 目前广泛存在于环境介质中, 也是目前研究最多的 BFRs。早在 1979 年, de Carlo

等^[5]首次在美国一个 PBDEs 加工厂附近土壤和淤泥中检测到, 随后 Andersson 等^[6]在瑞典河流中梭子鱼体内也发现 PBDEs。近年来, 随着 PBDEs 使用量不断增加, 环境样品和人体组织中 PBDEs 含量每 5 年就会翻一番, 在环境介质中以十溴联苯醚为主, 而生物体中以四溴和五溴代联苯醚为主^[3,7-9]。考虑到 PBDEs 及其代谢物对环境的危害, 部分发达国家已明文禁止或限用一些低溴代 BFRs。Gauthier 等^[10]对近 20 年来北美五大湖银鸥蛋中 PBDEs 含量变化的研究发现: 八溴代、九溴代以及十溴代联苯醚一直呈增长趋势, 但是 BDE47、99、100 自 2000 年后没有呈现上升趋势。在日本, 环境中 PBDEs 浓度已经趋于平稳, 并呈下降趋势^[11]。中国溴系阻燃剂生产厂家主要集中在江苏和山东两省^[12], 香港城市大学的 Zheng 等^[13]首次报道了珠江三角洲沉积物样品中总 PBDEs 的含量在 $0.15-13.03 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重); 随后中科院广州地球化学研究所也开展了相对完整的沉积物、大气、生物和人体中 PBDEs 的研究^[14-17]。Xian 等^[12]报道了长江流域鱼体肌肉中 PBDEs 平均含量为 $120 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂重), 这与欧洲和台湾鱼体浓度比较接近, 但比北美鱼体的浓度要低^[9,18]。此外, 据报道渤海湾及洞庭湖生物体内总 PBDEs 平均含量分别为 $0.15-32.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂重) 和 $5.32-72.76 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂重)^[19,20]。

目前, 人体中已经能检测到 PBDEs 的存在, 并呈现逐年增长的趋势^[9]。研究表明人体肝脏和脂肪组织中 PBDEs 浓度一般是北美 > 欧洲 > 日本^[21]。Wang 等^[23]比较了东亚和欧洲人体脂肪组织中的 PBDEs 含量, 人体中 PBDEs 主要为 BDE47 和 153, 而 BDE209 很少能检测到, 一般来说东亚人体脂肪组织中 PBDEs 含量要低于欧洲。不同地区人体 PBDEs 含量的不同与当地人群的饮食习惯有关系, 尤其是一些富含 PBDEs 的食品如鱼和肉类产品等^[22], 其次不同地区 PBDEs 使用情况与当地人群 PBDEs 含量也有关系, 如北美地区工业品 PBDEs 使用量要高于世界其它地区, 导致各类食品 (如鱼类和肉类等) PBDEs 浓度较高。此外, BDE47 和 153 是工业品五溴联苯醚的主要成分, 由于之前的广泛使用, 在被禁止使用之前就已经在环境中大量存在; 另一方面低溴代 BDEs 的生物富集性高于高溴代 BDEs, 且高溴代 BDEs 易发生脱溴降解为低溴代 BDEs; 另外, 由于 BDE209 的高疏水性及高分子量等性质, 使得其难以被生物体或人体吸收, 从而出现上述特征。Sundaryanto 等^[24]报道了亚洲地区母乳中 PBDEs 含

量情况,同其它国家相比中国地区浓度较高($6.2\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 脂重)。屈伟月等^[25]对广州地区婴儿脐带血和母血中 PBDEs 的含量检测结果分别为 $1.5\text{—}12\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.6\text{—}17\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,这要低于 Wang 等^[23]所报道的世界人体血液 PBDEs 平均水平($15.24\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 脂重)。我国人体血液样品 PBDEs 的分布情况及含量与其它国家有明显差异,一方面由于中国人的饮食习惯与西方国家有很大的不同^[25],另一方面与中国不同地区发达程度的差异也有很大关系,一般情况下 PBDEs 在珠江三角洲各种基质中所检测到得浓度较国内其它地区高。除了饮食习惯的原因,另外其它的一些途径(如室内灰尘)对 PBDEs 暴露也有很大影响,有些甚至是暴露的主要途径,如室内灰尘占英国成年人每天摄入的 PBDEs 中暴露的 37% ^[26],占新加坡和加拿大成年人每天暴露的 $60\%—80\%$ ^[27,28]。Huwe 等^[29]研究表明,一般情况下,室内灰尘对儿童(尤其刚会走路的儿童)PBDEs 的暴露贡献高达 $69\%—100\%$ 。

2.2 HBCDs

HBCDs 是由 12 个碳原子组成的脂肪环,属于添加型阻燃剂,有 6 种主要的同分异构体,分别是 (\pm)-HBCD, (\pm)-HBCD, (\pm)-HBCD 和两种含量较少的, -HBCD 异构体^[30]。商业品 HBCDs 常应用在聚苯乙烯泡沫中,在沙发、家具中也有应用,随着 PBDEs 被禁止生产,在某些领域 HBCDs 已经成为 PBDEs 的替代品。由于其产量高及具有与 POPs 类似的特征,被欧洲化学品管理局定义为优先污染物和高产量化学品^[30]。

