

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.10.007

土壤-植物系统中多溴联苯醚 (PBDEs) 的迁移 与转化研究进展 *

王 森^{1,2} 黄红林¹ 张淑贞^{1**}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085;

2. 西北大学城市与环境学院, 西安, 710127)

摘 要 多溴联苯醚 (PBDEs) 是一类重要的新型持久性有机污染物, 因其具有亲脂和难降解特性, 易在土壤和沉积物等环境介质以及生物体内累积, 同时会发生脱溴还原代谢和氧化代谢, 生成毒性更大的低溴代 PBDEs、羟基 PBDEs (OH-PBDEs) 和甲氧基 PBDEs (MeO-PBDEs)。研究 PBDEs 在土壤-植物系统的迁移转化对于认识 PBDEs 的陆生生态环境行为, 评价其生态风险以及对食物链的潜在暴露风险都具有重要的意义。本文从土壤中 PBDEs 的代谢与转化行为, PBDEs 的植物吸收与传输特征及其关键影响因素, 以及植物体内 PBDEs 的脱溴、羟基化和甲氧基化代谢行为几个方面总结了 PBDEs 在土壤-植物系统迁移转化的最新研究进展, 并就将来的研究方向提出一些思考和展望, 有助于深入认识 PBDEs 及其代谢产物的环境归趋。

关键词 多溴联苯醚, 土壤降解, 植物吸收, 代谢, 转化。

Transportation and transformation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the soil-plant system: A review

WANG Sen^{1,2} HUANG Honglin¹ ZHANG Shuzhen^{1**}

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences,

Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. Department of Environmental Sciences,

College of Urban and Environmental Sciences, Northwest University, Xi'an, 710127, China)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are one group of emerging persistent organic pollutants (POPs). Owing to their wide application, persistence and lipophilic characteristics, PBDEs are liable to accumulate in the environmental matrices such as soils and sediments as well as in biota. Moreover, PBDEs in the environment can degrade to other brominated derivatives with higher toxicity through debrominated reductive metabolism and oxidative metabolism of hydroxylation and methoxylation. Research on the transport and transformation of PBDEs in the soil-plant system is critically important in order to understand the behavior of PBDEs in the terrestrial environment and to evaluate the potential risks to ecological system and human exposure through the food chain. This paper summarized the recent progresses in the studies on the transport and transformation of PBDEs in the soil-plant system. The metabolites and transformation of PBDEs in soils, plant uptake and translocation behaviors of PBDEs, and the debrominated, hydroxylated and methoxylated metabolites of PBDEs inside plants are reviewed. The future research perspectives are also discussed and provided, which will hopefully help to understand the fates of PBDEs, OH-PBDEs and MeO-PBDEs in the environment.

Keywords: PBDEs, soil dissipation, plant uptake, metabolism, transformation.

2014 年 5 月 23 日收稿。

* 国家自然科学基金 (21177139, 41303073); 中国博士后科学基金 (2014M550855); 陕西省教育厅科学研究项目 (14JK1731) 资助。

** 通讯联系人, Tel: 010-62849683; E-mail: szzhang@rcees.ac.cn

多溴联苯醚(PBDEs)是一类添加型溴代阻燃剂,商品化 PBDEs 按溴的含量不同分为五溴联苯醚(penta-BDEs)、八溴联苯醚(octa-BDEs)和十溴联苯醚(deca-BDEs),因其阻燃率高、添加量少而被广泛应用于塑料、电器、交通和建材等领域^[1-2].近年来,随着含 PBDEs 产品使用量的增加,又因其具有持久性、高脂溶性和生物放大作用^[3],PBDEs 在环境介质如大气、水体、沉积物和土壤以及多种生物组织、血清、乳汁、胎儿和禽蛋中普遍检出,且含量有逐渐上升的趋势^[4-11].环境介质中的 PBDEs 会发生降解代谢,目前对其代谢的研究主要集中在脱溴还原代谢和氧化代谢(羟基化和甲氧基化代谢).研究结果表明,PBDEs 代谢生成的低溴代多溴联苯醚(de-PBDEs)、羟基多溴联苯醚(OH-PBDEs)和甲氧基多溴联苯醚(MeO-PBDEs)对环境和生物的毒性大于母体 PBDEs,其中 OH-PBDEs 的毒性最大^[12-16].因此,环境中 PBDEs 及其代谢产物的分布和迁移转化行为已日渐成为研究热点.

PBDEs 作为一类新型持久性有机污染物,目前的研究还主要集中在其在环境介质和生物体内的分布特征和生物毒性效应,而对其在土壤-植物系统迁移转化行为的研究相对较少.土壤是环境中有机污染物重要的汇集区,研究发现 PBDEs 广泛分布于土壤中,以 BDEs-47、-99、-100、-153、-154 和-209 单体为主,浓度水平在几十到上万 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间.土壤中 PBDEs 可能在土壤矿物、有机质、土壤间隙水和土壤空气间分配,也可能通过淋溶、地表径流和挥发等途径在周围土壤、水体或大气中迁移,还可以通过植物或土壤动物吸收进入食物链并可能产生生物放大效应,给人类健康带来潜在风险.因此,PBDEs 在土壤中的迁移转化是决定其环境行为的重要过程(图 1).植物是食物链的起始和重要组成部分,认识 PBDEs 的植物吸收与代谢对于评价其导致的生态风险及对食物链的潜在暴露风险都具有重要的意义.

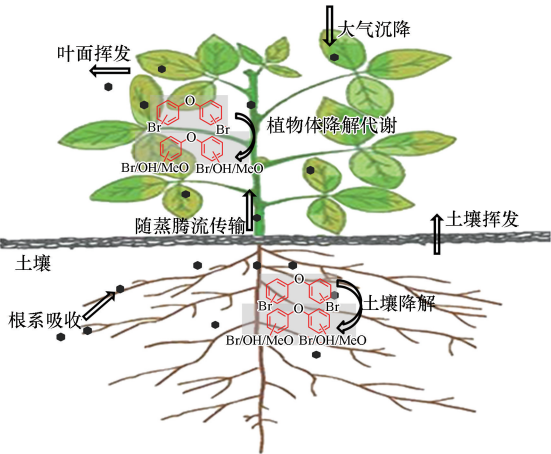


图 1 土壤-植物系统中 PBDEs 的迁移转化

Fig.1 Transportation and transformation of PBDEs in the soil-plant system

本文重点综述了近年来有关土壤中 PBDEs 的代谢与转化行为以及 PBDEs 植物吸收、传输和代谢行为的研究进展,并就将来的研究方向提出一些思考和展望,希望有助于深入认识 PBDEs 及其代谢产物的环境归趋.

