

六溴环十二烷在不同用途土壤中的污染特征

张艳伟, 阮悦斐, 赵立杰, 干志伟, 孙红文*

(南开大学环境科学与工程学院, 教育部环境污染过程与基准重点实验室, 天津 300071)

摘要:六溴环十二烷(HBCDs)是一种被广泛用于建筑业、纺织业和电子产业的溴代阻燃剂。为了比较六溴环十二烷在土壤中的污染特征,采用高效液相色谱-电喷雾串联质谱联用技术同时测定天津污灌区农田土壤与电子产品拆解区土壤 HBCDs 的异构体和对映体,对其总浓度、异构体组成和对映体选择性进行了分析。电子产品拆解区土壤中 HBCDs 的浓度范围为 1.57~3.76 ng·g⁻¹ 干重,污灌区农田土壤中的浓度范围是 9.33~44.6 ng·g⁻¹ 干重,大沽排污河污灌导致农田土壤中 HBCDs 的浓度明显高于电子产品拆解区土壤。电子产品拆解区土壤中 HBCDs 异构体组成与工业品中的 HBCDs 呈现出明显的差异, α -HBCD 的比例明显升高,发生了异构体转化;而污灌区农田土壤中 HBCDs 与工业品中异构体组成类似。HBCDs 各异构体的对映体选择性没有明显的规律,而对于 β -HBCD,污灌区农田土壤对(+)-HBCD 具有选择性,电子产品拆解区则呈现出相反的现象。

关键词:六溴环十二烷;异构体;对映体;农田土壤;电子废物土壤

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)01-0063-06 doi:10.11654/jaes.2013.01.010

Distribution of Hexabromocyclododecanes in Soils for Different Uses: Concentration, Diastereomeric and Enantiomeric Profiles

ZHANG Yan-wei, RUAN Yue-fei, ZHAO Li-jie, GAN Zhi-wei, SUN Hong-wen*

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, MOE Key Laboratory on Pollution Processes and Environmental Criteria, Tianjin 300071, China)

Abstract: Hexabromocyclododecanes (HBCDs), one of additive brominated flame retardants, are extensively applied in building, textiles and electronics. The distribution and fate of HBCDs in the environment has drawn much attention. In the present study, soils in farmland in a sewage irrigation area and from an electronic product recycling district in Tianjin were sampled. The samples were extracted with 1:1 hexane-acetone in a Soxhlet device for 24 h and cleaned up with concentrated sulfuric acid and silica column. The extracts were analyzed with LC-MS/MS, and HBCD concentration, diastereomer and enantiomer profiles were further analyzed. The concentration of HBCDs in soils from electronic product recycling district ranged between from 1.57 ng·g⁻¹ to 3.76 ng·g⁻¹ dw; and 9.33 ng·g⁻¹ to 44.6 ng·g⁻¹ dw in farmland from agricultural district. The concentration of HBCDs in sewage sludge from the two districts exhibited the same trend. The unexpected higher HBCD concentration in farmland as compared with those from electronic product recycling district could be due to the sewage irrigation from Dagu Drainage Canal. On other aspect, this suggested that HBCDs were not widely used in electric products in China. Diastereomer-specific selectivity occurred in soil from electronic product recycling district with higher α -HBCD ratio as compared to those in technical products with higher γ -HBCD ratio, indicating the transformation between HBCD diastereomers; while this phenomenon was not observed in soils from agricultural district. There was no uniform tendency of enantiomeric selectivity in soils, indicating that the enantiomeric selectivity is determined by multiple processes controlled by variable factors. As for β -HBCD, agricultural soils exhibited enantiomeric selectivity of (+)-HBCD and vice versa in soils from electronic product recycling district.

