

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2019.0472

宋爱民, 李会茹, 刘合欢, 等. 2020. 练江沉积物中多溴联苯醚的污染特征、来源和潜在生态风险研究[J]. 环境科学学报, 40(4): 1309-1320

Song A M, Li H R, Liu H H, et al. 2020. Study on the pollution characteristics, sources and potential ecological risk of polybrominated diphenyl ethers in sediments from the Lian River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 40(4): 1309-1320

## 练江沉积物中多溴联苯醚的污染特征、来源和潜在生态风险研究

宋爱民<sup>1,4</sup>, 李会茹<sup>2,3,\*</sup>, 刘合欢<sup>1,4</sup>, 李阳<sup>5</sup>, 盛国英<sup>1</sup>, 彭平安<sup>1,4</sup>

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和广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640
2. 华南师范大学, 环境研究院, 广东省化学品污染与环境安全重点实验室 & 环境理论化学教育部重点实验室, 广州 510006
3. 华南师范大学, 环境学院, 广州 510006
4. 中国科学院大学, 北京 100049
5. 长江大学, 资源与环境学院, 武汉 430100

**摘要:**为考察贵屿电子垃圾拆解区污染沿水体向下游的迁移行为和影响, 本文对练江贵屿段及其上下游表层沉积物进行了系统采样和多溴联苯醚(PBDEs)分析, 并对其污染来源和潜在生态风险进行了探讨. 结果表明: PBDEs 在练江上下游沉积物中普遍存在(检出率 100%), 在贵屿上游浓度较低( $10.2\sim 2120\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 进入贵屿段急剧升高( $7470\sim 193000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 至贵屿下游后有所起伏但整体下降( $734\sim 11300\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 练江的 PBDEs 污染主要来自于沿途排放, 贵屿电子垃圾拆解业是其中最大的污染排放源. 贵屿下游沉积物的 PBDEs 浓度比上游高约一个数量级, 说明贵屿高浓度的 PBDEs 污染可沿水体迁移至下游. 主因子分析结果表明练江沉积物中的 PBDEs 污染存在 3 种模式, 上游和下游主要支流(贵屿支流除外)呈现 Deca-BDE 污染模式(BDE-209 为绝对优势单体), 这是我国沉积物中 PBDEs 的典型污染模式, 可视为练江沉积物中 PBDEs 污染的背景模式; 贵屿则呈现出两种特异模式: Penta-BDE 模式(优势单体 BDE-47&-99)和 Deca-BDE 脱溴降解模式(以 BDE-197 为主, 其次是-209), 这分别与贵屿地区的电路板拆解和塑料的高温处理方式(烘烤、焚烧、熔融等)有关; 贵屿下游支流和主干道样品中的 PBDEs 呈现与贵屿相似但多种模式共存的特征, 进一步证实贵屿的 PBDEs 污染已沿水体迁移至下游并影响其 PBDEs 组成特征. 练江上游和下游主要支流(贵屿支流除外)PBDEs 的风险商值(HQ)均 $<1$ , 表明生态风险可接受; 贵屿段 PBDEs 的 HQ 值均 $>1$ , 最高达 63.9, 存在严重生态风险; 受贵屿污染迁移影响, 贵屿下游支流及部分练江主干道样品的 HQ 值也 $>1$ , 为 PBDEs 污染高风险区; Penta-BDEs(三-五溴代 BDEs)为 HQ 值主要贡献污染物, 其次是 Hexa-BDEs 和 Deca-BDE. 鉴于 PBDEs 具有环境持久性且在贵屿段的沉积通量高达( $477\pm 648$ ) t(贵屿下游为( $152\pm 169$ ) t), 其在贵屿及其下游 20 km 以内的污染急需开展进一步调查并采取相应的污染治理和修复措施.

**关键词:**溴系阻燃剂; 电子垃圾; 贵屿; 持久性有机污染物; 新型污染物

文章编号: 0253-2468(2020)04-1309-12 中图分类号: X14 文献标识码: A

## Study on the pollution characteristics, sources and potential ecological risk of polybrominated diphenyl ethers in sediments from the Lian River

SONG Aimin<sup>1,4</sup>, LI Huiru<sup>2,3,\*</sup>, LIU Hehuan<sup>1,4</sup>, LI Yang<sup>5</sup>, SHENG Guoying<sup>1</sup>, PENG Ping'an<sup>1,4</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640
2. SCNU Environmental Research Institute, Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety & MOE Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006
3. School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049
5. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100

**Abstract:** Although severe environmental pollution caused by the release of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from inappropriate e-waste recycling activities has been widely reported in Guiyu, scarce attention was paid to the migration and potential harm of these PBDEs on Guiyu downstream. In this

收稿日期: 2019-11-13 修回日期: 2019-12-20 录用日期: 2019-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(No.41273002); 广东省自然科学基金(No.2018A030313904); 广州市科技计划项目(No.201707020028); 广东省科技项目(No.2017B030314057)

作者简介: 宋爱民(1995—), 女, E-mail: songaimin1226@163.com; \* 责任作者, E-mail: huiru.li@m.scnu.edu.cn

study, 22 surface sediment samples were collected from the origin to the mouth of the Lian River encompassing Guiyu, and the contents of PBDEs in these samples were analyzed. The results showed that PBDEs were detected in all of the samples. They demonstrated low levels at the origin ( $10.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), increased along the river ( $92.6\sim 2120 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), then rose dramatically to  $7470\sim 193000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in Guiyu, but dropped substantially upon exiting Guiyu, and finally exhibited a fluctuation but overall declining trend toward the river's estuary ( $734\sim 11300 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ). This trend suggests that the PBDEs in the Lian River arose predominantly from local discharges along the river, and Guiyu e-waste recycling activities were the dominant emission source. The PBDEs in the sediments from Guiyu downstream were one order of magnitude greater than those in the sediments from Guiyu upstream, indicating that the PBDEs in Guiyu might have migrated downstream. The results of principle factor analysis show three patterns of PBDE pollution in the Lian River: ① *Deca*-BDE (dominated by BDE-209) is the main pollutant in the sediments from Guiyu upstream and some downstream tributaries. This is a typical PBDE profile found in China, and therefore is regarded as the background PBDE in the Lian River; ② *Penta*-BDE (profound congeners BDE-47&-99) and ③ *Deca*-BDE debromination products (dominated by BDE-197&-209) are present in the Guiyu samples. The latter two patterns were attributed to the local circuit board recycling and high-temp plastic processing activities (e.g. oven-roasting, open-burning, melting, etc.), respectively. The PBDEs in the sediments from Guiyu downstream exhibited the three patterns, which further confirms the migration and influence of the PBDEs in Guiyu on downstream areas. The hazard quotients (HQs) of the Lian River upstream and most downstream tributaries were lower than 1, suggesting that the ecological risk is in the acceptable range. However, the HQs of Guiyu sediments were greater than 1 ( $1.09\sim 63.9$ ), indicating that there are serious and unacceptable risks. Moreover, the migration of PBDEs from Guiyu had turned some of its downstream areas into high-risk regions (HQs:  $1.34\sim 3.38$ ). *Penta*-BDEs were the dominant HQ contributor, followed by *Hexa*-BDEs and *Deca*-BDE. Considering the persistence of PBDEs in environments and their high HQs and masses in Guiyu ( $(477\pm 169) \text{ t}$ ) and downstream ( $(152\pm 169) \text{ t}$ ), further investigation and appropriate remediation in Guiyu to its 20 km downstream are quite necessary.

**Keywords:** brominated flame retardants; e-waste; Guiyu; persistent organic pollutants; emerging contaminants

## 1 引言 (Introduction)

近年来,随着高分子材料生产使用量的快速增长和消防安全标准的日益严格,全球阻燃剂市场一直呈现快速增长趋势.在众多商品化阻燃剂品种中,卤系阻燃剂(HFRs)因其阻燃效果好、添加量少及对材料性能影响小等优势,一直处于市场领先地位,被广泛用于塑料、电子电器、建材、纺织、化工、汽车等行业,尤其是溴系阻燃剂(BFRs)(Eljarrat *et al.*, 2011; 王玉忠等, 2016).然而,大量研究表明,多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCDs)等添加型BFRs极易在其产品的生产、使用、回收处理过程中释放到环境中,目前已被发现广泛存在于全球各类环境介质、生物体和人体中,且表现出生物富集性和毒性,在环境中能持久存在并进行长距离迁移,由此导致的环境污染与健康问题引起了国际社会的广泛关注(de Wit *et al.*, 2010; 王亚韡等, 2010; Eljarrat *et al.*, 2011; 王春霞等, 2011; Yu *et al.*, 2016).2009年5月,联合国环境规划署(UNEP)将四-七溴代BDEs正式列入持久性有机污染物(POPs)公约禁用名单.随后,HBCDs、短链石蜡和生产使用量最大的PBDEs十溴联苯醚(*Deca*-BDE)也相继在2013年和2017年被列入该清单(www.pops.int).因为历史生产使用量巨大且在环境中持久存在,这些阻燃剂在环境中的迁移转化行为、演变归趋和潜在风险是国内外环境领域关注研究的重要内容.

