



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

罗孝俊, 吴江平, 陈社军, 麦碧娴*

中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

*通讯作者, E-mail: nancymai@gig.ac.cn

收稿日期: 2012-12-06; 接受日期: 2012-12-31; 网络版发表日期: 2013-01-28

doi: 10.1360/032013-9

摘要 多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCDs)和得克隆(DPs)是三类环境中广泛存在的全球性有机污染物, 具有持久性、生物蓄积性、远距离迁移和潜在毒性等持久性有机污染物的特点. PBDEs 由多种不同溴取代的联苯醚同系物组成; 工业品 HBCDs 和 DPs 分别由 3 种(α -、 β -和 γ -HBCD)和 2 种(*syn*-DP 和 *anti*-DP)异构体组成且立体异构体还存在手性特征. 由于不同结构的化合物物理化学性质不同, 加上生物栖息环境、暴露来源、对污染物的吸收排泄能力及代谢能力随物种不同而不同, 导致这三类化合物在不同物种之间甚至同一物种内部出现同系物差异性富集或立体异构体差异性富集的特点. 这种生物差异性富集特征表明这三类卤代阻燃剂的生物富集是一个复杂的、多因素共同作用的结果. 本文对现有文献中有关这三类卤系阻燃剂的生物差异性富集特点进行了综述, 对造成这种差异的原因进行了总结分析, 对目前存在的问题及进一步的研究方向进行了讨论和展望.

关键词

多溴联苯醚
六溴环十二烷
得克隆
生物差异性富集

1 引言

多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCDs)和得克隆(DPs)是三类广泛使用的卤系阻燃剂. PBDEs 常用于塑料、聚氨酯泡沫塑料及纺织品; HBCDs 主要用于聚丙烯塑料和纤维、聚苯乙烯泡沫塑料; DPs 主要用于电线、电缆、尼龙、电子元件、电视以及计算机外壳等高分子材料. 这三类卤系阻燃剂都是添加型阻燃剂, 由于缺乏化学键作用, 在产品的生产、使用、回收和最终处理过程中容易从产品中释放出来, 造成环境污染.

近二三十年来关于 PBDEs 的研究已经证实 PBDEs 是一类具有持久性、生物可利用性、长距离迁移性及生物毒性的污染物^[1, 2]. 两大类 PBDE 工业

品(五溴和八溴联苯醚工业品)在 2009 年已正式列入斯德歌尔摩关于持久性有机污染物公约的持久性有机污染物名单^[3]. 目前, 大部分国家和地区都已经禁止了 PBDEs 的生产和使用. 但由于前期大量的使用, PBDE 的释放将是一个长期的过程. 随着报废电子产品全球国际贸易的进行, 这些污染物将随电子垃圾转移至一些发展中国家, 造成污染的再次分配. HBCDs 目前还没有正式列入持久性有机污染物名单, 但已列入了候选名单. 关于 HBCD 的毒性数据仍不够充分, 但 HBCD 已经被证实为具有持久性、生物富集性及毒性的化合物, 并被列入了 OSPAR 优先控制化学品名录^[4]. DPs 的生产已有 40 多年的历史, 但直到 2006 年, 才开始出现环境中 DP 污染的相关报道^[5]. 自此以后, DP 在各种环境介质中被广泛检测出来.

最近, 在极地空气样品中也检测到该污染物, 表明 DP 也是一种全球性的污染物质^[6]. DP 在欧盟被认为是一种低产量的化学品, 但在北美, 被认为是一种高产量化学品^[7]. 最近关于环境中 DP 及其化合物的污染引起了环境学界的广泛关注.

对污染物生物富集特征的了解是正确认识和评价污染物生态风险的重要环节. 目前在水生生物、陆生鸟类、哺乳动物及人体组织中都普遍检测到了这三类污染物. 但不同物种由于栖息环境、暴露来源、及对污染物代谢能力、吸收排泄能力的差异, 使得三类污染物在生物体内的富集特征表现出明显的种间甚至种内差异性. 这种生物差异性富集特点及其机理的研究对于了解污染物的环境归宿、认识其毒性都具有重要意义. 本文对最近几年国内外关于这三类污染物的生物差异性富集的研究结果进行了综述, 对目前还存在的问题及今后的研究关注点进行了总结.

2 多溴联苯醚(PBDEs)

2.1 多溴联苯醚工业品及其组成特征

理论上多溴联苯醚可由一溴取代到十溴取代共 209 种同系物组成. 商业用 PBDEs 是溴代的二苯醚同系物混合物, 主要包括五溴联苯醚(PeBDE)、八溴联苯醚(OcBDE)和十溴联苯醚(DeBDE). Guardia 等^[8]对市场上常用的五溴、八溴和十溴工业品的同系物进行了测定, 其结果如图 1 所示. PeBDE 主要由 BDE99、47、100、154、153 和 85 组成; DeBDE 主要由 BDE209 组成; 两种型号的 OcBDE 工业品组成存在较大差别, 一种以 BDE183 为主, 其次分别为 197, 196, 207, 153; 一种以 BDE209 为主, 其次为 183, 207, 197. 各个区域 3 种 PBDE 工业品的使用量存在较大差别. 据 BSEF 统计结果(表 1)^[9], 2001 年, 北美对 PBDE 的市场需求量最大, 达 33100 吨, 其次为亚洲, 为 24650 吨, 欧洲为 8360 吨, 其他地区为 1330 吨. 从产品的使用结构来看, DeBDE 在各区域都是最主要的工业品, 在亚洲和欧洲分别占总 PBDEs 用量的 93%和 91%. 北美 PeBDE 的使用量占到全球 PeBDE 总量的 95%, 占总 PBDE 使用量的比例也达到了 21%, 远高于其他区域. 这种产品使用结构及工业品中 PBDE 的同系物组成特征构成了不同区域环境或生物样品中 PBDE 同系物组成的背景信息.

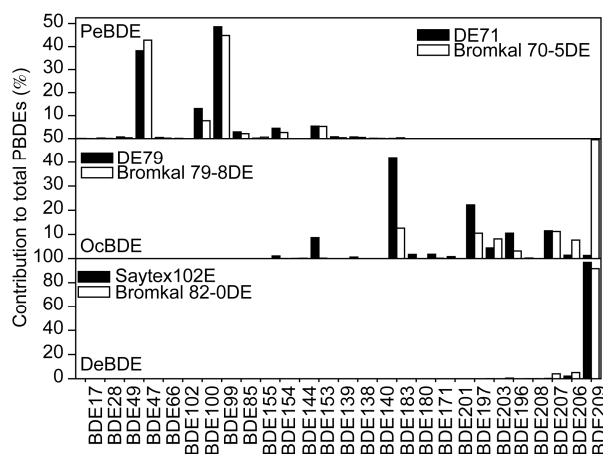


图 1 常见 PBDE 工业品的同系物组成特征(数据来源于 Guardia 等^[8])

表 1 2001 年全球主要市场对 PBDE 的需求统计

PBDEs	美洲	欧洲	亚洲	其他	合计
PeBDE	7100	150	150	100	7500
OcBDE	1500	610	1500	180	3790
DeBDE	24500	7600	23000	1050	56100
合计	33100	8360	24650	1330	67390

2.2 PBDE 同系物的生物差异性富集及其机理

PBDEs 在分子结构上与多氯联苯(PCBs)类似, 但 PBDE 在生物中的富集特征与 PCB 的生物富集特征存在非常明显的差别. 对于 PCB 而言, 各类生物通常都显示大致一致的同系物组成特征. PCB153、138、180、118 等单体往往是生物体内的主要单体^[10-12]. 但对 PBDE 而言, 生物体内 PBDE 组成模式之间的差异非常明显, 特别是水生生物与陆生生物之间. 在水生生物体内, BDE47 通常是最主要的 PBDE 同系物, 其次为 BDE100, BDE154 等, BDE99 的浓度往往很低, 甚至低于检测限; BDE183 以及更高溴的单体往往较少被检测^[13, 14]. 而在陆生生物中, BDE153, BDE99 往往是主要的 PBDE 单体^[12, 15, 16]. 这种生物差异性富集显示 PBDE 相比 PCB 而言有更为复杂的生物富集、代谢机制.

综合文献报道结果, 对于 PBDEs 而言, 生物体内一般呈现出 3 种同系物组成模式: 一种模式是以 BDE47 为主要单体. 绝大部分水生生物(包括鱼类、软体动物等)都以这种模式为主; 以鱼为主食的鸟类如鹭科、鸮、鱼鹰等样品和一些海洋哺乳类动物也以

这种模式为主^[15]. 二是以 BDE153 或 BDE99 为主要单体, 这种组成模式主要出现在栖息环境和食源皆为陆生的鸟类如游隼、雕鸮、雀科鸟类^[16]及人体的血液、乳汁等组织样品中^[17, 18]; 三是以 BDE209 为主要单体, 这种组成模式一般在职业暴露人群^[19]及一些陆生鸟类^[20]和哺乳类动物^[21]中出现.

