

田芹, 佟玲, 宋淑玲, 等. 手性污染物六溴环十二烷在食物链传递中的选择性及生物放大作用研究进展[J]. 岩矿测试, 2016, 35(6): 569-578.

TIAN Qin, TONG Ling, SONG Shu-ling, et al. Research Progress on the Selectivity and Biomagnification of Chiral Hexabromocyclododecanes Pollutants in Food Chain Transfer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(6): 569-578. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.06.002】

手性污染物六溴环十二烷在食物链传递中的选择性及生物放大作用研究进展

田 芹¹, 佟 玲¹, 宋淑玲¹, 战 楠¹, 潘 萌¹, 邱 静²
(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081)

摘要: 六溴环十二烷(HBCDs)是一种全球生产的添加型溴化阻燃剂,被广泛应用于隔热建筑材料阻燃剂、室内装潢、纺织品和电子产品中,不仅对生态环境造成污染,而且还会通过食物链的传递危害人类健康。研究生态系统中 HBCDs 异构体及对映体的环境行为与生物放大作用是进行环境风险评估和有效控制污染的生态学基础。基于此,本文从 HBCDs 的基本特性出发,阐述了 HBCDs 异构体及对映体在食物链中的选择性生物富集放大及转化行为,分析了发生选择性富集及转化的影响因素,这些因素包括生物体的生活环境、饮食习惯、所处食物链中营养级水平以及 HBCDs 选择性吸收、代谢和异构化等。已有的研究报道显示 HBCDs 异构体及对映体在生态系统中的富集、转化及生物放大行为不是单一的过程,是生物体和环境多因素综合的结果。今后应对 HBCDs 异构体及对映体在各种食物链(如淡水食物链和陆生食物链)中的选择性环境行为以及在食物链传递中发生选择性的主控因素等方面进行深入系统的研究,为全面评价其生态风险提供科学依据。

关键词: 六溴环十二烷; 食物链; 对映体选择性; 生物放大作用

中图分类号: O625.21 **文献标识码:** A

添加型阻燃剂六溴环十二烷(HBCDs)是除了多溴联苯醚(PBDEs)、四溴双酚 A(TBBPA)之外的全球第三大溴代阻燃剂,在大气、沉积物、土壤、鱼、鸟、母乳以及北极地区都被检出^[1-9]。近年来,环境介质中 HBCDs 异构体及对映体的研究多为针对水生生物、鸟类等个体的分散研究,主要关注 HBCDs 对个体生命指标的影响以及对局部组织造成的危害,而对生态系统食物链的研究,主要有以下三个方面:①HBCDs 在海洋、淡水湖泊生态系统食物链中的选择性富集及营养级放大因子研究;②HBCDs 在陆生生物鸟类、陆地猛禽食物链中的选择性环境行为及生物放大作用研究;③HBCDs 在水生食物链中发生选择性富集及营养级迁移原因探索。

HBCDs 的广泛使用,危害着生态环境和人类健康。已有研究表明 HBCDs 为肝酶诱导剂、发育神经毒剂、内分泌干扰物等,能引起甲状腺功能减退^[10-11];而且 HBCDs 能够通过母亲传递到婴儿身上^[12],在胎肝、胎盘中都有发现^[13]。生态系统是生物与环境构成的统一整体,HBCDs 污染必然对生态系统中的生物构成伤害,并有可能通过食物链传递,进而影响更高级的生物从而威胁人类健康。明确 HBCDs 在食物链生物体内中吸收、累积、转化与传递

收稿日期: 2016-08-25; 修回日期: 2016-10-11; 接受日期: 2016-11-16
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21307018, 41171370, 41473008); 中国地质调查局地质调查项目(DD20160095-5); 中国地质科学院基本科研业务费项目(CSJ201601)
作者简介: 田芹,博士,副研究员,主要从事有机污染物分析技术及应用研究。E-mail: tqname81@163.com。

过程及影响因素,对于认识 HBCDs 的迁移行为,评价其在生态系统污染的风险具有重要意义。目前关于 HBCDs 在食物链传递中的环境行为及生物放大作用的研究将会持续成为国内外学者关注的热点。为此,本文综述了当前研究进展,探讨了 HBCDs 在食物链中的研究趋势。

1 HBCDs 及其异构体基本特性

HBCDs 由 1,5,9-环十二烷三烯(1,5,9-CDTs)异构体经溴化反应制得,理论上可以形成 16 种立体异构体,其中包括 6 对对映异构体及 4 个非对映异构体。但目前只从环境中检测出 8 种异构体,包括三对对映异构体($\pm$)- α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD,以及 2 个非对映异构体 δ -HBCD 和 ε -HBCD。其中, γ -HBCD 是工业品的主要组成成分,占 HBCDs 总量的 75%~89%,其次是 α -HBCD(占 10%~13%) 和 β -HBCD(占 1%~12%)。当温度高于 160℃ 时,HBCDs 将发生热重排反应,得到由三种异构体组成的特殊混合物(78% 的 α -HBCD,13% 的 β -HBCD 和 9% 的 γ -HBCD)^[14],如图 1 所示;当温度超过 240℃ 时,HBCDs 会发生脱溴降解。

