

多溴联苯醚光化学降解^{*}

方 磊 黄 俊 余 刚^{**}

(清华大学环境科学与工程系 北京 100084)

摘 要 多溴联苯醚(PBDEs)是一类全球性的有机污染物,近年来由于其持久性、毒性和潜在的生物蓄积性而备受关注。光化学降解是环境中多溴联苯醚的重要归趋之一。本文综述了有机溶剂、水相和固相等不同介质中人工紫外光源和太阳光下 PBDEs 的光降解研究成果,不仅介绍了光源、反应介质、溴取代数目和取代型式对 PBDEs 光解速率和光解产物的影响,也包括了基于 PBDEs 光解的定量结构-性质关系,并展望了环境中 PBDEs 光化学行为的研究前景。

关键词 多溴联苯醚 光解 还原脱溴 定量结构-性质相关

中图分类号: X131; O644.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2008)07/8-1180-07

Photochemical Degradation of Polybrominated Diphenyl Ethers

Fang Lei Huang Jun Yu Gang^{**}

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are considered as a group of global organic pollutants, and have recently received increasing concerns due to their persistence, toxicity and potential for bioaccumulation. Photochemical degradation is one of the important fates for PBDEs in natural environment. In this paper, recent developments about the photochemical degradation of PBDEs under artificial UV light or sunlight in different matrices are reviewed, such as organic solvents, water and solid. Not only the influences of light sources, reaction matrices, number of bromine substituents and substitution pattern on the photolysis rates and photoproducts of PBDEs are introduced, but also the quantitative structure-property relationships based on the photochemical degradation of PBDEs are referred. In addition, the research prospects about the photochemical behavior of PBDEs in the environment are proposed.

Key words polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); photolysis; reductive debromination; quantitative structure-property relationship (QSPR)

1 引言

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一类重要的溴代阻燃剂,广泛应用于电子电气设备、塑料制品和纺织品等,含量从 5%到 30%不等^[1,2]。PBDEs 是联苯氧化物在 Friedel-Crafts 催化剂和过量溴存在情况下发生溴化作用制得的^[2],其商业性生产开始于 20 世纪 70 年代,主要有 4 种工业品:四溴联苯醚(TetraBDE)、五溴联苯醚

(PentaBDE)、八溴联苯醚(OctaBDE)和十溴联苯醚(DecaBDE),它们实际上都是多种 PBDE 同类物(congener)的混合物。其中, TetraBDE 早已停止生产,而 PentaBDE、OctaBDE 和 DecaBDE 在 2001 年的全球需求量分别为:7 500 t、3 790 t 和 56 100 t^[3]。

PBDEs 作为添加型阻燃剂,是以物理方式结合在树脂基材上的,因此在生产、使用和处置过程中易被释放到环境中^[4-6]。1979 年在美国 PBDEs 生产厂周边环境中采集的土壤和污泥样品中检测到了十溴

收稿:2007 年 9 月,收修改稿:2007 年 10 月

*国家自然科学基金项目(No. 20507010)资助

* **通讯联系人 e-mail: ygden@tsinghua.edu.cn

联苯醚(BDE209)的存在^[7],两年后 Anderson 等^[8]报道了瑞典 Viskan 河的鱼中存在 PBDEs。1987 年 Jansson 等^[9]证明了波罗的海、北海、北冰洋的鸟(以鱼为食)和海洋哺乳动物的组织样品中有 PBDEs 存在,首次提出 PBDEs 是全球性的污染物质。近年来 PBDEs 由于其在全球环境和生物体内的普遍存在而备受关注。大量的环境监测数据表明当前环境中普遍存在着 PBDEs,包括大气、水、沉积物、土壤、污泥以及各种生物样品,分布范围几乎遍及全球,而且浓度迅速增长^[2, 10-13]。

多溴联苯醚的化学结构(图 1)与多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)、多溴联苯(polybrominated biphenyls, PBBs)相似,因此被认为具有与它们类似的特性,如强亲脂性、半挥发性和生物蓄积性等^[14]。文献已报道的一些研究表明,PBDEs 具有潜在的致癌作用^[1],并对神经、内分泌和免疫系统有毒害作用^[15, 16]。另外,PBDEs 在高温焚烧时可能会生成毒性更强的多溴代二苯并呋喃(PBDFs)和多溴代二苯并噁唑(PBDDs)^[17]。因此,PBDEs 对人类和生态环境的潜在风险成为人们关注的热点。