Keywords: HBCDs; diastereomers; enantiomers; agricultural soils; electronic waste soils

收稿日期: 2012-06-26

基金项目: 国家自然科学基金(41073087)

作者简介: 张艳伟(1985—),男,河北廊坊人,博士研究生,主要从事环境污染化学。E-mail: zhangyanwei14@163.com

* 通信作者: 孙红文 E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

六溴环十二烷(Hexabromocyclododecane, HBCDs)是目前国际上应用于建筑业、纺织业和电子产业的一类溴代阻燃剂^[1-2]。2006年,六溴环十二烷的世界市场需求量约为20 000 t^[3],主要的溴代阻燃剂——多溴联苯醚多种产品陆续被各国禁止使用,2009年5月五溴联苯醚与八溴联苯醚还被列入《斯德哥尔摩公约》全球控制持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)的名单中,而将HBCDs列为多溴联苯醚的一种替代品。因此,近几年东南亚地区六溴环十二烷的使用量不断增加^[4],我国估测生产能力约为7500 t·a⁻¹。HBCDs具有富集性、毒性和一定的持久性,进入环境后带来很大的危害^[5-7]。所以,2008年6月ECHA(欧洲化学品管理局)将HBCDs列为高关注度物质;2010年9月HBCDs被列入REACH名单中,并规定于2015年在欧洲彻底禁止使用;2010年10月斯德哥尔摩公约得出结论:HBCDs符合POPs的标准,并建议全球禁止使用^[8]。

任何一个与其镜像不能完全重合的几何构型或者点群都可以说具有手性^[9]。由于非平面的环状结构,HBCDs有16种异构体,其中有6对对映体外消旋,4个内消旋^[9],产品中含有的HBCDs通常由3种非对映异构体(α 、 β 、 γ -HBCD)组成,比例分别为10%~13%,1%~12%,75%~89%^[10-12]。 α 、 β 、 γ -HBCDs在生物介质和非生物介质中会发生异构体的非对映体选择性^[13-14],造成异构体比例发生改变。这3个异构体都具有手性对映体,仅有的研究表明它们在空气、水和土壤中发生较弱对映选择性,在生物体以及生物体的不同器官、食物链中的不同营养级之间都会发生较强的对映选择性^[15-16]。不同异构体和对映体具有不同的性质和毒性^[17],例如:对Hep G2细胞毒性的顺序为 γ -HBCD> β -HBCD> α -HBCD,手性对映体对Hep G2细胞毒性的顺序为(+)-HBCD>(-)-HBCD^[3]。因此,研究HBCD的非对映体组成和对映体选择性是非常必要的,此研究已成为相关研究领域的前沿热点。

土壤是憎水性有机污染物的汇,土壤中污染物的浓度受土壤所处区域污染水平的影响。有机污染不但影响土壤生态系统健康,还可通过作物富集,将危害传递给人类,影响人体健康。本文对天津污灌区农田土壤与电子产品拆解区土壤的HBCD进行了对比研究。

1 材料与方法

1.1 标准样品

HBCDs标样购买于美国Cambridge Isotope实验

室,同位素标记内标d₁₈-HBCDs购买于加拿大Wellington实验室。索式提取使用的丙酮和正己烷是分析纯;实验过程中用的甲醇、乙腈、丙酮都是色谱纯;水是超纯水。

1.2 仪器设备

Agilent高效液相色谱仪(1200)与三重四极杆质谱仪(6410B)(HPLC-MS/MS;Agilent,美国);对映体手性分析采用全甲基化的 β -环糊精手性柱(200 mm×4 mm,5 μ m;MN公司,德国);净化采用硅胶固相萃取柱(500 mg,3 mL;CNW公司,德国)。

1.3 样品采集

2011年5月在天津地区采集了土壤和底泥样品。为了观察不同蔬菜微生物对HBCDs异构体组成与对映体选择性的影响,在大沽排污河沿岸选取了种植不同植物(玉米、油菜、油麦菜、空心菜、菜花、芹菜和白菜)的土壤,并采集了大沽排污河底泥样品3个和陈台子排污河沿岸的土壤。同一月份在天津子牙镇电子产品拆解区周边采集了5个土壤样品及附近河道的3个底泥样品,采集每个土壤样品时都需要在一定面积(100 m²)内选取5个样品混匀后作为一个采样点的样品。样品采集后均放置在洁净聚丙烯材质(PP)的密封袋中,迅速带回实验室。所有样品冻干后,粉碎过筛于-20℃保存。

