及业环境计学学报 JOURNAL OF AGRO-ENVIRONMENT SCIENCE

中文核心期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址: http://www.aes.org.cn

排放管控前后电子垃圾回收区农业土壤中PBDEs时空分布变化动态

陈铭聪, 杨东升, 亦如瀚

引用本文:

陈铭聪, 杨东升, 亦如瀚. 排放管控前后电子垃圾回收区农业土壤中PBDEs时空分布变化动态[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(8): 1718-1728.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0255

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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, 亦如瀚, 吴俣, 陆允峰, 方创立

农业环境科学学报. 2015, 34(5): 882-890 https://doi.org/10.11654/jaes.2015.05.010

多溴联苯醚在电子拆解区及周边土壤和灰尘中的分布规律和源分析

张龙,王俊霞,徐峰,张刚,王雅珏,张卫,林匡飞

农业环境科学学报. 2015(9): 1730-1736 https://doi.org/10.11654/jaes.2015.09.015

再力花对河涌底泥中多溴联苯醚的去除

杨雷峰, 尹华, 叶锦韶, 彭辉, 谢丹平, 刘绍伟

农业环境科学学报. 2015, 34(1): 130-136 https://doi.org/10.11654/jaes.2015.01.019

BDE-209在罗非鱼体内的代谢及其在烹饪过程中的变化

李志丰,鲍恋君,王珍,张莹,曾永平

农业环境科学学报. 2017, 36(6): 1062-1069 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0141

磁性活性炭原位修复养殖底泥中多溴联苯醚(PBDEs)的研究

张丽, 宣李, 黎晓宁, 于纹鉴, 李娟英, 王茜, 尹杰

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1818-1827 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1172



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

农业环境科学学报 Journal of Agro-Environment Science

陈铭聪,杨东升,亦如瀚.排放管控前后电子垃圾回收区农业土壤中PBDEs时空分布变化动态[J].农业环境科学学报,2021,40(8):1718-1728.

CHEN M C, YANG D S, YI R H. Temporal and spatial distribution dynamics of PBDEs in agricultural soil of e-waste recycling area before and after emission control[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(8): 1718–1728.



开放科学OSII

排放管控前后电子垃圾回收区农业土壤中 PBDEs 时空分布变化动态

陈铭聪1,杨东升1,亦如瀚1,2,3*

(1.暨南大学环境学院,广州 510632; 2.暨南大学广州环境暴露与健康重点实验室,广州 510632; 3.暨南大学广东省环境污染与健康重点实验室,广州 510632)

摘 要:为探明排放强度得到控制后,多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)在典型电子垃圾回收区农业土壤中的时空分布变化特征及其迁移转化情况,根据 2010 年本课题组布置的采样点进行二次布点,于 2017 年 8 月在贵屿及周边区域采集了74份土壤样品,共测得 55 种 PBDEs 浓度数据。利用主成分分析、Pearson 相关分析解析了 55 种 PBDEs 的潜在来源;通过与 2010 年所测数据对比,利用地理信息系统(GIS)研究区域土壤中 PBDEs 的时空分布变化特征;以 BDE 209 为例,建立环境多介质逸度模型模拟其在介质间迁移转化的动态。结果表明:一到十溴联苯醚的几何平均浓度范围为 0.08~42.27 ng·g⁻¹,相比于 2010 年的 0.03~230.00 ng·g⁻¹,最大值明显降低;源解析结果显示,贵屿农业土壤可能仍受商用五、十溴联苯醚工业品影响,且该地区的 PBDEs 的降解过程可能为一个逐步、连续的脱溴反应;PBDEs 时空分布特征显示,从 2010 年到 2017 年间,一溴联苯醚在研究区域土壤内浓度呈增加趋势,污染均匀扩散到全研究区,其他溴代的 PBDEs 浓度多以贵屿镇为中心显示岛状分布向周围扩散并呈下降趋势;多介质逸度模型模拟结果表明 BDE 209 在研究区域中主要汇集于土壤和沉积物中,且其消失途径以土壤降解为主;通过一溴联苯醚储量估算,其在贵屿地区一年间(2020 年)的新增储量保守估算仍有 0.42 t。本研究表明,排放强度得到控制后,土壤中 PBDEs 的最主要组分 BDE 209 及其他高溴代 PBDEs 会逐级脱溴降解为低溴代 PBDEs,最终转化为一溴联苯醚(BDE1、BDE2、BDE3),已有研究证实其具有生物毒性,目前对人类的毒理学研究尚为空白,应该引起足够的关注。

关键词:多溴联苯醚;电子回收区;时空分布;逸度模型;一溴联苯醚

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)08-1718-11 doi:10.11654/jaes.2021-0255

Temporal and spatial distribution dynamics of PBDEs in agricultural soil of e-waste recycling area before and after emission control

CHEN Mingcong¹, YANG Dongsheng¹, YI Ruhan^{1,2,3*}

(1.School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2.Guangzhou Key Laboratory of Environmental Exposure and Health, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3.Guangdong Key Laboratory of Environmental Pollution and Health, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: To investigate temporal and spatial distribution characteristics, the migration and transformation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in agricultural soils of typical e-waste dismantling areas after emission intensity was controlled. A total of 74 soil samples were collected in Guiyu and its surrounding areas in August 2017 based on the sampling sites arranged by the same research group in 2010. A total of 55 PBDE concentrations in the soil samples were determined, and Pearson correlation analysis and principal component