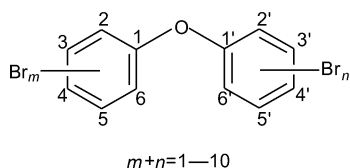


图 1 PBDEs 结构式

Fig. 1 Chemical structure of PBDEs

从风险评价的角度而言,弄清 PBDEs 在环境中的降解行为十分重要。通常认为 PBDEs 的生物降解作用并不明显^[18],光化学降解被认为是 PBDEs 在环境中的主要降解途径^[1],但这方面的研究起步较晚。近年来国内外学者在 PBDEs 的光化学降解方面开展了一些研究,主要是在实验室内利用简单体系进行光解模拟。本文从反应介质、光源、光解机理和定量结构-性质关系等方面对当前 PBDEs 光降解研究的进展进行了综述。

2 多溴联苯醚光解

光降解是有机污染物在环境中的重要归趋之一,环境中普遍存在着化学污染物吸收阳光而产生的直接光解作用以及光敏化剂存在下的间接光解作用。PBDEs 具有平面环状的分子结构,能够吸收紫外光或从激发态分子接受能量而使分子处于激发态,从而引起光解反应。

2.1 PBDEs 的紫外吸收

根据光化学第一定律(Gotthaus-Draper law),只有被分子吸收的光子才能有效地引发光化学反应。因此,了解 PBDEs 的紫外光吸收波段是研究其光化学反应的基础。PBDEs 属于有机溴代化合物,能吸收 UV-B(280—315nm)和 UV-A(315—400nm)段光谱光能,紫外光所提供的能量通常会导致溴原子的丢失,从而产生重排的可能性^[19]。Eriksson 等^[20]测定了四氢呋喃中 7 种 PBDE 单体的紫外吸收光谱,如图 2 所示,图中编号 1—7 的曲线依次表示 BDE209、BDE206、BDE203、BDE183、BDE155、BDE85、BDE77 这 7 种 PBDE 的紫外吸收光谱。从图中可以看出,不同的 PBDE 单体,其紫外吸收光谱不同,溴取代数目和溴取代位置是两个主要影响因素,随着溴取代数目的增加,PBDEs 能吸收更高波长的紫外光。

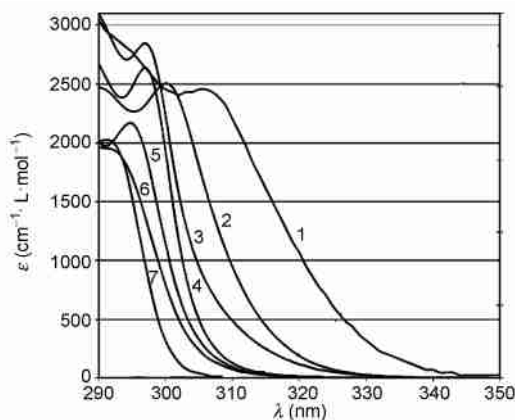


图 2 7 种 PBDE 单体的紫外吸收光谱^[20]

Fig. 2 Absorption spectra of seven PBDE congeners^[20]

如图 2 所示,PBDEs 在太阳光中含有的紫外光波段(280—400nm)有吸收,因此环境中存在的 PBDEs 能够在太阳光照下发生光解。

2.2 有机溶剂中 PBDEs 的光解

PBDEs 是亲脂疏水性有机污染物,易于分配到有机质含量高的环境介质中。但是由于实际的环境介质非常复杂而且变化很大,很难在可控的实验条件下进行一系列的光解实验,因此目前常用的办法是在实验室中采用简单的有机溶剂模拟体系,进行光解特性研究。当前关于 PBDEs 光解的研究中,有机溶剂是最早采用也是研究最多的模拟体系。表 1 对目前文献所涉及的不同有机溶剂、光源以及 PBDE 同类物作了归纳。

