环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第1期
2020年1月15日

目 次

环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第1期 2020年1月
Vol.41, No.1 Jan., 2020

中国东北沈抚地区土壤中 PBDEs 的残留、来源及风险评价

向鑫鑫[1,2], 鲁垠涛[1,2], 阮起炀[1,2], 赖偲[1,2], 孙绍斌[1,2], 姚宏[1,2], 张战胜[3*]
(1. 北京交通大学土木与建筑工程学院,北京 100044; 2. 水中典型污染物控制与水质保障北京重点实验室,北京 100044; 3. 生态环境部环境规划院, 北京 100012)

摘要: 为研究我国东北地区表层土壤中多溴联苯醚(PBDEs)的残留和分布. 于2016夏季采集了3个城市(沈阳、抚顺和沈抚新区)的72份土壤样品,覆盖本地区4种不同的土地利用类型:城镇用地,农村居住用地,耕地和林地. 分析了表层土壤中14种PBDEs的残留,组成和分布特征,探究了本地区PBDEs主要来源及贡献率,并对人体暴露水平和健康风险进行了评估. 结果表明,表层土壤 $\sum_{14}$PBDEs 的含量(以干重计,下同)范围在0.279~50.719 ng·g^{-1}之间,均值为(10.466±9.246) ng·g^{-1}. 不同城市PBDEs的含量规律为:抚顺>沈阳>沈抚新区>背景点,不同类型土地规律为:城镇用地>农村居住用地>耕地>林地. 在所有PBDEs组分中,十溴联苯醚占比最高,为81.25%~89.23%. 来源分析表明,商用十溴联苯醚是主要来源, 多元线性回归分析(PCA-MLR)结果显示其贡献率为66.06%. 暴露水平和健康风险评价的结果又表明, 5种不同人群中,抚顺的幼儿人群暴露剂量最高,为(20.98±25.01) ng·(kg·d)$^{-1}$在不同土地类型中,城镇用地的幼儿人群暴露剂量最高,(18.54±20.27) ng·(kg·d)$^{-1}$,本地区总体非致癌健康风险处于较低水平.

关键词:东北地区;土地利用类型;多溴联苯醚(PBDEs);源解析;健康风险
中图分类号: X53; X820.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)01-0368-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201907228

Occurrence, Distribution, Source, and Health Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Surface Soil from the Shen-Fu Region, Northeast China

XIANG Xin-xin[1,2], LU Yin-tao[1,2], RUAN Qi-yang[1,2], LAI Cai[1,2], SUN Shao-bin[1,2], YAO Hong[1,2], ZHANG Zhan-sheng[3*]
(1. School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. Beijing Key Laboratory of Aqueous Typical Pollutants Control and Water Quality Safeguard, Beijing 100044, China; 3. Chinese Academy of Environmental Planning, Beijing 100012, China)

Abstract: The Shen-Fu region is an important urban area in northeast China. We report on a study of the distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in representative topsoil from this region. In the summer of 2016, 72 soil samples from three cities (Shenyang, Fushun, and Shen-Fu New City) were collected, which covered four land use types: urban, rural residential, cultivated, and woodland. We report on the concentrations, compositions, and distributions of 14 PBDEs in soil and explore their sources, and additionally undertake human exposure analysis and health risk assessments. The results showed that the concentration of $\sum_{14}$PBDEs in the topsoil ranged from 0.279-50.719 ng·g^{-1} (dry weight), with a mean of (10.466±9.246) ng·g^{-1}. The concentrations of PBDEs was ranked for the cities as: Fushun > Shenyang > Shen-Fu New City > background, and for different land use types as: urban land > rural residential land > cultivated land > forest. Deca-PBDE had the highest proportion of all congeners, accounting for 81.25%-89.23% of all PBDEs. Source analysis indicated that commercial Deca-PBDE was the main source, contributing 66.06% of the total Deca-PBDE according to principal component analysis/multiple linear regression (PCA-MLR). Among five different age groups assessed for exposure, children in Fushun had the highest exposure dose: (20.98±25.01) ng·(kg·d)$^{-1}$. In terms of different land types, the highest exposure dose was for children living in urban areas: (18.54±20.27) ng·(kg·d)$^{-1}$. The non-oncogenic health risks in the Shen-Fu region are of a relatively low level.

