

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019041801

董梦洁, 李兴红. 我国典型电子垃圾循环地区人体血清中多溴联苯醚浓度与特征的时间变化趋势[J]. 环境化学, 2020, 39(6): 1504-1512.
DONG Mengjie, LI Xinghong. Temporal changes in the profiles and concentrations of polybrominated diphenyl ethers in human serum collected from a typical e-waste recycling area in China[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(6): 1504-1512.

我国典型电子垃圾循环地区人体血清中 多溴联苯醚浓度与特征的时间变化趋势*

董梦洁^{1,2} 李兴红^{1,2**}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一种传统的溴系阻燃剂,已逐渐被禁止使用.但是,由于其持久性、生物累积性和潜在的生物毒性,PBDEs相关的环境影响依然被关注.本文采集了2014年和2018年浙江省LQ地区普通人群和电子垃圾拆解工人的血清样本,对7种常见的多溴联苯醚同系物进行了检测.研究结果与本研究组2006年开展的LQ地区普通人群血清结果进行对比,以了解该地区人群PBDEs随时间的变化趋势.2014年和2018年普通人群血清中的 Σ PBDEs平均浓度分别为 $48.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ (lipid weight)和 $44.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$,虽然比当地电子垃圾拆解职业工人血清水平($269 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$)低1个数量级,但远高于其他非电子垃圾拆解区域普通人群水平,说明电子垃圾拆解活动对LQ普通人群PBDEs负荷具有重要影响.从时间尺度上看,人群血清PBDEs水平,2014年和2018年两年均显著低于2006年($P < 0.05$),这可能归因于PBDEs商业产品的限制和禁用,以及LQ当地政府近年来对该地区电子垃圾拆解活动的规范化管理.2014年和2018年PBDEs水平呈现出男性大于女性的特征($P < 0.05$),这可能与男女饮食习惯和代谢能力的差异有关.本研究对LQ地区人群血清中的PBDEs负荷进行调研,可为电子垃圾拆解活动的管理提供数据基础.

关键词 电子垃圾, 多溴联苯醚, 血清, 时间趋势.

Temporal changes in the profiles and concentrations of polybrominated diphenyl ethers in human serum collected from a typical e-waste recycling area in China

DONG Mengjie^{1,2} LI Xinghong^{1,2**}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: As traditional brominated flame retardants, polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) have been gradually banned. However, the environmental effects of PBDEs are still of great concern due to their persistence, bioaccumulation and potential toxicity. To investigate the temporal changes in the profiles and concentrations of PBDE congeners, serum samples were collected in LQ town, a typical e-waste recycling area in Zhejiang Province, and seven PBDE congeners were determined. The results were compared with the data reported in a previous study on PBDEs body burden in LQ general population. The serum samples of the general population living in LQ town were collected in both 2014 and 2018, and those of the e-waste recycling workers in LQ were collected in 2018. The

2019年4月18日收稿(Received: April 18, 2019).

* 国家自然科学基金(21477157, 21777185)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21477157, 21777185).

** 通讯联系人, Tel: 010-62946097, E-mail: lxhzb@rcees.ac.cn

Corresponding author, Tel: 010-62946097, E-mail: lxhzb@rcees.ac.cn

mean concentration of \sum PBDEs of the general population was $48.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ (lipid weight) in 2014 and $44.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ in 2018, respectively. The mean concentration of \sum PBDEs in the general population in 2018 was about one order of magnitude lower than that in the e-waste recycling workers ($269 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$), but was much higher than that in the general population living in other non-e-waste recycling areas, suggesting that e-waste recycling activities might impose a great impact on the PBDEs body burden of LQ general population. Compared with those in 2006, PBDEs serum levels in both 2014 and 2018 decreased significantly ($P < 0.05$). The facts that PBDEs have been phased out across the world and the environmental management policies for restricting e-waste recycling activities have been implemented by LQ authority, might have been attributed to the decrease of PBDEs serum levels in the past ten years. The serum concentrations of \sum PBDEs in female were significantly lower than those in male ($P < 0.05$), which may be associated with the differences in diet styles and metabolic/degradation capacities between male and female. PBDE human body burden in LQ was investigated in this study, which could provide data basis for the management of e-waste dismantling activities and related chemicals.

Keywords: e-waste, PBDEs, human serum, temporal trend

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一类持久性有机污染物,曾作为一类溴系阻燃剂被广泛应用于电子设备、纺织品、建筑材料等领域^[1]. PBDEs 商业产品包括 3 种:五溴联苯醚(包含 70% 的 BDE-47 和 BDE-99)、八溴联苯醚(包含 40% 的 BDE-183)和十溴联苯醚(包含 98% 的 BDE-209)^[2]. PBDEs 广泛存在于空气、灰尘、土壤及动植物中^[3-5];通过呼吸、饮食和经皮肤接触等途径, PBDEs 可进一步进入人体,并在人体中蓄积^[6]. 毒理学及流行病学研究表明, PBDEs 可对动物/人神经系统、生殖系统和内分泌系统等产生毒性效应^[7-8]. 考虑到 PBDEs 的持久性污染物特征,自 2004 年起,欧洲和北美国家开始禁止商用五溴联苯醚和八溴联苯醚的生产和使用^[2];2017 年,十溴联苯醚也被列入《斯德哥尔摩公约》^[9].