在 209 种 PBDEs 同类物中,对十溴联苯醚(BDE209)的光解研究成果较多,在太阳光和紫外光照下均能发生降解。Watanabe 等^[21]采用正己烷、苯

和丙酮为 8 : 1 : 1(体积比)的混合溶剂体系,研究了汞灯(254nm)和太阳光下十溴联苯醚工业品的光解,发现两种光源下光解产物主要都是低溴代 PBDEs,此外还有少量 PBDFs 生成。使用汞灯时,生成的 PBDFs 为一至五溴取代物,最大产率约 20%;而太阳光实验中,生成的 PBDFs 为一至四溴取代物,最大产率约 10%。直接太阳光照下,正己烷中 BDE209 发生光解反应,遵循一级动力学,还原脱溴生成低溴代的 PBDEs,共检测出 43 种三至九溴取代的 PBDEs^[22]。甲醇、四氢呋喃和甲苯中 BDE209 在紫外光照下的主要光解产物也是低溴代 PBDEs 和少量 PBDFs^[19, 20, 23, 24]。Olsman 等^[23, 24]采用生物测试法(DR-CALUX)检测了在 3 种紫外光照条件下

(250—400nm、280—400nm、320—400nm)十溴联苯醚工业品的甲苯溶液,发现其具有类二噁英活性;进一步采用高分辨气相色谱/高分辨质谱法(HRGC/HRMS)进行分析,共检出 27 种一至六溴取代的 PBDFs,其产率分别为 1.2%、0.35%和 0.31%。据此认为类二噁英活性主要是因为光解过程生成 PBDFs 所致。

除了 BDE209,其它的 PBDE 同类物的光解也逐渐受到人们关注。

研究表明,在不同的有机溶剂中,这些 PBDEs 的光解反应同样以逐步还原脱溴作用为主,而其它可能发生的反应目前尚存在争议。Rayne 等^[25]考察了乙腈中 BDE153 在 302nm 紫外光照下的降解,发

表 1 有机溶剂中 PBDEs 的光解

Table 1 The photodegradation of PBDEs in organic solvents

compound	light source	organic solvent	rate constant	photoproduct	ref.
DecaBDE ^a	mercury lamp (254nm)	hexane/benzene/acetone (8/1/1)		lower brominated PBDEs and PBDFs	21
DecaBDE ^a	sunlight	hexane/benzene/acetone (8/1/1)		lower brominated PBDEs and PBDFs	21
BDE209	sunlight at 40°N latitude July and October	hexane	$1.86 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (J) $1.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (O)	43 PBDEs	22
DecaBDE ^a	UV (250—400nm, 280— 400nm, 320—400nm)	toluene		lower brominated PBDEs and PBDFs	23 24
BDE209	UV (300—400nm)	toluene	$< 0.25 \text{ h}^{\text{b}}$	lower brominated PBDEs and PBDFs	19
mixture of 13 PBDEs	daylight	toluene			30
BDE3	100W moderate pressure mercury lamp	acetonitrile		diphenylether, phenol, benzene, bromobenzene, bromophenol	29
BDE153	UV (302nm)	acetonitrile		BDE47, 49, 66, 77, 99, 101, 118, PBDFs	25
BDE15	UV (300nm)	acetonitrile	$1.98 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	BDE3, diphenylether	28
BDE15	UV (300nm)	methanol	$3.10 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	BDE3, diphenylether	28
BDE209	UV (Philips TL 20W)	methanol	$65 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE208	UV (Philips TL 20W)	methanol	$30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE207	UV (Philips TL 20W)	methanol	$32 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE206	UV (Philips TL 20W)	methanol	$13 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE203	UV (Philips TL 20W)	methanol	$5.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE183	UV (Philips TL 20W)	methanol	$1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE181	UV (Philips TL 20W)	methanol	$5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE139	UV (Philips TL 20W)	methanol	$0.67 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE47	UV (Philips TL 20W)	methanol	$0.12 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE209	UV (Philips TL 20W)	tetrahydrofuran	$83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE207	UV (Philips TL 20W)	tetrahydrofuran	$46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE181	UV (Philips TL 20W)	tetrahydrofuran	$9.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE47	UV (Philips TL 20W)	tetrahydrofuran	$0.20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		20
BDE47	Xe lamp	tetrahydrofuran		lower brominated PBDEs	27
BDE153	Xe lamp	tetrahydrofuran		lower brominated PBDEs	26
BDE209	Xe lamp	tetrahydrofuran	0.34 min^{-1}	lower brominated PBDEs and PBDFs	27