Key words: Northeast China; land use type; polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); source analysis; health risk assessment

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一类全球用量最大的溴系阻燃剂,常被添加于塑料、家具、纺织品以及电子电器产品中,以降低产品可燃性. PBDEs作为一种人为制造和产生的POPs,由于其持久性、毒性和生物蓄积性而备受关注[1,2]. 2009年,联合国环境规划署已正式将四溴、五溴、六溴和七溴联苯醚列入《斯德哥尔摩公

收稿日期: 2019-07-26; **修订日期**: 2019-08-13
基金项目: 北京交通大学基本科研业务费专项(C16JB00440, 2018YJS307)
作者简介: 向鑫鑫(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为污染物迁移转化, E-mail: 17121235@bjtu.edu.cn
* 通信作者,E-mail: zhangzs@caep.org.cn

约》[3]. 由于溴原子在苯环上的取代位置和取代数目的不同,理论上 PBDEs 共有 209 种组分,在环境中普遍存在的 PBDEs 组分有几十种. 土壤介质作为环境中污染物重要的一个汇,是污染物的重要储库. PBDEs 进入环境中,会广泛赋存于大气[4,5],水体和[6]土壤[4~7]等环境介质中,因其具有低挥发性、强吸附性且难溶于水,故易赋存于土壤胶体上,且环境中比较稳定,因而 PBDEs 在土壤中往往表现出较高的污染水平. 并有相关报道其在生物体内有富集作用,对生物体表现出神经毒性[8].

国内外学者对土壤中的 PBDEs 做了相关研究,邹梦遥[9]等分析了珠江三角洲地区中 10 种 PBDEs 在土壤中的分布,发现其污染来源主要是五溴、八溴及十溴产品的使用,并与土壤总有机碳的含量呈现显著的正相关;王旭[7]对哈尔滨地区表层土壤中 PBDEs 的研究显示,BDE209 所占比例最大,城市范围包括市郊 PBDEs 含量明显高于农业用地和环境背景;McGrath 等[1]检测了澳大利亚墨尔本市的 30 个土壤样本中 PBDEs 含量,分析得到电子废物回收是土壤中 PBDEs 的重要潜在来源. 目前国内对 PBDEs 的研究主要集中在南方地区,中国北方及东北区域的研究很少. 为了解 PBDEs 在中国东北地区土壤中的分布和变化,本文以沈抚地区为研究区域,采集了沈阳、抚顺和沈抚新区在内的 4 类不同的土地利用类型土壤样品,分析 3 个城市,不同土地类型 PBDEs 的残留、分布和来源,并对人体暴露水平和健康风险进行了评估, 以期为丰富我国北方及东北地区 PBDEs 的研究,并提供基础数据和借鉴.

1　材料与方法

1.1　研究区域和采样点布置

沈抚地区包括中国东北辽宁省沈阳、抚顺以及沈抚新区(图 1),面积5 500 km^2. 年降水量 600 ~ 800 mm,主要土地利用类型为城镇用地,耕地,林地等,土壤类型以棕壤为主. 为综合考虑本地区人类活动对 PBDEs 的影响,参考土地利用类型人口分布和工厂等指标, 于 2016 年 7 月中旬采集了本地区 72 个表层土壤(0 ~ 20 cm)样品,包括背景点 3 个(水源区),沈抚新区 33 个,沈阳 20 个,抚顺 16 个. 土壤样品装入密封小铝盒,打包运输至实验室于 -20℃的环境中保存, 24 h 内进行预处理. 采样点分布如图 1 所示.