1.4 样品前处理

前处理方法参照李亚宁等的研究^[18],并进行了相应的优化。称取5 g冷冻干燥后的样品,加入5 ng d₁₈-HBCDs,混匀后放置24 h老化。然后用125 mL正己烷:丙酮(1:1;V/V)混合溶剂,进行索式提取24 h,旋蒸掉大部分溶剂后,加入50 mL正己烷,再次旋蒸到大约5 mL,转移到40 mL的棕色样品瓶中。加入15 mL浓硫酸摇匀去除脂肪,离心后取出上清液;再加入5 mL正己烷对残留在浓硫酸相中的目标物回收,并重复一次。最后将3次溶剂混合,旋蒸。将旋蒸后的溶剂转移到硅胶净化小柱中(500 mg,3 mL),然后用12 mL的正己烷洗杂,最后用6 mL丙酮洗脱(含HBCDs),将洗脱液用平缓的氮气吹至近干,溶解在0.5 mL的甲醇中待测。

1.5 仪器分析

根据Dodder等的研究^[19],并进行了一定程度的优化,获得最优响应值的条件为:电喷雾离子源;负离子模式;干燥气温度280℃;气体流速10 mL·min⁻¹;雾化器压力241 kPa;毛细管电压-3000 V;标样640.8 [M-H]⁻→78.9(Br)⁻(定量),80.9(Br)⁻(定性);内标m/z

657.8[M-H]⁻→78.9(Br)⁻(定量),m/z 657.8 [M-H]⁻→80.9(Br)⁻(定性);裂解电压为 80 V;碰撞电压为 10 V;多反应监测(MRM)模式。流动相为 8:2(V/V)的乙腈:10 mmol·L⁻¹ 醋酸铵水溶液,流速为 0.4 mL·min⁻¹。

1.6 质量控制

采用本文的方法,HBCDs 每个对映体单体回收率均高于 83.3%,每个样品都做两个平行,相对标准偏差(RSD)均小于 11%。在测定时,每间隔 10 个样品都测定一个方法空白和一个加标空白。空白中偶尔会有痕量的 HBCDs 检出,但是都低于检出限。采用同位素内标稀释外标法定量。定量曲线采用 10 个浓度,范围在 0.1~500 ng·g⁻¹(R²≥0.998)。按照权威方法,定义 3 倍信噪比作为检出限,10 倍信噪比作为定量限。定量限均高于 15 pg·g⁻¹。采用本文的分离方法,对映体能够完全分离,通过出峰顺序来确定对映体种类^[20]。Gao 等发现标样中 α,β,γ-的 EFs 的值通过内标校正后误差降低^[21],本文通过此方法得到 α,β,γ-的 EFs 分别是:0.505±0.039、0.496±0.021、0.495±0.037。标样中与 0.5 产生微弱差异的原因可能是流动相组成、柱分离、基质效应和离子化效率等^[10,16]。样品中 EFs 与标样中的 EFs 产生统计学显著性差异时(P≤0.05),被认为具有对映体选择性。

2 结果与分析

2.1 HBCDs 总浓度分析与其他地区的对比

图 1 显示了大沽排污河底泥与沿岸土壤、陈台子排污河沿岸土壤以及子牙镇河道底泥与子牙镇电子产品拆解区土壤中 HBCDs 总浓度的统计学对比。如图 1 所示,HBCDs 在子牙镇电子产品拆解区土壤中的浓度为 1.57~3.76 ng·g⁻¹,远低于大沽排污河灌溉区农田土壤(9.33~44.6 ng·g⁻¹);同时,大沽排污河底泥

