

• 综述 •

李猛 深圳大学特聘教授, 博士生导师, 国家自然科学基金委“优秀青年科学基金”获得者, 2016 年入选中组部“青年千人”人才项目。主要从事环境微生物组学研究, 在挖掘环境中未培养古菌的生理代谢机制及生态功能等方面取得系列成果。先后主持了国家及省市级等数十项科研项目, 在 *Nature Microbiology*、*Nature Communications*、*The ISME Journal*、*Microbiome* 等学术期刊发表文章 60 余篇, 文章被引用超过 1 800 次, H 指数为 24 (Google Scholar 数据)。目前担任国际微生物生态学会 (ISME) 地区青年大使、中国微生物学会环境微生物学专业委员会和地质微生物学专业委员会委员、*Frontiers in Microbiology* (Biology of Archaea) 副编辑、*Applied and Environmental Biotechnology* 和《生物工程学报》编委等职。



多溴联苯醚的微生物降解机制研究进展

顾怡然¹, 黄文聪¹, 李菊英², 李猛¹

1 深圳大学 高等研究院, 广东 深圳 518000

2 深圳大学 化学与环境工程学院, 广东 深圳 518000

顾怡然, 黄文聪, 李菊英, 等. 多溴联苯醚的微生物降解机制研究进展. 生物工程学报, 2019, 35(11): 2121-2132.

Gu YR, Huang WC, Li JY, et al. Advances in microbial degradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Chin J Biotech, 2019, 35(11): 2121-2132.

摘要: 多溴联苯醚 (PBDEs) 是世界范围内广泛使用的一类溴代阻燃剂, 在环境中被频繁检出。因其具有生物积累性、生物毒性和持久性等特点, 如今 PBDEs 已成为全球分布的有机化学毒素。探究 PBDEs 的降解极为重要, 文中从 PBDEs 微生物降解的角度出发, 分别阐释了好氧条件和厌氧条件下细菌降解 PBDEs 的代谢途径研究进展, 并结合原位降解研究推断古菌的降解潜能, 比较分析了多种降解途径的特性和综合因素, 同时对 PBDEs 降解微生物未来的研究趋势和 PBDEs 降解体系设计应用进行了展望。

关键词: 多溴联苯醚, 厌氧菌, 好氧菌, 降解机理, 古菌

Received: May 13, 2019; **Accepted:** July 22, 2019

Supported by: Science and Technology Innovation Committee of Shenzhen (No. JCYJ20170818091727570), Key Project of Department of Education of Guangdong Province (No. 2017KZDXM071).

Corresponding author: Meng Li. E-mail: Limeng848@szu.edu.cn

深圳市科技创新委员会基金 (No. JCYJ20170818091727570), 广东省教育厅重点项目 (No. 2017KZDXM071) 资助。

Advances in microbial degradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)

Yiran Gu¹, Wencong Huang¹, Juying Li², and Meng Li¹

¹ Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen 518000, Guangdong, China

² College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518000, Guangdong, China

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are widely used brominated flame-retardants in a variety of commercial products especially in the electronics and household industries. However, they are bioaccumulative, biotoxic and persistent, making them a globally distributed organic chemical toxin nowadays. Thus, it is extremely important to degrade PBDEs. This paper illustrates the research progress of metabolic pathways of PBDEs under both aerobic and anaerobic conditions, and also combines with *in situ* degradation studies to infer the degradation potential of archaea. The characteristics and comprehensive factors of various degradation pathways are analyzed. In addition, future researches on biodegradation mechanism of PBDEs, the design and application of PBDEs degradation system are discussed.

Keywords: polybrominated diphenyl ethers, anaerobic bacteria, aerobic bacteria, degradation pathway, archaea

多溴联苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是电子行业广泛使用的阻燃剂, 具有阻燃性能优异、价格低廉等优点。但它同时在环境中作为一种毒素存在, 在水体、土壤和空气中都能被检测到。此外, PBDEs 半衰期长, 自然条件下可达 277.3 d^[1], 在非生物条件下极难降解。目前国际上已尝试包括物理、化学、生物在内的许多方法, 以减少环境中多溴联苯醚的含量, 其中生物降解法由于具有环境友好性和实用性的优势, 被认为是一种相对更为有效的方法。本综述将结合国内外研究进展着重探讨 PBDEs 微生物降解机制, 并对相关研究趋势和应用作出展望。

1 多溴联苯醚的污染状况

多溴联苯醚 (PBDEs) 是一种多溴代芳香族化合物, 由于苯环上取代的溴原子的数量和位置不同, 共有 209 种化合物, 遵循国际纯化学和应用化学联合会 (IUPAC) 命名法的命名规则, 其中最低取代的同系物 1-溴-2-二苯醚命名为 BDE-1, 全取代的同系物十溴二苯醚为 BDE-209^[2]。以最常见的 BDE-209, 即十溴联苯醚为例, 其化学式如图 1 所示。

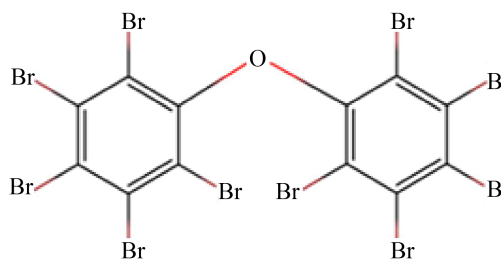


图 1 BDE-209 结构式

Fig. 1 Structural formula for BDE-209.

