

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020050502

吴玉丽, 肖羽堂, 王冠平, 等. 多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚 A 在环境中污染现状的研究进展 [J]. 环境化学 2021, 40(2): 384-403.

WU Yuli, XIAO Yutang, WANG Guanping, et al. Research progress on status of environmental pollutions of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecane, and tetrabromobisphenol A: A review [J]. Environmental Chemistry 2021, 40(2): 384-403.

多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚 A 在环境中污染现状的研究进展*

吴玉丽^{1,2} 肖羽堂^{1**} 王冠平³ 石伟³ 孙临泉⁴ 陈艳芳⁴ 李丹⁵

(1. 华南师范大学环境学院, 广州, 510006; 2. 广州工商学院, 广州, 510800; 3. 光大水务(深圳)有限公司, 深圳, 518000;
4. 深圳长隆科技有限公司, 深圳, 518117; 5. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640)

摘要 作为最主要的三大传统溴系阻燃剂(BFRs), 多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCD)、四溴双酚 A(TBBPA) 具有半挥发性、环境持久性和远距离传输性, 目前在全球各种环境介质、生物体内广泛存在. 毒理学研究表明, PBDEs、HBCD、TBBPA 均具有明显的生物毒性和致癌性, 对生态环境和人体健康存在潜在危害. 本文简要概述了 PBDEs、HBCD、TBBPA 的使用现状, 综述了全球范围内非生物体(灰尘、水体、土壤、沉积物、污泥)和生命体内(植物、动物、人体)等 3 种传统 BFRs 的污染水平、特征、暴露途径和毒性, 并讨论了当前存在问题, 最后对 PBDEs、HBCD、TBBPA 的未来研究进行了初步展望.

关键词 多溴联苯醚 六溴环十二烷 四溴双酚 A 非生物体 生命体 污染现状.

Research progress on status of environmental pollutions of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecane, and tetrabromobisphenol A: A review

WU Yuli^{1,2} XIAO Yutang^{1**} WANG Guanping³ SHI Wei³ SUN Linquan⁴
CHEN Yanfang⁴ LI Dan⁵

1. School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou College of Technology and Business, Guangzhou 510800, China; 3. Everbright Water (Shenzhen) Limited Company, Shenzhen 518000, China;
4. Shenzhen Changlong Science and Technology Limited Company, Shenzhen, 518117, China;
5. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD), and tetrabromobisphenol A (TBBPA) are the main traditional brominated flame retardants (BFRs). Owing to the property of Semi-volatility, persistence, and mobility, they are all found in various environmental media and organisms all over the world. Toxicological studies have shown that PBDEs, HBCD, and TBBPA not only exhibited obvious biological toxicity and carcinogenicity, but also posed potential harm to the ecological environment and human. This paper briefly summarized

2020年5月5日收稿(Received: May 5, 2020).

* 广东省科技计划项目(2013B020600006), 广东省高校引进人才专项资金(粤财教 C1067501) 和深圳市战略新兴产业发展专项资金(JSGG20170823153043998) 资助.

Supported by Science and Technology Project of Guangdong Province (2013B020600006), Special Fund for Introducing Talents in Colleges and Universities of Guangdong Province (Guangdong Finance Education C1067501) and Special Fund for Shenzhen Strategic Emerging Industries Development(JSGG20170823153043998).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 18620413117, E-mail: 171220842@qq.com

the current status of PBDEs, HBCD, and TBBPA in the environment, and discussed the level, distribution, exposure routes and toxicity of three traditional BFRs in non-living organisms (dust, water, soil, sediment, sludge) and living organisms (plants, animals, and humans). In addition, the problems existing in nowadays research were mentioned. Finally, a preliminary outlook for future research on PBDEs, HBCD, and TBBPA was presented.

Keywords: polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecane, tetrabromobisphenol A, non-living organisms, living organisms, pollution status.

作为增强高分子材料阻燃性能的重要助剂之一,由于溴系阻燃剂具有耐久性好、价廉和不降低合成材料性质等优点,因而被广泛应用于高分子阻燃材料的合成中。研究表明,2010—2018年阻燃剂在全球的需求量以每年5%的速率从184万吨上涨到265万吨。其中,溴系阻燃剂(BFRs)占阻燃剂总量的15%—20%,并且以多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)、六溴环十二烷(hexabromocyclododecanes, HBCD)、四溴双酚A(tetrabromobisphenol A, TBBPA)三者为代表的BFRs占其总量的70%^[1]。在过去数十年里,溴系阻燃剂广泛应用于聚氨酯泡沫、发泡聚苯乙烯、聚碳酸酯树脂等建筑材料、塑料、家用产品和电子产品等化工品的生产和加工过程中^[2-3],目前在全球范围的非生物体(灰尘^[4-6]、水体^[7-9]、沉积物^[10-11]等)及生命体内(植物^[12-13]、动物^[7]、人体^[14-15]等)均能不同程度地检测到3种BFRs。PBDEs、HBCD、TBBPA已被证实对人体以及哺乳动物具有一定慢性毒性^[16-18]及生物富集性^[7],这对于处在食物链顶端的人类存在着很大的暴露风险。

虽然在全球众多地区诸如北美洲^[1, 19]、欧洲^[20]、亚洲^[8, 21]等地区均禁止或限制BFRs的使用,但这并不意味着BFRs不会再出现于生态环境中,例如中国在2018年将HBCD划分为优先限用物质,但仍允许其应用到建筑材料中,使得在应用该类建筑材料的场所中均能检测出HBCD^[5-6, 22]。从20世纪90年代初,北美洲、欧洲和日本等地区已开展对PBDEs、HBCD、TBBPA的探究工作,而中国、韩国、非洲等地区在21世纪后才相继开展相关研究,并且有关PBDEs、HBCD、TBBPA在环境介质、生物体及人体组织中的含量水平、来源、累积性、迁移性及毒性逐渐成为近年环境科学研究中的热点。

本文就全球范围内PBDEs、HBCD、TBBPA在环境介质、生物体及人体组织中研究的现状进行了综述,并展望了今后的研究方向。

1 空气中PBDEs、HBCD、TBBPA的研究进展(Research progress of PBDEs, HBCD and TBBPA in air)

如表1所示,因PBDEs、HBCD、TBBPA的广泛使用而产生的大气污染问题在全球范围内普遍存在。由于PBDEs、HBCD、TBBPA的挥发性与疏水性相对较高,因此它们在大气环境中主要分布于大气颗粒即灰尘中,并只有少部分分布于气相中。同时,由于人们大多数时间是处于室内环境,导致室内灰尘中3种BFRs对人体暴露的贡献量一般远高于室外环境,因此现阶段关于空气中3种BFRs的探讨更多以室内灰尘为研究对象。

关于PBDEs在典型污染地区如聚苯乙烯厂、废弃电子回收站及垃圾焚烧厂的研究仍是近年有关PBDEs的研究重点。这些地区附近的室外灰尘中PBDEs的浓度一般呈现较高水平。在探讨室外灰尘中PBDEs的来源时,研究发现露天废弃电子拆卸和堆放是当地空气灰尘中PBDEs的来源之一,如在越南和巴西地区的废弃电子回收站中发现室外灰尘中PBDEs的浓度可达30—290000 ng·g⁻¹^[23-24]。生产PBDEs工厂的直接排放也是环境中PBDEs的来源之一。研究表明,在现有生产技术条件下,每生产1吨PBDEs将会向当地大气排放约22 kg PBDEs^[25]。Li等^[26]在中国两大PBDEs生产工厂室外灰尘中发现PBDEs的浓度要高于电子拆卸厂周边的10倍以上。Ni等^[27]指出在2015年中国城市固体垃圾焚烧厂向大气排放的PBDEs年总量可达105 kg,并且随焚烧技术逐渐成为城市固体垃圾末端处理的主要选择,意味着城市室外灰尘中的PBDEs将有很大部分是由垃圾焚烧产生的。在研究家庭室内灰尘中PBDEs的来源时,de Wit等^[22]在瑞典发现室内灰尘中PBDEs的浓度除与家庭中家电数量呈正比之外,还与泡沫家具、床垫、枕头的数量呈正比,而与室内通风频率呈反比,此外Kuang等^[28]在研究中还发现其浓度与

室内地毯数量无关. 对比 PBDEs 在不同室内环境(办公室、家庭) 灰尘中的浓度时, Lee 等^[29] 发现在办公室室内灰尘中 PBDEs 浓度要高于家庭室内灰尘中浓度, 这是由于一般情况下办公室内电子产品的数量要多于家庭中的数量, 而电子产品的数量与 PBDEs 在室内灰尘的浓度呈正比, 因此导致办公室室内灰尘中 PBDEs 的浓度相对较高^[22]. 由于 PBDEs 的使用量大、蒸汽压低等特点, 使得近 10 年来全球大部分地区室内灰尘中 PBDEs 仍呈现较高浓度水平, 如 Rauert 等^[30] 在 2018 年发现 PBDEs 在全球空气中浓度相较于 2004 年并没呈现出下降趋势. 另外, 从表 1 也可知, 欧洲、北美洲等地区的 PBDEs 污染水平最高, 要比作为新兴 PBDEs 主要生产地和使用地的亚洲与非洲等地区的浓度(0.3—37440 ng·g⁻¹) 高出 1—2 个数量级^[31]. 这可能是由于欧洲和北美洲等发达地区工业化和城市化的时间较早, 及 PBDEs 的历史性生产量及使用量大等原因, 造成该地区 PBDEs 污染水平仍相对较高.

表 1 各地区空气中 PBDEs、HBCD、TBBPA 浓度分布

Table 1 Distribution of PBDEs, HBCD and TBBPA in air over the world

| PBDEs | | | HBCD | | | TBBPA | | |
|----------------------|-----------------------|---|----------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|---|
| 地区 Location | 取样地点 Sampling site | 浓度 Concentration/ (ng·g ⁻¹) | 地区 Location | 取样地点 Sampling site | 浓度 Concentration/ (ng·g ⁻¹) | 地区 Location | 取样地点 Sampling site | 浓度 Concentration/ (ng·g ⁻¹) |
| 上海城区 ^[43] | 室内环境 | 10400—24000 | 上海城区 ^[41] | 街道室外 | 0.30—249 | 北京城区 ^[6] | 城区室内 | 7.37—113 |
| 越南城区 ^[23] | 室内环境 | 160—507 | 越南 ^[23] | 室内环境 | 1.3—61 | 日本 ^[44] | 室内环境 | 120 |
| 挪威 ^[6] | 室内环境 | 24000—270000 | 韩国 ^[45] | 室内环境 | 10—128 | 越南 ^[44] | 室内环境 | 1.2 |
| 爱尔兰 ^[4] | 室内环境 | 3400—4700 | 加拿大 ^[34] | 室内环境 | 90—11000 | 印度 ^[44] | 室内环境 | 9.0 |
| 英国 ^[6] | 家庭室内 | 160—370000 | 比利时 ^[46] | 家庭室内 | 33—760 | 中东科威特 ^[44] | 室内环境 | 8.4 |
| 瑞典 ^[22] | 室内环境 | 140—310000 | 爱尔兰 ^[47] | 家庭室内 | 1.3—43000 | 沙特阿拉伯 ^[44] | 室内环境 | 18 |
| 澳大利亚 ^[48] | 家庭室内 | 290—13000 | 英国 ^[49] | 家庭室内 | 19—1500 | 罗马尼亚 ^[44] | 室内灰尘 | 6 |
| 美国 ^[48] | 家庭室内 | 75—7500 | 瑞典 ^[22] | 家庭室内 | 20—6000 | 希腊 ^[44] | 室内环境 | 11 |
| 巴西城区 ^[24] | 室内环境 | 101—25000 | 新西兰 ^[50] | 家庭室内 | 20—4100 | 美国华盛顿 ^[38] | 家庭室内 | nd—6560 |
| 非洲 ^[31] | 内环境 | 0.3—37440 | 美国 ^[48] | 家庭室内 | 39—1800 | 哥伦比亚 ^[44] | 室内环境 | 3.3 |

灰尘颗粒粒径决定了 BFRs 在环境的迁移方式及对人类健康的暴露风险, 因此探究 HBCD 在不同灰尘粒径中的分布规律逐渐成为当前研究的热点. Cao 等^[32] 指出从材料中挥发析出的 HBCD 易吸附于粒径较小的灰尘颗粒上, 经材料磨损而析出的 HBCD 则更易吸附于较大粒径的灰尘颗粒上. 另有研究指出在北京室外灰尘中 HBCD 的浓度与灰尘粒径大小呈正相关性, 并且指出一般城市室外灰尘中的 HBCD 更多来自于汽车内饰品中 HBCD 的挥发析出^[33]. 这与 Lu 等^[21] 在重庆室外的研究发现相一致. 而室内环境中的 HBCD 主要有两种来源途径: 一是由含发泡聚苯乙烯建筑保温材料中挥发; 二是从含挤塑聚苯乙烯电器的磨损析出^[34]. 在应用含有 HBCD 材料的室内场所中, 由于大量发泡塑料和电子产品的使用, 导致幼儿园与办公室等公共场所室内的空气中相比普通家庭具有更高浓度的 HBCD^[22, 33]. 同时研究发现相关场所室内的 HBCD 浓度也与通风情况有关, 通风较好的夏季室内中 HBCD 浓度要远低于通风条件相对较差的冬季^[22]. 在室内外空气中, HBCD 除了从相关产品中挥发、磨损析出外, 还能在其生产或产品加工过程通过挥发或直接释放到厂房周围环境, 从而导致附近环境中 HBCD 的浓度相对较高. Zhu 等^[35] 发现在中国天津、深圳等地区中以 HBCD 为原材料的发泡聚苯乙烯生产地室外空气灰尘中 HBCD 浓度(12400—25400 ng·g⁻¹) 比其他非污染产地空气灰尘中浓度要高出 100 倍以上. 由表 1 可知, 全球大部分地区室内灰尘中 HBCD 浓度范围为 1.3—43000 ng·g⁻¹, 尤其在经济发达地区的浓度通常可达 μg·g⁻¹ 级别. 尽管 HBCD 浓度在中国、美国与英国等大部分地区相较往年平均下降了 1 个数量级, 但在这些地区 HBCD 的污染仍处于较高水平. 另外, 全球污染程度较重的地区主要集中于北美洲、欧洲和亚洲地区, 而对于非洲地区大气灰尘中 HBCD 浓度的探究却鲜有报道.