除了物种之间存在差异外, 同一物种内部不同个体之间 PBDE 同系物组成也存在非常明显的区别. 这种差别主要是由物种处于不同 PBDE 暴露源所致. Park 等^[10]收集了美国加利福尼亚 38 个鸟巢 52 只游隼的 90 个鸟蛋. 分析结果表明, 城区鸟蛋 PBDE 的浓度高于沿海区, 并且其 PBDE 同系物组成与沿海区存在明显差别. 城区鸟蛋中 BDE209 和其他高溴(7~9)同系物是主要单体而沿海鸟蛋 BDE47 和 BDE99 是主要单体. 作者认为这种差别是城区和沿海区域从 PBDE 初始源到鸟类暴露过程中食物链长短不一所致. 在沿海地区, 从海洋环境到最后鸟体内, 经过多层营养级生物转化过程, 在长的食物链传递过程中, 高溴代的同系物被代谢或优先被净化; 而在城区, 食物链层次少, 鸟类可能直接暴露于污染源, 造成体内相对富集高溴代的同系物. 该项研究同时发现, 随着生物个体年龄的增加, BDE153 的相对含量增加而 BDE209 和 207 的相对含量下降. 不同单体在生物体内的半衰期差异可能是导致这种变化的原因. 同时也不排除高溴单体脱溴生成 BDE153 的可能. Newsome 等^[22]对同一批样品鸟蛋中稳定碳、氮和氢同位素分析结果表明, 城区和非城区的同位素组成存在明显差别, 证实食源差异是造成 PBDE 同系物分布模式差异的主要原因. Zhang 等^[23]对清远电子垃圾湿地鸟类的研究中也发现同样的结果. 在一种湿地水鸟(白胸苦恶鸟)体内发现有两种不同的 PBDE 同系物模式, 一种是以 BDE153 为主, 一种是以 BDE209 为主. 通过对肌肉稳定 C、N 同位素的分析发现, 这两类模式鸟肌肉的稳定 C、N 同位素存在明显差异, 表明两类鸟暴露于完全不同的食物源.

水生生物中往往以 BDE47 为主要单体. 较早前主要认为是低溴代单体有较高的生物可利用性. 但近年的研究表明, 除此因素外, 生物体内 PBDE 的脱溴代谢过程起了更为重要的作用. Voorspoles 等^[24]在对比利时北海及西斯海尔德海湾海洋水生生物 PBDE 的研究中注意到生物体内 BDE99 和 BDE100 的比值与工业品存在明显差异, 并且不同物种间这

一比例也不相同. 他们提出这种差异可能反映了不同物种对 PBDE 的代谢能力大小. Xiang 等^[25]对珠江口水生鱼类的研究中发现 BDE154 和 BDE153 的比例也存在相似的现象, 可能是生物对 PBDE 代谢能力的一种反应. 这种猜想在实验室内得到了证实. Stapheno 等^[26]利用鲤鱼喂养实验证实 BDE99 和 BDE183 能够被脱溴降解分别生成 BDE47 和 BDE154. 后续的实验陆续揭示这种脱溴过程在很多鱼体内都存在, 但脱溴代谢也存在明显的物种差异性^[27-31]. 如在比目鱼中, BDE99 主要脱溴生成 BDE49 而不是 BDE47^[28]; 鲤科鱼脱溴程度最高, 脱溴速度较其他鱼类快^[29]; 丽科鱼(地图鱼)显示出和鲤科鱼相似的脱溴途径而鲇科鱼(红尾鲶)没有观察到明显的脱溴代谢过程等^[31]. Roberts 等^[29]利用体外和体内代谢实验结果提出 PBDE 分子结构上无间位的同系物(如 BDE28, 47, 100, 154 等)一般在鱼体内不易发生脱溴代谢; 而存在间位的同系物如 BDE99 则容易发生脱溴反应. 由于 BDE99 和 BDE183 都是工业品中主要同系物组分, 它们的脱溴降解很好地解释了水生生物特别是鱼体内 PBDE 以 BDE47、100、154 等为主要单体的同系物组成特征. Zeng 等^[30]对鲤鱼暴露于 3 种 PBDE 工业品的脱溴代谢产物和前体物的分析发现, 凡是分子结构上存在双相邻的对位或间位溴取代的单体, 该对位或间位的溴原子在体内代谢过程中被去除(图 2), 该结构消失后的产物相对稳定不易发生进一步的脱溴代谢. 这一结果与微生物降解 PBDE 的实验结果基本一致^[32]. 这一脱溴途径可以解

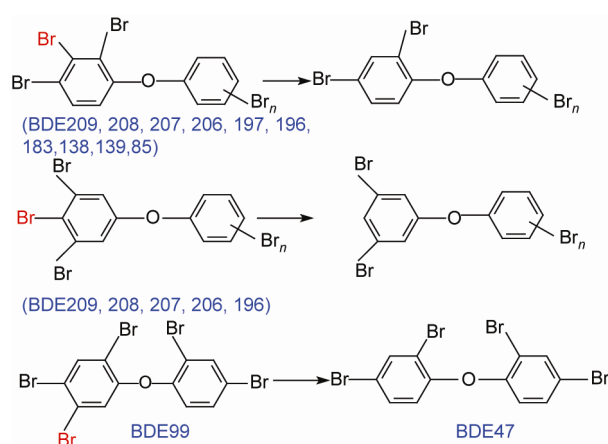


图2 PBDE在鲤鱼体内脱溴代谢途径

释一些单体如 BDE85, 138 在环境样品中广泛存在而在生物样品(不论陆生和水生)很少检测到的现象. BDE99 分子结构不存在双相邻的间位或对位溴原子, 但 BDE99 的脱溴代谢在很多鱼体内都存在. 由于 BDE99 脱溴生成 BDE47 的过程与甲状腺激素 T4 脱碘生成 T3 的过程类似, 因此这一脱溴过程可能主要受体内脱碘酶的控制而与上述脱溴机理存在明显差别. Noyes 等^[33]利用体外肝微粒体代谢研究证实了鲤鱼体内 BDE99 的脱溴过程与脱碘酶相关, 并且该过程是否发生还与肝微粒体内的脱碘酶的类型有关. 这可能是 BDE99 的脱溴存在物种差异性的原因. 这一结论还需要更多的实验结果去验证.

无论哪一种工业品, BDE153 都只是一个次要组分. 但在很多鸟类、哺乳动物和人体组织样品中 BDE153 都是主要单体, 而环境介质中并没有观测到 BDE153 的相对富集^[15]. PBDE 在一些生物体内的毒代动力学研究结果对这种污染模式提供了一定程度的解释. 利用幼年美洲红隼暴露实验, Drouillard 等^[34]发现在 BDE47, 100, 99 和 153 这 4 种单体中, BDE153 的净化速度最低. 老鼠的喂养实验中也发现经过几天的暴露后, BDE153 的残留浓度最高. PBDE 单体在组织中残存浓度是由尿液排放速度控制的, 4 种 PBDE 单体的排放速度为 BDE47 > BDE99 > BDE100 > BDE153^[35]. 比目鱼的暴露实验结果与上述红隼和老鼠的暴露结果基本一致. 在 6 种 PBDE 单体(BDE28, 47, 99, 100, 153 和 209)中, BDE153 的同化效率最高, 而其净化速度则要低于 BDE47, 99, 100, 209, 与 BDE28 相当^[28]. BDE153 在生物体内的残存半衰期长可能是生物体内以 BDE153 为主的一个重要原因.

除排泄速度差别外, 陆生生物(鸟、哺乳动物及人体)对 PBDE 的代谢可能也是造成 BDE153 成为主要单体的重要原因. 一项老鼠通过口服暴露于五溴工业品的实验发现, 暴露一段时间后, BDE153 成为老鼠体内检测到的最主要的单体, PBDE 的代谢产物主要是 3,4 溴取代的 OH-PBDE. OH-PBDEs 与所有 PBDE 母体的比值达到 0.22 和 0.31^[36]. Stapleton 等^[37]利用人体肝微粒体体外代谢 BDE99 的实验中只检测到了羟基代谢产物而无任何脱溴产物被检出. 而对 BDE209 则既未检测到脱溴产物也未发现羟基代谢产物. 这些结果与水生鱼类的实验结果存在明显差异. Zeng 等^[30, 31]利用鲤鱼、地图鱼、红尾鲶鱼暴露于五溴 PBDE 工业品的实验发现, 3 种鱼血清中 OH-PBDE 代

谢产物与所有 PBDE 母体的比值都低于 0.01, 而 BDE99, 85, 138 等的脱溴程度鲤鱼体内最高可达到 100%. Stapleton 等^[27]利用鲤鱼暴露于多个 PBDE 混合物的实验也只检测到了脱溴产物而未发现羟基代谢产物. 这些实验结果表明, 哺乳动物对 PBDE 的代谢可能与水生鱼类存在非常明显差异. 水生鱼类中最主要的代谢途径为脱溴代谢, 氧化代谢过程是次要代谢过程, 而哺乳动物则正相反. 由于脱溴代谢过程会造成高溴代单体含量下降, 低溴代单体含量上升, 而氧化代谢主要发生在低溴单体上. 这就造成了水生生物中主要以低溴代单体为主而陆生生物中高溴单体相对含量增加的现象. 这一解释可能比通常认为陆生生物比水生生物更多暴露于高溴代 PBDE 环境这一说法更具说服力. 上述推论还需要更多的实验结果证实. 目前研究很少关注到 BDE154. BDE154 在工业品中的相对含量与 BDE153 相当, 但在以 BDE153 为主要污染物的生物体内 BDE154 的峰度远小于 BDE153. 是否 BDE154 比 BDE153 更容易被生物所代谢还不是很清楚.

