

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019020301

郭惠莹, 郑晓波, 茹淑玲, 等. 城市和电子垃圾拆解区室内灰尘中溴代阻燃剂(BFRs)的浓度和生物有效性[J]. 环境化学, 2020, 39(1): 220-228.

GUO Huiying, ZHENG Xiaobo, RU Shuling, et al. Concentrations and bioaccessibility of brominated flame retardants (BFRs) in indoor dust from a megacity and an e-waste recycling site[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(1): 220-228.

城市和电子垃圾拆解区室内灰尘中 溴代阻燃剂(BFRs)的浓度和生物有效性*

郭惠莹^{1,2} 郑晓波^{1,3**} 茹淑玲³ 麦碧娴¹

(1. 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;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049; 3. 华南农业大学资源与环境学院, 广州, 510642)

摘要 本文以广州市区和电子垃圾拆解区室内灰尘为研究对象, 分析不同粒径(50—2000 μm)灰尘中溴代阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)的浓度、组成和生物有效性。广州市区灰尘中BFRs以十溴二苯乙烷(decabromodiphenyl ethane, DBDPE)(4930—7280 ng·g⁻¹)为主, 电子垃圾拆解区以十溴联苯醚(polybrominated diphenyl ether 209, BDE209)(5570—602600 ng·g⁻¹)为主。对比研究结果发现, 城市灰尘中BFRs的分布无粒径差异, 而电子垃圾拆解区最细粒径灰尘中BFRs含量最高。广州市区灰尘中BFRs生物有效性随化合物的lg K_{ow}增加而降低。电子垃圾拆解区灰尘生物有效性显著低于市区灰尘, 表明在电子垃圾拆解区灰尘中电子垃圾碎片的存在很大程度上降低了BFRs的生物有效性。人体暴露评估结果显示, 广州市区人体暴露风险低于电子垃圾拆解区暴露风险。

关键词 溴代阻燃剂, 室内灰尘, 电子垃圾, 生物有效性, 人体暴露。

Concentrations and bioaccessibility of brominated flame retardants (BFRs) in indoor dust from a megacity and an e-waste recycling site

GUO Huiying^{1,2} ZHENG Xiaobo^{1,3**} RU Shuling³ MAI Bixian¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,

Guangzhou, 510640, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;

3. College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou, 510642, China)

Abstract: In the present study, the concentrations and bioaccessibility of brominated flame retardants (BFRs) were measured in different sizes (50 to 2000 μm) of indoor dust collected from a megacity, Guangzhou, and an e-waste recycling site. Decabromodiphenyl ethane (DBDPE) (4930—7280 ng·g⁻¹) and brominated diphenyl ether 209 (BDE209) (5570—602600 ng·g⁻¹) were the main chemicals in the dust from Guangzhou and the e-waste site, respectively. The levels and compositions of BFRs were consistent in different fractions of dust from Guangzhou. The highest concentrations of BFRs were found in the finest fraction of dust from the e-waste site. The bioaccessibility of BFRs in the dust from Guangzhou decreased with increasing lg K_{ow} of FRs. The bioaccessibility values of most BFRs in the dust from the e-waste site were much lower than those in

2019年2月3日收稿(Received: February 3, 2019).

* 国家自然科学基金(41603085, 41573088)和广东省自然科学基金(2016A030310440)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41603085, 41573088) and Guangdong Natural Science Foundation (2016A030310440).

** 通讯联系人, Tel: 15918714975, E-mail: zhengxiaobo@scau.edu.cn

Corresponding author, Tel: 15918714975, E-mail: zhengxiaobo@scau.edu.cn

the dust from Guangzhou, indicating low bioaccessibility in the components of dust, such as e-waste debris, from the e-waste site. The human exposure risks of BFRs in the dust from Guangzhou were generally lower than those in the dust from the e-waste site.

Keywords: brominated flame retardants, indoor dust, e-waste, bioaccessibility, human exposure.

近年来,溴代阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)引发的环境问题和人体暴露风险受到了科学家的持续关注.多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一类常见的溴代阻燃剂^[1],其五溴和八溴工业品于2009年被列入斯德哥尔摩公约持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)清单.随后,一些新型阻燃剂1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷(1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane, BTBPE)、十溴二苯乙烷(decabromodiphenyl ethane, DBDPE)作为PBDEs替代品被广泛用于塑料、纺织品、运输包装、建材、家具和电子电器产品中^[2].目前,已有大量研究证实阻燃剂(flame retardants, FRs)极易通过挥发或磨损从那些内含FRs的产品中释放进入环境^[3-4],室内环境中频繁地检测到了高浓度的FRs^[5-7].由于人们每天80%以上的时间都在室内,BFRs在室内环境中的广泛存在和潜在的健康风险逐渐引起了广泛的关注.

Lorber等的研究证实人体的PBDEs外暴露量82%源于室内灰尘^[8].还有研究发现,人体母乳和血清中PBDEs的含量与室内灰尘中PBDEs的含量存在显著正相关^[9-10].近年来,灰尘作为室内BFRs的汇,被广泛用作评估室内环境中BFRs整体污染的指标^[3, 11-12].粒径是影响室内灰尘中BFRs水平和分布的重要因素^[13-15].不同粒径室内灰尘中BFRs的分布受BFRs来源和灰尘中有机物含量的影响,最终影响室内BFRs的人体暴露风险评估.人体经手-口接触摄入室内灰尘已被证明是BFRs的人体暴露重要途径之一^[16].传统研究评估BFRs的人体暴露风险多使用100%的生物可利用性,这在很大程度上高估了BFRs暴露风险.近年来,大量体外研究通过模拟人体胃肠道消化过程来获取BFRs的生物有效性,从而更准确地评估BFRs的人体暴露^[17-19].