自 20 世纪 70 年代被制造出来后, PBDEs 作为阻燃剂在世界电子行业得到了广泛应用, 故经常作为电子废料释放进入环境, 引发环境污染。此外, 由于加入阻燃剂可以降低可燃材料的可燃性, 在火灾时能提供更长的逃生时间^[3], PBDEs 除应用于电子工业外, 同样也被广泛应用于各种纺织品和家具^[4]。由于 PBDEs 与含有它们的聚合物没有化学键连接, 故易在生产、销售、使用和回收过程中排放进入环境^[3], 成为环境 PBDEs 的另一个主要来源。五溴二苯醚、八溴二苯醚和十溴二苯醚是目前使用较高的几种 PBDEs^[5]。其中, 五溴二苯醚和八溴二苯醚的制造和流通于 2004 年被欧盟全面禁止, 如今已被提名列入《斯德哥尔摩公约》^[5]。而造价低廉、阻燃效果良好、毒性相

对较小的十溴联苯醚 (BDE-209) 仍在广泛使用中。研究表明在世界范围, PBDEs 正在作为有机污染物在环境中不断积累, 在空气、水、土壤、沉积物和生物群中都发现了 PBDEs 的污染。泰晤士河^[6]、加拿大海域^[7]甚至北极^[8]都出现了 PBDEs 污染的相关报道^[9]。比利时、日本、瑞典等地部分水体中检测出的 PBDEs 浓度高达 10 000 ng/g^[10]。PBDEs 污染问题在中国尤其严重, 20 世纪 80 年代, 全世界有 70% 的电子垃圾被运往中国处理, 而电子垃圾的简单处理方式造成了严重且持久的生态污染^[11]。在中国, PBDEs 的污染主要集中在东南地区, 如广东省、江苏省和浙江省^[10]。

环境中 PBDEs 的来源除工业垃圾排放外, 也可由部分生物自身合成。已有研究显示海洋中许多海绵-蓝藻共生体可分泌大量 PBDEs, 其中海洋环境中最重要的 PBDEs 天然来源是一种底栖海绵 (*Dysideidae porifera*)^[12]。经共生体生物代谢后, 产生的 PBDEs 有时也会以 OH-PBDEs 或 MeO-PBDEs 的形式存在^[13-14]。但目前尚不清楚其合成 PBDEs 的机制和作用。

目前国际上各领域对于 PBDEs 的降解从物理、化学和生物学等方面做了大量的工作^[13]。其中生物降解由于高效且成本低廉被普遍看好。尽管在过去几十年, 人们越来越关注污染物在水和食物中的存在, 但污染物摄入不仅仅取决于膳食暴露, 人为化学污染物也可通过吸入或皮肤接触受污染的土壤和灰尘等环境介质被吸收。PBDEs 可以粉尘形式在空气中迁移^[10]。PBDEs 在水中溶解性较弱, 主要以固相为主^[15], 故在污水处理阶段可以先通过去除悬浮固体颗粒方式进行预处理。在生物降解的污水处理阶段, 可通过添加表面活性剂增加 PBDEs 在水中的溶解性, 便于生物降解^[16]。

2 多溴联苯醚毒理学效应

PBDEs 具有较强的生物毒性。目前的实验研究

显示, 对于浮游生物, PBDEs 的繁殖毒性较强^[17]; 对于鱼类, PBDEs 毒性主要表现在神经毒性^[18]和氧胁迫^[19]; 对于大鼠, 主要表现在肝脏毒性和肿瘤^[20]; 对于人体而言, PBDEs 的毒性主要表现在发育神经毒性和内分泌毒性。已有研究显示 PBDEs 可通过母乳进入婴幼儿体内^[21]。孕妇在产前和产后期间暴露于 PBDEs, 可导致胎儿神经发育受损, 影响其记忆力^[22], 同时生殖系统^[23]和内分泌系统^[24]也会受到影响。某些 PBDEs 同源物被人体细胞色素 P450 (Cyps) 氧化后能形成具有更高生物毒性的代谢物, 造成对机体的进一步损伤。此外, 由于肠道微生物组与 PBDEs 间存在相互作用, 可以显著影响异源生物转化和肝脏的中间代谢途径^[25]。对于人体免疫系统而言, PBDEs 的其中一种同系物——四溴联苯醚 (BDE-47) 可以改变巨噬细胞关键的免疫相关基因表达的调控, 并抑制激活嗜碱性粒细胞, 严重扰乱天然免疫反应^[26]。

3 PBDEs 的微生物降解特性

许多不同种类的微生物都具有一定 PBDEs 的降解能力, 如白腐真菌 (White rot fungi)^[27]等可以通过脱溴、羟基化和开环反应降解 BDE-209^[28]。目前对于微生物 PBDEs 降解的研究有两种方式: 微生物群落原位降解研究和纯菌株实验室降解研究^[29]。对微生物群落原位降解的研究可以为对污染物进行原位生物修复打下基础^[30], 而纯菌株实验室降解研究则能更好地探究关于降解机制机理方面的问题。目前实验室研究细菌降解 PBDEs 的途径主要是使用气相色谱法^[29]在一段时间内依次测定溶液中底物的同系物, 并与数据库比对该物质结构, 以此推断出可能的降解途径。近年来, 人们对 PBDEs 的生物降解研究主要集中在基于土壤样本的微生物厌氧途径上, 故这方面的降解途径已经了解得相对清楚。但事实上, 在沉淀到深层厌氧层之前, PBDEs 会长时间暴露在有氧环境中。因此, 近年来,

越来越多的学者将 PBDEs 生物降解的研究重心转移到有氧降解上来, 有氧降解途径也得到了一定的阐释。本文将展开阐述厌氧菌和好氧菌对 PBDEs 的降解机制, 并展望了古菌对 PBDEs 的降解。

3.1 厌氧菌对 PBDEs 的降解

在厌氧条件下, PBDEs 的降解途径主要是还原脱溴, 包括邻位、间位和对位脱溴^[31]。不同的微生物种群对 PBDEs 的降解会因卤素取代位置和卤素原子数不同存在一定的差异, 产生不同的脱卤作用。以溴代程度最高的、也是环境中最高

见的 PBDEs 之一十溴联苯醚 (BDE-209) 为例, 其最常见的多步脱溴主要过程如图 2 所示。

厌氧菌对 PBDEs 的脱溴过程同时有邻位、间位和对位脱溴的可能。大多数厌氧菌会率先进行 BDE-209 的单一脱溴, 生成 BDE-206、BDE-207 等物质^[32]。随后, 单脱溴的降解产物发生再次脱溴, 生成双脱溴的产物, 如 BDE-196^[33]、BDE-197^[34]、BDE-203^[35-36]等, 它们又可以被降解成为溴代程度更低的产物, 如 BDE-196 可以脱溴生成 BDE-182^[31]、BDE-191^[31]、BDE-183 和 BDE-184^[35]。七溴联苯醚