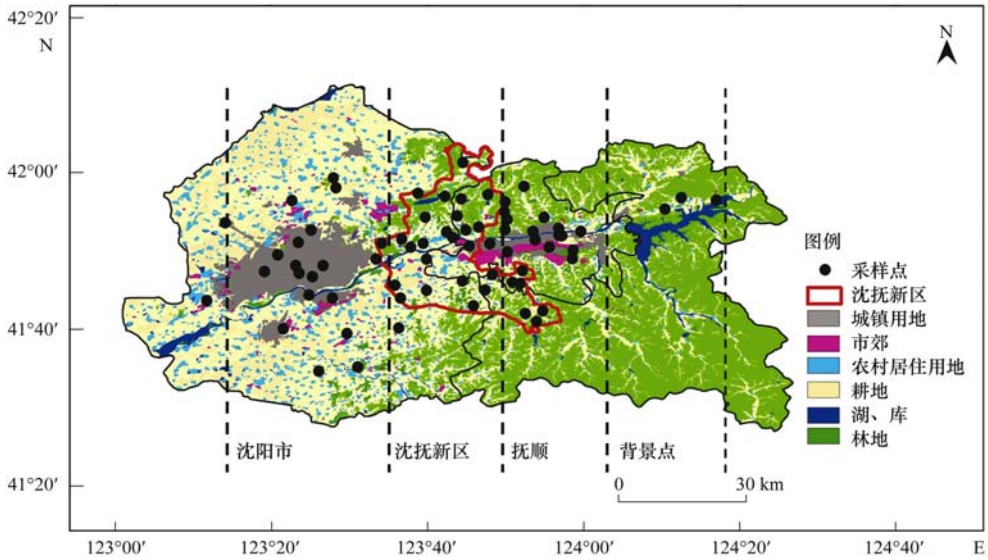

图 1　研究区域概况及采样点分布示意

Fig. 1　Location and sampling sites in the study region

1.2　化学标准品及主要试剂

本实验所用 14 种 PBDEs 同系物的混合标准品:BDE-17、BDE-28、BDE-47、BDE-49、BDE-66、BDE-85、BDE-99、BDE-100、BDE-138、BDE-153、BDE-154、BDE-183、BDE-190 和 BDE-209,以及实验过程中所用代标物(Surrogates Standards):CB-155、$^{13}C_{12}$-BDE-209 和内标物(Internal Standards):Octachloronaphthalene(OCN)购于 Accustandard Inc (New Haven,CT,USA). 农残级的正己烷、丙酮、二氯甲烷、异辛烷购于美国 J. T. Baker 公司. 硅胶购于德国 Merck 公司,在 130℃下活化 18 ~ 24 h,平衡 6 h 密封保存于棕色瓶中待用. 无水硫酸钠(优级纯)购于天津第三化工有限公司,于马弗炉中 600℃烘烧 6 ~ 8 h,密封于棕色瓶中置于干燥器中待用.

1.3　样品处理和检测

样品经冷冻干燥研磨后筛分,准确称取 10 g 样

品与无水硫酸钠混合,并加入标记替代标准物 100 μL. 然后加入 200 mL 混合溶剂(己烷/丙酮, 1∶1, 体积比),利用索氏提取法提取 18 ~ 24 h. 将提取物浓缩,通过含有 10 g 活性硅胶(Silica 60; Merck, Germany)的净化柱进行净化. 提取物用 65 mL 二氯甲烷和正己烷(1∶1, 体积比)的混合物洗脱. 洗脱液经旋蒸浓缩至 2 ~ 3 mL,并继续用缓慢氮气流将洗脱液浓缩, 加入 100 μL 内标物(Octachloronaphthalene)定容至 1 mL.