^a DecaBDE technical product; ^b half-lives

现先脱溴生成 BDE99、101 和 118 三种五溴联苯醚,再脱溴生成 BDE47、49、66 和 77 四种四溴联苯醚,此外还有少量一至五溴取代的 PBDFs 和四溴-2-羟基联苯生成。这表明在该体系中,BDE153 的光解反应机理除了还原脱溴外,还存在着环化作用和重排作用。另有研究表明四氢呋喃中 BDE47 和 BDE153 在氙灯光照下发生光解,顺序脱溴生成低溴代联苯醚^[26, 27]。Rayne 等^[28]发现乙腈和甲醇中 BDE15 在 300nm 紫外光照下都能发生还原脱溴反应,生成 BDE3 和联苯醚,没有检测到醚键断裂生成的产物;但是 Milano 等^[29]关于乙腈中 BDE3 在中压汞灯下光解的研究则表明,除了脱溴生成的主要产物联苯醚之外,也能通过醚键断裂生成少量溴苯和溴代苯酚。

PBDEs 的光解速率取决于光源的紫外波段和辐照光强。Herrmann 等^[30]考察了甲苯中 13 种 PBDEs 混合物在日光下的降解作用,光照 14 天之后,除 BDE209 几乎完全降解,五溴以下的低溴代联苯醚几乎不降解,六至七溴的同类物发生一定程度的降解,剩余浓度为初始的 80%—90%。而据 Eriksson 等^[31]的研究,在紫外光照下,四氢呋喃中 4 种 PBDE 单体和甲醇中 9 种 PBDE 单体都发生光解,其光解速率常数范围为 $0.12 \times 10^{-5} - 83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。

有机溶剂的种类也是影响 PBDEs 光解速率的另一个因素。BDE47、181、207 和 209 在四氢呋喃中的光解速率比甲醇中快^[20],而 BDE15 在甲醇中的光解速率比乙腈中要快^[28],这是因为在供氢能力方面这 3 种溶剂的强弱顺序依次为:四氢呋喃 > 甲醇 > 乙腈。

溴取代数目和溴取代位置对于 PBDEs 的光解速率也有重要影响。根据甲醇中 9 种 PBDE 单体的光解速率^[20],随着溴取代数目的增加,PBDEs 的光解速率也增加。BDE206、207 和 208 同样是九溴联苯醚,但是其在甲醇中的光解速率并不相同,这种差异可以解释为是溴取代位置不同的结果。由于多溴联苯醚同类物众多,溴取代位置复杂,其对光解速率的影响需要进一步深入研究。

2.3 水相中 PBDEs 的光解

PBDEs 在水中的溶解度较低,因此大多数 PBDEs 的光解都集中在有机溶剂中。但在天然水体中,PBDEs 易吸附在水中的有机质上并最终蓄积在沉积物中^[32]。水中 PCBs、PCDD/Fs 等氯代 POPs 物质的光解研究表明,水中的有机质可作为光敏化剂促进 POPs 物质的光解^[33],水体中含有的其它污染

物及无机物对 POPs 物质的光解也有一定的影响^[34, 35]。因此有机溶剂中 PBDEs 的模拟光解研究成果并不能简单外推应用到水相或实际水体中。

Eriksson 等^[20]考察了水中(含 < 1% 乙醇)BDE209 的紫外光解作用,降解数据比较分散,但整体降解趋势比甲醇和四氢呋喃中要慢很多。Rayne 等^[25]比较了 BDE153 在蒸馏水和乙腈中的紫外光解,发现蒸馏水中 BDE153 的光解速率小于乙腈,而且两种溶剂体系中光解产物的构成也不一样,蒸馏水中还原脱溴产物比例较高,没有检测到 PBDFs 和四溴-2-羟基联苯,而在乙腈中这 3 类产物都有检出。这两个研究表明水中 PBDEs 的光解速率和光解机理都与有机溶剂有所不同,但限于溶解度,纯水中 PBDEs 的光解研究较难深入,所以有学者采用有机溶剂/水混合体系来考察 PBDEs 的光解。