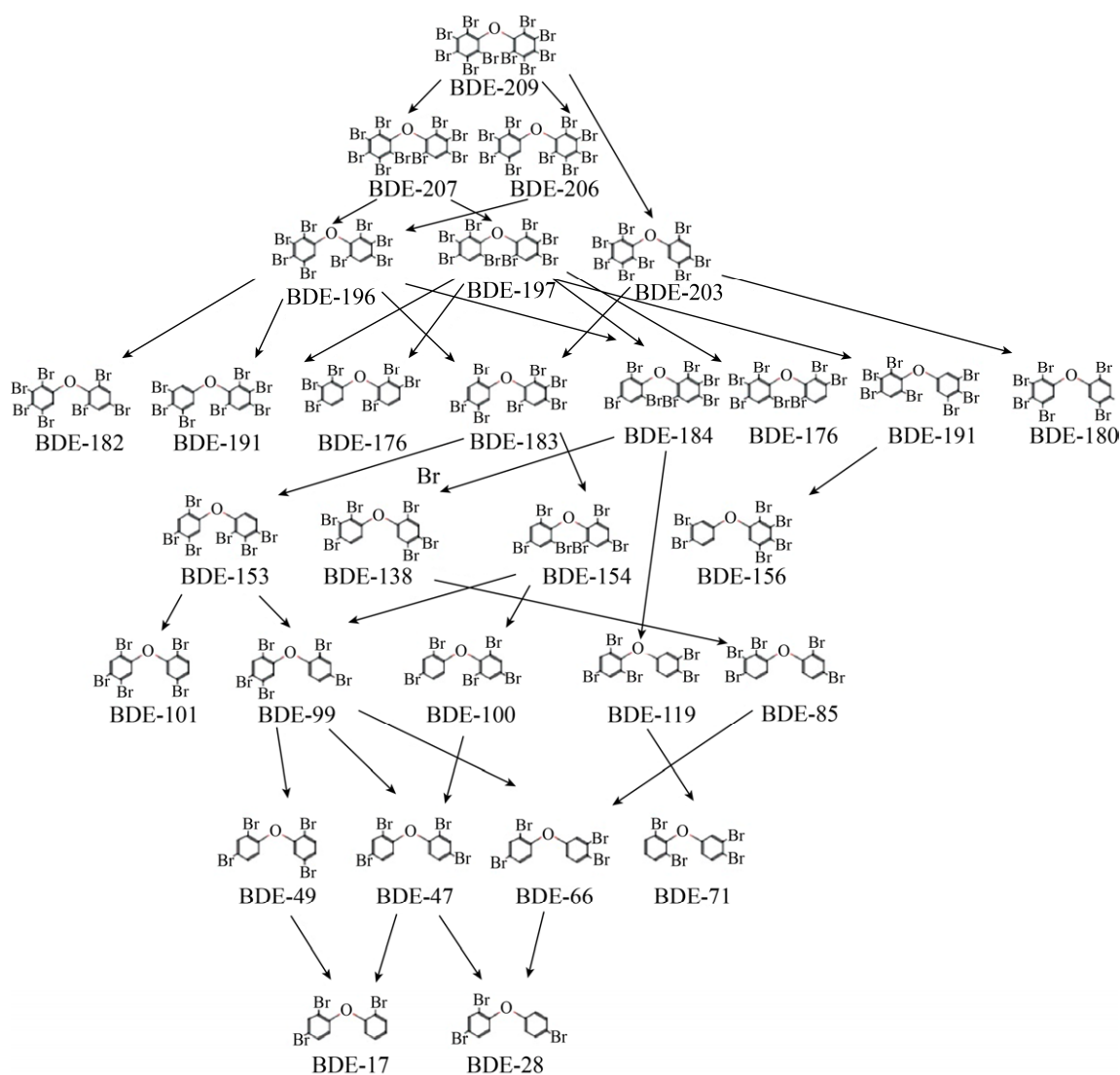


图 2 厌氧菌对十溴联苯醚起始的部分 PBDEs 降解途径^[31-36,42-44]

Fig. 2 Part of anaerobic degradation pathway of PBDEs by bacteria initiated by BDE-209^[31-36,42-44].

BDE-183 是一个极为普遍的中间产物,许多厌氧细菌都可将更高溴代的 PBDEs 还原至 BDE-183,并将还原脱溴过程继续进行下去,如 *Dehalococcoides* 菌株可将 BDE-183 脱溴成为 BDE-154^[36],厌氧微生物群落仍可将其进一步还原为 BDE-139、BDE-149、BDE-144 等降解产物^[31]。七溴联苯醚还可被进一步降解,如 BDE-138 脱溴成为 BDE-85, BDE-153 脱溴为 BDE-99^[35], BDE-99 再脱溴成为 BDE-49 和 BDE-47^[36]。极少有厌氧菌能将多溴联苯醚还原到

二苯醚状态,仅少数研究证明部分经过半年以上 BDE 适应的沉积物中菌株可将其降解到二溴联苯醚 (BDE-7、BDE-15)甚至单溴联苯醚 (BDE-3)^[33]。由于该降解途径不具有普适性,故未将其列入图中。

对于其他 PBDEs 同系物作为降解底物的降解研究主要围绕八溴联苯醚和五溴联苯醚进行。其中,八溴二苯醚的脱溴在没有更容易被利用的电子受体的情况下更易发生^[37]。对于五溴联苯醚,其常见的多步脱溴过程如图 3 所示。