作为反应型阻燃剂, TBBPA 主要应用于电路印刷板和电子元件制造中^[36], 由于其蒸汽压处于中低水平, 不易从产品中挥发析出, 因此室内环境中 TBBPA 多数源于含 TBBPA 产品的磨损析出^[37]. 目前, TBBPA 在空气中的研究主要见于室内灰尘环境, 在家庭、办公室、汽车、学校、公共室内等场所中, 除特殊地区如经济高度发达的美国华盛顿地区的家庭室内灰尘中可检测出较高浓度的 TBBPA 之外^[38], 一

般家庭由于电子产品数量相对较少,造成家庭室内灰尘中 TBBPA 的浓度普遍处于相对较低水平^[5]。而在电子产品数量多的场所室内灰尘中 TBBPA 的浓度会呈现较高水平,例如在深圳办公室灰尘中发现 TBBPA 浓度可高达 $50140 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[39]。据表 1 所示,普通场所室内灰尘中 TBBPA 的浓度要小于同一场所中 PBDEs、HBCD 所含浓度的 10 倍以上,这可能是因为 TBBPA 比前两者的蒸汽压低,从相关产品中挥发析出的量相对少,从而使得室内灰尘中 TBBPA 的浓度较低。在探究 TBBPA 于室外灰尘的分布规律研究中, Lu 等^[21]发现由于居民区使用电子产品的总数相对较大,导致室外灰尘中 TBBPA 的浓度要显著高于工业区和商业区室外的浓度,并在研究影响室外灰尘中 TBBPA 浓度的因素时,还发现灰尘中 TBBPA 的浓度与灰尘粒径大小无相关性。研究表明, TBBPA 生产点、相关产业点及电子垃圾回收点、存放点等仍是周边环境 TBBPA 的重要污染源^[40],如在台州电子产品拆解厂室内灰尘中发现 TBBPA 的最高浓度可达到 $46200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,然而有关 TBBPA 在其生产点室内外灰尘中浓度的研究却鲜有报道。虽然目前有关非洲地区空气灰尘中 TBBPA 的报道相对较少,但已有文献指出由于含 TBBPA 产品在南非被广泛使用,使得 TBBPA 在南非地区空气灰尘中呈现较高浓度水平,且浓度范围可达 $20\text{—}269 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[41-42],表明非洲地区将会成为全球空气受 TBBPA 污染的又一增长点,因此未来加强对非洲相关地区空气中 TBBPA 的研究是极有必要的。

在 2010 至 2019 年, PBDEs 在 BFRs 空气污染中仍占有较高比重,并且在全球范围内同一地区中 PBDEs 的污染浓度是 HBCD 浓度的 1—10 倍,且高于 TBBPA 浓度的 2—4 个数量级。尽管近年来 3 种 BFRs 的浓度在全球部分地区大气灰尘中出现下降趋势,但 PBDEs 与 HBCD 对于人类及其他生物仍具有较高的暴露风险,因此全球范围内仍需要对 PBDEs 与 HBCD 进行持续性监测。鉴于目前对大气中 TBBPA 的检测能力较弱、关注度不够等原因,导致现阶段对大气中 TBBPA 的研究相对较少,因此未来仍需加强对大气灰尘中 TBBPA 污染认识的推广,并持续提高完善 TBBPA 的检测水平。

2 水体中 PBDEs、HBCD、TBBPA 的研究进展(Research progress of PBDEs, HBCD and TBBPA in water)

在自然水体中 PBDEs、HBCD、TBBPA 主要有 3 个来源: 1) 工业及生活废水的排放; 2) 大气的干湿沉降; 3) 土壤/沉积物中污染物的解吸。3 种 BFRs 在水体中的浓度除了受人类活动的影响外,还与其溶解度有关,常温下 PBDEs 溶解度为 $0.87\text{—}40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[51],并且随溴原子数增加而减小,而 HBCD 溶解度与 PBDEs 溶解度相差不大,溶解度范围为 $2.1\text{—}28.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,另外,由于 TBBPA 自身结构上有两个羟基亲水基,故溶解度相对较大,其溶解度最高可达 $4160 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[52],因此可通过研究各地区自然水体中 3 种 BFRs 的浓度来推测其在当地的使用量。

含 PBDEs 工业废水处理不当已成为地下水被污染的因素之一。Trinh 等^[53]在中国台湾发现由于钢铁厂废水的直接排放,导致所在地区地下水中 PBDEs 的浓度($0.019\text{—}4.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)远高于台湾地区大部分地表水中所含的浓度。此外,垃圾填埋场渗滤液的析出也会造成地下水污染, Harrad 等^[4]研究指出由于爱尔兰垃圾填埋场渗滤液的析出,致使下方地下水中 PBDEs 浓度可高达 $6.07\text{—}28 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,远高于全球大部分非点源污染地区地表水中 PBDEs 的浓度^[8, 54-55]。在探究地表水 PBDEs 污染现状的研究中, Gu 等^[56]在韩国相关海域发现水产品养殖区膨胀聚苯乙烯泡沫浮标的使用会导致 PBDEs 在该区域海水的浓度比非使用区域浓度高,表明膨胀聚苯乙烯泡沫浮标的使用已成为海水受到 PBDEs 污染的原因之一。另外,单慧娟等^[57]研究发现,由于含 PBDEs 地膜等塑料产品在河套平原农灌区的广泛使用,也使得在该地区地表水中检测出 PBDEs,并且最高污染浓度可达 $5300 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在经济发达地区的地表水中普遍有着较高浓度的 PBDEs,这主要是源于含 PBDEs 电子设备在使用过程中 PBDEs 经挥发或磨损析出,并由大气湿沉降至地表水中。如 Liang 等^[58]研究发现在深圳电子技术高度发达地区附近的观澜河中检测到较高浓度的 PBDEs ($8.2\text{—}277 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。另外,生活污水的排放也可造成地表水被 PBDEs 污染,如美国旧金山湾水体中 PBDEs 的浓度($20\text{—}277 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[59]与本地区生活污水厂进水浓度相当^[60-61],表明该地区水体中的 PBDEs 主要来源于生活污水的直接排放。由于 PBDEs 疏水性较强、溶解度小且难被检测,因而关于 PBDEs 在自然水体中的研究相对较少,目前只有少部分国家如中国^[58]、土耳其^[62]、挪威^[63]和意大利^[64]等开展相关研究工作,并在这些地区相关城市河流与入海口水体中检测到较高浓度

的 PBDEs 表明水体 PBDEs 的污染治理目前并未得到足够的重视.

工业废水的排放已成为地表水受 HBCD 污染的主要原因之一. 在诸多接纳工业废水的河流水体中, 如中国弥河^[65]、日本库祖鲁河^[66]和南非瓦尔河^[67]水体中 HBCD 的浓度(180—5080 ng·L⁻¹) 均高于全球大多数地区自然水体中浓度, 并已超出国际地表水 HBCD 浓度的允许范围(1.6—500 ng·L⁻¹)^[68]. 同时, 生活污水的直接排放也是造成水体受 HBCD 污染的另一原因^[69-70], 其主要来源于家庭中电子产品和家具在使用过程中 HBCD 的挥发与磨损析出, 以及从纺织产品浸出^[66], 如 Schreder 等^[60]在美国洗衣厂废水中发现 HBCD 浓度可达 1—1270 ng·L⁻¹, 比生活污水厂进水浓度要高出 2—3 倍以上. 另外, 大气湿沉降也会影响 HBCD 在水体中的浓度, 研究发现在北美洲五大湖区雨水中 HBCD 的浓度要高于湖水中浓度的 2 个数量级以上^[71-72], 由此造成降雨后湖水中 HBCD 浓度出现显著上升的态势. 从表 2 中可知, 自 2014 年联合国环境规划署(UNEP) 将 HBCD 列为 POPs 之后^[73], 虽然日本^[74]、中国^[65]、英国和北美^[75]等地区水体中 HBCD 浓度均呈现下降趋势, 但浓度仍处于较高水平.

TBBPA 易于中性或弱酸水体中发生电离^[76], 但离子形态的 TBBPA 不易被检测^[77], 因此在中性或酸性受污染水体实际检出浓度并不能准确反映水体受 TBBPA 污染的真实水平, 造成排放到河流水体中 TBBPA 的浓度比实测值更大^[78], 因此在评价一个地区水体受 TBBPA 污染的程度时, 应包括其电离产物及未电离 TBBPA 的浓度. 目前, 工业废水排放是造成水体 TBBPA 严重污染的主要来源^[69], 巢湖作为世界上典型因工业污水排放而造成水体被污染的案例^[79], 每年受 TBBPA 污染的浓度范围可达 850—4870 ng·L⁻¹, 同时在瑞典工业更为发达的南部地区地表水中检测出 TBBPA 浓度要高出北部落后地区浓度的 1—2 个数量级^[80], 以上均表明工业废水排放对当地水体 TBBPA 的污染具有显著的影响. 此外, 在人群密集地区如中国青岛旅游区^[81]和韩国蔚山、釜山等地区^[69]水体中 TBBPA 浓度也呈现较高水平, 并且最高浓度可达 1800 ng·L⁻¹, 说明人口密度亦是影响水体中 TBBPA 浓度的重要因素之一. 目前, 全球自然水体中具有较高浓度 TBBPA 的地区主要集中于亚洲和欧洲, 这主要是由于此类地区人类活动相对密集且工业生产的使用量相对较高.

总体分析, 除生活污水的直接排放会影响水体中 BFRs 的浓度外, 污水处理厂的出水也会对自然水体中 PBDEs^[4]、HBCD^[69]、TBBPA^[69]的浓度造成影响, 因此全球范围内要持续加强各地区生活污水的收集与处理能力. 由表 2 中可得, 3 种 BFRs 在同一水体中, TBBPA 的浓度一般比 PBDEs 与 HBCD 的浓度高 4—10000 倍左右, 这不仅是因为 TBBPA 的使用量相对较高, 还因为 TBBPA 的溶解度是前两者的 100 倍以上^[7], 从而导致在同一水体中 TBBPA 浓度相对较高. 同时, 人类活动的密集程度也决定了 BFRs 在水体的浓度, 在人类活动较为密集地区的水体中 BFRs 一般处于较高水平, 比人类活动相对较少地区的浓度要高出 2—5 个数量级. 就地区性污染而言, 亚洲地区的水体中 BFRs 的污染较严重, 尤其是在中国和日本, 此外欧洲地区水体中 BFRs 浓度相较亚洲地区略低, 但仍呈现出较高水平, 因此不能忽视 PBDEs、HBCD、TBBPA 对水体的污染问题.

表 2 各地区水体中 PBDEs、HBCD、TBBPA 浓度分布
Table 2 Distribution of PBDEs, HBCD and TBBPA in water over the world

| PBDEs | | HBCD | | TBBPA | |
|-------------------------------|---|-------------------------------|---|-------------------------------|---|
| 样品信息 Sample information | 浓度 Concentration/ (ng·L ⁻¹) | 样品信息 Sample information | 浓度 Concentration/ (ng·L ⁻¹) | 样品信息 Sample information | 浓度 Concentration/ (ng·L ⁻¹) |
| 中国黄河 ^[8] | 0.641—1.38 | 中国太湖 ^[82] | 0.18—0.37 | 中国湖水 ^[83] | 0.97—1.91 |
| 深圳观澜河 ^[58] | 8.2—186.35 | 日本库淀川河 ^[84] | 180—2100 | 中国巢湖 ^[79] | 850—4870 |
| 南韩南部海域 ^[54] | 0.0967 | 韩国蔚山和釜山河水 ^[69] | 0.0256—0.166 | 中国山东黄河 ^[83] | 320 |
| 韩国河水 ^[54] | 0.0629—0.117 | 英国湖水 ^[51] | 0.08—0.27 | 南韩南部海域 ^[7] | nd—2.79 |
| 土耳其海水 ^[62] | 20—277 | 瑞典河流 ^[80] | nd | 英国湖水 ^[51] | nd—620 |
| 美国密歇根湖水 ^[9] | 0.118—1.73 | 爱尔兰地下水 ^[4] | 0.1—2.4 | 法国河水 ^[85] | 0.035—0.068 |
| 北美洲五大湖水 ^[71] | 0.014—0.37 | 丹麦河水 ^[86] | 0.096—2.9 | 瑞典南部河流 ^[80] | 0.9—17.4 |
| 爱尔兰地下水 ^[4] | 6.05—28 | 西班牙三大河水 ^[87] | nd | 德国污泥厂出水 ^[40] | 0.2—18.8 |
| 瑞典河流 ^[55] | 0.012—0.68 | 南非瓦尔河 ^[88] | 510—1770 | 德国河水 ^[40] | 0.2—20.4 |

3 土壤、沉积物和污泥中 PBDEs、HBCD、TBBPA 的研究进展 (Research progress of PBDEs, HBCD and TBBPA in soil, sediment and sludge)

由于 PBDEs、HBCD、TBBPA 的辛醇水分配系数 (octanol-water partition coefficient, K_{ow}) ($<9.16 \times 10^5$) 相对较高, 导致它们在土壤、沉积物及污泥中的固着能力较强, 使得土壤、沉积物与污泥成为 3 种 BFRs 在自然环境中的主要蓄积场所. 因此探究土壤、沉积物和污泥中 3 种 BFRs 的浓度水平, 不仅可以检测土壤介质的可利用性, 也可分析 3 种 BFRs 的解吸对环境产生的影响.

土壤和沉积物中 PBDEs 污染最严重的地区, 一般位于 PBDEs 生产/加工厂、电子回收厂^[92] 和垃圾焚烧厂等典型污染地区附近. 例如流经南非德班汽车内饰厂的河流沉积物中最高可检测到 PBDEs 浓度达 $44500 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[93], 远高于本地区其他工业领域附近河流沉积物中浓度. 生活污水中一般含有较高浓度的 PBDEs, 但由于大多数的 PBDEs 被吸附于污泥中, 并且其在污泥中的半衰期最长可达 700 余天^[94], 导致污泥中 PBDEs 浓度普遍处于较高水平 ($56.6 \sim 2606 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[95-96]. 有研究表明可通过温度变化影响微生物活性, 进而影响污泥中 PBDEs 的浓度. Demirtepe 等^[97] 指出在土耳其冬季生活污水厂污泥中 PBDEs 的浓度 ($332.1 \sim 777.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 是夏季 ($253.7 \sim 346.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 2 倍左右, 同时在韩国^[94]、中国^[95-96]、西班牙^[98] 等地区也发现类似规律. 然而, 在各地区工业废水处理过程中, 由于处理工艺与废水成分差异较大, 所以不同工业产生的污泥中 PBDEs 的浓度也具有一定差别. Demirtepe 等^[97] 在土耳其某纺织污水厂污泥中发现 PBDEs 的浓度 ($178.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 要远低于汽车附件加工污水厂中污泥所含的浓度 ($3.16 \times 10^7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 与此同时, 水体流动也会对沉积物中 PBDEs 的浓度造成影响. 研究发现在海水流动性较小的浅滩沉积物中 PBDEs 浓度 ($\text{nd} \sim 428.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 要高于海水流动性较大的海岸沉积物中所含浓度的 1—3 倍^[87]. 并且 PBDEs 也会因降雨冲刷悬浮于工业地区上空的 PBDEs, 使其湿沉降于河流水体并吸附于沉积物表面, 导致沉积物中 PBDEs 在雨季的浓度要高于旱季^[8]. 然而这一发现却与 PBDEs 在水体中的浓度规律恰好相反. 电子产品的大量使用也会增加本地区沉积物中 PBDEs 的浓度. Zhang 等^[99] 指出电子工业高度发达的深圳珠江口沉积物中 PBDEs 的浓度 ($0.25 \sim 428.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 要高出广州珠海等城市珠江口沉积物中的 9 倍以上. 同时在加拿大^[100]、哥伦比亚^[101]、墨西哥^[87] 等电子工业发达城市的河流沉积物中也发现与深圳珠江口沉积物中所含浓度水平相似.