乙腈/水(1/1)混合溶液中,BDE15 在 300nm 紫外光照下降解速率比纯有机溶剂(乙腈和甲醇)中明显减慢:光照 30min,BDE15 剩余 73%;而乙腈和甲醇中 BDE15 分别剩余 51%和 41%。这与水的供氢能力较差是一致的,但是这 3 种溶剂体系中 BDE15 的降解产物都是 BDE3 和联苯醚,即其反应机理都是还原脱溴^[28]。Eriksson 等^[20]系统地考察了甲醇/水(80/20)混合溶液中 15 种 PBDEs 单体的光解过程,选择若干单体与其在纯甲醇或四氢呋喃中的光解进行比较,发现纯甲醇和四氢呋喃中同一种 PBDE 单体的光解速率分别比甲醇/水(80/20)中快 1.7 倍和 2—3 倍。他们也认为溶剂的供氢能力是造成不同溶剂中 PBDE 光解速率不同的原因。甲醇/水(80/20)和纯有机溶剂中反应产物构成比较类似,以 BDE209 为例,降解产物主要是低溴代 PBDEs 和 PBDFs,包括 3 种九溴 PBDEs、7 种八溴 PBDEs、8 种七溴 PBDEs、少量的六溴 PBDEs 以及一至五溴 PBDFs。上述研究表明,与有机溶剂相比,有机溶剂/水混合溶液中,PBDE 的光解速率比有机溶剂中要慢,而光解产物则相差不大,以低溴代 PBDEs 和 PBDFs 为主,还原脱溴和环化作用是主要的反应途径。有机溶剂/水混合体系中,PBDEs 的光解速率同样受到溴取代数目和溴取代位置的影响。通常,低溴代联苯醚比高溴代联苯醚降解慢,而溴取代型式如何影响光解速率尚无明确结论。

近年来也有一些研究采用在水中添加某些物质或天然水体来考察 PBDEs 光解。含腐殖质的水中,BDE209 的光解速率比甲醇/水(80/20)体系明显减

慢^[20]。含水表面(石英、二氧化硅颗粒、涂有腐殖酸的二氧化硅颗粒)BDE209的光解研究结果显示腐殖酸和二氧化硅颗粒物的存在会导致BDE209光解速率减小^[36]。这就说明自然环境中PBDEs光化学转化作用主要依赖于环境介质的性质,加强或削弱其直接光解速率的因素主要有:可利用的氢供体的存在、光削弱物质的存在以及吸附到天然颗粒物的作

用。在302nm紫外光照下,海水中BDE153的光解半衰期为4.6min(乙腈中为1.6min)^[25]。其降解速率减慢的原因并不明确,推测原因是水中溶解物质和悬浮物的竞争吸光作用以及BDE153在海水中的吸附分配作用。该研究表明海水中BDE153可发生快速的光解反应,生成更为持久的五溴联苯醚和四溴联苯醚,例如在海洋环境监测中检出的BDE47和99。