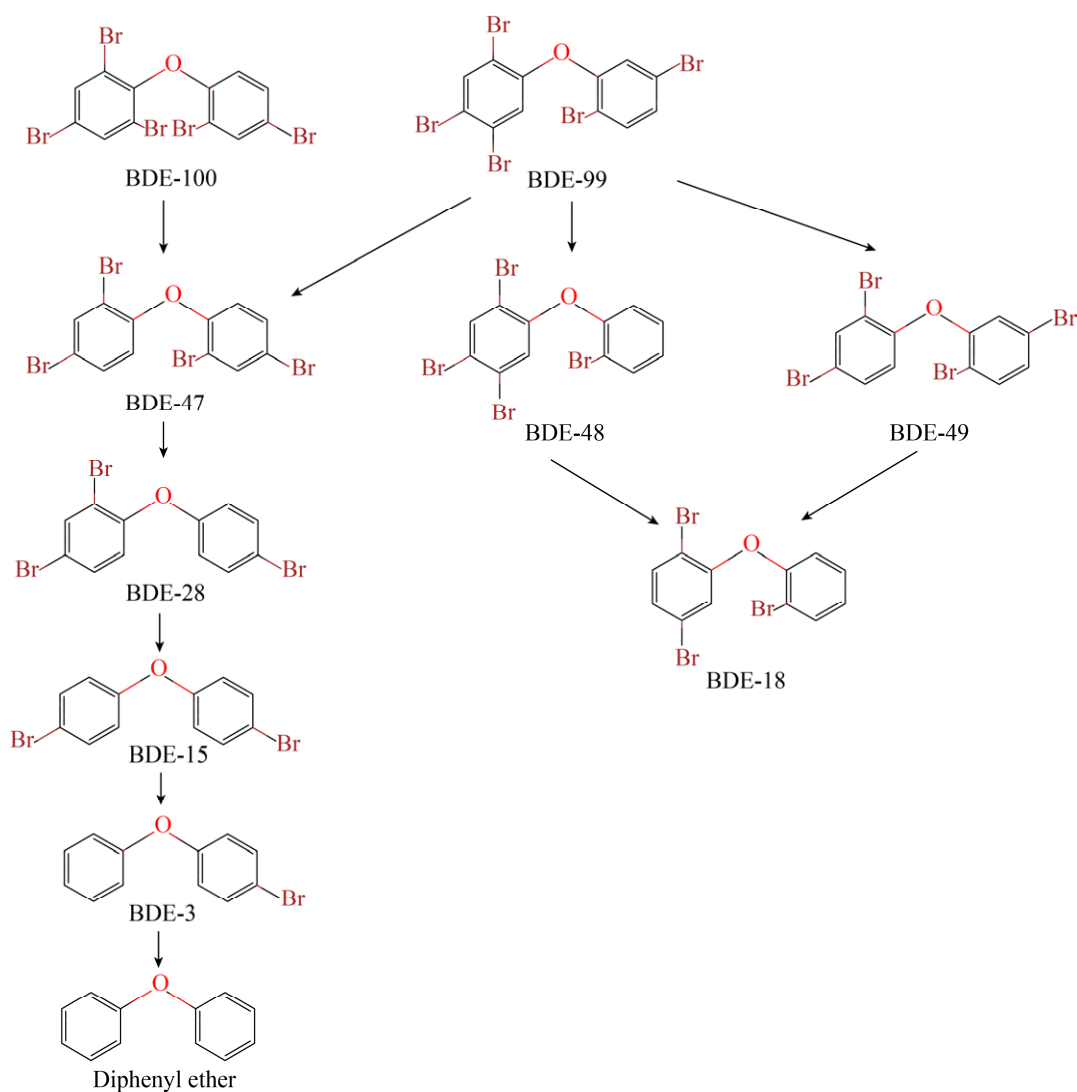


图 3 五溴联苯醚起始的部分厌氧降解途径^[1,38-40]

Fig. 3 Part of anaerobic degradation pathway initiated by pentabromodiphenyl ether^[1,38-40].

在厌氧条件下,五溴联苯醚通过多次脱溴后可以生成溴代程度极低的芳香族化合物。BDE-47 是五溴联苯醚还原的一个重要途径,许多降解菌都表现出了以此为中间产物的降解途径^[1,38-40]。*Dehalobacter restrictus* PER-K23 和 *Desulfitobacterium hafniense* PCP-1 菌株可以将 BDE-100 和 BDE-99 脱溴至 BDE-47,随后发生两个连续的邻位脱溴步骤,生成 BDE-28 和 BDE-3,并最终将其还原成二苯醚^[1]。BDE-99 可以被还原为 BDE-47、BDE-48 和 BDE-49^[38],且可进一步还原生成 BDE-18^[39]。一项在中国华南地区取样的红树林沉积物降解研究表明,在红树林微生物群落中,BDE-47 的降解率远大于 BDE-209^[40]。

由于参与反应的厌氧菌多为严格的自养生物,其生长速率和代谢速率都较慢^[41],对其的研究也主要围绕群落降解研究为主,极少见单菌落分离培养。土壤群落降解研究表明 PBDEs 在厌氧土壤中的半衰期平均为 14 年,最长可达 50 年之久^[42]。而缺乏合适的电子受体是厌氧条件下生物难降解化合物的主要限制因素之一,故推测在体系中添加一些如乙酸盐、丙酮酸盐、硫酸盐等电子供体可提高其生物降解速率。目前已知的具有较强降解能力的厌氧菌主要有嗜木杆菌 *Xylophilus ampelinus*^[43]等。

3.2 好氧微生物降解 PBDEs 研究进展——常见降解菌种、降解途径和机理

PBDEs 的厌氧降解存在一定的局限性,即大多数厌氧降解菌仅能实现脱卤,但无法降解芳香环。好氧菌降解则具有此优势,其降解过程通常具有环裂解能力。

以 BDE-209 为例,在好氧降解菌作用下,BDE-209 首先会被肽聚糖中的磷壁酸和 N-乙酰葡糖胺侧链吸收,然后经过 3 个途径进行转运和脱溴^[28]。好氧菌能将 PBDEs 脱卤并开环,并将降解产物作为三羧酸循环的底物利用^[44]。但由于不同微生物种群在卤素取代位置、数目及开环位点和步

骤上有较高特异性,导致好氧细菌的降解途径具有比厌氧菌降解途径更高的多样性。在进入开环阶段之前,好氧菌的脱卤途径与厌氧菌降解过程类似。有些好氧菌在降解时会将 PBDEs 羟基化^[44],生成具有更高水溶性的降解产物,使其更易发生代谢。OH-PBDEs 作为 PBDEs 降解途径中的代谢物不仅发生在好氧微生物中,在植物中也有研究证实了此种途径的出现^[45]。好氧菌部分常见开环机制如图 4 所示。

在好氧条件下,PBDEs 被逐级降解脱溴到溴代程度较低时,好氧降解菌能通过单加氧、双加氧等反应在苯环上羟基化并开环,开环产物最终进入 TCA 循环^[42,49-50]。PBDEs 的降解过程很可能不会完全脱卤,大多数细菌在降解至余下 2 个卤素取代基时便可发生羟基化或开环反应^[47]。在多环芳烃化合物的生物降解过程中,细菌氧合系统可分为两种不同的类型:侧向双氧化,即其中一个芳环被羟基化;角度双加氧,即其中与杂原子键合的碳原子和芳环中的相邻碳均被氧化成半缩醛,半缩醛自发断裂,生成 2 个苯衍生物^[48]。在 PBDEs 的好氧菌开环降解中,这两类生物降解途径都有所体现。如鞘氨醇单胞菌 *Sphingomonas* sp. strain RW1 降解 BDE-3,可检测到生成了 4-溴苯酚和 4-溴邻苯二酚^[49],并能将 BDE-28 降解生成 2,4-二溴苯酚^[50]。恶臭假单胞菌 *Pseudomonas putida* 菌株在降解时主要是让底物的醚键裂解,即角型双氧化,它可以将 BDE-47 降解为 2,4-二溴苯酚^[44]。当 PBDEs 被降解至苯酚时,*P. putida* DSM 548 等菌株还可进一步将其降解开环^[47]。事实上,好氧菌的代谢产物可能具有比厌氧菌代谢产物更强的生物毒性,因为羟基化的多溴联苯醚比非羟基化的多溴联苯醚对高等生物内分泌系统的影响更大^[51]。