土壤和沉积物中的 HBCD 主要来自于生产和加工 HBCD 工业的污水排放及受污染大气的沉降等过程, 导致生产和加工 HBCD 工业附近的土壤、河流沉积物中往往有着较高浓度水平的 HBCD. 如在挪威某聚苯乙烯厂附近河流沉积物中发现 HBCD 浓度高达 $18 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[102]. 在聚集日本 64% 纺织工业废水的九头龙河沉积物中 HBCD 浓度可达 $210 \sim 2100 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[66]. 在一般地区, HBCD 在土壤中的浓度要低于其在沉积物中的浓度. Jeon 等^[45] 指出在韩国沉积物中 HBCD 的浓度是土壤所含浓度的 5 倍以上, 并且在中国珠江三角洲地区河流沉积物中亦发现 HBCD 浓度要高于相应地区土壤所含的浓度^[103-104]. 在污染程度较轻河段或湖泊的沉积物中, HBCD 主要是来源于大气干湿沉降迁移, 且随着温度上升, HBCD 浓度出现升高趋势^[105]. 一般情况下, 各地区污水处理厂污泥中 HBCD 的浓度 ($13.1 \sim 616.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[96-97, 106] 要高于同一地区河流沉积物中浓度的 10—1000 倍, 例如在中国珠江三角洲地区污水处理厂污泥中 HBCD 浓度 ($112 \sim 136 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 显著高于该地区河流沉积物的浓度 ($\text{nd} \sim 31.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[104]. 在西班牙^[106]、土耳其^[97] 等地区亦发现相似的规律, 这主要是因为污水处理厂的污泥中有机物含量相对较高, 对污水中 HBCD 具有更强的吸附作用^[107], 使得更多的 HBCD 残留于污泥中, 导致污泥中 HBCD 浓度相对较高.

与影响沉积物中 PBDEs 浓度的因素相类似, TBBPA 在沉积物中的浓度也受水流速率、温度等因素影响. Cheng 等^[108] 发现当水流速率较大时, TBBPA 在沉积物中的半衰期为 16 d, 而在静态条件下却可达 40.4 d, 这主要是由于在较强流速条件下, 沉积物中溶解氧、硝酸盐、腐殖酸等物质显著增加, 导致可降解 TBBPA 的好氧微生物占据优势^[109], 使得 TBBPA 降解速率加快. 而温度的降低亦会影响微生物对 TBBPA 的降解能力. 如由于春季温度相对较低, 微生物活性较弱, 使得中国巢湖湖底沉积物中 TBBPA 的浓度要高于夏季浓度的 1 倍左右^[79]. 关于 TBBPA 在典型污染地区如电子回收和拆卸厂周边土壤、河流沉积物中的研究仍是一大热点. 有研究表明, 在中国清远 ($30 \sim 646 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和越南电子回收、拆卸厂周边土壤中均检测到较高浓度的 TBBPA ($5 \sim 2900 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[110-111]. 同时在中国贵屿电子拆卸点附近河流沉积物中也检测到较高水平的 TBBPA ($2720 \sim 41200 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[92]. 这是因为 TBBPA 在电子产品拆卸过程中

会通过挥发或磨损大量析出,从而导致电子回收、拆卸厂周边土壤和河流沉积物中 TBBPA 呈现较高浓度水平^[27]. 在 TBBPA 对土壤生物毒理效应的研究中, Rothenbacher 等^[112] 在美国北达科他州土壤中发现当 TBBPA 浓度高于 $120 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 蚯蚓的繁殖能力开始受损, 因此在土壤 TBBPA 浓度较高的地区, 生态环境的稳定性必将会受到影响.

目前, 在青藏高原^[113]、北极和南极^[110] 等人迹罕至地区的土壤中也检测到 3 种 BFRs 的存在, 这是由于 3 种 BFRs 均具有远距离传输能力, 所以可通过监测极地中 3 种 BFRs 浓度以评估其在环境中的变化趋势. 研究表明, 虽然近 10 年全球大部分地区的 PBDEs^[11, 114]、HBCD^[45, 107]、TBBPA^[107, 115] 浓度均有下降趋势, 但并不意味着土壤、沉积物和污泥中 BFRs 浓度处于较低水平, 因此现阶段仍需对土壤、沉积物和污泥中 3 种 BFRs 的分布水平进行监测.

4 生物体内 PBDEs、HBCD、TBBPA 的研究进展 (Research progress of PBDEs, HBCD and TBBPA in biota)

半挥发性污染物 PBDEs、HBCD、TBBPA 进入生物体的途径主要方式有: 1) 土壤和水体污染的迁移^[7, 123]; 2) 生物呼吸摄入^[12, 124]; 3) 食物链的富集^[125-126]. 3 种 BFRs 在生物体中浓度不仅与环境中所含浓度有关^[56, 104], 还与生物种类相关^[54, 127]. 目前, 探讨 3 种 BFRs 对生物体的影响研究主要集中在两个方面: 一是其在生物体内不同组织的累积程度; 二是其在食物链的迁移转化方式.

表 3 各地区土壤、沉积物和污泥中 PBDEs、HBCD、TBBPA 浓度分布

Table 3 Distribution of PBDEs, HBCD and TBBPA in soil, sediment and sludge over the world

| PBDEs | | HBCD | | TBBPA | |
|-------------------------------|---|-----------------------------|---|-------------------------------|---|
| 样品信息 Sample information | 浓度 Concentration/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) | 样品信息 Sample information | 浓度 Concentration/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) | 样品信息 Sample information | 浓度 Concentration/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) |
| 中国辽河流域土壤 ^[116] | 0.19—1.78 | 中国辽河流域土壤 ^[116] | nd—3.4 | 中国辽河流域水稻土壤 ^[116] | 0.03—4.06 |
| 东非坦桑尼亚土壤 ^[117] | 0.136—0.952 | 韩国全国土壤 ^[45] | 10—128 | 西班牙农业区土壤 ^[118] | nd—0.3 |
| 西班牙地中海森林土壤 ^[119] | 0.5—7.3 | 中国辽河沉积物 ^[116] | nd—4.02 | 中国辽河沉积物 ^[116] | 0.04—3.0 |
| 旧金山河口沉积物 ^[120] | 2.1—8.0 | 日本鹤见河沉积物 ^[66] | 2.5—19 | 越南电子回收厂底泥 ^[110] | 6.0—44 |
| 英国伦敦泰晤士河 ^[107] | nd—7.09 | 日本淀川河沉积物 ^[66] | 210—2100 | 韩国洛东江沉积物 ^[94] | 0.05—150 |
| 加拿大尼亚加拉河沉积物 ^[100] | 0.25—188 | 韩国河流沉积物 ^[45] | 0.5—552 | 韩国南部海域沉积物 ^[92] | 0.035—0.538 |
| 波兰河流/湖底沉积物 ^[121] | <0.05 | 英国伦敦泰晤士河 ^[107] | 3.47—168 | 法国罗纳斯海尔德河口 ^[115] | 1830—3930 |
| 南美智利河流沉积物 ^[101] | 0.03—2.43 | 南非海岸沉积物 ^[93] | 15—52 | 荷兰斯海尔德河口 ^[115] | 3.97—3.52 |
| 南美哥伦比亚河流沉积物 ^[101] | nd—143 | 南非瓦尔河沉积物 ^[67] | nd | 德国贝劳斯海尔德河口 ^[115] | 2.3—2.5 |
| 南非瓦尔河沉积物 ^[67] | 10—24 | 南美智利沉积物 ^[101] | nd—0.33 | 南美智利沉积物 ^[101] | nd |
| 澳大利亚布里斯河口沉积物 ^[111] | 0.01—12 | 澳大利亚布河口沉积物 ^[101] | 0.1—1.7 | 英国伦敦泰晤士河沉积物 ^[107] | 20—2600 |
| 中国香港污水厂污泥 ^[95] | 56.2—214.9 | 土耳其污水厂冬季污泥 ^[97] | 75.4—616.2 | 中国 33 个污水厂污泥 ^[122] | 0.4—259 |
| 土耳其生活区污水厂污泥 ^[97] | 253.7—77.7 | 土耳其污水厂夏季污泥 ^[97] | 13.1—415.8 | 西班牙污泥 ^[106] | nd—155 |

研究表明, 乔木可作为空气中 PBDEs 污染程度的指示生物, 尤其是树龄在 2—4 年的乔木^[128-129]. Gao 等^[128] 在台州电子垃圾回收厂附近发现 PBDEs 在广玉兰、冬青、香樟、松树等常绿乔木与柳树、水杉等落叶乔木的树叶及树干中的浓度与大气中所含浓度具有显著正相关性, 并且敏感度依次降低, 同时在树干中 PBDEs 的浓度由上至下逐渐减小, 这一规律与 Chropenova 等^[130] 在欧洲斯洛伐克山探究 PBDEs 在乔木中的浓度分布规律一致. 相比于乔木, 苔藓、地衣等植物对 PBDEs 的敏感度更高^[131-132], 尤其南极石萝地衣更为显著, 因此在南北极、青藏高原等极地, 研究人员一般选用苔藓和地衣作为探究 PBDEs 污染的指示生物^[133]. 研究发现苔藓、地衣体内 PBDEs 的浓度不仅与脂质含量具有正相关性^[133], 还与空气中气体/颗粒分配系数有显著正相关性^[134]. 相较于陆地, 在海滩地区可选用以蜡烛果、海桑为主要物种的红树林作为沉积物中 PBDEs 污染程度的指示生物^[135-136]. 与植物相似的是, 家宠体内的 PBDEs 浓度和室内空气所含的浓度呈正比^[137], 研究发现由于巴基斯坦^[138]、澳大利亚^[139]、美国^[140] 等地区室内空气中 PBDEs 浓度较高, 使得家猫体内也具有较高水平的 PBDEs. 另外, 探索 PBDEs 在各营养级生物体内的

迁移特点也是当前研究的热点之一,有研究表明在南北极生物体内均不同程度地检测到 PBDEs^[10,126],其中在虾-鱼-企鹅和虾-鱼-南极贼鸥这两条食物链中,PBDEs 浓度随营养级增大而以 10 倍以上的速率累积,体现出 PBDEs 在高营养级生物中具有富集的性质,同时研究也表明不同品种鱼类对 PBDEs 的生物富集性也存在着差异.研究指出,处于食物链顶端的飞禽类生物可用来监测环境中 PBDEs 污染程度,在德国游隼与其他猛禽的蛋中发现 PBDEs 浓度可达 130—1370 ng·g⁻¹ lw^[141],在法国诺曼底猫头鹰体内 PBDEs 浓度高达 3.88—2110 ng·g⁻¹ lw^[142],在比利时^[142]和美国^[143]地区的飞禽类生物体内也同样检测出较高水平的 PBDEs,这均与当地环境中 PBDEs 的污染程度有关.目前,PBDEs 对植物的毒理研究大多偏向于复合重金属镉、铅等对植物综合毒性的探究,已有研究指出,剂量为 5—50 mg·L⁻¹ 的 PBDEs 对苋菜、牛尾草等植物的生长没有明显毒性,相反还能缓解重金属对植物生长和发育产生的毒性作用^[144-145].然而孟雨婷等^[146]发现剂量为 μg·L⁻¹ 级别的 PBDEs 对大部分植物已具有明显毒性,甚至剂量为 ng·L⁻¹ 级的 PBDEs 亦能使植物细胞产生氧化应激作用,从而破坏植物细胞的细胞膜和线粒体等结构,同时 Sun 等^[147]还发现高等植物比低等植物更能抵抗 PBDEs 毒性.另外,PBDEs 对动物也可产生一定的毒性作用,当动物或动物细胞直接暴露于剂量>1 μg·L⁻¹ 的 PBDEs 时,将会产生神经毒性^[148]、神经发育毒性、生殖毒性、甲状腺内分泌干扰毒性等作用^[148-149].