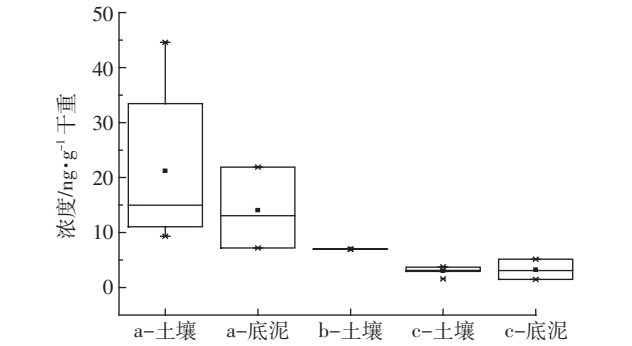


图 1 大沽排污河(a)、陈台子排污河(b)和子牙镇电子产品拆解区(c)的土壤与底泥中 HBCDs 总浓度的箱式图统计学对比
Figure 1 Boxchart comparison of HBCD concentrations in soils and sediments from Dagu Drainage Canal (a), Chentaizi Drainage Canal (b) and District of Electronic Products Disposal in Ziya Town(c)

中的浓度为 7.21~21.9 ng·g⁻¹,远高于子牙镇河道底泥中的浓度(1.49~5.17 ng·g⁻¹)。

表 1 显示了天津、上海、广东与印尼土壤以及大沽排污河与子牙镇河道底泥中 HBCDs 的总浓度范围。如表 1 所示,大沽排污河沿岸土壤中 HBCDs 的浓度要高于上海崇明岛与广东贵屿以及印度尼西亚的水平,子牙镇电子产品拆解区土壤中 HBCDs 与广东贵屿电子废物区土壤中的 HBCDs 相当,但都同时远低于广东清远电子废物区。

2.2 异构体组成分析

图 2 显示了大沽排污河沿岸以及子牙镇的土壤及底泥中 HBCDs 异构体组成。如图所示,大沽排污河沿岸土壤中 HBCDs 异构体组成与工业品中的存在较小差异;然而子牙镇的 HBCDs 异构体组成与工业品中 HBCDs 异构体组成产生明显差异,仅有一个底泥样品与之接近。可见大沽排污河沿岸土壤中 HBCDs 异构体间发生转化较小,然而除去底泥 2,子牙镇土

表 1 土壤和底泥中的 HBCDs 分布
Table 1 Distribution of HBCDs in soils and sediments

采样点	地点描述	样品数	浓度/ng·g ⁻¹ 干重	来源
子牙镇(天津)	电子产品拆解区土壤	n=5	1.57、2.95、3.11、3.71、3.76	本研究
子牙镇(天津)	电子产品拆解区河道底泥	n=3	1.49、3.09、5.17	本研究
青凝侯(天津)	大沽排污河灌溉区土壤	n=7	9.33、11.1、13.4、14.9、21.6、33.4、44.6	本研究
青凝侯(天津)	大沽排污河底泥	n=3	7.21、13.1、21.9	本研究
陈台子(天津)	陈台子排污河沿岸土壤	n=1	6.98	本研究
崇明岛(上海)	农业土壤	n=9	ND~21.0	文献[10]
贵屿(广东)	电子废物区土壤	n=4	0.38~4.09	文献[7]
清远(广东)	电子废物区土壤	n=4	29.7~284	文献[7]
印度尼西亚	工农业区土壤	n=7	ND~1.70	文献[11]