PBDE 在鸟类中的毒代动力学研究非常少. Van den Steen 等^[38]利用欧椋鸟暴露于 BDE209 的实验证实 BDE209 会脱溴降解为 8、9 溴单体. 而欧椋鸟暴露于五溴工业混合品的实验结果表明, BDE47, 99 和 100 的相对比例增加了, 而 BDE28, 66 和 49 的相对比例降低^[39]. 这一结果至少说明在水生鱼类较广泛存在的 BDE99 降解脱溴生成 BDE47 或 49 的过程在欧椋鸟中不存在或程度非常低. 这可能是一些陆生鸟类中 BDE99 成为主要单体的重要原因. 在上述两个暴露实验中, 都未检测到 OH-PBDE 代谢产物. 氧化代谢对于鸟类代谢 PBDE 起到何种作用目前还不是很清楚.

BDE209 为主要单体的 PBDE 同系物组成模式也主要发现在陆生生物中. 如比利时红狐^[21]、日本貉子^[40]、加拿大灰熊^[41]、中国北方猛禽秃鹰^[40]、南方电子垃圾回收区的家禽^[42]及电子垃圾回收职业暴露的工人血清^[19]等. 这些结果颠覆了以前认为 BDE209 不易被生物富集的传统认识. 出现 BDE209 为主要单体的污染模式可能与生物持续直接暴露于十溴联苯醚的环境有关. 如电子垃圾回收区的生物及职业暴露人群. 也可能与生物对 PBDE 的代谢能力较差有关.

3 六溴环十二烷(HBCD)

3.1 六溴环十二烷及其工业品组成特征

六溴环十二烷 (hexabromocyclododecane, HBCD) 是一种非芳香的溴代环烷烃. 它是由(1Z, 5E, 9E)-1,5,9-环十二烷三烯经溴化反应制得. 理论上可能存在 16 种立体异构体, 其中包括 6 对对映异构体及 4 个轴对称的异构体^[43]. 目前已从环境中分离出了 8 种异构体, 包括 3 对对映结构的异构体(\pm)- α -、 β -、和 γ -HBCD), 另外还有两种痕量的异构体(δ -和 ϵ -HBCD). γ -HBCD 是工业品的主要组成成分, 占总量的 75%~89%, 其次是 α -HBCD(占 10%~13%) 和 β -HBCD(占 1%~12%)^[4]. 工业品中 3 种立体异构体的组成都是外消旋的($EF = 0.5$). 由于 3 种异构体空间结构上的差异性, 导致三个异构体的物理化学性质(如极性、偶极矩、水溶性)有一定程度的区别. 这导致 3 种异构体的环境行为存在显著差别.

3.2 HBCD 的立体异构体选择性富集及原因

现有的研究结果证实, 环境样品中 HBCD 的组成与工业品中 HBCD 的组成存在非常明显的差别. 总体而言, 环境样品(不论是生物介质还是生物介质)中 γ -HBCD 的相对比例下降而 α -HBCD 的相对比例上升. Covaci 等^[4]对环境和生物样中 HBCD 的立体异构体组成进行总结后的结果显示在沉积物、土壤和淤泥中 γ -HBCD 是主要组成成分, 大气中 α -HBCD 与 γ -HBCD 大致相当, 而生物样品中则以 α -HBCD 为主, 并且沿水生无脊椎动物、海洋鱼类、淡水鱼类、鸟类和海洋哺乳类动物的次序, α -HBCD 的峰度依次增加, γ -HBCD 的峰度依次降低. 这一结果显示 HBCD

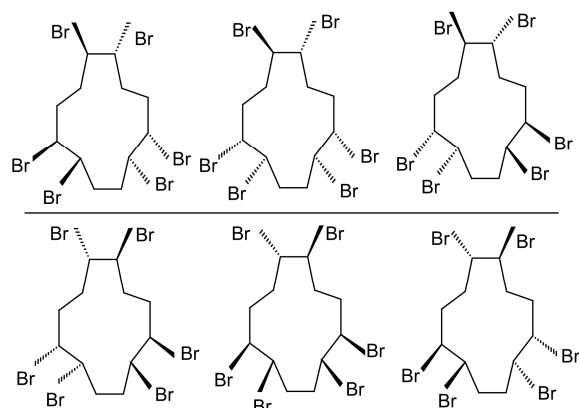


图3 HBCD 的 3 种立体异构体及其对映异构体

工业品在环境中存在立体异构体选择性的环境转化、代谢行为.

尽管大多数生物样品中 HBCD 都以 α -HBCD 为主, 但生物中 HBCD 的组成仍然显示出物种、采样区域的差异性. 在西班牙 33 个人乳样品中, 27 个人乳样品以 γ -HBCD 为主, 只有 6 个样品以 α -HBCD 为主^[44]. 类似的, 在纽约人体脂肪样品中, γ -HBCD 是主要的异构体, 占总 HBCD 的 83%. 在佛罗里达沿海两种鲨鱼体内, γ -HBCD 也是主要的单体, 占总 HBCD 的 76%, 其次是 α -HBCD(占 17%) 和 β -HBCD. 但在海豚体内, α -HBCD 则为主要异构体, 占总量的 48%^[45]. 在职业暴露的工人血清样品中, Thomsen 等^[46]发现职业暴露的人体血清样品中 γ -HBCD 占到了总 HBCD 的 39%, 而在瑞典 53 个非职业暴露妇女血清中 γ -HBCD 只占总 HBCD 的 1%~3%. He 等^[47]最近的研究结果也表明, 在广州清远电子垃圾处理地不同鸟类样品中 HBCD 存在物种特异性选择性富集现象. 在池鹭、沙锥、白胸苦恶等鸟体内 α -HBCD 是主要组成成分, 但在珠玑斑鸠和鹌鹑鸟体内, γ -HBCD 是主要的组分. 一项对海洋食物链中 HBCD 的研究表明, 在底栖的低等级生物样品如浮游动植物、蛤蜊及海象中, γ -HBCD 的比例高于 60%, 而在相对高等级的生物样品如虾、鲳鱼、鳕鱼及鲸鱼样品中 α -HBCD 的比例则高于 70%^[48]. 这种随营养级增加 α -HBCD 比例增加的现象也在广东一电子垃圾污染池塘的水生食物链及东江不同鱼种类中也出现^[49].

环境样品特别是生物样品中 HBCD 的立体异构体选择性富集是多因素共同作用的结果. 包括暴露来源、选择性的吸收与排泄、不同的生物代谢速率及生物体内的立体异构体选择性转化等行为. 一项利用体外肠胃模拟灰尘中 HBCD 的释放行为的研究表明, γ -HBCD 的释放速度要小于 α -HBCD, 但仅释放速度不足以解释生物样品中以 α -HBCD 为主的模式, 因为肠胃中的生物可利用态 HBCD 仍以 γ -HBCD 为主^[50]. Haukas^[51]利用 HBCD 工业品喂养虹鳟鱼发现, 喂养后 48 小时, 鱼体中 HBCD 的组成与食物的组成基本相似, 并不存在明显的选择性吸收现象. 但实验进行 4 天后, α -和 β -HBCD 的相对含量出现明显上升, 而 γ -HBCD 的相对含量出现下降. 其中 β -HBCD 峰度增加的最为明显, 显现出立体异构体选择性富集. 并且这种选择性富集现象存在组织差异性. 在整个实验进行中间, 脑和肝脏的 HBCD 组成变化不大, 但在

肌肉组织中出现 β -HBCD 组分下降而 γ -HBCD 组分上升的现象,说明各个组织对 HBCD 存在选择性沉积. Law 等^[52]利用单一化合物喂养虹鳟的实验发现 γ -HBCD 的同化效率最高(46%),其次是 β -HBCD(41%), α -HBCD 的同化效率最低(31%).这与上述工业品混合物喂养实验存在明显差别. Du 等^[53]利用斑马鱼作为模式生物喂养实验与虹鳟鱼的实验结果又存在明显差别. Du 等的实验结果表明3种立体异构体的同化效率顺序为 α -> β -> γ -HBCD. 而净化速率则正相反. Du 等的结果还发现 HBCD 3种异构体的同化效率与净化速度还存在浓度依赖性. 高浓度条件下,三个单体之间净化速度的差别减小. Law 等^[52]和 Du 等^[53]的喂养实验均发现 γ -HBCD 转化为 α -HBCD 的现象,而相反的转化则未观测到.