与 PBDEs 相似, HBCDs 可由生产、使用及终处理等过程释放到环境中。Sellström 等^[31]第一次在瑞典 Viskan 河鱼体和沉积物中检测到 HBCDs 的存在,之后在空气、灰尘、沉积物、水生生物、海洋动物、鸟类和人体中都检测到 HBCDs。与人体相比,在生物富集及生物放大作用下,在一些海洋哺乳动物及食肉鸟类中含量较高,分别达到 $9\,600$ 和 $19\,200\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重)^[32]。水和沉积物中 HBCDs 的分布则有很强的地域性,就世界范围来看,北半球沉积物中 HBCDs 含量要高于南半球^[33]。在中国, Xian 等^[12]首次报道了长江流域鱼体中 HBCDs 的含量在 $12\text{—}330\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重),这比欧洲淡水鱼的 $0.10\text{—}119\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重)和北美一些湖泊如温尼伯湖和安大略湖鱼体的 $3.0\text{—}78\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重)含量要高,但低于 Covaci 等^[32]在欧洲一些污染源及工业区下游淡水鱼中检测到得浓度($26\text{—}10\,275\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 脂重)。就亚太地区来说,

中国东海金枪鱼中检测到 HBCDs 浓度为 $44\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重),而南海为 $3.2\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,这要远远高于东南亚的一些国家 HBCDs 的浓度,但是与日本地区浓度相当^[33]。另外, Yu 等^[34]报道了广州大气中 HBCDs 含量为 $(0.69\text{—}3.09)\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,这与美国的含量 $(0.6\text{—}4.5)\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 相当,但远远低于欧洲的含量 $(2\text{—}280)\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[32,35]。

2.3 TBBPA

TBBPA 是一种反应型溴系阻燃剂,常应用在塑料聚合体电路板中,如电气设备、打印机、手机、电视机和洗衣机等等,是使用量最大的 BFRs,占总 BFRs 的 50% ^[36—38]。近几年,我国 TBBPA 的生产和消费形势持续发展,2002—2004 年年均消费增长率超过 20% ^[39]。

作为普遍存在的有机污染物之一, TBBPA 目前已经在土壤、水体、沉积物和大气等环境介质以及生物体和人体内检测到^[4]。由于 TBBPA 在 $\text{pH} < 7.0$ 时溶解度小于 $1\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 且不易挥发,因此可在土壤环境中稳定存在,然而在酸性石灰质土壤中,随着 pH 值的上升, TBBPA 的溶解性和迁移能力会显著上升,从而在渗滤作用下污染地下水^[39]。在欧洲等地,瑞典河流底泥及污水处理厂污泥中检测到 TBBPA 的浓度达到 $34\text{—}270\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重)^[40,41],而在英国斯克尼河底泥中检测到的浓度相对较低,为 $9.75\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重)^[42],德国河流中浓度为 $0.2\text{—}20.4\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[39]。在亚洲,日本某污水处理厂水中检测出 TBBPA 浓度范围是 $7.7\text{—}30\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[43];彭浩等^[39]对北京地区水域 TBBPA 研究表明,其含量在 $0\text{—}1.91\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。水生生物方面, Ashizuka 等^[44]在日本鱼体中检测到 TBBPA 浓度为 $0.01\text{—}0.11\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (湿重),而 Frederiksen 等^[45]在格陵兰和法罗群岛水生生物体内没有检测到,同样 Fernandes 等^[46]在苏格兰贝类生物体内也没有检出。Johnson-Restrepo 等^[47]在美国海豚和鲨鱼肌肉组织中检测到 TBBPA,浓度分为 $35.6\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重)和 $9.5\pm 0.2\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重),远远高于世界其它地方所报道的浓度,这与北美工业高度发达有直接的关系。

在人体暴露方面, Thomsen 等^[48,49]研究了挪威医院病人血浆中 TBBPA 浓度,发现从 1985 年到 1999 年有轻微地增长,并在 4 岁大的儿童体内检测到浓度为 $0.71\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重); Cariou 等^[50]检测出法国女性血清和母乳中 TBBPA 含量分别是 $3.0\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $7\,000\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (湿重)。Johnson-Restrepo 等^[47]检测了几种人群脂肪组织中 TBBPA 的含量发现高加索人人

体中 TBBPA 浓度为 $0.0189\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重), 与西班牙人的 $0.0739\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重) 相当, 但都低于非洲人群含量 ($0.1040\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 脂重)。目前我国未见人体内 TBBPA 的相关报道。

3 代谢与转化

3.1 PBDEs

3.1.1 水体及生物体

污水和沉积物一般都为厌氧环境, 一些常见的有机卤污染物都可以在这些环境下进行还原脱卤。Gerecke 等^[51]研究了 BFRs 在污水、污泥等厌氧环境中降解情况, 发现 BDE209、HBCDs、TBBPA 厌氧降解都遵循准一级反应动力学, 其中 BDE209 降解速率为 $1\times 10^{-3}\text{d}^{-1}$, 这些化合物的降解速率为 TBBPA (\pm)-HBCD (\pm)-HBCD > (\pm)-HBCD >> BDE209。Tokarz 等^[81]研究发现 BDE209 在沉积物中可发生原脱溴反应, 并发现其脱溴速率与溴原子数量有关, 测定的 BDE209 半衰期仅为 18s, 而四溴联苯醚的半衰期为 60d, 24h 后检测到 4 种 BDE209 代谢产物, 包括两种主要五溴代联苯醚 (BDE99、BDE119) 和两种四溴代联苯醚 (BDE47、BDE66), 值得注意的是这 4 种产物溴原子都是以对位取代为主, 这就意味着邻位和间位取代的 PBDEs 相对易于降解, 其中 BDE99 可继续被降解成 BDE47、66 和 49, 而 BDE47 可继续降解成 BDE17。La Guardia 等^[52]在污水处理厂污泥中检测到 BDE209 轻微地脱溴, 并且在排污口下游也发现类似的脱溴产物。一般认为, 厌氧沉积物中发生还原脱溴是由微生物、光降解及地球化学等作用的结果。

此外, Haglund 等^[53]在沉积物中检测到甲氧基化 PBDEs (MeO-PBDEs), 这可能由 PBDEs 直接转化而来, 也可能由动物体肠道微生物先羟基化然后甲基化作用而来, 这一过程类似于厌氧条件下汞在沉积物中的甲基化过程。