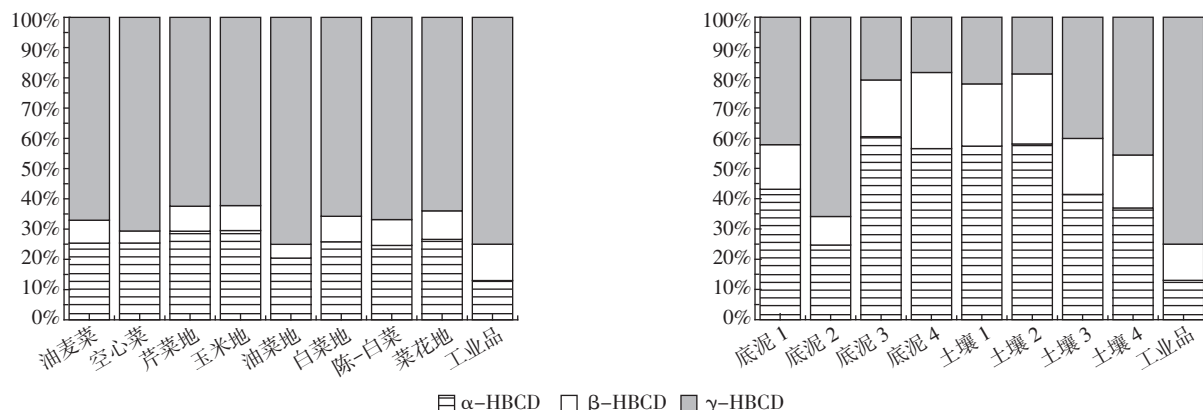


图 2 大沽排污河沿岸土壤(左),子牙镇土壤及底泥(右)和工业品中 HBCDs 异构体组成

Figure 2 Contribution of HBCD diastereomers in soils and sediments from Dagu Drainage Canal(left) and Ziya Town(right), and in technical products

壤和底泥中 α -HBCD 的比例明显高于工业品中的 α -HBCD,说明发生了明显的异构体转化现象。

2.3 对映体选择性分析

图 3 描述了大沽排污河与子牙镇土壤和底泥中 HBCDs 的对映体比例。如图所示,大沽排污河土壤中 α -HBCD 的 EFs 值在油麦菜、空心菜和白菜地中均小于标样的 EFs ($P < 0.05$),玉米地土壤大于标样的 EFs ($P < 0.05$),其他样品都与标样的 EFs 无明显差异 ($P > 0.05$); β -HBCD 的 EFs 除空心菜地土壤低于标样的 EFs ($P < 0.05$),其他样品中 EFs 均高于样品中的 EFs ($P < 0.05$); γ -HBCD 的 EFs,白-白菜、油麦菜和菜花地大于标样的 EFs ($P < 0.05$),芹菜地小于标样的 EFs ($P < 0.05$),其他样品都与标样的 EFs 无明显差异 ($P > 0.05$)。子牙镇土壤中 α -HBCD 的 EFs 值,底泥 1、土壤 1 和土壤 2 样品与标样的 EFs 无明显差异 ($P > 0.05$),其他样品都高于标样的 EFs ($P < 0.05$); β -HBCD 的 EFs 除了底泥 2 与标样的 EFs 无明显差异 ($P > 0.05$),其他样品都低于标样的 EFs ($P < 0.05$); γ -HBCD 的 EFs 土壤 1 和土壤 3 要高于标样的 EFs ($P < 0.05$),底泥 2 低于标样的 EFs ($P < 0.05$),其他样品都与标样的 EFs 无明显差异 ($P > 0.05$)。

3 讨论

如图 1 所示,大沽排污河作为天津的主要排污河受到 HBCDs 的污染,长年的污水灌溉,导致沿岸农田土壤的污染。2009 年初大沽排污河进行了一次疏浚,导致大沽排污河底泥中 HBCDs 的浓度高于沿岸土壤中的浓度。HBCDs 的 $\lg K_{ow}$ 高于 5^[22],在有机质中具有很强的富集能力,可能导致大沽排污河底泥与沿岸土

壤中含有较高的 HBCDs。与之对比,陈台子排污河沿岸土壤中却含有较低浓度的 HBCDs,这可能由于陈台子排污河为外环内排污河道之一,接受的水体有限,并于 2008 年 9 月纳入排污河治理工程的一期计划(工期 6 个月),得到相应的治理^[23]。HBCDs 的水溶解度($3.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)非常低,污水基质效应强,导致了水相中 HBCDs 未检出。