电子垃圾拆解区主要采用手工拆解、焚烧、填埋等粗放式的处理方式,极易导致电子垃圾中污染物进入环境中.据报道,电子垃圾拆解区BFRs等污染物的污染水平处在全球污染的高值区^[20-21].在室内对电子垃圾进行破碎时可能导致细小碎片脱落,因此,采自电子垃圾拆解区的室内灰尘可能会含有大量的电子垃圾碎片或塑料颗粒^[22].这些碎片的存在可能导致电子垃圾拆解区室内灰尘和城市室内灰尘的BFRs污染模式差异.

本研究以不同粒径的电子垃圾拆解区和广州市区室内灰尘为研究对象,通过对灰尘中BFRs浓度组成、粒径分布和生物有效性分析,了解研究区域BFRs污染水平及人体暴露风险.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂和材料

PBDEs内标(4-F-BDE67、3-F-BDE153、BDE118和BDE128)和回收率指示物(BDE77、BDE181和BDE205)购自美国Accustandards公司,¹³C-BDE209(回收率指示物)购自美国剑桥同位素实验室(Cambridge Isotope Laboratories).灰尘标准品(SRM2585)购自美国国家标准与技术研究所(NIST).胃蛋白酶(pepsin from porcine gastric mucosa)、胰酶(pancreatin from porcine pancreas)、胆汁盐(bile salt)、黏蛋白(mucin from porcine stomach)、Tenax-TA(60—80目)购自美国Sigma公司;L-半胱氨酸(L-cysteine)、氯化血红素(hemin)等购自上海国药集团(Sinopharm Chemical Reagent Co Ltd.).有机溶剂(正己烷、二氯甲烷、丙酮和异辛烷)均为色谱纯(>95%),购自上海安谱实验科技公司(ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc.)

1.2 样品采集

2015年6月在广州市区15间办公室(23°09'N, 113°21'E)和清远电子垃圾拆解区15个作坊(23°34'N, 113°02'E)采集了室内灰尘样品.清远地区早在20世纪80年代就开始了电子垃圾回收活动,且多以家庭作坊为单位.这些家庭作坊主要先在室内对电子垃圾进行破碎和分类,再在室外进行酸溶或

焚烧.办公室来自广州市区的学校,约 20—30 m², 通常有 3—5 台电脑,1 台空调和 1 台打印机,瓷砖地板,未覆盖地毯.灰尘样品使用乙醇预清洗过的毛刷收集并用锡箔纸包装保存.两个采样点的 15 个灰尘样品(约 10 g)分别混合均匀之后过不锈钢滤筛,获得 5 个不同粒径组分:F1 (1000—2000 μm), F2 (500—1000 μm), F3 (250—500 μm), F4 (100—250 μm), F5 (50—100 μm).灰尘样品用元素分析仪(EL III, Elementar, Germany)表征 C、H 和 N 元素含量,用烧失法测定有机质(OM)含量^[23],表征结果见表 2.

1.3 样品前处理

称取 20 mg 灰尘样品,添加内标(4-F-BDE67、3-F-BDE153、BDE118 和 BDE128)后,用 3 mL 丙酮/正己烷混合溶剂(1:1, V/V)超声萃取 3 次,每次 30 min.萃取液浓缩后转换溶剂为正己烷,过弗罗里硅土柱(500 mg, 3 mL, Supleco, Bellefonte, PA, USA),第一组分用 8 mL 1-氯丁烷洗脱,第二组分用 8 mL 乙酸乙酯洗脱,BFRs 存在于第一组分中.洗脱液氮吹浓缩后定容至 100 μL,第一组分中加入回收率指示物(BDE77、BDE181、BDE205 和¹³C-BDE209)用 GC/MS 测定.

由于 250 μm 以下粒径的灰尘易通过手-口接触被人体摄入^[13],故本研究选用 F5 粒径组分,运用体外消化道模拟(colon extended physiologically based extraction test, CE-PBET)^[24-25]评估灰尘中 BFRs 生物有效性.称取 50 mg 灰尘样品加入 5 mL 模拟胃液,用 HCl 调节 pH 值为 2.5,置于 37 °C 恒温摇床内振荡 1 h,摇床转速为 100 r·min⁻¹.随后加入胆汁盐和胰酶模拟小肠液并用 NaHCO₃ 调节 pH 值为 7,同时加入装有 50 mg Tenax 颗粒的不锈钢滤筒.振荡 4 h 后取出不锈钢滤筒,4000 r·min⁻¹ 转速离心分离灰尘和小肠液.随后灰尘样品加入 5 mL pH 值为 6.5 的模拟结肠液,同时再次放入装有 Tenax 颗粒的不锈钢滤筒.振荡 8 h 后离心分离灰尘样品和模拟结肠液.灰尘样品和 Tenax 颗粒的前处理方法和上一段灰尘相同.模拟胃肠液和结肠液添加内标后用 5 mL 二氯甲烷萃取 3 次,然后浓缩转化溶剂为正己烷,并用同样方法净化后分析测定.每份样品都有 3 个平行样.

