

## 溴代阻燃剂微生物降解的研究进展

邱孟德<sup>1,2,3,4,5</sup> 陈杏娟<sup>1,3,4</sup> 邓代永<sup>1,3,4</sup> 孙国萍<sup>1,3,4</sup> 郭俊<sup>1,3,4</sup> 许玫英<sup>1,3,4\*</sup>

- (1. 广东省微生物研究所 广东 广州 510070)
- (2. 中国科学院南海海洋研究所 广东 广州 510301)
- (3. 广东省菌种保藏与应用重点实验室 广东 广州 510070)
- (4. 广东省微生物应用新技术公共实验室 广东 广州 510070)
- (5. 中国科学院研究生院 北京 100049)

**摘 要:** 溴代阻燃剂以其优异的阻燃性能而在工业生产和日常生活中大量使用。这些外源性的化学物质因其蓄积性、持久性、生物毒性而对人类健康和生态环境造成威胁。微生物特有的降解代谢能力为溴代阻燃剂污染治理带来了希望。但是, 目前有关溴代阻燃剂的微生物降解研究仍然很少。综述了国内外在溴代阻燃剂微生物降解方面的最新研究动态, 包括厌氧、好氧和基团化等生物降解方式。在此基础上, 提出目前溴代阻燃剂微生物降解研究中存在的主要问题和重点研究方向, 并对其在溴代阻燃剂污染治理方面的应用潜力进行展望。

**关键词:** 溴代阻燃剂, 还原脱卤, 微生物降解, 生物修复

## Research Progress on Microbial Degradation of Brominated Flame Retardants

QIU Meng-De<sup>1,2,3,4,5</sup> CHEN Xing-Juan<sup>1,3,4</sup> DENG Dai-Yong<sup>1,3,4</sup> SUN Guo-Ping<sup>1,3,4</sup>  
GUO Jun<sup>1,3,4</sup> XU Mei-Ying<sup>1,3,4\*</sup>

- (1. Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou, Guangdong 510070, China)
- (2. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510301, China)
- (3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Microbial Culture Collection and Application, Guangzhou, Guangdong 510070, China)
- (4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Applied Microbiology, Guangzhou, Guangdong 510070, China)
- (5. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Brominated flame retardants (BFRs) are widely used in plastics, textiles, and electronics for their excellent ability of preventing fires. However, BFRs cause adverse effects on human health and environment for their bioaccumulation, persistence and biotoxicant. Although it is predicted that microbial remediation will bring bright prospect for the purification of BFRs-contaminated environment, less research has been done about the microbial degradation of BFRs. In this paper, we reviewed the recent progresses on microbial degradation of BFRs, including anaerobic degradation, aerobic degradation and other kinds of microbial degradation. In addition, we discussed the problems and challenges in

this field, and the future exploitation of the anaerobic debromination.

**Keywords:** Brominated flame retardants, Reductive dehalogenation, Microbial degradation, Bioremediation

溴代阻燃剂是一类用于阻燃的溴代化合物, 广泛应用于工业生产和日用品中, 包括电子产品、纺织、家具、防火材料、装饰物、塑料制品等<sup>[1]</sup>, 提高产品的着火点, 降低发生火灾的可能性<sup>[2]</sup>。由于这类化合物具有良好的阻燃性能和低廉的价格, 一直是阻燃剂中使用最为广泛的一种。随着社会经济的快速发展, 全球对溴代阻燃剂的需求量不断增加。据估计当前全球每年的溴代阻燃剂产量已超过 200000 吨<sup>[3]</sup>, 其中多溴联苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)、四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol-A, TBBPA)、六溴环十二烷 (Hexabromocyclododecane, HBCD) 这 3 类产品 (图 1) 的市场需求量最大<sup>[1]</sup>。