商品化的 HBCDs 主要由三种异构体组成,由于异构体空间结构上的差异性,导致三种异构体的物理化学性质(如极性、偶极矩、水溶性)有一定程度的差异。HBCDs 的热稳定性较差,分解温度低。21℃ 时 HBCDs 的蒸气压为 6.27×10^{-5} Pa,这表明其挥发性非常低,在水的表面具有轻微挥发性;辛醇-水分配系数 $\log K_{ow}$ 为 5.625(25℃),存在着在生物体内累积的潜力;土壤有机碳分配系数(K_{oc})为 1.25×10^5 ;水中 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 的溶解度分别为 48.8 $\mu\text{g/L}$ 、14.7 $\mu\text{g/L}$ 、2.08 $\mu\text{g/L}$,这一性质差异可能导致它们不同的生物摄取率、新陈代谢率以及毒性效应,进而影响它们的环境行为^[15]。研究表明,HBCDs 对玉米早期生长毒性顺序是 α -HBCD > β -HBCD > γ -HBCD^[16],而在斑马鱼中的发育毒性和 HepG2 的细胞毒性顺序则均为 γ -HBCD > β -HBCD > α -HBCD^[17-18]。

由于 HBCDs 的立体化学结构十分复杂, α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 具有各自的物理化学性质,导致它们在生物体内的转化和代谢途径不同,生物累积和生物放大特征明显差异。

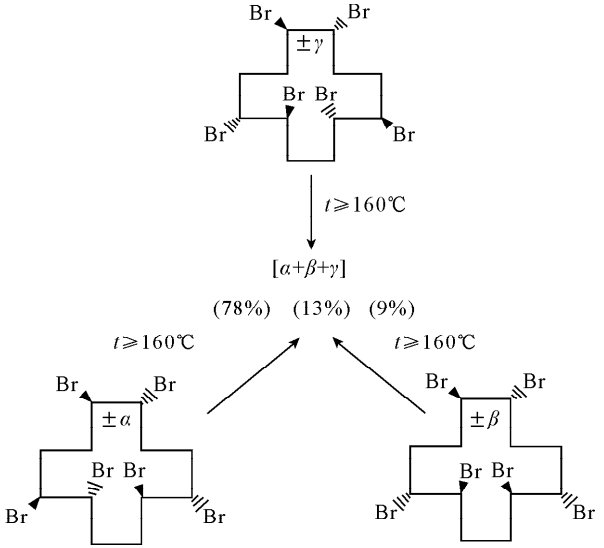


图 1 HBCDs 异构体在气相色谱仪进样口高温时的分解示意图^[14]
Fig. 1 Racemic decomposition of HBCD diastereoisomers in the gas chromatographer injectors^[14]

α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 又都是手性化合物,以外消旋体形式使用于环境中,各对映体之间在环境和生物体内也表现出不同的对映体选择性行为及毒性效应。 $(+)$ - α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 比相应的 $(-)$ - α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 对斑马鱼 HepG2 细胞毒性更大^[18]。

2 HBCDs 异构体在食物链传递中的选择性生物放大作用研究

食物链中营养级的关系可用生物放大效应来表示,所谓的生物放大是指某些不能在自然界中降解或难降解的化学物质,在环境中通过食物链的延长和营养级的增加在生物体内逐级富集,浓度越来越大的现象。污染物在食物链中的生物放大行为通常用生物放大系数(BMF)和营养级放大因子(TMF)等参数来评估。通过计算 BMF 和 TMF 值,可以研究污染物在食物链上的传递特征,定量评估污染物在生物体内和沿食物链的生物放大效应。

2.1 异构体的选择性生物放大差异及原因分析

HBCDs 三种异构体在食物链中的生物放大效应存在明显差异。Covaci 等^[19]总结了 HBCDs 在不同环境介质中的浓度水平、生物放大潜能等,通过数据分析发现,在污染点源附近环境介质(空气、沉积物和鱼)中的 HBCDs 浓度水平较高,在较高级的营

养级动物如海洋哺乳动物和鸟类中发现 HBCDs 浓度较高,说明 HBCDs 在食物链中存在生物放大的潜能。另一个重要发现是, γ -HBCD 是工业品中的主要成分,而 α -HBCD是生物样品中的主要成分,并且按水生无脊椎动物、海洋鱼类、淡水鱼类、鸟类和海洋哺乳类动物的次序, α -HBCD 的比例依次增加, γ -HBCD 的比例依次降低。这一结果显示了 HBCDs 异构体在环境中存在异构体选择性的生物转化、代谢行为。Tomy 等^[20]通过对加拿大东部北极海洋中食物链的调查发现,在沉积物-浮游动物(河蚌、虾等)-哺乳动物(白鲸、独角鲸等)食物链中发现,随着营养级的增加, α -HBCD 浓度增大,而 γ -HBCD 浓度降低,说明 α -HBCD 存在生物累积和生物放大作用。Wu 等^[21]对我国南方电子垃圾回收地淡水食物链的研究发现,随着食物链营养级升高, α -HBCD 比例升高, γ -HBCD 比例降低。 α -HBCD 在水中占 80.2%~83%,在工业品中只占 10%~13%,主要是由于这三种异构体中 α -HBCD 在水中的溶解度最大,导致 α -HBCD 在水中分配平衡时比例最大, α -HBCD 在悬浮颗粒物中的水平(33.7%~55.1%)比工业品和沉积物中的水平(31.6%~42.6%)显著增高,这种不同主要是由于在电子垃圾处理时热异构体化或沉积物中发生生物降解造成的。