利用老鼠肝脏微粒体体外孵化实验, Zegers 等^[54]首次证实了 HBCD 在生物体内存在着立体异构体选择性生物转化行为. 该实验的结果显示,体外孵化 90 min 后, β -和 γ -HBCD 的峰面积显著下降了 69%和 60%,而 α -HBCD 则未显示出明显的生物转化,只降低了 17%. 并且 β -和 γ -HBCD 孵化实验中检测到相关代谢产物而 α -HBCD 则未检测到相关产物. Huhtala 等^[55]的体外微粒体降解实验也观察到了同样的结果. 这一结果被广泛用来解释环境样品中 γ -HBCD 为主到生物样品中以 α -HBCD 为主的转变. 但 Esslinger 等^[56]最近利用老鼠肝微粒体体外孵化的实验表明,各异构体代谢速率的差别并不足以导致 α -HBCD 成为生物中主要甚至唯一的 HBCD 组分. 尽管现有实验结果并不完全一致,但不同异构体的生物代谢速度存在差异,生物体内存在 γ -向 α -的转化基本得到证实.

除上述吸收、排泄及代谢因素外,其他一些因素也对生物体内 HBCD 的组成起了重要作用. HBCD 3种异构体的溶解度分别为 48.8 $\mu\text{g/L}$ (α -HBCD), 14.7 $\mu\text{g/L}$ (β -HBCD), 2.1 $\mu\text{g/L}$ (γ -HBCD)^[57]. 这种溶解度的差异对水生生物选择性富集 α -HBCD 可能起到重要的作用. 此外, HBCD 的暴露源可能也起到了一定作用. He 等^[47]的研究发现清远地区陆生鸟中 γ -HBCD 占有较高比重与其食物来源有重要关联. 其暴露源谷粒和灰尘中都是以 γ -HBCD 为主. 而水生鸟类的食物鱼体内本身即以 α -HBCD 为主. 职业暴露人体血清中 γ -HBCD 的比重显著高于非职业暴露人群也是因为职业人群持续暴露于以 γ -HBCD 为主要组分的 HBCD 环境样品中^[46]. 一些人乳和组织样品中发现高峰期

的 γ -HBCD 也可能与该人群持续暴露于以 γ -HBCD 为主的 HBCD 源有关. 生物样品随营养级增加 α -HBCD 峰度增加是因为随着营养级的增加,选择性的代谢及异构体之间的转化不断积累所致.

3.3 HBCD 的手性异构体选择性富集

环境中常见 HBCD 的 3 种立体异构体都有对映异构体. 随着分析技术的发展,利用手性色谱柱已经成功实现了对不同手性异构体的分离和检测. 工业品中 3 种异构体都是外消旋体(对映体分数 $EF = 0.5$). 由于一般的物理化学转化过程不涉及到对映异构体选择性,因此对映体分数是一个很好的指示生物降解和代谢活动的重要指标.

图 2 总结了现有研究报道关于水生生物、鸟类及哺乳动物中 HBCD 3 种异构体的手性组成特征. 关于鱼类生物中 HBCD 的手性组成的报道目前相对较多. 但不论是海洋鱼类还是淡水鱼类,对于 α -HBCD 而言,异构体分数呈现明显的物种差异性. 目前报道明显富集(-) α -HBCD 的鱼包括有比目鱼、鳕鱼、鲭鱼、鳙鱼^[58, 59]. 明显富集(+) α -HBCD 的鱼类包括有鲫鱼、鲮鱼、乌鳢、泥鳅、牙鳕、鳊鱼^[49, 59, 60]等. 目前两篇文献^[49, 58]报道了 β -HBCD 在水生生物中的手性组成特征. 在所报道的 7 种鱼中,只有鳕鱼 EF 值大于 0.5(0.55),而其他 6 种鱼 EF 值都小于 0.5,显示选择性富集(-) β -HBCD. 对于 γ -HBCD 而言,除 Zhang 等^[60]在一电子垃圾水体环境中采集的螺明显富集(-) γ -HBCD 外,其它鱼体均显著性富集(+) γ -HBCD. 鸟类样品中游隼、普通燕鸥^[61]、棕背伯劳、白头鹎、鹊鹑^[62]、珠颈斑鸠、鹌鹑^[47]等显著性的富集(-) α -HBCD,而白尾海雕、鸢、^[61]中国池鹭、沙锥^[47]等则显著性的富集(+) α -HBCD. 在报道 γ -HBCD 手性组成的 3 种鸟中均发现选择性富集(+) γ -HBCD^[47]. 目前有两篇文献报道了哺乳动物中 HBCD 异构体手性组成特征. Peck 等^[63]测定海豚肌肉和肝脏中 α -HBCD 的 EF 均值分别为 0.44 和 0.42,显示显著性富集(-) α -HBCD. Eljarrat 等^[44]在 33 个人乳样品中的 2 个样品检测出了 α -HBCD 的 EF 值,其值分别为 0.10 和 0.20,显示显著性的富集(-) α -HBCD. 而 γ -HBCD 的 EF 值则位于 0.27 到 0.60 之间,数据明显分为三组,一组数据平均值为 0.50,标准偏差为 1.7% ($n = 5$),显示出外消旋特征;一组数据平均值为 0.58,标准偏差为 4.5% ($n = 4$);最后一组数据由两个数据点组成,EF 值分别为 0.27 和 0.34,显示出选择性

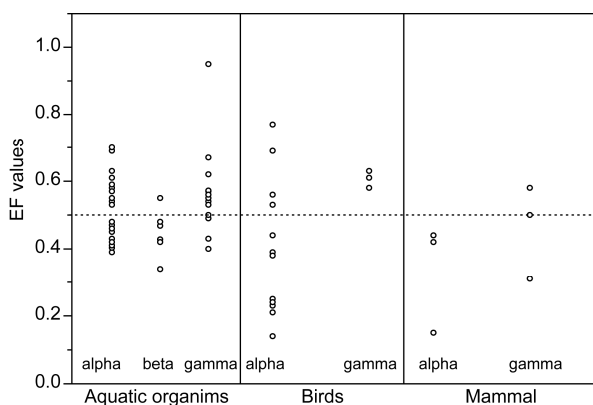


图4 生物中 HBCD 异构体的对映体分数($EF = A_+ / (A_+ + A_-)$). 数据来源于文献([47], [49], [58~64]), 每个数据点代表一类物种的平均值)

富集(-) γ -HBCD.

由于现有数据较少有不同区域同一物种 EF 值的报道, 目前还较难判断 HBCD 的 EF 值是否存在区域性差别. 不同区域同时有 HBCD 手性组成报道的物种有游隼和鲫鱼. 瑞典^[61]、加拿大和西班牙^[64]三个区域游隼 α -HBCD 的 EF 均值分别为 0.21, 0.24 和 0.44, 都显示选择性富集(-) α -HBCD. 在两个电子垃圾区鲫鱼^[49, 60]样品中则均发现(+) α -HBCD 选择性富集. 这些结果似乎表明 EF 的组成只存在物种差异性而缺少区域差别. 但西班牙人乳样品中 γ -HBCD 的手性组成为三组又表明生物中 HBCD 的手性组成还存在其它因素的影响.

需要注意的是生物体内所测得的 EF 值本身可能并不足以表明该生物就一定选择性的富集或代谢某一手性异构体, 需要对该生物所处环境及食源中 HBCD 的手性组成进行分析后才能得出准确可靠的结论. Tomy 等^[48]发现在北冰洋海洋食物链中, 随着生物营养等级的增加, (-) α -HBCD 的相对分数增加, 这一结果清晰显示在整个食物链传递过程中伴随着(-) α -HBCD 的选择性富集过程. 但 He 等^[47]对清远地区鸟类样品的分析表明, 鸟类样品(中国池鹭)中的 EF 值与其食源(鱼)中的 EF 值基本一致, 表明这种鸟体内 HBCD 的手性选择性富集特征可能继承于其食物源. Janák 等^[61]发现鸬鹚体内 α -HBCD 的 EF 值(0.53)接近于外消旋, 但与其食物鲱鱼(0.24)相比, EF 值明显增加了, 因此鸬鹚应表现为选择性富集(+) α -HBCD. 我们最近对北京地区陆生猛禽的研究发现, 红隼体内 α -HBCD 的 EF 值为 0.25, 如果仅从该值本身可能

判断该生物选择性的富集(-) α -HBCD. 但该鸟类的主要食物麻雀体内 α -HBCD 的 EF 值为 0.12, 与其食物相比, 红隼应该表现为选择性富集(+) α -HBCD^[65].

生物体内表现出的手性选择性富集某一异构体的可能原因主要有两个: 一是手性异构体选择性的吸收与排泄, 一是手性异构体选择性的体内代谢过程. 目前还很少有实验去验证哪一个过程起到更重要的作用. Esslinger 等^[56]最近利用 HBCD 手性单体进行老鼠肝脏微粒体体外代谢实验发现对于 α -HBCD, (+) α -的降解速率比(-) α -的快(速度常数为 0.049 vs. 0.028); 对于 γ -HBCD 而言, (-) γ -的降解速率是(+) γ -的 3 倍(0.060 vs. 0.021); 而对于 β -HBCD, 两种手性异构体的降解速率完全相同(均为 0.109). Du 等^[53]利用 HBCD 单体进行斑马鱼体内喂饲实验发现喂饲过程中相对富集(+) α -和(+) γ -HBCD. 对于 β -HBCD, 整个过程基本上显示为外消旋混合物. 这两个实验证实 α -HBCD 的两个手性异构体的降解速率随物种不同而不同. 这与环境样品观察到 α -HBCD 的手性组成有物种依赖性是一致的. 两个实验均发现 β -HBCD 的体内代谢没有手性选择性, 这与少数生物样品中 β -HBCD 的手性选择性富集观察结果不一致. (+) γ -HBCD 在斑马鱼实验中的相对富集和(-) γ -HBCD 在老鼠肝微粒体内较高的代谢速度与环境生物样品中大多数观测结果是一致的.