由于 PBDEs 已被证明在污水、污泥以及沉积物中可以降解, 这些环境中大量存在的微生物很可能是代谢的主要原因。Gerecke 等^[54]将 BDE209 在厌氧环境下用微生物进行代谢, 发现 BDE209 可以代谢为 BDE206、207 和 208, 且发现在对位和间位上脱溴是主要途径, 邻位上脱溴很少。He 等^[55]发现硫螺旋菌多主寄生物 (*Sulfurospirillum multivorans*) 可将 BDE209 脱溴成八溴和七溴联苯醚, 而脱卤球形囊菌 (*Dehalococcoides species*) 可将八溴联苯醚脱溴成七溴联苯醚。Robbrock 等^[71]用厌氧脱卤细菌对 7 种

PBDEs (BDE196、203、197、183、153、99 和 47) 进行还原脱溴, 发现厌氧细菌脱溴遵循一定的脱溴途径, 对位和间位上的溴原子比较易于脱去, 与 Gerecke 等^[54]的结果一致。Zhou 等^[56]首次采用白腐菌对 BDE209 进行降解, 研究表明白腐菌可以降解 BDE209, 吐温 80 可以加快降解, 但高浓度时会抑制白腐菌的生长; -环糊精也可以加快降解, 但相同浓度的吐温与环糊精对其降解速率的作用不同, 吐温 > 环糊精; 他们的降解机理也不同, 吐温可能是由于表面活性及其作用下白腐菌产生的某种酶增加的原因, 而环糊精可能是由于分子结构及位阻方面的原因, 溶解态的 BDE209 多, 降解快, 但是其代谢中间体及产物未得到鉴定。就目前文献调研来看, 对于 PBDEs 的微生物代谢研究还不多, 其代谢机制有待深入的研究。

在生物体内, 由于各种酶的存在, PBDEs 的代谢途径与其它环境有相当大的差别。PBDEs 在生物体内常见的代谢物主要有脱溴代谢物、羟基代谢物 (OH-PBDEs) 及 MeO-PBDEs, 此外还有葡萄糖醛酸化产物和谷胱甘肽取代产物^[57]。OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 作为常见的两种代谢产物都有自然源^[58-60]。受制于标样缺乏的问题, OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 类代谢物在环境中的存在及其对生态环境及人体的危害研究发展缓慢, 直到近几年, 随着标样合成工作的完善, 该类研究越来越多^[61-64]。

一般来说, 外源性物质在生物体内代谢会经过相 (phase) 和 相 (phase) 反应。相反应由细胞色素 P450 酶 (如 CYP-1A、-2B、-4A3) 控制, 通过氧化还原或水解反应途径, 给母体分子引入某种极性基团, 如羟基、羧基、氨基或巯基等, 从而给母体分子增加极性或水溶性; 相反应由一些结合酶 (如磷酸葡萄糖醛酸转移酶、磺基转移酶、谷胱甘肽转移酶) 控制, 以 相反应生成的代谢物为母体, 在转移酶作用下, 母体的极性基团分别与葡萄糖醛酸、甘氨酸以及谷酰胺等结合, 形成水溶性更强的最终排泄物^[57]。其中已知的由细胞色素酶 P450 对卤代芳香族污染物 (如多氯联苯, PCBs) 催化反应有两种方式: 一是直接的羟基化反应, 另一种通过 1, 2-转移羟基化使溴原子或羟基发生转移^[58]。经 相代谢后的羟基化产物会经过 相结合反应, 但是这些反应会存在竞争, 如与组织中蛋白质结合等, 因此不同的反应酶决定了机体中污染物的形态、毒性及半衰期等^[56]。PBDEs 结构与 PCBs 类似, 在生物体内也可以发生类似反应, 形成相应代谢物。

PBDEs 可以通过氧化和脱溴途径,将高溴代的 PBDEs 脱溴成低溴代产物或生成 OH-PBDEs。Tomy 等^[65]用 13 种 PBDEs(溴原子数为 3—10)对未成年鲑鱼暴露 56d,发现 BDE85 和 BDE190 半衰期要比预计的要短(可能由于生物转化),而 BDE66、77、153 和 154 半衰期比预计要长(可能由其它高溴代联苯醚转化增加其含量),此外还发现了 3 种新的同系物: BDE140 和两种未鉴定的五溴和六溴代同系物,这就证明了在鲑鱼体中有生物转化作用,并且认为溴原子取代方式对生物降解有影响,但是没有直接的证据证明这一点。Om 等^[66]用大白鼠口腔暴露¹⁴C-BDE47,在粪便中检测出 6 种代谢产物,其中有两种羟基在邻位取代、一种羟基间位取代和两种羟基对位取代的四溴联苯醚,另外还有一种微量的巯基四溴联苯醚(thiol-tetrabromo diphenyl ether);而小白鼠粪便中的代谢与大白鼠一致,但在肝中检测到 5 种一羟基四溴联苯醚和两种一羟基三溴联苯醚。Stapleton 等^[67]将 BDE99 和 BDE183 暴露于鲤鱼,在肠中发现 BDE99 被转化成 BDE47, BDE183 被转化成 BDE154,同其它鱼类相比,鲤鱼对 BDE99 生物转化的能力较高,肠中发生的转化产物是由肝分泌的酶代谢转化而来,而不是由肠道微生物作用的结果。Benedict 等^[68]采用鲤鱼肠道微生物进行体外实验(in vitro)也发现了相似的结果,发现微生物对 BDE99 和 BDE47 没有脱溴作用,并发现细胞色素酶 P450 诱导催化不是 BDE99 脱溴的主要途径,而反三碘甲状腺原氨酸(reverse thyronine, rT3)则可以很大程度上抑制肠道和肝脏微粒体(microsomes)对 BDE99 的脱溴作用,甲状腺素脱碘酶(deiodinases, DI)对其脱溴有重要影响。Stapleton 等^[69]将未成年鲤鱼暴露 BDE209 60d,在鱼体和肝中检测到 7 种脱溴产物(五溴至八溴代产物)。Van den Steen 等^[70]将八哥暴露于 BDE209,也发现有八溴和九溴代代代谢产物。