1 环境介质中 PBDEs 的来源、分布特征及代谢行为

1.1 环境介质中 PBDEs 的来源

PBDEs 是添加型阻燃剂,因在室温下蒸汽压较低,容易从产品中释放到环境中.最明显的释放源是生产和使用 PBDEs 作为阻燃剂的工厂^[17-18].同时含 PBDEs 阻燃剂的产品在使用、回收、填埋或焚烧过程中也会释放 PBDEs,污染周围环境.环境中的 PBDEs 具有持久性和生物富集特性,并能随大气、水体以及生物长距离迁移,所以 PBDEs 已成为全球性环境污染物.

1.2 环境介质中 PBDEs 的分布特征

高溴代 PBDEs 由于具有低挥发性和水溶性,易于在土壤和沉积物等环境介质上发生吸附反应,因此高溴代 PBDEs 主要汇聚在距污染源较近的河流底泥和空气悬浮颗粒物中;而低溴代 PBDEs 具有相对较高的挥发性和水溶性,易于在环境中迁移.所以 PBDEs 同系物在不同环境介质和生物体中呈现不同

的分布特征.PBDEs 可以发生长距离迁移,因此在不同国家和地区的大气中都有不同程度的检出.城市大气中 Σ PBDEs 相对较高,其次是城市周边,而远离城市的偏远地区 Σ PBDEs 最低^[19-24].电子垃圾拆解地大气中也检测到很高的 Σ PBDEs^[24-26].PBDEs 的蒸气压随溴代数的增加而降低,高溴代 PBDEs 更易与颗粒物结合,因而大气中以低溴代 PBDEs(如 BDEs-28、-47 和-99)为主^[26].室内空气中也含有大量 PBDEs,对家庭和办公室空气的调查结果表明,家庭室内空气中 Σ PBDEs($0.3\text{—}3600\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)低于办公室($7\text{—}8315\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$),且室内远高于室外,可能由于室内电子电器产品及泡沫装饰家具的使用所致^[27-30].

PBDEs 具有较高的辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)和较低的水溶性,因此水体中 PBDEs 的含量相对较低.一般随着溴原子数的增加,PBDEs 的 $\lg K_{ow}$ 值增加,其在水中的溶解度减小^[31],因此水中低溴代 PBDEs(例如 BDEs-28、-47 和-99)比高溴代 PBDEs(例如 BDEs-183 和-209)更易流动,而高溴代 PBDEs 则易残留在污染源附近底泥中^[32].相关研究表明,北美安大略湖表层水、荷兰沿岸以及英国淡水湖等水域中以 BDEs-47 和-99 为主,总浓度在 $0.1\text{—}171\text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围^[33-35],而 BDE-209 是河流沉积物和污水处理厂活性污泥中主要的 PBDE 单体,最高检测浓度达到了 $22894\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ ^[36-41].

土壤中 PBDEs 特别是高溴代 PBDEs 通常被认为来自于大气的干湿沉降^[19].此外,PBDEs 的生产和使用、电子垃圾拆解活动以及污水灌溉与污泥土地利用也是土壤 PBDEs 污染的重要来源.在这些地区均检出较高含量的 PBDEs,如中国贵屿电子垃圾拆解地土壤中 PBDEs 含量高达 $4250\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ ^[18,42-44].土壤有机质和黏土矿物含量等土壤性质以及海拔高度和土壤深度对土壤中 PBDEs 的组成和分布有一定的影响,例如表层土壤含量最高,随着土壤深度的增加逐渐降低,低溴代较高溴代 PBDEs 的迁移扩散能力强^[45-46].对青藏高原不同海拔高度土壤中 PBDEs 的分析发现,土壤中 PBDEs 含量随着海拔的升高($1439\text{—}3940\text{ m}$)逐渐降低,当上升到海拔 4479 m 时其含量明显增加($4500\text{—}4900\text{ m}$)^[47-48].非生物环境介质中 PBDEs 可能沿着食物链进入生物体,并随生物链逐级积累富集,最终进入人体,给环境和人体带来潜在的健康风险.

植物是食物链的起始和重要组成部分,但是目前对于植物体中 PBDEs 分布特征的研究相对较少.植物中 PBDEs 的含量一般在 $\text{pg g}^{-1}\text{—}\text{ng g}^{-1}$ 级^[49-50],污染地区植物中 PBDEs 含量较高,例如在广东清远电子垃圾拆解地植物体内检测到 33 种 PBDEs 同系物(Σ PBDEs, $3.3\text{—}94.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$),且 PBDEs 的富集能力存在植物种属间差异^[51];Yang 等在浙江台州电子垃圾拆解地植物体内也检测到较高含量的 PBDEs(Σ PBDEs, $116\text{—}326\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)^[52].

1.3 环境介质和生物体内 PBDEs 的代谢与转化行为

环境中 PBDEs 可以通过物理、化学和生物过程发生代谢转化,主要以光降解和生物转化为主.光降解主要是通过自由基反应脱溴生成 de-PBDEs 及少量溴代苯酚、二羟基溴苯和二羟基多溴联苯呋喃等;生物转化主要包括脱溴还原代谢、氧化代谢(羟基化和甲氧基化代谢)和醚键断裂,生成 de-PBDEs、OH-PBDEs、MeO-PBDEs 和溴代苯酚等产物.研究表明 de-PBDEs、OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 对环境和生物的毒性要大于母体 PBDEs,其中 OH-PBDEs 的毒性最大^[12-16].OH-PBDEs 还可以通过光化学反应生成毒性较大的多溴代二苯并二噁英(PBDD)、二羟基 PBDEs 和溴酚^[53-56].因此,环境中 de-PBDEs、OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 的转化行为已日渐成为研究热点.很多研究发现环境非生物介质以及生物体内不仅存在商品化的 PBDEs 同系物,还有其脱溴代谢产物(de-PBDEs)^[5-11].相关研究在多种动物和海洋环境中检测到 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs,例如,最早在波罗的海海豹体内检出 MeO-PBDEs^[57],随后在鸟类、鱼类、海底贝类、红藻、海绵和蓝细菌中检出^[58-61];也陆续在鱼类、红藻、贻贝、北极熊、秃鹰和海鸥等动物组织、血液以及人体血液、水体和底泥中检测到 OH-PBDEs^[58-67].植物体内 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 的存在状况还鲜有报道,本课题组最近在广东清远电子垃圾拆解地植物体内检测到 12 种 OH-PBDEs 和 11 种 MeO-PBDEs 同系物^[51],Sun 等在山东省龙口市的海产品加工厂和海鲜市场的周边植物中检测到 3 种 MeO-PBDEs,并在部分植物样品中检测到 6-OH-BDE47^[66].