收稿日期:2021-03-04 录用日期:2021-04-26

作者简介:陈铭聪(1993—),男,广东东莞人,硕士研究生,从事有机污染物在环境多介质间迁移转化动态过程的模拟研究。E-mail:cmc_jnu@163.com

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

基金项目:国家自然科学基金项目(21637001)

analysis were used to identify potential sources of the 55 PBDEs. The spatial and temporal distribution characteristics of PBDEs in the soil of the research area were studied using a geographic information system (GIS) and compared with the 2010 data sets. In addition, an environmental multi-media fugacity model was used to simulate the migration and transformation dynamics of PBDEs among media, using decabrominated diphenyl ether (Deca-BDE, BDE209) as an example. Results showed that the geometric mean concentrations of Mono to Deca-BDE ranged from 0.08 to 42.27 ng · g⁻¹, compared to the 2010 values (0.03 to 230 ng · g⁻¹), where the maximum value decreased significantly. Source apportionment resulted in the cultivated soil in Guiyu being affected by commercial pentabrominated diphenyl ether and decabrominated diphenyl ether. The degradation process of PBDEs in this area might be a gradual and continuous debromination reaction. The spatial and temporal distribution characteristics of monobrominated diphenyl ether (mono-BDE) showed that the concentration in the soil within the study area increased from 2010 to 2017, and the pollution spread evenly throughout the study area. On the other hand, the concentration of the other PBDEs was mainly found in Guiyu Town, showing an island distribution that diffused to the surrounding area and exhibited a downward trend. The simulation results of the multi-media fugacity model showed that BDE209 mostly accumulated in soil and sediment; its disappearance pathway was mostly soil degradation. According to the estimation of Mono-BDE reserves, the newly increased reserves in Guiyu area in one year (2020) reached 0.42 t. The study results show that after the emission intensity was controlled, BDE209 and other highly brominated PBDEs in the soil debrominated and degraded into low-brominated PBDEs step by step, and finally converted to mono-BDE (BDE1, BDE2, and BDE3). Previous studies have confirmed that mono-BDE is biologically toxic. However, toxicological research on Mono-BDE in humans is still lacking, and more attention should be paid to it.

Keywords: PBDEs; e-waste recycling area; spatial and temporal distribution; multi-media fugacity model; mono-BDE

多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一种阻燃化合物^[1],因其与被添加的材料间无化学键结合,极易逃逸到环境中。其具有神经发育毒性、甲状腺毒性、生殖毒性以及潜在致癌性,并随着食物链以及各种暴露途径影响人体健康,且低溴代联苯醚及其衍生物的生物毒性更为明显^[2-5]。目前,《斯德哥尔摩公约》已将商用五溴、八溴和十溴联苯醚列入禁用和限用清单中^[6],但过往大量添加在各种材料中的PBDEs仍可通过废弃回收对环境产生二次、三次污染,早期排放的PBDEs仍可能残留在各环境介质中,长期对生态环境和人体健康造成危害。

当今电子产品海量生产、快速更新,导致全球每年产生数千万吨的电子垃圾,这些电子垃圾的70%以上被运往我国回收利用^[7]。广东省汕头市贵屿镇作为我国最大的电子垃圾处理场之一,众多分散式家庭作坊以落后的方法回收电子垃圾,导致了严重的环境污染,导致大量 PBDEs 被释放到环境中^[8-10]。汕头市生态环境局于2013年开始对非法回收电子垃圾的小作坊进行整治和取缔^[11],至2015年底将整改过关的拆解户统一迁入贵屿循环经济产业园,并对环境进行了更严格的管控。在过去数十年,国内外研究人员已经对贵屿电子垃圾回收区 PBDEs 展开了很多研究。GAO等^[12]于2006—2008年在贵屿电子垃圾回收区土壤中共检出18种非十溴的 PBDEs 及 BDE209,浓度范围分别为22.1~1 853.0、105~5 224 ng·g⁻¹,远高于其周边区域浓度(Σ₁₈PBDEs:0.13~58.80 ng·g⁻¹,BDE209:

0.73~245.00 ng·g⁻¹),研究还发现电子垃圾回收区高浓度的 PBDEs 已经对周边地区造成大范围污染;郝迪等^[13]于 2010年研究发现贵屿镇及周边农业土壤 41种 PBDEs 的浓度范围为 30~9 400 ng·g⁻¹,其中检出率达 90%以上的有 18种, PBDEs 已经普遍存在于贵屿区域的农业土壤中。上述研究多集中于贵屿电子非法回收鼎盛期,很少有关于对该区域整改后农业土壤中 PBDEs 污染状况及归趋的报道。

本文聚焦于贵屿电子垃圾回收区整治后其农业土壤中PBDEs的污染状况,并对其潜在来源进行了解析,利用GIS对整治前后土壤中PBDEs的时空分布变化进行分析,通过构建多介质逸度模型对2010—2020年BDE209的归趋动态进行模拟,并估算了PBDEs的最终降解产物在土壤中的储量,以期为废弃电子拆解地的生态健康风险管控及污染土壤修复提供支撑。

1 材料与方法

1.1 样本采集

贵屿镇位于广东省汕头市潮阳区西部(116°21′E,23°19′N)。本研究根据郝迪等^[13]2010年布置的采样点经纬坐标,将其导入Google Earth和ArcMap软件进行二次预布点,于2017年8月在贵屿镇及周边地区(120 km²),按照预布点位置并根据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)共采集74个农业表层土壤(0~20 cm)样品,采样点分布如图1所示。

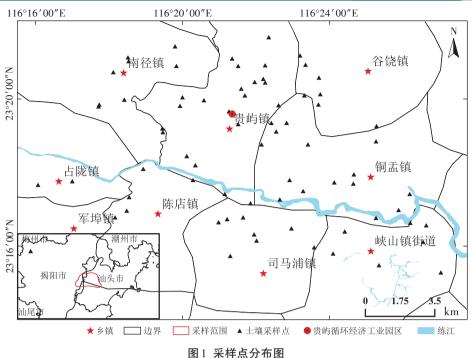


Figure 1 Map of sampling sites

1.2 标准样品

低溴代 PBDEs 混合标准溶液 (AccuStandard)包括一溴3种、二溴6种、三溴8种、四溴6种、五溴7种、六溴5种和七溴3种;高溴代 PBDEs 混合标准溶液 (Wellington laboratories)包括八溴12种、九溴3种和BDE-209。回收率指示标准样品:C¹³-PCB141(Cambridge isotope laboratories)、C¹³-PCB209(Cambridge isotope laboratories)和F-BDE208(AccuStandard)。内标样品:C¹³-PCB208(Cambridge isotope laboratories)和F-BDE201(AccuStandard)。

1.3 样品预处理

参照郝迪等^[13]预处理方法,称取5g经过冷冻干燥、研磨、过200目筛后的土壤样品和1.5g铜粉放入特氟龙离心管中,加入回收率指示物 C¹³-PCB141、C¹³-PCB209和F-BDE208,用10mL正己烷-二氯甲烷(V:V=1:1)混合溶剂超声萃取20min,转移提取液,重复提取两次,经多层硅胶-氧化铝层析柱进行净化(硅胶、氧化铝的制备方法和填柱方式参照曾永平等^[14]),净化后浓缩至0.5mL,转移到衬管,加入内标指示物 C¹³-PCB208和F-BDE201,柔和氮吹至100μL,使用GC-MS进行分析。