1.4 仪器分析及质量控制与质量保证

本次检测的溴代阻燃剂目标化合物包括:PBDEs (BDEs28、47、66、85、100、99、138、154、153、183、196、197、203、208、207、206 和 209), BTBPE 和 DBDPE.目标物测定采用安捷伦气相色谱-质谱联用仪(Agilent 7890GC-5975MS),负离子源(NCI),选择离子检测模式(SIM)检测,色谱柱为 DB-5HT(15 m × 250 μm × 0.10 μm).BDE209 和¹³C-BDE209 的定量检测离子分别为 486.7 和 494.7,其余化合物的定量离子为 79.柱温程序详见参考文献[26].

实验过程所用玻璃器皿用洗液浸泡、清洗,450 °C 下灼烧 4 h,使用前用丙酮、二氯甲烷和正己烷依次洗两次.质量控制实验包括方法空白($n=11$)、空白加标($n=3$)和 SRM2585 ($n=4$).方法空白中检测到的污染物有 BDE153、BDE197、BDE207、BDE209 和 BTBPE,平均浓度分别为 0.22、0.86、0.42、0.13、0.19 ng.空白加标和 SRM2585 中 PBDEs 的回收率范围为 79%—89%;BTBPE 和 DBDPE 的回收率范围分别为 87%—95% 和 65%—81%;DPs 的回收率范围为 81%—92%.回收率指示物(BDE77、BDE181、BDE205、¹³C-BDE209)的回收率分别为:88.5%±7.5%,92.1%±10.3%,95.4%±14.1%和 91.0%±11.9%.本研究中 SRM2585 目标化合物测量值和文献报道值见表 1,目标化合物平均值与文献报道值相比相对标准偏差(RSD)都小于 15%.样品平行样中,目标化合物的相对标准偏差(RSD)均小于 20%.

仪器分析前,连续进 3 个日校正标样来检查仪器的灵敏度和稳定性确保仪器状态良好,分析过程中每天至少进 1 次日校正标样,确保仪器与进标准曲线标样的响应误差小于 20%.样品方法检出限(limit of detection, LOD)由方法空白样品中目标化合物的含量计算得到(均值+3 倍标准偏差).当目标物在空白样品中没有检出时,以标准曲线最低浓度的 3 倍信噪比(S/N)计算检出限.本研究中灰尘样品 PBDEs 检出限为 0.03—2.12 ng·g⁻¹, syn-DP, anti-DP、BTBPE 和 DBDPE 检出限分别为 0.22、0.15、0.51、3.10 ng·g⁻¹.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 室内灰尘中 BFRs 含量水平和组成特点

广州市区和电子垃圾拆解区不同粒径的室内灰尘中 BFRs 的浓度如表 2 所示.由于 BDEs28、47、66、

85、138 和 154 在所有灰尘样品中检出率<50%,故不在本文中进行讨论.SRM2585 中 BFRs 含量水平与文献结果一致^[27-29](表 1).PBDEs 和 DBDPE 是城市灰尘和电子垃圾拆解区灰尘中含量最高的两类 BFRs,城市灰尘中 PBDEs 和 DBDPE 浓度分别为 3180—4450 ng·g⁻¹和 4930—7280 ng·g⁻¹,电子垃圾拆解区的 PBDEs 和 DBDPE 浓度分别为 5990—613800 ng·g⁻¹和 251—13800 ng·g⁻¹,这显然与 PBDEs 和 DBDPE 在工业品中较高的使用量密不可分.广州市区办公室 PBDEs 污染程度明显低于英国伯明翰(平均值:31000 ng·g⁻¹)^[30],与美国华盛顿(平均值:5900 ng·g⁻¹)^[31]相当,高于杭州(平均值:928 ng·g⁻¹)^[32]、伊拉克巴士拉(平均值:800 ng·g⁻¹)^[33]和加拿大多伦多(平均值:1400 ng·g⁻¹)^[5]等.本研究区域电子垃圾拆解区 PBDEs 污染程度较高,与贵屿电子垃圾拆解区(173—196000 ng·g⁻¹)^[20]和台州电子垃圾拆解区(597—323919 ng·g⁻¹)^[34]相当.BTBPE 是八溴联苯醚工业品的替代阻燃剂,在所有粒径的灰尘样品中均有检出,含量虽然比 PBDEs 和 DBDPE 低两个数量级,但考虑到 BTBPE 的使用量日益增长,BTBPE 的环境污染和潜在的生态风险不容忽视.