据统计,全世界约 70% 的电子垃圾在中国处理回收^[10]. 我国广东贵屿、清远等地都是典型的电子垃圾回收区域. 电子垃圾中含有大量 PBDEs,在拆解回收过程中,大量 PBDEs 释放进入周边环境,导致当地居民处于较高的 PBDEs 暴露水平中. 一些文献报道了电子垃圾拆解区域 PBDEs 人体负荷,例如贵屿地区从事电子垃圾拆解职业工人血清中 PBDEs 浓度中值为 $109 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$;清远地区电子垃圾拆解职业工人血清中的 PBDEs 浓度中值可达 $753 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$;天津电子垃圾拆解区域普通人群血清中 PBDEs 浓度中值为 $8.43 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$. 可见,电子垃圾拆解区域人群具有较高 PBDEs 负荷.

浙江省台州市也是我国主要的电子垃圾集散地,而 LQ 地区是台州典型的电子垃圾拆解区域之一. 台州地区于 1990s 开始,开始大量进行电脑、打印机、手机及电冰箱等废弃电子产品的拆解;拆解活动多以家庭作坊为单位,分散性强,拆解方式原始落后. 由于原始落后的拆解方式及分散性拆解活动,导致当地存在严重的 PBDEs 环境污染. Zhou^[11] 和陈香平等^[12] 报道了台州电子垃圾拆解地区水体中 PBDEs 水平可达 $57.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,河流沉积物中的 PBDEs 浓度可达 $38775 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,并且和与电子垃圾拆解地的距离呈反比;台州地区土壤和大气中 PBDEs 水平也远高于上海等地区的水平^[13-14].

许多文献报道过台州地区人体 PBDEs 负荷. 台州地区儿童血清中的 PBDEs 浓度可高达 $1194 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ ^[15];在台州电子垃圾循环地区居住超过 20 年的孕妇血清中 PBDEs 浓度为 $19.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ ^[16];台州地区电子垃圾拆解工人血清和头发中 PBDEs 平均浓度分别高达 $55.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ 和 $123.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ ^[17]. 本研究组此前的研究发现,2006 年 LQ 地区 PBDEs 的人体负荷为高达 $118 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ ^[18]. 这些研究都表明台州地区人群 PBDEs 负荷较高. 不过,由于近年来 PBDEs 产品的限制或禁用,以及台州政府出台执行的一系列针对电子垃圾回收的管控政策^[19],台州 LQ 地区人群 PBDEs 暴露现状可能发生大的变化. 但是,目前缺乏该地区人群 PBDEs 负荷在时间尺度上的相关研究.

本研究采集了 2014 年和 2018 年普通人群和职业暴露人群的血清样品,对其中的 PBDEs 进行了测

定,并分析了PBDEs水平与时间、年龄、性别和职业之间的关系,综合评估了LQ地区人群血清中PBDEs的污染状况;通过与2006年比较,了解LQ地区人群PBDEs负荷及同系物特征随时间的变化特征.研究结果能为如何管控电子垃圾拆解活动引起的环境污染问题提供数据基础.

1 材料和方法 (Materials and methods)

1.1 试剂和仪器

甲基叔丁基醚(HPLC级,Tedia公司);正己烷(农残级,美国J.T Baker公司);二氯甲烷(农残级,美国J.T Baker公司);异丙醇(HPLC级,美国J.T Baker公司);硅胶(60—100目,德国Merck公司);无水硫酸钠(优级纯,北京化学试剂厂);替代内标(surrogate internal standard) $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209, BDE-30, BDE-77和进样内标(inject internal standard) $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-208购自美国剑桥同位素公司(CIL);混标EO-5428(含BDE-28, 47, 99, 153, 154, 183, 209).Agilent 6890/5973N GC/MS;旋转蒸发器(Hei-VAP, Heidoph, 德国);离心机(LD4-2,北京医用离心机厂);超声波细胞粉碎机(Scientz-IID,新芝超声波细胞粉碎机);氮吹仪(N-EVAP 111,美国Organomation公司).

1.2 样品的采集和分组

本研究于2014年9月和2018年9月分别采集LQ地区普通人群(非电子垃圾拆解职业)血清样品308个和179个,将每年的样品根据年龄段分为5组,分别为20—29岁、30—39岁、40—49岁、50—59岁和 ≥ 60 岁,每个年龄段又按照性别分为两组,然后将每组的血清样品取相同体积,混合为一个样品,即得到按照性别和年龄区分的10个混合样,每个混合样体积约为1—3 mL,具体的分组信息(样品量、年龄范围、平均年龄)如表1所示.另外,采集电子垃圾拆解工人血清与普通人群进行对比.

