

贵屿地区不同类型农业土壤多溴联苯醚的污染特征和暴露评估

郝迪¹, 亦如瀚^{1,2*}, 吴保¹, 陆允峰¹, 方创立¹

(1.暨南大学环境学院, 广州 510632; 2.广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632)

摘要:在贵屿及周边区域 128 km² 内, 采集了 131 份不同土地利用方式的表层农业土壤样品, 分析测定了 41 个多溴联苯醚的含量。结果表明, 贵屿镇及周边农业土壤 41 个多溴联苯醚含量范围为 30~9400 ng·g⁻¹, 其中十溴联苯醚(BDE209)为 Nd~9200 ng·g⁻¹, 检出率达 90% 以上的有 18 个多溴联苯醚同系物, PBDEs 已经普遍存在于电子垃圾拆解区域的农业土壤; 在不同土地利用方式中, 除 BDE209 以外的 40 个多溴联苯醚之和(Σ 40PBDEs)和 BDE209 含量呈现相反的趋势, Σ 40PBDEs 含量呈水稻田>果园>其他水田>菜地>树林>废弃地, BDE209 呈现废弃地>菜地>其他水田>水稻田>果园>树林的趋势。根据 HJ 25.3—2014《污染场地风险评估技术导则》对美国环保署(EPA)优控的 BDE47、BDE99、BDE153、BDE209 等含量, 按照各土地利用类型的土壤进行了皮肤接触途径、经口摄入、随土壤颗粒物直接吸入三项的暴露风险评估, 结果表明皮肤接触途径>经口摄入>随土壤颗粒物吸入风险。虽然三者均未超出美国环保署参考剂量, 但农业土壤中多溴联苯醚经农作物吸收造成的暴露风险亟需进一步的研究。

关键词:多溴联苯醚; 贵屿; 风险评估; 电子垃圾拆解区

中图分类号: X820.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)05-0882-09 doi:10.11654/jaes.2015.05.010

Pollution Characteristics and Exposure Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Different Types Agricultural Soils in Guiyu Area

HAO Di¹, YI Ru-han^{1,2*}, WU Yu¹, LU Yun-feng¹, FANG Chuang-li¹

(1.College of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2.Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation, Department of Education of Guangdong Province, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Extensive applications of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have caused the environmental pollution. In the present study, 131 agricultural topsoil samples were collected from different land uses within 128 square kilometer area surrounding Guiyu, and the concentrations of 41 PBDE congeners in each sample were determined. Results showed that the concentrations of 41 PBDE congeners varied from 30 to 9400 ng·g⁻¹, and those of deca-polybrominated diphenyl ether (BDE209) ranged from no detection to 9200 ng·g⁻¹. There were 18 PBDE congeners whose detection frequencies were higher than 90%, indicating the general presence of polybrominated diphenyl ethers in different land use types of agricultural soils in e-waste recycling area. The concentrations of 40 polybrominated diphenyl ether congeners except BDE209 (Σ 40PBDEs) were in order of paddy soils>orchard soils>other flooded soils>vegetable soils>wood field soils>waste field soils, but that of BDE209 decreased in order of waste field soils>vegetable soils>other flooded soils>paddy rice soils>orchard soils>forest soils. According to the "Technical Guidelines for Risk Assessment of Contaminated Sites" (HJ25.3—2014), exposure risk assessments of PBDEs via skin contact, oral ingestion, and inhalation of soil particles were carried out for BDE47, BDE99, BDE153 and BDE209 that are the priority control pollutants by US Environmental Protection Agency (USEPA). The results indicated that all exposure levels of BDE47, BDE99, BDE153 and BDE209 via these three pathways did not exceed the USEPA reference doses. However, it is critical to study the risk of polybrominated diphenyl ethers in agricultural soils via food chain.

Keywords: PBDEs; Guiyu; exposure risk assessment; e-waste recycling area

收稿日期: 2014-12-03

基金项目: 暨南大学 2012 年重大重点项目培育项目(21612103); 暨南大学本科生创新工程项目 2014 年 CX14167

作者简介: 郝迪(1988—), 男, 吉林长春人, 硕士研究生, 从事植物修复重金属-有机污染物土壤研究。E-mail: 315928124@qq.com

* 通信作者: 亦如瀚 E-mail: tyiruhan@jnu.edu.cn

多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是溴代阻燃剂化合物,常作为阻燃添加剂加入树脂、聚苯乙烯和聚氨酯泡沫等高分子材料中,广泛应用在纺织品、电路板和建材、塑料等领域^[1]。多溴联苯醚产品主要有五溴联苯醚(penta-BDE)、八溴联苯醚(octa-BDE)、十溴联苯醚(deca-BDE)^[2-3]。PBDEs 是添加剂,和其他材料之间并无化学键结合,因此极易释放到环境中。这类有毒溴化物与甲状腺素和三碘甲状腺原氨酸具有相似的分子结构式,可增强、降低或模仿甲状腺激素的生物学作用,且大量实验表明 PBDEs 具有甲状腺毒性、神经系统毒性、生殖发育毒性^[4-7],还有研究证实低溴联苯醚的生物毒性更明显,可导致内分泌紊乱,具有神经性毒性^[8],某些 PBDEs 可能具有致癌性^[9]。目前五溴联苯醚、八溴联苯醚因毒性较强已被禁止使用,而十溴联苯醚(BDE209)因价格低廉,工业性能优越,急性毒性在 PBDEs 各化合物中最低,在全球范围内使用。