表2 水相中PBDEs的光解

Table 2 The photodegradation of PBDEs in water

compound	light source	solvent	rate constant	photoproduct	ref.
BDE153	UV (302nm)	distilled water		lower brominated PBDEs	25
BDE153	UV (302nm)	seawater	0.15min ⁻¹	lower brominated PBDEs	25
BDE3	100W moderate pressure mercury lamp	acetonitrile/water (8/2)		diphenylether, phenol, benzene, bromobenzene, bromophenol	29
BDE15	UV (300nm)	acetonitrile/water (1/1)	1.98 ×10 ⁻² min ⁻¹	BDE3, diphenylether	28
BDE209	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	40 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹	lower brominated PBDEs and PBDFs, brominated methoxylated dibenzofurans	20
BDE208	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	17 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹	lower brominated PBDEs and PBDFs	20
BDE207	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	19 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹	lower brominated PBDEs and PBDFs	20
BDE206	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	8.3 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹	lower brominated PBDEs and PBDFs	20
BDE203	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	3.7 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹	lower brominated PBDEs and PBDFs	20
BDE190	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	3.0 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹	lower brominated PBDEs and PBDFs	20
BDE183	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	0.67 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹	lower brominated PBDEs and PBDFs	20
BDE181	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	3.2 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹		20
BDE155	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	0.41 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹	lower brominated PBDEs and PBDFs	20
BDE154	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	0.33 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹	lower brominated PBDEs and PBDFs	20
BDE139	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	0.40 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹	lower brominated PBDEs and PBDFs	20
BDE138	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	0.62 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹		20
BDE99	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	0.3 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹		20
BDE77	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	0.06 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹		20
BDE47	UV (Philips TL 20W)	methanol/water (80/20)	0.07 ×10 ⁻⁵ s ⁻¹		20
BDE209	UV (Philips TL 20W)	water with humic substances			20
BDE209	solar	hydration with water, hydration with humic acid solution, humic acid-coated sand		lower brominated PBDEs	36

2.4 固相表面PBDEs的光解

目前固相表面PBDEs的光解研究工作较少,仅有两篇论文报道了固相表面BDE209的光解研究(表3)。Soderstrom等^[19]考察了两种光源(太阳光和紫外光)和4种固体表面(二氧化硅凝胶、砂、沉积物、土壤)BDE209的光解过程,说明BDE209的光解半衰期与它所吸附的介质相关,自然介质中的半衰期比人工介质中(二氧化硅凝胶)长,这主要与介质的表面结构和化学性质等相关。然而,不同介质中BDE209的光解结果显示出了相同的脱溴类型。太阳光和紫外光照下,BDE209在6种不同的固体表面

的光解研究^[37]得出了类似的结论,即介质对光解速率有较大影响,而对降解产物构成影响较小。

2.5 其他介质PBDEs的光解

除了有机溶剂、水相和固相表面等体系外,还有一些PBDEs光解研究采用了固相微萃取探针、酯类、气溶胶和塑胶材料等介质。这些介质相对上面提及的简单体系更为复杂,报道较少。

固相微萃取(SPME)是一种无溶剂的分析手段,具有操作简单、检测限低、重现性好的优点,已被应用于萃取水样中的PBDEs^[38]。采用固相微萃取探针作为光解载体,光产物是在探针表面原位产生的,

可直接被分析,简化样品操作和产品损失。将 Photo-SPME 应用于 PBDEs 的光降解研究^[39, 40],发现其光解产物与水溶液中基本类似,以还原脱溴生成低溴代 PBDEs 为主,同时也存在着环化作用形成的 PBDFs。

其他 3 种介质比较接近于天然环境中 PBDEs 的存在介质。Peterman 等^[41]对三油酸甘油酯中 39 种 PBDEs 混合物(一至七溴取代物)的太阳光解过程进行研究,发现 BDE116、166、181 和 190 最易光解,推测是因为这 4 种 PBDEs 都含有一个完全溴化的苯环。采用气溶胶烟雾发生装置^[42]和 Aerosil 380 硅胶生成模拟气溶胶,其上吸附的 BDE153 在紫外光照下会发生降解,其产物与四氢呋喃中的降解产物不同,并不是通常的低溴代 PBDEs 或 PBDFs,而且增加羟基自由基能有效促进 BDE153 的去除^[26]。研究聚苯乙烯和电视机外壳中 BDE209 的太阳光解^[43],发现其产物均以低溴代的 PBDEs 为主,同时也有 PBDFs 生成,尽管生成的 PBDFs 比 PBDEs 要低 1—4 个数量级,但是该结果表明在通常的太阳光照下 BDE209 就会光解生成 PBDFs,在溴代阻燃剂的日常使用和处置过程中进行风险评价时不应该忽视这一现象。