表1 混合血清样本信息

Table 1 Information of mixed serum samples

样本 Sample	样本量 Number		年龄范围 Age range	平均年龄 Mean age	
	2014年	2018年		2014年	2018年
Male 1	9	19	20—29	25	24
Male 2	28	16	30—39	35	34
Male 3	30	14	40—49	46	45
Male 4	53	11	50—59	54	55
Male 5	55	22	≥ 60	71	76
Female 1	15	33	20—29	26	25
Female 2	22	19	30—39	34	36
Female 3	22	12	40—49	45	44
Female 4	28	18	50—59	54	54
Female 5	37	15	≥ 60	73	76

1.3 提取和净化

样品的提取和净化参考本实验室的方法^[20].称取血清样品1—3 g,加入替代内标(surrogate internal standard),然后加入0.5 mL $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和1 mL异丙醇使样品变性,以20 mL甲基叔丁基醚:正己烷(V:V,1:1)进行超声提取,重复3次.合并后的提取液过无水硫酸钠干燥,旋转蒸发浓缩后,转移至复合硅胶柱(长30 cm,内径1.5 cm)净化.复合硅胶柱从下到上依次填充:2 g无水硫酸钠、2 g中性氧化铝、1 g活性硅胶、2 g碱性硅胶(33%)、1 g活性硅胶、8 g硫酸硅胶(30%)、1 g活性硅胶和2.5 g无水硫酸钠,洗脱溶剂为100 mL二氯甲烷:正己烷(V:V,1:9)的混合液,净化后浓缩、氮吹至50 μL ,样品中加入 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-208作为进样内标进行仪器分析.

1.4 仪器分析

使用Agilent 6890/5973 GC/MS定量检测标准品和样品中的7种PBDEs同系物浓度,毛细管柱(RTX-1614型)尺寸为:长15 m,直径0.25 mm,膜厚度0.1 mm.载气为高纯氮气($\geq 99.99\%$),柱流量为

1 mL·min⁻¹.进样口温度为 250 °C,采用脉冲不分流进样,进样量为 1.0 μL.色谱柱升温程序为:起始温度 100 °C,保持 2 min,以 25 °C·min⁻¹升至 250 °C,再以 1.5 °C·min⁻¹升至 260 °C,最后以 25 °C·min⁻¹升至 300 °C并保持 10 min.质谱反应气为甲烷,采用电子捕获负离子源(ENCI)、选择离子模式(SIM)进行检测.

1.5 质量控制

2014 年和 2018 年的样品分为两批,每批均有溶剂空白样品,空白样品中只检测到 BDE-209,平均浓度为 4.03 ng·g⁻¹ lw,处理样品数据时被扣除.每个样品中添加替代内标控制回收率.替代内标 BDE-30、BDE-77 和 ¹³C₁₂-BDE-209 的回收率分别为 32.4%—60.7%、76.6%—107% 和 61.9%—132%.BDE-209 检测限为 1.83 ng·g⁻¹ lw,其他 PBDEs 同系物的检测限范围为 0.150—0.720 ng·g⁻¹ lw.所有数据均经过回收率校正.

1.6 数据分析

使用 SPSS 20.0 软件进行统计学分析.采用 S-W 检验方法检验人体血清中 PBDEs 浓度的分布特征,T 检验和 ANOVA 检验分析不同年份、不同年龄和不同性别和不同人群之间的差异性,取每一年龄段的平均年龄,Pearson 相关分析年龄与浓度之间的相关性.显著性水平 P 值设为双侧 0.05.

2 结果和讨论 (Results and discussion)

2.1 LQ 普通人群血清中的 PBDEs 浓度

LQ 地区普通人群血清中 7 种 PBDEs 同系物(BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-153, BDE-183 和 BDE-209)的含量如表 2 所示.2014 普通人群血清中 ΣPBDEs 的浓度范围为 35.2—65.7 ng·g⁻¹ lw,平均浓度为 48.0 ng·g⁻¹ lw.2018 年普通人群血清中 ΣPBDEs 的浓度范围为 14.6—85.0 ng·g⁻¹ lw,平均浓度为 44.2 ng·g⁻¹ lw.

表 2 LQ 地区人体血清中 PBDEs 的浓度 (ng·g⁻¹ lw)

Table 2 PBDEs concentrations in human serum in Luqiao area (ng·g⁻¹ lw)