中国既是十溴联苯醚使用的主要市场,又是海外电子垃圾的处理地。上世纪 80 年代世界电子垃圾有 70% 运往中国处理,垃圾的简单处理造成了严重的生态污染^[3]。近十年来国内外学者对贵屿电子废弃物拆解地各种环境介质中 PBDEs 开展了研究,2005 年 Wang 等^[10]测定了贵屿焚烧塑料厂地和废弃打印机遗弃地的 19 个 PBDEs 化合物,含量范围 26~820 ng·g⁻¹,但未测定 BDE209 的含量;2006 年 Leung 等^[11]对贵屿 3 个地点的土壤中未包含 BDE209 的 20 个 PBDEs 进行测定,塑料垃圾场和打印机垃圾场中 PBDEs 含量分别达到 1.1、1.2 mg·kg⁻¹,练江附近河岸边的 PBDEs 含量为 0.032 mg·kg⁻¹。2012 年刘庆龙等^[12]对贵屿 72 km² 测定了包含 BDE209 在内的 8 个 PBDEs, BDE209 含量范围 40~720 ng·g⁻¹,其他 PBDEs 含量范围为 nd~83 ng·g⁻¹,此前的研究主要集中于电子拆解场地本身,很少代表农业土壤 PBDEs 的含量现状。2011 年实施《废弃电器电子产品回收处理管理条例》和 2013 年 4 月施行《进口废塑料环境保护管理规定》以来,政府对因污染严重、工艺落后、整治无望的 2028 家从事电子废物拆解的作坊实施关停取缔,对允许保留的 3141 家完成环保核查、工商登记、税务登记。对于环保部和政府政策出台后的农业土壤污染现状,仍需有后续研究数据支持。该研究在同期对更大范围(128 km²)的农业土壤按照不同土地利用方式进行采样,测定了比以往的种类更多、包含 BDE209 在内的 41 个 PBDEs,并依照最新出台的《污染场地风险评估技术

导则》(HJ25.3—2014)^[13]对农业土壤进行健康风险评估,为电子垃圾拆解地污染监控和管理,提供了支撑数据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集

贵屿镇地处广东省汕头市潮阳区西部,东与谷饶镇、铜孟镇接壤,西与普宁市交界,北与金灶镇隔小北山相邻,南临练江与潮南区陈店镇、司马浦镇相望,地势自西北向东南倾斜,属小部分丘陵大部分平原地带。土壤样品采集于以贵屿镇为中心的周边农业土壤,根据该区域城镇与农田的分布情况,按照网状布点法^[14],利用 Google Earth 软件设置带有经纬度信息的预定样点,在现场如发现预定采样点为非农业土壤,则就近搜索农业土壤,若附近没有农业土壤则删除该预定采样点。共采集 131 份表层 0~20 cm 农业土壤,每个采样点都用 GPS 进行定位。本次采样面积约为 128 km²,其中农田面积占 90 km² 以上。采集的土壤样品倒在牛皮纸上,趁半干状态把土块压碎,除去残根等杂物,置于 400 °C 条件下烘烤过的 500 mL 干净烧杯中,室温下避光自然风干后用木质锤轻轻敲碎后过 20 目(<0.8 mm)尼龙筛,风干后土壤反复用“四分法”分取,取约 10 g 样品进一步磨细,过 100 目筛,放入冰箱保存。采样点分布见图 1。

1.2 标准样品和主要试剂

PBDEs 标准样品:混合标准溶液(BDE-AAP-A-15X)包括(mono-BDEs 1,2,3;di-BDEs 7,8,10,11,12,13,15;tri-BDEs 17,25,28,30,32,33,35,37;tetra-BDEs 47,49,66,71,75,77;penta-BDEs 85,99,100,116,118,119,126;hexa-BDEs 138,153,154,155,166;hepta-BDEs 181,183,190),单标样品 BDE209,单标样品 BDE196,回收率指示标准样品 PCB209,内标样品 ¹³C-PCB208,上述标准样品均购自美国 Accu-Standard 公司。所用试剂二氯甲烷、正己烷均为农残级,经过二次重蒸馏;浓硫酸为分析纯(大连海运试剂厂);中性氧化铝(100~200 目);硅胶(100~200 目)和无水硫酸钠(优级纯)。

1.3 样品预处理

称取 5 g 经过冷冻、干燥的土壤及少量铜粉放入离心管中,加入回收率指示物 PCB209^[15],用 10 mL 正己烷-二氯甲烷(体积比 1:1)混合溶剂超声萃取 20 min,重复提取 2 次,合并提取液,旋转蒸发至 1 mL,过氧化铝-硅胶层析柱(内径 1 cm,长度 35 cm,柱内

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PBDEs 含量的统计特征

表 1 数据用 K-S 检验法验证,17 个单体 PBDEs 样本数据不服从对数正态分布(显著性水平取 0.01),18 个单体 PBDEs 样本数据只服从对数正态分布(显著性水平取 0.01)。为方便统计,服从正态分布及对数正态分布的均采用几何平均值表示均值,不服从对数正态分布的采用中位数来表示均值^[19]。由表 1 土壤 PBDEs 含量的统计特征得知,在所有 131 个土壤样品中,41 个目标 PBDEs 中有 30 种的检出率达到 80% 以上,18 种的检出率达 90%,说明至少有 30 种目标多溴联苯醚已经广泛存在于贵屿及其周边 128 km² 范围内的农业土壤中,其中 18 种则以很高频率存在。一到十溴的总 PBDEs 平均浓度范围为 3~230 ng·g⁻¹,对于单个 PBDEs 的同类物来说,BDE209 浓度是最高的;毒性较高的 BDE47、BDE99、BDE183 的含量变化范围分别是 Nd~300 ng·g⁻¹、Nd~300 ng·g⁻¹、Nd~16 ng·g⁻¹,BDE196 检出率为 100%。