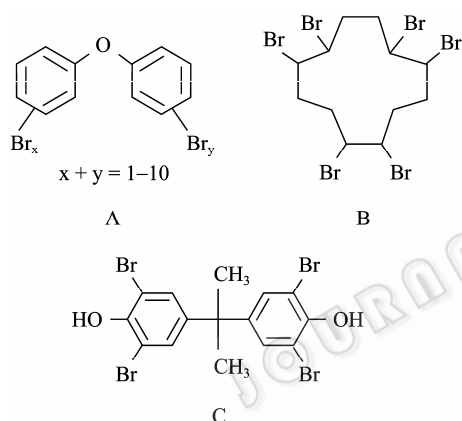


图 1 3 类常用溴代阻燃剂的化学结构

Fig. 1 The chemical structure of three brominated flame retardants

注: A: 多溴联苯醚; B: 六溴环十二烷; C: 四溴双酚 A.

Note: A: Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs; B: Hexabromocyclododecane, HBCD; C: Tetrabromobisphenol-A, TBBPA.

但是溴代阻燃剂作为人工合成的化合物使用 30 多年以来, 其对环境 and 人类健康造成的影响和危害正越来越引起科学界的关注。此类化合物在自然环境中相当稳定, 不易被降解, 能够在环境中长期积累、迁移和转化, 具有较强的生物蓄积毒性<sup>[4]</sup>。研究者已从空气<sup>[5-6]</sup>、底泥沉积物<sup>[7-10]</sup>、土壤<sup>[11]</sup>和生物体<sup>[12-15]</sup>等多种样品中检测到溴代阻燃剂。近年来, 随着我国电子产业的迅猛发展, 以及国际电子垃圾大量涌入, 使生态环境中溴代阻燃剂的含量显著提高。最近的调查结果发现, 我国珠江三角洲、长江

三角洲、渤海湾等主要水体和流域中都普遍存在溴代阻燃剂污染<sup>[8-9,11]</sup>, 局部地区 PBDEs 的含量甚至高达 7500 ng/g 环境样品, 明显高于北美、欧洲等地区<sup>[7]</sup>。

尽管有关溴代阻燃剂的环境积累量、迁移转化规律、及其生物富集毒性的研究已广泛开展, 但是有关其生物降解研究却明显滞后<sup>[16]</sup>。尤其是在具有溴代阻燃剂降解功能的微生物的筛选分离和降解机理研究方面才刚刚起步。

## 1 溴代阻燃剂的微生物降解

### 1.1 厌氧生物降解

大量的研究表明, 厌氧生物降解是实现卤代化合物还原脱卤的关键步骤<sup>[2,17]</sup>。为了实现溴代阻燃剂的高效降解, 近几年, 国内外学者对溴代阻燃剂的微生物厌氧降解展开了研究。Gerecke 等研究了多溴联苯醚、四溴双酚 A 和六溴环十二烷在活性污泥中的厌氧降解<sup>[2]</sup>。研究发现, 不同的溴代阻燃剂因其相异的化学结构和物理化学性质而影响了微生物的利用。在该研究系统中, 四溴双酚 A 和六溴环十二烷的半衰期小于 1 d, 但是多溴联苯醚的半衰期却长达 700 d。Arbeli 等学者<sup>[18]</sup>利用半连续培养的方法富集到能够在厌氧条件下把四溴双酚 A 降解为低溴代产物如一溴双酚 A、二溴双酚 A、三溴双酚 A 的微生物菌群, 并研究了该菌群脱溴的最适环境因素, 包括 pH、温度、盐度。同时, 他们还研究了不同的电子供体对该菌群脱溴效率的影响, 发现乙醇、丙酮酸、乙酸和氢气的组合是最适合的电子供体和碳源。其他电子受体, 如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和三溴酚等的存在将抑制该菌群对四溴双酚 A 的厌氧脱溴。在现有的溴代阻燃剂中, 多溴联苯醚的应用最广、毒性最大, 在环境中的含量也最高。其中五溴联苯醚 (Penta-BDE) 和八溴联苯醚 (Octa-BDE) 已被证明是内分泌干扰物和潜在的致癌物质, 在欧洲和美国加州禁止使用<sup>[19]</sup>。十溴联苯醚则仍然在全球广泛使用。因此, 有关该化合物的生物降解性能更受到研究者们的关注。Gerecke 的研究发现<sup>[17]</sup>, 在活性污