关于 PBDEs 在环境介质和生物体内代谢转化机制的研究相对较少,且已有的研究主要以光降解、微生物及动物转化为主.光降解主要是通过自由基反应完成,PBDEs 的 C—Br 键和醚键较活跃,在光照条件下分子内部闭合环上的 C—Br 容易断裂发生光解反应^[68].研究发现,高溴代 PBDEs 的光降解是一

个逐级脱溴过程^[69],随着溴代数的减少,光解速率逐渐降低.相同条件下,低溴代 PBDEs 的邻位相对于对位的溴更易脱去;当两个苯环溴取代数不同时,脱溴反应将先发生在溴取代较多的苯环上^[70].PBDEs 的微生物转化包括厌氧微生物降解和好氧微生物降解,其中厌氧微生物降解主要是通过催化还原脱溴,高溴代 PBDEs 得到电子的同时释放溴离子,转化为低溴代 PBDEs 后再进一步降解,厌氧还原脱溴的难易程度与溴取代位有关,通常为间位>对位>邻位^[71].好氧降解主要是通过 2,3 双加氧酶攻击 2,3 碳键,生成 2,3-二羟基联苯醚,然后在邻位或间位裂解开环^[72].相关研究表明,好氧降解速率随溴取代数的增加而降低;如果两个苯环都有溴取代,优先在溴代数少的苯环通过羟基化或甲基化开环^[73].关于动物体内 PBDEs 的代谢转化,研究表明 CYP450 酶系起到重要作用,认为 OH-PBDE 的产生过程中第一步是在细胞色素 P450 酶的催化下形成环氧中间体.也有研究发现甲状腺素脱碘酶(deiodinase, DI)对 PBDEs 脱溴有重要影响^[74].

2 土壤中 PBDEs 的代谢与转化行为

2.1 土壤中 PBDEs 的降解代谢产物

目前关于土壤中 PBDEs 代谢与转化行为的研究较少,且主要集中在 PBDEs 脱溴代谢产物的分析及其分布特征的研究方面.研究证实土壤中广泛存在多种非商品化的 PBDEs 同系物,尤其是在电子垃圾拆解地和污水灌溉农田土壤中检测到高浓度的 PBDEs,并且脱溴代谢产物占有较高比例^[7-8,10,44].本课题组在广东清远电子垃圾拆解地及周围农田土壤中共检测到 41 种 PBDEs,其中有 27 种为脱溴代谢产物.首次报道了电子垃圾拆解地土壤中 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 的分布特征,邻位、间位和对位取代的 MeO-PBDEs 和 OH-PBDEs 均有检出,且以邻位取代为主;土壤中 MeO-PBDEs 的含量显著高于 OH-PBDEs 的含量,并均高于山东省龙口市海产品加工厂和海鲜市场周边土壤中 Σ MeO-PBDEs 和 Σ OH-PBDEs^[52,66].最近本课题组研究了 BDE-209 污染土壤和电子垃圾拆解地土壤中 PBDEs 的降解行为,研究发现 BDE-209 更容易脱掉一个溴原子生成 nona-BDEs (BDEs-206 和-207)^[75-77].

2.2 根际效应对土壤中 PBDEs 代谢与转化的影响

微生物降解是土壤中有机污染物转化的重要途径之一.近年来很多研究应用微生物学手段降解环境介质中含量高且又难降解的 PBDEs (例如 BDE-209),Gerecke 等研究发现 BDE-209 在接种厌氧活性污泥 238 d 后可以脱溴生成 nona-BDEs 和 octa-BDEs^[73];He 等研究了 *Sulfurospirillum multivorans* 和 *halorespiring* 厌氧菌对 BDE-209 和 octa-BDEs 混合污染物的降解行为,发现 *Sulfurospirillum multivorans* 使 BDE-209 发生脱溴代谢,并仅产生 hepta-和 octa-BDEs;而 *halorespiring* 厌氧菌只对 hepta-和 octa-BDEs 混合污染物有较强的脱溴作用,生成 hepta-到 di-BDEs 的脱溴代谢产物^[78].本课题组的研究发现土壤中 PBDEs 的残留量与土壤微生物总量呈显著负相关($P<0.05$),说明土壤微生物对 PBDEs 的代谢降解有重要作用,并发现接种菌根真菌(*Glomus mosseae*,BGC GD01A)能明显促进土壤中 PBDEs 的降解^[75-77].

大量研究表明,根系分泌物可以通过影响根际土壤微生物的数量和活性实现对土壤中有机污染物的降解,根际土壤中有机污染物的降解明显快于非根际土壤^[79-80].Mueller 等以及本课题组的研究都发现植物显著降低土壤中 PBDEs 的含量,低溴代 PBDEs 比高溴代 PBDEs 的去除更为明显;同时,植物能明显促进土壤中 PBDEs 的降解,且植物种属间存在差异^[71-76,81].进一步采用多隔层分室根箱研究了毫米级根际-菌根际微域 BDE-209 的降解,研究发现 BDE-209 的降解随距根表的距离而变化,根室 BDE-209 降解率最高,外室降解率最低^[77].对广东清远电子垃圾拆解地土壤的分析发现,PBDEs、OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 在同一采样点不同根际土壤中的分布和单体组成上既有相似性又存在一定的差异,各代谢产物在不同根际土壤中的总含量也有较大差异^[51].