表 1 灰尘标准品 SRM2585 中 BFRs 测定值和文献参考值(ng·g⁻¹)

Table 1 Concentrations (ng·g⁻¹) of BFRs measured in SRM 2585(ng·g⁻¹)

化合物 Compounds	本研究 This study	Ali et al., 2011 ^[29]	Van den Eede et al., 2012 ^[27]	Cao et al., 2014 ^[28]
BDE28	47.0	46.9	32.8	39
BDE47	473	497	409	461
BDE99	808	892	742	810
BDE100	138	145	116	
BDE153	113	119	97	104
BDE154	84.2	83.5	72.2	83
BDE183	41.0	43	32.3	38
BDE196	26.6			
BDE197	21.9			
BDE203	21.8			
BDE206	164			
BDE207	96.8			
BDE208	46.0			
BDE209	3710	2510	2510	2872
BTBPE	34.6	32	39	41
DBDPE	2.20			

表 2 广州市区和电子垃圾拆解区不同粒径室内灰尘中 BFRs 的浓度(ng·g⁻¹)和 OM、N、C 及 H 的百分含量

Table 2 Concentrations of BFRs (ng·g⁻¹), and the percentage contents of OM, N, C, and H in different sizes of indoor dust from Guangzhou city and an e-waste site

	城市灰尘粒径 Sizes of megacity dust					电子垃圾拆解区灰尘粒径 Sizes of E-waste dust				
	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5
OM/%	61.3	65.2	63.8	61.4	47.2	13.8	6.54	3.61	7.13	15.5
N/%	7.64	7.26	7.80	8.24	9.10	<0.01	0.01	0.06	0.11	0.33
C/%	49.5	52.8	54.4	52.4	46.5	2.66	1.54	3.96	13.2	18.8
H/%	8.81	10.4	10.4	10.4	9.10	2.06	1.64	1.59	2.22	3.80
BDE99	nd	nd	nd	nd	nd	43.4	102	255	405	1740
BDE100	nd	nd	nd	nd	nd	3.60	10.7	33.5	55.0	245
BDE153	1.00	0.50	nd	nd	nd	9.70	18.5	47.7	95.8	350
BDE183	7.70	6.70	6.70	4.90	5.10	15.2	19.2	46.7	116	300
BDE196	nd	nd	nd	nd	4.1	4.10	11.2	32.0	94.4	294
BDE197	nd	nd	nd	3.70	9.8	9.39	15.9	37.5	88.5	266
BDE203	5.10	5.10	5.60	7.20	6.90	19.3	29.7	47.7	103	295

续表2

	城市灰尘粒径 Sizes of megacity dust					电子垃圾拆解区灰尘粒径 Sizes of E-waste dust				
	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5
BDE206	66.8	66.8	68.0	76.4	83.3	126	266	307	2330	4440
BDE207	58.5	55.8	60.1	64.0	66.6	129	214	271	997	2240
BDE208	18.7	16.8	19.8	22.5	24.8	60.6	100	149	464	111
BDE209	3020	3130	2970	3740	4250	5570	15800	18000	330000	602600
PBDEs	3180	3280	3130	3920	4450	5990	16600	19300	335000	613800
BTBPE	48.3	20.2	24.4	38.5	25.3	23.1	54.6	40.0	84.3	377
DBDPE	5950	5310	4930	7100	7280	269	251	485	1300	13800

注: F1 (1000—2000 μm), F2 (500—1000 μm), F3 (250—500 μm), F4 (100—250 μm), F5 (50—100 μm).

如图 1 所示,城市灰尘与电子垃圾拆解区灰尘中的 BFRs 组成差异较大,城市灰尘中 BFRs 以 DBDPE (60.7%—64.6%) 为主,其次是 BDE209 (32.8%—36.5%),而电子垃圾拆解区灰尘中主要污染物是 BDE209,占比高达 85% 以上 (85.4%—97.8%).广州市区灰尘与电子垃圾拆解区灰尘中的 PBDEs 同系物组成一致,均以 BDE209 为主,所占比例分别为 94.9%—95.5% 和 93.0%—98.6%.由于 DBDPE 的蒸气压明显低于 BDE209,而且 BDE209 和 DBDPE 的蒸气压也远低于低溴代 BFRs,故蒸气压并不能完全解释两地灰尘中的 BFRs 组成差异.究其原因,这一差异主要归因于 BFRs 的不同来源.广州市办公室灰尘中 PBDEs 和 DBDPE 的组成模式反映了世界阻燃剂的使用趋势;DBDPE 作为 deca-BDE 工业品的替代品在电子电器、家居制品中大量使用.自 2004 年起我国形成了 DBDPE 的工业规模化生产,DBDPE 的使用量年增幅达到 80%^[35].

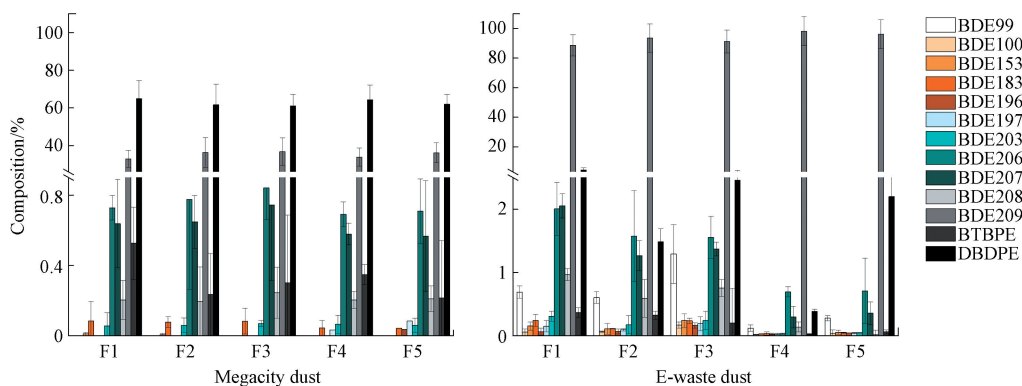


图 1 不同粒径广州市区和电子垃圾拆解区灰尘中 BFRs 的组成模式

Fig.1 Compositions of BFRs in different sizes of indoor dust from Guangzhou city and an e-waste site