HBCDs 三种异构体在生态系统环境中分布比例见图 2。 Σ HBCDs 和 α -HBCD 随营养级增加,生物放大行为不是一个简单的过程,是多因素综合的结果,在水生食物链的高营养级捕食者中, α -HBCD 是其主要成分,这种现象主要是由于 α -HBCD 比 γ -HBCD 有相对高的水溶性,在食物链传递中优先被吸收,导致 α -HBCD 通过水相到生物中被优先富集,还有一些其他原因,包括 β -HBCD 和 γ -HBCD 被食物链高端生物体快速代谢以及异构体转化等;另一方面,一些食物链低端生物,栖息在水体底部,与悬浮颗粒物和沉积物直接接触或摄取,导致 γ -HBCD 比例含量较高。类似的,随着食物链营养级的升高, α -HBCD 比例升高, γ -HBCD 比例降低,这一特征在荷兰西部 Scheld 河口底栖和浮游生物食物链^[22]、北海河口水生食物链^[23]以及天津湖泊和海洋食物链^[24]中都被发现。

2.2 异构体的生物放大系数差异及原因分析

生物放大系数(BMF)常常用来定量评估生物

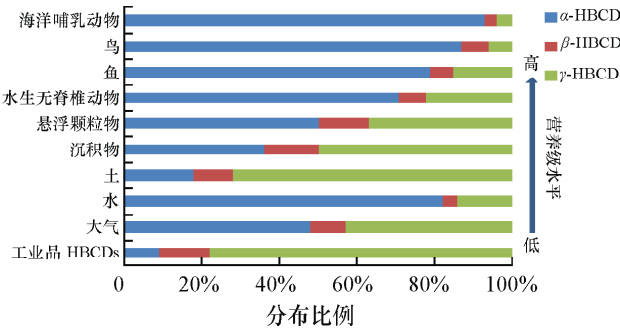


图 2 HBCDs 三种异构体在食物链和不同环境介质中的分布比例^[19,21]

Fig. 2 Diastereomer profiles of HBCDs, given as percentage of total HBCDs, averaged for samples of air, water, soil, sediment, suspended particles, invertebrates, fish and mammals^[19,21]

放大效应的程度。BMF,即某一捕食者体内的浓度和一个特定的被捕食者体内浓度的比值。国内外学者发现了 HBCDs 异构体在食物链中具有不同的生物放大效应,在此基础上进一步评价了 BMF 值的大小。Law 等^[25]对加拿大 Winnipeg 湖食物链中 HBCDs 研究发现, α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 在金目鱼/蚌中的生物放大系数(BMF)分别为 8.2、1.0 和 0.3,但在淡水鳕鱼/蚌中的 BMF 值分别为 1.9、5.0 和 2.9;Tomy 等^[26]在安大略湖食物链的研究中发现 α -HBCD 和 γ -HBCD 在虹鳟鱼/灰西鲱、虹鳟鱼/胡瓜鱼、虹鳟鱼/杜父鱼、杜父鱼/无脊椎动物 *Diporeia*、杜父鱼/糠虾、胡瓜鱼/糠虾、胡瓜鱼/无脊椎动物 *Diporeia*、灰西鲱/浮游生物中的 BMF 值分别为 4.8 和 7.5、1.0 和 1.5、1.1 和 0.8、3.5 和 2.5、9.7 和 9.9、10.8 和 5.5、4.0 和 1.4 以及 0.4 和 0.2;在老鼠-鸮捕食关系中, α -HBCD 的 BMF 值为 16,显示出鸮对 α -HBCD 具有明显的生物放大效应。然而在麻雀-红隼捕食关系中, α -HBCD 的 BMF 值为 0.07,表明红隼对 HBCDs 的生物稀释,这与大部分水生食物链的生物放大行为不一致^[27]。甚至某些同物种捕食关系的 BMF 值也呈现很大的差异。例如,Sørmo 等^[28]报道了 HBCDs 在环斑海豹、北极鳕中的 BMF 值约为 11;然而 Tomy 等^[29]报道同样捕食生物体的 BMF 值仅为 0.1。有趣的是,在加拿大东部北极海洋食物链^[20]北极鳕鱼中 α -HBCD 占主要成分,然而在其西部北极海洋食物链^[29]北极鳕鱼中 γ -HBCD 却是其主要成分,初步分析其原因认为是生态地理环境的不同所造成的,

需要进一步研究。

由此可见,生物样品中的 HBCDs 在食物链传递的过程中,在不同营养级的生物体内 HBCDs 三种异构体的生物放大系数产生很大的差异,主要是因为 HBCDs 三种异构体由于其结构和水溶性不同,具有异构体选择性、物种差异性以及生物在食物链营养级水平及外部生存环境有关,是一个非常复杂的环境和生物过程。

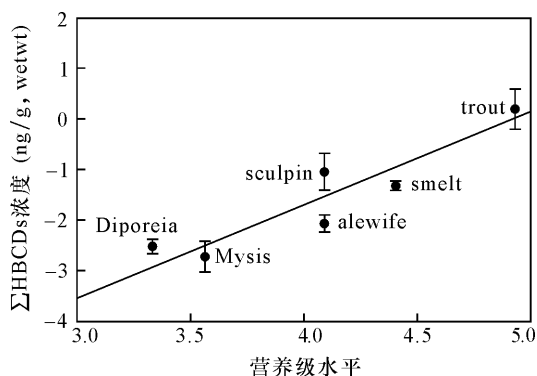
2.3 异构体的营养级放大因子研究

营养级放大因子(TMF)是目前另一个常用来评价污染物在食物链中生物放大行为的参数^[30]。TMF,即污染物在食物链中营养级单位增加浓度的比值,由浓度-营养级曲线的斜率得出^[26]。营养级水平(TL)与 α -HBCD 浓度对数呈正相关,说明具有营养级放大作用,在食物链中已有报道。如加拿大东部北极海洋食物链^[20]中 α -HBCD 对营养级水平显示很强正相关,TMF 值为 2。挪威西部海洋食物链^[31]报道了 α -HBCD 具有显著生物放大效应,TMF 值为 2.6^[31]。加拿大安大略湖中 Σ HBCDs 的 TMF 值是 6.3^[26],是 Winnipeg 湖中 α -HBCD(TMF 值 1.4)、 β -HBCD(TMF 值 1.3)和 γ -HBCD(TMF 值 2.2)的 3~4 倍^[25]。类似的,在中国南方淡水食物链中 α -HBCD 的 TMF 值(2.2)也被报道^[21]。