3 土壤-植物系统中 PBDEs 的迁移行为

3.1 PBDEs 的植物吸收与传输特征

土壤中有机污染物主要通过两种途径进入植物体^[82]:(1)从土壤颗粒解吸进入土壤溶液或土壤气相,然后被植物根系吸收^[83],或进入木质部随蒸腾流从根向茎叶传输^[82,84],最后累积于植物体有机组分中^[85]或挥发至空气^[86];(2)挥发至大气中,再通过气态扩散从茎叶的气孔进入,或通过颗粒态沉降沉积

在叶表皮的蜡质上,随后通过溶解在蜡质中穿过表皮,在范德华力等的作用下穿过表皮蜡质进入韧皮部,继而传输并累积于植物各部位的有机组分中^[82-83,87].本课题组通过野外采样和实验室的土培及水培实验,系统探讨了 PBDEs 的植物吸收和传输^[51,75-77,88](图 1).研究发现 PBDEs 可以被植物吸收,强疏水性 BDE-209 在不同植物中的累积存在明显的植物种属间差异,其中南瓜体内的累积最高^[75-77,88];通过广东贵屿电子垃圾拆解地实际污染土壤的植物栽培实验,在植物根、茎和叶中均检测到多种 PBDEs,低溴代 PBDEs 比高溴代 PBDEs 更容易被植物吸收,土壤中的 PBDEs 会挥发到大气中而后被植物叶片吸收,因此在未添加 PBDEs 土壤的对照植物茎叶中也检测到低含量的 PBDEs^[75].同时,应用基于同步辐射的微束 X 荧光分析在植物体中也观测到 PBDEs 的累积和分布,为 PBDEs 植物吸收与累积提供了直接的证据.

关于植物体内疏水性有机污染物(如 PAHs、二噁英和 PBDEs 等)的迁移途径存在两种截然不同的观点.部分学者认为它们被植物根系吸收后会部分传输到植物地上部分^[89],但是更多的研究者认为这种传输很难发生^[90-93],因为化合物必须穿过内表皮才能进入木质部,并通过植物的蒸腾作用实现径向迁移,而一些非离子型化合物很难通过内表皮上选择性较强的“凯氏带”区域^[94].本课题组通过土培和水培暴露实验发现,PBDEs 在玉米、南瓜、西葫芦和萝卜等多种植物体内的浓度呈现由根向上逐渐降低的趋势,其在茎部自下而上浓度降低的梯度分布规律尤其能够证明 PBDEs 在植物体内的茎向传输;甚至对于 $\lg K_{ow}$ 值为 10 的 BDE-209 也在多种植物的茎叶部分检出,并且主要来自于茎向传输^[75-77,88,95].同时,也观察到 PBDEs 浓度从玉米茎芯到鞘层和表皮层的茎向逐渐降低的分布规律,为 PBDEs 的径向传输提供了依据^[95].Mueller 以及 Sun 等的研究也证实 penta-BDEs、BDEs-28 和-47 存在从植物根部向地上部分的传输^[81,96].

3.2 PBDEs 植物吸收与传输的关键影响因素

植物吸收土壤中有有机污染物不仅受化合物的性质如疏水性(多以辛醇-水分配系数 K_{ow} 表征)、分子量、分子结构、溶解度和亨利系数等的影响,还与植物的组成、根系分泌物性质和蒸腾作用强度等有关,同时土壤性质、温度和种植方式等也会影响有机污染物的植物吸收.本课题组研究发现 PBDEs 的根富集因子(RCF)随 $\lg K_{ow}$ 的增大首先呈增大趋势(1—4 Br),随后逐渐降低(5—10 Br)并呈显著负相关关系($P<0.05$),说明污染物的分配过程对其植物吸收起关键作用^[75,88].此外,植物的性质对 PBDEs 的吸收也有很大影响,6 种植物(南瓜、西葫芦、黑麦草、玉米、苜蓿和萝卜)根中 BDE-209 浓度与植物根脂含量呈显著正相关($P<0.001$)^[76].同时,接种菌根真菌(*Glomus mosseae*, BGC GD01A)促进了土壤中 BDE-209 的植物吸收^[77].

PBDEs 在植物体内的传输同样也受到化合物性质和植物性质的影响.亲脂性强的低溴代 PBDEs 在植物体内的茎向传输能力较疏水性 PBDEs 弱^[75,88].茎向传输与蒸腾速率有关,植物茎向传输和横向的径向传输都随蒸腾速率的增大而增强,说明 PBDEs 可能通过蒸腾流而传输^[95].本课题组的研究还发现植物根脂不仅决定 PBDEs 的植物根吸收,同时也控制其从根向上的茎向传输^[76].

4 植物体内 PBDEs 的代谢与转化

4.1 植物体内 PBDEs 的脱溴代谢

关于生物体内 PBDEs 脱溴代谢反应的研究报道较多,但主要集中在动物体内 PBDEs 的脱溴代谢行为研究,关于植物体内 PBDEs 的脱溴代谢研究较少.本课题组的研究首次报道了植物体内 PBDEs 的脱溴代谢反应,测定了植物体内 BDE-209 的脱溴代谢产物^[77].在水培 BDEs-15、-28、-47 和-99 暴露的植物和电子垃圾拆解地采集的植物样品中均检测到 PBDEs 的脱溴代谢产物,在植物的根、茎和叶中均存在 PBDEs 脱溴降解反应,不同 PBDEs 同系物和植物不同部位的脱溴降解产物既有相似之处,也存在差异,茎叶中脱溴降解作用更显著,高溴代 PBDEs 更易脱溴,脱溴代谢产物的含量和组成在植物种属间存在差异^[75-76,88,95].接种菌根真菌(*Glomus mosseae*, BGC GD01A)明显增加植物体内 PBDEs 的脱溴代谢产物总量和低溴代产物的百分比含量,且地上部分更为明显^[77].PBDEs 在植物体内的脱溴代谢途径包括脱溴代谢和溴原子的重排,且邻位比对位更容易脱掉溴原子^[88].