	普通人群 General population						职业人群 Occupational population		
	2014 年			2018 年			2018 年		
	均值 Mean	范围 Range	中值 Median	均值 Mean	范围 Range	中值 Median	均值 Mean	范围 Range	中值 Median
BDE-28	1.17	0.580—1.82	1.07	1.42	0.720—2.58	1.23	10.1	0.710—28.6	11.2
BDE-47	1.01	0.430—1.94	0.95	0.650	0.300—1.04	0.630	8.02	0.120—21.6	8.88
BDE-99	0.170	nd—0.340	0.160	0.140	nd—0.270	0.140	1.19	0.360—3.19	1.42
BDE-154	0.790	0.280—2.39	0.650	0.690	0.330—1.65	0.510	2.28	0.38—11.8	3.31
BDE-153	7.15	2.47—13.2	5.39	8.40	3.02—18.6	5.65	8.23	1.72—133	16.0
BDE-183	1.17	0.730—1.71	1.15	2.02	0.910—7.34	1.40	3.43	1.41—8.42	3.88
BDE-209	36.5	25.9—57.5	32.9	30.8	8.59—69.5	25.8	239	123—394	238
ΣPBDEs	48.0	35.2—65.7	47.4	44.2	14.6—85.0	38.7	269	8.40—4494	282

与同时期国内普通人群相比,表 2 中 LQ 地区血清 ΣPBDEs 浓度高于台州另外一个电子垃圾拆解区域 WL 地区人群水平 (22.0 ng·g⁻¹)^[20];不过,LQ 及 WL 普通人群 PBDEs 人体负荷远高于非电子垃圾拆解区域人群水平,如上海 (BDE-28/BDE-47/BDE-99/BDE-153/BDE-154, 2.03 ng·g⁻¹ lw)^[21] 及温州 (BDE-28/BDE-47/BDE-99/BDE-153/BDE-183/BDE-209, 1.42 ng·g⁻¹ lw)^[22] 等.与同时期国外普通人群相比,PBDEs 水平高于澳大利亚 ((BDE-28/BDE-47/BDE-99/BDE-153/BDE-183, 5.68 ng·g⁻¹ lw)^[23]、瑞典 (BDE-28/BDE-47/BDE-99/BDE-153/BDE-183/BDE-209, 3.556 ng·g⁻¹ lw)^[24]、丹麦 (BDE-47/BDE-99/BDE-153/BDE-183/BDE-209, 17.5 ng·g⁻¹ lw)^[25] 等发达国家人群水平.由此可见,LQ 地区的普通人群处于相对较高浓度的 PBDEs 暴露之中.

2.2 LQ 普通人群血清中的 PBDEs 同系物特征

2014 年和 2018 年, LQ 地区人体血清中 PBDEs 同系物的分布特征类似. BDE-209 是最主要的 PBDEs 同系物, 分别占 2014 年和 2018 年 PBDEs 总量的 76.0% 和 69.8%; BDE-153 是第二主要的同系物, 分别占 2014 年和 2018 年 PBDEs 总量的 14.9% 和 19.0%. 而 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-154 和 BDE-183 占 PBDEs 的占 PBDEs 总量的百分比都低于 5.0%.

本研究中, LQ 地区普通人群血清中的 BDE-209 可能主要来源商用十溴联苯醚. 近年来, 十溴联苯醚是电子产品中最主要的溴系阻燃剂^[26]. 电子垃圾拆解过程中, 释放大量的 BDE-209, 导致 BDE-209 成为 LQ 地区普通人群血清中最主要的 PBDEs 同系物.

BDE-209 在人体血清中的分布可能与其在环境介质中的分布有关. Shi 等^[27] 的研究表明台州地区膳食中最主要的 PBDEs 同系物是 BDE-209; 张龙等^[28] 的研究发现, 台州电子垃圾拆解地区灰尘中 BDE-209 和 BDE-153 占 PBDEs 总量的 88%; Zhang 等^[29] 揭示, 台州地区夏天和冬天大气 PBDEs 同系物中 BDE-209 含量最高, 占 PBDEs 总浓度的 20%—62%. 考虑 BDE-209 已是台州膳食、大气和灰尘等介质中的主要成分, 这可能是导致 LQ 地区普通人群血清中 PBDEs 同系物以 BDE-209 为主的重要因素.

此外, 不同 PBDEs 同系物的在人体中的代谢、蓄积特性也可能会影响其在体内的分布特征. BDE-153 在入血清中的浓度高于其他低溴代 PBDEs 同系物, 可能与它在生物体内更强的蓄积性^[30] 以及更长的半衰期^[31-32] 相关. 值得注意的是, BDE-209 在人体中的半衰期仅为 15 d^[32], 但是其在血清 PBDEs 同系物中所占百分比最大, 表明 LQ 地区普通人群持续受到了 BDE-209 暴露.