1.4 仪器分析

采用气相色谱质谱联用仪 Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra,使用负化学电离(NCI)源和选离子监

测(SIM)模式测量 PBDEs。其中色谱柱 DB-5HT(30 m×0.25 mm×0.1 μm, J&W Scientific)用于测定低溴代 PBDEs,色谱条件为:载气为氦气(体积分数99.999%),柱流量1.5 mL·min⁻¹,进样口温度280 ℃,柱箱初始温度110 ℃,保持2 min,再以15 ℃·min⁻¹升温至310 ℃,保持5 min;质谱条件为:离子源温度230 ℃,接口温度290 ℃,扫描特征离子为79 m/z 和81 m/z。色谱柱 DB-5HT(15 m×0.25 mm×0.1 μm, J&W Scientific)用于测定高溴代 PBDEs;色谱条件为:载气为氦气(体积分数99.999%),柱流量1.6 mL·min⁻¹,柱箱初始温度100 ℃,保持2 min,以25 ℃·min⁻¹升温至255 ℃,然后以1 ℃·min⁻¹升温至265 ℃,再以25 ℃·min⁻¹升温至325 ℃,保持10 min;质谱条件为:离子源温度250 ℃,接口温度280 ℃,扫描特征离子79、81、408.6、486.6 m/z 和488.6 m/z。

1.5 质量保证与质量控制

每批10个样品增加一个实验室空白样、一个空白加标样(BDE209)、一个基质加标样(BDE209)和一个平行样,以确保质量控制。除了检测到低浓度的BDE209外,54种PBDEs均未在实验室空白样中检测到,加标样品中BDE209的回收率为(92.05±5.10)%,平行样的相对标准偏差均小于20%。所有测定样品中回收率指示物 C¹³-PCB141、C¹³-PCB209和 F-BDE208的回收率值分别为(98.61±10.49)%、(99.50±

9.97)%和(97.61±84.13)%。一到七溴的报告检出限 为 0.03~0.06 ng·g⁻¹, 八到十溴的报告检出限为 0.04~ 0.10 ng·g⁻¹,浓度低于报告检出限的均作未检测(ND) 处理。本文所报告的PBDEs浓度均经过空白校正, 但未进行回收率校正。

1.6 数据处理

数据分析使用 SPSS 19.0。样本数据用单样本 K-S检验判断是否服从正态分布或者对数正态分布(显 著性水平取0.05),对服从数据进行描述性统计,包括 最大值、最小值、平均值、标准差和检出率。通过主成 分分析、Pearson 相关分析对55种PBDEs的潜在来源 进行分析。利用AreGIS 10.5 软件地统计模块对采样 点的空间结构变量做半变异函数分析,并对采样点周 边区域进行线性无偏、最优估计,生成贵屿及其周边 农业土壤中PBDEs的浓度空间分布图。应用课题组 构建成熟的广东省多介质环境逸度模型系统[15-17],模 拟PBDEs在研究区域介质间迁移转化的动态。模型 输入参数主要包括 PBDEs 的理化性质[8]、PBDEs 的排 放速率[9,18]、环境参数[19-20]以及环境介质中的迁移转化 系数[21]等。通过拟合分析[22]、敏感性分析[22]和不确定 性分析[23]对模型的准确性和可靠性进行验证。本研 究中计算程序均通过 Matlab 2015b编写及运行。

2 结果与讨论

2.1 PBDEs各组分的浓度水平

74个土壤样品中PBDEs数据经对数转化(Log) 后均服从正态分布(P<0.05),因此本研究所有PBDEs 的平均值均以几何平均值表示[24]。贵屿周边农业土 壤中PBDEs的统计分析如表1所示,在土壤中55种 PBDEs均有检出,其中19种PBDEs的检出率达80%, 低于郝迪等四报告的检出率(30种达80%)。说明经 过整治后,贵屿周边农业土壤中广泛分布的PBDEs 单体数明显减少,但仍有13种PBDEs(BDE1、BDE2、 BDE3, BDE12, BDE35, BDE71, BDE75, BDE47, BDE119、BDE197、BDE207、BDE208、BDE209)在土壤 中广泛存在(检出率≥90%)。

从污染特征来看,一到十溴联苯醚的平均浓度为 0.08~28.78 ng·g⁻¹, 高浓度明显低于2010年的0.03~ 230.00 ng·g-1。其中二到七溴和十溴联苯醚的浓度比 2010年均呈现不同程度的下降,生物毒性较高的 BDE47、BDE99 和 BDE183 浓度从 2010 年的最大值 30.00、45.00 ng·g⁻¹和16.00 ng·g⁻¹分别降低至2017年的 4.71、7.37 ng·g⁻¹和 2.64 ng·g⁻¹;使用量大的 BDE209浓 度最高值为1811.07 ng·g⁻¹,远低于2010年的9200.00 ng·g⁻¹。但一溴联苯醚的浓度范围 0.29~23.00 ng·g⁻¹, 明显高于2010年的浓度0.14~7.12 ng·g⁻¹。八、九溴 联苯醚在本研究中的浓度分别为0.04~23.13 ng·g-1和 0.11~73.10 ng·g⁻¹, 虽未能与2010年比较(未测定),但 也远低于 LEUNG 等[25] 测得的浓度 (BDE197: 0.051~ 50.700 ng·g⁻¹, BDE207: 0.102~132.000 ng·g⁻¹)。 可推 测排放强度受到控制后,该区域土壤中PBDEs整体 浓度呈下降趋势,其中二到十溴联苯醚浓度变化与之 相同,呈下降趋势;唯有一溴联苯醚浓度变化与之相 反,呈上升趋势。