随着科技经济的高速发展和社会需求量的急剧增长,电子电器产品更新换代速度加快,由此导致全球电子垃圾数量以每年3%~5%的速度迅速增长,2017年全球估量6540万吨(Breivik *et al.*, 2014).电子垃圾中含有大量有价值材料,但回收同时也会释放出大量毒害物质,如何正确回收利用是一个全球性问题.目前全球约80%的电子垃圾是在发展中国家采用原始方式拆解回收的,由此造成当地严重的环境污染和生态健康危害(Greenpeace, 2002; 彭平安等, 2009; 傅建捷等, 2011; Sthiannopkao *et al.*, 2013).我国的贵屿地区是最早从事也是最早引起国际关注的电子垃圾拆解区(Greenpeace, 2002; 2003).该镇自1980s开始涉及旧电器拆解生意,由于获利丰厚,整个行业规模逐渐扩大,20世纪90年代初真正发展成为贵屿主业,>80%的家庭作坊参与进来,每年拆解量>100万吨,产值为全镇工业总产值90%以上.镇内各村产业分工明确,按拆解种类分为塑料/五金加工利用村、电路板拆解村、电器拆解村、电线电缆拆解村等,镇中心所在地华美、北林以及南阳等村是电子垃圾拆解主要区域,而龙港、仙彭、仙马、渡头等主要从事废旧塑料回收(图1),不可回收的废料则随地倾倒或露天焚烧,从而造成严重的环境污染(Greenpeace, 2002; 2003; 彭平安等, 2009; 傅建捷等, 2011).2015年,贵屿镇政府建立集中的拆解工业园,提高产业技术水平并实行“集中拆解,集中治污”,推进实现新增污染逐年下降和原有污染的有效治理.

电子产品中常用的 HFRs, PBDEs 是目前贵屿地区报道最多的环境污染物之一。已有数据表明:贵屿大气中 PBDEs 浓度高达  $21.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 比当时报道的其它地区浓度高 100 倍以上 (Deng *et al.*, 2007), 也显著高于其周边和典型城市 (Deng *et al.*, 2007; Wong *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2009); 贵屿拆解点塑料焚烧和堆放地土壤中的 PBDEs 浓度为  $1160 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 为当时全球土壤报道浓度最高值 (Wong *et al.*, 2007; 傅建捷等, 2011), 2006—2008 年该浓度达到  $2910 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (Gao *et al.*, 2011); 贵屿拆解作坊室内外灰尘中的 PBDEs 浓度分别达到  $(14800 \pm 5130)$  和  $(24900 \pm 31600) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (Leung *et al.*, 2011); 贵屿沉积物中已报道的 PBDEs 最高浓度为  $280000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 比其它地区高出 3~4 个数量级 (Labunska *et al.*, 2013); 贵屿的动植物样品中也检出了高浓度的 PBDEs, 其中植物样品中的最高浓度为  $244 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (Liu *et al.*, 2008), 水生动物为  $2690 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  湿重, 以鱼类肝脏中浓度最高 (Luo *et al.*, 2007), 贵屿鲤鱼体内的 PBDEs 浓度 (不包括 BDE-209) 是已有淡水鱼类报道中最高的, 当地人群通过饮食对 BDE-47 的摄入量约为美国 EPA 每日参考计量的 6 倍 (Chan *et al.*, 2013); 贵屿人体血清中的 PBDEs 浓度是其周边地区的 3 倍, BDE-209 浓度高达  $3100 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  脂重 (Bi *et al.*, 2007), 贵屿镇新生儿脐带血中的 PBDEs 含量也显著高于对照点 (Wu *et al.*, 2010)。

水体是 PBDEs 等半/难挥发性 POPs 迁移和储存的重要介质和汇, 且低溴 PBDEs 表现出较强的生物富集性和水生生物毒性 (王亚鞞等, 2010; Eljarrat *et al.*, 2011; 王春霞等, 2011), 该类污染物的低剂量长期暴露对生态系统和人体健康的影响不容忽视。贵屿地处练江水系 (图 1), 其下游约 30 km 即为练江出海口海门镇, 该镇以渔业和海淡水养殖业为支柱产业, 年产值接近 5 亿元, 为国家中心渔港、广东省第三大渔港和潮汕唯一对外贸易口岸, 具有重要的经济发展和对外贸易地位。但目前已有研究主要集中在贵屿地区的各类环境介质, 对于贵屿的高浓度污染是否沿水体向下游迁移并产生潜在生态风险研究很少。鉴于此, 本研究自练江源头至入海口进行表层沉积物采样和分析, 并系统研究了其中 PBDEs 的污染特征、来源、迁移行为和潜在风险, 并根据风险商值确定练江流域 PBDEs 污染高风险区, 为相应污染监控和治理提供科学依据。

## 2 实验部分 (Experimental)

### 2.1 试剂与仪器

PBDEs 和仪器进样内标十氯联苯醚 (Deca-CDE) 标准溶液 (Accustandard, Inc., U.S.A.); 回收率指示物  $^{13}\text{C}$ -2, 2', 3, 4, 5, 5'-六氯联苯 ( $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-141) 和  $^{13}\text{C}_{12}$ -2, 2', 3, 3', 4, 5, 5', 6, 6'-九氯联苯 ( $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-208) 标准溶液 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., U.S.A.); 色谱纯或农残级甲醇、正己烷、二氯甲烷和丙酮购自 Merck (Germany) 或 J.T. Baker (U.S.A.); 中性硅胶 (0.063 ~ 0.2 mm, Merck, Germany) 使用前于 180 °C 活化 12 h 后加入 3% (W:W) 超纯水失活; 酸性硅胶由中性硅胶活化后加入 50% 质量比的浓硫酸混匀; 碱性硅胶由中性硅胶活化后加入 33% 质量比  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液混匀, 中性氧化铝 (~0.106 mm, Sigma-Aldrich, U.S.A) 使用前于 250 °C 活化 12 h 后加入 3% 质量比超纯水失活; 硅胶和氧化铝填料配制后平衡 12 h, 加入正己烷浸泡并置于干燥器中保存待用。

麦哲伦 E500 型 GPS 定位仪 (Mitac Inc., U.S.A.); ZYQ-WN 型 304 不锈钢抓斗采样器 (北京格雷斯普科技开发公司); 安捷伦 7890A-5975C 型气相色谱-负化学源电离质谱联用仪 (GC-NCI-MS, Agilent Technologies Inc., U.S.A.); Eltra CS-800 型碳硫分析仪 (Eltra GmbH, Germany)。

### 2.2 样品采集

练江 ( $23^{\circ}13' \sim 23^{\circ}22' \text{N}$ ,  $116^{\circ}9' \sim 116^{\circ}37' \text{E}$ ) 发源于广东省普宁市大南山五峰尖西南麓杨梅坪的白水磔, 上游称流沙河, 在普宁晖含墟与支流白坑湖水汇合后始称练江, 干流全长 71 km, 大小支流 17 条, 流经普宁、汕头两市, 于海门港流入南海 (图 1), 流域面积为  $1347 \text{ km}^2$ , 坡降为 0.89%, 年平均径流深为 1156 mm, 年平均径流量为  $5.87 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。练江临近汕头经济特区, 具有便利的海运条件, 沿岸化工、金属冶炼、塑料、纺织、服装、玩具等厂企遍布, 工业化程度较高。2014 年练江流域总产值达到 210 亿美元 (广东统计年鉴, 2015)。

本研究在练江的上下游及贵屿段共设置 22 个采样点位 (图 1), 其中贵屿上游主干道 6 个 (SY-M1 ~ SY-M6); 贵屿段 5 个, 其中主干道 2 个 (GY-M1, GY-M2), 支流 3 个 (GY-T1 ~ GY-T3); 贵屿下游 11 个, 其中主干道 6 个 (XY-M1 ~ XY-M6), 支流 5 个 (XY-T1 ~ XY-T5)。沉积物样品 (0~15 cm) 采



用不锈钢抓斗采样器采集, GPS 定位仪确定经纬度, 采样时间为 2013 年 1 月 25—28 日. 样品采集后用干净不锈钢勺转移至聚乙烯密实袋中密封, 保存

于冰块中并尽快运回实验室置于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱中保存. 样品分析前经冷冻干燥, 去除枯枝、杂物、碎屑后研磨均匀, 过  $0.5\text{ mm}$  不锈钢筛.