作为另一种常见的代谢产物 MeO-PBDEs,一般认为是通过 OH-PBDEs 在脊椎动物肝脏或肠中微生物甲基化作用而来,或者直接由沉积物中有机体转化作用而来^[53,57,71]。Marsh 等^[58]对波罗的海鲑鱼血液检测后发现 9 种 OH-PBDEs 和 6 种 MeO-PBDEs,所有的 OH 和 MeO-PBDEs 都有 4 或 5 个溴原子,其中的 14 种 OH 和 MeO-是在醚键的邻位取代。Valters 等^[72]在底特律河鱼血浆中也检测到 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs,并认为作为自然来源的 OH-PBDEs 羟基在醚键的邻位,而在间位和对位上的 OH-PBDEs 则是由生物体代谢而来。研究发现有机卤代物及其羟

基、甲氧基代谢物在生物体不同组织中的富集有很大区别,不同的水生生物富集和转化 PBDEs 能力也有很大的不同^[73—75]。在一些动物活体实验(in vivo)中,也发现了类似的代谢产物,如老鼠可对 BDE209 进行氧化脱溴,并在粪便中检测到一羟基化 BDEs 和邻位取代的甲氧基羟基代谢物(MeO-OH-BDEs),而 MeO-可能是由儿茶酚-O-甲基转移酶作用而来。Malmberg 等^[76]用大白鼠暴露于 PBDEs 后在血浆中检测到 6 种 OH-PBDEs 和 2 种 2OH-PBDEs,且羟基主要在间位和对位取代,并分析出其中的 4 种 OH-PBDEs,分别是 4-OH-BDE42、3-OH-BDE47、4-OH-BDE49 和 6-OH-BDE47; Marsh 等^[77]用大白鼠暴露 BDE47 后检测到 6 种羟基化的四溴联苯醚和 3 种羟基化的三溴联苯醚。

出于伦理及动物饲养方面的原因,对活体生物进行暴露实验会受到一些影响,尤其对于海洋中一些大型的哺乳动物,因此体外实验(in vitro)为开展 PBDEs 代谢研究提供了方便,所要研究的污染物可以和肝脏亚细胞提取物混合培养,通过监测原化合物的减少或代谢物的产生来分析化合物代谢行为。但是作为体外实验由于实验时间相对较短,对于一些代谢较慢的化合物就无法应用,与活体实验相比也无法完全模拟体内所发生得反应,尤其是相反反应,但却可以用来了解目标化合物的代谢趋势^[78]。如 Stapleton 等^[79]将虹鳟鱼和鲤鱼肝脏组织与 BDE209 培养,24h 后虹鳟鱼肝微粒体将 BDE209 脱溴成八溴代和九溴代的同系物,而鲤鱼肝微粒体脱溴成九溴到六溴代的产物。McKinney 等^[78]发现大白鲸和老鼠肝微粒体在 90min 内对不同的 PBDEs 有不同程度的代谢,除了有脱溴反应,还检测有 OH-PBDEs 代谢物的存在。

3.1.2 人体

与其它生物体一样,人体对外来的污染物也具有解毒、代谢的功能。目前对于人体中 PBDEs 的代谢研究受制于样品采集的困难,研究非常薄弱。最正式的报道是最近 Athanasiadou 等^[61]在尼加拉瓜马那瓜湖人群中取样,在 11—15 岁人体血清中检测到 6 种 OH-PBDEs,其中 4 种是对位取代的 OH-PBDEs,一种是间位取代的 OH-PBDEs,虽然自然来源的 OH-PBDEs 主要是邻位取代,但是由于这类化合物人体暴露途径广泛,目前还没有足够的证据证明这些化合物是由 PBDEs 在人体代谢产生。

3.1.3 光热作用

PBDEs 尤其是 BDE209 在光照下很容易发生脱

溴, Bezares-Cruz 等^[80]发现 BDE209 在中纬度地区太阳光照射下可将其脱溴成九溴至三溴代产物。Eriksson 等^[81]将 15 种 PBDEs (溴原子数为 4—10) 溶解在甲醇-水 (8/2 v/v) 中用太阳光紫外波段光照射, 同样发现 BDE209 被脱溴, 其中有 3 种九溴代、7 种八溴代、8 种七溴代和少量的六溴代产物。Fang 等^[82]采用紫外灯 (太阳光部分) 降解正己烷中的 PBDEs, 结果表明, 降解为准一级动力学过程, 溴原子越少, 降解越慢, 降解主要是脱溴, 没有发现 PBDE 溶剂络合物产生; 脱溴首先发生在溴原子多的苯环上, 对于低溴代 PBDEs, 脱溴反应次序为: 邻位 > 对位, 对于高溴代物则没有这样的区别。Rayne 等^[83]采用 4,4'-二溴联苯醚 (BDE15) 在实验室条件下光降解可完全脱溴, 认为在邻位和对位上的溴原子可以快速脱去。Söderström 等^[84]在自然光的照射下研究了 BDE209 在甲苯、硅胶、沙子、土壤和沉积物中的光解情况, 发现 BDE209 被降解成九溴至四溴代产物并且还有多溴代二苯并呋喃 (PBDFs) 产生, 而且在复杂的基质中 (如水和沉积物) 光解的速度较慢。另外, 溴原子取代形式对光解速度可能也有影响^[80], Grabda 等^[85]应用高斯 03 软件 (Gaussian 03 program) 采用量子化学密度泛函理论 (DFT) 对其热力学研究发现, 这种脱溴机理与其代谢物形成的吉布斯自由能的大小有关, Br 在对位、间位、邻位取代时, 其热力学稳定性依次降低。因此也可以解释为什么环境和生物体中 PBDEs 脱溴一般发生在对位和间位。