在有外加碳源的情况下,细菌降解 PBDEs 的能力会显著增加,降解效率提高 1%–6%^[52],如添加酵母提取物^[53]等。这也符合自然条件下,细菌

在多碳源环境下进行降解的场景。由于 PBDEs 在水中多为疏水性，故具有较高细胞表面疏水性的细菌会具有更强的降解能力^[54]。在相同条件下，溴代程度越低，PBDEs 的降解效率越高^[55]。此外，研究表明环境中存在一定镉离子浓度时，PBDEs 的降解能力会被增强，但当镉离子浓度过高时，降解则会被抑制^[56]。目前部分已知的具有高效 PBDEs 降解能力、获得了实验室纯培养并进

行了降解能力测试的好氧菌菌株如表 1 所示。

有研究通过测序后对已被注释的降解基因进行筛选并通过 qPCR 进行验证，观察在降解过程中基因的表达情况，以此推测该功能基因是否参与降解过程。如 *Stenotrophomonas* 菌中水解酶基因 (基因 ID: CCR98_00905)、双加氧酶基因 (基因 ID: CCR98_02495) 和脱卤酶基因 (基因 ID: CCR98_02005、CCR98_19135) 的表达量都在降解

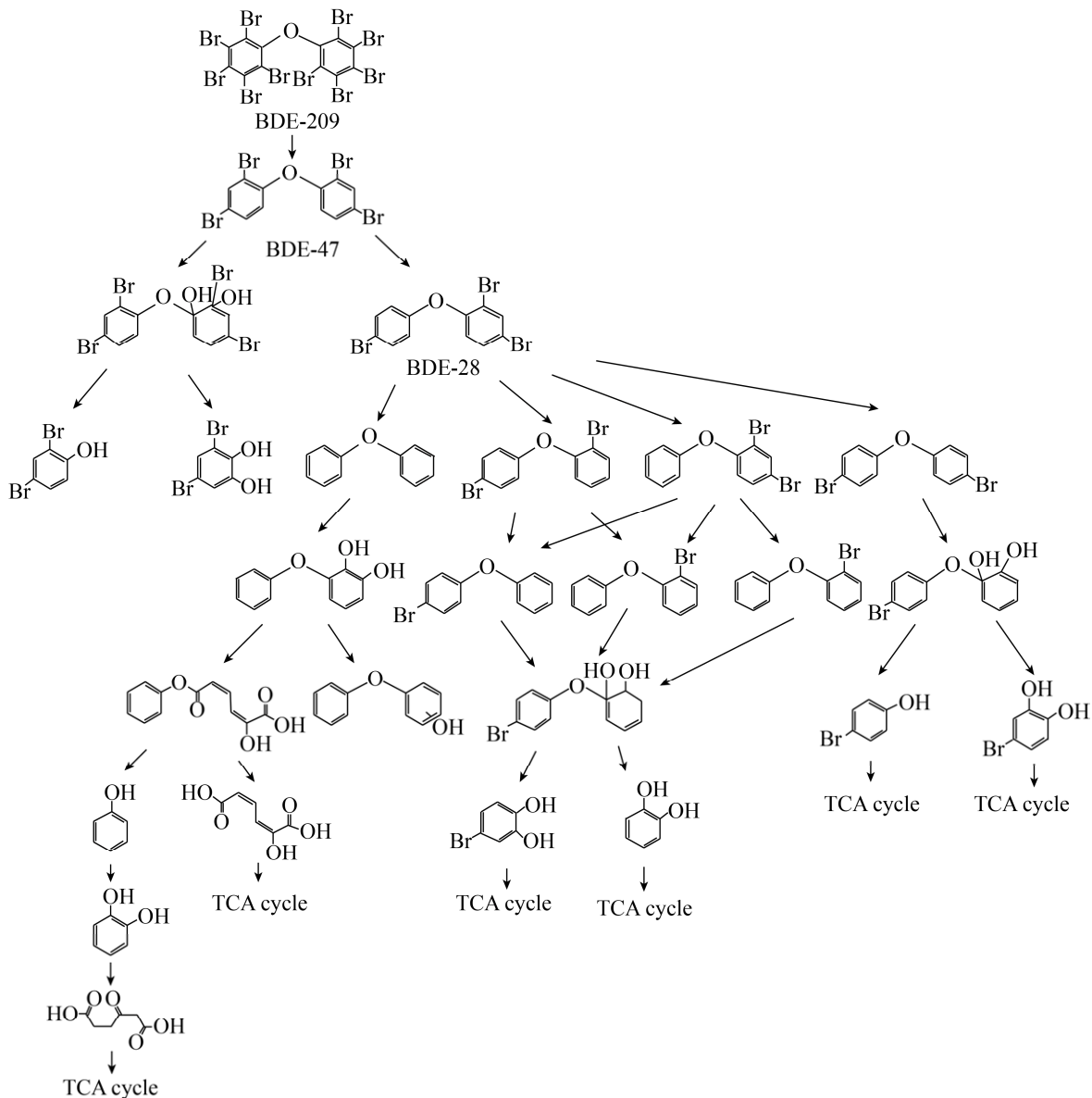


图 4 好氧菌对 PBDEs 的部分降解途径^[42-61]

Fig. 4 Part of aerobic degradation pathway of PBDEs by bacteria^[42-61].