图 3 是安大略湖中 Σ HBCDs 浓度对数与食物链营养级关系图。在意大利 Maggiore 湖中浮游动物-鱼的研究中发现^[32], Σ HBCDs 的 BMF 值与 TMF 值呈正相关,具有生物放大作用。对于 γ -HBCD 与营养级的关系在水生食物链中没有规律性,在加拿大 Winnipeg 湖食物链中 γ -HBCD 浓度对数与营养级水平明显呈正相关^[25],而在加拿大东部北极海洋食物链中具有明显负相关^[20],在挪威西部近海食物链^[31]和中国南方淡水食物链^[21]中没有明显相关性。 γ -HBCD 与营养级水平的这种复杂关系主要由于食物链中生物累积的复杂性以及高营养级生物对 γ -HBCD 易于代谢造成的^[33-34]。食物链结构、捕食者饮食多样性、呼吸及生理代谢等多因素导致这些 HBCDs 的 TMF 值的不同。迄今为止,对于 HBCDs 在所报道的水生食物链中具有不同的 TMF 值还没有给出明确的解释。

2.4 异构体的选择性富集差异模拟实验研究

在食物链不同营养级中 HBCDs 三种异构体比例发生了很大的变化,生物体对三种异构体的体外



Diporeia—海底无脊椎动物;Mysis—虾糠;sculpin—杜父鱼;alewife—灰西鲱;smelt—胡瓜鱼;trout—虹鳟鱼。

图 3 安大略湖中 Σ HBCDs 浓度与食物链营养级关系图^[26]

Fig. 3 Mean ($\pm$ standard error) concentrations (ng/g, wet wt) of Σ HBCDs (α -HBCD + γ -HBCD) and trophic level relationship for the Lake Ontario foodweb^[26]

途径(生物放大系数 BMF、生物-底泥累积因子 BSAF、生物富集因子 BAF)和体内途径(吸收、分配、代谢、转化和排泄)都有可能构成异构体比例发生变化的原因。

为了进一步解释这种现象产生的机理,寻找体外途径和体内途径的主导过程,国内外学者进行了一些研究,但大都局限于摄食暴露,还很少有实验去验证哪一个过程起到更重要的作用。Du 等^[35]报道了斑马鱼对 α -HBCD 的 BMF 值要高于 β -HBCD 和 γ -HBCD,而 β -HBCD 和 γ -HBCD 的 BMF 值受染毒浓度的影响;并且发现 γ -HBCD 能够转化为 α -HBCD,与 Li 等^[36]对蚯蚓体内的研究结果相一致。Luo 等^[37]报道了虎皮鱼-肉食性地图鱼食物链中 HBCDs 异构体比例在摄食工业品 HBCDs 过程中也呈现出明显的变化,用工业品 HBCDs 喂食虎皮鱼 5 天后, γ -HBCD 是其体内的主要成分;用虎皮鱼喂食地图鱼 16 天后再净化 20 天,研究发现,在暴露末期 γ -HBCD 是地图鱼体内的主要成分,占 63.3%,然后依次是 α -HBCD(30.3%)、 β -HBCD(6.4%),而在净化末期 α -HBCD 是地图鱼中的主要成分,占 62.6%, γ -HBCD 则下降到 30.0%,通过分析发现 γ -HBCD 转化为 α -HBCD 是造成这一现象的主要原因。在土壤-植物的暴露模拟体系中发现,在萝卜和卷心菜的根中主要以 γ -HBCD 为主,茎叶中则主要以 α -HBCD 为主^[38]。水培玉米,单异构体暴露实验发现 HBCDs 三种异构体在玉米根中的浓度规律为: β -HBCD > α -HBCD >

γ -HBCD,而在茎中的浓度顺序为: β -HBCD > γ -HBCD > α -HBCD,没有发现异构体间转化现象^[16]。由此可见,HBCDs各异构体在自然界食物链不同营养级传递中环境行为存在很大差异,而其主导过程因素需要进一步研究。

3 HBCDs对映体在食物链传递中的选择性生物放大作用研究

环境中常见的三种异构体 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD都是手性分子,在工业品中以外消旋形式存在(对映体分数EF=0.5)。随着现代分析技术的发展,利用Nucleodex β -PM手性液相色谱柱可以实现手性 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD对映体的分离和检测^[39]。研究手性污染物在对映体水平上的环境行为,必须明确单个对映体的环境行为,由于一般的物理化学转化过程不涉及对映异构体选择性,因此通常以EF值作为指示生物降解和代谢活动的重要指标。