PBDEs 和含 PBDEs 的材料在回收、燃烧或者垃圾填埋场焚烧过程中分子会被破坏, 但是当燃烧过程温度较低时, PBDEs 不能完全燃烧, 会产生两种降解副产物: 多溴代二苯并二噁噻 (PBDDs) 和多溴代二苯并呋喃 (PBDFs)^[86]。Buser 等^[87]报道在 510—630 范围内, 不同溴代的联苯醚除了产生 PBDDs 和 PBDFs, 还会产生多溴苯、酚类和萘等。Nose 等^[88]报道, 高温下 BDE209 可以降解脱溴, 200 时开始降解, 300 会快速降解, 间位和对位溴原子容易脱去, 而邻位相对来说速度慢很多, 这与光照作用结果相反。BDE209 高温降解会产生二噁噻, 但是该类二噁噻毒性小, 因此可以采用高温法降解含 BDE209 材料, 同时研究表明添加催化剂、碱或延长时间可能可以降低产生二噁噻的毒性, 但需要进一步研究。

3.2 HBCDs

与 PBDEs 类似, HBCDs 在环境及生物体内可以

进行代谢转化, 如在水和沉积物中的降解很有可能是其中的微生物所致^[89]。Davis 等^[90]分别在厌氧和好氧两种条件下将 HBCDs 与水 and 沉积物混合, 119d 后好氧样品中 HBCDs 浓度下降 75%, 而厌氧样品 21d 后 HBCDs 浓度下降了 92%。在随后的研究中, 他们^[91]用¹⁴C-HBCD 在淤泥和沉积物中降解, 检测到 3 种主要的代谢产物: 四溴环十二烯 (TBCDe)、二溴环十二碳二烯 (DBCDi)、环十二碳三烯 (CDT), 其代谢过程是每次脱去两个溴原子。

Sinkkonen 等^[92]在鸡蛋和鱼体中检测到 HBCDs 及其代谢产物六溴环十二烯, Hiebl 等^[93]在食品中检测到 HBCDs 的代谢物五溴环十二烷。Jan & 等^[94]研究了瑞典地区猎鹰、白尾海雕、海鸬和燕鸥蛋中 HBCDs 的含量, 发现所有鸟类样品中 *o*-HBCD 占最主要的部分。Ueno 等^[33]用金枪鱼作为标志生物报道了亚太地区 HBCDs 分布情况, 发现 *o*-HBCD 占最主要的部分, 在其它鱼体和海洋哺乳动物等水生样品中也有相似的结果^[42,95,96]。Zegers 等^[30]用海豚的肝微粒体进行体外实验, 发现 *o*-、*p*-HBCD 在有还原型辅酶 (NADPH) 作为电子供体时有着显著的代谢, 但是 *o*-HBCD 却无明显变化, 这也可以解释为什么海洋哺乳动物中 *o*-HBCD 富集要比另外两种高很多。此外, Abdallaha 等^[97]对英国伯明翰地区室内降尘进行研究, 发现了两种 HBCDs 代谢产物: 五溴环十二烯 (PBCDs) 和四溴环十二双烯 (TBCDs), 研究表明脱 HBr 是灰尘中 HBCDs 降解的主要途径。HBCDs 在热作用下主要发生脱溴或脱 HBr 作用^[98], 目前未见人体样品中 HBCDs 的代谢物研究报道。

3.3 TBBPA

与 PBDEs 相似, TBBPA 也可以发生光降解, Han 等^[37]将 TBBPA 作为一种猝光剂 (quencher) 在可见光谱内即可被单线态分子氧 (¹O₂) 氧化, 并认为这种光敏氧化是自然环境中 TBBPA 降解一个十分重要的途径。Eriksson 等^[99]用紫外光源照射发现 TBBPA 有 3 种异丙基酚化产物产生: 4-异丙基-2,6-二溴酚、4-异丙基-2,6-二溴酚和 4-(2-羟基异丙基)-2,6-二溴酚。TBBPA 在较高温度 (180—172) 下可发生热降解^[100], Barontini 等^[101]在实验室范围内研究了 TBBPA 热分解, 检测到主要的产物为: 溴化氢、溴代双酚 A、溴苯酚和焦炭, 并提出了 8 种降解机理, 这 8 种降解机理是相互竞争的反应过程, 在温度比较低的情况下主要是一些高溴代的代谢产物, 如三溴双酚 A 和脱溴的酚类物质, 随着温度的上升, 低溴代的代谢产物会出现, 在 270 时有完全脱溴产物如