PBDEs 测定采用岛津 GC/MS-QP2010 进行测定,色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱(15 m × 0.25 mm × 0.10 μm). 色谱柱升温程序为:初始温度为 110℃ 保持 0.5 min,然后以 4.5 ℃·min^{-1} 的速度升温至 220℃,再以 15 ℃·min^{-1} 的速度升温至 280℃,最后以 5.0 ℃·min^{-1} 的速度升温至 310℃,恒温保持 3.0 min;采用恒流无分流进样 2.0 μL,流速保持在 1.7 mL·min^{-1}. 使用五点校准曲线($r^2 > 0.999$)通过内标法进行定量. 实验中对于每一组 10 个样品运行程序空白以检查程序性能和基质效应.

1.4 质量控制与质量保证

为保证实验数据可靠,在每 10 个土壤样品分析的过程中,加入 1 个空白样及 1 个加标样,分别监测人为影响情况、实验的重现性及方法的回收率,本研究土壤中 PBDEs 的方法检出限在 0.9 ~ 79 pg·g^{-1} 之间. 在所有的空白样品中目标物质的含量均低于实际样品中目标物质含量的 5%,表明实验条件和实验操作符合要求. 替代标准物 CB-155 和 $^{13}C_{12}$-BDE-209 回收率分别为 76% ~ 113% 和 80% ~ 126% 之间,数据符合 USEPA 质控要求.

2 结果与讨论

2.1 沈抚地区表层土壤中 PBDEs 残留及分布

本研究所确定的 14 种 PBDEs 在研究区域都有不同程度检出,各区域污染物单体以及 PBDEs 总含量由表 1 所示. 研究区域所采集的土壤样品中 PBDEs 总含量范围为 0.279 ~ 50.715 ng·g^{-1},均值为 10.466 ng·g^{-1},各个区域均值为:沈阳 12.090 ng·g^{-1},沈抚新区 6.510 ng·g^{-1},抚顺 16.112 ng·g^{-1},背景点 1.941 ng·g^{-1}. BDE209 的含量为 n.d. ~ 39.057 ng·g^{-1}, BDE-209 的含量比其他 PBDEs 单体高 1 ~ 3 个数量级. 各单体在研究区域中均有不同程度检出,检出率在 52.7% ~ 97.2% 之间. 其中 BDE49、BDE99、BDE153 和 BDE209 检出率最高,在 85% 以上,表明在该区域内广泛分布.

表 1 沈抚地区表层土壤 PBDEs 含量[1)]/ng·g^{-1}

Table 1 Concentration of PBDEs in soils samples from the Shen-Fu region/ng·g^{-1}