3.1 对映体选择性的物种差异性研究

工业品中HBCDs三种异构体的对映体之间除旋光性不一样之外,具有相同的物理化学性质,但经过食物链的传递,在不同营养级生物的作用下,表现出不同的毒性及富集、代谢行为。通过室内暴露模拟和野外调查显示HBCDs对映体选择性呈现明显的物种差异性。Du等^[35]通过暴露实验考察了HBCDs在斑马鱼体内的累积和净化规律,结果显示在不同的取样时间 α -HBCD和 γ -HBCD的EF值均与最初的暴露有显著的差异,表明了(+)- α -HBCD和(+)- γ -HBCD对映体发生选择性富集。Luo等^[37]在虎皮鱼-肉食性地图鱼食物链暴露工业品HBCDs的实验中发现,虎皮鱼中选择性富集(+)- α -HBCD和(-)- β -HBCD,而 γ -HBCD没有明显选择性,地图鱼中选择性累积(+)- α -HBCD、(-)- β -HBCD和(+)- γ -HBCD。Wu等^[21]考察了淡水食物网中各种营养级动物体内的HBCDs累积情况,通过检测HBCDs各对映体含量,发现(+)- α -HBCD在鲢鱼和鲫的体内优先富集,(-)- β -HBCD在虾、鲢鱼和鲫组织中选择性累积,而在水蛇体内(+)- γ -HBCD则为主要的组成成分。He等^[40]报道了中国南方电子拆解厂地区水生鸟中(+)- α -HBCDs被富集,而陆生鸟中(-)- α -HBCDs被富集。

HBCDs对映体在蚯蚓的不同品种间也存在着差异。如Li等^[36]研究发现赤子爱胜蚓选择性富集(-)- α -HBCD、(-)- β -HBCD和(-)- γ -HBCD,而威廉环毛蚓选择富集(+)- α -HBCD和(+)- β -HBCD, γ -HBCD对映体无明显选择性。对于 γ -HBCD,除了垃圾厂食用螺富集(-)- γ -HBCD之外^[21],几乎所有生物都表现为选择性富集(+)- γ -HBCD,而对于 α -HBCD和 β -HBCD,有报道显示富集(+)-对映体,有报道显示富集(-)-对映体,说明生物体中HBCDs对映体的选择性富集具有物种特异性,是一个复杂的自身生理和外界环境的综合过程,如需氧和厌氧微生物的作用、生物体内发生对映体选择性吸收或代谢以及生存环境差异等,需要进一步研究影响HBCDs对映体选择性累积及放大过程的因素。

3.2 对映体选择性的食物源差异性研究

HBCDs手性特征与生物所处食物链环境及食源暴露也有重要关联。雀形目鸟类^[41]对三种HBCD异构体都显示出非外消旋特征,相对富集(-)- α -HBCD、(-)- β -HBCD、(+)- γ -HBCD,鸟类肌肉组织中选择性富集(+)- γ -HBCD,这种选择性富集并不完全意味着生物体内发生了选择性吸收或代谢过程,在肌肉和胃溶物中HBCDs的EF值相似,表明雀形鸟中食物摄入可能是HBCDs异构体非外消旋体分布的主要原因。He等^[40]对广东省清远地区鸟类样品的分析也发现了这一现象,在中国池鹭与其主要食物鱼中的 α -HBCD的EF值基本一致,说明中国池鹭的组织对HBCDs对映体的选择性富集可能是由食物继承而来的。Yu等^[27]研究发现普通红隼体内 α -HBCD的EF值为0.25,可以说其选择性富集(-)- α -HBCD,但与其主要猎物麻雀体内的EF值(0.12)相比明显增加,说明红隼应表现为选择性富集(+)- α -HBCD,或者说红隼对(-)- α -HBCD代谢能力高于(+)- α -HBCD,与只看EF值得出的结论相反。因此,非外消旋体的发现不能简单地归因于生物体内对映体选择性吸收、代谢或排泄,而与其食物源也有着重要关系。然而,自然环境中没有哪种捕食者的食物仅仅是一种生物,杂食物种更能代表HBCDs的营养级迁移,这些在后续的研究中都要考虑在内。

3.3 对映体选择性的生态系统环境差异性研究

由于生态系统的复杂性、食物链传递中的营养迁移以及物种特异性,对自然界食物链中生物体内 HBCDs 对映体选择性的解释要谨慎,即使在食物链生物体内未发现对映体选择性也应引起注意。Janák 等^[42]发现鸠鸟体内 α -HBCD 的 EF 值为 0.53,接近于外消旋体,说明没有对映体选择性,但与其食物鲱鱼体内 α -HBCD 的 EF 值(0.24)相比,明显升高,因此鸠鸟应表现为选择性富集 (+)- α -HBCD,说明高营养级的生物对具有对映体选择性的低营养级生物摄食过程中,有可能将其对映体选择性中和消失。张艳伟^[9]在盐泽螺旋藻-罗非鱼食物链研究中发现,盐泽螺旋藻中 α -HBCD 呈现出明显的右旋选择性, β -HBCD 呈现出轻微的右旋选择性,而 γ -HBCD 却没有明显的对映体选择性。在罗非鱼中,与盐泽螺旋藻的 EF 值对比, α -HBCD 和 β -HBCD 的 EF 值明显降低,表现出左旋对映体选择性, γ -HBCD 的 EF 值明显升高,表现出右旋对映体选择性,而与标准品相比却无明显对映体选择性。这也说明了随着营养级的升高,EF 值不只是有升高的趋势,也会形成降低的趋势。Luo 等^[37]在虎皮鱼-地图鱼食物链研究发现,随着营养级升高, α -HBCD 和 γ -HBCD 的 EF 值增加,而 β -HBCD 的 EF 值降低。这也说明了 HBCDs 对映体选择性在食物链不同营养级中也不一定是选择性富集,但是在食物链传递中也不排除发生选择性的可能。