城市灰尘与电子垃圾拆解区灰尘中的 BFRs 粒径分布也不同(表 2).BFRs 在最细粒径(F5)电子垃圾拆解区灰尘中显著富集,并且 BFRs 浓度呈现随灰尘粒径减小而增加的趋势,这一现象与 Lewis 等的研究结果一致,即室内灰尘中多环芳烃和杀虫剂的浓度随灰尘粒径减小而增加^[36].此外,Al-Omran 等的研究表明,随灰尘粒径减小,三溴至七溴联苯醚含量升高^[37].这一现象的原因是,细颗粒灰尘具有更大的表面积,对有机化合物具有较强的吸附能力.对于城市灰尘来说,除 BDE209 外,大多数 BFRs 在各个粒径分布相当.研究证实,高溴代污染物更容易在室内灰尘里富集^[38],加之室内灰尘来源复杂,空气分配和塑料脱落均是其主要来源,同时挥发和磨损又是灰尘中 FRs 迁移的重要途径^[28].本研究中城市办公室灰尘中的 BFRs 既可能来源于空调、电脑、打印机和家具的释放,也可能来自空气中 BFRs 的沉降.总体来说,本研究的结果表明,室内灰尘中污染物粒径分布并非取决于单一因素,而是由污染源和不同环境介质间分配作用共同影响.

2.2 室内灰尘中 BFRs 生物有效性

灰尘中 BFRs 生物有效性计算公式如下:

$$\text{生物有效性} = (\text{胃肠液、结肠液和 Tenax 颗粒中各 BFRs 总浓度}) / (\text{灰尘中各 BFRs 浓度}) \times 100\%$$

广州市区和电子垃圾拆解区灰尘及 SRM2585 中 BFRs 的生物有效性如表 3 所示.城市灰尘 PBDEs 中 BDE209 的生物有效性最低,与 Abdallah^[16]和 Fang^[24]等的研究结果一致,且与体内小鼠暴露实验中生物可获得性相当(4%—26%)^[39-40].电子垃圾拆解区灰尘中 BFRs 的生物有效性显著低于城市灰尘和 SRM2585 中 BFRs 的生物有效性.城市灰尘和 SRM2585 中 BFRs($\lg K_{ow}$ 范围:9.15—13.63)的生物有效性随化合物 $\lg K_{ow}$ 增加而降低(图 2),该现象与 Fang 等^[24]的研究结果一致,Fang 等的研究表明,当 $\lg K_{ow} > 4$ 时,随着 $\lg K_{ow}$ 增加,BFRs 的生物有效性降低.然而,电子垃圾拆解区灰尘中 BFRs 的生物有效性与化合物 $\lg K_{ow}$ 无明显关系.

表 3 广州市区和电子垃圾拆解区灰尘中 BFRs 的生物有效性(%)

Table 3 Bioaccessibility of BFRs in indoor dust from Guangzhou city and an e-waste site, and SRM2585(%)

	城市灰尘 Megacity dust		电子垃圾拆解区灰尘 E-waste dust		SRM2585	
	平均值 Mean	标准偏差 SD	平均值 Mean	标准偏差 SD	平均值 Mean	标准偏差 SD
BDE196	15.8	2.5	8.22	1.96	24.3	4.0
BDE197	15.4	3.0	5.35	0.66	25.9	3.3
BDE203	16.8	<0.1	2.34	0.16	21.6	<0.1
BDE206	13.7	2.6	10.4	0.3	23.7	<0.1
BDE207	14.2	2.6	2.96	0.78	20.6	2.7
BDE208	15.1	3.0	5.90	0.87	22.5	3.0
BDE209	13.1	1.4	2.47	0.72	21.9	2.5
BTBPE	16.0	2.6	2.11	<0.1	26.5	<0.1
DBDPE	1.51	0.48	0.86	0.21	1.31	2.63

城市灰尘中 OM 含量(47.2%—65.2%)显著高于电子垃圾拆解区灰尘中 OM 含量(3.61%—15.5%).由于电子垃圾拆解区灰尘 OM 含量较低,灰尘中 BFRs 很可能来源于废弃电子垃圾碎片,而不是像广州市区灰尘通过 OM 吸附 BFRs.已有研究报道高分子聚合物内含 BFRs 和灰尘表面吸附 BFRs 的生物有效性差异.Garcia-Alcega 等^[41]研究发现,灰尘表面吸附的六溴环十二烷(HBCD)生物有效性比含有磨损脱落的聚合物碎片的灰尘中 HBCD 生物有效性高 15%,结果表明聚合物向消化液中释放 HBCD 的能力要低于灰尘有机质向消化液中释放 HBCD 的能力.