从不同溴代的PBDEs占比来看,十溴联苯醚仍 为贵屿周边农业土壤中PBDEs的主要组分,其在 2017年占总和的比例(83.73%)低于2010年 (92.41%), 而一至七溴联苯醚在2017年的占比(一溴 1.74%、二溴 1.17%、三溴 5.03%、四溴 2.72%、五溴 1.94%、六溴 2.23%、七溴 1.44%) 均不同程度地高于 2010年(一溴 0.14%、二溴 0.63%、三溴 2.01%、四溴 1.69%、五溴 0.93%、六溴 1.71%、七溴 0.48%)。 低溴 代PBDEs占比增加,十溴联苯醚占比降低,而前述二 到七溴及十溴联苯醚浓度相对于2010年均呈现不同 程度的下降,可知在整体上PBDEs浓度降低时,十溴 联苯醚浓度减少的程度远大干低溴代PBDEs。整治 管理后,PBDEs的持续排放量减少,土壤中的PBDEs 可被生物或物理方式降解成低溴代PBDEs[26-27],使得 其整体浓度降低。但由于自然土壤中少有具备完全 脱溴需要的条件[28-30],一溴联苯醚可能为PBDEs降解 的最终产物[31-34],使得一溴联苯醚在土壤中的浓度升 高。研究表明,虽然贵屿镇非法回收电子垃圾行为得 到整治,但历史遗留进入环境的大量高溴代PBDEs 仍会通过降解作用持续对土壤产生较高风险的二次 污染。

2.2 PBDEs来源解析

主成分分析结果如图2所示,第一主成分为一、 二、三、四、五及七溴联苯醚;第二主成分为六、八、九、 十溴联苯醚,二者累计负荷占到87.2%,说明贵屿农 业土壤中PBDEs主要受这两个因素影响。早期贵屿 拆解来源主要是"洋垃圾",以低溴代PBDEs为主的 第一主成分可能为商用五溴联苯醚工业品的影响[35], 以高溴代PBDEs为主的第二主成分可能为商用十溴 联苯醚工业品的影响。Pearson 相关分析结果显示一 溴与二、三、四、五、六、七溴联苯醚显著正相关(P< 0.01),其与二溴联苯醚相关性最强(r=0.932)。十溴

表1 贵屿农业土壤PBDEs统计分析(ng·g⁻¹)

Table 1 Statistical analysis of agricultural soil PBDEs in Guiyu(ng·g⁻¹)

PBDEs	同系物 Congener	最大值 Maximum	最小值 Minimum	几何平均值 Geometric mean	标准差 Standard deviation	报告检出限 Detection limits	检出率 Detection rate/
一溴 二溴	BDE1	3.10	0.03	0.22	0.55	0.03	100
	BDE2	4.02	0.10	0.45	0.85	0.03	100
	BDE3	15.87	0.10	0.81	3.20	0.03	100
	BDE3 BDE10		ND			0.03	34
	BDE7	1.29		0.13	0.37	0.03	34 44
		2.35	ND	0.11	0.52		
	BDE11	3.01	ND	0.11	0.80	0.03	42
	BDE8	4.08	ND	0.15	0.91	0.03	64
	BDE13	1.31	ND	0.08	0.27	0.03	42
	BDE12	6.30	ND	0.22	1.21	0.03	90
	BDE15	3.50	ND	0.19	0.86	0.03	84
三溴	BDE30	2.49	ND	0.14	0.49	0.03	80
	BDE32&17	2.61	ND	0.15	0.57	0.03	70
	BDE25	1.32	ND	0.15	0.30	0.03	78
	BDE28	1.64	ND	0.11	0.38	0.03	74
	BDE33	1.85	ND	0.13	0.40	0.03	66
	BDE35	74.09	0.21	3.07	12.46	0.03	100
	BDE37	3.39	ND	0.52	0.87	0.03	88
四溴	BDE75	7.56	ND	0.56	1.45	0.03	98
	BDE49	6.00	ND	0.18	1.06	0.03	78
	BDE71	5.26	0.07	0.89	1.08	0.03	100
	BDE47	4.71	ND	0.40	1.13	0.03	96
	BDE66	1.54	ND	0.11	0.34	0.03	68
	BDE77	1.06	ND	0.17	0.28	0.03	78
五溴	BDE100	6.86	ND	0.21	1.27	0.044	74
	BDE119	5.58	ND	0.39	1.06	0.044	90
	BDE99	7.37	ND	0.78	1.81	0.044	80
	BDE118	2.60	ND	0.27	0.60	0.044	64
六溴	BDE116&85	2.49	ND	0.27	0.63	0.06	62
	BDE126&115	0.24	ND	0.16	0.10	0.06	4
	BDE154	4.16	ND	0.37	0.89	0.06	68
	BDE153	4.18	ND	0.34	0.80	0.06	52
	BDE138	9.37	ND	0.54	2.69	0.06	24
	BDE166	3.58	ND	0.21	0.96	0.06	38
七溴	BDE181	4.35	ND	0.44	1.02	0.04	66
						0.04	
	BDE190	6.36	ND ND	0.61	1.39		82
	BDE183	2.64	ND	0.17	0.65	0.04	30
八溴	BDE202	1.95	ND	0.21	0.49	0.04	29
	BDE201	2.73	ND	0.30	0.64	0.04	41
	BDE204	0.72	ND	0.15	0.25	0.04	10
	BDE197	9.64	ND	0.31	1.78	0.04	90
	BDE198&193&199&200	3.85	ND	0.17	0.72	0.04	54
	BDE196	10.42	ND	0.25	1.61	0.04	76
	BDE205	4.73	ND	0.23	0.93	0.04	59
	BDE194	2.84	ND	0.24	0.74	0.04	37
	BDE195	1.11	ND	0.15	0.29	0.04	53
九溴	BDE208	6.89	ND	0.80	1.69	0.1	92
	BDE207	41.33	ND	1.00	6.31	0.1	95
	BDE206	31.63	ND	0.86	6.60	0.1	86
十溴	BDE209	1 811.07	1.17	28.78	361.09	0.1	100

注:ND表示未检出。

Note: ND means undetected.