4 得克隆(Dechlorane plus)

4.1 得克隆及其工业品组成特征

得克隆是一种氯代脂环族阻燃剂. 其化学名称为 1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-十二氯代-1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-十二氢化-1,4:7,10-二亚甲基二苯并[a,e]环辛烯. 它是由摩尔比为 1:2 的 1,5-环辛二烯和六氯环戊二烯经 Diels-Alder 反应合成制得. 制得的产品由两种空间异构体(顺式: *syn*-DP 和反式: *anti*-DP)组成(图 5). DP 在欧盟属于低产量化学品, 但在美国它被划为高产量化学品序列. 目前已知的 DP 生产产家有位于美国尼加拉大瀑布的 Oxychem 公司及位于中国江苏的江苏安邦电化有限公司^[7]. DP 共有 3 种型号, 分别为 DP25, DP35 和 DP515. 这 3 种型号化学组成相同, 仅存在粒径上的差别. DP 工业品中顺式和反式的比例约为 1:3, 即反式 DP 约

占总量的 75%。现有文献报道的 DP 工业品组成如表 2。从表可见, 大多数报道的 f_{anti} 比例($f_{anti} = anti-DP/DPs$)均为 0.75 左右。但 Tomy 等^[66]报道的 Oxychem 公司 DP 工业品 f_{anti} 比值为 0.65, Wang 等^[67]测得中国 DP 生产厂家 DP 工业品组成为 0.60。这种差别可能是由于不同批次产品组成差异造成, 也可能是由于分析方法差异所致。由于大部分报道工业样品中 f_{anti} 为 0.75, 本文以 0.75 作为工业品组成的标准值。

4.2 DP 在生物体内的立体选择性富集

DP 目前已在各类生物包括水生生物、水生鸟类、陆生鸟类及人体样品中广泛检出^[7, 72]。各生物中 DP 空间异构体组成特征随采样地点、物种不同而存在非常大的差异。我们将现有报道每个物种的 f_{anti} 平均值进行综合分析后发现(图 6), 水生生物中绝大部分物种样品 f_{anti} 比值小于工业品组成比值(0.75), 显示出选择性的富集 *syn*-DP。从现有水生鱼类样品所测得的 DP 组成来看, 只在加拿大温尼伯湖的突眼鲟($f_{anti} = 0.96$)和金目鱼($f_{anti} = 0.93$)两类鱼中发现显著性的富集 *anti*-DP^[66], 而其他地区包括北美五大湖^[5]、韩国城乡河流^[70]、中国电子垃圾回收区池塘鱼类^[71]样品

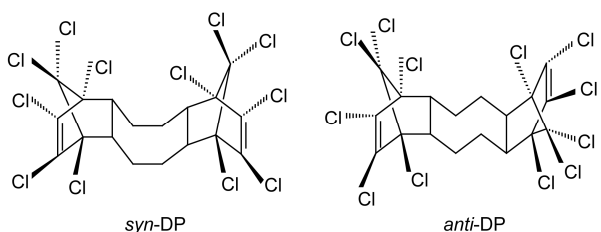


图 5 得克隆两种异构体化学结构

表 2 文献报道 DP 的异构体组成特征

序号	厂家	f_{anti}	参考文献
1	Oxychem	0.75~0.80	[5]
2	Oxychem	0.75	[68]
3	Cambridge 同位素实验室	0.74~0.76	[69]
4	Oxychem	0.65	[66]
5	Cambridge 同位素实验室	0.75	[70]
6	化工市场	0.70	[71]
7	安邦电化有限公司 安邦电化有限公司	0.60	[67]
8	DP25	0.78	本实验室测定
	DP35	0.75	
	DP515	0.75	

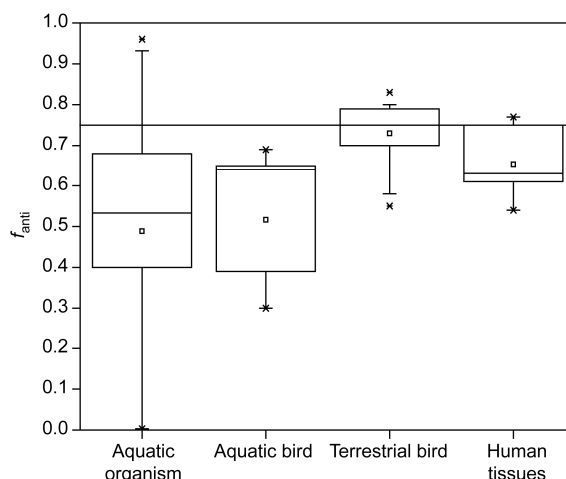


图 6 不同生物中 DP 的立体异构体组成特征(EF 值来源于文献[5], [66], [70~83], 每个区域每个物种取平均值)

的 f_{anti} 比值都显著低于 0.75, 特别是加拿大温尼伯湖除突眼鲟和金目鱼外的其他鱼的 f_{anti} 比值基本接近 0^[66], 显示强烈的 *syn*-DP 富集特征。

鸟类样品中 DP 的数据目前报道较少。水生栖息环境和水生食性的鸟类样品目前仅见有 4 篇文献报道。涉及的鸟类有白鹳^[73]、银鸥^[74]、翠鸟^[75]、池鹭及湿地水鸟如白胸苦恶鸟、蓝胸秧鸡、沙锥等^[23]。这些鸟所测的 f_{anti} 平均值也小于 0.75(图 6), 显示更多的 *syn*-DP 富集特征。但陆生鸟类的 f_{anti} 则显现为不同的特点。在珠江三角洲城区和农村地区的 3 种陆生雀科鸟类肌肉组织中, f_{anti} 值均接近或高于 0.75^[76]; 在西班牙游隼蛋中, f_{anti} 平均值为 0.77; 但加拿大游隼蛋中 f_{anti} 平均值为 0.58^[77]。一项关于秃鹰血中 DP 的检测结果显示 DP 的 f_{anti} 平均值为 0.63^[78]。

关于人体组织中 DP 的报道目前也仅见 4 篇文献, 涉及的组织有人乳^[79]、血清^[80, 81]和头发^[82]。其中血清和头发样品均采自中国电子垃圾回收区及其对照区域。人乳样品采自加拿大普通人群。文献报道的人体组织样品不论是电子垃圾回收区、对照区及加拿大普通社区, f_{anti} 均值也均小于 0.75。但普遍高于水生鱼类样品的 f_{anti} 比值。

4.3 DP 立体选择性富集的可能原因

应当注意的是, 以上任何样品, 当其 f_{anti} 比值出现偏离工业品比值时(大于或者小于 0.75)并不必然表现为选择性的吸收、排泄或代谢某单体。众多的环境和生物因素影响生物体内 DP 组成, 需要对样品进

行具体的分析. 当前的研究表明, 生物所处环境对其体内 f_{anti} 比值有显著性的影响. Kang 等^[70]发现韩国河流鱼体中 f_{anti} 值存在显著的城乡差别. 采于乡村的鱼体 f_{anti} 值(0.71)要显著高于城区(0.67). 同样的结果也出现在珠三角的陆生鸟类中. Sun 等^[76]对珠三角 3 种陆生雀鸟(棕背伯劳、白头鹎和鹁鹑)的检测发现采于乡村的样品 f_{anti} 值(0.83, 0.80, 0.78)显著高于城区鸟类(0.73、0.76、0.78). 由于上述两篇文献都没有报道鸟类栖息环境中 DP 的组成特征, 因此, 这种城乡差别是否是由于环境介质中 DP 的组成差异造成还不清楚. 但 Zhao 等^[83]对黄海沿岸海洋沉积物 DP 的研究发现, 随着离源距离的增加, 沉积物中 f_{anti} 的比值增加, 说明在 DP 的长途运输过程中存在选择性的反式异构体富集现象. Moller 等^[6]也发现 DP 在大气长距离迁移过程中存在组分分异现象, 与沉积物相反, 大气中选择性富集顺式组分, 随离源距离的增加, 其 f_{anti} 从 0.68 降至 0.33. 这些结果暗示生物中 DP 组成的城乡差别可能与其环境中 DP 组成有关.