根据《土地利用现状调查技术规程》土地划分方式,对贵屿镇及其周边农业土壤按照土地利用类型进行分类,除 BDE209 以外的 40 个多溴联苯醚之和(以下简称 $\Sigma 40\text{PBDEs}$)及 BDE209 含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)的监测结果见表 2,可知废弃地土 BDE209 含量最高,树林土 BDE209 含量最低,水稻田 $\Sigma 40\text{PBDEs}$ 含量最高,废弃地 $\Sigma 40\text{PBDEs}$ 含量最低。不同土地利用方式下, $\Sigma 40\text{PBDEs}$ 和 BDE209 含量整体呈现相反的趋势, $\Sigma 40\text{PBDEs}$ 呈水稻土>果园土>其他水田土>菜地土>树林土>废弃地土的趋势,BDE209 呈废弃地土>菜地土>其他水田土>水稻土>果园土>树林土趋势。对 $\Sigma 40\text{PBDEs}$ 样本进行两独立样本 t 检验分析(显著性水平 0.05),分析 15 组,结果表明水田土与除菜地土外 4 种类型土地样本均有显著性差异($P>0.05$),废弃地土与果园土、水田土、水稻土样本间有显著性差异($P>0.05$),其余两两样本均无显著性差异;对 BDE209 样本进行两组独立样本 t 检验分析(显著性水平 0.05),分析 15 组,结果表明所有土地类型样本间均无显著性差异。

BDE209 为主要污染物,在不同作物种植下,虽然含量有差异但未达到显著水平。废弃地多为焚烧或者堆放电子垃圾的场地,因而可能造成与其他土壤相比,废弃地土壤中含量显著高;种植作物的土壤可能由于作物对 BDE209 有降解作用,均显著低于废弃

表 1 采样点土壤中多溴联苯醚含量的统计特征($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 Statistical characteristics of concentrations of polybrominated diphenyl ethers in soil samples($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

项目	PBDE	最大值 Max	最小值 Min	几何平均值/中位数 Geometric mean/Median	标准差 SD	检出限 LOD
mono-Br	BDE1	2.3	Nd	0.29	0.12	0.07
	BDE2	3.7	Nd	0.59#	0.82	0.02
	BDE3	9.9	Nd	2.4#	3.4	0.02
di-Br	BDE7	50	Nd	0.72	1.9	0.09
	BDE8+11	11	Nd	1.4#	3.7	0.09
	BDE10	5.2	Nd	0.19	4.9	0.03
	BDE12+13	17	Nd	2.4#	3.6	0.09
	BDE15	25	Nd	2.3#	4.3	0.09
tri-Br	BDE17+25	13	Nd	1.5#	4.9	0.12
	BDE28+33	30	Nd	3.0#	16	0.07
	BDE30	35	Nd	0.35	5.2	0.09
	BDE32	56	Nd	0.71	2.4	0.03
	BDE35	69	Nd	1.9	8.7	0.12
tetra-Br	BDE37	19	Nd	1.0	19	0.18
	BDE47	30	Nd	0.63	8.9	0.12
	BDE49+75	16	Nd	2.7#	3.2	0.18
	BDE66	28	Nd	0.17	16	0.06
	BDE71	12	Nd	3.5	5.6	0.06
penta-Br	BDE77	62	Nd	0.29	5.5	0.12
	BDE85	58	Nd	1.3#	8.4	0.15
	BDE99	45	Nd	2.6#	3.5	0.33
	BDE100	76	Nd	4.1#	8.0	0.03
	BDE116	72	Nd	3.6#	6.7	0.12
hexa-Br	BDE118	180	Nd	0.21	7.8	0.03
	BDE119	58	Nd	2.1	5.7	0.18
	BDE126+155	31	Nd	2.9#	8.4	0.24
	BDE138	4.3	Nd	4.3#	14	0.06
	BDE153	12	Nd	4.1	19	0.06
hepta-Br	BDE154	77	Nd	0.61	6.9	0.03
	BDE166	56	Nd	0.39	0.46	0.07
	BDE181	69	Nd	1.5	3.7	0.03
	BDE183	16	Nd	5.3#	4.3	0.09
	BDE190	52	Nd	5.8#	4.2	0.15
nona-Br	BDE196	100	Nd	22#	8.3	0.40
deca-Br	BDE209	9200	Nd	220	30	0.50

注:“几何平均值/中位数”这一列,数字上未标注符号的表示样本服从对数正态分布,采用几何平均值,数字上带#表示样本正态分布或对数正态分布均不服从,采用中位数表示均值^[19]。

Note: In the "geometric mean / median" column, numbers without any mark are geometric means indicating a lognormal distribution of samples; numbers with # mark are medians indicating that the samples distributed neither normally nor lognormally^[19].