与 PBDEs 相似,常绿乔木亦可作为 HBCD 的大气污染指示生物^[12].乔木中 HBCD 的浓度不仅与大气中浓度具有正相关性,还与人口密度具有显著正相关性.Han 等^[150]表明由于人口密度不同,在上海商业区樟树树皮中的 HBCD 浓度要远高于居民区樟树树皮所含有的浓度.在一般的农作物^[123]和陆生乔木中不同组织对 HBCD 的富集会呈现出一定的规律性,如 Zhu 等^[151]指出陆生植物的不同组织对 HBCD 的富集规律一般为:老叶>嫩叶>茎枝>树皮,但在水生植物指示物中这一规律并不明显^[124].同时,由于 HBCD 辛醇-水分配系数较大,较易在植物根部累积,导致其不易向芽等上端组织输送,因此叶子的呼吸作用成为植物的芽茎等组织中 HBCD 的主要来源^[124,151].除乔木外,地衣与苔藓亦可作为 HBCD 大气污染的指示生物,且苔藓对 HBCD 的敏感度比地衣、乔木要更高些^[131,133].Kim 等^[133]指出苔藓、地衣中 HBCD 的浓度分布与脂质含量无明显相关性,更多与环境中 HBCD 的浓度有关.相比植物,关于 HBCD 在非植物中的研究主要倾向于探究其在生物体的累积作用,在 HBCD 浓度较高地区的水生生物食物网中检测到 HBCD 的营养级放大因子(TMF)>1—9^[125,151],当 TMF>1 时,表明 HBCD 在该食物链中具有生物累积性^[152],而在浓度较低地区如青藏高原、新加坡等地区的水生生物中发现 HBCD 的 TMF<1,并且表现出一定的营养级稀释效应^[153-154],表明 HBCD 在环境中浓度较高时更易呈现出生物累积性.由于 HBCD 具有较强的亲脂性,易被上层水生生物和底栖脊椎生物吸收,因此导致富集作用相对明显^[7,154].对于动物而言,不同物种的各组织对 HBCD 的敏感度存在差异,例如在非洲企鹅体内不同器官对 HBCD 敏感度为:大脑>脂肪>肝脏≈肌肉^[127],而鱼类则为:卵>肝脏>肌肉^[155-156].HBCD 对不同植物毒性表现出很大的差异性,武彤等^[157]指出浓度为 0.5—5 μg·L⁻¹ 的 HBCD 对玉米等植物的毒性,不仅会体现于直接抑制植物的生长发育,还会通过产生活性氧以损伤植物 DNA 和改变抗氧化性酶的活性,并且当 HBCD 剂量>10 mg·L⁻¹ 时,对白菜、菜心等植物种子仅体现为抑制其根或芽的生长,而当剂量>90 mg·L⁻¹ 时,表现出对其根生长具有促进作用^[158].然而 HBCD 在相同剂量条件下对动物的毒性较植物更大,除可诱导动物细胞凋亡外,还会破坏动物免疫系统,对动物体产生神经毒性、甲状腺毒性、氧化应激毒性、生殖毒性等影响,对动物所产生的影响甚至可遗传给后代^[159].另外,Bertucci 等^[160]研究发现 HBCD 对动物细胞的毒理效应并不遵循典型的浓度-反应模型,且毒理学特征相对复杂,在 HBCD 浓度为 0.008—1 mg·L⁻¹ 范围时对细胞的毒性随浓度增加而增加,但在浓度为 1—25 mg·L⁻¹ 范围内毒性却随浓度增加而减小.

关于 TBBPA 在植物中的研究相对较少,由于 TBBPA 主要应用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 ABS 和印刷电路板 PCBs 等产品的合成,因此工业排放成为植物受 TBBPA 污染的主要来源^[150].Li 等^[124]指出在海滩地区也可以选用红树林作为 TBBPA 的生物指示物,但红树林品种对 TBBPA 敏感度的规律与 PBDEs、HBCD 不同,最佳品种依次为秋茄树、海莲和白骨壤等.在探讨 TBBPA 对植物毒理性的研究中发现 TBBPA 对小白菜、小麦等农作物无明显毒性^[161-162],并且当 TBBPA 浓度<0.1 mg·L⁻¹ 时可促使小麦的生长,但当其浓度高于 0.1 mg·L⁻¹ 时,会导致小白菜、小麦等农作物的过氧化物酶和过氧化氢酶等酶含

量降低,从而影响其生长发育^[162].在非植物生物体内 TBBPA 的分布规律主要取决于其栖息地环境中 TBBPA 的浓度,例如由于韩国海水中 TBBPA 的浓度高于沉积物中浓度,以致于上层水生生物体内 TBBPA 浓度要高于底栖生物体内所含的浓度^[7,94].研究表明,在食物网中 TBBPA 的 TMF<1,这意味着 TBBPA 在食物网中的累积性相对较小,并且在食物网中表现出营养稀释效应,这一性质导致 TBBPA 更易在低营养级生物体内累积^[94,163].另外,Reindl 等^[127]在非洲企鹅体内发现 TBBPA 的浓度与年龄成正比,越年长的企鹅体内 TBBPA 累积浓度越大,这可能与年轻的企鹅能在短时间内通过排泄与排卵将 TBBPA 快速排出体内有关.鱼类的不同组织对 TBBPA 的累积能力也有所差异,其中鳃与卵对 TBBPA 的累积能力最低,肾脏最高,约比其他组织高出 1 个数量级.但鸟类和家禽对 TBBPA 的累积规律有所不同,如主要在鸟类和家禽蛋中发现较高浓度的 TBBPA^[164].已有研究表明 TBBPA 对动物具有急性毒性、内分泌干扰毒性、免疫毒性和神经毒性等作用^[165].现阶段 TBBPA 对陆生生物的毒理性研究主要集中于大鼠和蚯蚓,研究发现 TBBPA 对大鼠产生毒性的最低剂量为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[166],对蚯蚓和大鼠的半致死剂量分别为 $>100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $4\text{--}5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[165,167],表明大鼠具有更强的耐受性.目前,对水生生物的 TBBPA 毒理研究主要集中于鱼类、甲壳生物和软体生物,其中软体动物要比鱼类、甲壳动物对 TBBPA 更为敏感,对 TBBPA 的急性毒性剂量可低至 $0.018 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[168],表明软体动物更适宜作为水体 TBBPA 污染的指示生物.

由表 4 分析可知,在相同生物样品中 PBDEs 的浓度一般高于 HBCD 的 1—2 个数量级,而 HBCD 的浓度则高于 TBBPA 的 2—4 个数量级. PBDEs 与 HBCD 在食物链中呈现出较强的生物累积性^[7],而 TBBPA 则表现出较强的营养稀释效应^[94].研究发现,在南北极等偏远地区的 PBDEs、HBCD、TBBPA 的主要来源有:一是大气远距离传输^[113,126,153];二是因全球变暖冰盖融化后被冰封的 BFRs 释放^[169].近 10 年在南北极生物中发现 3 种 BFRs 浓度均有所降低,但由于目前仍有许多国家在使用含 PBDEs、HBCD 和 TBBPA 的产品,因此 3 种 BFRs 生物累积趋势并不能明确,仍需要对 3 种 BFRs 进行长期监控.

表 4 各地区生物体中 PBDEs、HBCD、TBBPA 浓度分布

Table 4 Distribution of PBDEs, HBCD and TBBPA in living organisms over the world

| PBDEs | | HBCD | | TBBPA | |
|--|---|--|---|--|---|
| 植物样品信息 Plant Sample information | 浓度 Concentration/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) | 植物样品信息 Plant Sample information | 浓度 Concentration/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) | 植物样品信息 Plant Sample information | 浓度 Concentration/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) |
| 欧洲斯洛伐克山城松针 ^[130] | 1.2 | 中国深圳红树林 ^[124] | 0.02—18.1 | 中国深圳红树林 ^[124] | 0.0006—1.1 |
| 加拿大安大略省红松木芯 ^[129] | nd—12.6 | 中国上海树皮 ^[150] | 120—6600 | 中国上海树皮 ^[150] | 48—7200 |
| 全球偏远地区乔木皮 ^[12] | 2.12—190 | 全球偏远地区乔木皮 ^[12] | 0.014—0.66 | 比利时稻谷 ^[133] | nd |
| 动物样品信息 Animal Sample information | 浓度 Concentration/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lw) | 动物样品信息 Animal Sample information | 浓度 Concentration/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lw) | 动物样品信息 Animal Sample information | 浓度 Concentration/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lw) |
| 2016 中国辽河水生生物 ^[170] | 14.7—81.5 | 中国天津渤海流域生物 ^[156] | 60—1030 | 中国鱼类 ^[171] | nd—13.5 |
| 韩国海域底栖鱼 ^[7] | 3.11—72.9 | 韩国海域底栖鱼 ^[7] | 2.45—31.3 | 韩国海域底栖鱼 ^[7] | nd—4.45 |
| 巴基斯坦家猫 ^[138] | 1—1280 | 德国银鸥蛋 ^[156] | 7.4—110 | 新加坡海鱼 ^[154] | nd |
| 德国游隼蛋与其他猛兽蛋 ^[141] | 130—1370 | 意大利马焦雷湖鱼类 ^[172] | 13—1232 | 欧洲斯凯尔特河鱼类 ^[115] | nd |
| 南极其他鱼类 ^[126] | 4×10^{-5} —0.065 | 法国诺曼底猫头鹰 ^[142] | 0.032—19.1 | 西欧北海鳕鱼 ^[173] | 0.3—1.8 |
| 西班牙瓦伦西亚海生物 ^[174] | nd—472.81 | 比利时佛兰德斯猫头鹰 ^[142] | 0.12—90.5 | 爱尔兰狗鳕 ^[173] | 0.2 |
| 比利时佛兰德斯猫头鹰 ^[142] | 1.9—1880 | 比利时鱼类 ^[133] | nd—0.6 | 英国鸟类 ^[173] | 2.5—14 |
| 法国诺曼底猫头鹰 ^[142] | 3.88—2110 | 欧洲鸟类 ^[175] | 34—7100 | 英国海豚 ^[173] | 0.1—418 |
| 澳大利亚家猫 ^[139] | 5—5260 | 欧洲淡水鱼类 ^[175] | 5.6—3560 | 比利时鱼类 ^[133] | nd |
| 洛杉矶湾水生野生生物 ^[120] | 330—5500 | 旧金山海湾海豹 ^[120] | 2—19 | 捷克河鱼类 ^[176] | 1.76—107 |
| 南非瓦尔河鱼 ^[67] | 4.63—33 | 非洲动物园企鹅 ^[127] | 65.02—326.9 | 非洲动物园企鹅 ^[127] | 2.77—14.78 |

5 人体内 PBDEs、HBCD、TBBPA 的研究进展 (Research progress of PBDEs, HBCD and TBBPA in human)

现阶段,有关人体暴露水平、影响因素和健康效应的研究已成为 BFRs 环境行为研究的前沿和重点领域. BFRs 进入人体的途径主要包括:饮食^[13]、呼吸吸入^[5]、哺乳^[177]等,而对于 BFRs 能否通过皮肤进

入人体,则需要更多的研究考证。在人体 BFRs 暴露水平研究中,血液、母乳、头发、脂肪、脐带血等组织中均可检测出 PBDEs、HBCD、TBBPA 的存在,由于 3 种 BFRs 可作为人体内分泌干扰物,因此将会造成人类生殖能力降低^[178]、智力受损^[179]、DNA 损伤^[180]、细胞凋亡^[181]以及各器官的发育缓慢^[182]等危害,尤其 PBDEs 与 HBCD 还对人体神经具有毒性干扰作用,所以关于 3 种 BFRs 对人体危害的探索成为当今研究的热点(表 5)。

目前,以血液^[183]和母乳^[184]为研究对象是掌握人体 PBDEs 暴露水平最为直观的方法,并且有研究指出头发亦可做为人体 PBDEs 暴露水平的生物指示物^[185],然而 Liu 等^[15]在 2016 年发现人的指甲、脚甲比头发更适合做生物指示物。现实生活中,影响 PBDEs 在人体分布水平主要受当地政府淘汰 PBDEs 的时间、在人体各组织中半衰期长短、人体暴露于污染源的时长及家庭电器数量等综合因素影响。如自 2004 年起欧盟开始禁止使用 PBDEs,使得在 2010 年之前英国^[186]、法国^[14]等地区人体中 PBDEs 浓度水平均有所下降,而自 2010 年,全球全面禁用 PBDEs 之后中国地区^[187]在人体内才发现有下降的趋势。同时 PBDEs 在人体中消除的规律与其半衰期密切相关,PBDEs 的同系物在人体血液中的半衰期可持续 0.3 年至 7.4 年^[183],这意味着部分 PBDEs 同系物可长期残留于人体内,对人体器官、组织会造成持续性的影响。在使用含有 PBDEs 的家电时,PBDEs 通常会缓慢释放至环境中,故在菲律宾^[184]、美国^[188]等地区家庭内有大型电器的孕妇血液中 PBDEs 浓度普遍高于家中没有大型电器的孕妇血液中的浓度。一般情况下,暴露于 PBDEs 污染源的时间越长,人体 PBDEs 暴露水平越高。例如由于人的头发末端相较发根的暴露时间更长,导致头发末端 PBDEs 浓度要高于发根的浓度^[185]。同时,在探究人体中 PBDEs 浓度与人的年龄、怀孕次数等自身因素研究中发现,PBDEs 在人体血液中的浓度与年龄无关,在母乳中的浓度也与产妇怀孕次数无关^[189]。

表 5 各地区人体中 PBDEs、HBCD、TBBPA 浓度分布

Table 5 Distribution of PBDEs, HBCD and TBBPA in humans over the world

| PBDEs | | HBCD | | TBBPA | |
|-----------------------------------|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| 样品信息 Sample information | 浓度 Concentration/ (ng·g ⁻¹ lw) | 样品信息 Sample information | 浓度 Concentration/ (ng·g ⁻¹ lw) | 样品信息 Sample information | 浓度 Concentration/ (ng·g ⁻¹ lw) |
| 温岭城区居民血液 ^[197] | nd—33.2 | 中国 16 省母乳 ^[198] | 1.02—81.1 | 中国母乳 2017 ^[198] | 0.14—66.8 |
| 韩国血液 ^[183] | 6.7 | 韩国母乳 ^[194] | nd—99.79 | 中国多省孕妇血清 ^[199] | nd |
| 菲律宾普通母乳 ^[183] | 0.87—3.6 | 日本母乳 ^[177] | 0.46—14 | 日本母乳 ^[177] | <0.1—2200 |
| 加拿大血液 ^[200] | 27—130 | 菲律宾普通母乳 ^[183] | <0.01—0.43 | 韩国婴儿血液 ^[194] | nd—714 |
| 瑞典成年人血清 ^[201] | nd—225.33 | 捷克母乳 ^[202] | <1—76 | 韩国母乳 ^[194] | nd—73.96 |
| 英国育龄妇女血液 ^[16] | <0.4—15 | 英国育龄妇女血液 ^[16] | <0.3—13 | 爱尔兰母乳 ^[203] | <0.24—0.17 |
| 爱尔兰母乳 ^[204] | 1.7—24 | 法国母乳 ^[205] | <0.05—33 | 挪威血清 ^[206] | <0.1—2.0 |
| 法国母乳 ^[14] | 0.45—15.27 | 瑞典成年人血清 ^[200] | 0.1—77 | 捷克母乳 ^[202] | <0.002—0.688 |
| 丹麦母乳 ^[14] | 1.22—111.1 | 芬兰母乳 ^[14] | 0.03—2.19 | 法国母乳血清 ^[14] | 0.002—0.783 |
| 芬兰母乳 ^[14] | 1.47—19.02 | 丹麦母乳 ^[14] | 0.02—28.17 | 西班牙 ^[17] | 18.7 |
| 澳大利亚成人血液 ^[16] | 0.88—26 | 澳大利亚血液 ^[16] | <0.1—1.9 | 比利时血清 ^[207] | nd—2.5 |
| 美国北卡罗来纳州孕妇血液 ^[208] | 3.59—693.95 | 美国母乳 ^[188] | 0.36—8.1 | 罗马血清 ^[207] | nd—13 |
| 非洲坦桑尼亚母乳 ^[191] | nd—299 | 非洲坦桑尼亚母乳 ^[191] | nd—181 | 美国波士顿母乳 ^[188] | nd—0.55 |
| 头发样品信息 Hair Sample information | 浓度 Concentration/ (ng·g ⁻¹) | 头发样品信息 Hair Sample information | 浓度 Concentration/ (ng·g ⁻¹) | 头发样品信息 Hair Sample information | 浓度 Concentration/ (ng·g ⁻¹) |
| 西班牙普通居民 ^[209] | 1.4—19.9 | 韩国/伊朗普通居民头发 ^[190] | nd—3.24 | 韩国普通居民头发 ^[190] | nd—16.04 |
| 波兰居民 ^[210] | nd—33 | 越南电子回收点工人 ^[211] | 3.5 | 伊朗普通居民头发 ^[190] | nd—1.08 |
| 加拿大普通居民 ^[212] | 36.9—2484 | 菲律宾非垃圾场头发 ^[185] | 0.30—1.4 | 美国 BFRs 生产点头发 ^[1] | 2.0 |