电子垃圾区和对照区人群样品的 DP 组成也发现存在明显差别. Zheng 等^[82]对广东清远电子垃圾区及对照区人体头发 DP 研究发现电子垃圾区人体头发样品 f_{anti} 值(职业暴露人群: 0.55, 居民: 0.62)低于对照区(0.70). Ren 等^[80]对汕头贵屿电子垃圾区及对照区人群血清样品 DP 的分析也发现电子垃圾区人群 DP 的 f_{anti} 比值(0.53)低于对照区(0.64). Mo 等^[75]对电子垃圾区及对照区野生翠鸟的研究更进一步验证了上述发现(电子垃圾区: 0.65; 对照区 0.76). Zheng 等^[82]对电子垃圾回收厂、居民区及对照区居民环境灰尘中 DP 的检测发现, 灰尘样品 DP 的组成电子垃圾区和对照区也存在明显差别(电子垃圾回收厂区: 0.55, 电子垃圾居民: 0.66 和对照区居民: 0.70). 这一结果表明电子垃圾区和对照区人体及生物中 DP 组成的差异可能源于环境本身.

目前有确切证据证明 DP 存在选择性富集的生物是水生鱼类. Tomy 等^[84]利用 DP 单体喂养虹鳟的实验结果证实 *syn*-DP 具有比 *anti*-DP 高的同化效率和低的净化速度. 这一结果可以解释目前发现的水生生物体内大多富集 *syn*-DP 的现象. 最近 Li 等^[85]老鼠喂饲实验发现, DP 的选择性富集与暴露浓度有关. 在低浓度(1 mg/kg/d)暴露条件下, DP 无选择性富集现象; 但在高浓度(10 mg/kg/d)暴露条件下, 老鼠表现出明显的 *syn*-DP 富集特征.

生物对 *syn*-DP 的选择性富集还表现为随营养级增加, *syn*-DP 的比例增加. f_{anti} 的值随营养级增加而降低的现象目前已在水生食物链^[71, 72]、水生鸟类^[23]和陆生鸟类^[76]中发现. 这些结果表明随着营养级的增加 DP 两种单体的富集或者代谢情况存在一定的差异. Hoh 等^[5]从 DP 的两个异构体的空间构象分析认为 *anti*-DP 可能比 *syn*-DP 更容易被生物所代谢, 因为其辛烷上的内部四个氢原子受氯的空间阻碍较 *syn*-DP 少. 但相关假定还未受到实验验证. Tomy 等^[84]鱼的暴露实验和 Li 等^[85]老鼠的暴露实验都未检测到 DP 的相关代谢产物.

DP 的脱氯产物已在环境介质样品和生物样品中广泛检出^[7, 72]. 生物样品中检出的脱氯化合物主要是 *anti*-DP 脱一个氯的产物. 但这一脱氯产物究竟是由体内代谢脱氯产生还是从环境中直接吸收还没有明确的结论. Zheng 等^[82]通过对比人体头发样品和灰尘样品发现, 脱氯产物与母体的相关性在头发样品中与灰尘样品中基本一致, 这一结果倾向于脱氯产物是从环境中吸收这一结论. 但 Yan 等^[81]最近对电子垃圾回收工厂工人血清中 DP 的检测结果发现, DP 在血清中的浓度存在明显的性别差异. 女性 DP 浓度和 f_{anti} 值均高于男性, 而男性的脱氯产物与母体产物的比值高于女性. 这一结果表明男性代谢 DP 的能力可能比女性强. 这种强的代谢能力使男性体内 DP 的浓度、*anti*-DP 的相对比例下降而脱氯产物与母体产物的比值增加. 这一结果间接支持了 *anti*-DP 可能比 *syn*-DP 更容易被生物所代谢的假定, Zhang 等^[86]发现 DP 在乌鳢肝脏中 DP 脱氯产物与母体比值显著高于肌肉, 这一结果也说明了反式 DP 可能存在脱氯代谢过程. 这一过程可能是 DP 的 f_{anti} 比值随营养级增加而增加的一个原因.

5 结论与展望

环境介质与生物样品中 PBDEs、HBCDs 和 DPs 同系物组成模式、立体异构体和手性异构体组成的差异突显了生物对这三类卤系阻燃剂存在着选择性的富集、代谢过程. 而这种富集与代谢过程的物种特异性现象表明这些污染物的富集、代谢过程是非常复杂的, 并不存在一个统一的模式. 对于这种选择性富集、代谢过程机理的认识及探寻对于正确认识和评价不同化合物的生态风险、建立适当的管理策略都具有

重要意义.

关于以上 3 种化合物的生物差异性富集的原因目前已经有了较多进展, 但离正确认识这种差异性的原因还有很长的一段距离. 对于 PBDE 而言, 目前已知对 PBDE 的代谢存在物种差异性, 特别是水生生物和陆生生物. 这种差异性代谢的生物内在机制是什么? 哪些过程起到了决定性的作用, 目前还无法提供圆满答案. 工业品中占有较高比例的单体大概有十多种, 目前的研究还集中在少数几个单体. PBDE 生物吸收、排泄与代谢和 PBDE 分子结构间存在怎样的关系目前也了解不多. 关于水生鱼类及哺乳类动物的毒代动力学研究较多, 而关于鸟的毒代动力学研究相对较少. 脱溴代溴与氧化代谢两种途

径在鸟类对 PBDE 代谢中所起的作用还不是很清楚. 对于 HBCD 而言, 不同的喂养实验结果存在明显差异, 这种差异的具体机制还不清楚. 在手性选择性代谢过程中, 哪些生物过程决定了生物中 HBCD 的手性选择性代谢, 这种手性选择性代谢具有什么样的毒理和毒性意义, 对生物产生怎样的影响也不清楚. 对于 DP 而言, 水生生物与陆生生物对两种立体异构体的富集存在差异性. 这种差异性的原因目前还不清楚. 特别是是否存在选择性代谢的影响? 这种影响的程度有多大? 关于 DP 在不同生物中的毒代动力学目前的研究也非常少. 是否存在物种差异性的吸收、排泄及代谢过程也缺乏了解. 需要更多的实验室内研究.

致谢 感谢国家重点基础研究发展计划项目(973 计划, 2009CB4216604)、国家自然科学基金项目(41273118)的资金支持, 特此致谢.

参考文献

- 1 De wit CA. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 2002, 46: 583–624
- 2 Hites RA. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 945–956
- 3 United Nations Environment Program (UNEP). 2009. C.N.524. 2009. Treaties-4 (Depositary Notification)
- 4 Covaci A, Gerecke AC, Law RJ, Voorspoels S, Kohler M, Heeb NV, Leslie H, Allchin CR, De Bore J. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3679–3688
- 5 Hoh E, Zhu L, Hites RA. Dechlorane plus, a chlorinated flame retardant in the Great Lakes. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 1184–1189
- 6 Moller A, Xie Z, Sturm R, Ebinghaus R. Large-scale distribution and transport of dechlorane plus in air and sea water of the Arctic to Antarctic. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 8977–8982
- 7 Sverko E, Tomy GT, Reiner EJ, Li YF, McCarry BE, Arnot JA, Law RJ, Hites RA. Dechlorane plus and related compounds in the environment: A review. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5088–5098
- 8 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: 6247–6254
- 9 Bromine Science and Environmental Forum: Total market demand: 2003, available at www.bsef.com
- 10 Park JS, Holden A, Chu V, Kim M, Rhee A, Patel P, Shi Y, Linthicum J, Walton BJ, Mckeown K, Jewell NP, Hooper K. Time-trends and congener profiles of PBDEs and PCBs in California peregrine falcons (*Falco peregrinus*). *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 8744–8751
- 11 Luo XJ, Zhang XL, Liu J, Wu JP, Luo Y, Chen SJ, Mai BX, Yang ZY. Persistent halogenated compounds in waterbirds from an e-waste recycling region in South China. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 306–311
- 12 Jaspers VLB, Covaci A, Voorspoels S, Dauwe T, Eens M, Schepens P. Brominated flame retardants and organochlorine pollutants in aquatic and terrestrial predatory birds of Belgium: Levels, patterns, tissue distribution and condition factors. *Environ Pollut*, 2006, 139: 340–352
- 13 Covaci A, Bervoets L, Hoff P, Voorspoels S, Voets J, Van Campenhout K, Blust R, Schepens P. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in freshwater mussels and fish from flanders, Belgium. *J Environ Monit*, 2005, 7: 132–136
- 14 Yu M, Luo XJ, Wu JP, Chen SJ, Mai BX. Bioaccumulation and trophic transfer of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in biota from the Pearl River Estuary, South China. *Environ Int*, 2009, 35: 1090–1095
- 15 Law RJ, Alaee M, Allchin CR, Boon JP, Lebeuf M, Lepom P, Stern GA. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife. *Environ Int*, 2003, 29: 757–770