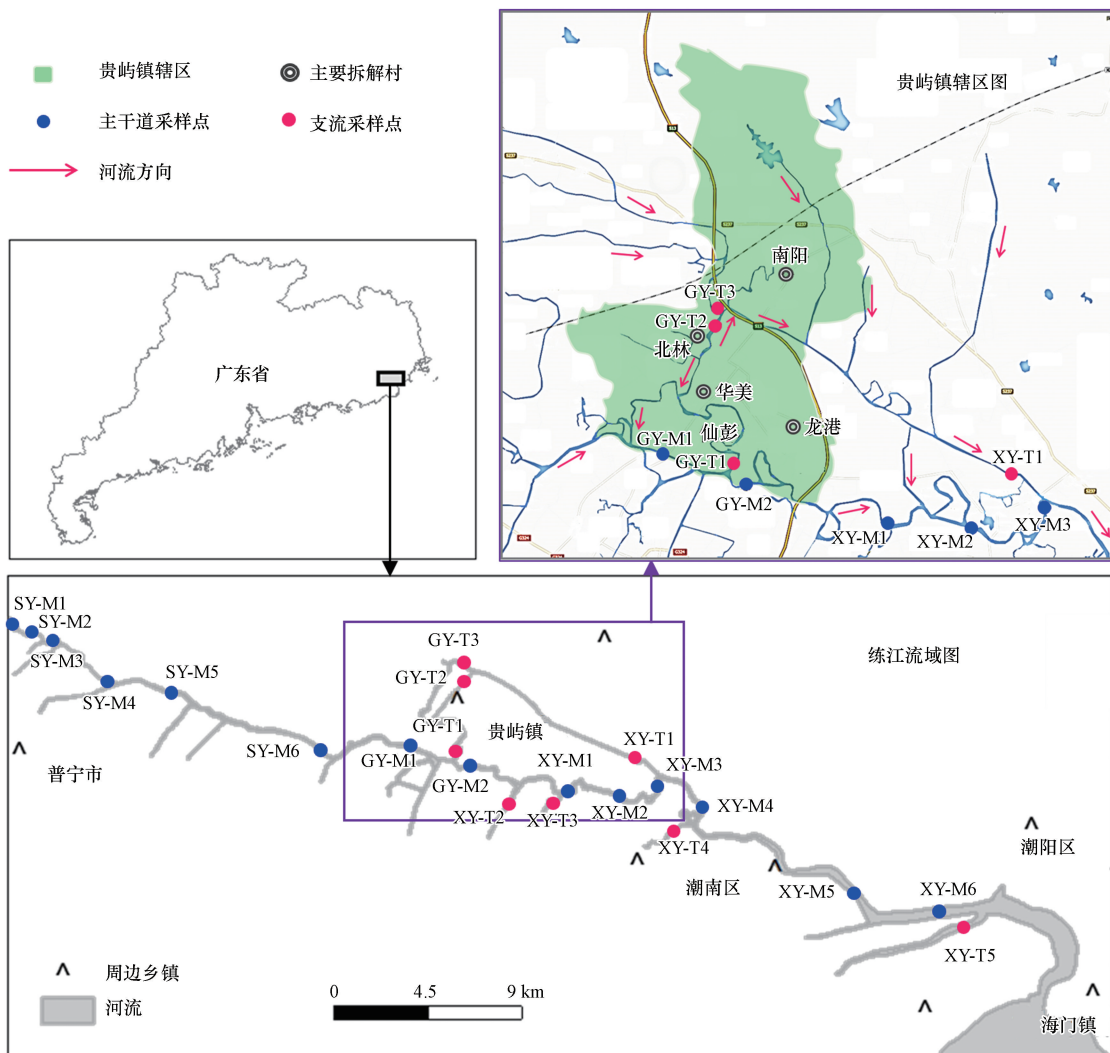


图 1 练江流域及贵屿镇的地理位置及采样点分布

Fig.1 Locations of the Lian River, Guiyu Town and sediment sampling sites

### 2.3 样品前处理

**PBDEs 分析:** 称取  $20\text{ g}$  样品并各加入  $40\text{ ng}$  的  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-141 和  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-208, 静置平衡后采用二氯甲烷索氏抽提  $48\text{ h}$ ; 抽提液浓缩后采用多段硅胶-氧化铝柱 ( $1\text{ cm i.d.}$ , 自下到上依次为  $6\text{ cm}$  中性氧化铝、 $2\text{ cm}$  中性硅胶、 $5\text{ cm}$  碱性硅胶、 $2\text{ cm}$  中性硅胶、 $8\text{ cm}$  酸性硅胶和  $2\text{ cm}$  无水硫酸钠) 净化, 样品上柱后依次用  $10\text{ mL}$  正己烷和  $70\text{ mL}$  正己烷: 二氯甲烷 =  $1:1 (V:V)$  洗脱, 收集第二组分洗脱液并浓缩至约  $100\text{ }\mu\text{L}$ , 加入  $50\text{ ng}$  DCDE 进行仪器分析.

**总有机碳 (TOC):** 称取  $150\text{ mg}$  左右样品置于可

渗水坩埚中, 缓慢加入稀盐酸 (浓盐酸: 去离子水 =  $15:85 (V:V)$ ) 至无气泡产生, 继续加盐酸没过样品表面, 浸泡  $12\text{ h}$  后于  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  水浴锅中加热  $1\text{ h}$ , 倒掉盐酸并用超纯水清洗样品至中性, 于  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘干后上机测试.

### 2.4 仪器分析

**八-十溴代 PBDEs:**  $15\text{ m}$  DB-5-HT MS 毛细管柱 ( $250\text{ }\mu\text{m}\times 0.10\text{ }\mu\text{m}$ ; J&W Scientific, USA); 柱升温程序为  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  保持  $5\text{ min}$ ,  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持  $4.5\text{ min}$ ,  $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持  $16\text{ min}$ ; 进样口、传输线、离子源和四级杆温度分别为  $260$ 、

280、250 和 150 °C; 化合物监测离子 ( $m/z$ ) 为  $^{13}\text{C}$ -PCB-141: 371.7/373.7;  $^{13}\text{C}$ -PCB-208: 473.7/475.7; 八-九溴代 BDEs: 408.7/406.7/79/81; BDE-209: 486.7/488.7/79/81; Deca-CDE: 264.8/262.8.

三-七溴代 PBDEs: 30-m DB-5 MS column (250  $\mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$ , J&W Scientific, USA); 柱升温程序为 110 °C 保持 1.0 min 后 8 °C·min<sup>-1</sup> 升至 180 °C, 保持 1.0 min, 2 °C·min<sup>-1</sup> 升至 240 °C, 保持 5.0 min, 2 °C·min<sup>-1</sup> 升至 280 °C, 保持 15 min, 最后 10 °C·min<sup>-1</sup> 升至 300 °C, 保持 12 min; 进样口、传输线、离子源和四级杆温度分别为 280、300、200 和 150 °C; 化合物监测离子 ( $m/z$ ) 为三-七溴代 BDEs: 79/81;  $^{13}\text{C}$ -PCB-141: 371.7/373.7;  $^{13}\text{C}$ -PCB-208: 473.7/475.7; Deca-CDE: 264.8/262.8.

TOC: 样品上均匀覆盖 1 勺铁屑和 2 勺钨(助燃剂), 1300 °C 灼烧样品中有机碳, 通过测试 CO<sub>2</sub> 产物换算其含碳量.

## 2.5 质量保证/质量控制 (QA/QC)

采样器皿使用前均采用自来水、超纯水、甲醇、丙酮清洗. 玻璃器皿使用前于 450 °C 烘烤 4 h 以去除背景污染. 有机溶剂使用前取 500 mL 浓缩并进行仪器分析, 确保无目标物本底污染. 滤纸和棉花分别用甲醇、丙酮、二氯甲烷抽提 24 h 后晾干密封待用. PBDEs 定量需同时满足: ①保留时间与标准品之间误差不超过 0.1 min; ②同位素离子丰度比在理论值 $\pm 15\%$  范围内; ③信噪比 ( $S/N$ )  $\geq 10$ . 样品抽提前均加入回收率指示物以评价分析流程, 本研究中  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-141 和  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-208 的回收率范围(平均值 $\pm$ 标准偏差) 分别为 60.5%~140% (81.1% $\pm$ 18.0%) 和 64.7%~98.1% (82.2% $\pm$ 9.5%). 样品分析同时设置实验室空白(滤纸)、空白加标(滤纸+50 ng 目标物)、基质加标(沉积物样品+50 ng 目标物)和沉积物样品重复样进行质量控制. 本研究中所有实验室空白中目标物均未检出 ( $S/N < 3$ ) 或低于定量限 ( $S/N < 10$ ), 目标物空白加标的回收率为 64.3%~120%, 目标物基质加标的回收率为 47.2%~136%, 平行样分析结果相对标准偏差 (RSD) 为 0.356%~17.6%; 本研究样品浓度未进行回收率和空白校正, 低于定量限则视为 0, 平行样品采用平均值作为最终浓度; 数据统计分析采用 SPSS 13.0 软件, 显著水平设置为  $p < 0.05$ .