由表 1 可见,大沽排污河对沿岸土壤中 HBCDs 的分布具有一定程度的影响。不同电子拆解区处理的产品种类不同,造成了 HBCDs 污染的差异。广东清远电子垃圾场是后期建立的“洋垃圾场”,可能发生含有 HBCDs 的海外电子垃圾的输入。子牙镇和广东贵屿是 20 世纪 90 年代成立的处理早期未采用 HBCDs 阻燃剂的电子垃圾^[7]。

如图 2 所示,子牙镇土壤和底泥中的 HBCD 发生了明显的异构体转化现象,导致 α -HBCD 比例增多。可能是由于长期存在于土壤和底泥中,光照、温度以及微生物的长期作用导致了这种现象^[24-25]。从总浓度分析可以得出子牙镇土壤中 HBCDs 并不是来自当地的电子垃圾,可能是由于大气迁移至此,为微生物长期作用提供了条件。

根据 EFs 与选择性的关系和图 3 显示的规律,可明显看出 β -HBCD 在大沽排污河污灌区农田土壤中都呈现出对(+)-HBCD 对映体选择性,而子牙镇的土壤中正好相反。而 α 、 γ -HBCD 在两个地区的对映体选择性没有呈现出明显的规律。这可能是由于多种因素综合影响造成的,如微生物、植物等^[21,26-27]。基因与蛋白酶都已被报道具有对映体选择性^[28-29],这可能影响着土壤微生物群落结构与对映体选择性的关系,微