3.4 对映体选择性的生物体模拟实验研究

食物链传递中生物体所处的环境以及体内选择性吸收、代谢、排泄和异构化过程都可能引起对映体选择性的积累,或者这些因素综合的结果,是一个比较复杂的环境生物过程,然而哪一个因素更为主要,目前还没有实验去证实,但国内外学者进行了积极的探讨。Esslinger 等^[43]利用 HBCDs 单异构体进行老鼠肝脏微粒体体外代谢实验,发现 (+)- α -HBCD 的降解速率比 (-)- α -HBCD 快, (-)- γ -HBCD 的降解速率是 (+)- γ -HBCD 的 3 倍,而对于 β -HBCD,两个对映体降解速率相同。Du 等^[35]通过暴露实验考察了 HBCDs 在斑马鱼体内的累积和净化规律,结果显示在不同的取样时间 α -HBCD 和 γ -HBCD 的 EF 值均与最初的暴露差

异显著, (+)- α -HBCD 和 (+)- γ -HBCD 对映体选择性富集。在净化过程中, (+)- α -HBCD 代谢速度却比 (-)- α -HBCD 快; (+)- γ -HBCD 代谢速度在低浓度时比 (-)- γ -HBCD 慢,而在高浓度时快于 (-)- γ -HBCD;而对于 β -HBCD,整个过程基本上显示为外消旋混合物。Zhang 等^[44]在镜鲤暴露于 HBCD 单异构体实验中发现,在富集净化前期, α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 三种异构体的 EF 值随着时间增加而增大,然而在实验后期, β -HBCD、 γ -HBCD 的对映体选择性有所下降,这是由于这两种异构体均转化成 α -HBCD,而异构化形成的 α -HBCD 具有明显较高的 EF 值。同时 β -HBCD 开始发生异构化的时间与其 EF 值发生轻微下降的时间一致,而且 γ -HBCD 异构化形成的 α -HBCD 的 EF 值都低于 α -HBCD 实验组中的 EF 值,这些结果表明异构化过程存在着对映体选择性。

由此可见,模拟实验只是特定实验条件下的结果,而 HBCDs 对映体在食物链传递中的选择性不仅仅是单一的过程,在未来的研究中须考虑到生态环境的复杂性,将野外调查与室内微宇宙模拟实验结合起来,给出更全面的解释。

3.5 对映体选择性营养级放大因子研究

对映体在食物链传递中的迁移放大行为也有报道,并计算了相应的 TMF 值。Tomy 等^[20]在加拿大东部北极海洋食物链的环境调查中发现,随着生物营养等级的增加, (-)- α -HBCD 的浓度相对于营养级水平呈显著正相关, TMF 值为 2.2, α -HBCD 的 EF 值随着营养级的增加而减少,说明在整个食物链传递过程中伴随着 (-)- α -HBCD 的选择性富集过程;在中国南方淡水食物链中^[21],观察到 (+)- α -HBCD、(-)- α -HBCD、($\pm$)- α -HBCD 和 Σ HBCDs 的生物放大行为,其 TMF 值分别为 2.22、2.18、2.19 和 1.82。更多的关于对映体在食物链传递中的生物放大效应还需深入探索。

4 研究展望

食物链中存在着非常复杂的异构体和对映体选择性环境行为。目前而言,国内外已经开展了一些关于 HBCDs 异构体及其对映体在生态系统食物链不同营养级中的选择性富集、代谢等环境行为的研究,但开展的研究工作还相差很多,尚没有形成对生

态系统完整食物链的针对性研究。由于 HBCDs 是一种持久性溴系阻燃剂,它的生产和使用被禁止后仍然在环境中被检出,目前,HBCDs 在建筑上的生产和使用可能延续到 2024 年^[8],对生态环境的危害持久,同时 HBCDs 异构体及其对映体在生态系统中影响因素复杂,对整个食物链开展系统性的研究,对于准确评估 HBCDs 的环境风险及人类健康的影响具有非常重要的意义。综合已有的研究成果,今后食物链中的研究应重视以下几个问题。

(1) 目前对 HBCDs 在食物链中的研究大多集中在极地地区海洋食物链,在淡水和陆生食物链中的研究很少,特别是关于 HBCDs 在各种食物链中的行为特征(如生物放大因子、生物放大模型等)研究很少。应加强一些典型污染区域、各种类型食物链(淡水食物链和陆生食物链)中 HBCDs 生物放大作用研究,全面评价 HBCDs 的生态风险。

(2) 从研究结果来看,影响 HBCDs 异构体及对映体在食物链中选择性累积与放大的因素很多,也较复杂,但其主导因素至今尚未定论。因此,在以后的研究中应考虑到生态系统和自身生物过程的复杂性,如食物链长度、生物体饮食多样性等,与室内微宇宙模拟实验结合起来,给出更全面的解释。

(3) HBCDs 对映体在食物链传递中的迁移放大行为研究较少。HBCDs 的三对对映体,其毒性和环境行为都存在很大差异,研究食物链营养级水平与 HBCDs 对映体之间的关系更能准确地反映其生物放大效应。因此,应加强 HBCDs 在对映体水平上在食物链传递过程中的生物放大作用研究。

5 参考文献

[1] Son M H, Kim J K, Shin E S, et al. Diastereoisomer- and Species-specific Distribution of Hexabromocyclododecane (HBCD) in Fish and Marine Invertebrates[J]. Journal of Hazard Materials, 2015, 300: 114 – 120.

[2] Law R J, Covaci A, Harrad S, et al. Levels and Trends of PBDEs and HBCDs in the Global Environment: Status at the End of 2012[J]. Environment International, 2014, 65 (2): 147 – 158.

[3] Vorkamp K, Bossi R, Rig  t F F, et al. Novel Brominated Flame Retardants and Dechlorane Plus in Greenland Air and Biota [J]. Environmental Pollution, 2015, 196: 284 – 291.