泥中十溴联苯醚可通过对位和间位还原脱溴进行降解, 并且在代谢产物中监测到 2 种九溴联苯醚和 6 种八溴联苯醚。John 等的研究结果则表明十溴联苯醚也可以通过邻位脱溴生成九溴联苯醚(BDE-206)<sup>[20]</sup>。这些结果表明十溴联苯醚可以在厌氧条件下还原脱溴, 由高溴代联苯醚转化为低溴代同系物。麦碧娴等的研究也发现商业用阻燃剂并不是八溴联苯醚在环境中的唯一源头, 十溴联苯醚的厌氧还原脱溴有可能是八溴联苯醚的另一来源<sup>[7,20]</sup>。尽管如此, 十溴联苯醚的厌氧还原脱溴反应速率相当缓慢, 半衰期长达 700 d<sup>[2]</sup>。这其中的可能原因有 2 个: (1) 十溴联苯醚化学结构稳定, 不易被酶攻击; (2) 十溴联苯醚不溶于水, 易溶于有机溶剂, 这也进一步限制了十溴联苯醚的生物可利用性。十溴联苯醚在水中溶解度仅为 20–30 µg/L。在生物修复过程中, 通过借助于助溶剂如吐温、环糊精等, 可以增强其生物利用性, 使微生物更容易接触到溴代阻燃剂。有学者研究了吐温 80 和环糊精对白腐真菌降解十溴联苯醚的影响<sup>[21]</sup>, 结果发现一定浓度的吐温 80 能促进十溴联苯醚的降解, 但是高浓度的吐温 80 却抑制白腐真菌的生长。然而同样具有助溶效果的环糊精却没有这个观察到这种现象, 其对十溴联苯醚的降解和菌体生长表现出积极的促进作用。

在厌氧条件下, 微生物除了能还原脱卤降解溴代阻燃剂之外, 还有一个降解途径是微生物的共代谢作用。*Dehalococcoides ethenogenes* 195 在补充电子供体(H<sub>2</sub>)和碳源条件下能够还原脱氯降解三氯乙烯(TCE), 同时实现十溴联苯醚和八溴联苯醚的脱溴<sup>[16]</sup>。而当系统中不存在 TCE 时, PBDEs 在长达 1 年的时间内均没有发生厌氧还原脱溴。也就是说, 厌氧条件下 *Dehalococcoides ethenogenes* 195 对 PBDEs 的脱溴是在其他电子受体参与条件下所发生的共代谢过程。Gerecke 等的研究也发现, 当在环境样品(如: 污泥、底泥沉积物)中加入其他卤族有机物时, 能够显著促进微生物对多溴联苯醚的降解<sup>[17]</sup>。

## 1.2 好氧降解

已有的研究表明, 溴代阻燃剂或者其厌氧代谢的中间代谢产物能够作为微生物生长的唯一碳源, 或者在好氧的条件下被共代谢转化。能够作为微生物生长碳源的溴代阻燃剂一般是那些相对低溴代的有机物, 高溴代阻燃剂很难被微生物直接利用, 而