4.2 植物体内 PBDEs 的羟基化和甲氧基化代谢

近些年,关于动物体内 PBDEs、OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 的相互转化的研究表明 PBDEs 可以在动

物体内代谢生成 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs^[97-98];但是 Wan 等^[16]未在暴露于 BDE-47 的日本青鲈鱼体内检测到 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs,却发现 6-MeO-BDE47 可通过脱甲基化作用转化为 6-OH-BDE47,并证实 6-OH-BDE47 可通过生物转化生成 6-MeO-BDE47.目前关于植物体内 PBDEs 的羟基化和甲氧基化代谢行为以及 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 在植物体中转化行为的研究非常有限.本课题组通过实验室水培暴露 BDEs-15、-28 和-47 实验在玉米的根、茎和叶中共检测到 7 种 OH-PBDEs 和 4 种 MeO-PBDEs,发现玉米暴露 PBDEs 很短时间内(12 h)就代谢产生 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs,以 BDE-47 的代谢途径为例(图 2),发现脱溴代谢包括脱溴和溴原子的重排,且邻位比对位更容易脱掉溴原子,同时羟基化和甲氧基化代谢产物也主要以邻位取代的 6-OH-BDE47 和 6-MeO-BDE47 为主^[99].在土培暴露 BDE-209 的植物体内也检测到少量低溴代的 OH-PBDEs,且 OH-PBDEs 的含量和组成在地上部分和地下部分以及植物种属间存在一定差异^[76].本课题组还通过植物活体暴露及植物粗酶提取物的离体暴露研究了植物酶对 PBDEs 生物转化的作用,结果表明 BDEs-28、-47、-99 和-209 在植物粗酶提取液中存在脱溴和羟基化代谢,进一步分析证明硝酸还原酶(NaR)和谷胱甘肽硫转移酶(GST)是植物降解 PBDEs 的关键性酶^[100].Sun 等研究了南瓜体内 PBDEs、OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 的代谢转化,发现 BDE-47 在南瓜体内可以代谢生成 4 种 OH-PBDEs 和 1 种 MeO-PBDEs,6 种 OH-tetraBDEs 转化成相应的 MeO-tetraBDEs,同时 6 种 MeO-tetraBDEs 也可以产生相应的 OH-tetraBDEs,证实 OH-PBDEs 和 MeO-PBDEs 在植物体内可以发生相互转化^[96,101].分析了电子垃圾拆解地植物体内 MeO-PBDEs 和 OH-PBDEs 的分布特征,发现植物体内低溴代 MeO-PBDEs 和 OH-PBDEs 的百分含量高于土壤,植物体内 MeO-PBDEs 和 OH-PBDEs 可能来自于 PBDEs 在植物体内的代谢以及 MeO-PBDEs 和 OH-PBDEs 之间的相互转化^[51].

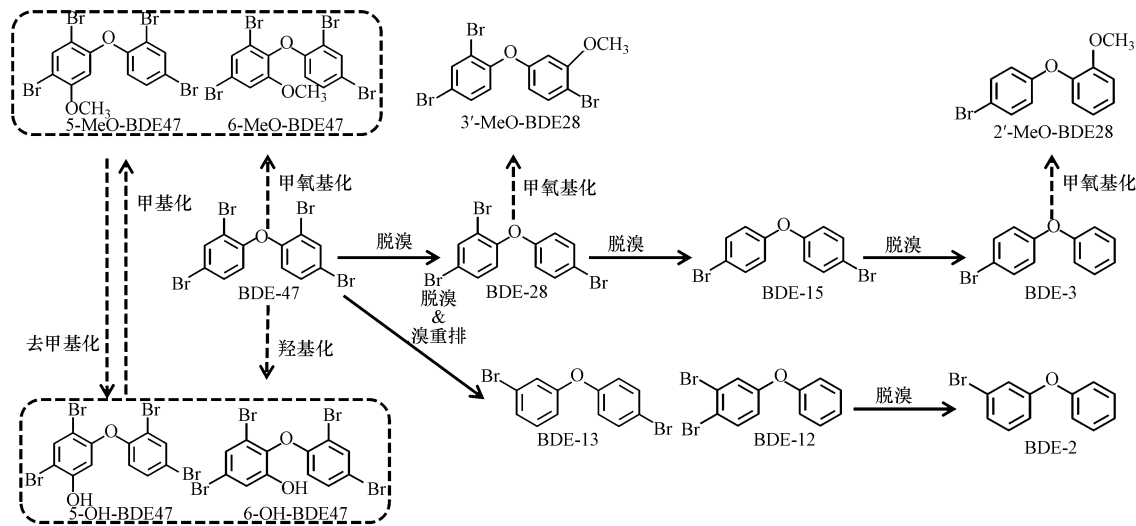


图 2 玉米体内 BDE-47 的代谢途径

Fig.2 Metabolism pathways of BDE-47 in maize

5 结语与展望

土壤-植物系统有机污染物的迁移与转化对其环境行为和归趋有着不可忽视的作用,但是由于土壤-植物系统的复杂性,有机污染物在土壤-植物系统的传输与代谢反应研究难度大.已有的研究已经初步证明土壤中 PBDEs 可以发生代谢转化,生成脱溴、羟基化和甲氧基化代谢产物,且根际效应对土壤中 PBDEs 的代谢转化起重要作用;PBDEs 可以被植物吸收,且植物性质和化合物性质影响 PBDEs 的植物吸收与传输行为;同时植物体内 PBDEs 可以发生脱溴、羟基化和甲氧基化代谢转化.尽管有关土壤-植物系统中 PBDEs 迁移转化的研究取得了一些进展,但尚有很多问题需要深入研究.在以后的相关工作中以下几个方向值得更进一步的探讨:

(1) 目前关于 PBDEs 的植物吸收与传输的研究基本停留在个体水平,缺乏在细胞水平阐述其生物吸收与传输过程的微观机制,需要考虑如何应用先进的分析技术加深对 PBDEs 植物吸收与传输微观机制的认识.新近发展起来的分析技术(纳米二次离子质谱(NanoSIMS)^[102]、同位素标记、同步辐射 X 射线

荧光微束分析(μ -XRF)等)为在细胞和亚细胞水平研究污染物的生物吸收和累积提供了可能性。

(2)目前还不清楚 PBDEs 等疏水性有机污染物如何实现植物细胞的跨膜传输。植物脂蛋白能结合疏水性分子,因此植物载脂蛋白很可能在有机污染物的生物吸收过程中通过稳定质膜发挥重要作用,有必要开展载脂蛋白基因表达量(载体蛋白)变化对有机污染物生物吸收影响的研究,在基因水平阐述有机污染物生物吸收与传输的微观机制。