表 2 部分研究中不同土地利用方式下多溴联苯醚含量

Table 2 Concentrations of PBDEs in soil samples under different land use patterns reported in literature

类型 Type	Σ PBDEs/ng·g ⁻¹	BDE209/ng·g ⁻¹	文献 Reference
电子垃圾拆解基地(n=6)E-waste recycling sites	660	2300	Gao, 2011 ^[20]
电子垃圾回收站周边区域(n=23)Areas surrounding e-waste recycling sites	7.5	32	Gao, 2011 ^[20]
水稻田(n=4)Rice fields	480	37	Leung AO, 2007 ^[21]
酸浸地(n=2)Acid leaching fields	3600	1300	Leung AO, 2007 ^[21]
印刷机垃圾场(n=3)Printer roller dump sites	1400	51	Leung AO, 2007 ^[21]
居民区(n=33)Residential area	8600	14 000	刘, 2012 ^[12]
水稻田(n=15)Rice fields	11 000	520	刘, 2012 ^[12]
水库区(n=4)Reservoir area	6000	4700	刘, 2012 ^[12]
树林(n=4)Forests	22*	170*	本文
其他水田(n=28)Other flooded fields	36*	230*	本文
水稻田(n=40)Rice fields	130*	210	本文
菜地(n=46)Vegetable fields	26#	300	本文
果园(n=7)Orchard	52*	190*	本文
农业废弃地(n=6)Agricultural waste land	19*	320*	本文

注: 文献[20] Σ PBDEs 包括 BDE-17, -28, -47, -66, -71, -85, -99, -100, -138, -153, -154, -183, -196, -197, -203, -206, -207, -208; 文献[21] Σ PBDEs 包括 BDE-3, -7, -15, -28/33, -47, -49, -66, -71, -77, -85, -99, -100, -119, -126, -138, -153, -154, -183, -190, -197, -203, -207; 文献[12] Σ PBDEs 包括 BDE-29, -47, -99, -100, -153, -154, -154; 本文 Σ PBDEs 包括 BDE1, 2, 3, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 25, 28, 30, 32, 33, 35, 37, 47, 49, 66, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 116, 118, 119, 126, 138, 153, 154, 155, 166, 181, 183, 190, 196; 表 2 第 2, 3 列中, 数字上未标注符号的表示样本服从对数正态分布, 采用几何平均值, 数字上带 * 表示样本服从正态分布, 采用算术平均值, 数字上带 # 表示样本正态分布或对数正态分布均不服从, 采用中位数表示均值^[19]。

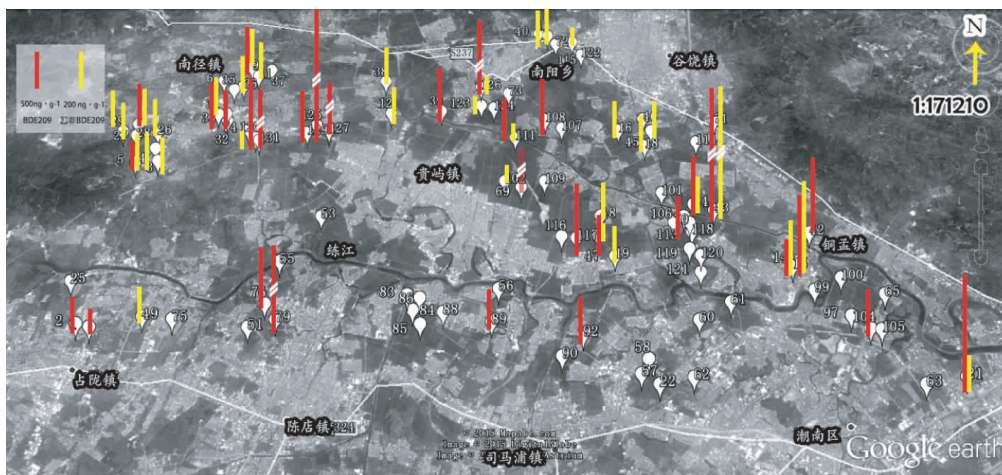
Note: 1. In reference[20], Σ PBDEs included BDE-17, -28, -47, -66, -71, -85, -99, -100, -138, -153, -154, -183, -196, -197, -203, -206, -207, -208; in reference[21], Σ PBDEs included BDE-3, -7, -15, -28/33, -47, -49, -66, -71, -77, -85, -99, -100, -119, -126, -138, -153, -154, -183, -190, -197, -203, -207; in reference[12], Σ PBDEs included BDE-29, -47, -99, -100, -153, -154, -154; and in present study, Σ PBDEs included BDE1, 2, 3, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 25, 28, 30, 32, 33, 35, 37, 47, 49, 66, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 116, 118, 119, 126, 138, 153, 154, 155, 166, 181, 183, 190, 196; 2. In the second and third column, numbers signed with * mark are arithmetic means showing a normal distribution of samples; Numbers with # mark are geometric means indicating lognormal distribution of samples; and numbers without any marks are medians expressing a non-normal or non-lognormal distribution of samples^[19].

地。而 Σ 40PBDEs 的含量, 除排放源影响因素之外, 作物种类和土壤有机质含量等土壤理化性质、微生物种群数量和活性, 种植周期, 农田措施等因素均会对 PBDEs 的环境归趋有重要影响^[12, 20-21]。可推断水田土和水稻土与废弃地土、果园土、树林土生长的植物根际土壤环境氧化条件不同, 使得存在的微生物的种类、数量、活性都不同, 厌氧条件和好氧条件下对于 PBDEs 降解情况的差异^[22]; 有无作物, 使得废弃地土与果园土、水田土、水稻土均有差异; 作物种类不同, 其对 PBDEs 降解能力和程度不同^[23], 水稻土与水田土同为厌氧环境, 但是含量亦有显著差异。张等^[24]的研究表明, 在植物-土壤系统可降解 BDE209, 降解能力呈现萝卜>西葫芦>玉米>黑麦草>紫苜蓿>南瓜趋势, 降解的低溴有 BDE7、BDE28、BDE47、BDE154、BDE153、BDE156、BDE138、BDE99、BDE85、高溴有 BDE183、BDE191、BDE197、BDE196、