只能通过微生物共代谢的方式降解。2006 年美国学者 Anne 发现来自土壤的微生物混合培养物能够利用 DE-71 (四溴、五溴、六溴联苯醚组成的混合物) 作为唯一的碳源, 并在很短的时间内把 DE-71 完全降解<sup>[22]</sup>。德国学者从污染土壤中分离到一株能以联苯醚及其 4-氟、4-氯、4-溴同系物作为唯一碳源和能源生长的细菌 *Sphingomonas* sp. strain SS3<sup>[23]</sup>。经过几周的驯化之后该菌株还可以利用 4,4'-二氟联苯醚和 4,4'-二氯联苯醚为碳源生长, 并且可以通过共代谢的途径把 4,4'-二溴联苯醚转化为 4-溴苯酚和 4-溴儿茶酚<sup>[24]</sup>。最近, 命名为 *Sphingomonas* PH-07 的菌株被证实能好氧共代谢降解一些单溴联苯醚、二溴联苯醚、三溴联苯醚<sup>[25]</sup>。该菌株能够把 4-溴联苯醚降解为 4-溴苯酚和 2-羟基黏康酸, 将 2,4-二溴联苯醚降解为 2,4-二溴苯酚, 将 4,4'-二溴联苯醚降解为 4-溴联苯醚。总的来看, 这些化合物的降解率随着溴取代的增加而下降。推测这一现象一方面可能是由于高溴代联苯醚在水中溶解度低, 很难被细胞利用。另一方面则可能是由于溴原子的存在增大了空间位阻, 使得溴代联苯醚很难与相关的酶接触。Robrock 等<sup>[26]</sup>的研究结果进一步证明了这一推测: PCB 降解菌 *Rhodococcus jostii* RHA1 和 *Burkholderia xenovorans* LB400 对一到六溴取代的联苯醚进行共代谢降解时, 这些化合物的降解率随着溴取代的提高而降低。与菌株 *Sphingomonas* PH-07 不同的是, *Rhodococcus jostii* RHA1 在降解 4-溴联苯醚和 2,2',4,4'-四溴联苯醚时并没有检测到 4-溴苯酚和 2,4-二溴苯酚, 但是能检测到溴离子。而菌株 *Burkholderia xenovorans* LB400 则能把 90% 一溴联苯醚转化为羟基化一溴联苯醚。这些结果暗示着某些新的溴代阻燃剂生物降解途径的存在。这一发现丰富了对 PBDEs 降解机理的认识。

## 1.3 其他的降解方式

溴代阻燃剂在环境中除了发生厌氧还原脱卤反应和好氧降解反应外, 还存在其他的降解方式, 例如: 甲基化反应<sup>[27]</sup>和羟基化反应<sup>[26]</sup>。甲基化四溴双酚 A、甲基化多溴联苯醚、羟基化多溴联苯醚在环境中均被检测到。但是对于化合物的来源问题学术界仍有很多不同的观点<sup>[28]</sup>。一种观点认为功能基团化的溴代阻燃剂来源于人为释放到环境中的多溴联苯醚; 另一种观点则认为是自然界产生的, 如一些

海洋生物。但是不管是人为释放的,还是自然产生的,羟基化多溴联苯醚进一步转化为溴代二恶英,都对生态环境和人类健康造成极大的危害<sup>[29]</sup>。

## 2 展望

### 2.1 溴代阻燃剂降解功能微生物的分离选育

目前有关溴代阻燃剂生物降解研究的最大瓶颈在于降解溴代阻燃剂功能微生物菌种资源的缺乏。溴代阻燃剂多溴联苯醚因其丰富多样的同系物、疏水性、异生性等特性,使得其降解功能微生物的分离选育工作相对困难。根据不同的降解机理和生长特性选用不同的富集分离策略有望获得高效的降解菌株。作者采用厌氧和好氧培养相结合的方式,从溴代阻燃剂严重污染的沉积物中分离到多株高效的溴代阻燃剂降解菌株和菌群(数据尚未发表),这些微生物在特定的条件下可以实现溴代阻燃剂的高效脱溴降解,为溴代阻燃剂污染环境生物修复提供了宝贵的菌种资源。