近期 Abbasi 等^[22]在伊朗工业园区收集的室外灰尘中检测到粒径范围在 100—1000 μm 的微塑料颗粒,这些微塑料大多来自家庭日常活动,车辆运输和工业生产制造等.而另一项研究在德黑兰市区灰尘中提取的微塑料丰度在 88 个至 605 个/30 g 之间,且多以黑色和黄色颗粒状微塑料为主,粒径范围为 250—500 μm ^[42].以上研究结果为本实验提出的清远电子垃圾区灰尘中存在塑料颗粒的假设提供了一定的理论支撑.总体而言,本研究结果表明,电子垃圾碎片或灰尘中的塑料颗粒可能是室内环境中有机污染物(如 BFRs)的重要来源.灰尘中电子垃圾碎片的存在也可能影响电子废弃物回收作坊灰尘中 BFRs 的生物有效性.

2.3 室内灰尘中 BFRs 的人体外暴露风险评估

为了更好的探究灰尘中 BFRs 的环境风险,本研究用广州市区灰尘和电子垃圾拆解区灰尘 F5 组分计算了 BFRs 的人体外暴露风险.计算公式如下:

$$E\text{-ingestion} = (C \times \text{Bio} \times \text{DI}) / \text{BM}$$

其中,E-ingestion 指通过口腔摄入灰尘带来的 BFRs 外暴露值($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$);C 指灰尘中 BFRs 浓度($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$);Bio 指各 BFRs 的生物有效性(%);DI 指灰尘摄入率($\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$);BM 指人体平均质量(kg).成人和儿童灰尘平均摄入率分别为 20 $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 50 $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[43],成人和儿童的平均质量分别为 70 kg 和 12 kg.

大量文献评估 BFRs 的人体外暴露风险时使用 100%的生物有效性,有高估 BFRs 暴露风险的可能.本研究采用体外实验测定 BFRs 的生物有效性并用于计算 BFRs 的人体暴露值,结果见表 4.灰尘摄入带来的 BFRs 儿童暴露量高于成人暴露量,主要因为儿童的日平均灰尘摄入量高于成人.总体而言,本研究中国 BFRs 的人体暴露值远远低于参考值^[44],即室内灰尘摄入带来的 BFRs 暴露对成人的健康影响有限.

但儿童对有毒物质具有很高的敏感性,其 BFRs 的摄入量比成人高近 1 个数量级,为了儿童的健康成长,应该对室内灰尘带来的 BFRs 暴露风险给予重视.

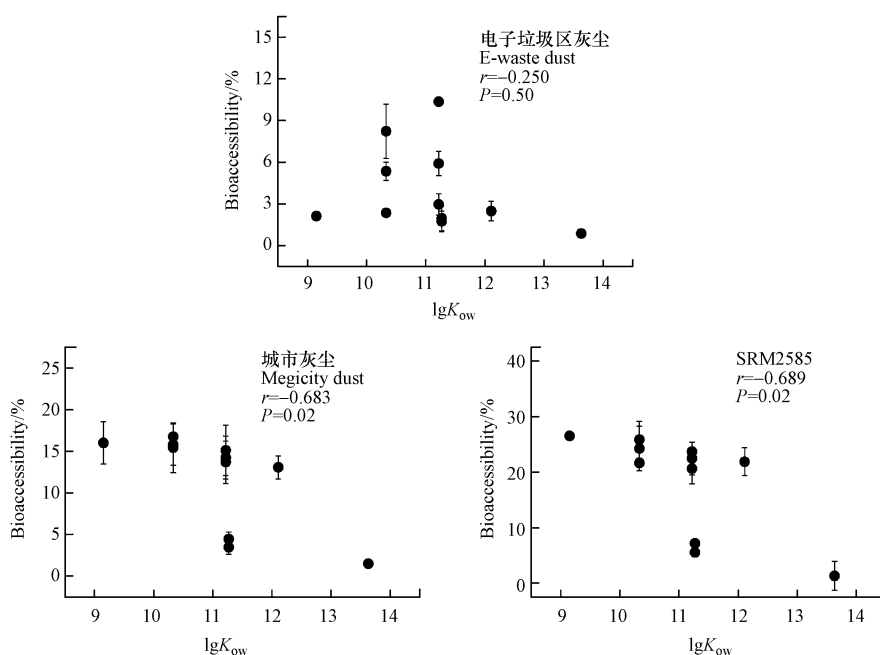


图 2 电子垃圾拆解区灰尘,城市灰尘和 SRM2585 中 BFRs 的生物有效性与 $\lg K_{ow}$ 的关系

Fig.2 Relationships between bioaccessibility and $\lg K_{ow}$ of BFRs in dust from e-waste site, dust from Guangzhou city, and SRM2585

此外,城市灰尘和电子垃圾拆解区灰尘中 BDE209 的人体暴露值最高,电子垃圾拆解区人体的 BFRs 总体暴露风险高于城市人口,这可能由电子垃圾拆解区 BFRs 浓度较高所致.而广州市区灰尘中 DBDPE 浓度最高,但由于 DBDPE 生物有效性较低导致其暴露风险相对偏低.生物有效性的使用和测定对污染物的人体暴露风险评估至关重要.