## 2.6 生态风险评估

根据欧盟风险评价技术指导手册 (European

Commission, 2003a), 沉积物中污染物的风险商值 (Hazard Quotient, HQ) 可采用公式(1)进行计算.

$$HQ = \frac{C_{\text{sediment}}}{PNEC_{\text{sediment}}} \quad (1)$$

式中,  $C_{\text{sediment}}$  为污染物在沉积物中的浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $PNEC_{\text{sediment}}$  为污染物在沉积物中的预测无效应浓度 (Predicted No Effect Concentration, PNEC) ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).  $HQ < 1$  表明风险可接受,  $HQ > 1$  表示风险不可接受, 需进一步调查或采取补救措施. 污染物的 PNEC 值可通过其对底栖生物的半数致死浓度 ( $LC_{50}$ )/半最大效应浓度 ( $EC_{50}$ ) 或无效应浓度 (No observed effect concentration, NOEC) 等毒性数据获取. 本研究采用欧盟风险评估报告 (EU Risk Assessment Report) 中所建议 PBDEs 的  $PNEC_{\text{sediment}}$  值进行计算, 报告中 Penta-BDEs、Hexa-BDEs、商业 Octa-BDEs 以及 Deca-BDE 的  $PNEC_{\text{sediment}}$  建议值分别为 1.55  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  干重 (按 5% 有机碳含量归一化) (European Commission, 2001)、2.7  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  湿重 (European Commission, 2003b)、49  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  湿重 (European Commission, 2003b) 和 384  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  干重 (European Commission, 2002). 本研究中三-五溴 BDEs 采用 Penta-BDEs 的 PNEC 值计算, 且浓度进行 TOC 校正并归一化至 5% TOC; 六-七溴 BDEs 和八-九溴 BDEs 化合物浓度经样品含湿率校正至湿重浓度后, 分别采用 Hexa-BDEs 和 Octa-BDEs 的 PNEC 值计算; BDE-209 则直接采用 Deca-BDE 的 PNEC 值进行计算.

## 3 结果与讨论 (Results and discussion)

### 3.1 浓度与空间分布

练江沉积物中的 PBDEs 浓度、含水率和 TOC 见表 1. PBDEs 在所有沉积物样品中均被检出, 浓度为 10.2~193000  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (干重, 下同). 其中练江源头白坑湖沉积物中的 PBDEs 浓度最低 (SY-M1, 10.2  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 这与已报道的背景或偏远地区浓度水平一致 ( $n. d. \sim < 20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (de Wit *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2016); 白坑湖下游所有样品的 PBDEs 浓度均显著高于 SY-M1 ( $t$ -test,  $p = 0.028$ ), 说明练江表层沉积物中的 PBDEs 污染来源为沿岸排放. 空间分布上, 自白坑湖起 PBDEs 的浓度随水流向下呈现增长趋势, 至 SY-M6 (2120  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 已增至 SY-M1 的 208 倍, 说明沿岸 PBDEs 污染排放逐渐加剧. 进入贵屿段后沉积物中的 PBDEs 浓度急剧上升, GY-M1 浓

表 1 练江表层沉积物样品中的 PBDEs 浓度、含水率和 TOC 含量

化合物	Br 数	练江黄屿下游																					
		练江黄屿上游									练江黄屿下游												
		SY-M1	SY-M2	SY-M3	SY-M4	SY-M5	SY-M6	GY-M1	GY-M2	GY-T1	GY-T2	GY-T3	XY-M1	XY-M2	XY-M3	XY-M4	XY-M5	XY-M6	XY-T1	XY-T2	XY-T3	XY-T4	XY-T5
BDE-17	3	n.d.	0.0423	0.101	0.795	0.179	8.55	14000	139	27.3	113	1080	12.7	11.1	9.44	129	404	2.07	244	1.71	2.69	0.147	0.291
BDE-28	3	0.0367	0.121	0.170	1.47	0.957	22.0	21200	448	71.9	277	3400	30.6	34.8	34.4	328	790	5.24	694	7.33	11.1	0.635	1.28
BDE-71	4	n.d.	0.0885	0.237	0.207	0.322	8.68	2520	147	62.4	237	2010	0.606	13.6	11.5	8.03	32.9	3.80	579	1.84	2.56	0.237	1.02
BDE-47	4	0.376	1.09	1.74	4.06	5.38	65.5	42400	881	263	1230	4540	53.9	80.8	82.1	236	719	23.0	1860	33.8	73.5	2.64	7.59
BDE-66	4	0.0706	0.151	0.286	0.554	2.07	41.1	18200	572	138	513	2530	12.3	47.4	49.6	58.6	188	10.6	839	8.62	31.7	0.747	1.98
BDE-100	5	0.0451	0.210	0.299	0.0605	0.709	10.9	8820	335	176	677	1880	2.77	32.1	22.8	17.3	32.3	3.63	477	5.27	14.6	0.287	0.747
BDE-99	5	0.171	1.07	1.62	2.26	5.83	79.5	37100	873	393	1410	3410	39.1	95.8	95.3	329	438	34.0	1720	38.1	101	2.11	6.29
BDE-85	5	0.140	0.0582	7.06	86.1	0.216	33.5	7860	57.6	160	305	14.5	69.2	365	23.7	1.54	64.0	8.62	34.6	23.0	92.5	1.80	0.101
BDE-154	6	0.0315	0.154	0.236	0.499	0.883	13.7	7030	329	180	853	1230	2.17	21.7	31.2	36.5	38.7	5.57	443	9.80	21.4	0.554	0.884
BDE-153	6	0.0420	0.258	0.339	0.706	2.20	51.9	11000	511	294	1570	2650	7.96	59.7	60.6	90.4	136	16.7	721	20.5	69.5	0.581	2.05
BDE-138	6	n.d.	0.0251	0.0387	0.0187	0.341	11.5	2310	213	85.1	385	775	1.19	24.9	24.7	8.91	16.8	2.79	206	2.35	11.1	0.0696	0.289
BDE-183	7	0.0565	0.418	0.564	1.66	3.18	29.9	1640	232	205	933	608	5.11	44.1	51.1	30.1	37.2	12.1	172	50.2	105	1.22	3.92
BDE-190	7	n.d.	0.0339	0.0673	0.218	0.477	2.42	888	42.3	125	519	243	0.614	11.0	14.4	2.77	4.52	1.27	75.3	12.9	18.7	0.185	0.688
BDE-202	8	0.0196	0.0923	0.220	0.635	0.368	2.61	85.9	2.70	39.9	287	47.3	0.315	1.98	1.95	2.07	1.27	0.333	30.0	7.45	7.31	0.621	1.03
BDE-197	8	0.0315	0.403	0.562	1.94	2.19	17.9	3480	204	1580	10900	634	3.50	49.8	69.2	47.6	36.3	9.64	394	46.0	112	1.39	3.77
BDE-203	8	0.0309	0.189	0.400	1.09	1.31	10.6	817	56.9	371	2260	249	1.35	17.2	23.7	15.9	10.7	2.36	112	24.5	36.3	1.06	3.48
BDE-196	8	0.0298	0.236	0.409	1.23	1.47	13.5	1270	86.3	625	3990	338	2.14	24.8	36.8	22.4	14.9	3.63	173	33.1	55.4	0.997	3.80
BDE-208	9	0.0454	0.245	0.817	3.42	3.29	33.1	447	31.5	148	850	161	1.87	11.3	9.44	21.9	16.8	2.31	100	59.7	50.6	2.95	9.78
BDE-207	9	0.0514	0.503	1.28	5.87	6.14	58.2	1150	158	442	3170	427	5.67	35.0	38.0	57.4	47.5	9.96	219	95.4	99.9	4.70	16.2
BDE-206	9	0.00253	n.d.	0.146	2.89	3.21	46.0	1320	253	257	1830	568	0.604	35.1	38.1	47.6	25.1	1.32	206	62.9	101	1.97	10.9
BDE-209	10	8.99	87.2	140	428	291	1560	8960	5590	1830	9200	4590	6970	927	828	1660	1610	575	1960	1760	2380	255	473
ΣPBDEs		10.2	92.6	157	543	332	2120	193000	11200	7470	41500	31400	951	1940	1560	3150	4660	734	11300	2300	3400	280	549
含水率		36.7%	39.4%	62.9%	59.8%	56.2%	79.2%	76.8%	66.8%	41.5%	87.3%	66.4%	45.6%	86.8%	83.4%	72.0%	81.5%	64.2%	58.9%	60.9%	67.9%	87.6%	88.7%
TOC		1.20%	1.36%	3.70%	4.34%	7.44%	10.4%	9.80%	2.09%	2.22%	19.0%	2.81%	1.89%	14.2%	6.19%	5.04%	5.31%	6.60%	2.72%	5.47%	3.56%	1.99%	10.5%