[4] Zeng Y H, Luo X J, Zheng X, et al. Species-specific Bioaccumulation of Halogenated Organic Pollutants and

Their Metabolites in Fish Serum from an E-waste Site, South China [J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 2014, 67(3): 348 – 357.

[5] 罗孝俊, 吴江平, 陈社军, 等. 多溴联苯醚、六溴环十二烷和得克隆的生物差异性富集及其机理研究进展[J]. 中国科学(化学), 2013, 43: 291 – 304.

Luo X J, Wu J P, Chen S J, et al. Species-specific Bioaccumulation of Polybrominated Diphenyl Ethers, Hexabromocyclododecane and Dechlorane Plus in Biota: A Review[J]. Scientia Sinica Chimica, 2013, 43(3): 291 – 304.

[6] Abbasi N A, Malik R N, Frantz A, et al. A Review on Current Knowledge and Future Prospects of Organohalogen Contaminants (OHCs) in Asian Birds [J]. Science of the Total Environment, 2016, 542 (Part A): 411 – 426.

[7] Yu G, Bu Q, Cao Z, et al. Brominated Flame Retardants (BFRs): A Review on Environmental Contamination in China[J]. Chemosphere, 2016, 150: 479 – 490.

[8] Koch C, Schmidt-K  tters T, Rupp R, et al. Review of Hexabromo-cyclododecane (HBCD) with a Focus on Legislation and Recent Publications Concerning Toxicokinetics and Dynamics [J]. Environmental Pollution, 2015, 199: 26 – 34.

[9] 张艳伟. 六溴环十二烷异构体及其对映体的环境分布与生物富集[D]. 天津: 南开大学, 2014.

Zhang Y W. Environmental Distribution and Bioaccumulation of Hexabromocyclododecane Diastereomers and Enantiomers [D]. Tianjin: Nankai University, 2014.

[10] Hendriks H S, Westerink R H S. Neurotoxicity and Risk Assessment of Brominated and Alternative Flame Retardants[J]. Neurotoxicology and Teratology, 2015, 52 (Part B): 248 – 269.

[11] Millera I, Serchib T, Cambier S, et al. Hexabromocyclododecane (HBCD) Induced Changes in the Liver Proteome of Eu- and Hypothyroid Female Rats [J]. Toxicology Letters, 2016, 245: 40 – 51.

[12] Kim U J, Oh J E. Tetrabromobisphenol A and Hexabromocyclododecane Flame Retardants in Infant-Mother Paired Serum Samples, and Their Relationships with Thyroid Hormones and Environmental Factors[J]. Environmental Pollution, 2014, 184(1): 193 – 200.

[13] Rawn D F K, Gaertner D W, Weber D, et al. Hexabromocyclododecane Concentrations in Canadian Human Fetal Liver and Placental Tissues [J]. Science of the Total Environment, 2014, 468 – 469C: 622 – 629.

[14] Barontini F, Cozzani V, Petarca L. Thermal Stability and Decomposition Products of Hexabromocyclododecane

- [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 40(15): 3270–3280.
- [15] Hunziker R W, Gonsior S, McGerger J A, et al. Fate and Effect of Hexabromocyclododecane in the Environment [J]. Organohalogen Compounds, 2004, 66: 2300–2305.
- [16] Wu T, Wang S, Huang H, et al. Diastereomer-specific Uptake, Translocation, and Toxicity of Hexabromocyclododecane Diastereoisomers to Maize [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2012, 60(34): 8528–8534.
- [17] Du M, Zhang D, Yan C, et al. Developmental Toxicity Evaluation of Three Hexabromocyclododecane Diastereoisomers on Zebrafish Embryos [J]. Aquatic Toxicology, 2012, 112–113(2): 1–10.
- [18] Zhang X, Yang F, Xu C, et al. Cytotoxicity Evaluation of Three Pairs of Hexabromocyclododecane (HBCD) Enantiomers on HepG2 Cell [J]. Toxicology in Vitro: An International Journal Published in Association with Bivra, 2008, 22(6): 1520–1527.
- [19] Covaci A, Gerecke A C, Law R J, et al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A Review [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(12): 3679–3688.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Brandsma S H, Leonards P E G, Leslie H A, et al. Tracing Organophosphorus and Brominated Flame Retardants and Plasticizers in an Estuarine Food Web [J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 22–31.
- [23] Morris S, Allchin C R, Zegers B N, et al. Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(21): 5497–5504.
- [24] Zhang Y, Sun H, Liu F, et al. Hexabromocyclododecanes in Limnic and Marine Organisms and Terrestrial Plants from Tianjin, China: Diastereomer- and Enantiomer-specific Profiles, Biomagnification, and Human Exposure [J]. Chemosphere, 2013, 93(8): 1561–1568.
- [25] Law K, Halldorson T, Danell R, et al. Bioaccumulation and Trophic Transfer of Some Brominated Flame Retardants in a Lake Winnipeg (Canada) Food Web [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2006, 25(8): 2177–2186.
- [26] Tomy G T, Budakowsti W, Halldorson T, et al. Biomagnification of α - and γ -Hexabromocyclododecane Isomers in a Lake Ontario Food Web [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(8): 2298–2303.
- [27] Yu L, Luo X, Zheng X, et al. Occurrence and Biomagnification of Organohalogen Pollutants in Two Terrestrial Predatory Food Chains [J]. Chemosphere, 2013, 93: 506–511.
- [28] Sørmo E G, Salmer M P, Jenssen B M, et al. Biomagnification of Polybrominated Diphenyl Ether and Hexabromocyclododecane Flame Retardants in the Polar Bear Food Chain in Svalbard, Norway [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2006, 25: 2502–2511.
- [29] Tomy G T, Pleskach K, Ferguson S H, et al. Trophodynamics of Some PFCs and BFRs in a Western Canadian Arctic Marine Food Web [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(11): 4076–4081.
- [30] Conder J M, Gobas F A P C, Borg K, et al. Use of Trophic Magnification Factors and Related Measures to Characterize Bioaccumulation Potential of Chemicals [J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2012, 8(1): 85–97.
- [31] Haukas M, Hylland K, Nygard T, et al. Diastereomer-specific Bioaccumulation of Hexabromocyclododecane (HBCD) in a Coastal Food Web, Western Norway [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(23): 5910–5916.
- [32] Poma G, Volta P, Roscioli C, et al. Concentrations and Trophic Interactions of Novel Brominated Flame Retardants, HBCD, and PBDEs in Zooplankton and Fish from Lake Maggiore (Northern Italy) [J]. Science of the Total Environment, 2014, 481: 401–408.
- [33] Zegers B N, Mets A, van Bommel R, et al. Levels of Hexabromocyclododecane in Harbor Porpoises and Common Dolphins from Western European Seas, with Evidence for Stereoisomer-specific Biotransformation by Cytochrome P450 [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(7): 2095–2100.
- [34] Law K, Palace V P, Halldorson T H J, et al. Dietary Accumulation of Hexabromocyclododecane Diastereoisomers in Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). I: Bioaccumulation Parameters and Evidence of