2.3 普通人群血清中的 PBDEs 浓度及同系物特征随时间的变化

十几年前, 本研究组已对 LQ 地区普通人群血清 PBDEs 负荷进行了调研^[18]; 2006 年, LQ 地区普通人群血清 Σ PBDEs 平均水平为 118 ng·g⁻¹ lw, 中值为 81.0 ng·g⁻¹ lw. 为了解 10 年间的变化, 对 2006 年、2014 年及 2018 年的 3 个时间段人群 PBDEs 浓度进行了比较 (图 1). 分析发现, 2018 年人群血清 Σ PBDEs 水平, 与 2014 年水平并没有显著性差异 ($P > 0.05$), 但是前者表现为稍低于后者的特征; 2014 年还是 2018 年 LQ 人群血清 Σ PBDEs 水平均显著的低于 2006 年 ($P < 0.05$). 研究结果表明, 近 10 年来, LQ 地区普通人群 PBDEs 总体负荷呈现逐年下降的趋势. 一般来说, 人体中的 PBDEs 来自于环境暴露. 关于台州地区环境介质中 PBDEs 浓度在时间上变化的研究较少. 但综合一些已有的文献发现, 近年来台州地区大气和土壤中的 PBDEs 浓度也呈现明显的下降趋势. 如 2007 年^[33]、2010 年和 2012 年^[29] 台州大气中 PBDEs 水平分别为 1662 pg·m⁻³、270 pg·m⁻³ 和 225 pg·m⁻³; 2008 年^[34]、2011 年^[35] 和 2013 年^[28] 台州地区土壤中 PBDEs 浓度分别为 3128 ng·g⁻¹、625 ng·g⁻¹ 和 560 ng·g⁻¹. 这样的变化规律与本研究中人体 PBDEs 水平在时间上的变化趋势一致. 自 2011 年起, 起台州市开始实施《废弃电器电子产品回收处理管理条例》, 取缔了家庭作坊式的电子垃圾拆解单位, 对电子垃圾拆解企业进行规范化管理^[19], 分散性电子垃圾拆解活动的减少、拆解活动的园区化管理及拆解工艺的规范化可能是当地普通人群 PBDEs 负荷降低的原因之一. 这说明, 当地的环境管理政策对降低 PBDEs 人群暴露起到了非常重要的作用.

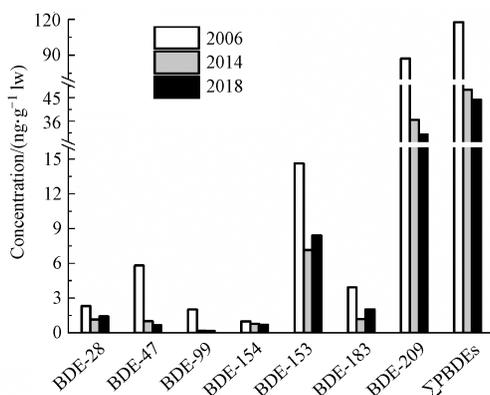


图 1 2006 年、2014 年和 2018 年 LQ 地区血清中 PBDEs 浓度

Fig.1 PBDEs concentrations in human serum from LQ area in 2006, 2014 and 2018

与 2006 年相比,2018 年人体血清中不同同系物水平下降的程度不同.2018 年 BDE-209 和 BDE-153 水平分别是 2006 年浓度的 35.3% 和 57.5%,分别下降了 64.7% 和 42.5%;低分子量的 BDE-28、BDE-47 和 BDE-99 水平是 2006 年的 21.9%,下降了 78.1%.

PBDEs 同系物特征的差异可能与其产品使用有关.以低分子量 PBDEs 同系物为主的商用五溴联苯醚在 2007 年被列入《斯德哥尔摩公约》,含有这类阻燃剂的产品在不断减少,因此低分子量 PBDEs 同系物所占比例在近 10 年出现了明显的下降;以 BDE-209 为主的十溴联苯醚自 2008 年被欧洲和北美国家禁用,而在中国直到 2017 年被列入《斯德哥尔摩公约》后才被淘汰^[2],因此 BDE-209 水平的下降程度小于低分子量 PBDEs 同系物.而 BDE-153 具有相对较高的生物蓄积能力和较长半衰期^[31-32],因此其浓度下降程度小于其他同系物.

2.4 普通人群血清 PBDEs 负荷与年龄及性别的关系

本研究的结果表明(图 2),2014 年和 2018 年 LQ 地区人群血清 Σ PBDEs 水平与人群年龄没有明显的相关性(Pearson 相关性分析, $P>0.05$).Zhao 等^[18]针对 2006 年 LQ 地区普通人群的研究也发现类似的结果.台州地区从 1990s 开始大量进行电子垃圾拆解活动^[18],至今已持续近 30 年.在本课题的研究人群中,绝大部分出生在 1990s 前(30—39 岁、40—49 岁、50—59 岁及>60 岁).这意味着,参与研究的绝大部分志愿者接受 PBDEs 暴露的持续时间近似,这可能是导致浓度与年龄之间缺乏相关性的原因之一.

值得注意的是,无论对于男性或女性,2014 年和 2018 年样本,20—29 岁年龄段人群虽然受到 PBDEs 暴露的持续时间更短(台州地区 1990s 开始电子垃圾拆解活动),但是其 Σ PBDEs 浓度明显高于其他年龄段($P<0.05$).Gari 等^[36]研究发现,PBDEs 更容易在低年龄段人群中累积;作者认为产生这种结果的原因,可能与不同年龄段人群的药代动力学差异有关.低龄人群相对更强的药物代谢能力是否相关于本研究结果,需要开展进一步的研究予以确认及阐明.