- 16 Chen D, Hale RC. A global review of polybrominated diphenyl ether flame retardant contamination in birds. *Environ Int*, 2010, 36: 800–811
- 17 Weiss J, Wallin E, Axmon A, Jonsson BG, Akesson H, Janak K, Hagmar L, Bergman A, Hydroxy-PCBs, PBDEs, and HBCDDs in serum from an elderly population of Swedish fishermen's wives and associations with bone density. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 6282–6289
- 18 Zhang JG, Sun XW, Ai H. Levels and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in primipara breast milk from Shenzhen and exposure risk for breast-fed infants. *J Environ Monit*, 2012, 14: 893–900
- 19 Qu W, Bi X, Sheng G, Lu S, Fu J, Yuan J, Li L. Exposure to polybrominated diphenyl ethers among workers at an electronic waste dismantling region in Guangdong, China. *Environ Int*, 2007, 33: 1029–1034
- 20 Chen D, Mai B, Song J, Sun Q, Luo X, Zeng EY, Hale RC. Polybrominated diphenyl ethers in birds of prey from Northern China. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 1828–1833
- 21 Voorspoels S, Covaci A, Lepom P, Escutenaire S, Schepens P. Remarkable findings concerning PBDEs in the terrestrial top-predator red fox (*Vulpes vulpes*). *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 2937–2943
- 22 Newsome SD, Park JS, Henry BW, Holden A, Fogel ML, Linthicum J, Chu V, Hooper K. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from California correlate with diet and human population density. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 5248–5255
- 23 Zhang XL, Luo XJ, Liu HY, YU LH, Chen SJ, Mai BX. Bioaccumulation of several brominated flame retardants and dechlorane plus in waterbirds from an e-waste recycling region in South China: Associated with trophic level and diet sources. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 400–405
- 24 Voorspoels S, Covaci A, Schepens P. Polybrominated diphenyl ethers in marine species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary: Levels, profiles, and distribution. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4348–4357
- 25 Xiang CH, Luo XJ, Chen SJ, Yu M, Mai BX, Zeng EY. Polybrominated diphenyl ethers in biota and sediments of the Pearl River Estuary, South China. *Environ Toxicol Chem*, 2007, 26: 616–623
- 26 Stapleton HM, Letcher RJ, Baker JE. Debromination of polybrominated diphenyl ether congeners BDE 99 and BDE 183 in the intestinal tract of the common carp (*Cyprinus carpio*). *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 1054–1061
- 27 Stapleton H, Alae M, Letcher R, Baker J. Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 112–119
- 28 Munschy C, Héas-Moisan K, Tixier C, Olivier N, Gastineau O, Le Bayon N, Buchet V. Dietary exposure of juvenile common sole (*Solea solea* L.) to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Part 1. Bioaccumulation and elimination kinetics of individual congeners and their debrominated metabolites. *Environ Pollut*, 2011, 159: 229–237
- 29 Roberts SC, Noyes PD, Gallagher EP, Stapleton HM. Species-specific differences and structure-activity relationships in the debromination of PBDE congeners in three fish species. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 1999–2005
- 30 Zeng Y.H, Luo XJ, Chen HS, Yu LH, Chen SJ, Mai BX. Gastrointestinal absorption, Metabolic debromination, and hydroxylation of the three commercial polybrominated diphenyl ether mixtures by common carp. *Environ Toxicol Chem*, 2012, 31: 731–738
- 31 Zeng YH., Ye LH, Luo XJ, Chen SJ, Wu JP, Mai BX. Tissue accumulation and species-specific metabolism of technical pentabrominated diphenyl ether (de-71) in two predator fish. *Environ Toxicol Chem*, 2012
- 32 Robrock K, Korytar P, Alvarez-Cohen L. Pathways for the anaerobic microbial debromination of polybrominated diphenyl ethers. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 2845–2852
- 33 Noyes PD, Kelly SM, Mitchelmore CL, Stapleton HM. Characterizing the *in vitro* hepatic biotransformation of the flame retardant BDE 99 by common carp. *Aquat Toxicol*, 2010, 97: 142–150
- 34 Drouillard KG, Fernie KJ, Letcher RJ, Shutt LJ, Whitehead M, Gebink W, Bird DA. Bioaccumulation and biotransformation of 61 polychlorinated biphenyl and four polybrominated diphenyl ether congeners in juvenile American kestrels (*Falco sparverius*). *Environ Toxicol Chem*, 2007, 26: 313–324
- 35 Staskal DF, Hakk H, Bauer D, Diliberto JJ, Birnbaum LS. Toxicokinetics of polybrominated diphenyl ether congeners 47, 99, 100, and 153 in mice. *Toxicol Sci*, 2006, 94: 28–37
- 36 Qiu X, Mercado-Feliciano M, Bigsby RM, Hites RA. Measurement of polybrominated diphenyl ethers and metabolites in mouse plasma after exposure to a commercial pentabromodiphenyl ether mixture. *Environ Health Persp*, 2007, 115: 1052–1058
- 37 Stapleton HM, Kelly SM, Pei R, Letcher RJ, Gunsch C. Metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by human hepatocytes *in vitro*. *Environ Health Persp*, 2009, 117: 197–120
- 38 Van den Steen E, Covaci A, Jaspers VLB, Dauwe T, Voorspoels S, Eens M, Pinxten R. Accumulation, tissue-specific distribution and debromination of decabromodiphenyl ether(BDE209) in European starlings (*Sturnus vulgaris*). *Environ Pollut*, 2007, 148: 648–653

- 39 Van den Steen E, Eens M, Covaci A, Dirtu AC, Jaspers VLB, Neels Hugo, Pinxten R. An exposure study with polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in female European starlings (*Sturnus vulgaris*): Toxicokinetics and reproductive effects. *Environ Pollut*, 157: 430–436
- 40 Kunisue T, Takayanagi N, Isobe T, Takahashi S, Nakatsu S, Tsubota T, Okumoto K, Bushisue S, Shindo K, Tanabe S. Regional trend and tissue distribution of brominated flame retardants and persistent organochlorines in raccoon dogs (*Nyctereutes procyonoides*) from Japan. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 685–691
- 41 Christensen JR, Macduffee M, MacDonald RW, Whitticar M, Ross PS. Persistent organic pollutants in British Columbia grizzly bears: Consequence of divergent diets. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6952–6960
- 42 Luo XJ, Liu J, Luo Y, Zhang XL, Wu JP, Lin Z, Chen SJ, Mai BX, Yang ZY. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in free-range domestic fowl from an e-waste recycling site in South China: Levels, profiles and human dietary exposure. *Environ Int*, 2009, 35: 253–258
- 43 Heeb NV, Schweizer WB, Kohler M, Gerecke AC. Structure elucidation of hexabromocyclododecanes—A class of compounds with a complex stereochemistry. *Chemosphere*, 2005, 61: 65–73
- 44 Eljarrat E, Guerra P, Martinez E, Farré M, Alvarez JG, López-Teijón Barceló D. Hexabromocyclododecanes in human breast milk: Levels and enantiomeric patterns. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 1940–1946
- 45 Johnson-Restrepo B, Adams DH, Kankan K. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecanes in tissues of humans, dolphins, and sharks from the United States. *Chemosphere*, 2008, 70: 1935–1944
- 46 Thomsen C, Molander P, Daae HL, Janak K, Froshaug M, Liane VH, Thorud S, Becher G, Dybing E. Occupational exposure to hexabromocyclododecanes at an industrial plant. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 5210–5216
- 47 He MJ, Luo XJ, Yu LH, Zhang XL, Liu J, Chen SJ, Chen D, Mai BX. 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. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 5748–5754
- 48 Tomy GT, Pleskach K, Oswald T, Halldorson T, Helm PA, Macinnis G, Marvin CH. Enantioselective bioaccumulation of Hexabromocyclododecane and congener-specific accumulation of brominated diphenyl ethers in an eastern Canadian Arctic marine food web. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 3634–3639
- 49 Wu JP, Guan YT, Zhang Y, Luo XJ, Zhi H, Chen SJ, Mai BX. Trophodynamics of hexabromocyclododecanes and several other non-PBDE brominated flame retardants in a freshwater food web. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 5490–5495
- 50 Abdallah MAE, Harrad S, Collins C, Tilston E. Preliminary assessment of bioaccessibility of HBCDs from human GIT following indoor dust ingestion using a physiologically based extraction test (PBET). *Organohalogen Compd*, 2009, 71: 100–104
- 51 Haukas M, Mariussen E, Ruus A, Tollefsen KE. Accumulation and disposition of hexabromocyclododecanes in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat Toxicol*, 2009, 95: 144–151
- 52 Law K, Palace VP, Halldorson T, Danell R, Wautier K, Evans B, Alae M, Marvin C, Tomy GT. Dietary accumulation of Hexabromocyclododecanes diastereoisomers in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) I: Bioaccumulation parameters and evidence of bioisomerization. *Environ Toxicol Chem*, 2006, 25: 1757–1761
- 53 Du M, Lin L, Yan C, Zhng X. Diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation, depuration, and bioisomerization of hexabromocyclododecanes in Zebrafish (*Danio rerio*). *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 11040–11046
- 54 Zegers BN, Mets A, van Brommel R, Minkenberg C, Hamers T, Kamstra JH, Pierce G, Boon JP. Levels of hexabromocyclododecane in Harbor Porpoises and common dolphins from western European seas, with evidence for stereoisomer-specific biotransformation by cytochrome P450. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 2095–2100
- 55 Huhtala S, Schultz E, Nakari T, MacInnis G, Marvin C, Alae M. Analysis of hexabromocyclododecane and their hydroxyl metabolites from in vitro and environmental samples by LC-MS/MS. *Organohalogen Compd*, 2006, 68: 1987–1990
- 56 Esslinger S, Becker R, Maul R, Nehls I. Hexabromocyclododecane enantiomers: Microsomal degradation and patterns of hydroxylated metabolites. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3938–3944
- 57 Hunziker RW, Gonsior S, McGerger JA, Desjardin D, Ariano J, Friederich U. Fate and effect of hexabromocyclododecane in the environment. *Organohalogen Compd*, 2004, 66: 2300–2305
- 58 Kóppen R, Becker R, Esslinger S, Nehls I. Enantiomer-specific analysis of hexabromocyclododecane in fish from Etnefjorden (Norway). *Chemosphere*, 2010, 1241–1245
- 59 Janak K, Covaci A, Voorspoels S, Becher G. Hexabromocyclododecane in marine species from the western Scheldt estuary: Diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 1987–1994
- 60 Zhang X, Yang F, Luo C, Wen S, Zhang X, Xu Y. Bioaccumulative characteristics of hexabromocyclododecane in freshwater species from an electronic waste recycling area in China. *Chemosphere*, 2009, 76: 1572–1578