研究发现,头发^[190]、血液^[16]和母乳^[177]均可以用来反映人体 HBCD 的暴露水平,但由于 HBCD 在人的头发中浓度较低且不易被检测,因此大部分研究更多通过检测血液和母乳中 HBCD 浓度以判定人体暴露水平。在研究影响母乳中 HBCD 浓度的因素时,Fujii 等^[177]在日本产妇母乳中发现 HBCD 浓度与年龄呈负相关性,而在法国、丹麦和芬兰地区中其浓度与年龄无关,因此 HBCD 在母乳中的浓度与年龄

的关系需要更进一步的验证. 其次, 有研究证明母乳中 HBCD 的浓度还与母体怀孕次数有关, 在初次有孕产妇母乳中 HBCD 浓度普遍高于多次有孕产妇母乳中所含的浓度^[177], 这是因为经多次怀孕, 母体中 HBCD 通过胎盘多次转移到婴儿体内, 导致母乳中 HBCD 水平降低, 这一推论也与 Muller 等^[191] 在非洲坦桑尼亚地区的研究发现相一致. Carignan 等^[188] 在美国波士顿地区还发现母乳中 HBCD 的浓度与其家庭家电数量呈正比, 说明家庭电子设备已成为室内环境中 HBCD 的暴露来源.

在探究影响血液中 HBCD 的浓度因素时, Carignan 等^[188] 发现经常食用有机食品的人血液中 HBCD 浓度要低于不吃有机食品的人血液所含的浓度, 这表明 HBCD 在人体血液中的浓度与人类饮食习惯存在着密切的关联. 另外, Drage 等^[16] 也通过研究指出人体血液中 HBCD 的浓度会随着人的体重增加而增加. 在探究 HBCD 饮食摄入量对人体的暴露风险中, 暂无研究显示现有 HBCD 饮食摄入量超出 2011 年欧洲食品安全局建议的 HBCD 安全口服剂量 ($<790 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)^[125], 但 Yanagisawa 等^[192] 于 2014 年发现 HBCD 对大鼠的最低可见有害作用水平可低至 $5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 这意味着在 HBCD 污染地区中, 人体依旧存在着饮食摄入的风险.

TBBPA 因在人体血液中具有较短的半衰期, 故其在血液中的浓度主要反映人体近期 TBBPA 的外源暴露水平, 而非长期累积性水平^[193]. 在研究母体血液中 TBBPA 浓度与婴儿血液中浓度的关系时, 有文献指出在韩国婴儿血液中 TBBPA 的浓度 ($\text{nd}—714 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$) 是母亲血液中所含浓度的 10 倍, 并且在 2—3 个月的婴儿血液中发现 TBBPA 的浓度相较刚出生时有较大的下降幅度^[194], 这是因为 TBBPA 在人体中代谢速率快, 且半衰期短约 2—6 d, 使得 TBBPA 在婴儿血液中得以较快地消除. 在探究影响母乳中 TBBPA 浓度的因素时, Fujii 等^[177] 发现在非初次怀孕的产妇产乳中 TBBPA 的浓度比初次怀孕的产妇产乳中所含浓度更高, 同时还发现人体母乳中 TBBPA 的浓度与产妇年龄、工作地点及是否有饮酒/吸烟习惯等因素均无关联. 当前, 全球各地区因哺乳、饮食摄入 TBBPA 的量均不会对人体造成明显的危害, 但是这并不意味着当前人体体内所含 TBBPA 不会对人体造成影响, Liang 等^[195] 在中国壮族母体血液中发现 TBBPA 的浓度与婴儿出生体重、男婴出生身高呈反比, 另有研究指出其浓度还与先天性甲状腺功能减退具有相关性^[194], 这表明 TBBPA 对人体的影响会间接出现在后代中.

相较于成人, 胎儿与 1—6 个月的婴儿对相同浓度水平的 3 种 BFRs 更为敏感^[17, 196], 因而检测母体 BFRs 暴露水平以评估胎儿与 1—6 个月婴儿 BFRs 暴露水平成为当今研究的重点. Muller 等^[191] 在探讨胎儿体内 BFRs 浓度与母体所含有的浓度关系时, 发现 PBDEs 在胎儿脐带血浓度与近分娩时母乳 PBDEs 浓度呈现正相关性, 而与母体血液中的 PBDEs 浓度无相关联. 不同于 PBDEs 在人体血液的规律, Lee 等^[94] 发现 HBCD 与 TBBPA 在母体血液中的浓度与脐带血中所含浓度呈正比. 综上所述, 由于影响 3 种 BFRs 在人体暴露水平的因素不尽相同, 在未来的人体暴露水平研究中, 需要考虑个体暴露水平的特异性与多种暴露源之间的相关性, 及个体的新陈代谢和饮食习惯的差异性.

6 结论与展望(Conclusion and prospect)

目前, 对于 PBDEs、HBCD、TBBPA 在不同环境介质中行为的探究逐渐趋于成熟. BFRs 在不同环境介质中的研究现状主要为: ①有关 PBDEs 在不同环境介质中的研究最多, HBCD 次之, TBBPA 最少, 这主要与人们的认识程度和检测水平有关; ②在现阶段的研究中, 对于 3 种 BFRs 在大气和沉积物的研究要多于水体, 并且在大气中又以灰尘相关研究居多; ③同一地区不同环境介质中, TBBPA 在水体中的浓度要比 PBDEs、HBCD 浓度高, 而 PBDEs 则在其他介质如空气、土壤、沉积物中浓度相对更高些, 并且在生活污水中 3 种 BFRs 浓度水平相近. 在 3 种 BFRs 对于生物和人体影响的相关研究中有: ①对于动物方面的研究要多于植物, 并且对动物的研究又以水生生物为主要研究对象; ②生物体内 PBDEs、HBCD、TBBPA 的浓度与生物种类、营养级、生物个体组织等存在一定的关联性, PBDEs、HBCD 在生物体内呈现出较强的生物富集性和放大性, 而 TBBPA 则呈现出较强的营养稀释效应; ③另外, 探究 3 种 BFRs 在动物毒理性的研究要多于植物方面, 其中 PBDEs、HBCD 相比 TBBPA 对植物的毒性更大一些, 而 PBDEs、HBCD、TBBPA 对大部分动物均具有急性毒性、神经毒性、内分泌干扰毒性和神经毒性等影响; ④关于人体暴露于 3 种 BFRs 的研究, 现阶段研究对象已由直接暴露者或污染源附近的居民等典型暴露人群, 过渡为普通人群, 其中较多的研究主要以母乳和血液为探究对象, 而对 PBDEs 的相关研究还可选取头发

和指甲为主要研究对象。

全球各地区对 3 种 BFRs 的研究现状存在着较大的差异:目前研究主要集中于欧洲、北美洲、日本等地区,并且中国与韩国等地区的研究也在逐年增多,而南美洲、非洲、亚洲的部分地区研究则相对较少,这极不利于全面监控全球 3 种 BFRs 在环境与生物中的污染状况及迁移情况。自 2004 年至 2013 年,全球各地区逐步禁用 PBDEs 部分同系物和 HBCD,且 TBBPA 也逐渐被减少使用,因此在部分地区环境介质、生物体以及人体中检测到 PBDEs、HBCD、TBBPA 浓度均呈现出下降的趋势,但在中国、韩国、日本、北美洲、欧洲和非洲的部分地区等地区中 3 种 BFRs 浓度仍处于较高水平。由于当前含 PBDEs、HBCD、TBBPA 产品仍在全球被广泛使用,且三者均具有半挥发性和长距离迁移性,尤其 PBDEs 和 HBCD 还具有长期残留性和高毒性,因而未来对 3 种 BFRs 在环境中浓度的变化趋势仍不可预测,未来仍需对 PBDEs、HBCD、TBBPA 进行长期的监控。

关于 PBDEs、HBCD、TBBPA 的研究应需要关注以下几个方面:①室内环境中 3 种 BFRs 对人体的具体暴露途径和暴露量的研究;②在关注典型污染区域(BFRs 生产地、相关加工产业及电子垃圾产品末端处理场地等)环境中 BFRs 的分布水平、职业暴露人群的暴露途径、暴露负荷与健康效应的同时,继续在落后地区推广对 3 种 BFRs 的危害性认识,并加强对其环境行为效应和人体暴露量的监测;③建立由 3 种 BFRs 因挥发或磨损析出,释放到环境介质中的迁移模型,以评估当地环境中 BFRs 的残留水平,实现更准确地预测生物体和人体的暴露风险;④探究 3 种 BFRs 在空气、水体、沉积物与生物体之间的迁移转化机制,增加对各地区陆生生物在不同营养级之间的暴露水平、富集程度及生物放大因子的研究,为全球范围内监控管理提供依据,实现对 BFRs 的高效控制;⑤提高各环境介质和生物体内 3 种 BFRs 的痕量检测技术,开展生物体和人体内低剂量长周期慢性毒性和复合毒性的研究,并加强环境修复和产品替代技术的开发。

参考文献(References)

- [1] UNEP. The new POPs under the Stockholm convention. Available. <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx> [Z]. 2018.
- [2] HERAT S. Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment [J]. *Environmentalist*, 2008, 28(4): 348-357.
- [3] EPA U. Brominated flame retardants | Science Inventory | US EPA. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NHEERL&dirEntryId=226582. [Z]. 2012.
- [4] HARRAD S, DRAGE D S, SHARKEY M, et al. Perfluoroalkyl substances and brominated flame retardants in landfill-related air, soil, and groundwater from Ireland [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135834.
- [5] BARGHI M, SHIN E, KIM J, et al. Human exposure to HBCD and TBBPA via indoor dust in Korea: Estimation of external exposure and body burden [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 593/594: 779-786.
- [6] KADEMOGLOU K, XU F, PADILLA-SANCHEZ J A, et al. Legacy and alternative flame retardants in Norwegian and UK indoor environment: Implications of human exposure via dust ingestion [J]. *Environment International*, 2017, 102: 48-56.
- [7] CHOO G, LEE I, OH J. Species and habitat-dependent accumulation and biomagnification of brominated flame retardants and PBDE metabolites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 175-182.
- [8] PEI J, YAO H, WANG H, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water, surface sediment, and suspended particulate matter from the Yellow River, China: Levels, spatial and seasonal distribution, and source contribution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 129: 106-113.
- [9] GUO J, ROMANAK K, WESTENBROEK S, et al. Current-use flame retardants in the water of lake michigan tributaries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(17): 9960-9969.
- [10] DREYER A, NEUGEBAUER F, LOHMANN N, et al. Recent findings of halogenated flame retardants (HFR) in the German and Polar environment [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 850-863.
- [11] ANIM A, DRAGE D, GOONETILLEKE A, et al. Distribution of PBDEs, HBCDs and PCBs in the Brisbane River estuary sediment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 120: 165-173.
- [12] SALAMOVA A, HITES R A. Brominated and chlorinated flame retardants in tree bark from around the globe [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 47(1): 349-354.
- [13] POMA, GIULIA, MALYSHEVA, et al. Occurrence of selected halogenated flame retardants in Belgian foodstuff [J]. *Chemosphere*, 2018, 194: 256-265.
- [14] ANTIGNAC J P, MAIN K M, VIRTANEN H E, et al. Country-specific chemical signatures of persistent organic pollutants (POPs) in breast milk of French, Danish and Finnish women [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 728-738.