表 4 电子垃圾拆解区和广州市区灰尘(粒径 F5)中 BFRs 的人体暴露值评估($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{bw}\cdot\text{d}^{-1}$)

Table 4 Human exposure values ($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{bw}\cdot\text{d}^{-1}$) of individual BFRs in F5 of dust from the e-waste site and Guangzhou

	城市灰尘 Megacity dust		电子垃圾拆解区灰尘 E-waste dust		参考值 ^[44] RfD values
	成人 Adults	儿童 Toddlers	成人 Adults	儿童 Toddlers	
BDE196	0.0002	0.003	0.007	0.101	—
BDE197	0.0004	0.006	0.004	0.059	—
BDE203	0.0003	0.005	0.002	0.029	—
BDE206	0.003	0.048	0.13	1.92	—
BDE207	0.003	0.040	0.02	0.276	—
BDE208	0.001	0.016	0.002	0.027	—
BDE209	0.16	2.32	4.26	62.1	7000
BTBPE	0.001	0.017	0.002	0.033	243000
DBDPE	0.03	0.457	0.03	0.492	333333

3 结论 (Conclusion)

(1) DBDPE 和 BDE209 分别是广州市区和电子垃圾拆解区室内灰尘中最主要的 BFRs.最细粒径电子垃圾拆解区灰尘中 BFRs 含量最高,且 BFRs 含量随灰尘粒径减小而增加.

(2) 广州市区灰尘中 BFRs 的生物有效性随化合物lg K_{ow} 增加而降低.电子垃圾拆解区 BFRs 生物有效性普遍低于市区灰尘,电子垃圾碎片或塑料颗粒的存在可能降低了电子垃圾拆解区灰尘 BFRs 的生物有效性.

(3) 电子垃圾拆解区灰尘摄入带来的 BFRs 人体外暴露风险高于广州市区灰尘.BFRs 的生物有效性对准确评估 BFRs 的人体外暴露风险至关重要.

参考文献 (References)

- [1] DE WIT C A. An overview of brominated flame retardants in the environment [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(5): 583-624.
- [2] COVACI A, HARRAD S, ABDALLAH M A, et al. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour [J]. *Environment International*, 2011, 37(2): 532-536.
- [3] CAO Z, YU G, CHEN Y, et al. Mechanisms influencing the BFR distribution patterns in office dust and implications for estimating human exposure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 11(8): 252-253.
- [4] WEBSTER T F, HARRAD S, MILLETTE J R, et al. Identifying transfer mechanisms and sources of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in indoor environments using environmental forensic microscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3067-3072.
- [5] HARRAD S, IBARRA C, DIAMOND M, et al. Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States [J]. *Environment International*, 2008, 34(2): 232-238.
- [6] DIRTU A C, ALI N, VAN DEN EEDE N, et al. Country specific comparison for profile of chlorinated, brominated and phosphate organic contaminants in indoor dust. Case study for Eastern Romania, 2010 [J]. *Environment International*, 2012, 49:1-8.
- [7] 张利飞, 黄业茹, 董亮. 多溴联苯醚在中国的污染现状研究进展 [J]. *环境化学*, 2010, 29(5): 787-795.
ZHANG L F, HUANG Y R, DONG L. Pollution of polybrominated diphenyl ethers in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(5): 787-795 (in Chinese).
- [8] LORBER M. Exposure of Americans to polybrominated diphenyl ethers [J]. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 2008, 18(1): 2-19.
- [9] WU N, HERRMANN T, PAEPKE O, et al. Human exposure to PBDEs: Associations of PBDE body burdens with food consumption and house dust concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(5): 1584-1589.
- [10] KARLSSON M, JULANDER A, VAN BAVEL B, et al. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust [J]. *Environment International*, 2007, 33(1): 62-69.
- [11] ALI N, VAN DEN EEDE N, DIRTU A C, et al. Assessment of human exposure to indoor organic contaminants via dust ingestion in Pakistan [J]. *Indoor Air*, 2012, 22(3): 200-211.
- [12] YU Y, YANG D, WANG X, et al. Factors influencing on the bioaccessibility of polybrominated diphenyl ethers in size-specific dust from air conditioner filters [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(10): 2603-2611.
- [13] RUBY M V, LOWNEY Y W. Selective soil particle adherence to hands: Implications for understanding oral exposure to soil contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(23): 12759-12771.
- [14] WEI H, TURYK M, CALI S, et al. Particle size fractionation and human exposure of polybrominated diphenyl ethers in indoor dust from Chicago [J]. *Journal of Environment Science Health Part A*, 2009, 44(13): 1353-1361.
- [15] CAO Z G, YU G, CHEN Y S, et al. Particle size: A missing factor in risk assessment of human exposure to toxic chemicals in settled indoor dust [J]. *Environment International*, 2012, 49: 24-30.
- [16] ABDALLAH M A E, TILSTON E, HARRAD S, et al. In vitro assessment of the bioaccessibility of brominated flame retardants in indoor dust using a colon extended model of the human gastrointestinal tract [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(12): 3276-3283.
- [17] DEAN J R, MA R. Approaches to assess the oral bioaccessibility of persistent organic pollutants: A critical review [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(8): 1399-1407.
- [18] TANG X Y, TANG L, ZHU Y G, et al. Assessment of the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing using an in vitro test [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 140(2): 279-285.
- [19] 胡庆亮, 黄宁宝, 王艳, 等. 模拟胃肠液用 Tenax 提取法测定多溴联苯醚的生物有效性 [J]. *环境化学*, 2014, 33(8): 1253-1260.
HU Q L, HUANG N B, WANG Y, et al. Determination of bioaccessibility of polybrominated diphenyl ethers using Tenax extraction in gastrointestinal solution [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(8): 1253-1260 (in Chinese).
- [20] 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.
- [21] WANG J, MA Y J, CHEN S J, et al. Brominated flame retardants in house dust from e-waste recycling and urban areas in South China: Implications on human exposure [J]. *Environment International*, 2010, 36(6): 535-541.
- [22] ABBASI S, KESHAVARZI B, MOORE F, et al. Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from Asaluyeh County, Iran [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 153-164.