BDE207、BDE208、BDE206, 高溴所占百分比较高。本报道的一大缺憾就是未能对八溴、九溴进行测定。同以往报道中低溴相比, 检测出种类更多, 但含量普遍较低。这一特征可能与不同植物降解 BDE209 途径有关。

本研究测得的农业废弃地土 Σ 40BDEs 含量高于 Gao 等^[20]的电子垃圾回收站周边区域; 测得的水稻土 BDE209 含量低于 Leung 等^[21]检测的 480 ng·g⁻¹, 又高于刘等^[12]报道的 11 ng·g⁻¹; 测得的 BDE209 含量均低于刘等^[12]所测水稻土的 520 ng·g⁻¹, 同时又高于 Leung 等^[21]所测水稻土 37 ng·g⁻¹。

将检测结果中 BDE209 和 Σ 40PBDEs 的浓度高于 100 ng·g⁻¹ 以上的点^[25]表示在图 2, 可见 BDE209 浓度较高点出现在贵屿镇, 靠近练江两岸检测到的 BDE209 普遍较低, 浓度最高的点位出现在 43 号。在所有检测到的浓度中, 达到 1 mg·kg⁻¹ 以上的位点包括铜孟镇(第 15、21 号位点)、谷饶镇(第 42 号位点),



图中表示浓度的棒红色为 BDE209,黄色为 $\Sigma 40\text{PBDEs}$ 。部分棒上有白色的双斜杠表示该位点的值已超出可表示范围,故长度予以部分省略。

具体位点的浓度为:点 43 BDE209 $9000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $\Sigma 40\text{PBDEs}$ $4000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,点 79 BDE209 $5800 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,点 102 BDE209 为 $2100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,

点 125 BDE209 $9200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,点 126 BDE209 $6400 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,点 127 BDE209 为 $2100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,点 131 BDE209 浓度 $3400 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Red bars express the concentrations of BDE209, and yellow bars the concentrations of $\Sigma 40\text{PBDEs}$. Those bars with white double slash show the sites where the concentrations were too high to be expressed. These sites are No. 42: BDE209 $9000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $\Sigma 40\text{PBDEs}$ $4000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$;

No. 79: BDE209 $5800 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; No. 102: BDE209 $2100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; No. 125: BDE209 $9200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; No. 126: BDE209 $6400 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$;

No. 127: BDE209 $2100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, and No. 131: BDE209 $3400 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

图 2 贵屿 PBDEs 浓度的地理分布图

Figure 2 Geographic distribution map of PBDEs concentrations in Guiyu area

达到 $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上的包括贵屿镇 (第 102、127 号位点), 达到 $3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上的包括南靖镇 (第 131 号位点), 达到 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上的包括铜孟镇 (第 43 号位点)、陈店镇 (第 79 号位点) 和贵屿镇 (第 125、126 号位点)。而低溴的含量普遍接近 $200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 且主要分布在贵屿镇的东、西和北方向上。除了沿上述方向本身可能具有排放源或降解产物之外, 还有可能是低溴联苯醚通过大气迁移所致, 因为广东省受东南、西南和南风影响较多, 低溴联苯醚可能较容易向贵屿镇的北、东北、西北方集中。具体原因仍需进一步研究。总体来看, 农业土壤中的 PBDEs 总量主要集中在贵屿镇及其临近村落, 一方面贵屿镇是电子垃圾主要交易和堆放场所, 其直接污染所致; 另一方面由于该区人们的主业是从事电子电线和塑料五金的拆解, 电子垃圾的不规范拆解和随意堆放导致 PBDEs 污染严重^[12], 并呈向周边扩散的趋势。

2.2 土壤中多溴联苯醚的暴露评估

根据《污染场地风险评估技术导则》(HJ25.3—2014)^[13]6 种有关土壤暴露途径, 包括经口摄入土壤、皮肤接触土壤、吸入土壤颗粒物、吸入室外空气来自表层土壤的气态污染物、吸入室外空气来自下层土壤的气态污染物、吸入室内空气来自下层土壤的气态污染物。由于所有样品因采自表层土壤, 测定结果仅为

当地农业土壤中 PBDEs 的 3 种暴露评估。

2.2.1 经口摄入土壤途径评价方法^[13]

对于单一污染物的致癌效应, 考虑人群在儿童期和成人期暴露的终生危害, 经口摄入途径土壤暴露量采用下式^[13]计算:

$$\text{OISERca} = [(\text{OSIRc} \times \text{EDc} \times \text{EFc}) / \text{BWc} + (\text{OSIRa} \times \text{EDa} \times \text{EFa}) / \text{BWa}] \times \text{ABSo} \times 10^{-6} / \text{ATca} \quad (1)$$

$$\text{CO} = \text{C} \times \text{OISERca} \quad (2)$$

式中: OISERca 表示经口摄入土壤暴露量, kg 土壤 $\cdot \text{kg}^{-1}$ 体重 $\cdot \text{d}^{-1}$; OSIRc 表示儿童每日摄入土壤量, $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$; OSIRa 表示成人每日摄入土壤量, $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$; EDc 表示儿童暴露期, a; EDa 表示成人暴露期, a; EFc 表示儿童暴露频率, $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$; EFa 表示成人暴露频率, $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$; BWc 表示儿童体重, kg; BWa 表示成人重量, kg; ABSo 表示经口摄入吸收效率因子, 无量纲; ATca 表示致癌效应平均时间, d; C 表示单一污染物在表层土壤中含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; CO 表示经口摄入途径下污染物日摄入量, mg 土壤 $\cdot \text{kg}^{-1}$ 体重 $\cdot \text{d}^{-1}$ 。