(3)有必要在细胞和基因水平研究 PBDEs 的代谢机制。需要针对多种 PBDEs、MeO-PBDEs 和 OH-PBDEs 同系物、不同类型植物系统研究三者在植物体内的代谢转化途径;通过实验室离体和活体实验,阐述哪些植物性质以及关键酶控制 PBDEs、MeO-PBDEs 和 OH-PBDEs 的代谢转化;并结合化学计算研究植物体内 PBDEs 代谢转化的特异性和选择性(取代基(Br-、OH-、MeO-)及取代位置等)。

(4)关于 PBDEs 及其代谢产物的植物毒性效应及其机制尚缺乏认识,需要通过实验室暴露实验,结合表达谱基因芯片、实时荧光定量 PCR 等分子生物学技术,从个体和基因水平研究 PBDEs 及其代谢产物的植物毒性作用机制,明确与解毒相关的关键调控基因。

(5)土壤微生物代谢 PBDEs 的机制及其主要因素。需要进一步明确特异性土壤微生物、土壤可溶性有机碳含量与组成、根系分泌物组分等对 PBDEs 代谢的影响,进而鉴定土壤中参与 PBDEs 降解代谢的特异性微生物种群。

参 考 文 献

- [1] 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 and Technology*, 2006, 40: 6247-6254
- [2] Darnerud P O, Eriksen G S, Johannesson T, et al. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, 109(Suppl. 1): 49-68
- [3] Hites R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 945-956
- [4] 王亚斌, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 99-123
- [5] 温泉, 张俊江, 关森, 等. 环境中多溴联苯醚(PBDEs)的代谢转化研究现状[J]. *环境监测与预警*, 2012, 4: 34-41
- [6] Liang X W, Zhu S Z, Chen P, et al. Bioaccumulation and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 58: 2387-2392
- [7] Luo Y, Luo X J, Lin Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers in road and farmland soils from an e-waste recycling region in Southern China: Concentrations, source profiles, and potential dispersion and deposition[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 1105-1113
- [8] Cai Z W, Jiang G B. Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil from e-waste recycling site[J]. *Talanta*, 2006, 70: 88-90
- [9] Zhu L Y, Ma B L, Li J G, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in breast milk from North China: Implication of exposure pathways[J]. *Chemosphere*, 2009, 74: 1429-1434
- [10] Tang X J, Shen C F, Shi D Z, et al. Heavy metal and persistent organic compound contamination in soil from Wenling: An emerging e-waste recycling city in Taizhou area, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173: 653-660
- [11] 罗孝俊, 麦碧娴, 陈社军. PBDEs 研究的最新进展[J]. *化学进展*, 2009, 21: 359-368
- [12] 赵洪霞, 张国龙, 程向前, 等. 羟基多溴联苯醚对鲤鱼的急性毒性及定量结构关系[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(9): 18-21
- [13] Meerts I A T M, Letcher R J, Hoving S, et al. In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and polybrominated bisphenol A compounds[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, 109: 399-407
- [14] Birnbaum L S, Staskal D F. Brominated flame retardants: Cause for concern? [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2004, 112: 9-17
- [15] Qiu X H, Mercado-Feliciano M, Bigsby R M, et al. Measurement of polybrominated diphenyl ethers and metabolites in mouse plasma after exposure to a commercial pentabromodiphenyl ether mixture[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2007, 115: 1052-1058
- [16] Wan Y, Wiseman S, Chang H, et al. Origin of hydroxylated brominated diphenyl ethers: natural compounds or man-made flame retardants [J]? *Environmental Science and Technology*, 2009, 43: 7536-7542
- [17] Tamade Y, Shibukawa S, Osaki H, et al. A study of brominated compounds release from appliance recycling facility[J]. *Organohalogen Compounds*, 2002, 56: 189-192
- [18] Hale R C, La Guardia M J, Harvey E, et al. Potential role of fire retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment[J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 729-735
- [19] Ter Schure A F H, Larsson P, Agrell C, et al. Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic Sea[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 1282-1288
- [20] Xiao H, Shen L, Su Y S, et al. Atmospheric concentrations of halogenated flame retardants at two remote locations: The Canadian High Arctic and the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 161: 154-161