- [15] LIU L Y , HE K , HITES R A , et al. Hair and nails as noninvasive biomarkers of human exposure to brominated and organophosphate flame retardants[J]. *Environmental Science & Technology* ,2016 ,50(6) : 3065-3073.
- [16] DRAGE D S , HEFFERNAN A L , CUNNINGHAM T K , et al. Serum measures of hexabromocyclododecane (HBCDD) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in reproductive-aged women in the United Kingdom[J]. *Environmental Research* ,2019 ,177: 108631.
- [17] JAKŠIĆ K , MATEK SARIĆ M , ČULIN J. Knowledge and attitudes regarding exposure to brominated flame retardants: A survey of Croatian health care providers[J]. *Environmental Science & Pollution Research* ,2020 ,27(7) : 7683-7692.
- [18] KACEW S , HAYES A W. Absence of neurotoxicity and lack of neurobehavioral consequences due to exposure to tetrabromobisphenol A (TBBPA) exposure in humans , animals and zebrafish[J]. *Archives of Toxicology* ,2020 ,94(1) : 59-66.
- [19] TOMY G T , PLESKACH K , FERGUSON S H , et al. Trophodynamics of some PFCs and BFRs in a western Canadian Arctic marine food web[J]. *Environmental Science & Technology* ,2009 ,43(11) : 4076-4081.
- [20] WANG Y W , CAI Y A. Research processes of persistent organic pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in Stockholm convention[J]. *Scientia Sinica* ,2010 ,40(2) : 99-123.
- [21] LU J F , HE M J , YANG Z H , et al. Occurrence of tetrabromobisphenol a (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD) in soil and road dust in Chongqing , western China , with emphasis on diastereoisomer profiles , particle size distribution , and human exposure [J]. *Environmental Pollution* ,2018 ,242: 219-228.
- [22] de WIT C A , BJÖRKLUND J A , THURESSON K. Tri-decabinated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in indoor air and dust from Stockholm microenvironments 2: Indoor sources and human exposure[J]. *Environment International* ,2012 ,39(1) : 141-147.
- [23] TUE N M , TAKAHASHI S , SUZUKI G , et al. Contamination of indoor dust and air by polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants and relevance of non-dietary exposure in Vietnamese informal e-waste recycling sites[J]. *Environment International* ,2013 ,51: 160-167.
- [24] CRISTALE J , BELÉ T G A , LACORTE S , et al. Occurrence of flame retardants in landfills: A case study in Brazil [J]. *Environmental Research* ,2018 ,168: 420-427.
- [25] CHEN Y , LI J , TAN Q. Trends of production , consumption and environmental emissions of decabromodiphenyl ether in mainland China [J]. *Environmental Pollution* ,2020 ,260: 114022.
- [26] LI W , LIU L , ZHANG Z , et al. Brominated flame retardants in the surrounding soil of two manufacturing plants in China: Occurrence , composition profiles and spatial distribution [J]. *Environmental Pollution* ,2016 ,213: 1-7.
- [27] NI H , LU S , MO T , et al. Brominated flame retardant emissions from the open burning of five plastic wastes and implications for environmental exposure in China [J]. *Environmental Pollution* ,2016 ,214: 70-76.
- [28] KUANG J , MA Y , HARRAD S. Concentrations of “legacy” and novel brominated flame retardants in matched samples of UK kitchen and living room/bedroom dust [J]. *Chemosphere* ,2016 ,149: 224-230.
- [29] LEE H , KANG H , LEE S , et al. Human exposure to legacy and emerging flame retardants in indoor dust: A multiple-exposure assessment of PBDEs [J]. *Science of the Total Environment* ,2020 ,719: 137386.
- [30] RAUERT C , SCHUSTER J K , ENG A , et al. Global atmospheric concentrations of brominated and chlorinated flame retardants and organophosphate esters [J]. *Environmental Science & Technology* ,2018 ,52(5) : 2777-2789.
- [31] MARTIN , BRITS , JAYNE , et al. Critical review of the analysis of brominated flame retardants and their environmental levels in Africa [J]. *Chemosphere* ,2016(164) : 174-189.
- [32] 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 ,252-253: 11-18.
- [33] CAO Z , XU F , LI W , et al. Seasonal and particle size-dependent variations of hexabromocyclododecanes in settled dust: Implications for sampling [J]. *Environmental Science & Technology* ,2015 ,49(18) : 11151-11157.
- [34] MOHAMED A E A , HARRAD S , IBARRA C , et al. Hexabromocyclododecanes in indoor dust from Canada , the United Kingdom , and the United States [J]. *Environmental Science & Technology* ,2008 ,42(2) : 459-464.
- [35] ZHU H , SUN H , YAO Y , et al. Legacy and alternative brominated flame retardants in outdoor dust and pine needles in mainland China: Spatial trends , dust-plant partitioning and human exposure [J]. *Environmental Pollution* ,2018 ,243: 758-765.
- [36] ZHOU X , GUO J , ZHANG W , et al. Tetrabromobisphenol A contamination and emission in printed circuit board production and implications for human exposure [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,2014 ,273: 27-35.
- [37] CANADA E H. Screening assessment report: phenol , 4-(1-methylethylidene) bis [2, 6-dibromo-; Ethanol , 2, 2'-[(1-methylethylidene) bis [(2, 6-dibromo-4, 1-phenylene) oxy]] bis; Benzene , 1, 1'-[(1-methylethylidene) bis [3, 5-dibromo-4-(2-propenyloxy)]. Environment Canada , Health Canada. <http://publications.gc.ca/pub?id=9.698608&sl=0> [Z]. 2016.
- [38] CHAIN E P O C. Scientific opinion on tetrabromobisphenol A (TBBPA) and its derivatives in food [J]. *Efsa Journal* ,2011 ,9(12) : 2461-2477.
- [39] NI H G , ZENG H. HBCD and TBBPA in particulate phase of indoor air in Shenzhen , China [J]. *Science of the Total Environment* ,2013 ,458-460: 15-19.
- [40] MALKOSKE T , TANG Y , XU W , et al. A review of the environmental distribution , fate , and control of tetrabromobisphenol A released from sources [J]. *Science of the Total Environment* ,2016 ,569/570: 1608-1617.
- [41] ABAFE O A , MARTINCIGH B S. Determination and human exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers and

- tetrabromobisphenol A in indoor dust in South Africa[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(7): 7038-7049.
- [42] BRITS M, BRANDSMA S H, ROHWER E R, et al. Brominated and organophosphorus flame retardants in South African indoor dust and cat hair[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 120-129.
- [43] WU M, HAN T, XU G, et al. Occurrence of hexabromocyclododecane in soil and road dust from mixed-land-use areas of Shanghai, China, and its implications for human exposure[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 559: 282-290.
- [44] WANG W, ABUALNAJA K O, ASIMAKOPOULOS A G, et al. A comparative assessment of human exposure to tetrabromobisphenol A and eight bisphenols including bisphenol A via indoor dust ingestion in twelve countries[J]. *Environment International*, 2015, 83: 183-191.
- [45] JEON J, KIM C, KIM L, et al. Distribution and diastereoisomeric profiles of hexabromocyclododecanes in air, water, soil, and sediment samples in South Korea: Application of an optimized analytical method[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2019, 181: 321-329.
- [46] ROOSENS L, ABDALLAH M A, HARRAD S, et al. Exposure to hexabromocyclododecanes (HBCDs) via dust ingestion, but not diet, correlates with concentrations in human serum: Preliminary results[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(11): 1707-1712.
- [47] WEMKEN N, DRAGE D S, ABDALLAH M A, et al. Concentrations of brominated flame retardants in indoor air and dust from Ireland reveal elevated exposure to decabromodiphenyl ethane[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 16(53): 9826-9836.
- [48] VENIER M, AUDY O E, VOJTA I, et al. Brominated flame retardants in the indoor environment-comparative study of indoor contamination from three countries[J]. *Environment International*, 2016, 94: 150-160.
- [49] TAO F, ABDALLAH A E, HARRAD S. Emerging and legacy flame retardants in UK indoor air and dust: Evidence for replacement of PBDEs by emerging flame retardant? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(23): 13052-13061.
- [50] ALI N, DIRTU A C, EEDE N V D, et al. Occurrence of alternative flame retardants in indoor dust from New Zealand: Indoor sources and human exposure assessment[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(11): 1276-1282.
- [51] HARRAD S, ABDALLAH M A, NEIL L, et al. Current-use brominated flame retardants in water, sediment, and fish from English Lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9077-9083.
- [52] 李丹. 硫铁化合物体系下典型卤代阻燃剂的非生物降解过程与机制[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所) 2017.
- LI D. Abiotic transformation of typical halogenated flame retardants by iron sulfides and sulfidated nanoscale zerovalent iron[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science), 2017(in Chinese).
- [53] TRINH M M, TSAI C L, CHANG M B. Characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various aqueous samples in Taiwan[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 388-395.
- [54] CHOO G, KIM D H, KIM U J, et al. PBDEs and their structural analogues in marine environments: Fate and expected formation mechanisms compared with diverse environments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 343(5): 116-124.
- [55] GUSTAVSSON J, WIBERG K, NGUYEN M A, et al. Seasonal trends of legacy and alternative flame retardants in river water in a boreal catchment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 692: 1097-1105.
- [56] GU S, EKPEGHERE K, KIM H, et al. Brominated flame retardants in marine environment focused on aquaculture area: Occurrence, source and bioaccumulation[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601/602: 1182-1191.
- [57] 单慧娟, 葛宁, 肖隰. 多溴联苯醚在河套农灌区土壤和水体中的分布特征[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(6): 37-41.
- DAN H M, GE N, XIAO C. Distribution of PBDEs in soil and water from Hetao agriculture irrigation area[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(6): 37-41(in Chinese).
- [58] LIANG X, JUNAID M, WANG Z, et al. Spatiotemporal distribution, source apportionment and ecological risk assessment of PBDEs and PAHs in the Guanlan River from rapidly urbanizing areas of Shenzhen, China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 695-707.
- [59] SUTTON R, SEDLAK M D, YEE D, et al. Declines in polybrominated diphenyl ether contamination of San Francisco Bay following production phase-outs and bans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 49(2): 777-784.
- [60] SCHREDER E D, GUARDIA M J L. Flame retardant transfers from U. S. households (dust and laundry wastewater) to the aquatic environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19): 11575-11583.
- [61] 周鹏, 于慧娟, 赵建华, 等. 典型污水处理厂中多溴联苯醚的分布特征、迁移及负荷研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4): 1248-1259.
- ZHOU P, YU H J, ZHAO J H, et al. The distribution, migration and mass loading of polybrominated diphenyl ether in a typical sewage treatment plant[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4): 1248-1259(in Chinese).
- [62] CETIN B, ODABASI M. Air-water exchange and dry deposition of polybrominated diphenyl ethers at a coastal site in Izmir Bay, Turkey [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 785-791.
- [63] NYHOLM J R, GRABIC R, ARP H P H, et al. Environmental occurrence of emerging and legacy brominated flame retardants near suspected sources in Norway[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443(15): 307-314.
- [64] COPETTI D M L V G. Intensive monitoring of conventional and surrogate quality parameters in a highly urbanized river affected by multiple combined sewer overflows[J]. *Water Science & Technology: Water Supply*, 2019, 3(19): 953-966.
- [65] ZHANG Y, LU Y, WANG P, et al. Transport of hexabromocyclododecane (HBCD) into the soil, water and sediment from a large producer in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610/611: 94-100.
- [66] OH J, KOTANI K, MANAGAKI S, et al. Levels and distribution of hexabromocyclododecane and its lower brominated derivative in Japanese riverine environment[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 157-163.

- [67] CHOKWE T B , OKONKWO J O , SIBALI L L , et al. Alkylphenol ethoxylates and brominated flame retardants in water , fish (carp) and sediment samples from the Vaal River , South Africa [J]. *Environmental Science & Pollution Research* , 2015 , 22(15) : 11922-11929.
- [68] HU X , ANDREWS D , LINDSTROM A , et al. Detection of poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) in U. S. drinking water linked to industrial sites , military fire training areas , and wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology Letters* , 2016 , 3 (10) : 344-350.
- [69] KIM U , LEE I , OH J. Occurrence , removal and release characteristics of dissolved brominated flame retardants and their potential metabolites in various kinds of wastewater [J]. *Environmental Pollution* , 2016 , 218: 551-557.
- [70] ICHIHARA M , YAMAMOTO A , TAKAKURA K I , et al. Distribution and pollutant load of hexabromocyclododecane (HBCD) in sewage treatment plants and water from Japanese rivers [J]. *Chemosphere* , 2014 , 110: 78-84.
- [71] VENIER M , DOVE A , ROMANAK K , et al. Flame retardants and legacy chemicals in Great Lakes' water [J]. *Environmental Science & Technology* , 2014 , 48(16) : 9563-9572.
- [72] ROBSON M , MELMUK L , BRADLEY L , et al. Wet deposition of brominated flame retardants to the Great Lakes basin—status and trends [J]. *Environmental Pollution* , 2013 , 182: 299-306.
- [73] Hexabromocyclododecane Draft Risk Profile. UNEP/POPS/POPRC. 6/Add. 2; United Nations environment programme; Stockholm convention on persistent organic pollutants: Geneva , 2010 [Z]. 2010.
- [74] AGENCY U S E P. Partnership to evaluate flame retardant alternatives to HBCD: Publications [Z]. 2014.
- [75] YANG C , ABDALLAH M A , DESBOROUGH J , et al. Trends in hexabromocyclododecanes in the UK and North America [J]. *Science of the Total Environment* , 2019 , 658: 861-867.
- [76] EHC-172. Tetrabromobisphenol a and derivatives , international program on chemical safety. Geneva: World health organization. WHO/ IPCS. Environmental health criteria 172: Tetrabromobisphenol A and derivatives. Geneva , world health organization [R]. 1995.
- [77] DASO A P , ROHWER E R , KOOT D J. Preliminary screening of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) , hexabromocyclododecane (HBCDD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) flame retardants in landfill leachate [J]. *Environmental Monitoring & Assessment* , 2017 , 189(8) : 418.
- [78] LAN J , SHEN Z , GAO W , et al. Occurrence of bisphenol-A and its brominated derivatives in tributary and estuary of Xiaoqing River adjacent to Bohai Sea , China [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2019 , 149: 110551.
- [79] YANG S , WANG S , LIU H , et al. Tetrabromobisphenol A: Tissue distribution in fish , and seasonal variation in water and sediment of Lake Chaohu , China [J]. *Environmental Science & Pollution Research* , 2012 , 19(9) : 4090-4096.
- [80] GUSTAVSSON J , WIBERG K , RIBELI E , et al. Screening of organic flame retardants in Swedish river water [J]. *Science of the Total Environment* , 2018 , 625: 1046-1055.
- [81] GONG W J , ZHU L Y , JIANG T T , et al. The occurrence and spatial-temporal distribution of tetrabromobisphenol A in the coastal intertidal zone of Qingdao in China , with a focus on toxicity assessment by biological monitoring [J]. *Chemosphere* , 2017 , 185: 462-467.
- [82] XU J , ZHANG Y , GUO C , et al. Levels and distribution of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in Taihu Lake , China [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry* , 2013 , 32(10) : 2249-2255.
- [83] LIU K , LI J , YAN S , et al. A review of status of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in China [J]. *Chemosphere* , 2016 , 148: 8-20.
- [84] OROS D R , HOOVER D , RODIGARI F , et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water , surface sediments , and bivalves from the San Francisco estuary [J]. *Environmental Science & Technology* , 2015 , 39(1) : 33-41.
- [85] LABADIE P , TLLI K , ALLIOT F , et al. Development of analytical procedures for trace-level determination of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in river water and sediment [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry* , 2009 , 396: 865-875.
- [86] VORKAMP K , BOSSI R , KAI B , et al. New priority substances of the European water framework directive: Biocides , pesticides and brominated flame retardants in the aquatic environment of Denmark [J]. *Science of the Total Environment* , 2014 , 470/471(1) : 459-468.
- [87] LARA A B , CABALLO C , SICILIA M D , et al. Halogen bonding for increasing efficiency in liquid-liquid microextraction: Application to the extraction of hexabromocyclododecane enantiomers in river water [J]. *Journal of Chromatography A* , 2019 , 1600: 95-104.
- [88] CHOKWE T , OKONKWO O , SIBALI L , et al. Occurrence and distribution pattern of alkylphenol ethoxylates and brominated flame retardants in sediment samples from Vaal River , South Africa [J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology* , 2016 , 7(97) : 353-358.
- [89] YUE C , LI L. Filling the gap: Estimating physicochemical properties of the full array of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) [J]. *Environmental Pollution* , 2013 , 180: 312-323.
- [90] TOMY T , BUDAKOWSKI W , HALLDORSON T , et al. Biomagnification of α - and β -hexabromocyclododecane isomers in a Lake Ontario food web [J]. *Environmental Science & Technology* , 2004 , 38(8) : 2298-2303.
- [91] CHU S , HAFFNER G , LETCHER R. Simultaneous determination of tetrabromobisphenol A , tetrachlorobisphenol A , bisphenol A and other halogenated analogues in sediment and sludge by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A* , 2006 , 1097: 25-32.
- [92] LI H , LA GUARDIA M J , LIU H , et al. Brominated and organophosphate flame retardants along a sediment transect encompassing the Guiyu , China e-waste recycling zone [J]. *Science of the Total Environment* , 2019 , 646: 58-67.
- [93] LA GUARDIA M J , HALE R C , NEWMAN B. Brominated flame-retardants in Sub-Saharan Africa: Burdens in inland and coastal sediments in the eThekweni Metropolitan Municipality , South Africa [J]. *Environmental Science & Technology* , 2013 , 47 (17) :