表 3 固相表面 BDE209 的光解

Table 3 The photodegradation of BDE209 on solid-phase matrices

sorbent	light source	half-life	ref.
silica gel	UV	< 0.25 h	19
sand	UV	12 h	19
sediment	UV	40—60 h	19
soil	UV	150—200 h	19
sand	sunlight	37 h	19
sediment	sunlight	80 h	19
montmorillonite	UV	36 d	37
kaolinite	UV	44 d	37
sediment	UV	150 d	37
Al hydroxide	UV	178 d	37
Mn dioxide	UV	1 423 d	37
montmorillonite	sunlight	261 d	37
kaolinite	sunlight	408 d	37
sediment	sunlight	990 d	37

3 结构-性质关系

通过实验测定 PBDEs 的光解速率常数或量子产率需要特殊的仪器、昂贵的标样和大量的时间,而前人研究表明建立持久性有机污染物(POPs)和多环芳烃(PAHs)光降解的定量结构-性质关系(QSPR)模型对于预测其光化学行为有重要作用^[44, 45]。因此,

基于现有的 PBDEs 光解实验数据,建立相关 QSPR 模型也有其重要作用。目前已有研究通过应用偏小二乘法(partial least squares, PLS)建立了甲醇/水(80/20)体系^[46, 47]、甲醇^[46, 47]和正己烷^[48]中 PBDEs 直接光解的 QSPR 模型。模型结果表明, PBDEs 的分子量和总能量对 3 种溶剂体系中 PBDEs 的直接光解速率常数都有重要影响,而分子量和总能量又是由 PBDEs 分子上溴原子的取代数目决定的。所以,溴原子的取代数目是影响这 3 种溶剂体系中 PBDEs 的直接光解速率的重要因素。此外,部分前线分子轨道能和原子电荷参数也影响了 PBDEs 的光解速率常数,这从侧面反映了 PBDEs 分子上溴原子取代位置对其光解速率的影响。甲醇/水(80/20)体系中 PBDEs 的光解量子产率模型则表明其量子产率主要受前线分子轨道能和原子电荷参数的影响。QSPR 模型的建立有利于预测环境中 PBDEs 的光解速率,不过由于参数众多,在实际应用中必须选取合理参数。

4 结语

2004 年后欧盟和美国开始限制生产和使用五溴联苯醚和八溴联苯醚工业品,而十溴联苯醚工业品仍大量使用,因此全球环境中存在的 PBDEs 是长期的污染问题。研究 PBDEs 的光化学降解对于解释 PBDEs 在环境中的迁移、转化和最终归趋有重要意义。目前对 PBDEs 光解的研究具有以下特点:(1)实验室人工光源下,模拟溶剂体系中的光解研究较多,对自然环境中的光解研究较少;(2)对 BDE209 研究较多,对其它 PBDE 同类物关注不够;(3)对顺序还原脱溴过程研究较多,对其它反应历程及机理研究不够。因此,今后应针对更多的 PBDEs,在更接近于自然环境的条件下,更为系统地考察其光解行为,并随着数据的不断丰富适时完善 QSPR 模型,从而为 PBDEs 的风险评价提供更为完整的基础数据。

参 考 文 献

[1] Agency for Toxic Substance and Disease Registry. Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers. Atlanta: U. S. Department of Health and Human Services, 2002. 279—287

[2] De Wit C A. Chemosphere, 2002, 46(5): 583—624

[3] Birnbaum L S, Staskal D F. Environ. Health Persp., 2004, 112: 9—17

[4] Rahman F, Langford K H, Scrimshaw M D, et al. Sci. Total Environ., 2001, 375: 1—17