### 2.2 溴代阻燃剂降解机理及其分子基础的阐明

目前已经发现微生物可以在好氧或厌氧条件下对溴代阻燃剂脱溴,但是对于这些化合物的脱溴机理及降解途径尚未阐明。尽管,已有研究发现,当实验体系中存在三氯乙烯、多氯联苯等氯代化合物时,某些氯代化合物降解菌株能够通过共代谢的方式对溴代阻燃剂进行降解,但是究竟是共代谢过程中的某些中间产物促进了溴代阻燃剂的脱溴降解,还是代谢中间产物诱导产生了新的具有脱溴降解功能的酶系仍有待进一步深入探讨。最近,作者利用自主分离纯化的铁还原细菌开展 PBDEs 的微生物脱溴降解研究,发现在铁还原条件下细菌的脱溴降解效率显著提高,有关细菌铁还原条件下促进 PBDEs 脱溴降解的催化活性组分及其作用机理仍在进一步研究中。而这些溴代阻燃剂降解机理及其催化活性物质的阐明却是提高溴代阻燃剂生物降解效率的重要理论基础。由此可见,在分离选育溴代阻燃剂高效降解微生物的基础上,进一步揭示其脱溴降解机理及其分子基础具有重要的理论和实际意义。

### 2.3 溴代阻燃剂生物修复的微生物生态系统代谢网络的深入研究

自然生态环境中溴代阻燃剂的生物降解过程是由多种微生物共同组成的代谢网络的作用结果。为

了更真实全面地反映溴代阻燃剂在环境中的生物降解特点及其命运归趋,必须从微生物生态系统代谢网络特点及其与环境因子的相互作用关系的角度开展研究。作者发现自然生态环境中存在着能够对 PBDEs 进行脱溴的微生物,同时也存在着能够利用这些脱溴产物进行生长,实现脱溴产物的进一步脱毒降解的微生物。有关这些微生物之间的协同作用机制及其所形成的代谢网络特点研究仍在深入开展。与溴代阻燃剂脱毒降解相关的微生物群落结构和功能基因组成,及其与相关环境因子所构成的生态系统代谢网络特点的阐明和解析将为溴代阻燃剂污染环境生物修复提供重要的理论指导。

## 参考文献

- [1] de Wit CA. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 2002, **46**(5): 583-674.
- [2] Gerecke AC, Giger W, Hartmann PC, *et al.* Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere*, 2006, **64**(2): 311-317.
- [3] Birnbaum LS, Staskal DF. Brominated flame retardants: cause for concern? *Environ Health Perspect*, 2004, **112**(1): 9-17.
- [4] de Wit CA, Alaee M, Muir D. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. *Chemosphere*, 2006, **64**(2): 209-233.
- [5] Sjödin A, Carlsson H, Thuresson K, *et al.* Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environment. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(3): 448-454.
- [6] Stapleton HM, Dodder NG, Offenberg JH, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in house dust and clothes dryer lint. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(4): 925-931.
- [7] Mai BX, Chen SJ, Luo XJ, *et al.* Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the pearl river delta and adjacent South China Sea. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(10): 3521-3527.
- [8] Chen SJ, Gao XJ, Mai BX, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in surface sediments of the Yangtze River Delta: Levels distribution and potential hydrodynamic influence. *Environmental Pollution*, 2006, **144**(3): 951-957.
- [9] Wang Z, Ma XD, Lin ZS, *et al.* Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus-edulis*) of the Bo Sea China. *Chemosphere*, 2009, **74**(7): 896-901.
- [10] Wurl O, Obbard JP. Organochlorine pesticides polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore's coastal marine sediments. *Chemosphere*, 2005, **58**(7): 925-933.