- 9643-9650.
- [94] LEE I, KANG H, KIM U, et al. Brominated flame retardants in Korean river sediments, including changes in polybrominated diphenyl ether concentrations between 2006 and 2009 [J]. *Chemosphere*, 2015, 126C: 18-24.
- [95] MAN Y, CHOW K L, MAN M, et al. Profiles and removal efficiency of polybrominated diphenyl ethers by two different types of sewage treatment work in Hong Kong [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 261-268.
- [96] LI B, SUN S, HUO C, et al. Occurrence and fate of PBDEs and novel brominated flame retardants in a wastewater treatment plant in Harbin, China [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 19(23): 19246-19256.
- [97] DEMIRTEPE H, IMAMOGLU I. Levels of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in treatment plant sludge: Implications on sludge management [J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 606-615.
- [98] De la TORRE A, ALONSO E, CONCEJERO M A, et al. Sources and behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Spanish sewage sludge [J]. *Waste Management*, 2011, 31(6): 1277-1284.
- [99] ZHANG Z, SUN Y, SUN K, et al. Brominated flame retardants in mangrove sediments of the Pearl River estuary, South China: Spatial distribution, temporal trend and mass inventory [J]. *Chemosphere*, 2015, 123: 26-32.
- [100] RICHMAN L A, KOLIC T, MACPHERSON K, et al. Polybrominated diphenyl ethers in sediment and caged mussels (*elliptio complanata*) deployed in the Niagara River [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(7): 778-786.
- [101] BARÓN E, GAGO-FERRERO P, GORGA M, et al. Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(3): 309-316.
- [102] HAUKÅS M, HYLLAND K, BERGE J A, et al. Spatial diastereomer patterns of hexabromocyclododecane (HBCD) in a Norwegian fjord [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(22): 5907-5913.
- [103] GAO C, XIA L, WU C, et al. The effects of prosperity indices and land use indicators of an urban conurbation on the occurrence of hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol A in surface soil in South China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 1810-1818.
- [104] FENG A, CHEN S, CHEN M, et al. Hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in riverine and estuarine sediments of the Pearl River Delta in southern China, with emphasis on spatial variability in diastereoisomer- and enantiomer-specific distribution of HBCD [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(5): 919-925.
- [105] KAJIWARA N, TAKIGAMI H. Emission behavior of hexabromocyclododecanes and polybrominated diphenyl ethers from flame-retardant-treated textiles [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, 15(10): 1957-1963.
- [106] GORGA M, MARTÍNEZ E, GINEBREDA A, et al. Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DBDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in sewage sludge from Catalonia (Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 444: 51-59.
- [107] GANCI A P, VANE C H, ABDALLAH M A E, et al. Legacy PBDEs and NBFRs in sediments of the tidal River Thames using liquid chromatography coupled to a high resolution accurate mass orbitrap mass spectrometer [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 658: 1355-1366.
- [108] CHENG H, WANG Y, ZHU T, et al. Effects of hydrodynamic disturbances on biodegradation of tetrabromobisphenol A in water-sediment systems [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2019, 26(30): 31392-31400.
- [109] MCAVOY D C, PITTINGER C A, WILLIS A M. Biotransformation of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in anaerobic digester sludge, soils, and freshwater sediments [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2016, 131: 143-150.
- [110] MATSUKAMI H, TUE N M, SUZUKI G, et al. Flame retardant emission from e-waste recycling operation in northern Vietnam: Environmental occurrence of emerging organophosphorus esters used as alternatives for PBDEs [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 514: 492-499.
- [111] WANG J, LIU L, WANG J, et al. 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 & Pollution Research*, 2015, 22(2): 1020-1033.
- [112] ROTHENBACHER K P, PECQUET A M. Summary of historical terrestrial toxicity data for the brominated flame retardant tetrabromobisphenol A (TBBPA): Effects on soil microorganisms, earthworms, and seedling emergence [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(18): 17268-17277.
- [113] 王俊霞, 刘莉莉, 郭杰, 等. 溴代阻燃剂在中国川藏地区的污染和分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(11): 2823-2831.
WANG J X, LIU L L, GUO J, et al. Levels and distribution of brominated flame retardants in Sichuan-Tibet region, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*. 2014, 34(11): 2823-2831 (in Chinese).
- [114] LEE H J, KIM G B. Removal rate and releases of polybrominated diphenyl ethers in two wastewater treatment plants, Korea [J]. *Ocean Science Journal*, 2017, 52(2): 193-205.
- [115] KOTTHOFF M, RÜDEL H, JÜRLING H. Detection of tetrabromobisphenol A and its mono- and dimethyl derivatives in fish, sediment and suspended particulate matter from European freshwaters and estuaries [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(14): 3685-3694.
- [116] LI F, JIN J, TAN D, et al. Hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in sediments and paddy soils from Liaohe River Basin, China: Levels, distribution and mass inventory [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 48: 209-217.
- [117] PAROLINI M, GUAZZONI N, COMOLLI R, et al. Background levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soils from Mount

- Meru area , Arusha district (Tanzania) [J]. *Science of the Total Environment* ,2013 ,452/453: 253-261.
- [118] SÁNCHEZ-BRUNETE C , MIGUEL E ,TADEO J L. Determination of tetrabromobisphenol-A , tetrachlorobisphenol-A and bisphenol-A in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A* ,2009 ,1216(29) : 5497-5503.
- [119] CAMPO J ,LORENZO M ,CAMMERAAT E L H , et al. Emerging contaminants related to the occurrence of forest fires in the Spanish Mediterranean [J]. *Science of the Total Environment* ,2017 ,603/604: 330-339.
- [120] KLOSTERHAUS S L ,STAPLETON H M ,La GUARDIA M J , et al. Brominated and chlorinated flame retardants in San Francisco Bay sediments and wildlife [J]. *Environment International* ,2012 ,47: 56-65.
- [121] HAJDUK A ,BOJANOWICZ-BABLOK A. Polybrominated diphenyl ethers as the emerging contaminants in the Polish environment [J]. *Rocznik Ochrona Srodowiska* ,2019 ,21: 395-420.
- [122] SONG S ,SONG M ,ZENG L , et al. Occurrence and profiles of bisphenol analogues in municipal sewage sludge in China [J]. *Environmental Pollution* ,2014 ,186: 14-19.
- [123] HUANG H ,WANG D ,WAN W , et al. Hexabromocyclododecanes in soils and plants from a plastic waste treatment area in North China: Occurrence , diastereomer- and enantiomer-specific profiles , and metabolism [J]. *Environmental Science & Pollution Research* ,2017 , 24(27) : 21625-21635.
- [124] LI H ,HU Y ,SUN Y , et al. Bioaccumulation and translocation of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecanes in mangrove plants from a national nature reserve of Shenzhen City , South China [J]. *Environment International* ,2019 ,129: 239-246.
- [125] ZHU C ,WANG P ,LI Y , et al. Trophic transfer of hexabromocyclododecane in the terrestrial and aquatic food webs from an e-waste dismantling region in East China. [J]. *Environmental Science Processes & Impacts* ,2017(2) : 154-160.
- [126] CORSOLINI S ,ADEMOLLO N ,MARTELLINI T , et al. Legacy persistent organic pollutants including PBDEs in the trophic web of the Ross Sea (Antarctica) [J]. *Chemosphere* ,2017 ,185: 699-708.
- [127] REINDL A R ,FALKOWSKA L. Flame retardants at the top of a simulated baltic marine food web-a case study concerning African penguins from the Gdansk Zoo [J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology* ,2015 ,68(2) : 259-264.
- [128] GAO M ,WANG G ,LIN B , et al. Study on arbor leaf and ring as a potential biological indicator for atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) distribution at e-wastes recycling sites [J]. *International Journal of Environmental Science & Technology* ,2019 ,16 (12) : 8639-8652.
- [129] RAUERT C ,HARNER T. A preliminary investigation into the use of red pine (pinus resinosa) tree cores as historic passive samplers of POPs in outdoor air [J]. *Atmospheric Environment* ,2016 ,140: 514-518.
- [130] CHROPEŇOVÁ M ,GREGUŠKOVÁ E K ,KARÁSKOVÁ P , et al. Pine needles and pollen grains of pinus mugo turra-a biomonitoring tool in high mountain habitats identifying environmental contamination [J]. *Ecological Indicators* ,2016 ,66: 132-142.
- [131] DREYER A ,NICKEL S ,SCHRÖDER W. (Persistent) organic pollutants in Germany: Results from a pilot study within the 2015 moss survey [J]. *Environmental Sciences Europe* ,2018 ,30(1) : 43.
- [132] MORRIS A D ,MUIR D C G ,SOLOMON K R , et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and alternative halogenated flame retardants in a vegetation-caribou-wolf food chain of the Canadian Arctic [J]. *Environmental Science & Technology* ,2018 ,52(5) : 3136-3145.
- [133] KIM J ,CHOI Y ,BARGHI M , et al. Occurrence and distribution of old and new halogenated flame retardants in mosses and lichens from the South Shetland Islands , Antarctica [J]. *Environmental Pollution* ,2018 ,235: 302-311.
- [134] MA X ,WANG Z ,YU L , et al. Mirror image between gas-particle partitioning and soil-moss distribution of polybrominated diphenyl ethers in the Polar regions [J]. *Science of the Total Environment* ,2019 ,656: 1199-1206.
- [135] QIU Y ,QIU H ,ZHANG G , et al. Bioaccumulation and cycling of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dechlorane plus (DP) in three natural mangrove ecosystems of South China [J]. *Science of the Total Environment* ,2019 ,651: 1788-1795.
- [136] CHAI M ,LI R ,SHI C , et al. Contamination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in urban mangroves of southern China [J]. *Science of the Total Environment* ,2019 ,646: 390-399.
- [137] SALAMOVA A ,HITES R A. Evaluation of tree bark as a passive atmospheric sampler for flame retardants , PCBs , and organochlorine pesticides [J]. *Environmental Science & Technology* ,2010 ,44(16) : 6196-6201.
- [138] ALI N ,MALIK R N ,MEHDI T , et al. Organohalogenated contaminants (OHCs) in the serum and hair of pet cats and dogs: Biosentinels of indoor pollution [J]. *Science of the Total Environment* ,2013 ,449: 29-36.
- [139] CHOW K ,HEARN L K ,ZUBER M , et al. Evaluation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in matched cat sera and house dust samples: Investigation of a potential link between PBDEs and spontaneous feline hyperthyroidism [J]. *Environmental Research* ,2015 , 136: 173-179.
- [140] GUO W ,PARK J ,WANG Y , et al. High polybrominated diphenyl ether levels in California house cats: House dust a primary source? [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry* ,2012 ,31(2) : 301-306.
- [141] VETTER W ,GALLISTL C ,SCHLIENZ A , et al. Brominated flame retardants (BFRs) in eggs from birds of prey from southern Germany ,2014 [J]. *Environmental Pollution* ,2017 ,231: 569-577.
- [142] EULAERS I ,JASPERS V L B ,PINXTEN R , et al. Legacy and current-use brominated flame retardants in the barn owl [J]. *Science of the Total Environment* ,2014 ,472: 454-462.