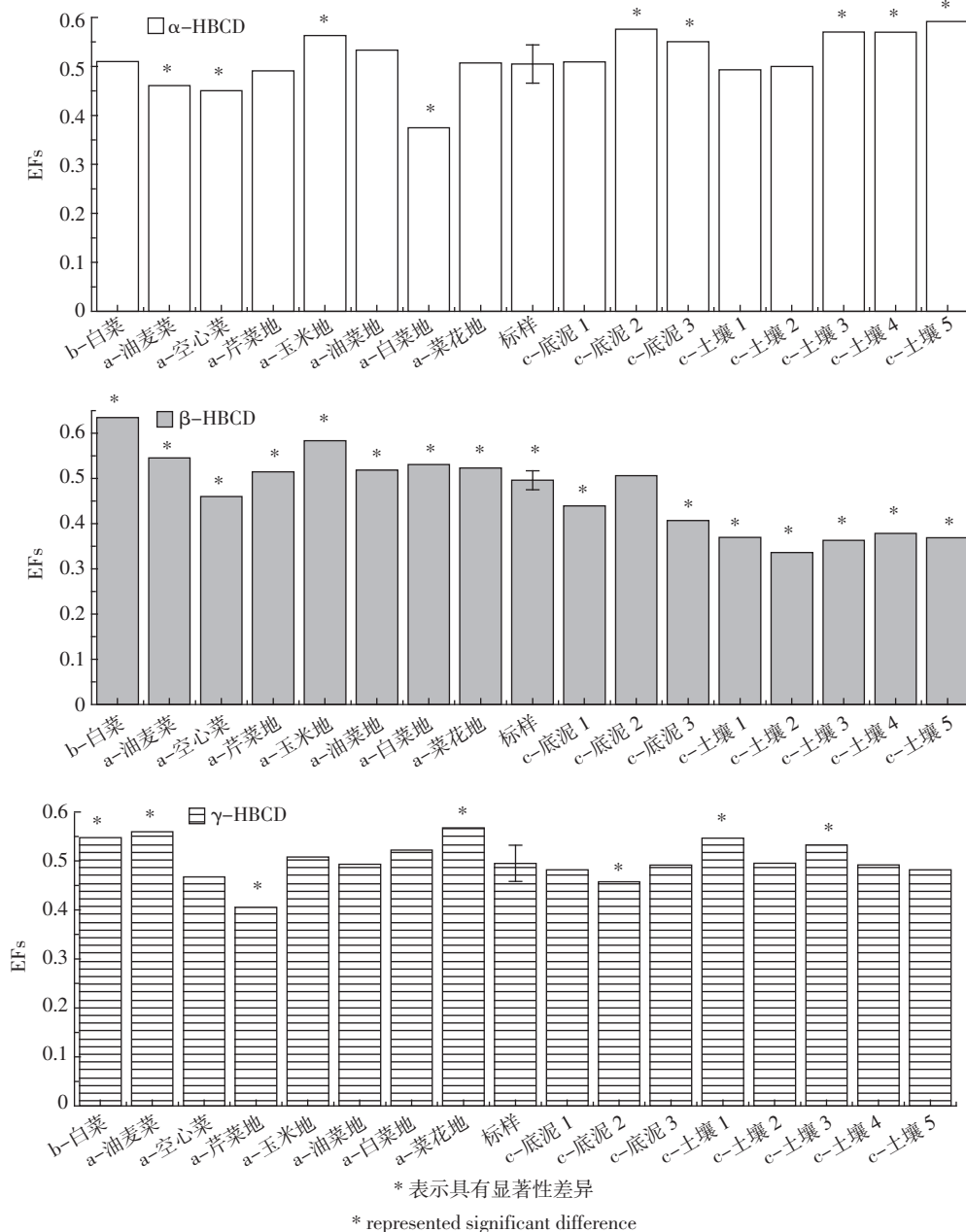


图3 大沽排污河(a)沿岸土壤、陈台子排污河(b)、子牙镇(c)土壤及底泥和标样中 HBCDs 对映体比例

Figure 3 Enantiomer fractions(EFs) of HBCD enantiomers in soils and sediments from Dagū Drainage Canal(a), Chentaizi Drainage Canal(b) and Ziya Town(c), and in standards

生物群落与对映体的关系有待进一步的系统研究。

4 结论

天津大沽排污河污灌区农田土壤受到一定程度的 HBCDs 污染, 其 HBCDs 异构体没有发生转化, 说明具有新的污染源; 而子牙镇电子拆解区发生了异构体间的转化, 导致 α-HBCD 比例增多。在污灌区农田 β-HBCD 呈现出(+)-HBCD 的对映体选择性, 而在子牙镇则相反。

参考文献:

- [1] Remberger M, John S, Palm A, et al. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(1):9-21.
- [2] Minh N H, Isobe T, Ueno D, et al. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(2):409-17.
- [3] Zhang X, Yang F, Xu C, et al. Cytotoxicity evaluation of three pairs of