就性别差异而言,2014 年及 2018 年人群血清 PBDEs 水平表现为男性($51.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$)高于女性($41.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$)的特征($P<0.05$).Uemura 等^[37]研究发现,日本普通人群中 PBDEs 水平男性高于女性;由于男性血清中 DHA 水平(用来表征鱼肉摄入量)明显高于女性,推测饮食差异可能部分解释 PBDEs 水平在性别上的不同.台州地区膳食调研发现,肉类产品中含有高浓度的 PBDEs 水平,而男性食用肉类产品比女性更加频繁^[38];台州地区男性和女性在食用肉类产品上的差异,可能是导致本研究中男性 PBDEs 负荷高于女性的原因之一.另外,有报道指出,女性可以通过母婴传递或者哺乳来降低体内的 PBDEs 负荷^[39].这种女性特有的消除 PBDEs 的方式,也可能会导致男性血清中 PBDEs 浓度高于女性.

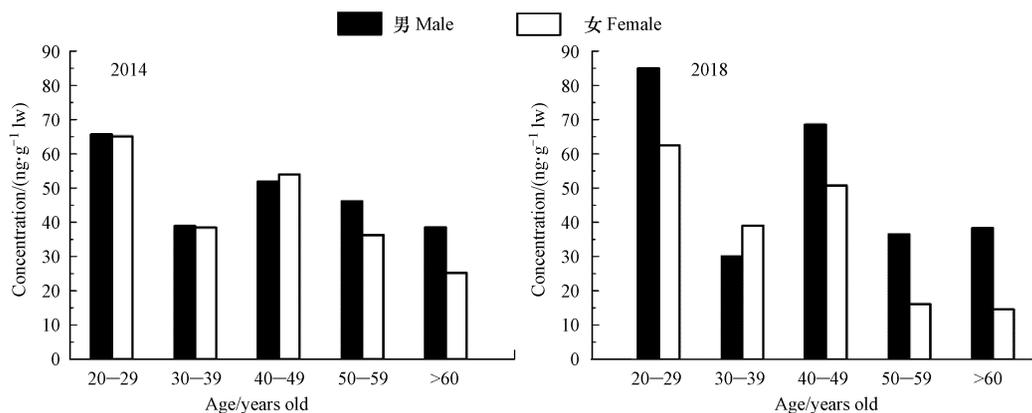


图 2 不同年龄段和性别血清样本中的 PBDEs 浓度

Fig.2 PBDEs concentrations in human serum samples in different ages and genders groups

2.5 普通人群及电子垃圾拆解职业人群血清中 PBDEs 浓度及同系物特征差异

电子产品中通常含有大量的阻燃材料,从事电子垃圾拆解职业的人群往往处于高浓度 PBDEs 暴露之中.为了了解普通人群及职业人群 PBDEs 水平及同系物特征差异,本文对 2018 年 LQ 区域电子垃圾拆解职业人群血清 PBDEs 进行了研究(图 3).结果表明,2018 年 LQ 地区电子垃圾拆解职业人群血清中 Σ PBDEs 平均浓度为 $269 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$,是该地区同年普通人群血清中 Σ PBDEs 浓度($42.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$)的

6倍以上,并且比临近的非电子垃圾拆解区域温州,普通人群血清水平高出1—2个数量级^[22]. Qu等^[40]的研究发现,贵屿电子垃圾拆解职业人群血清中 Σ PBDEs中值浓度($109 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ lw}$),是距离贵屿50 km的濠江地区普通人群水平($26.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ lw}$)的4倍以上,而两者都高于背景区域广州地区普通人群水平($9.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ lw}$).以上研究和结果表明,电子垃圾拆解活动不仅影响到电子垃圾拆解职业工人的身体负荷,也是导致当地普通人群PBDEs负荷较高的重要因素.

就同系物特征而言,职业人群及普通人群血清中PBDEs同系物特征相似,均以BDE-209及BDE-153两种同系物为主,两者占了PBDEs总量的90%左右.不过,BDE-209在电子垃圾拆解职业人群血清PBDEs中的百分比(88.8%)高于普通人群(69.7%),而BDE-153在普通人群血清中所占百分比(16.9%)是职业人群(5.68%)的3倍.PBDEs不同的成分特征表明,LQ地区职业人群及普通人群血清中PBDEs来源不同.十溴联苯醚于2017年被全世界禁止生产和使用,但在其后一段时间内,含有BDE-209的电子产品处于持续不断的废弃中.电子垃圾拆解职业工人血清中更突出的BDE-209成分,可能与电子垃圾拆解工人短期内高频接触含BDE-209成分的废弃电子产品相关.而普通人群血清PBDEs可能与生活环境中的联系更为密切.