- [11] Zou MY, Yong R, Jian G, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the pearl river delta China: Occurrence inventory and fate. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(24): 8262–8267.
- [12] Lorber M. Exposure of Americans to polybrominated diphenyl ethers. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 2008, **18**(1): 2–19.
- [13] McKinney MA, Cesh LS, Elliott JE, *et al.* Brominated flame retardants and halogenated phenolic compounds in north american west coast bald eaglet (*Haliaeetus leucocephalus*) plasma. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(20): 6275–6281.
- [14] Yogui GT, Sericano JL. Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the U.S. marine environment: A review. *Environment International*, 2009, **35**(3): 655–666.
- [15] Luo XJ, Zhang XL, Liu J, *et al.* Persistent halogenated compounds in waterbirds from an e-waste recycling region in south china. *Environ Sci Technol*, 2009, **43**(2): 306–311.
- [16] He JZ, Robrock KR, Alvarez-Cohen L. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(14): 4429–4434.
- [17] Gerecke AC, Hartmann PC, Heeb NV, *et al.* Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(4): 1078–1083.
- [18] Arbeli Z, Ronen Z, Consuelo M, *et al.* Reductive dehalogenation of tetrabromobisphenol-A by sediment from a contaminated ephemeral streambed and an enrichment culture. *Chemosphere*, 2006, **64**(9): 1472–1478.
- [19] California Assembly Bill 302 European Parliament Directive 2002/95/EC2004.
- [20] Tokarz JA, Ahn MY, Leng J, *et al.* Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers in anaerobic sediment and a biomimetic system. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(4): 1157–1164.
- [21] Zhou J, Jiang WY, Ding J, *et al.* Effect of tween 80 and  $\beta$ -cyclodextrin on degradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by White Rot fungi. *Chemosphere*, 2007, **70**(2): 172–177.
- [22] Vonderheide AP, Mueller-Spitz SR, Meija J, *et al.* Rapid breakdown of brominated flame retardants by soil microorganisms. *J Anal At Spectrom*, 2006, **21**(11): 1232–1239.
- [23] Schmidt S, Wittich RM, Erdmann D, *et al.* Biodegradation of diphenyl ether and its monohalogenated derivatives by *Sphingomonas* sp. strain SS3. *Appl Environ Microbiol*, 1992, **58** (9): 2744–2750.
- [24] Schmidt S, Fortnagel P, Wittich RM. Biodegradation and transformation of 4,4'-dihalodiphenyl and 2,4-dihalodiphenyl ethers by *Sphingomonas* sp. strain SS33. *Appl Environ Microbiol*, 1993, **59**(11): 3931–3933.
- [25] Kim YM, Nam IH, Murugesan K, *et al.* Biodegradation of diphenyl ether and transformation of selected brominated congeners by *Sphingomonas* sp. PH-07. *Appl Microbial Biotechnol*, 2007, **77**(1): 187–194.
- [26] Robrock KR, Coelhan M, Sedlak DL, *et al.* Aerobic biotransformation of polybrominated diphenyl ethers (pbdes) by bacterial isolates. *Environ Sci Technol*, 2009, **43**(15): 5705–5711.
- [27] Allard AS, Remberger M, Neilson AH. Bacterial O-methylation of halogen substituted phenols. *Appl Environ Microbiol*, 1987, **53**(4): 839–845.
- [28] Wan Y, Wiseman S, Chang H, *et al.* Origin of hydroxylated brominated diphenyl ethers: natural compounds or man-made flame retardants? *Environ Sci Technol*, 2009, **43**(19): 7536–7542.
- [29] Steen PO, Grandbois M, McNeill K, *et al.* Photochemical formation of halogenated dioxins from hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) and chlorinated derivatives (OH-PBCDEs). *Environ Sci Technol*, 2009, **43**(12): 4405–4411.

## 编辑部公告

### 《微生物学通报》英文刊名变更

《微生物学通报》之前使用的英文刊名“Microbiology”因在国际上有重名,造成了本刊在被国内外作者引用以及国外数据库收录时英文刊名的混乱,这大大影响了本刊在国际上的传播,也不利于对我刊引用数据的统计。经本届编委会讨论,以及主办单位批准,本刊英文刊名自2010年起变更为“Microbiology China”,请各位作者、读者和数据库引用时注意使用。

《微生物学通报》编辑部

2009-12-25