- Bioisomerization [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2006, 25(7): 1757 – 1761.
- [35] Du M, Lin L, Yan C, et al. Diastereoisomer- and Enantiomer-specific Accumulation, Depuration, and Bioisomerization of Hexabromocyclododecanes in Zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(20): 11040 – 11046.
- [36] Li B, Yao T, Sun H, et al. Diastereomer- and Enantiomer-specific Accumulation, Depuration, Bioisomerization, and Metabolism of Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Two Ecologically Different Species of Earthworms [J]. Science of the Total Environment, 2016, 542(Part A): 427 – 434.
- [37] Luo X J, Ruan W, Zeng Y H, et al. Trophic Dynamics of Hexabromocyclododecane Diastereomers and Enantiomers in Fish in a Laboratory Feeding Study [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2013, 32(11): 2565 – 2570.
- [38] 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.
- [39] 焦杏春, 路国慧, 王晓春, 等. 环境中溴系阻燃剂六溴环十二烷的水平及分析进展 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 210 – 217.
- Jiao X C, Lu G H, Wang X C, et al. The Levels and Analytical Developments of Brominated Flame Retardant Hexabromocyclodocanes from Various Environmental Media [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 210 – 217.
- [40] He M, Luo X, Yu L, et al. Tetrabromobisphenol-A and Hexabromocyclododecane in Birds from an E-waste Region in South China: Influence of Diet on Diastereoisomer- and Enantiomer-specific Distribution and Trophodynamics [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(15): 5748 – 5754.
- [41] Sun Y, Luo X, Mo L, et al. Hexabromocyclododecane in Terrestrial Passerine Birds from E-waste, Urban and Rural Locations in the Pearl River Delta, South China: Levels, Biomagnification, Diastereoisomer- and Enantiomer-specific Accumulation [J]. Environmental Pollution, 2012, 171(4): 191 – 198.
- [42] Janák 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.
- [43] 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.
- [44] Zhang Y, Sun H, Ruan Y. Enantiomer-specific Accumulation, Depuration, Metabolization and Isomerization of Hexabromocyclododecane (HBCD) Diastereomers in Mirror Carp from Water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 264(10): 8 – 15.

Research Progress on the Selectivity and Biomagnification of Chiral Hexabromocyclododecanes Pollutants in Food Chain Transfer

TIAN Qin¹, TONG Ling¹, SONG Shu-ling¹, ZHAN Nan¹, PAN Meng¹, QIU Jing²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Institute of Quality Standard & Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Highlights:

- The selective accumulation, biomagnification and transformation of HBCDs diastereomers and their enantiomers in food chain were reviewed.
- The paper mainly summarized the influence factors of selective biomagnification and trophic transfer of HBCDs in food chain.
- More work on the biomagnification and trophodynamics of HBCDs in the freshwater and terrestrial food webs should be performed. Study on the influence factors of the diastereoisomer- and enantiomer-specific selective biomagnification in food chain should be strengthened, to assess the ecological risks of HBCDs.

Abstract: Hexabromocyclododecanes (HBCDs) are globally produced brominated flame retardant (BFR) and are used primarily as an additive FR in thermal insulation building materials, upholstery textiles, and electronics. HBCDs not only pollute the ecological environment, but also harm the health of human beings through the food chain. The study on the environmental fate and biomagnification of HBCDs diastereomers and enantiomers in food chains is an important foundation for risk assessment and effective pollution control. The characteristics of HBCDs, the selective accumulation, biomagnification and transformation of HBCDs diastereomers and their enantiomers in food chain are reviewed in this paper. The influence factors of the selective accumulation and transformation were most likely ascribed to the combined effect of several aspects, including the living and feeding habits, trophic level of organisms, and the selective absorption, metabolism and bioisomerization of HBCDs. Recent research results indicate that the accumulation, transformation and biomagnifications behavior of HBCDs diastereomers and their enantiomers in the ecological system is not a single process, but the result of multiple factors of biological and environmental processes. Further studies will focus on the selective environmental behavior of HBCDs diastereomers and enantiomers in the freshwater and terrestrial food chains and the control influence factors of the selective environmental behavior during food chains transfer, which will provide a scientific basis for the assessment of environmental risks.

Key words: hexabromocyclododecanes; food chain; enantioselectivity; biomagnification