表 1 部分 PBDEs 降解好氧菌菌株

Table 1 Part of aerobic degrading strains for PBDEs

PBDEs	Incubation time (days)	Percentage of PBDEs degradation (%)	Bacteria strain	Isolation source	Reference
BDE 209	30	55.15	<i>Stenotrophomonas</i> sp. strain WZN-1	Soil from E-waste Recycling Area, Tianjin, China	[57]
BDE 209	7	52.20	<i>E. casseliflavus</i>	Soil from E-waste Recycling Area, Guangdong Province, China	[54]
BDE 209	12	31.80	<i>Staphylococcus haemolyticus</i> LY1	River Sediment from North of China	[47]
BDE 209	12	42.50	<i>Bacillus pumilus</i> LY2	River Sediment from North of China	[47]
BDE 209	6	65.10	<i>Rhodococcus</i> sp.	Soil from Electronic Waste Dismantling Plant in Zhejiang Province, China	[58]
BDE 207	33	75.00	<i>Acetobacterium</i> sp. AG	Riverside Soil from Wisconsin, USA	[38]
BDE 47	7	49.96	<i>Pseudomonas putida</i> TZ-1	River sediment from Electronic Waste Recycling Area river in Zhejiang Province, China	[59]
BDE 47	2	97.94	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	Soil from Flame Retardant Manufacturing Plant in Shandong Province, China	[61]

过程中显著提高^[57]。也有研究者从酶学角度入手,研究了生物提取物的潜在降解潜力,如使用铜绿假单胞菌 *Pseudomonas aeruginosa* 的粗酶提取物进行 BDE-209 的降解,在 5 h 内便可降解 92.77%^[60]。目前,基因水平的研究还相对较少,酶学等相关研究也有所欠缺。因此,深入探讨功能菌群基因和降解机制之间的关系,是研究 PBDEs 微生物降解的重要方向之一。本课题组将基于前期研究已分离到的对 BDE-209 具有较好降解性能的好氧菌种(如红球菌 *Rhodococcus ruber*、戈登氏菌 *Gordonia paraffinovorans* 等),综合分析化学、环境化学和现代分子生物学等手段在基因层面上研究上述菌株对 BDE-209 的降解机制和功能基因的表达差异,深入探讨功能菌群基因和降解机制之间的相关关系。

3.3 古菌对于 PBDEs 的降解潜能

由于古菌生长条件特殊、生长周期长,故难以实现实验室的纯培养,对古菌的污染物降解研究方式通常为微生物群落原位降解研究,并通过荧光原位杂交 (FISH) 和 16S rRNA 高通量测序等方式进行

分析。古菌在土壤中呈垂直分布,一些古菌如亚硝化螺菌 *Nitrososphaera*、氨氧化古菌 *Nitrosopumilus*、甲烷食甲基菌 *Methanomethylovorans* 等,在厌氧环境下都表现出对 PBDEs 的生物降解潜能^[61]。其中亚硝化螺菌 *Nitrososphaera* 和氨氧化古菌 *Nitrosopumilus* 可能是介导 BDE-99 生物降解的关键古菌类群^[59]。

此外,在不同的垂直高度,细菌和古菌之间有着不同的微生物群落结构。古菌抗逆性强,在 PBDEs 浓度增加的情况下,其群落组成变化较之于同地区的细菌群落组成变化要小得多^[62]。

4 应用前景

微生物在 PBDEs 的降解中展示出极强的应用潜能,为减少环境中 PBDEs 的浓度,将物理、化学、生物法搭配设计,寻找高效且价格低廉的污染物处理装置,或许是一个行之有效的选择。从物理和生物结合的角度看,国际上已有纳米级零价铁 (nZVI) 与厌氧菌结合用于地下水修复的生物物理系统相关的研究。nZVI 可以为厌氧细菌

的生长和活动创造合适的生存条件,但由于 nZVI 本身具有细胞毒性,故其剂量和种类的设定起着至关重要的作用^[63]。PBDEs 可被光解,即通过紫外线辐射产生活性自由基,使得其自然脱溴^[64]。因此微生物和紫外线结合脱溴也是一个处理多溴联苯醚的经济有效的方法。微生物聚生体对于降解污染物则另有优势:聚生体具有丰富的混合菌种和酶,因此它可以具有比单一栽培更广泛和更强的降解效率。但是,由于其物种的复杂性,微生物聚生体对多溴联苯醚的生物降解取得的成果寥寥无几,也缺少对降解细菌富集过程中微生物群落的变化和功能转换的研究。因此,目前对具有优良降解能力的功能菌株进行筛选仍是 PBDEs 微生物降解的有效方法之一,深入探索降解菌群落的演变,从基因角度推断更好的组合方式,为 PBDEs 生物降解的潜在机制提供新的见解。此外,探究出其基因后,也可通过设计基因工程菌等高效菌株,与其他降解方法搭配,继而形成一套性能优良的污染物处理系统。

5 结论与展望

PBDEs 的污染范围广、降解难度大、毒性强,解决其降解难题已经成了世界性的燃眉之急。为解决环境中 PBDEs 污染问题,各领域还需对其开展进一步的研究工作。

第一,从微生物降解角度而言,由于目前对微生物降解过程的酶促降解机理和基因表达层面的研究不算深入,对于除十溴联苯醚外的其他 PBDEs 为底物的降解途径及其与十溴联苯醚降解过程的区别和分析相对较少,对降解过程中功能基因的研究和验证实验则更加匮乏,降解过程中各种酶的功能机制也不甚清楚,故深入探究降解的生物机制,从具有降解能力的细菌和古菌入手,进行不同底物的降解实验、同时加强基因层面和酶学方面的探究,则是未来研究中亟待突破的重点。

第二,从应用层面来看,对 PBDEs 降解过程中各种酶的机理进行更深层次的了解并进行降解测试,筛选更高效的降解菌或通过基因工程设计高效降解菌株,辅以生物与物理的结合或多种生物种群的搭配选择,设计协同高效的降解系统,也是促进 PBDEs 降解的一个有效手段。

综上,随着 PBDEs 在环境中的不断积累,探寻更为高效的 PBDEs 降解方法,突破 PBDEs 降解难关,对有效解决日益严重的环境问题至关重要。此外,对 PBDEs 微生物降解的深入研究不仅能解决 PBDEs 所造成的环境危害,还能为揭示微生物降解其他有机污染物打下基础,具有广泛而重要的科学意义。