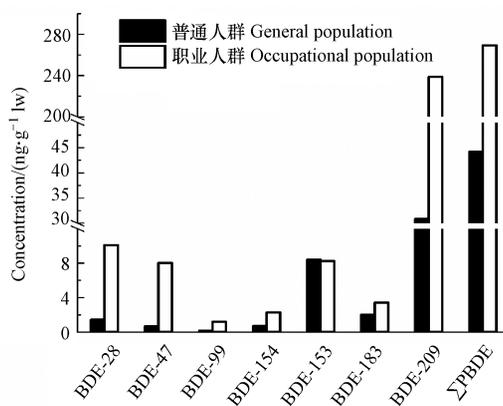


图3 职业暴露人群和普通人群血清中的PBDEs浓度

Fig.3 PBDEs concentrations in serum in occupational and general populations

3 结论 (Conclusion)

研究结果表明,2014年和2018年LQ电子垃圾循环区域普通人群处于较高的PBDEs暴露中,BDE-209和BDE-153血清中主要的PBDEs同系物.普通人群PBDEs浓度与年龄和性别之间无明显规律,但女性PBDEs负荷低于男性.与2006年相比,2014年和2018年普通人群的PBDEs负荷出现明显的下降,表明当地的环境管理政策对降低PBDEs人群暴露起到了非常重要的作用.普通人群PBDEs水平明显低于职业人群血清,但高于非电子垃圾拆解区域普通人群PBDEs水平,表明电子垃圾拆解活动是导致PBDEs的人体负荷较高的重要因素.

参考文献 (References)

- [1] SIDDIQUE S, XIAN Q, ABDELOUAHAB N, et al. Levels of dechlorane plus and polybrominated diphenylethers in human milk in two Canadian cities[J]. *Environment International*, 2012, 39(1): 50-55.
- [2] NI K, LU Y L, WANG T Y, et al. A review of human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in China[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2013, 216(6): 607-623.
- [3] WANG C, LI W, CHEN J, et al. Summer atmospheric polybrominated diphenyl ethers in urban and rural areas of northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 171: 234-240.
- [4] HOH E, HITES R A. Brominated flame retardants in the atmosphere of the east-central United States[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(20): 7794-7802.
- [5] LIU P Y, CHEN X R, ZHAO Y X, et al. Changes of polybrominated diphenyl ether concentrations in ducks with background exposure level and time[J]. *Chemosphere*, 2015, 118: 253-260.

- [6] ZHENG X, XU F, CHEN K, et al. Flame retardants and organochlorines in indoor dust from several e-waste recycling sites in South China: Composition variations and implications for human exposure[J]. *Environment International*, 2015, 78: 1-7.
- [7] COSTA L G, GIORDANO G. Developmental neurotoxicity of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants [J]. *Neurotoxicology*, 2007, 28(6): 1047-1067.
- [8] LYCHE J L, ROSSELAND C, BERGE G, et al. Human health risk associated with brominated flame-retardants (BFRs) [J]. *Environment International*, 2015, 74: 170-180.
- [9] AZNAR-ALEMANY Ò, YANG X, ALONSO M B, et al. Preliminary study of long-range transport of halogenated flame retardants using Antarctic marine mammals[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 650: 1889-1897.
- [10] 彭平安, 盛国英, 傅家谟. 电子垃圾的污染问题[J]. *化学进展*, 2009, 21(Z1): 550-557.
PENG P A, SHENG G Y, FU J M. The pollution by electronic and electric wastes[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(Z1): 550-557 (in Chinese).
- [11] ZHOU S S, FU J, HE H, et al. Spatial distribution and implications to sources of halogenated flame retardants in riverine sediments of Taizhou, an intense e-waste recycling area in Aastern China[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 1202-1208.
- [12] 陈香平, 彭宝琦, 吕素平, 等. 台州电子垃圾拆解区水和沉积物中多溴联苯醚污染特征与生态风险[J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1771-1778.
CHEN X P, PENG B Q, LV S P, et al. Pollution characteristics and ecological risk of PBDEs in water and sediment from an electronic waste dismantling area in Taizhou[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(5): 1771-1778(in Chinese).
- [13] TANG X J, ZENG B, HASHMI M Z, et al. PBDEs and PCDD/Fs in surface soil taken from the Taizhou e-waste recycling area, China[J]. *Chemistry and Ecology*, 2014, 30(3): 245-251.
- [14] FU X, WANG J, ZHOU X, et al. Tree bark as a passive air sampler to indicate atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in southeastern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(12): 7668-7677.
- [15] ZHANG X Y, RUAN X L, YAN M C, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) in blood from children (age 9—12) in Taizhou, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(7): 1199-1204.
- [16] ZHENG M Y, LI X H, ZHANG Y, et al. Partitioning of polybrominated biphenyl ethers from mother to fetus and potential health-related implications[J]. *Chemosphere*, 2017, 170: 207-215.
- [17] LIANG S, XU F, TANG W, et al. Brominated flame retardants in the hair and serum samples from an e-waste recycling area in southeastern China: The possibility of using hair for biomonitoring[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(15): 14889-14897.
- [18] ZHAO X R, QIN Z F, YANG Z Z, et al. Dual body burdens of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers among local residents in an e-waste recycling region in Southeast China[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(6): 659-666.
- [19] 关于市政协三届六次会议第 2010182 号提案会办意见的函[EB/OL]. [2010-12-13]. http://www.zjtz.gov.cn/art/2010/12/13/art_31147_1275099.html.
Letter on the opinions of the sixth session of the third session of the CPPC on proposition No.2010182[EB/OL].[2010-12-13]. http://www.zjtz.gov.cn/art/2010/12/13/art_31147_1275099.html (in Chinese).
- [20] LV Q X, WANG W, LI X H, et al. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyl ethers in adipose tissue and matched serum from an E-waste recycling area (Wenling, China) [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 199: 219-226.
- [21] XU B, WU M, WANG M, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hydroxylated PBDEs in human serum from Shanghai, China: A study on their presence and correlations[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(4): 3518-3526.
- [22] WANG C, LIN Z, DONG Q, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human serum from Southeast China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 78: 206-211.
- [23] DRAGE D S, HARDEN F A, JEFFERY T, et al. Human biomonitoring in Australian children: Brominated flame retardants decrease from 2006 to 2015[J]. *Environment International*, 2019, 122: 363-368.
- [24] BJERMO H, AUNE M, CANTILLANA T, et al. Serum levels of brominated flame retardants (BFRs: PBDE, HBCD) and influence of dietary factors in a population-based study on Swedish adults[J]. *Chemosphere*, 2017, 167: 485-491.
- [25] VORKAMP K, NIELSEN F, KYHL H B, et al. Polybrominated diphenyl ethers and perfluoroalkyl substances in serum of pregnant women: levels, correlations, and potential health implications[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 67(1): 9-20.
- [26] CHEN Y, LI J, LIU L, et al. Polybrominated diphenyl ethers fate in China: A review with an emphasis on environmental contamination levels, human exposure and regulation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 113: 22-30.
- [27] SHI Z, ZHANG L, LI J, et al. Legacy and emerging brominated flame retardants in China: A review on food and human milk contamination, human dietary exposure and risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 522-536.
- [28] 张龙, 王俊霞, 徐峰, 等. 多溴联苯醚在电子拆解区及周边土壤和灰尘中的分布规律和源分析[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(9): 1730-1736.
ZHANG L, WANG J X, XU F, et al. Distribution and source apportionment of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in soils and dusts in ewaste recycling and arrounding aeras[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9): 1730-1736(in Chinese).