联苯醚与八溴联苯醚(r=0.868,P<0.01)、九溴联苯醚 (r=0.847, P<0.01) 呈显著正相关, 八溴联苯醚与九溴 联苯醚的相关性最强(r=0.990, P<0.01),推测八、九、 十溴联苯醚可能都来源于十溴联苯醚的脱溴降解, KAJIWARAN等[36]研究也显示BDE209在太阳光照射 下的主要产物为八、九溴联苯醚。十溴联苯醚与低溴

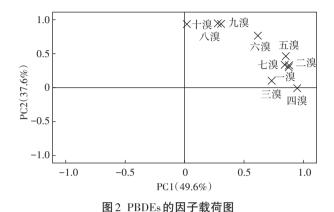


Figure 2 Factor loading plot of PBDEs

代PBDEs的相关性较弱,但八、九溴联苯醚与六溴联 苯醚相关性较强(r=0.893, P<0.01; r=0.914, P<0.01), 而六溴联苯醚与其他低溴代PBDEs的相关性较强, 间接验证了PBDEs 的降解是逐步、连续的脱溴反 成^[37]。

2.3 PBDEs 时空分布特征

利用 ArcGIS 10.5 中的地统计学模块,根据克里 金插值法对2017年研究区域农业土壤中一到十溴联 苯醚浓度进行空间插值,结果见图3,并在此基础上 对 2017 年和 2010 年土壤中 PBDEs 浓度的空间变化 进行比较,用 X_{2017} - X_{2010} 的差进行插值(式中X代表 PBDEs 空间分布格栅图层[38]),结果见图4,表征了PB-DEs在该区域中的空间演变趋势,负值表示从2010年 到2017年PBDEs浓度降低,反之正值表示浓度增加。

虽然PBDEs空间分布受地形地貌、土壤类型、整 改前拆解作坊的分布、排放强度以及土壤农作物种类 等复杂因素影响,不同溴代数的PBDEs由高浓度向 低浓度扩散的分布形状及浓度梯度不尽相同。二到

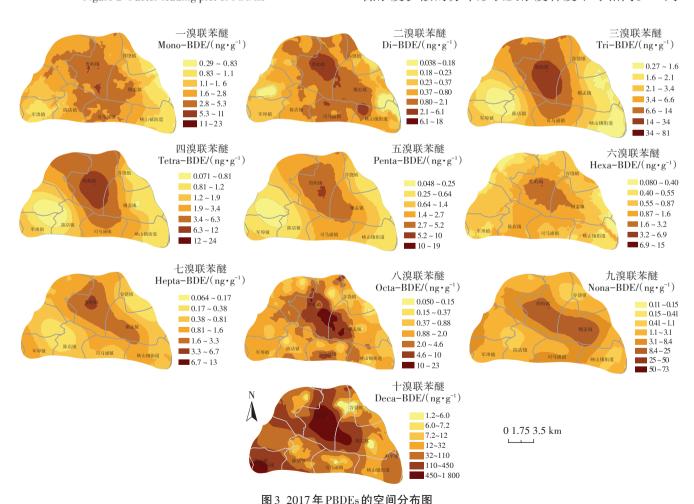


Figure 3 Spatial distribution of PBDEs in 2017

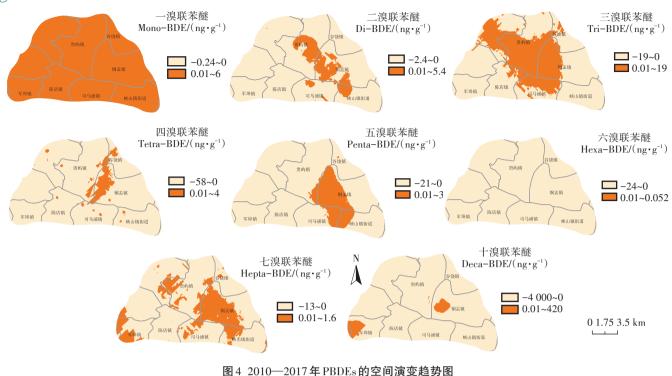


Figure 4 Spatial evolution trend of PBDEs from 2010 to 2017

十溴联苯醚均呈现出以贵屿镇为中心的从高浓度向四周扩散的岛状分布(图3),且从2010年到2017年,二到十溴联苯醚的浓度在整个研究区内整体呈明显减少趋势(浓度变化值为负值),仅在局部有微弱增长(浓度变化值为正值)(图4);除十溴联苯醚在局部最大增长值为420 ng·g⁻¹外,其余增长幅度小(10 ng·g⁻¹以下);一溴联苯醚则浓度差异较小,分布较均匀,且在整个研究区域中呈增加的趋势(增量最大值为6 ng·g⁻¹),同时,三种一溴联苯醚单体检出率均为100%(表1),可推测一溴联苯醚可能为PBDEs降解的最终产物。此外,由于低溴代PBDEs具有比高溴代PBDEs更高的挥发性,且随着溴代个数的减少而增加,因此一溴联苯醚更易通过大气迁移、沉降作用富集到土壤中,使其在研究区域分布广泛、浓度均匀。

2.4 PBDEs 归趋模拟

以研究区域土壤 PBDEs 主要组分 BDE209 为研究对象,应用多介质逸度模型,结合研究区域的环境特点和 BDE209 的排放特征^[9],对其在环境中的浓度分布及归趋动态进行模拟。

为验证模型的准确性,本文将模拟浓度与2010—2020年研究区域各环境介质中BDE209的监测数据^[7,10,12-13,39-42]和本研究的实测浓度取平均对数值后进行拟合比较(图5)。因其他年份BDE209实测值在

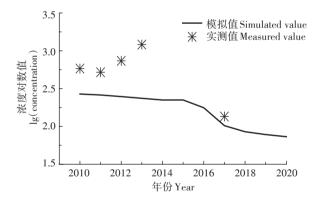


图 5 2010—2020年土壤中 BDE209模拟值与实测值的对比 Figure 5 Comparison of simulated and measured values of BDE209 in soils from 2010 to 2020

文献中多以算数平均值表征,因此本研究2010年和2017年的实测值也均以算数平均值进行拟合比较。由图5可见,BDE209在土壤中模拟值和实测值存在一定偏差,但这是年平均值(模拟)和一次采样(同课题组及文献报道的实测值)的差距,且仍基本保持在一个数量级内,同时BDE209在该区域大气、水体、植物、沉积物中的模拟值与实测值也在一个数量级范围内,证明模型结果是准确的[43]。此外,对模型进行的敏感性分析结果显示,对输入参数进行±10%的改变,模型输出结果改变但趋势不变,明确了敏感因素;不

确定性分析结果显示,对模型整体输入参数进行10000 次蒙特卡罗计算,结果显示BDE209在不同介质中的 模拟结果均符合正态分布,模型的不确定性是可接受 的,证明模型结果具有可靠性[23]。