- [21] Wang X M, Ding X, Mai B X, et al. Polybrominated diphenyl ethers in airborne particulates collected during a research expedition from the Bohai Sea to the Arctic[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 7803-7809
- [22] Gouin T, Harner T, Daly G L, et al. Variability of concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in air: Implications for monitoring, modeling and control[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 151-166
- [23] Hu J C, Jun J, Wang Y, et al. Levels of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in the atmosphere and tree bark from Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 84: 355-360
- [24] Deng W J, Zheng J S, Bi X H, et al. Distribution of PBDEs in air particles from an electronic waste recycling site compared with Guangzhou and Hong Kong, South China[J]. *Environment International*, 2007, 33: 1063-1069
- [25] Julander A, Westberg H, Engwall M, et al. Distribution of brominated flame retardants in different dust fractions in air from an electronics recycling facility[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 350: 151-160
- [26] Sjödin A, Carlsson H, Thuresson K, et al. Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 448-454
- [27] Wilford B H, Harner T, Zhu J P, et al. Passive sampling survey of polybrominated diphenyl ether flame retardant in indoor and outdoor air in Ottawa, Canada: Implications for sources and exposure[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 5312-5318
- [28] Butt C M, Diamond M L, Truong J, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers in southern Ontario as measured in indoor and outdoor window organic films[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 724-731
- [29] Harrad S, Wijesekera R, Hunter S, et al. Preliminary assessment of UK human dietary and inhalation exposure to polybrominated diphenyl ethers[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 2345-2350
- [30] Chen L G, Mai B X, Xu Z C, et al. In- and outdoor sources of polybrominated diphenyl ethers and their human inhalation exposure in Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 78-86
- [31] Tomy G, Tittlemier U, Braekvelt E, et al. The second international workshop on brominated flame retardants[M]. Stockholm May, 14-16, 2001: 104-107
- [32] Watanabe I, Sakai S. Environmental release and behavior of brominated flame retardants[J]. *Environment International*, 2003, 29: 665-682
- [33] Luckey F, Fowler B, Litten S. Establishing baseline levels of polybrominated diphenyl ethers in Lake Ontario surface waters. Proceedings of the second international workshop on brominated flame retardants[J]. Stockholm, Sweden; The Swedish Chemical Society, 2001: 303-305
- [34] Booij K, Zeegers B N, Boon J P. Levels of some polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) flame retardants along the Dutch coast as derived from their accumulation in SPMDs and blue mussels (*mytilus edulis*) [J]. *Organohalogen Compounds*, 2000, 47: 89-92
- [35] Yang C Q, Harrad S, Abdallah M A, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in English freshwater lakes, 2008—2012 [J]. *Chemosphere*, 2014, 110: 41-47
- [36] 陈社军, 麦碧娴, 曾永平, 等. 珠江三角洲及南海北部海域表层沉积物中多溴联苯醚的分布特征[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(9): 1265-1271
- [37] Wang Z, Ma X D, Lin Z S, 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: 896-901
- [38] Song W L, Ford J C, Li A, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. I. Lake Superior[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 3286-3293
- [39] de Boer J, Wester P G, van der Horst A, 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: 63-74
- [40] Wang Y W, Zhang Q H, Lv J X, et al. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China[J]. *Chemosphere*, 2007, 68: 1683-1691
- [41] Peng X Z, Tang C M, Yu Y Y, et al. Concentrations, transport, fate, and releases of polybrominated diphenyl ethers in sewage treatment plants in the Pearl river Delta, South China[J]. *Environment International*, 2009, 35: 303-309
- [42] Hassanin A, Breivik K, Meijer S N, et al. PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 738-745
- [43] 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[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 2730-2737
- [44] Matscheko N, Tysklind M, de Wit C, 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 [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21: 2515-2525
- [45] Wang P, Zhang Q H, Wang Y W, et al. Altitude dependence of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soil from Tibetan Plateau, China[J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 1498-1504
- [46] Cheng Z N, Wang Y, Wang S R, et al. The influence of land use on the concentration and vertical distribution of PBDEs in soils of an e-waste recycling region of South China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 191: 126-131
- [47] Yuan G L, Han P, Xie W, et al. Altitudinal distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the soil along Central Tibetan

- Plateau, China [J]. Science of the Total Environment, 2012, 433: 44-49
- [48] Wang T, Wang Y W, Fu J J, et al. Characteristic accumulation and soil penetration of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in wastewater irrigated farmlands [J]. Chemosphere, 2010, 81: 1045-1051
- [49] Yogui G T, Sericano J. Polybrominated diphenyl ether flame retardants in lichens and mosses from King George Island, maritime Antarctica [J]. Chemosphere, 2008, 73: 1589-1593
- [50] Wen S, Yang F, Li J G, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofurans (PCDD/Fs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) monitored by tree bark in an E-waste recycling area [J]. Chemosphere, 2009, 74: 981-987
- [51] Wang S, Zhang S Z, Huang H L, et al. Characterization of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated derivatives in soils and plants from an e-waste area, China [J]. Environmental Pollution, 2014, 184: 405-413
- [52] Yang Z Z, Zhao X R, Zhao Q, et al. Polybrominated diphenyl ethers in leaves and soil from typical electronic waste polluted area in South China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 80: 340-344
- [53] Steen P O, Grandbois M, McNeill K, et al. Photochemical formation of halogenated dioxins from hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) and chlorinated derivatives (OH-PBCDEs) [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43: 4405-4415
- [54] Erickson P R, Grandbois M, Arnold W A, et al. Photochemical formation of brominated dioxins and other products of concern from hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) [J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46: 8174-8180
- [55] Arnoldsson K, Andersson P L, Haglund P. Photochemical formation of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins from environmentally abundant hydroxylated polybrominated diphenyl ethers [J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46: 7567-7574
- [56] 谢晴. 多溴联苯醚及其羟基衍生物的环境光化学转化 [D]. 大连: 大连理工大学博士学位论文, 2011.
- [57] Haglund P, Zook D, Buser H, et al. Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers and methoxy-polybrominated diphenyl ethers in Baltic biota [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31: 3281-3287
- [58] Marsh G, Athanasiadou M, Bergman A, et al. Identification of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in Baltic Sea salmon (*Salmo salar*) blood [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 10-18
- [59] Sinkkonen S, Rantalainen A L, Paasivirta J, et al. Polybrominated methoxy diphenyl ethers (MeO-PBDEs) in fish and guillemot of Baltic, Atlantic and Arctic environments [J]. Chemosphere, 2004, 56: 767-775
- [60] Malmv  r A, Marsh G, Kautsky L, et al. Hydroxylated and methoxylated brominated diphenyl ethers in the red Algae *Ceramium tenuicorne* and Blue Mussels from the Baltic Sea [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 2990-2997
- [61] Malmv  r A, Zeb  hr Y, Kautsky L, et al. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers and polybrominated dibenzo-*p*-dioxins in red alga and cyanobacteria living in the Baltic Sea [J]. Chemosphere, 2008, 72: 910-916
- [62] Valters K, Li H, Alaei M, et al. Polybrominated diphenyl ethers and hydroxylated and methoxylated brominated and chlorinated analogues in the plasma of fish from the Detroit River [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 5612-5619
- [63] Verreault J, Gabrielsen G W, Chu S, et al. Flame retardants and methoxylated and hydroxylated polybrominated diphenyl ethers in two Norwegian Arctic top predators: glaucous gulls and polar bears [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 6021-6028
- [64] McKinney M A, Cesh L S, Elliott J E, et al. Brominated flame retardants and halogenated phenolic compounds in North American West coast Bald Eagle (*Haliaeetus leucocephalus*) plasma [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 6275-6281
- [65] Hovander L, Malmberg T, Athanasiadou M, et al. Identification of hydroxylated PCB metabolites and other phenolic halogenated pollutants in human blood plasma [J]. Archives of Environment Contamination and Toxicology, 2002, 42: 105-117
- [66] Sun J T, Liu J Y, Liu Q, et al. Hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) in biosolids from municipal wastewater treatment plants in China [J]. Chemosphere, 2013, 90: 2388-2395
- [67] Emma L T, Li X, Christopher M R. Two abundant bioaccumulated halogenated compounds are natural [J]. Science, 2005, 307: 917-920
- [68] Sanchez-Prado L, Llomp  rt M, Lores M, et al. Investigation of photodegradation products generated after UV-irradiation of five polybrominated diphenyl ethers using photo solid-phase microextraction [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1071: 85-92
- [69] Sun C Y, Zhao D, Chen C C, et al. TiO₂-Mediated photocatalytic debromination of decabromodiphenyl ether: Kinetics and intermediates [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43: 157-162
- [70] Fang L, Huang J, Yu G, et al. Photochemical degradation of six polybrominated diphenyl ether congeners under ultraviolet irradiation in hexane [J]. Chemosphere, 2008, 71: 258-267
- [71] Robrock K R, Korytar P, Alvarez-Cohen L. Pathways for the anaerobic microbial debromination of polybrominated diphenyl ethers [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42: 2845-2852
- [72] Pfeifer F, Truper H G, Klein J, et al. Degradation of diphenylether by *Pseudomonas-Cepacia* Et4: Enzymatic release of phenol from 2,3-dihydroxydiphenylether [J]. Archives of Microbiology, 1993, 159: 323-329
- [73] Gerecke A C, Hartmann P C, Heeb N V, et al. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 1078-1083
- [74] Noyes P D, Kelly S M, Mitchelmore C L, et al. Characterizing the in vitro hepatic biotransformation of the flame retardant BDE 99 by common carp [J]. Aquatic Toxicology, 2010, 97: 142-150
- [75] Huang H L, Zhang S Z, Christie P. Plant uptake and dissipation of PBDEs in the soils of electronic waste recycling sites [J]. Environmental