- [29] ZHANG T, HUANG Y R, CHEN S J, et al. PCDD/Fs, PBDD/Fs, and PBDEs in the air of an e-waste recycling area (Taizhou) in China; Current levels, composition profiles, and potential cancer risks[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(12): 3156-3163.
- [30] STASKAL D F, HAKK H, BAUER D, et al. Toxicokinetics of polybrominated diphenyl ether congeners 47, 99, 100, and 153 in mice [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 94(1): 28-37.
- [31] TRUDEL D, SCHERINGER M, VON GOETZ N, et al. Total consumer exposure to polybrominated diphenyl ethers in North America and Europe[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2391-2397.
- [32] THURESSON K, HÖGLUND P, HAGMAR L, et al. Apparent half-lives of hepta- to decabrominated diphenyl ethers in human serum as determined in occupationally exposed workers[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(2): 176-181.
- [33] HAN W, FENG J, GU Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of Taizhou, a major E-Waste dismantling area in China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 83(6): 783-788.
- [34] TANG X, ZENG B, HASHMI M Z, et al. PBDEs and PCDD/Fs in surface soil taken from the Taizhou e-waste recycling area, China[J]. *Chemistry and Ecology*, 2014, 30(3): 245-251.
- [35] 陈涛, 周纯, 牟义军, 等. 典型电子废物集中处置场地及周边土壤中多溴联苯醚的污染特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2011, 27(3): 20-24.
- CHEN T, ZHOU C, MOU Y J, et al. PBDEs pollution of soils in a typical e-waste disposal site and its surrounding area[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011, 27(3): 20-24(in Chinese).
- [36] GARÍ M, GRIMALT J O. Inverse age-dependent accumulation of decabromodiphenyl ether and other PBDEs in serum from a general adult population[J]. *Environment International*, 2013, 54: 119-127.
- [37] UEMURA H, ARISAWA K, HIYOSHI M, et al. Congener-specific body burden levels and possible determinants of polybrominated diphenyl ethers in the general Japanese population[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(7): 706-712.
- [38] CHAN J K Y, MAN Y B, WU S C, et al. Dietary intake of PBDEs of residents at two major electronic waste recycling sites in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463-464: 1138-1146.
- [39] CHEN Z J, LIU H Y, CHENG Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human samples of mother-newborn pairs in South China and their placental transfer characteristics[J]. *Environment International*, 2014, 73: 77-84.
- [40] QU W, BI X, SHENG G, et al. Exposure to polybrominated diphenyl ethers among workers at an electronic waste dismantling region in Guangdong, China[J]. *Environ Int*, 2007, 33(8): 1029-1034.