- [143] SU G, LETCHER R J, MOORE J N, et al. Contaminants of emerging concern in caspian tern compared to herring gull eggs from michigan colonies in the Great Lakes of North America[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 222: 154-164.
- [144] CHEN F, ZENG S, MA J, et al. Interactions between decabromodiphenyl ether and lead in soil-plant system[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124406.
- [145] LI H, HUANG W X, GAO M Y, et al. AM fungi increase uptake of Cd and BDE-209 and activities of dismutase and catalase in amaranth (*Amaranthus hypochondriacus* L.) in two contaminants spiked soil[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2020, 195: 110485.
- [146] 孟雨婷, 张卫荣, 汪娟, 等. 多溴联苯醚的植物毒理学研究进展[J]. *植物生理学报* 2018, 54(2): 183-191.
MENG Y T, ZHANG W R, WANG J, et al. Research progress of plant toxicology of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) [J]. *Research progress of plant toxicology of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)*, 2018, 54(2): 183-191(in Chinese) .
- [147] SUN Y, WANG C, XU X, et al. Responses of plants to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) induced phytotoxicity: A hierarchical meta-analysis[J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124865.
- [148] HE H, SHI X, LAWRENCE A, et al. 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) induces wide metabolic changes including attenuated mitochondrial function and enhanced glycolysis in PC12 cells[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2020, 201: 110849.
- [149] 王先锋. 多溴联苯醚 (PBDEs) 和铅 (Pb) 对斑马鱼的神经毒性和内分泌干扰效应[D]. 北京: 中国科学院大学 2016.
WANG X F. 2016. Neurotoxicity and endocrine disruption effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and lead (Pb) on zebrafish[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016(in Chinese) .
- [150] HAN T, WU M, ZANG C, et al. Hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in tree bark from different functional areas of Shanghai, China: Levels and spatial distributions[J]. *Environmental Science: Processes Impacts*, 2017, 19(10): 1346-1354.
- [151] ZHU H, ZHANG K, SUN H, et al. Spatial and temporal distributions of hexabromocyclododecanes in the vicinity of an expanded polystyrene material manufacturing plant in Tianjin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 222: 338-347.
- [152] WALTERS D M, JARDINE T D, CADE B S, et al. Trophic magnification of organic chemicals: A global synthesis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(9): 4650-4658.
- [153] 朱娜丽. 青藏高原等地区持久性有机污染物和新型污染物的环境行为研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院 2013.
ZHU L N. Environmental behaviors of persistent organic pollutants and emerging contaminants in the Tibetan Plateau[D]. Beijing: KMS of Research Center for Eco-Environmental Sciences, 2013(in Chinese) .
- [154] ZHANG H, KELLY B C. Sorption and bioaccumulation behavior of multi-class hydrophobic organic contaminants in a tropical marine food web[J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 44-53.
- [155] WANG W, CHOO G, CHO H, et al. The occurrence and distribution of hexabromocyclododecanes in freshwater systems, focusing on tissue-specific bioaccumulation in crucian carp[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 470-478.
- [156] ZHANG Y, SUN H, LIU F, et al. Hexabromocyclododecanes in limnic and marine organisms and terrestrial plants from Tianjin, China: Diastereomer- and enantiomer-specific profiles, biomagnification, and human exposure[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(8): 1561-1568.
- [157] 武彤, 张淑贞. 六溴环十二烷非对映体的植物吸收和毒性效应[C]. 中国化学会学术年会 2012.
WU T, ZHANG S Z. Plant absorption and toxic effects of HBCD diastereomers [C]. *Academic Annual Conference of Chinese Chemical Society*, 2012(in Chinese) .
- [158] 周耀红, 马晓净, 吕辉雄. 六溴环十二烷对土壤酶活性、种子发芽率及根伸长的影响[J]. *环境化学* 2017, 36(1): 100-105.
ZHOU Y H, MA X J, LU H X. Effect of hexabromocyclododecane (HBCDs) on soil enzyme activity, seed germination rate and root elongation[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(1): 100-105(in Chinese) .
- [159] 耿金瑶, 王莹莹. 六溴环十二烷异构体的毒理效应及其在生物体内的代谢转化过程研究进展[J]. *环境化学* 2017, 36(12): 40-48.
GENG J Y, WANG Y Y. Toxicological effects and metabolic transformation of hexabromocyclododecane isomers in organisms: A review [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(12): 40-48 (in Chinese) .
- [160] BERTUCCI J I, MALALA IRUGAL BANDARALAGE S, HECKER M. Assessing the cytotoxic effect of hexabromocyclododecane (HBCD) on liver tissue cultures from fathead minnow (*Pimephales promelas*) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2020, 225: 105523.
- [161] 陆雅婕, 吴笛, 尹颖, 等. 重金属和溴代阻燃剂复合污染对小白菜的生物效应[J]. *南京大学学报(自然科学)* 2018, 54(1): 196-204.
LU Y J, WU D, YIN Y, et al. Combined effect of heavy metals and bromine flame retardants for pakchoi [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 2018, 54(1): 196-204(in Chinese) .
- [162] 邓结平. TBBPA 对海洋微藻毒性效应的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学 2014.
DENG J P. Toxic effect of TBBPA on marine microalgae[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014(in Chinese) .
- [163] LIU A, QU G, YU M, et al. Tetrabromobisphenol-A/S and nine novel analogs in biological samples from the Chinese Bohai Sea: Implications for trophic transfer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8): 4203-4211.
- [164] LIU X, ZHANG X, ZHANG K, et al. Sodium persulfate-assisted mechanochemical degradation of tetrabromobisphenol A: Efficacy, products and pathway[J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 551-558.
- [165] YU Y, YU Z, CHEN H, et al. Tetrabromobisphenol A: Disposition, kinetics and toxicity in animals and humans[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 909-917.
- [166] ROCK K D, GILLERA S E A, DEVARASETTY P, et al. Sex-specific behavioral effects following developmental exposure to

- tetrabromobisphenol A (TBBPA) in Wistar rats[J]. *NeuroToxicology* ,2019 ,75: 136-147.
- [167] CHEN X , GU J , WANG Y , et al. Fate and o-methylating detoxification of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in two earthworms (*metaphire guillelmi* and *eisenia fetida*) [J]. *Environmental Pollution* ,2017 ,227: 526-533.
- [168] PITTINGER C A , PECQUET A M. Review of historical aquatic toxicity and bioconcentration data for the brominated flame retardant tetrabromobisphenol A (TBBPA) : effects to fish , invertebrates , algae , and microbial communities [J]. *Environmental Science & Pollution Research* ,2018 ,25(15) : 14361-14372.
- [169] HE C , JIN J , WANG Y , et al. Polybrominated diphenyl ethers , dechlorane plus , and polychlorinated biphenyls in tree bark near the upper Yellow River , China[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry* ,2014 ,33(8) : 1732-1738.
- [170] MA X , ZHANG H , YAO W , et al. Occurrence and bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in sediments and paddy ecosystems of Liaohe River basin , northeast China[J]. *Journal of Environmental Sciences* ,2016 ,43: 250-256.
- [171] SHI Z , ZHANG L , ZHAO Y , et al. Dietary exposure assessment of Chinese population to tetrabromobisphenol-A , hexabromocyclododecane and decabrominated diphenyl ether: Results of the 5th Chinese total diet study [J]. *Environmental Pollution* , 2017 ,229: 539-547.
- [172] POMA G , VOLTA P , ROSCIOLI C , et al. Concentrations and trophic interactions of novel brominated flame retardants , HBCD , and PBDEs in zooplankton and fish from Lake Maggiore (northern Italy) [J]. *Science of the Total Environment* ,2014 ,481: 401-408.
- [173] MORRIS S , ALLCHIN C R , ZEGERS B N , et al. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea Estuaries and aquatic food webs[J]. *Environmental Science & Technology* ,2004 ,38(21) : 5497-5504.
- [174] PARDO O , BESER M I , YUSÀ V , et al. Probabilistic risk assessment of the exposure to polybrominated diphenyl ethers via fish and seafood consumption in the region of Valencia (Spain) [J]. *Chemosphere* ,2014 ,104: 7-14.
- [175] RÜDEL H , MÜLLER J , NOWAK J , et al. Hexabromocyclododecane diastereomers in fish and suspended particulate matter from selected European waters-trend monitoring and environmental quality standard compliance [J]. *Environmental Science & Pollution Research* , 2017 ,24(22) : 18048-18062.
- [176] SVIHLIKOVA V , LANKOVA D , POUSTKA J , et al. Perfluoroalkyl substances (PFASs) and other halogenated compounds in fish from the upper Labe River basin[J]. *Chemosphere* ,2015 ,129: 170-178.
- [177] FUJII Y , KATO Y , MASUDA N , et al. Contamination trends and factors affecting the transfer of hexabromocyclododecane diastereomers , tetrabromobisphenol A , and 2,4,6-tribromophenol to breast milk in Japan[J]. *Environmental Pollution* ,2018 ,237: 936-943.
- [178] YIN L , SIRACUSA J S , MEASEL E , et al. High-content image-based single-cell phenotypic analysis for the testicular toxicity prediction induced by bisphenol A and its analogs bisphenol S , bisphenol AF , and tetrabromobisphenol A in a three-dimensional testicular cell co-culture model[J]. *Toxicological Sciences* ,2019 ,173(2) : 313-335.
- [179] GAYLORD A , OSBORNE G , GHASSABIAN A , et al. Trends in neurodevelopmental disability burden due to early life chemical exposure in the USA from 2001 to 2016: A population-based disease burden and cost analysis [J]. *Molecular & Cellular Endocrinology* ,2020 ,502: 110666.
- [180] PARK C , KIM S , LEE W K , et al. Tetrabromobisphenol-A induces apoptotic death of auditory cells and hearing loss [J]. *Biochemical & Biophysical Research Communications* ,2016 ,478(4) : 1667-1673.
- [181] SUN M , LI X , XU Y , et al. Exposure to PBDE47 affects mouse oocyte quality via mitochondria dysfunction-induced oxidative stress and apoptosis [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety* ,2020 ,198: 110662.
- [182] ZHU M , NIU Y , LI Y , et al. Low concentrations of tetrabromobisphenol A disrupt notch signaling and intestinal development in in vitro and in vivo models [J]. *Chemical Research in Toxicology* ,2020 ,33(6) : 1418-1427.
- [183] KIM J , KANG J , CHOI S , et al. Levels of polybrominated diphenyl ethers in the Korean metropolitan population are declining: A trend from 2001 to 2013 [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry* ,2018 ,37(9) : 2323-2330.
- [184] BUTTKE D E , WOLKIN A , STAPLETON H M , et al. Associations between serum levels of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants and environmental and behavioral factors in pregnant women [J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* ,2013 ,23(2) : 176-182.
- [185] QIAO L , ZHENG X , YAN X , et al. Brominated flame retardant (BFRs) and dechlorane Plus (DP) in paired human serum and segmented hair [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety* ,2018 ,147: 803-808.
- [186] TAO F , ABOU-ELWAGA ABDALLAH M , ASHWORTH D C , et al. Emerging and legacy flame retardants in UK human milk and food suggest slow response to restrictions on use of PBDEs and HBCDD [J]. *Environment International* ,2017 ,105: 95-104.
- [187] HUANG M , LI J , XIAO Z , et al. Tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane isomers in breast milk from the general population in Beijing , China: Contamination levels , temporal trends , nursing infant's daily intake , and risk assessment [J]. *Chemosphere* ,2020 ,244: 125524.
- [188] CARIGNAN C C , ABDALLAH M A , WU N , et al. Predictors of tetrabromobisphenol-A (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD) in milk from Boston mothers [J]. *Environmental Science & Technology* ,2012 ,46(21) : 12146-12153.
- [189] ROSENS L , D HOLLANDER W , BERVOETS L , et al. Brominated flame retardants and perfluorinated chemicals , two groups of persistent contaminants in Belgian human blood and milk [J]. *Environmental Pollution* ,2010 ,158(8) : 2546-2552.
- [190] BARGHI M , SHIN E , CHOI S , et al. HBCD and TBBPA in human scalp hair: Evidence of internal exposure [J]. *Chemosphere* ,2018 ,207: 70-77.

- [191] MÜLLER M H B , POLDER A , BRYNILDSRUD O B , et al. Prenatal exposure to persistent organic pollutants in northern Tanzania and their distribution between breast milk , maternal blood , placenta and cord blood [J]. *Environmental Research* , 2019 , 170: 433-442.
- [192] YANAGISAWA R , KOIKE E , WIN-SHWE T , et al. Impaired lipid and glucose homeostasis in hexabromocyclododecane-exposed mice fed a high-fat diet [J]. *Environmental Health Perspectives* , 2014 , 122(3) : 277-283.
- [193] FUJII Y , NISHIMURA E , KATO Y , et al. Dietary exposure to phenolic and methoxylated organohalogen contaminants in relation to their concentrations in breast milk and serum in Japan [J]. *Environment International* , 2014 , 63: 19-25.
- [194] KIM U , OH J. Tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane flame retardants in infant-mother paired serum samples , and their relationships with thyroid hormones and environmental factors [J]. *Environmental Pollution* , 2014 , 184: 193-200.
- [195] LIANG J , LIU S , LIU T , et al. Association of prenatal exposure to bisphenols and birth size in Zhuang ethnic newborns [J]. *Chemosphere* , 2020 , 252: 126422.
- [196] OUIDIR M , BUCK LOUIS G M , KANNER J , et al. Association of maternal exposure to persistent organic pollutants in early pregnancy with fetal growth [J]. *JAMA Pediatrics* , 2020 , 174(2) : 149-161.
- [197] 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 & Pollution Research* , 2016 , 23(15) : 14889-14897.
- [198] SHI Z , ZHANG L , ZHAO Y , et al. A national survey of tetrabromobisphenol-A , hexabromocyclododecane and decabrominated diphenyl ether in human milk from China: Occurrence and exposure assessment [J]. *Science of the Total Environment* , 2017 , 599/600: 237-245.
- [199] LI A , ZHUANG T , SHI W , et al. Serum concentration of bisphenol analogues in pregnant women in China [J]. *Science of the Total Environment* , 2020 , 707: 136100.
- [200] RAWN D F K , RYAN J J , SADLER A R , et al. Brominated flame retardant concentrations in sera from the Canadian health measures survey (CHMS) from 2007 to 2009 [J]. *Environment International* , 2014 , 63: 26-34.
- [201] 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.
- [202] LANKOVA D , LACINA O , PULKRABOVA J , et al. The determination of perfluoroalkyl substances , brominated flame retardants and their metabolites in human breast milk and infant formula [J]. *Talanta* , 2013 , 117: 318-325.
- [203] PRATT I , ANDERSON W , CROWLEY D , et al. Brominated and fluorinated organic pollutants in the breast milk of first-time Irish mothers: is there a relationship to levels in food? [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A* , 2013 , 30(10) : 1788-1798.
- [204] WEMKEN N , DRAGE D S , CELLARIUS C , et al. Emerging and legacy brominated flame retardants in the breast milk of first time Irish mothers suggest positive response to restrictions on use of HBCDD and penta- and octa-BDE formulations [J]. *Environmental Research* , 2020 , 180: 108805.
- [205] INTHAVONG C , HOMMET F , BORDET F , et al. Simultaneous liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of brominated flame retardants (tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane diastereoisomers) in French breast milk [J]. *Chemosphere* , 2017 , 186: 762-769.
- [206] THOMSEN C , KNUTSEN H K , LIANE V H , et al. Consumption of fish from a contaminated lake strongly affects the concentrations of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in serum [J]. *Molecular Nutrition & Food Research* , 2008 , 52(2) : 228-237.
- [207] DUFOUR P , PIRARD C , CHARLIER C. Determination of phenolic organohalogens in human serum from a Belgian population and assessment of parameters affecting the human contamination [J]. *Science of the Total Environment* , 2017 , 599/600: 1856-1866.
- [208] ABDALLAH M A , HARRAD S. Polybrominated diphenyl ethers in UK human milk: Implications for infant exposure and relationship to external exposure [J]. *Environment International* , 2014 , 63: 130-136.
- [209] TADEO J L , SÁNCHEZ-BRUNETE C , MIGUEL E. Determination of polybrominated diphenyl ethers in human hair by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta* , 2009 , 78(1) : 138-143.
- [210] KRÓL S , NAMIEŚNIK J , ZABIEGAŁA B. Occurrence and levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in house dust and hair samples from northern Poland; An assessment of human exposure [J]. *Chemosphere* , 2014 , 110: 91-96.
- [211] MAMORU M , TOMOHIKO I , KARRI R , et al. Contamination of brominated flame retardants (BFRs) in human hair from e-waste recycling site in Vietnam. *Interdiscip [J]. Environmental Pollution & Ecotoxicology* , 2012: 229-237.
- [212] POON S , WADE M , ALEKSA K , et al. Hair as a biomarker of systemic exposure to polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environmental Science & Technology* , 2014 , 48(24) : 14650-14658.