- Pollution, 2011, 159: 238-243
- [76] Huang H L, Zhang S Z, Christie P, et al. Behavior of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in the soil plant system: Uptake, translocation, and metabolism in plants and dissipation in soil[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44: 663-670
- [77] Wang S, Zhang S Z, Huang H L, et al. Behavior of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in soil: Effects of rhizosphere and mycorrhizal colonization of ryegrass roots[J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 749-753
- [78] He J, Robrock K R, Alvarez-Cohen L. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 4429-4434
- [79] 魏树和, 周启星, 张凯松, 等. 根际圈在污染土壤修复中的作用与机理分析[J]. 应用生态学报, 2003, 14: 143-147
- [80] Chekol T, Vough L R, Chaney R L. Phytoremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soils: the rhizosphere effect[J]. Environment International, 2004, 30: 799-804
- [81] Mueller K E, Mueller-Spitz S R, Henry H F, et al. Fate of pentabrominated diphenyl ethers in soil: Abiotic sorption, plant uptake, and the impact of interspecific plant interactions[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 6662-6667
- [82] Collins C, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non-ionic organic chemicals[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 45-52
- [83] Paterson S, Mackay D, Bacci E, et al. Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf air exchange of hydrophobic organic-chemicals[J]. Environmental Science and Technology, 1991, 25: 866-871
- [84] Dettenmaier E M, Doucette W J, Bugbee B. Chemical hydrophobicity and uptake by plant roots[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43: 324-329
- [85] Li H, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Relation of organic contaminant equilibrium sorption and kinetic uptake in plants[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 4864-4870
- [86] Barber J L, Thomas G O, Kerstiens G, et al. Study of plant-air transfer of PCBs from an evergreen shrub: Implications for mechanisms and modeling[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 3838-3844
- [87] Barber J L, Kurt P B, Thomas G O, et al. Investigation into the importance of the stomatal pathway in the exchange of PCBs between air and plants[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 4282-4287
- [88] Wang S, Zhang S Z, Huang H L, et al. Uptake, translocation and metabolism of lesser polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in maize (*Zea mays* L.)[J]. Chemosphere 2011, 85: 379-385
- [89] Sicbaldi F, Sacchi G A, Trevisan M, et al. Root uptake and xylem translocation of pesticides from different chemical classes[J]. Pesticide Science, 1997, 50: 111-119
- [90] Simonich S L, Hites R A. Organic pollution accumulation in vegetation[J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29: 2905-2913
- [91] Paterson S, Mackay D, McFarlane C. A model of organic chemical uptake by plants from soil and the atmosphere[J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28: 2259-2266
- [92] Wild S R, Berrow M L, McGrath S P, et al. Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge[J]. Environmental Pollution, 1992, 76: 25-32
- [93] Wild E, Dent J, Thomas G O, et al. Direct observation of organic contaminant uptake, storage, and metabolism within plant roots[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 3695-3702
- [94] 鲍林著, 邱泽生译. 植物根系的离子吸收[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 1-2
- [95] Zhao M M, Zhang S Z, Wang S, et al. Uptake, translocation, and debromination of polybrominated diphenyl ethers in maize[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(3): 402-409
- [96] Sun J T, Liu J Y, Liu Q, et al. *In Vivo* Metabolism of 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether (BDE-47) in young whole pumpkin plant[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(8): 3701-3707
- [97] 冯承莲. 十溴联苯醚在虹鳟体内的代谢过程及代谢产物对甲状腺激素水平的影响[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心博士学位论文, 2010.
- [98] Malmberg T, Athanasiadou M, Marsh G, et al. Identification of hydroxylated polybrominated diphenyl ether metabolites in blood plasma from polybrominated diphenyl ether exposed rats[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 5342-5348
- [99] Wang S, Zhang S Z, Huang H L, et al. Debrominated, hydroxylated and methoxylated metabolites of lesser polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in maize[J]. Chemosphere 2012, 89(11): 1295-1301
- [100] Huang H L, Zhang S Z, Wang S, et al. *In vitro* biotransformation of PBDEs by root crude enzyme extracts: Potential role of nitrate reductase (NaR) and glutathione S-transferase (GST) in their debromination[J]. Chemosphere, 2013, 90: 1885-1892
- [101] Sun J T, Liu J Y, Liu Y, et al. Reciprocal Transformation between hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in young whole pumpkin plants[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 1: 236-241
- [102] Gutleb A C, Freitas J, Murk A J, et al. NanoSIMS50 — a powerful tool to elucidate cellular localization of halogenated organic compounds[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 9: 2693-2698