2.2.2 皮肤接触途径评价方法^[13]

对于单一污染物的致癌效应, 考虑人群在儿童期和成人期暴露的终生危害, 经皮肤吸收途径土壤暴露量采用下式^[13]计算:

$$\text{DCSERca} = \text{SAEc} \times \text{SSARc} \times \text{EFc} \times \text{EDc} \times \text{Ev} \times \text{ABSd} \times$$

$$10^{-6}/(BWc \times ATca) + SAEa \times SSARa \times EFa \times EDa \times Ev \times ABSd \times 10^{-6}/(BWa \times ATca) \quad (3)$$

$$SAEc = 239 \times Hc^{0.417} \times BWc^{0.517} \times SERc \quad (4)$$

$$SAEa = 239 \times Ha^{0.417} \times BWa^{0.517} \times SERa \quad (5)$$

$$CD = C \times DCSERca \quad (6)$$

式中:DCSERca 表示皮肤接触途径的土壤暴露量,kg 土壤·kg⁻¹ 体重·d⁻¹;SAEc 表示儿童暴露皮肤表面积,cm²;SAEa 表示成人暴露皮肤表面积,cm²;SSARc 表示儿童皮肤表面土壤粘附系数,mg·cm⁻²;SSARa 表示成人皮肤表面土壤粘附系数,mg·cm⁻²;ABSd 表示皮肤接触吸收斜率因子,无量纲;Ev 表示每日皮肤接触实践频率,次·d⁻¹;EFc、EDc、BWc、ATca、EFa、EDa、BWa 和 C 的含义见公式(1);Hc 表示儿童平均身高,cm;Ha 表示成人平均身高,cm;SERc 表示儿童暴露皮肤所占表面积比,无量纲;SERa 表示成人暴露皮肤所占表面积比,无量纲;CD 表示皮肤接触土壤途径日吸收污染量,mg 土壤·kg⁻¹ 体重·d⁻¹。

2.2.3 吸入土壤颗粒物途径^[13]

对于致癌污染物,考虑人群在儿童期和成人期暴露的终生危害,吸入土壤颗粒物途径的土壤暴露量考虑终身危害效应,采用公式^[13](7)计算:

$$PISERca = PM_{10} \times DAIRc \times EDc \times PIAF \times (fspi \times EFIC + fspo \times EFOca) / (BWa \times ATca) \times 10^{-6} + PM_{10} \times DAIRa \times EDa \times PIAF \times (fspi \times EFIC + fspo \times EFOa) / (BWa \times ATca) \times 10^{-6} \quad (7)$$

$$Cp = Cs \times PISER \quad (8)$$

式中:PISERca 表示吸入土壤颗粒物的土壤暴露量,kg 土壤·kg⁻¹ 体重·d⁻¹;PM₁₀ 表示空气中可吸入悬浮颗

粒物含量,mg·m⁻³;DAIRa 表示成人每日空气呼吸量,m³·d⁻¹;DAIRc 表示儿童每日空气呼吸量,m³·d⁻¹;PIAF 表示吸入土壤颗粒物在体内滞留比例,无量纲;fspi 表示室内空气中来自土壤的颗粒物所占比例,无量纲,取值 0.8;fspo 表示室外空气中来自土壤的颗粒物所占比例,无量纲,取值 0.5;EFIC 表示儿童室内暴露频率,d·a⁻¹;EFICa 表示成人室内暴露频率,d·a⁻¹;EFOc 表示儿童室外暴露频率;EFOa 表示成人室外暴露频率;EDc、BWc、EDa、BWa、ATca 和 C 的含义见公式(1);Cp 表示吸入土壤颗粒物途径日吸收污染量,mg 土壤·kg⁻¹ 体重·d⁻¹。

所有健康风险评估所涉及的暴露参数参照 HJ25.3—2014《污染场地风险评估技术导则》^[13]。

2.2.4 暴露风险评估结果

所采土样参照《土地利用现状调查技术规程》分为 6 类:树林、其他水田、水稻田、菜地、果园、农业废弃地。分别计算皮肤接触途径、经口摄入途径、随土壤颗粒物吸入途径下 BDE47、BDE99、BDE153、BDE209 摄入人体的含量,结果见表 3。

通过计算可知,三种途径下,皮肤接触途径>经口摄入>随土壤颗粒物吸入,皮肤接触途径是最主要的致癌风险贡献。参照美国环保局标准^[26-29],BDE47、99、153、209 可引致神经行为效应的基准剂量分别为 0.000 1、0.000 1、0.000 2、0.000 7 mg·kg⁻¹·d⁻¹,按照计算得出三种途径吸入人体的 4 个污染物的最大值均低于美国标准参考值。虽然低于 EPA 的标准,但由于 PBDEs 已经广泛分布于该区域的农业土壤,如因电

表 3 成人通过皮肤接触、经口摄入、随土壤颗粒物吸入途径吸收多溴联苯醚含量(mg·kg⁻¹·d⁻¹)
Table 3 Concentrations of polybrominated diphenyl ethers absorbed by adult through three different pathways: skin absorption, oral intake and soil particle inhalation(mg·kg⁻¹·d⁻¹)