酚和双酚 A(BPA)产生。

TBBPA 在沉积物中也可以发生降解。Ronen 等^[102]以蛋白胨-葡萄糖-酵母提取物作为培养基,将沉积物和 TBBPA 混合培养发现生成唯一的代谢产物无溴代的 BPA。BPA 在厌氧作用下稳定,但是在好氧条件下可以继续降解,分离出的革兰氏阴性菌(genus *Sphingomonas*, strain WH1)可将 BPA 做为唯一碳源和能源进行生长代谢,并产生两种代谢产物 4-羟基苯氨酸和 4-羟基苯乙酮。Arbeli 等^[103]发现 BPA 作为 TBBPA 的代谢产物有 3 种代谢中间产物,分别是一溴、二溴、三溴双酚 A。在他们随后的研究中发现沉积物表层中微生物在 NaCl 浓度为 2%—3%、温度为 30 ℃、pH 值为 7—8 时对 TBBPA 脱溴的效果最好^[104]。TBBPA 由沉积物中微生物甲基化作用可转化为二甲基化的同系物^[41],如 Watanabe 等^[105]在日本大阪鱼体肌肉中没有检测到 TBBPA 但是检测二甲基化的 TBBPA 同系物,因此并不能确定该物质是由微生物作用还是水生生物代谢而来。此外,Ravit 等^[106]在他们的研究中发现 TBBPA 还原脱溴有两种中间产物:三溴双酚 A 和二溴双酚 A,终产物为 BPA;沼泽地中不同植物对底泥微生物生物转化 TBBPA 有影响,其中有互花米草(*Spartina alterniflora*)生长的沉积物中微生物对 TBBPA 的代谢速度要高于有芦苇(*Phragmites australis*)生长和没有植物生长沉积物中的微生物^[106]。

动物活体实验表明,用 TBBPA 对大白鼠进行口腔暴露,发现摄入的 TBBPA 很快被络合并被排出体外,这说明 TBBPA 在体内的生物有效性低,血浆中 TBBPA 的半衰期为 13h,并且 TBBPA 在脂肪组织中富集最多,其次是肝、坐骨神经、肌肉和肾上腺^[107]。Kuester 等^[108]对老鼠喂养 TBBPA 72h 后发现高于 90%的 TBBPA 被排出,主要是通过粪便排放,尿液中占很少部分(<2%),并计算出 TBBPA 在老鼠体内的半衰期为 82min。Lilienthal 等^[38]测得 TBBPA 在人体中的半衰期为 2d。Szymanska 等^[109]给大白鼠采用腹腔注射 TBBPA 72h 后,在粪便中检测到三溴双酚 A,从而证明该代谢物是在肝肠循环作用下由胆汁排放到肠道中的,对于肠道菌群对 TBBPA 是否有代谢作用还不清楚,尚需进一步的研究。另外,Chignell 等^[110]用大白鼠通过静脉注射暴露 TBBPA,在胆汁中检测到 2,6-二溴对苯二酚衍生化代谢物 2,6-二溴苯醌。Szymanska 等^[109]和 Hakk 等^[111]研究发现大白鼠暴露 TBBPA 后在胆汁排泄物中可检测到 3 种共轭代谢物,即:二葡萄糖苷酸、葡萄糖苷酸

和葡萄糖苷酸-硫酸盐酯,但是也不能确定 TBBPA 代谢是由肝脏代谢、胆脏作用还是肠内微生物菌群转化。对此,Hakk 等^[57]认为 TBBPA 可在大白鼠肠道中吸收,并由肝脏代谢再由胆汁排到肠道中,但是在大白鼠粪便中检测到的 TBBPA 是由肠道微生物对 TBBPA 代谢物进行脱结合(deconjugation)作用而来。

4 展望

目前对 PBDEs 的研究比较多,其次是 TBBPA,而对 HBCDs 研究相对较少。这些 BFRs 都可以通过食物链和一些其它途径在生物体内富集,对生物体产生不利影响。目前,关于 PBDEs 及其代谢物在环境中的分布及其对生物体毒理效应方面的报道随着标样合成工作的完善也越来越多,而 TBBPA 的研究主要是针对其在环境中的分布,对其代谢与转化及其生态毒性的研究却较少,特别是对其代谢物的毒理研究,因此对于这类 BFRs 代谢物的研究将日益引起人们的关注,并将成为研究的热点之一。此外,2008 年 4 月 1 日,欧洲法院宣判欧洲委员会一项关于使用 BDE209 的决议部分无效,此前欧盟委员会将工业品十溴联苯醚(主要成分 BDE209)列为《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》(RoHS 指令)豁免项目,因此,随着 PBDEs 的逐渐禁止生产和使用,可以预见不久的将来 Deca-BDE 也将被其它环保类阻燃剂取代。HBCDs 作为 PBDEs 升级产品,其生产和使用必将呈现上升趋势,因此对该类物质在环境中的行为研究也将引起人们更多的关注。此外,欧盟于 1997 年已经开始对 HBCDs 进行风险评估,而亚洲一方面作为世界的一个工业中心,城市化速度很快,很多新的污染物被排放到环境中,另一方面对于电子废弃物处置还缺少一个完整、严格的法律、法规,因此在对 HBCDs 等溴系阻燃剂的污染控制方面将面临很大的挑战。

参 考 文 献

- [1] De Wit C. A. *Chemosphere*, 2002, 46: 583—624
- [2] 刘汉霞(Lu H X), 张庆华(Zhang Q H), 江桂斌(Jiang GB). 化学进展(*Progress in Chemistry*), 2005, 17: 554—562
- [3] 魏爱雪(Wei A X), 王学彤(Wang X T), 徐晓白(Xu X B). 化学进展(*Progress in Chemistry*), 2006, 18: 1227—1233
- [4] 李亚宁(Li Y N), 周启星(Zhou Q X). 生态学杂志(*Chinese Journal of Ecology*), 2008, 27: 263—268
- [5] De Carlo V J, Ann N Y. *Acad. Sci.*, 1979, 320: 678—681
- [6] Andersson Ö, Blomkvist G. *Chemosphere*, 1981, 10: 1051—1060