度高达  $193000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 贵屿段沉积物中 PBDEs 的浓度均值 (范围) 为  $56800 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $7470 \sim 193000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 远高于练江上游 ( $542 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $10.2 \sim 2120 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和下游地区 ( $2800 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $280 \sim 11300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 说明贵屿是练江流域 PBDEs 污染的最大排放源, 这与当地粗放式的电子垃圾拆解业有关。过贵屿段后, 练江下游沉积物中的 PBDEs 污染程度迅速降低, 空间上虽有起伏但整体下降, 至海门附近时浓度已降为  $734 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (XY-M6)。练江下游除北港河外 (XY-T1) 其它支流的 PBDEs 浓度 ( $280 \sim 3390 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 与练江上游相当, 但练江下游主干道的 PBDEs 浓度 ( $734 \sim 4660 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 均值  $2170 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 却远高于练江上游, 表明贵屿地区的 PBDEs 已通过水体向下游迁移并影响其 PBDEs 污染分布。

贵屿北港河 (XY-T1) 输入前后练江主干道沉积物中 PBDEs 的浓度变化进一步证实了这一推断: 贵屿北港河段 GY-T3 的 PBDEs 浓度为  $31400 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , XY-T1 距其下游  $\sim 7 \text{ km}$ , PBDEs 浓度降为  $11300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 位于 XY-T1 前端的练江下游主干道沉积物 XY-M1  $\sim$  XY-M3 中 PBDEs 的平均浓度 (范围) 为  $1480 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $951 \sim 1940 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), XY-T1 输入后练江主干道 XY-M4 ( $3160 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 XY-M5 ( $4660 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的 PBDEs 浓度分别增加了 2 倍和 3 倍, 表明贵屿的 PBDEs 污染已沿北港河输移进入练江。但与贵屿段极高浓度的 PBDEs 污染相比, 通过水体向下游迁移的 PBDEs 量相对有限。例如, 与 GY-M1 相比, 距其下游约  $2.9 \text{ km}$  的 GY-M2 采样点 PBDEs 浓度 ( $11200 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 下降了约 17 倍; XY-T1 与 GY-T3 相比也下降了近 3 倍。污染物沿水体迁移受诸多因素影响, 包括污染物本身物化性质、沉积物 TOC 含量和水动力条件 (如水流速度、潮汐/风浪/航运/渔业捕捞等自然和人为干扰等) (Wang *et al.*, 2019)。PBDEs 类化合物水溶性弱, 亲脂性强, 易吸附于悬浮颗粒上沉降下来从而移动受限; 此外练江流域属亚热带海洋性气候, 雨量充沛, 但整体地势低洼, 历史上洪涝灾害多发, 当地为防御灾害沿江建立了大大小小的水坝或水闸二十余处, 其中最大的是海门湾水闸, 这些水闸/坝不仅有效阻止海潮入侵, 也使得练江水流缓慢 (旱季低至  $\sim 0.68 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , 本研究样品采集时已连续 3 个月无雨, 属枯水期), 这些水动力条件抑制了 PBDEs 在水体中的悬浮再分配和迁移, 有利于 PBDEs 的沉降蓄积。因此, 练江流域的高浓度 PBDEs 污染主要集中在贵屿河段及其下游数

公里范围内, 这为该流域的河段治理和修复范围界定提供了数据参考。

目前关于我国典型电子垃圾拆解地 (如广东贵屿、清远和浙江台州) 环境中 PBDEs 污染的研究较多。贵屿和台州沉积物中的 PBDEs 浓度为  $4430 \sim 280000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (Luo *et al.*, 2007; Qin *et al.*, 2009; Labunska *et al.*, 2013), 与本研究贵屿段一致 ( $7470 \sim 193000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 且均高于全球河流/湖泊已报道浓度 (n.d.  $\sim 16000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (Yu *et al.*, 2016)。相比之下, 清远电子垃圾拆解区沉积物中的 PBDEs 浓度较低 ( $483 \sim 5310 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (Wang *et al.*, 2015), 仅为贵屿地区的 1%  $\sim$  10%, 这可能与两地处理电子垃圾的类型和方式差异有关: 清远地区主要回收和冶炼电子垃圾中的铜线、铝等金属, 贵屿地区则主要通过热处理回收电路板和塑料, 且处理残渣多为焚烧或随地丢弃, 这些方式均有利于添加型 PBDEs 向环境中的释放 (Greenpeace, 2002; 2003)。

### 3.2 污染物组成特征和源分析

PBDEs 的单体 (同系物) 组成特征是判识其污染来源和环境迁移转化行为的重要依据。PBDEs 有 3 种商业品: 五溴联苯醚 (Penta-BDE)、八溴联苯醚 (Octa-BDE) 和十溴联苯醚 (Deca-BDE), 均为多种 PBDEs 单体的混合物, 其优势单体 (同系物) 分别为 BDE-47&99 (四-五溴 BDEs)、BDE-183 (八溴 BDEs) 和 BDE-209 (十溴 BDE) (La Guardia *et al.*, 2006)。Penta-BDE 主要用于聚氨酯泡沫中, 有少量用于电路板的环氧树脂中, 美国的 Penta-BDE 用量占全球总量的 95% 以上 (Hale *et al.*, 2002); Octa-BDE 主要添加到 ABS 塑料中并用于电子电器包装外壳、显示器、管线设备、汽车零部件等; Deca-BDE 被广泛添加至热塑性塑料中并主要应用于电子电器行业, 也有少量用于电缆和织物纤维后处理上 (Eljarrat *et al.* 2011; 王玉忠等, 2016)。我国是最大的 Deca-BDE 生产和使用国, 但 Penta-BDE 和 Octa-BDE 在我国的生产和使用很少, 且在 2006 年被禁止 (Ma *et al.*, 2012)。

练江上游沉积物 (SY-M1  $\sim$  SY-M6) 中的 PBDEs 以 BDE-209 (Deca-BDE) 为主 (图 2, 73.5%  $\sim$  94.2%, 均值 85.3%), 这与普遍报道的我国沉积物中 PBDEs 污染以 BDE-209 为主 (浓度比例  $> 70\%$ ) 以及我国主要生产使用 Deca-BDE 是一致的。与练江上游样品相比, 贵屿段沉积物中 PBDEs 的组成模式变化较大, 部分样品仍以 BDE-209 为主, 这与多数报道称电子

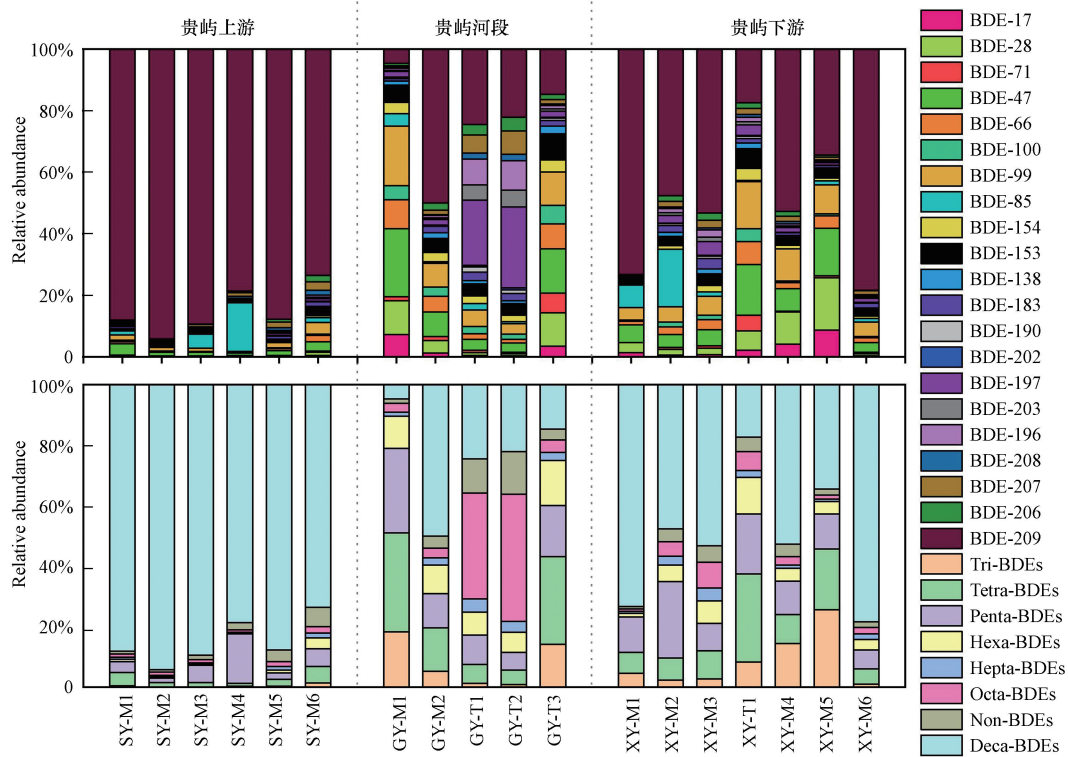


图2 练江沉积物中PBDEs单体和同族体的相对丰度

Fig.2 The relative abundances of PBDE congeners and homologues in sediments from the Lian River, Guangdong, China