土地利用类型 Land use type		树林 n=4 Forests	其他水田 n=28 Other flooded fields	水稻 n=40 Rice fields	菜地 n=46 Vegetable fields	果园 n=7 Orchard soils	农业废弃地 n=6 Agricultural waste land
经口摄入 Oral intake	BDE47	1.1E-09~2.5E-07	Nd~7.0E-07	Nd~1.7E-08	Nd~1.5E-08	Nd~1.9E-09	Nd~1.8E-08
	BDE99	1.6E-08~1.8E-08	4.6E-11~1.0E-07	Nd~5.6E-08	Nd~1.7E-08	1.8E-10~3.1E-08	Nd~1.9E-08
	BDE153	Nd~2.9E-08	Nd~5.0E-07	Nd~7.8E-08	Nd~6.7E-08	Nd~5.9E-08	Nd~9.7E-08
	BDE209	1.6E-07~5.9E-07	Nd~2.1E-05	Nd~1.5E-05	3.0E-10~2.1E-05	1.7E-07~1.3E-06	Nd~1.2E-06
皮肤吸收 Skin absorption	BDE47	2.1E-09~4.7E-09	Nd~1.3E-06	Nd~3.2E-08	Nd~2.8E-08	Nd~3.6E-09	Nd~3.4E-08
	BDE99	3.0E-08~3.4E-08	8.8E-11~2.0E-07	Nd~1.1E-07	Nd~3.3E-08	3.5E-10~5.8E-08	Nd~3.6E-08
	BDE153	Nd~5.6E-08	Nd~9.6E-07	Nd~1.5E-07	Nd~1.3E-07	Nd~1.3E-07	Nd~1.8E-07
	BDE209	3.1E-07~1.1E-06	Nd~4.0E-05	Nd~2.9E-05	5.7E-10~4.1E-05	3.3E-07~2.6E-06	Nd~2.3E-06
随土壤颗粒物吸入 Inhalation of soil particles	BDE47	4.7E-12~1.1E-09	Nd~3.0E-09	Nd~7.3E-11	Nd~6.5E-11	Nd~8.2E-12	Nd~7.6E-11
	BDE99	6.8E-11~7.6E-06	2.0E-13~4.6E-10	Nd~2.4E-10	Nd~7.5E-11	8.0E-13~1.3E-10	Nd~1.6E-11
	BDE153	Nd~1.3E-10	Nd~2.2E-09	Nd~3.4E-10	Nd~2.9E-10	Nd~2.6E-10	Nd~4.2E-10
	BDE209	7.1E-10~2.6E-09	Nd~9.1E-08	Nd~6.5E-08	1.3E-12~9.2E-08	7.4E-10~5.8E-09	Nd~5.2E-09

子垃圾拆解使得土壤中 PBDEs 的浓度持续升高,则该区域从事农业生产的人员将面临更大的直接接触土壤、经皮肤、经口吸入和直接摄入的暴露风险;且因为是农业土壤,PBDEs 通过农作物、经济作物等进入人体的风险亟待进一步研究。

3 结论

(1)贵屿镇及周边农业土壤 41 个多溴联苯醚含量范围 $30\sim 9400\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中 BDE209 为最高 ($\text{Nd}\sim 9200\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。检出率达 90% 以上的有 18 个多溴联苯醚同系物。PBDEs 已经普遍分布在电子垃圾拆解区农田土壤, 其中铜孟镇、谷饶镇、陈店镇、贵屿镇的 BDE209 和 $\Sigma 40\text{PBDEs}$ 含量较高。

(2)不同土地利用方式中,BDE209 和 $\Sigma 40\text{PBDEs}$ 含量整体呈现相反趋势, $\Sigma 40\text{PBDEs}$ 呈现水稻土>果园土>其他水田土>菜地土>树林土>废弃地土的趋势,BDE209 呈现废弃地土>菜地土>其他水田土>水稻土>果园土>树林土的趋势。

(3)贵屿镇及周边农业土壤各土地类型的 BDE47、BDE99、BDE153、BDE209 通过土壤暴露途径摄入人体的剂量均低于美国环保署参考剂量,皮肤接触为最主要的贡献,其次为经口摄入、土壤颗粒物吸入。

参考文献:

- [1] Wit C A D, Herzke D, Vorkamp K. Brominated flame retardants in the arctic environment trends and new candidates[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408: 2885-2918.
- [2] Qiu X H, Zhu T, Hu J X. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other flame retardants in the atmosphere and water from Taihu Lake, East China[J]. *Chemosphere*, 2010, 80: 1207-1212.
- [3] 罗孝俊, 麦碧娴, 陈社军. PBDEs 研究的最新进展[J]. *化学进展*, 2009, 29(3): 359-368.
LUO Xiao-jun, MAI Bi-xian, CHEN She-jun. Advances on study of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 29(3): 359-368.
- [4] Yu L Q, Deng J, Shi X J, et al. Exposure to DE-71 alters thyroid hormone levels and gene transcription in the hypothalamic pituitary thyroid axis of zebrafish larvae[J]. *Aquatic Toxicology*, 2010, 97(3): 226-233.
- [5] Chen Q, Yu L Q, Yang L H, et al. Bioconcentration and metabolism of decabromodiphenyl ether (BDE-209) result in thyroid endocrine disruption in zebrafish larvae[J]. *Aquatic Toxicology*, 2012, 110: 141-148.
- [6] Chen L G, Yu K, Huang C J, et al. Prenatal transfer of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) results in developmental neurotoxicity in zebrafish larvae[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(17): 9727-9734.
- [7] Yu L Q, James C W L, Guo Y Y, et al. Parental transfer of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and thyroid endocrine disruption in zebrafish [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(24): 10652-10659.
- [8] Chen X J, Huang C J, WANG X C, et al. BDE-47 disrupts axonal growth and motor behavior in developing zebrafish [J]. *Aquatic Toxicology*, 2012, 120: 35-44.
- [9] Jiang C Y, Zhang S, Liu H L, et al. The role of the IREI pathway in PBDE47 induced toxicity in human neuroblastoma SH-SY5Y cells in vitro[J]. *Toxicology Letters*, 2012, 211: 325-333.
- [10] Wang D L, Cai Z W, Jiang G B, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility[J]. *Chemosphere*, 2005, 60: 810-816.
- [11] Leung A, Cai Z W, Wong M H. Environmental contamination from electronic waste recycling at Guiyu, Southeast China[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2006, 8: 21-33.
- [12] 刘庆龙, 焦杏春, 王晓春, 等. 贵屿电子废弃物拆解地及周边地区表层土壤中多溴联苯醚的分布趋势[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6): 1006-1014.
LIU Qing-long, JIAO Xing-chun, WANG Xiao-chun, et al. Spatial distribution of PBDEs in topsoils from electronic waste dismantling sites and the surrounding areas in Guiyu, Guangdong Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6): 1006-1014.
- [13] HJ25. 3—2014 污染场地风险评估技术导则[S].
HJ25. 3—2014 Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites[S].
- [14] 奚旦立, 孙欲生. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
XI Dan-li, SUN Yu-sheng. Environmental monitoring[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010.
- [15] 张 茨, 吴江平, 罗孝俊, 等. 多溴联苯醚在典型电子垃圾污染区域水生食物链上的生物富集特征[J]. *生态毒理学报*, 2009, 3(4): 338-344.
ZHANG Ying, WU Jiang-ping, LUO Xiao-jun, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in a contaminated freshwater food web from an e-waste recycling site, South China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009, 3(4): 338-344.
- [16] 王芳芳, 尹 华, 龙 焰, 等. 鼠李糖脂对苏云金芽孢杆菌 J-1 降解/吸附水体中 BDE-209/Pb 的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(1): 417-423.
WANG Fang-fang, YIN Hua, LONG Yan, et al. Effect and mechanism of rhamnolipid on *Bacillus thuringiensis* J-1 degrading/adsorbing BDE-209/Pb in water body[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, 44(1): 417-423.
- [17] United States Environment Protection Agency (USEPA) (2007) Method 1614 Brominated Diphenyl Ethers in Water Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS. EPA, U. S. Environmental Protection Agency Office of Water Office of Science and Technology Engineering and Analysis Division (4303T) 1200 Pennsylvania Avenue, NW Washington, DC 20460. EPA/821/R/07/005, August.
- [18] United States Environment Protection Agency (USEPA) (2010) Method 1668A Interlaboratory Validation Study Report. EPA, U. S. Environmental Protection Agency Office of Water Office of Science and Technology Engineering and Analysis Division (4303T) 1200 Pennsylvania

- Avenue, NW Washington, DC 20460. EPA/820/R/10/004, August.
- [19] 张利田, 卜庆杰, 杨桂华, 等. 环境科学领域学术论文中常用数理统计方法的正确使用问题[J]. 环境科学学报, 2007, 27(1): 171–173.
- ZHANG Li-tian, BU Qing-jie, YANG Gui-hua, et al. The correct use of common mathematical statistical method for academic papers in the field of Environmental Science[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(1): 171–173.
- [20] Gao S T, Hong J W, Yu Z Q, et al. Polybrominated diphenyl ethers in surface soils from e-waste recycling areas and industrial areas in South China: Concentration levels, congener profile, and inventory[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2011, 30(12): 2688–2696.
- [21] Leung A O, Luksemburg W J, Wong A S, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in Southeast China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(8): 2730–2737.
- [22] 郭 杨, 王世和. 多溴联苯醚的微生物降解研究[J]. 中国沼气, 2008, 26: 3–6.
- GUO Yang, WANG Shi-he. Biodegradation of polybrominated diphenyl ether[J]. *China Biogas*, 2008, 26: 3–6.
- [23] Wang S, Zhang S Z, Huang H, et al. Characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hydroxylated and methoxylated PBDEs in soils and plants from an e-waste area, China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 405–413.
- [24] Huang H L, Zhang S Z, Peter C, et al. Behavior of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in the soil-plant system: Uptake, translocation, and metabolism in plants and dissipation in soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 663–667.
- [25] 黄 凯. 上海地区环境中多溴联苯醚分布规律及其来源研究[D]. 华东理工大学, 2013.
- HUANG Kai. Study on distribution and sources identification of polybrominated diphenyl ethers in Shanghai[D]. East China University of Science and Technology, 2013.
- [26] In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) (2008) Toxicological Review of Decabromodiphenyl Ether (BDE-47). EPA/635/R-07/005F (<http://www.epa.gov/iris>)
- [27] In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) (2008) Toxicological Review of Decabromodiphenyl Ether (BDE-99). EPA/635/R-07/006F (<http://www.epa.gov/iris>)
- [28] In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) (2008) Toxicological Review of Decabromodiphenyl Ether (BDE-153). EPA/635/R-07/007F (<http://www.epa.gov/iris>)
- [29] In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) (2008) Toxicological Review of Decabromodiphenyl Ether (BDE-209). EPA/635/R-07/008F (<http://www.epa.gov/iris>)