- [23] YU Y X, PANG Y P, LI C, et al. Concentrations and seasonal variations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in in- and out-house dust and human daily intake via dust ingestion corrected with bioaccessibility of PBDEs [J]. *Environment International*, 2012, 42: 124-131.
- [24] FANG M, STAPLETON H M. Evaluating the bioaccessibility of flame retardants in house dust using an in vitro tenax bead-assisted sorptive physiologically based method [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 13323-13330.
- [25] TILSTON E L, GIBSON G R, COLLINS C D. Colon extended physiologically based extraction test (CE-PBET) increases bioaccessibility of soil-bound PAH [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(12): 5301-5308.
- [26] ZHENG X B, WU J P, LUO X J, et al. Halogenated flame retardants in home-produced eggs from an electronic waste recycling region in South China: Levels, composition profiles, and human dietary exposure assessment [J]. *Environment International*, 2012, 45: 122-128.
- [27] VAN DEN EEDE N, DIRTU A C, ALI N, et al. Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust [J]. *Talanta*, 2012, 89: 292-300.
- [28] CAO Z, XU F, COVACI A, et al. Distribution patterns of brominated, chlorinated, and phosphorus flame retardants with particle size in indoor and outdoor dust and implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8839-8846.
- [29] ALI N, HARRAD S, GOOSEY E, et al. "Novel" brominated flame retardants in Belgian and UK indoor dust: Implications for human exposure [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(10): 1360-1365.
- [30] HARRAD S, IBARRA C, ABDALLAH M A E, et al. Concentrations of brominated flame retardants in dust from United Kingdom cars, homes, and offices: Causes of variability and implications for human exposure [J]. *Environment International*, 2008, 34(8): 1170-1175.
- [31] STAPLETON H M, DODDER N G, OFFENBERG J H, et al. Polybrominated diphenyl ethers in house dust and clothes dryer lint [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(4): 925-931.
- [32] 金漫彤, 滕丹丹, 郑艳霞, 等. 杭州城区室内灰尘中多溴联苯醚的含量及人体暴露水平 [J]. *环境科学*, 2006, 37(11): 4341-4348. JIN M T, TENG D D, ZHENG Y X, et al. PBDEs levels in house dust and human exposure to PBDEs via dust ingestion in Hangzhou [J]. *Environmental Science*, 2006, 37(11): 4341-4348(in Chinese).
- [33] AL-OMRAN L S, HARRAD S. Polybrominated diphenyl ethers and "novel" brominated flame retardants in floor and elevated surface house dust from Iraq: Implications for human exposure assessment [J]. *Emerging Contaminants*, 2016, 2(1): 7-13.
- [34] JIANG H, LIN Z, WU Y, et al. Daily intake of polybrominated diphenyl ethers via dust and diet from an e-waste recycling area in China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 35-42.
- [35] GAUTHIER L T, HEBERT C E, WESELOH D C, et al. Current-use flame retardants in the eggs of herring gulls (*Larus argentatus*) from the Laurentian Great Lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4561-4567.
- [36] LEWIS R G, FORTUNE C R, WILLIS R D, et al. Distribution of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust as a function of particle size [J]. *Environmental Health Perspective*, 1999, 107(9): 721-726.
- [37] AL-OMRAN L S, HARRAD S. Distribution pattern of legacy and "novel" brominated flame retardants in different particle size fractions of indoor dust in Birmingham, United Kingdom [J]. *Chemosphere*, 2016, 157: 124-131.
- [38] ZHU N Z, QI H, ZHANG F, et al. Concentration, sources and human exposure of polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Heilongjiang Province, China [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2013, 91(6): 640-644.
- [39] SANDHOLM A, EMANUELSSON B M, WEHLER E K. Bioavailability and half-life of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in rat [J]. *Xenobiotica*, 2003, 33(11): 1149-1158.
- [40] HUWE J K, HAKK H, SMITH D J, et al. Comparative absorption and bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers following ingestion via dust and oil in male rats [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(7): 2694-2700.
- [41] GARCIA-ALCEGA S, RAUERT C, HARRAD S, et al. Does the source migration pathway of HBCDs to household dust influence their bioaccessibility? [J]. *The Science of the Total Environment*, 2016, 244(51): 569-570.
- [42] DEHGHANI S, MOORE F, AKHBARIZADEH R. Microplastic pollution in deposited urban dust, Tehran Metropolis, Iran [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(25): 20360-20371.
- [43] JONES-OTAZO H A, CLARKE J P, DIAMOND M L, et al. Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs- An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs [J]. *Environmental Science & Technology* 2005, 39(14): 5120-5130.
- [44] ALI N, EQANI S A, ISMAIL I M, et al. Brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust of Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia: Implications for human exposure [J]. *The Science of the Total Environment*, 2016, 269(77): 569-570.