垃圾中PBDEs以Deca-BDE为主一致(Morf *et al.*, 2005),但其相对丰度与上游相比整体下降(4.65%~50.1%,均值23.2%),四溴、五溴和八溴BDEs的比例升高.其中:GY-T1和GY-T2中八溴BDEs的浓度比例分别达到35.1%和42.0%,显著高于练江其它样品(0.769%~8.46%,  $t$ -test,  $p < 0.001$ ),九溴BDEs的浓度比例(11.3%和14.1%)也显著高于练江其它样品(0.808%~9.48%,  $t$ -test,  $p < 0.001$ );GY-M1和GY-T3则以四-五溴代BDEs为主,其相对丰度分别达到60.7%和45.8%,远高于BDE-209(4.65%和14.6%),这种以Penta-BDEs污染为主的模式也在贵屿大气(Chen *et al.*, 2009)、表层灰尘(Leung *et al.*, 2011)和南阳村沉积物中(近GY-T2采样点)被报道过(Luo *et al.*, 2007; Labunska *et al.*, 2013).Penta-BDE主要应用的聚氨酯泡沫在贵屿并不多见,但电路板回收是贵屿的拆解主业之一,因此推断贵屿环境中高浓度的Penta-BDE污染主要来自于电路板的回收处理过程,如烘烤烧板、酸洗、废板焚烧等(Labunska *et al.*, 2013).总的来说,贵屿PBDEs污染呈现如下特征:①以我国生产和使用很少的Penta-BDEs和Octa-BDEs为主,这与其拆解垃圾主要来源于各种途径输入的洋

垃圾有关(Greanpeace, 2002; 2003);②各采样点PBDEs组成模式存在较大差异,这与其不同村镇拆解种类和分工不同有关(图1);GY-T3所在的南阳村以手工拆解电子垃圾和酸洗电路板为主,呈现Penta-BDE污染模式;GY-M1临近一个废电路板及其它电子垃圾废弃物的倾倒地和露天焚烧点,也以Penta-BDE污染为主;GY-T2临近华美和北林村,主要通过高温烘烤电路板提取芯片和锡,以八-十溴BDEs污染为主,这可能是产品中添加有Octa-BDE,也可能是产品中使用了Deca-BDE但高温处理使其脱溴降解成八-九溴BDEs,具体原因将根据下文的主因子分析结果进一步讨论;GY-M2和GY-T1所在的仙彭村以塑料回收和再加工为主,呈现3种商业品污染共存模式.Lunbunska等(2013)也报道了贵屿土壤、灰尘和沉积物中的PBDEs污染均呈现出位点差异(Site-specific)及以Penta-BDE(BDE-47&99)和Octa-BDE(BDE-183&197)为主要的特征.

除贵屿下游北港河XY-T1(BDE-209;17.4%)外,练江下游主要支流(XY-T2~XY-T5)沉积物中的PBDEs仍以BDE-209为主,相对丰度(70.0%~91.1%,均值80.9%)与上游一致.但练江下游主干道沉积物(XY-M1~XY-M6)中BDE-209的相对丰度



(34.5%~78.3%, 均值 56.6%) 明显低于上游, 而低溴代 BDEs (三-六溴) 比例 (15.8%~61.3%, 均值 35.0%) 则高于上游 (3.53%~17.8%, 均值 10.0%), 与贵屿的 PBDEs 组成特征相似, 说明贵屿的 Penta-BDE 污染已通过水体迁移对下游产生了影响。

为进一步掌握练江沉积物中 PBDEs 的污染来源及贵屿 PBDEs 污染对下游地区的贡献比例, 本研究对 PBDEs 单体浓度进行了主因子-多元线性回归分析, 共提取到 3 个因子并可解释 98.1% 的数据变量 (C1~C3, 表 2), C1 中 BDE-209 得分最高 (4.162), 显著高于其它单体 (-1.172~0.285,  $t$ -test,  $p=0.000$ ), 且在练江上游主干及下游主要支流样品上具有较高因子载荷系数, 由此认为 C1 代表练江流域以 Deca-BDE 为主的背景污染源; C2 主要得分化合物为 BDE-47、BDE-99 和 BDE-28 等三-五溴 BDEs, 与 Penta-BDE 商业品组成模式接近 (La Guardia *et al.*, 2006), 在 GY-M1、GY-T3 和 XY-T1 样品上载荷系数高, 代表着贵屿电子垃圾拆解的 Penta-BDE 污染源模式; C3 因子的最优势单体为 BDE-197 (因子得分 3.728), 可能源于以 BDE-183&

197 为主的 Octa-BDE 商业品, 或者 Deca-BDE 的脱溴降解, 但 C3 中 BDE-183 的因子得分极低 (-0.338) 而 BDE-209 因子得分 (1.114) 仅次于 BDE-197, 其次是 BDE-196 (0.911) 和 BDE-207 (0.464). BDE-209 为热不稳定化合物, 高温条件下易热解脱溴生成八-九溴代 BDEs, BDE-197 和-207 被证实是 BDE-209 的主要热解产物 (Li *et al.*, 2016), 而贵屿的拆解活动多涉及到热过程, 如高温烘烤电路板, 熔融再生塑料, 废弃塑料露天焚烧等, 这些均可使 BDE-209 热解脱溴. 事实上, 具有较高 C3 载荷系数的 GY-T1 和 GY-T2 一个位于以塑料熔融造粒回收为主的仙彭村, 一个位于烧板为主的北林村, 均涉及到塑料的高温处理, 如前所述, 二者 octa-BDEs 和 non-BDEs 的相对丰度均显著高于其它地区. 因此, 本研究断定 C3 并非代表 Octa-BDE 污染模式, 而是 Deca-BDE 热解后的污染排放模式. 需要注意的是, 贵屿的两种污染源模式在贵屿下游支流 (XY-T1) 及其汇入的主干道 XY-M5、XY-M4 和 XY-M3 上均具有较高因子载荷系数, 再次证实贵屿地区污染通过水体迁移对下游产生了影响。

表 2 练江沉积物中 PBDEs 单体浓度的主因子分析结果

Table 2 The principal factor analysis results of the concentrations of PBDE congeners in sediments collected from the Lian River, China

化合物	因子得分			样品	提取效率	因子旋转载荷系数		
	C1	C2	C3			C1	C2	C3
BDE-17	-0.076	0.062	-0.757	SY-M1	0.998	0.082	-0.027	-0.041
BDE-28	-0.214	1.218	-0.693	SY-M2	0.997	0.084	-0.035	-0.039
BDE-71	-0.107	-0.110	-0.599	SY-M3	0.999	0.088	-0.040	-0.048
BDE-47	-0.629	2.696	-0.052	SY-M4	0.978	0.100	-0.055	-0.074
BDE-66	-0.267	0.725	-0.423	SY-M5	0.997	0.082	-0.034	-0.036
BDE-100	-0.188	0.025	-0.368	SY-M6	0.998	0.079	-0.024	-0.036
BDE-99	-0.572	2.120	0.169	GY-M1	0.952	-0.116	0.385	0.027
BDE-85	0.285	-0.753	-0.744	GY-M2	0.993	0.055	0.042	-0.020
BDE-154	-0.152	-0.180	-0.323	GY-T1	0.998	-0.155	0.024	0.577
BDE-153	-0.287	0.441	-0.019	GY-T2	0.997	-0.194	0.013	0.676
BDE-138	-0.015	-0.573	-0.584	GY-T3	0.94	-0.053	0.312	-0.015
BDE-183	-0.001	-0.649	-0.338	XY-M1	0.996	0.082	-0.012	-0.055
BDE-190	-0.003	-0.808	-0.514	XY-M2	0.896	0.088	-0.030	-0.065
BDE-202	0.051	-0.906	-0.677	XY-M3	0.996	0.051	0.006	0.024
BDE-197	-1.172	-0.352	3.728	XY-M4	0.981	0.051	0.057	-0.024
BDE-203	-0.181	-0.772	0.192	XY-M5	0.913	0.024	0.164	-0.061
BDE-196	-0.379	-0.687	0.911	XY-M6	0.998	0.076	-0.018	-0.029
BDE-208	0.019	-0.837	-0.427	XY-T1	0.961	-0.084	0.309	0.096
BDE-207	-0.191	-0.669	0.464	XY-T2	0.997	0.080	-0.041	-0.022
BDE-206	-0.084	-0.647	-0.059	XY-T3	0.998	0.073	-0.034	-0.009
BDE-209	4.162	0.656	1.114	XY-T4	0.998	0.085	-0.039	-0.040
变量百分比	69.2%	16.4%	12.4%	XY-T5	0.997	0.084	-0.039	-0.035