模拟结果显示,BDE209在环境各介质中的浓度 差异较大,低浓度主要存在于大气、水体和植物中,高 浓度则主要存在于土壤和沉积物中:整体上,2010年 至2020年,BDE209浓度呈现不同幅度的持续下降: 沉积物中从232.3 ng·g-1下降至101.8 ng·g-1;土壤中 从268.3 ng·g⁻¹下降至73.1 ng·g⁻¹。BDE209在土壤和 沉积物中所占质量比例分别高达33.6%~56.3%和 40.4%~51.5%, 表明土壤和沉积物是BDE209在环境 中主要的汇[44]。

由图6可知,2010年经大气、土壤、水体介质进入 研究区域中的BDE209 总量为 2.5×10⁴ mol, 整治后, 2020年降至 5.0×10³ mol,下降幅度达 80.0%。 BDE209在介质间的迁移方式以大气→土壤、土壤→ 水体、水体→沉积物为主,其中大气→土壤占各介质 进入土壤总通量的69%,说明BDE209在该区域内更 容易通过大气的干湿沉降进入土壤中。土壤降解是 BDE209 在环境中最主要的消失途径,其降解量在 2010年和2020年分别为2×10⁴ mol 和4×10³ mol,远高 干其他涂径(图6),大量的降解产物可能对环境产生

二次污染。

2.5 一溴联苯醚储量估算

贵屿及周边地区以农业生态系统为主,研究区域 土壤常年种植农作物。相关研究表明,植物的根际土 壤中活跃的微生物可能加剧 BDE209 在土壤中的降 解[45],且高溴代联苯醚会通过脱溴作用生成低溴代联 苯醚,因此作为BDE209最终降解产物的一溴联苯醚 将可能成为该地区土壤中一个巨大的潜在污染源。

本研究通过以下公式估算研究区域植物-土壤体 系下表层土壤中一溴联苯醚的储量:

$$O = I \times R \times T \tag{1}$$

式中:0为研究区域土壤中一溴联苯醚的储量,t:1为 研究区域土壤中BDE209的储量,t;R为BDE209脱溴 降解为一溴联苯醚的转化率; 7 为年降解周期。

根据ZOU等[46]提出的公式,估算研究区域土壤中 BDE209的储量:

$$I = K \times C \times A \times d \times o \tag{2}$$

式中: K 为单位转换系数; C 为研究区域中土壤中 BDE209 的平均浓度, $ng \cdot g^{-1}$; A为研究区域的面积, km^2 ; d 为采样深度, cm; ρ 为干燥土壤的平均密度, g. cm-3。通过公式(2)计算得到2020年研究区域土壤中 BDE209储量为2.6 t。

LI等[47] 洗用苋菜对受 BDE 209 污染的土壤进行盆

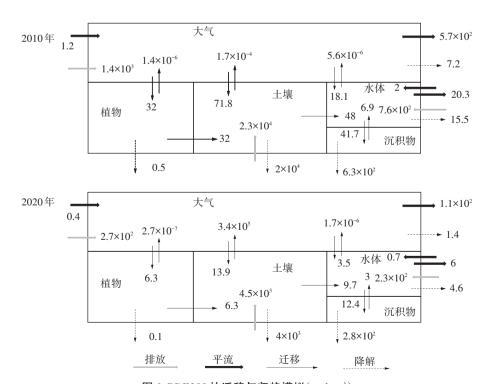


图 6 BDE 209 的迁移与归趋模拟(mol·a⁻¹)

Figure 6 Migration and transformation simulation of BDE209(mol \cdot a⁻¹)

栽试验,65 d后土壤中BDE209 去除率为(25.92±3.82)%,一溴联苯醚转化率达4%。潮汕地区以种植叶菜类和白菜类为主,每年可种植3~4造[48],空心菜种植周期为40 d。因此,本研究取植物-土壤体系中BDE209脱溴降解为一溴联苯醚的转化率为4%,年降解周期为4,通过公式(1)计算得到一溴联苯醚2020年在研究区域土壤中的储量为0.42 t。

目前一溴联苯醚对人体的毒理研究尚为空白,但HELLEDAY等[49]、WEI等[50]、YOU等[51]的研究报道BDE1具生物毒性(动物淋巴细胞毒性、遗传毒性、生殖毒性和致细胞代谢紊乱效应)。贵屿地区处于亚热带,高温高湿、日照强烈等气候条件都会导致土壤-植物系统中PBDEs的降解率、转化率高于盆栽试验,介质间的迁移通量更大;再者本研究忽略了BDE209逐级脱溴降解生成一溴联苯醚的部分,属过小评价,但仅在2020年内仍有0.42 t的一溴联苯醚产生。可见,贵屿及周边农业土壤中在较长时期内仍会大范围持续均匀地产生一溴联苯醚和其他低溴代PBDEs,并可能随大气平流扩散至更远的地区,或者与甲氧基、羟基等官能团结合变成生物毒性更强的衍生物[2-5,29,49-51],因此需要关注低溴代PBDEs的归趋和毒理学研究。

3 结论

- (1)通过对比整治前后贵屿地区农业土壤中PBDEs浓度可知,排放强度受到控制后,该区域土壤中PBDEs整体浓度呈下降趋势。同时PBDEs时空分布特征显示,从2010年到2017年,二到十溴联苯醚浓度呈现出以贵屿镇为中心的从高浓度向四周扩散的岛状分布,但一溴联苯醚在研究区域内整体扩散分布均匀,浓度呈增加趋势。
- (2)源解析结果显示,贵屿农业土壤中PBDEs可能主要受商用五溴及十溴联苯醚的影响。相关分析结果表明,PBDEs的降解过程可能为一个逐步、连续的脱溴反应。
- (3)多介质逸度模型模拟结果表明,2010—2020 年间,BDE209在研究区域各环境介质中均呈下降趋势;其在土壤和沉积物中所占质量比例均高于其他介质,表明土壤和沉积物是BDE209的汇。BDE209在环境中最主要的消失途径为土壤降解,其大量的降解产物可能对环境产生二次污染。
- (4)作为PBDEs 最终降解产物的一溴联苯醚在 贵屿地区的一年新增储量保守计算为 0.42 t(2020

年),可见该地区一溴联苯醚将会长期存在。因此 PBDEs的降解产物,尤其是一溴联苯醚对生态环境健 康可能产生的影响令人担忧,但目前人们对一溴联苯 醚的研究较少,其对人体的毒性研究尚为空白,值得 进一步开展相关研究工作。

参考文献:

- [1] 刘汉霞, 张庆华, 江桂斌, 等. 多溴联苯醚及其环境问题[J]. 化学进展, 2005, 17(3):554-562. LIU H X, ZHANG Q H, JIANG G B, et al. Polybrominated diphenyl ethers and its related environmental problems [J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(3):554-562.
- [2] CHAO H R, SHY C G, WANG S L, et al. Impact of non-occupational exposure to polybrominated diphenyl ethers on menstruation characteristics of reproductive-age females[J]. *Environment International*, 2010, 36(7):728-735.
- [3] ERIKSSON P, JAKOBSSON E, FREDRIKSSON A. Brominated flame retardants: A novel class of developmental neurotoxicants in our environment? [J]. Environmental Health Perspectives, 2001, 109 (9): 903– 908
- [4] HUANG F, WEN S, LI J, et al. The human body burden of polybrominated diphenyl ethers and their relationships with thyroid hormones in the general population in Northern China[J]. Sci Total Environ, 2014, 466:609-615.
- [5] JIANG C, ZHANG S, LIU H, et al. The role of the IRE1 pathway in PBDE-47-induced toxicity in human neuroblastoma SH-SY5Y cells in vitro[J]. Toxicology Letters, 2012, 211(3):325-333.
- [6] Secretariat of the Stockholm Convention. Listing of pops in the Stockholm convention: Annex A (Elimination) [EB / OL]. [2020–08–08]. http://chm. pops. int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default. aspx.
- [7] HUANG Y, ZHANG D, YANG Y, et al. Distribution and partitioning of polybrominated diphenyl ethers in sediments from the Pearl River Delta and Guiyu, South China[J]. Environ Pollut, 2018, 235:104–112.
- [8] PALM A. The environmental fate of polybrominated diphenyl ethers in the centre of Stockholm-assessment using a multimedia fugacity model [D]. Swedish: Ivl Swedish Environmental Research Institute, 2001; 22– 25.
- [9] ZHANG B, ZHAO B, YU M, et al. Emission inventory and environmental distribution of decabromodiphenyl ether in China[J]. Sci Total Environ, 2017, 599/600:1073-1081.
- [10] CHEN D, BI X, LIU M, et al. Phase partitioning, concentration variation and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the atmosphere of an e-waste recycling site[J]. Chemosphere, 2011, 82(9):1246-52.
- [11] 汕头市生态环境局. 贵屿铁腕"解毒"[EB/OL].[2020-09-08]. https://www.shantou.gov.cn/epd/ztzl/hbdc/zyhjbhdc/content/post_1129147.html. Shantou Environmental Protection Bureau. Current situation of pollution in Guiyu[EB/OL].[2020-09-08]. https://www.shantou.gov.cn/epd/ztzl/hbdc/zyhjbhdc/content/post_1129147.html.
- [12] GAO S, HONG J, YU Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers in sur-

- face 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.
- [13] 郝迪, 亦如瀚, 吴俣, 等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5):882–890. HAO D, YI R H, WU Y, et al. Pollution characteristics and exposure risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in different types agricultural soils in Guiyu area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5):882–890.
- [14] 曾永平, 倪宏刚. 常见有机污染物分析方法[M]. 北京:科学出版 社, 2010: 153-160. ZENG Y P, NI H G. Common organic pollutants analysis methods[M]. Beijing:Science Press, 2010:153-160.
- [15] 高梓闻, 刘骝, 陈铭聪, 等. 有机污染物时空分布模拟软件 V1. 0: 2018SR621240[P]. 2018-08-06. GAO Z W, LIU L, CHEN M C, et al. Spatiotemporal distribution simulation software of organic pollutants V1. 0: 2018SR621240[P]. 2018-08-06.
- [16] 陈铭聪, 刘骝, 高梓闻, 等. 有机污染物时空分布模拟软件 V2.0: 2020SR0328772[P]. 2020-04-13. CHEN M C, LIU L, GAO Z W, et al. Spatiotemporal distribution simulation software of organic pollutants V2.0;2020SR0328772[P]. 2020-04-13.
- [17] 高梓闻, 徐月, 亦如瀚. 典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟[J]. 环境科学, 2018, 39(4):1628-1636. GAO Z W, XU Y, YI R H. Simulating the fate of typical organochlorine pesticides in the multimedia environment of the Pearl River Delta[J]. Environmental Science, 2018, 39(4):1628-1636.
- [18] SAKAI S I, HIRAI Y, AIZAWA H, et al. Emission inventory of decabrominated diphenyl ether (DBDE) in Japan[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2006, 8(1):56-62.
- [19] 地理国情监测云平台. 中国土地利用数据库[DB/OL].[2020-05-09]. http://www.dsac.cn/DataProduct/Index/200804. Geographical Information Monitoring Cloud Platform. China land use database[DB/OL].[2020-05-09]. http://www.dsac.cn/DataProduct/Index/200804.
- [20] 广东省气象局. 广东气象数据库[DB/OL].[2020-05-09]. http://gd.cma.gov.cn. Guangdong Meteorological Service. Guangdong meteorological database[DB/OL].[2020-05-09]. http://gd.cma.gov.cn.
- [21] 唐纳德·麦凯. 环境多介质模型-逸度方法[M]. 二版. 北京:化学工业出版社, 2007: 30-250. DONALD M. Multimedia environmental models: The fugacity approach[M]. 2nd Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 30-250.
- [22] 田慧, 郭强, 毛潇萱, 等. 广州地区典型多溴联苯醚迁移和归趋行为模拟[J]. 中国环境科学, 2014, 34(3):758-765. TIAN H, GUO Q, MAO X X, et al. Simulating the transfer and fate of typical PBDEs in Guangzhou[J]. China Environmental Science, 2014, 34(3):758-765.
- [23] LIU S, LU Y, WANG T, et al. Using gridded multimedia model to simulate spatial fate of Benzo[α] pyrene on regional scale[J]. Environment International, 2014, 63:53–63.
- [24] 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 L T, PU Q J, YANG G H, et al. Correct use of mathematical statistical methods commonly used in academic papers in the