- [7] Robbrock K R, Korytáček P, Alvarez-Cohen L. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 2845—2852
- [8] Tokarz J A, Ahn M-Y, Leng J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 1157—1164
- [9] Hites R A. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 945—956
- [10] Gauthier L T, Hebert C E, Weseloh D V C, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 1524—1530
- [11] Shinsuke T. *Marine Pollut. Bull.*, 2008, 57: 267—274
- [12] Xian Q M, Ramu K, Isobe T, et al. *Chemosphere*, 2008, 71: 268—276
- [13] Zheng G J, Martin M, Richardson B J, et al. *Marine Poll. Bull.*, 2004, 49: 520—524
- [14] Mai B X, Chen S J, Luo X J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 3521—3527
- [15] Chen L G, Mai B X, Bi X H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 1190—1196
- [16] Bi X H, Thomas G O, Jones K C, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41: 5647—5653
- [17] Meng X Z, Zeng E Y, Yu L P, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41: 4882—4887
- [18] Peng J H, Huang C W, Weng Y M, et al. *Chemosphere*, 2007, 66: 1990—1997
- [19] Wan Y I, Hu J Y, Zhang K, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 1078—1083
- [20] Yang F X, Zhang Q H, Xu Y, et al. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2008, 27: 991—996
- [21] Covaci A, Voorspoels S, Roosens L, et al. *Chemosphere*, 2008, 73: 170—175
- [22] Voorspoels S, Covaci A, Neels H, et al. *Environ. Int.*, 2007, 33: 93—97
- [23] Wang Y W, Jiang G B, Lam P K S, et al. *Environ. Int.*, 2007, 33: 963—973
- [24] Sundaryanto A, Kajiwara N, Tsydenova O, et al. *Organohalogen Comp.*, 2005, 67: 1315—1318
- [25] 屈伟月 (Qu W Y). 中国科学院博士论文 (Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences), 2007, 5
- [26] Harrad S, Hazrati S, Ibarra C. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 4633—4638
- [27] Jones-Otazo H A, Clarke J P, Diamond M L, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 5121—5130
- [28] Tan J, Cheng S M, Loganath A, et al. *Chemosphere*, 2007, 66: 985—992
- [29] Huwe J K, Hakk H, Smith D J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 2694—2700
- [30] Zegers B N, Mets A, Bommel R V, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 2095—2100
- [31] Sellström U, Kierkegaard A, de Wit C, et al. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1998, 17: 1065—1072
- [32] Covaci A, Gerecke A C, Law R J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 3679—3688
- [33] Ueno D, Alaei M, Marvin C, et al. *Environ. Poll.*, 2006, 144: 238—247
- [34] Yu Z Q, Peng P A, Sheng G Y, et al. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1190: 74—79
- [35] Hoh E, Hites R A. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 7794—7802
- [36] Hörnung A, Balabanovich A I, Donner S, et al. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003, 70: 723—733
- [37] Han S K, Bilski P, Karriker B, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 166—172
- [38] Lilienthal H, Verwer C M, Van der Ven L T M, et al. *Toxicology*, 2008, 246: 45—54
- [39] 彭浩 (Peng H). 中央民族大学硕士学位论文 (Master Dissertation of Minzu University of China). 2007, 4
- [40] Öberg K, Warman K, Öberg T. *Chemosphere*, 2002, 48: 805—809
- [41] Sellström U, Jansson B. *Chemosphere*, 1995, 31: 3085—3092
- [42] Morris S, Allchin C R, Zegers B N, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 5497—5504
- [43] Suzuki S, Hasegawa A. *Anal. Sci.*, 2006, 22: 469—474
- [44] Ashizuka Y, Nakagawa R, Hori T, et al. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2008, 52: 273—283
- [45] Frederiksen M, Vorkamp K, Bossi R, et al. *J. Environ. Anal. Chem.*, 2007, 87: 1095—1109
- [46] Fernandes A, Dicks P, Mortimer D, et al. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2008, 52: 238—249
- [47] Johnson-Restrepo B, Adams D H, Kannan K. *Chemosphere*, 2008, 70: 1935—1944
- [48] Thomsen C, Lundanes E, Becher G. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 1414—1418
- [49] Thomsen C, Lundanes E, Becher G. *J. Environ. Monit.*, 2001, 3: 366—370
- [50] Cariou R, Antignac J P, Marchand P, et al. *J. Chromatogr. A*, 2005, 1100: 144—152
- [51] Gerecke A C, Giger W, Hartmann P C, et al. *Chemosphere*, 2006, 64: 311—317
- [52] La Guardia M J, Hale R C, Harvey E. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41: 6663—6670
- [53] Haglund P S, Zook D R, Buser H R, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 3281—3287
- [54] Gerecke A G, Hartmann P C, Heeb N V, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 1078—1083
- [55] He J Z, Kristin R R, Lisa A C. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 4429—4434
- [56] Zhou J, Jiang W Y, Ding J A, et al. *Chemosphere*, 2007, 70: 172—177
- [57] Hakk H, Letcher R J. *Environ. Int.*, 2003, 29: 801—828
- [58] Marsh G, Athanasiadou M, Bergman Å, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 10—18
- [59] Teuten E L, Xu L, Reddy C M. *Science*, 2005, 307: 917—920
- [60] Schumacher R W, Davidson B S. *Didemolines A D. Tetrahedron*, 1995, 51: 10125—10130
- [61] Athanasiadou M, Steven N, Cuadra S N, et al. *Environ. Health Persp.*, 2008, 116: 400—408
- [62] Canton R F, Scholten D E A, Marsh G, et al. *Toxicol. Appl.*