沉积物中的 TOC 含量对有机污染物的迁移分配有重要影响.本研究分析了沉积物样品的 TOC 浓度,并对其与各 PBDEs 化合物浓度进行了 Pearson 相关性分析.结果表明,主干道沉积物样品中各 PBDEs 单体之间呈现极好的相关性 ( $R = 0.935 \sim 1.000$ ,  $p = 0.01$ ),说明其具有共同输入源,但与 TOC 均不存在显著相关性 ( $R = 0.462 \sim 0.530$ ,  $p = 0.051 \sim 0.096$ ),这说明 PBDEs 与 TOC 具有不同来源,沿途新输入的 PBDEs 尚未与沉积物有机质达到吸附/分配平衡.

### 3.3 污染通量和生态风险

本研究采用公式(2)对练江 3 个河段沉积物中 PBDEs 的污染通量  $I(t)$  进行了估算 (Ali *et al.*, 2016).

$$I = \frac{\bar{C} \cdot A \cdot d \cdot \rho}{10^5} \quad (2)$$

式中,  $\bar{C}$  为污染物平均浓度 ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $A$  为所研究区域流域面积 (练江贵屿上游:  $508 \text{ km}^2$ ; 贵屿河段:  $116 \text{ km}^2$ ; 练江贵屿下游:  $722 \text{ km}^2$ ),  $\rho$  为沉积物平均密度 ( $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) (Ali *et al.*, 2016),  $d$  为沉积物采样平均深度 ( $\sim 5 \text{ cm}$ ).计算结果表明:自上而下 3 个河段沉积物中 PBDEs 的污染通量平均值  $\pm$  标准偏差

(SD) (范围) 分别为  $20.7 \pm 30.3$  ( $0.389 \sim 80.7$ ) t、 $477 \pm 648$  ( $62.8 \sim 1620$ ) t 和  $152 \pm 169$  ( $15.2 \sim 609$ ) t.

根据欧盟风险评估技术指导手册 (Technical Guidance Document on Risk Assessment of the European Union) (European Commission, 2003a), 污染物  $HQ < 1$  表明风险在可接受范围内,  $HQ > 1$  则表明存在潜在风险,需要进一步的调查和修复.图 3 为练江沉积物中 PBDEs 的 HQ 值.由图可知,练江上游所有样品的 HQ 值均  $\leq 0.1$ ,表明生态风险在可接受范围内;但贵屿段所有样品的 HQ 值均  $\geq 1$  ( $1.09 \sim 63.9$ , 均值 19.0),表明该区域的 PBDEs 污染存在严重生态风险;受贵屿地区污染迁移的影响,XY-T1、XY-M4 和 XY-M5 的 HQ 值分别为 3.38、1.34 和 2.45,均  $> 1$ ,也存在不可接受风险,需要引起关注,尤其是 XY-M4 和 XY-M5 均靠近海门镇的渔业养殖区.虽然练江下游其它主干道样品的 HQ 值  $< 1$ ,但在  $0.1 \sim 1$  之间.鉴于 PBDEs 于近年才开始禁用,其在电子垃圾中的存在还会持续数年甚至数十年,由此造成的污染也将持续存在,且 PBDEs 具有环境持久性和长距离迁移性,贵屿地区高浓度污染的迁移及其对下游的影响需要引起持续关注.

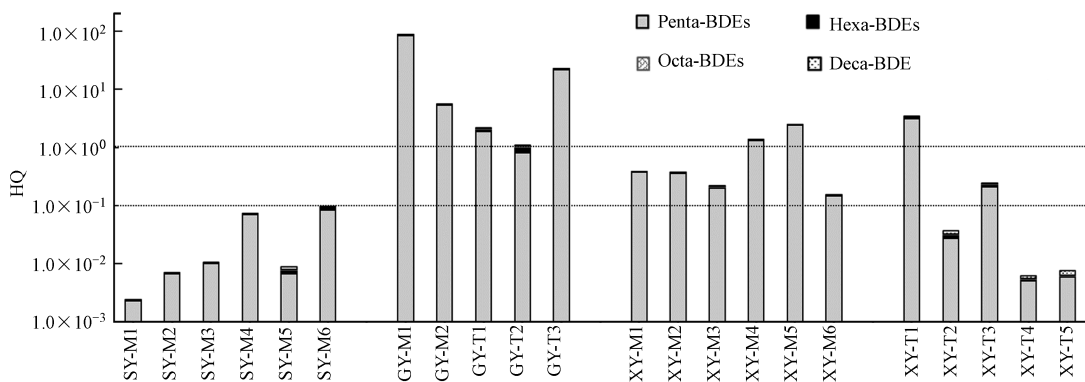


图 3 练江沉积物中各 PBDE 同族体的风险商值 (HQ)

Fig.3 The Hazard Quotients (HQs) of PBDE homologues in sediments collected from the Lian River, China

就风险贡献比例而言,相比于 *Octa*-BDEs 和 *Deca*-BDE, *Penta*-BDEs (三-五溴代 BDEs) 表现出更强的水生生物可利用性和毒性,是 PBDEs 最主要的高 HQ 贡献污染物,贡献比例均值 (范围) 高达 90.6% ( $72.8\% \sim 98.7\%$ ),其次是 *Hexa*-BDEs (六-七溴代 BDEs,  $0.635\% \sim 18.3\%$ , 均值 5.36%) 和 *Deca*-BDE ( $0.045\% \sim 16.2\%$ , 均值 3.19%), 贡献最小的是 *Octa*-BDEs (八-九溴代 BDEs,  $0.041\% \sim 5.52\%$ , 均值 0.864%).事实上,毒性效应是环境介质中多种毒害

污染物共同作用的结果,不仅包括本研究分析的 PBDEs,还包括其它 HFRs、二噁英、多氯联苯、多环芳烃及其衍生物、重金属、有机磷酸酯等毒害污染物等 (彭平安等, 2009; Bi *et al.*, 2010; 傅建捷等, 2011; Li *et al.*, 2019), 这些污染物可能通过效应协同累加对环境生物产生影响 (Xu *et al.*, 2015), 仅考虑 PBDEs 则远远低估了贵屿及其下游地区的生态风险,对该区域还需要开展更多深入细致的研究.

## 4 结论(Conclusions)

1) 练江沉积物中 PBDEs 在空间分布上呈现源头<练江贵屿上游<<贵屿段>>贵屿下游>>贵屿上游的特征,说明练江水体中的 PBDEs 污染主要来自于沿岸排放,贵屿地区粗放式的电子垃圾拆解活动是练江 PBDEs 污染的最主要排放源。

2) 练江不同河段沉积物中 PBDEs 的污染组成和优势单体/同族体存在较大差异.练江上游及下游多数支流以 BDE-209 为主,呈现 *Deca*-BDE 污染模式;贵屿地区则存在较大点位差异,分别呈现出 *Penta*-BDE(以 BDE-47&-99 为主)和 *Deca*-BDE 脱溴降解(以 BDE-197&-209 为主)两种特有的污染组成模式;贵屿下游样品中同时存在 3 种模式,再次证实贵屿的 PBDEs 已向下游迁移并对其 PBDEs 污染组成产生了影响。

3) 受贵屿地区电子垃圾拆解活动影响,贵屿及其下游近 20 km 河段沉积物中的 PBDEs 污染均处于较高水平且 HQ 均>1,贵屿段 HQ 甚至高达 63.9,表明存在不可接受的生态风险,是今后应该重点关注的高风险区,急需开展进一步研究,并采取合适的污染控制和治理措施。

**责任作者简介:**李会茹(1981—),女,副研究员,就职于华南师范大学环境研究院/环境学院,长期从事区域环境中卤代阻燃剂、卤代二噁英等典型持久性有机污染物的环境行为归趋及风险研究,发表相关论文 30 余篇. E-mail: huiru.li@m.scnu.edu.cn.