- 61 Janák K, Sellstrom U, Johansson A-K, Becher G, de Wit, CA, Lindberg P, Helander B. Enantiomer-specific accumulation of hexabromocyclododecanes in eggs of predatory birds. *Chemosphere*, 2008, 73: 5193–5200
- 62 Sun YX, Luo XJ, Mo L, He MJ, Zhang Q, Chen SJ, Zou FS, Mai BX. Hexabromocyclododecane in terrestrial passerine birds from e-waste, urban and rural locations in South China: Levels, biomagnification, diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation. *Environ Pollut*, 2012, 171: 191–198
- 63 Peck AM, Pugh RS, Moors A, Ellisor MB, Porter BJ, Becker P, Kucklick JR. Hexabromocyclododecane in white-sided dolphins: Temporal trend and stereoisomer distribution in tissues. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 2650–2655
- 64 Guerra P, Alae M, Jiménez B, Pacepavicius G, Marvin C, MacInnis G, Eljarrat E, Barceló D, Champoux L, Fernie K. Emerging and historical brominated flame retardants in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from Canada and Spain. *Environ Int*, 2012, 40: 179–186
- 65 Yu LH, Luo XJ, Zheng, XB, Zeng YH, Chen D, Wu JP, Mai BX. The occurrences and biomagnifications of organhalogen pollutants in two terrestrial predatory food chains. *Environ Int*, Submitted
- 66 Tomy GT, Pleskach K, Ismail N, Whittle M, Helm PA, Sverko E, Zaruk D, Marvin CH. Isomer of dechlorane plus in Lake Winnipeg and Lake Ontario food webs. *Environ Sci Technol* 2007, 41: 2249–2254
- 67 Wang DG, Yang M, Qi H, Sverko E, Ma WL, Li YF, Alae M, Reiner EJ, Shen L. An asia-specific source of dechlorane plus: Concentration, isomer profiles, and other related compounds. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 6608–6613
- 68 Qiu X, Marvin CH, Hites RA. Dechlorane plus and other flame retardants in a sediment core from Lake Ontario. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 6014–6019
- 69 Zhu J, Feng YL, Shoeib M. Detection of dechlorane plus in residential indoor dust in the city of Ottawa, Canada. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 7694–7698
- 70 Kng JH, Kim JC, Jin GZ, Park H, Baek SY, Chang YS. Detection of dechlorane plus in fish from urban-industrial rivers. *Chemosphere*, 2010, 79: 850–854
- 71 Wu JP, Zhang Y, Luo XJ, Wang J, Chen SJ, Guan YT, Mai BX. Isomer-specific bioaccumulation and trophic transfer of dechlorane plus in the freshwater food web from a highly contaminated site, South China. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 606–611
- 72 Xian Q, Siddique S, Li T, Feng YL, Takser L, Zhu J. Sources and environmental behavior of dechlorane plus—A review. *Environ Int*, 2011, 37: 1273–1284
- 73 Muñoz-Arnanz J, Sáez M, Hiraldo F, Baos R, Pacepavicius G, Alae M, Jiménez B. Dechlorane plus and possible degradation products in white stork eggs from Spain. *Environ Int*, 2011, 37: 1164–1168
- 74 Gauthier LT, Letcher RJ. Isomers of dechlorane plus flame retardant in the eggs of herring gulls (*Larus argentatus*) from the laurential great lakes of North America: Temporal changes and spatial distribution. *Chemosphere*, 2009, 75: 115–120
- 75 Mo L, Wu JP, Luo XJ, Sun YX, Zou FS, Mai BX. Dechlorane Plus flame retardant in kingfishers (*Alcedo atthis*) from an electronic waste recycling site and a reference site, South China: Influence of residue levels on the isomeric composition. *Environ Pollut*, 2013, 174: 57–62
- 76 Sun YX, Luo XY, Wu JP, Mo L, Chen SJ, Zhang Q, Zou FS, Mai BX. Species- and tissue- specific accumulation of dechlorane plus in three terrestrial passerine bird species from the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere*, 2012, 89: 445–451
- 77 Guerra P, Fernie K, Jiménez B, Pacepavicius G, Shen L, Reiner E, Eljarrat E, Barceló D, Alae M. Dechlorane plus and related compounds in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from Canada and Spain. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 1284–1290
- 78 Venier M, Wierda M, Bowerman WW, Hites RA. Flame retardants and organochlorine pollutants in bald eagle plasma from the Great lake region. *Chemosphere*, 2010, 80: 1234–1240
- 79 Siddique S, Xian QM, Abdelouahab N, Takser L, Phillips SP, Feng YL, Wang B, Zhu J. Levels of dechlorane plus and polybrominated diphenylethers in human milk in two Canadian cities. *Environ Int*, 2012, 39: 50–55
- 80 Ren GF, Yu ZQ, Ma ST, Li HR, Peng PG, Sheng GY, Fu JM. Determination of dechlorane plus in serum from electronics dismantling workers in South China. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 9453–9457
- 81 Yan X, Zheng J, Chen KH, Yang JZ, Luo XJ, Yu LH, Chen SJ, Mai BX, Yang ZY. Dechlorane plus in serum from e-waste recycling workers: influence of gender and potential isomer-specific metabolism. *Environ Int*, 2012, 49: 31–37
- 82 Zheng J, Wang J, Luo XJ, Tian M, He LYY, Yuan JG, Mai BX, Yang ZY. Dechlorane plus in human hair from an e-waste recycling area in South China: comparison with dust. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 9298–9303
- 83 Zhao Z, Zhong G, Moller A, Xie Z, Sturm R, Ebinghaus R, Tang JH, Zhang G. Levels and distribution of dechlorane plus in coastal sediments of the Yellow Sea, North China. *Chemosphere*, 2011, 83: 984–990
- 84 Tomy GT, Thomas CR, Zidane TM, Murison KE, Pleskach K, Hare J, Arsenaault G, Marvin CH, Sverko E. Examination of isomer specific bioaccumulation parameters and potential *in vivo* hepatic metabolites of *syn*- and *anti*-dechlorane plus isomers in juvenile rainbow trout

(*oncorhynchus mykiss*). *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 5562–5567

- 85 Li Y, Yu LH, Wang JS, Wu JP, Mai BX, Dai JY. Accumulation pattern of Dechlorane Plus and associated biological effects on rats after 90 days of exposure. *Chemosphere*, 2012, In press
- 86 Zhang Y, Wu JP, Luo XJ, Wang J, Cheng SJ, Mai BX. Tissue distribution of Dechlorane Plus and its dechlorinated analogs in contaminated fish: High affinity to the brain for *anti*-DP. *Environ Pollut*, 2011, 159, 3647–3652

Species-specific bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecan and dechlorane plus in biota: A review

LUO XiaoJun, WU JiangPing, CHEN SheJun, MAI BiXian*

State Key Laboratory of Organic Geochemistry; Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

*Corresponding author (email: nancymai@gig.ac.cn)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecans (HBCDs) and dechlorane plus (DPs) are ubiquitous contaminants that are found in numerous matrices around world. They have been proven to be environmentally persistent, bioaccumulative, and toxic to biota, and subject to long-range transport. Technical PBDE mixtures consist of congeners with different bromine content. HBCDs were consisting of three diastereoisomers (α -, β - and γ -HBCD) and these three isomers are chiral and occur as racemates in technical mixtures. Commercially available DP is a mixture of two stereo isomers: *syn*-DP and *anti*-DP. Inter- and intra-species differences on bioaccumulation of PBDEs, HBCDs, and DPs were observed in wildlife which could be attributed to species-specific differences in habitat, diet, contaminant metabolism, absorption and execution as well as different physical and chemical properties among different chemicals. The congener-specific accumulation for PBDEs, the diastereoisomer and enantiomer-specific accumulation for HBCDs, and the isomer-specific accumulation for DPs in biota indicated the bioaccumulation of these three types of contaminants in biota are very complex processes. This review summarizes the species-specific bioaccumulation of PBDEs, HBCDs, and DPs in biota and analyzes the potential causes for this observation. The currently existing problems and needs for further research are also discussed.

Keywords: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecans (HBCDs), dechlorane plus (DPs), species-specific bioaccumulation