- field of environmental science[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(1):171–173.
- [25] LEUNG A O, LUKSEMBRG W J, WONG A S, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in Southeast China[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(8):2730-2737.
- [26] 梁淑轩, 高红霞, 李立勇. 多溴联苯醚的毒理学研究进展[J]. 毒理学杂志, 2010, 24(1):76-79. LIANG S X, GAO H X, LI L Y. Advances in toxicological studies of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Journal of Toxicology*, 2010, 24(1):76-79.
- [27] 桑换新, 王钰, 寇晓宇, 等. 多溴联苯醚及其衍生物的生态毒理效应研究进展[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2018, 41(3):61-66. SANG H X, WANG Y, KOU X Y, et al. Advances on ecotoxicological effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their derivatives[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2018, 41(3):61-66.
- [28] 王国庆, 许学慧, 李跃进. 多溴联苯醚及其衍生物在土壤中的分布、转化和生物效应研究进展[J]. 环境科学研究, 2021, 34(3): 755-765. WANG G Q, XU X H, LI Y J. Distribution, transformation and biological effects of polybrominated diphenyl ethers and their derivatives in soil: A review[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(3):755-765.
- [29] 孔静静, 赵文杰, 周全法. 多溴联苯醚的污染现状及降解技术研究 进展[J]. 再生资源与循环经济, 2020, 13(11):25-30, 38. KONG J J, ZHAO W J, ZHOU Q F. Pollution status of polybrominated diphenyl ethers and research progress of degradation technology[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2020, 13(11):25-30, 38.
- [30] 高玉娟, 谢承劼, 余红, 等. 溴代阻燃剂在土壤中的迁移转化研究 进展[J]. 环境科学研究, 2021, 34(2):479-490. GAO Y J, XIE C J, YU H, et al. Advance in researches on the migration and transformation of brominated flame retardants in soil[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(2):479-490.
- [31] SCHENKER U, SOLTERMANN F, SCHERINGER M, et al. Modeling the environmental fate of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): The importance of photolysis for the formation of lighter PBDEs[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(24):9244–9249.
- [32] FANG L, HUANG J, YU G, et al. Photochemical degradation of six polybrominated diphenyl ether congeners under ultraviolet irradiation in hexane[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(2):258–267.
- [33] AHN M Y, FILLEY T R, JAFVERT C T, et al. Photodegradation of decabromodiphenyl ether adsorbed onto clay minerals, metal oxides, and sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1):215– 220.
- [34] RAYNE S, IKONOMOU M G, WHALE M M D. Anaerobic microbial and photochemical degradation of 4, 4' dibromodiphenyl ether[J]. Water Research, 2003, 37(3):551-560.
- [35] 孟博, 刘丽艳, 马万里, 等. 垃圾焚烧发电厂周边土壤多溴联苯醚 污染特征及来源解析[J]. 环境科学研究, 2015, 28(5):775-781. MENG B, LIU L Y, MA W L, et al. Characteristics and possible sources of polybrominated diphenyl ethers in soils in vicinity of municipal

- solid waste incineration power plants[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(5):775-781.
- [36] KAJIWARA N, NOMA Y, TAKIGAMI H. Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12):4404–4409.
- [37] 刘芃岩, 路佳良, 孙佳惠, 等. 多溴联苯醚(PBDEs)光降解研究现状[J]. 环境化学, 2015, 34(2):270-278. LIU PY, LU JL, SUN JH, et al. Research status of photodegradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2):270-278.
- [38] HE M, SHEN H, LI Z, et al. Ten-year regional monitoring of soil-rice grain contamination by heavy metals with implications for target remediation and food safety[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 431– 439.
- [39] 王晓春, 焦杏春, 朱晓华, 等. 电子废弃物拆解地水体多溴联苯醚分布特征[J]. 生态环境学报, 2014, 23(6):1027-1033. WANG X C, JIAO X C, ZHU X H, et al. Distribution characteristics of PBDEs in surface and ground waters of electronic waste dismantling sites and surrounding area[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23 (6):1027-1033.
- [40] 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]. Sci Total Environ, 2019, 646: 58-67.
- [41] 娄素芳, 王欣欣, 姜子岸, 等. 贵屿表层土壤中多溴联苯醚的水平与儿童健康风险[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2016, 22(2): 141-150. LOUSF, WANGXX, JIANGZA, et al. Levels of polybrominated diphenyl ethers in surface soil of Guiyu and the associated health risk to children[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science), 2016, 22(2):141-150.
- [42] 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 Q L, JIAO X C, WANG X C, et al. Spatial distribution of PBDEs in top soils from electronic waste dismantling sites and the surrounding areas in Guiyu, Guangdong Province[J]. Rock and

- Mineral Analysis, 2012, 31(6):1006-1014.
- [43] 崔晓宇, 张鸿, 罗骥, 等. 深圳地区全氟烷磺酸的环境多介质迁移和归趋行为研究[J]. 环境科学, 2016, 37(8):3001-3006. CUI X Y, ZHANG H, LUO J, et al. Simulation of multimedia transfer and fate of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Shenzhen region[J]. Environmental Science, 2016, 37(8):3001-3006.
- [44] EARNSHAW M R, JONES K C, SWEETMAN A J. A first European scale multimedia fate modelling of BDE-209 from 1970 to 2020[J]. Environment International, 2015, 74:71-81.
- [45] HUANG H, ZHANG S, CHRISTIE P, 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 & Technology, 2010, 44(2):663-667.
- [46] ZOU M Y, RAN Y, GONG J, et al. Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pearl River Delta, China: Occurrence, inventory, and fate[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41 (24): 8262–8267.
- [47] LI X, CHEN A Y, WU Y, et al. Applying β-cyclodextrin to amaranth inoculated with white-rot fungus for more efficient remediation of soil co-contaminated with Cd and BDE-209[J]. Sci Total Environ, 2018, 634;417-426.
- [48] 蔡硕聪. 汕头市蔬菜产业的发展现状与对策研究[D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2017: 5-30. CAI S C. Development status and countermeasures of vegetable industry in Shantou[D]. Guangzhou: Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2017: 5-30.
- [49] HELLEDAY T, TUOMINEN K L, BERGMAN Å, et al. Brominated flame retardants induce intragenic recombination in mammalian cells [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 1999, 439(2):137-147.
- [50] WEI Z, XI J, GAO S, et al. Metabolomics coupled with pathway analysis characterizes metabolic changes in response to BDE-3 induced reproductive toxicity in mice[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1):5423.
- [51] YOU X, XI J, CAO Y, et al. 4-Bromodiphenyl ether induces germ cell apoptosis by induction of ROS and DNA damage in Caenorhabditis elegans[J]. *Toxicological Sciences*, 2017, 157(2):510-518