### 参考文献(References):

- Ali U, Li J, Zhang G, *et al.* 2016. Presence, deposition flux and mass burden of persistent organic pollutants (POPs) from Mehmood Booti Drain sediments, Lahore [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 125: 9-15
- Bi X H, Simoneit B R T, Wang Z Z, *et al.* 2010. The major components of particles emitted during recycling of waste printed circuit boards in a typical e-waste workshop of South China [J]. *Atmospheric Environment*, 44 (35): 4440-4445
- Bi X H, Thomas G O, Jones K C, *et al.* 2007. Exposure of electronics dismantling workers to polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticides in South China [J]. *Environmental Science & Technology*, 41 (16): 5647-5653
- Brevik K, Armitage J M, Wania F, *et al.* 2014. Tracking the global generation and exports of e-waste. Do existing estimates add up? [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(15): 8735-8743
- Chan J K Y, Man Y B, Wu S C, *et al.* 2013. Dietary intake of PBDEs of residents at two major electronic waste recycling sites in China [J]. *Science of the Total Environment*, 463: 1138-1146
- Chen D, Bi X, Zhao J, *et al.* 2009. Pollution characterization and diurnal variation of PBDEs in the atmosphere of an E-waste dismantling region [J]. *Environmental Pollution*, 157 (3): 1051-1057
- Deng W J, Zheng J S, Bi X H, *et al.* 2007. Distribution of PBDEs in air particles from an electronic waste recycling site compared with Guangzhou and Hong Kong, South China [J]. *Environment International*, 33(8): 1063-1069
- de Wit C A, Herzke D, Vorkamp K. 2010. Brominated flame retardants in the Arctic environment-trends and new candidates [J]. *Science of the Total Environment*, 408 (15): 2885-2918
- Eljarrat E, Barceló D. 2011. The handbook of environmental chemistry, volume 16: brominated flame retardants [M]. Springer Heidelberg Dordrecht London New York: Springer International Publishing.
- European Commission, 2001. European Union Risk Assessment Report. Diphenyl ether, pentabromo derivative. Available at: [https://echa.europa.eu/documents/10162/6434698/orats\\_final\\_rar\\_diphenylether\\_pentabromoderiva\\_en.pdf](https://echa.europa.eu/documents/10162/6434698/orats_final_rar_diphenylether_pentabromoderiva_en.pdf).
- European Commission, 2002. European Union Risk Assessment Report. Bis (pentabromophenyl) ether. Available at: [https://echa.europa.eu/documents/10162/6434698/orats\\_final\\_rar\\_bispentabromophenylether\\_en.pdf](https://echa.europa.eu/documents/10162/6434698/orats_final_rar_bispentabromophenylether_en.pdf).
- European Commission, 2003a. Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC, Commission Regulation (EC) No 1488/94 and Directive 98/8/EC, Part II. Available at: [https://echa.europa.eu/documents/10162/16960216/tgdpart2\\_2ed\\_en.pdf](https://echa.europa.eu/documents/10162/16960216/tgdpart2_2ed_en.pdf).
- European Commission, 2003b. European Union Risk Assessment Report. Diphenyl ether, octabromo derivative. Available at: <https://www.echa.europa.eu/documents/10162/01e59081-67a9-473b-8093-4df8bf646ee5>.
- 傅建捷, 王亚韡, 周麟佳, 等. 2011. 我国典型电子垃圾拆解地持久性有毒化学污染物污染现状 [J]. *化学进展*, 23(8): 1755-1768
- Gao S, Hong J, Yu Z, *et al.* 2011. Polybrominated diphenyl ethers in surface soils from e-waste recycling areas and industrial areas in South China: concentration levels, congener profile, and inventory [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(12): 2688-2696
- Greenpeace Campaign Report. Exporting Harm: The High-Tech Trashing of Asia. Prepared by The Basel Action Network (BAN) & Silicon Valley Toxics Coalition (SVTC). February 25, 2002. Available at: <http://www.greenpeace.org/eastasia/Global/eastasia/publications/reports/toxics/2006/exporting-harm-the-high-tech-trashing-asia.pdf>.
- Greenpeace China: Anthropologic report of the electric wastes dismantling industry in Guiyu, Shantou, China, 2003. <http://www.green-web.org/zt/e-waste/list.htm>.
- 广东统计年鉴 2015 年. <http://www.gdstats.gov.cn/tjnj/2015/directory.html>.
- Hale R C, La Guardia M J, Harvey E, *et al.* 2002. Potential role of fire retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment [J]. *Chemosphere*, 46 (5):



729-735

- Labunska I, Harrad S, Santillo D, *et al.* 2013. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in soil, sediment and dust samples collected from various electronic waste recycling sites within Guiyu town, southern China [J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 15(2): 503-511
- La Guardia M J, Hale R C, Harvey E. 2006. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures [J]. *Environmental Science & Technology*, 40 (20): 6247-6254
- Leung A O, Zheng J, Yu C K, *et al.* 2011. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in surface dust at an E-waste processing site in Southeast China [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(13): 5775-5782
- Li H R, La Guardia M J, Liu H H, *et al.* 2019. Brominated and organophosphate flame retardants along a sediment transect encompassing the Guiyu, China e-waste recycling zone [J]. *Science of the Total Environment*, 646: 58-67
- Li Q, Yang F, Su G, *et al.* 2016. Thermal degradation of polybrominated diphenyl ethers over as-prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> micro/nano-material and hypothesized mechanism [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(2): 1540-1551
- Liu H, Zhou Q, Wang Y, *et al.* 2008. E-waste recycling induced polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans pollution in the ambient environment [J]. *Environment International*, 34(1): 67-72
- Luo Q, Cai Z W, Wong M H. 2007. Polybrominated diphenyl ethers in fish and sediment from river polluted by electronic waste [J]. *Science of the Total Environment*, 383(1/3): 115-127
- Ma J, Qiu X, Zhang J, *et al.* 2012. State of polybrominated diphenyl ethers in China: An overview [J]. *Chemosphere*, 88 (7): 769-778
- Morf L S, Tremp J, Gloor R, *et al.* 2005. Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flows in a recycling plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 39 (22): 8691-8699
- 彭平安, 盛国英, 傅家谟. 2009. 电子垃圾的污染问题 [J]. *化学进展*, 21(2/3): 550-557
- Qin X, Xia X, Li Y, *et al.* 2009. Ecotoxicological effects of mixed pollutants resulted from e-wastes recycling and bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in Chinese loach (*Misgurnus anguillicaudatus*) [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 21 (12): 1695-1701
- Sthiannopkao S, Wong M H. 2013. Handling e-waste in developed and developing countries: Initiatives, practices, and consequences [J]. *Science of the Total Environment*, 463-464: 1147-1153
- 王春霞, 朱利中, 江桂斌. 2011. 环境化学学科前沿与展望: 新型污染物—卤系阻燃剂的研究现状及展望 [M]. 北京: 科学出版社
- Wang J, Liu L, Wang J, *et al.* 2015. Distribution of metals and brominated flame retardants (BFRs) in sediments, soils and plants from an informal e-waste dismantling site, South China [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 22 (2): 1020-1033
- Wang Q, Li X, Liu S, *et al.* 2019. The effect of hydrodynamic forcing on the transport and deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Hangzhou Bay [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 179: 111-118
- 王亚韡, 蔡亚歧, 江桂斌. 2010. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 40(2): 99-123
- 王玉忠, 陈力. 2016. 新型阻燃材料 [J]. *新型工业化*, 6(1): 38-61
- Wong M H, Wu S C, Deng W J, *et al.* 2007. Export of toxic chemicals—a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling [J]. *Environmental Pollution*, 149(2): 131-140
- Wu K, Xu X, Liu J, *et al.* 2010. Polybrominated diphenyl ethers in umbilical cord blood and relevant factors in neonates from Guiyu, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(2): 813-819
- Xu X, Zeng X, Boezen H M, *et al.* 2015. E-waste environmental contamination and harm to public health in China [J]. *Frontiers of Medicine*, 9 (2): 220-228
- Yu G, Bu Q, Cao Z, *et al.* 2016. Brominated flame retardants (BFRs): A review on environmental contamination in China [J]. *Chemosphere*, 150: 479-490
- Zhang B, Li H, Wei Y, *et al.* 2013. Bioaccumulation kinetics of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane from field-collected sediment in the oligochaete, *Lumbriculus variegatus* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32 (12): 2711-2718