- hexabromocyclododecane (HBCD) enantiomers on Hep G2 cell[J]. *Toxicology in Vitro*, 2008, 22(6):1520–1527.
- [4] Wu J, Zhang Y, Luo X, et al. A review of polybrominated diphenyl ethers and alternative brominated flame retardants in wildlife from China: Levels, trends, and bioaccumulation characteristics[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(2):183–194.
- [5] Davis J W, Gonsior S, Marty G, et al. The transformation of hexabromocyclododecane in aerobic and anaerobic soils and aquatic sediments[J]. *Water Research*, 2005, 39(6):1075–1084.
- [6] Morris S, Bersuder P, Allchin C, et al. Determination of the brominated flame retardant, hexabromocyclododecane, in sediments and biota by liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25(4):343–349.
- [7] Fery Y, Buschauer I, Salzig C, et al. Technical pentabromodiphenyl ether and hexabromocyclododecane as activators of the pregnane-X-receptor (PXR)[J]. *Toxicology*, 2009, 264(1–2):45–51.
- [8] Research center for toxic compound in environment. <http://www.rece-tox.muni.cz/index-en.php>, 2010.
- [9] Heeb N V, Schweizer W B, Mattrel P, et al. Regio- and stereoselective isomerization of hexabromocyclododecanes (HBCDs): Kinetics and mechanism of beta-HBCD racemization[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(8):1547–1556.
- [10] Janak K, Covaci A, Voorspoels S, et al. Hexabromocyclododecane in marine species from the Western Scheldt Estuary: Diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7):1987–1994.
- [11] Heeb N V, Schweizer W B, Kohler M, et al. Structure elucidation of hexabromocyclododecanes—a class of compounds with a complex stereochemistry[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(1):65–73.
- [12] Heeb N V, Schweizer W B, Mattrel P, et al. Solid-state conformations and absolute configurations of (+) and (–) alpha-, beta-, and gamma-hexabromocyclododecanes (HBCDs)[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(5):940–950.
- [13] Law K, Palace V, Halldorson T, et al. Dietary accumulation of hexabromocyclododecane diastereoisomers in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) I: Bioaccumulation parameters and evidence of bioisomerization[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25:1757–1761.
- [14] Szabo D T, Diliberto J J, Hakk H, et al. Toxicokinetics of the flame retardant hexabromocyclododecane gamma: Effect of dose, timing, route, repeated exposure, and metabolism[J]. *Toxicological Sciences*, 2010, 117(2):282–293.
- [15] Koppen R, Becker R, Esslinger S, et al. Enantiomer-specific analysis of hexabromocyclododecane in fish from Etnesfjorden (Norway) [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(10):1241–1245.
- [16] Tomy G T, Pleskach K, Oswald T, et al. Enantioselective bioaccumulation of hexabromocyclododecane and congener-specific accumulation of brominated diphenyl ethers in an eastern Canadian Arctic marine food web[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(10):3634–3639.
- [17] Tomy G T, Palace V, Marvin C, et al. Biotransformation of HBCD in biological systems can confound temporal-trend studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 45(2):364–365.
- [18] Li Y, Zhou Q, Wang Y, et al. Fate of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane brominated flame retardants in soil and uptake by plants[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(2):204–209.
- [19] Dodder N G, Peck A M, Kucklick J R, et al. Analysis of hexabromocyclododecane diastereoisomers and enantiomers by liquid chromatography/tandem mass spectrometry: Chromatographic selectivity and ionization matrix effects[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1135(1):36–42.
- [20] Peck A M, Pugh R S, Moors A, et al. Hexabromocyclododecane in white-sided dolphins: Temporal trend and stereoisomer distribution in tissues[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(7):2650–2655.
- [21] Gao S, Wang J, Yu Z, et al. Hexabromocyclododecanes in surface soils from E-waste recycling areas and industrial areas in South China: Concentrations, diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles, and inventory[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6):2093–2099.
- [22] Davis J W, Gonsior S J, Markham D A, et al. Biodegradation and product identification of [^{14}C] hexabromocyclododecane in wastewater sludge and freshwater aquatic sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17):5395–5401.
- [23] 天津市政务第十四次政务常务会议. <http://www.tjwq.gov.cn/system/2008/09/18/010084487.shtml>, 2008.
- The fourteen government executive meeting of Tianjin City. <http://www.tjwq.gov.cn/system/2008/09/18/010084487.shtml>, 2008.
- [24] Gerecke A C, Giger W, Hartmann P C, et al. Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(2):311–317.
- [25] Zhao Y Y, Zhang X H, Sojinu O S. Thermodynamics and photochemical properties of alpha, beta, and gamma-hexabromocyclododecanes: A theoretical study[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(2):150–156.
- [26] Esslinger S, Becker R, Maul R, et al. Hexabromocyclododecane enantiomers: Microsomal degradation and patterns of hydroxylated metabolites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9):3938–3944.
- [27] Wu J P, Guan Y T, Zhang Y, et al. Trophodynamics of hexabromocyclododecanes and several other non-PBDE brominated flame retardants in a freshwater food web[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(14):5490–5495.
- [28] Malde A K, Mark A E. Binding and enantiomeric selectivity of threonyl-tRNA synthetase[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2009, 131(11):3848–3849.
- [29] Kumar C V, Buranaprapuk A, Sze H C, et al. Chiral protein scissors: High enantiomeric selectivity for binding and its effect on protein photocleavage efficiency and specificity[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, 99(9):5810–5815.