REFERENCES

- [1] Lee LK, Ding C, Yang KL, et al. Complete debromination of tetra- and penta-brominated diphenyl ethers by a coculture consisting of *Dehalococcoides* and *Desulfovibrio* species. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(19): 8475–8482.
- [2] Boon JP, Lewis WE, Tjoen-A-Choy MR, et al. Levels of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animals representing different trophic levels of the North Sea food web. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(19): 4025–4032.
- [3] Domingo JL. Polybrominated diphenyl ethers in food and human dietary exposure: a review of the recent scientific literature. *Food Chem Toxicol*, 2012, 50(2): 238–249.
- [4] Stubbings WA, Harrad S. Extent and mechanisms of brominated flame retardant emissions from waste soft furnishings and fabrics: a critical review. *Environ Int*, 2014, 71: 164–175.
- [5] La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(20): 6247–6254.
- [6] Ganci AP, Vane CH, Abdallah MAE, et al. Legacy PBDEs and NBRFRs in sediments of the tidal River

- Thames using liquid chromatography coupled to a high resolution accurate mass Orbitrap mass spectrometer. *Sci Total Environ*, 2019, 658: 1355–1366.
- [7] Gentes ML, Mazerolle MJ, Giroux JF, et al. Tracking the sources of polybrominated diphenyl ethers in birds: Foraging in waste management facilities results in higher DecaBDE exposure in males. *Environ Res*, 2015, 138: 361–371.
- [8] Zhu CF. Bioaccumulation and biomagnification of typical POPs in the Arctic and e-waste recycling regions[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015 (in Chinese).
朱超飞. 北极地区和电子垃圾拆解地典型 POPs 生物累积放大效应[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [9] Zhao CH, Yan M, Zhong H, et al. Biodegradation of polybrominated diphenyl ethers and strategies for acceleration: A review. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2018, 129: 23–32.
- [10] Yu G, Bu QW, Cao GZ, et al. Brominated flame retardants (BFRs): A review on environmental contamination in China. *Chemosphere*, 2016, 150: 479–490.
- [11] Hao D, Yi RH, Wu Y. Pollution characteristics and exposure risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in different types agricultural soils in Guiyu area. *J Agric Environ Sci*, 2015, 34(5): 882–890 (in Chinese).
郝迪, 亦如瀚, 吴侯, 等. 贵屿地区不同类型农业土壤多溴联苯醚的污染特征和暴露评估. *农业环境科学学报*, 2015, 34(5): 882–890.
- [12] Agarwal V, Blanton JM, Podell S, et al. Metagenomic discovery of polybrominated diphenyl ether biosynthesis by marine sponges. *Nat Chem Biol*, 2017, 13(5): 537–543.
- [13] Yu Y, Yin H, Peng H, et al. Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) using a novel microbial consortium GY1: Cells viability, pathway, toxicity assessment, and microbial function prediction. *Sci Total Environ*, 2019, 668: 958–965.
- [14] Malmvärn A, Zebühr 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. *Chemosphere*, 2008, 72(6): 910–916.
- [15] Trinh MM, Tsai CL, Chang MB. Characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various aqueous samples in Taiwan. *Sci Total Environ*, 2019, 649: 388–395.
- [16] Ye D. The repair of polybrominated diphenyl ether contaminated soil by surfactant[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2015 (in Chinese).
叶丹. 表面活性剂对多溴联苯醚污染土壤的修复研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2015.
- [17] Han WL, Zheng XY. Toxicity of decabromodiphenyl ether and its degradation products to plankton. *J Environ Sci*, 2018, 38(2): 821–828 (in Chinese).
韩文亮, 郑小燕. 十溴二苯醚及其降解产物对浮游生物的毒性. *环境科学学报*, 2018, 38(2): 821–828.
- [18] Chen LG, Yu K, Huang CJ, et al. Prenatal transfer of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) results in developmental neurotoxicity in zebrafish larvae. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(17): 9727–9734.
- [19] Usenko CY, Hopkins DC, Trumble SJ, et al. Hydroxylated PBDEs induce developmental arrest in zebrafish. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2012, 262(1): 43–51.
- [20] Darnerud PO. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environ Int*, 2003, 29(6): 841–853.
- [21] Iszatt N, Janssen S, Lenters V, et al. Environmental toxicants in breast milk of Norwegian mothers and gut bacteria composition and metabolites in their infants at 1 month. *Microbiome*, 2019, 7: 34.
- [22] Cowell WJ, Margolis A, Rauh VA, et al. Associations between prenatal and childhood PBDE exposure and early adolescent visual, verbal and working memory. *Environ Int*, 2018, 118: 9–16.
- [23] Kim S, Park J, Kim HJ, et al. Association between several persistent organic pollutants and thyroid hormone levels in serum among the pregnant women of Korea. *Environ Int*, 2013, 59: 442–448.
- [24] Reverte I, Domingo JL, Colomina MT. Neurodevelopmental effects of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in APOE transgenic mice. *Neurotoxicol Teratol*, 2014, 46: 10–17.
- [25] Li Y. Gut-liver axis on biotransformation of environmental chemicals polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)[D]. Seattle: University of Washington, 2017.
- [26] Longo V, Longo A, Di Sano C, et al. *In vitro* exposure to 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (PBDE-47)