- Pharmacol. , 2008 , 227 : 68 —75
- [63] He Y H , Murphy M B , Yu R M K , et al. Toxicol. Lett. , 2008 , 176 : 230 —238
- [64] Van Boxtel A L , Kamstra J H , Cnijn P H , et al. Environ. Sci. Technol. , 2008 , 42 : 1773 —1779
- [65] Tony G T , Palace V P , Halldorson T , et al. Environ. Sci. Technol. , 2004 , 38 : 1496 —1504
- [66] Čm U , Klasson-Wehler E. Xenobiotica , 1998 , 28 : 199 —211
- [67] Stapleton H M , Letcher R J , Baker J E. Environ. Sci. Technol. , 2004 , 38 , 1054 —1061
- [68] Benedict R T , Stapleton H M , Letcher R J , et al. Chemosphere , 2007 , 69 : 987 —993
- [69] Stapleton H M , Alae M , Letcher R J , et al. Environ. Sci. Technol. , 2004b , 38 : 112 —119
- [70] Van den Steen E , Covaci A , Jaspers V L B , et al. Environ. Pbl. , 2007 , 148 : 648 —653
- [71] Asplund L , Athanasiadou M , Sjödin A , et al. Ambio , 1999 , 28 : 67 —76
- [72] Valters K , Li H X , Alae M , et al. Environ. Sci. Technol. , 2005 , 39 : 5612 —5619
- [73] Burreau S , Axelman J E. Toxicol. Chem. , 1997 , 16 : 2508 —2513
- [74] Gustafsson K , Björk M E. Toxicol. Chem. , 1999 , 18 : 1218 —1224
- [75] Gebbink W A , Sonne C , Dietz R , et al. Environ. Pbl. , 2008 , 152 : 621 —629
- [76] Malmbrg T , Athanasiadou M , Marsh G , et al. Environ. Sci. Technol. , 2005 , 39 : 5342 —5348
- [77] Marsh G , Athanasiadou M , Athanassiadis I , et al. Chemosphere , 2006 , 63 : 690 —697
- [78] McKinney M A , Guise S D , Martineau D , et al. Aquat. Toxicol. , 2006 , 77 : 87 —97
- [79] Stapleton H M , Brazil B , Holbrook R D , et al. Environ. Sci. Technol. , 2006 , 40 : 4653 —4658
- [80] Bezare-Cruz J , Jafvert C T , Hua I. Environ. Sci. Technol. , 2004 , 38 : 4149 —4156
- [81] Eriksson J , Green K , Marsh G , et al. Environ. Sci. Technol. , 2004 , 38 : 3119 —3125
- [82] Fang L , Huang J , Yu G , et al. Chemosphere , 2008 , 71 : 258 —267
- [83] Raynea S , Michael G , Ikononoub M G , et al. Water Res. , 2003 , 37 : 551 —560
- [84] Söderström G , Sellström U , de Wit C A , et al. Environ. Sci. Technol. , 2004 , 38 : 127 —132
- [85] Grabda M , Oleszek-Kudlak S , Shibata E , et al. J. Mbl. Structure (Theochem) , 2007 , 822 : 38 —44
- [86] Rupp S , Metzger J W. Chemosphere , 2005 , 60 : 1644 —1651
- [87] Buser H R. Environ. Sci. Technol. , 1986 , 20 : 404 —408
- [88] Nose K , Hashimoto S , Takahashi S , et al. Chemosphere , 2007 , 68 : 120 —125
- [89] Livingstone H D , Bowen V T , Kupferman S L. J. Mar. Res. , 1982 , 40 : 1227 —1258
- [90] Davis J W , Gonsior S , Marty G , et al. Water Res. , 2005 , 39 : 1075 —1084
- [91] Davis J W , Gonsior S J , Markham D A , et al. Environ. Sci. Technol. , 2006 , 40 : 5395 —5401
- [92] Sinkkonen S , Rantalainen A L , Paasivirta J , et al. Chemosphere , 2004 , 56 : 767 —775
- [93] Hiebl J , Vetter W. J. Agr. Food Chem. , 2007 , 55 : 3319 —3324
- [94] Jan & K , Sellström U , Johansson A K , et al. Chemosphere , 2008 , 73 : S193 —S200
- [95] Tony G T , Budarkowski W , Halldorson T , et al. Environ. Sci. Technol. , 2004b , 38 : 2298 —2303
- [96] Janak K , Covaci A , Voorspoels S , et al. Environ. Sci. Technol. , 2005 , 39 : 1987 —1994
- [97] Abdallaha M A E , Ibarra C , Neels H , et al. J. Chromatogr. A , 2008 , 1190 : 333 —341
- [98] Barontini F , Cozzani V , Petarca L. Ind. Eng. Chem. Res. , 2001 , 40 : 3270 —3280
- [99] Eriksson J , Rahm S , Green N , et al. Chemosphere , 2004 , 54 : 117 —126
- [100] Marsanich K , Zanelli S , Barontini F , et al. Thermochim. Acta , 2004 , 421 : 95 —103
- [101] Barontini F , Cozzani V , Marsanich K , et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis , 2004 , 72 : 41 —53
- [102] Ronen Z , Abelovich A. Appl. Environ. Microbiol. , 2000 , 66 : 2372 —2377
- [103] Arbeli Z , Ronen Z. Biodegradation , 2003 , 14 : 385 —395
- [104] Arbeli Z , Ronen Z , D áz-B áz M C. Chemosphere , 2006 , 64 : 1472 —1478
- [105] Watanabe I , Kashimoto T , Tatsukawa R. Bull Environ. Contam. Toxicol. , 1983 , 31 : 48 —52
- [106] Ravit B , Ehrenfeld J G , Häggblom M M. Soil Biol. Biochem. , 2005 , 37 : 1049 —1057
- [107] Schauer U M D , Völkel W , Dekant W. Toxicol. Sci. , 2006 , 91 : 49 —58
- [108] Kuester R K , S òyom A M , Rodriguez V R , et al. Toxicol. Sci. , 2007 , 96 : 237 —245
- [109] Szyma ska J A , Sapota A , Frydrych B. Chemosphere , 2000 , 45 : 693 —700
- [110] Chignell C F , Han S K , Mbuithys-Mickalad A , et al. Toxicol. Appl. Pharmacol. , 2008 , 230 : 17 —22
- [111] Hakk H , Larsen G , Bergman Å , et al. Xenobiotica , 2000 , 30 : 881 —890