- [5] Tanabe S. *Mar. Pollut. Bull.*, 2004, 49: 369—370
- [6] Hyötylainen T, Hartonen K. *Trends Anal. Chem.*, 2002, 21(1): 13—29
- [7] Alaee M, Wenning R J. *Chemosphere*, 2002, 46: 579—582
- [8] Anderson O, Blomkist G. *Chemosphere*, 1981, 10: 1051—1060
- [9] Jansson B, Asplund L, Olsson M. *Chemosphere*, 1987, 16: 2343—2349
- [10] Hites R A. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 945—956
- [11] Lacorte S, Guillamon M, Martinez E, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(5): 892—898
- [12] Hassanin A, Breivik K, Meijer S N, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 738—745
- [13] Strandberg B, Dodder N G, Basu I, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 1078—1083
- [14] Hardy M L. *Chemosphere*, 2002, 46: 717—728
- [15] Pettersson A, Karlsson M. *Analysis and Toxicology of Brominated Flame Retardants with Emphasis on PBDEs*. Örebro: Örebro University, 2001. 41—49
- [16] McDonald T A. *Chemosphere*, 2002, 46: 745—755
- [17] Buser H R. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20: 404—408
- [18] Parsons J, Zegers B, Skoczynska E, et al. *Organohal. Comp.*, 2004, 66: 2272—2274
- [19] Soderstrom G, Sellstrom U, de Wit C, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(1): 127—132
- [20] Eriksson J, Green N, Marsh G, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(11): 3119—3125
- [21] Watanabe I, Tatsukawa R B. *Environ. Contam. Tox.*, 1987, 39(6): 953—959
- [22] Bezares-Cruz J, Jafvert C T, Hua I. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(15): 4149—4156
- [23] Olsman H, van Bavel B, Kalbin G, et al. *Organohal. Comp.*, 2002, 58: 41—44
- [24] Hagberg J, Olsman H, van Bavel B, et al. *Environ. Int.*, 2006, 32: 851—857
- [25] Rayne S, Wan P, Ikonomou M. *Environ. Int.*, 2006, 32: 575—585
- [26] Zetzsch C, Palm W U, Kruger H U. *Organohal. Comp.*, 2004, 66: 2281—2287
- [27] Palm W, Raimo K, Wiebke S, et al. *Organohal. Comp.*, 2004, 66: 4104—4109
- [28] Rayne S, Ikonomou M G, Whale M M. *Water Res.*, 2003, 37(3): 551—560
- [29] Milano J C, Yassir-Hussan S, Vernet J L. *Chemosphere*, 1992, 25(3): 353—360
- [30] Hermann T, Schilling B, Paepke O. *Organohal. Comp.*, 2003, 63: 361—364
- [31] Eriksson J. *Polybrominated Diphenyl Ethers and Tetrabromobisphenol A: Chemical Synthesis, X-Ray Crystallography and Photochemical Degradation*. Stockholm: Stockholm University, 2004
- [32] 刘汉霞 (Liu H X), 张庆华 (Zhang Q H), 江桂斌 (Jiang G B) 等. *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2005, 17(3): 554—562
- [33] Zepp R G, Baughman G L, Schlotzhauer P F. *Chemosphere*, 1981, 10: 109—117
- [34] 牛军峰 (Niu J F), 余刚 (Yu G), 刘希涛 (Liu X T). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2005, 17(5): 938—948
- [35] Zepp R G, Hoigne J, Bader H. *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21: 443—450
- [36] Hua I, Kang N, Jafvert C T, et al. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2003, 22(4): 798—804
- [37] Ahn M Y, Filley T R, Jafvert C T, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40(1): 215—220
- [38] Polo M, Gomez-Noya G, Quintana J B, et al. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 1054—1062
- [39] Sanchez-Prado L, Gonzalez-Barreiro C, Lores M, et al. *Chemosphere*, 2005, 60: 922—928
- [40] Sanchez-Prado L, Lores M, Llompart M, et al. *J. Chromatogr. A*, 2005, 1071: 85—92
- [41] Peterman P H, Orazio C E, Feltz K P. *Organohal. Comp.*, 2003, 63: 357—360
- [42] Palm W U, Elend M, Kruger H U, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 3389—3396
- [43] Kajiwaru N, Noma Y, Takigami H. *Organohal. Comp.*, 2007, 69: 924—927
- [44] Chen J W, Quan X, Peijnenburg W J G M, et al. *Chemosphere*, 2001, 43: 235—241
- [45] Chen J W, Peijnenburg W J G M, Quan X, et al. *Sci. Total Environ.*, 2000, 246: 11—20
- [46] Chen J W, Wang D G, Wang S L, et al. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2007, 66: 348—352
- [47] Niu J F, Shen Z Y, Yang Z F, et al. *Chemosphere*, 2006, 64: 658—665
- [48] Fang L, Yu G, Huang J, et al. *Organohal. Comp.*, 2007, 69: 465—468