- impairs innate inflammatory response. *Chemosphere*, 2019, 219: 845–854.
- [27] Zhou J, Jiang WJ, Ding J, et al. Effect of Tween 80 and β -cyclodextrin on degradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by white rot fungi. *Chemosphere*, 2007, 70(2): 172–177.
- [28] Xu GY, Wang J. Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by white-rot fungus *Phlebia lindtneri*. *Chemosphere*, 2014, 110: 70–77.
- [29] Huang CC, Zeng YH, Luo XJ, et al. In situ microbial degradation of PBDEs in sediments from an e-waste site as revealed by positive matrix factorization and compound-specific stable carbon isotope analysis. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(4): 1928–1936.
- [30] Chen J, Wang PF, Wang C, et al. Spatial distribution and diversity of organohalide-respiring bacteria and their relationships with polybrominated diphenyl ether concentration in Taihu Lake sediments. *Environ Pollut*, 2018, 232: 200–211.
- [31] Robrock KR, Korytár P, Alvarez-Cohen L. Pathways for the anaerobic microbial debromination of polybrominated diphenyl ethers. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(8): 2845–2852.
- [32] Chang YT, Lo T, Chou HL, et al. Anaerobic biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209)-contaminated sediment by organic compost. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2016, 113: 228–237.
- [33] Huang HW, Chang BV, Lee CC. Reductive debromination of decabromodiphenyl ether by anaerobic microbes from river sediment. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2014, 87: 60–65.
- [34] Orihel DM, Bisbicos T, Darling CTR, et al. Probing the debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether in sediments of a boreal lake. *Environ Toxicol Chem*, 2016, 35(3): 573–583.
- [35] Gerecke AC, Hartmann PC, Heeb NV, et al. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(4): 1078–1083.
- [36] He JZ, Robrock KR, Alvarez-Cohen L. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). *Environ Sci Technol*, 2006, 40(14): 4429–4434.
- [37] Lee LK, He JZ. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by anaerobic bacteria from soils and sediments. *Appl Environ Microbiol*, 2010, 76(3): 794–802.
- [38] Ding C, Chow WL, He JZ. Isolation of *Acetobacterium* sp. strain AG, which reductively debrominates octa- and pentabrominated diphenyl ether technical mixtures. *Appl Environ Microbiol*, 2013, 79(4): 1110–1117.
- [39] Zhu HW, Wang Y, Tam NFY. Microcosm study on fate of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in contaminated mangrove sediment. *J Hazard Mater*, 2014, 265: 61–68.
- [40] Yan YL, Ma MS, Liu X, et al. Vertical distribution of archaeal communities associated with anaerobic degradation of pentabromodiphenyl ether (BDE-99) in river-based groundwater recharge with reclaimed water. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25(6): 5154–5163.
- [41] Qiu MD, Chen XJ, Deng DY, et al. Effects of electron donors on anaerobic microbial debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). *Biodegradation*, 2012, 23(3): 351–361.
- [42] Tokarz III 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.
- [43] Song MK, Luo CL, Li FB, et al. Anaerobic degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polychlorinated Biphenyls Ethers (PBDEs), and microbial community dynamics of electronic waste-contaminated soil. *Sci Total Environ*, 2015, 502: 426–433.
- [44] Lv YC, Li LH, Chen YC, et al. Effects of glucose and biphenyl on aerobic cometabolism of polybrominated diphenyl ethers by *Pseudomonas putida*: Kinetics and degradation mechanism. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2016, 108: 76–84.
- [45] Huang HL, Zhang SZ, 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. *Environ Sci Technol*, 2009, 44(2): 663–667.
- [46] Monteiro ÁAMG, Boaventura RAR, Rodrigues AE. Phenol biodegradation by *Pseudomonas putida* DSM 548 in a batch reactor. *Biochem Eng J*, 2000, 6(1): 45–49.
- [47] Wang LQ, Li Y, Zhang WL, et al. Isolation and characterization of two novel psychrotrophic decabromodiphenyl ether-degrading bacteria from river

- sediments. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(11): 10371–10381.
- [48] Bressler DC, Fedorak PM. Bacterial metabolism of fluorene, dibenzofuran, dibenzothiophene, and carbazole. *Can J Microbiol*, 2000, 46(5): 397–409.
- [49] 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.
- [50] Kim YM, Nam IH, Murugesan K, et al. Biodegradation of diphenyl ether and transformation of selected brominated congeners by *Sphingomonas* sp. PH-07. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2007, 77(1): 187–194.
- [51] Meerts IA, Letcher RJ, Hoving S, et al. *In vitro* estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PDBEs, and polybrominated bisphenol A compounds. *Environ Health Perspect*, 2001, 109(4): 399–407.
- [52] Zhang SW, Xia XH, Xia N, et al. Identification and biodegradation efficiency of a newly isolated 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) aerobic degrading bacterial strain. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2013, 76: 24–31.
- [53] Stiborova H, Vrkoslavova J, Lovecka P, et al. Aerobic biodegradation of selected polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in wastewater sewage sludge. *Chemosphere*, 2015, 118: 315–321.
- [54] Tang SY, Yin H, Chen SN, et al. Aerobic degradation of BDE-209 by *Enterococcus casseliflavus*: Isolation, identification and cell changes during degradation process. *J Hazard Mater*, 2016, 308: 335–342.
- [55] Yang CW, Huang HW, Chao WL, et al. Bacterial communities associated with aerobic degradation of polybrominated diphenyl ethers from river sediments. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22(5): 3810–3819.
- [56] Shi GY, Yin H, Ye JS, et al. Aerobic biotransformation of decabromodiphenyl ether (PBDE-209) by *Pseudomonas aeruginosa*. *Chemosphere*, 2013, 93(8): 1487–1493.
- [57] Wu ZN, Xie MM, Li Y, et al. Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209) by a newly isolated bacterium from an e-waste recycling area. *AMB Expr*, 2018, 8: 27.
- [58] Liu LL, Zhang YC, Liu RH, et al. Aerobic debromination of BDE-209 by *Rhodococcus* sp. coupled with zerovalent iron/activated carbon. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(4): 3925–3933.
- [59] Xin J, Liu X, Liu W, et al. Aerobic transformation of BDE-47 by a *Pseudomonas putida* sp. strain TZ-1 isolated from PBDEs-contaminated sediment. *Bull Environ Contaminat Toxicol*, 2014, 93(4): 483–488.
- [60] Liu Y, Gong AJ, Qiu LN, et al. Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by crude enzyme extract from *Pseudomonas aeruginosa*. *Int J Environ Res Public Health*, 2015, 12(9): 11829–11847.
- [61] Yan YL, Ma MS, Liu X, et al. Effect of biochar on anaerobic degradation of pentabromodiphenyl ether (BDE-99) by archaea during natural groundwater recharge with treated municipal wastewater. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2017, 124: 119–127.
- [62] Wang LQ, Li Y, Niu LH, et al. Response of ammonia oxidizing archaea and bacteria to decabromodiphenyl ether and copper contamination in river sediments. *Chemosphere*, 2018, 191: 858–867.
- [63] Dong HR, Li L, Lu Y, et al. Integration of nanoscale zero-valent iron and functional anaerobic bacteria for groundwater remediation: a review. *Environ Int*, 2019, 124: 265–277.
- [64] Chen F, Yang Q, Wang SN, et al. Graphene oxide and carbon nitride nanosheets co-modified silver chromate nanoparticles with enhanced visible-light photoactivity and anti-photocorrosion properties towards multiple refractory pollutants degradation. *Appl Catal B: Environ*, 2017, 209: 493–505.

(本文责编 郝丽芳)