PBDEs	沈阳		沈抚新区		抚顺市		背景点		检出率/%
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	
BDE17(3-Br)	n.d. ~ 0.166	0.023	n.d. ~ 0.164	0.032	n.d. ~ 0.230	0.047	n.d. ~ 0.134	0.054	75.0
BDE28(3-Br)	n.d. ~ 0.046	0.010	n.d. ~ 0.686	0.065	n.d. ~ 10.785	1.543	n.d. ~ 0.360	0.120	62.5
BDE47(4-Br)	n.d. ~ 1.748	0.106	n.d. ~ 1.129	0.065	n.d. ~ 4.286	0.306	n.d.	n.d.	77.7
BDE49(4-Br)	n.d. ~ 1.927	0.215	n.d. ~ 0.547	0.059	n.d. ~ 2.681	0.391	n.d. ~ 0.091	0.069	91.7
BDE66(4-Br)	n.d. ~ 0.020	0.006	n.d. ~ 0.092	0.017	n.d. ~ 0.099	0.015	n.d.	n.d.	52.7
BDE85(5-Br)	n.d. ~ 0.102	0.031	n.d. ~ 0.120	0.029	n.d. ~ 0.105	0.037	n.d. ~ 0.079	0.050	76.4
BDE99(5-Br)	n.d. ~ 0.228	0.051	n.d. ~ 0.853	0.106	n.d. ~ 0.468	0.084	0.150 ~ 0.784	0.457	88.8
BDE100(5-Br)	n.d. ~ 0.051	0.011	n.d. ~ 0.156	0.014	n.d. ~ 0.041	0.008	n.d.	n.d.	55.6
BDE138(6-Br)	n.d. ~ 0.498	0.057	n.d. ~ 0.231	0.023	n.d. ~ 0.117	0.019	n.d. ~ 0.140	0.047	52.8
BDE153(6-Br)	n.d. ~ 1.502	0.133	n.d. ~ 2.636	0.355	n.d. ~ 2.652	0.536	0.211 ~ 1.261	0.737	94.4
BDE154(6-Br)	n.d. ~ 0.284	0.031	n.d. ~ 0.038	0.007	n.d. ~ 0.060	0.021	n.d. ~ 0.060	0.020	61.1
BDE183(7-Br)	n.d. ~ 0.217	0.044	n.d. ~ 0.103	0.015	n.d. ~ 0.202	0.051	n.d.	n.d.	59.7
BDE190(7-Br)	n.d. ~ 0.511	0.053	n.d. ~ 4.054	0.185	n.d. ~ 0.935	0.187	n.d. ~ 0.675	0.225	58.3
BDE209(10-Br)	n.d. ~ 39.057	11.319	n.d. ~ 13.638	5.533	2.147 ~ 37.324	15.990	0.793 ~ 1.386	1.131	97.2
$\sum_{14}$PBDEs	2.039 ~ 41.406	12.090	0.279 ~ 14.262	6.510	2.823 ~ 50.715	16.112	1.686 ~ 2.246	1.941	100.0

1) n.d. 表示未检出

将中国以及世界上其他地区土壤中的 PBDEs 含量与研究区域比较,结果如表 2 所示. 研究区域 PBDEs 的含量高于国内哈尔滨市[7]土壤中 PBDEs 含量,低于汕头[10]、深圳[11]等华南地区城市,略低于上海市[12]土壤中 PBDEs 含量,高于中国森林背景含量[13]. 从表中可以看出,中国城市中的 PBDEs 含量由北向南逐渐升高,显示出哈尔滨 < 沈阳 < 上海 < 汕头、深圳的规律,这与不同地区经济类型有重要关系,南方地区电子器械工业发达,大量使用阻燃剂,因而环境中的 PBDEs 表现出较高的残留含

表 2　世界其他地区土壤 PBDEs 含量[1)]

Table 2　Concentration of PBDEs in other regions of the world

项目	土地性质	地点	种类	范围(均值)/ng·g^{-1}	文献
土地类型	城镇用地	墨尔本,澳大利亚	8	n. d. ~13 200(645)	[1]
	城镇用地	哈尔滨,中国	10	0.025 ~1.814(0.546)	[7]
	电子废弃物	汕头,中国	10	168 ~6 540(2 760)	[10]
污染区域	城镇地区	深圳,中国	8	9.4 ~6 035.0(336.6)	[11]
	城镇商业区	上海,中国	14	7 ~132(40.6)	[12]
	森林	森林,中国	8	n. d. ~2.5(0.22)	[13]
	城镇用地	斯德哥尔摩,瑞典	13	0.87 ~45(12)	[14]
	洪水平原	密西根,美国	10	0.94 ~55.1(13.8)	[15]
	城镇、耕地	沈抚地区,中国	14	0.279 ~50.719(10.466)	本研究

1)n. d. 表示低于检出限;所有种类均包含 BDE-209

量. 与世界其他地区相比,本地区 PBDEs 整体污染水平与美国密西根州[14]相当,高于瑞典斯德哥尔摩[15],低于澳大利亚墨尔本[1].

将采样点以不同土地类型和不同城市为依据进行分类,得到不同土地利用类型以及不同城市间土壤中的 PBDEs 含量,如图 2 所示. 城镇用地的 PBDEs 均值 > 15 ng·g^{-1}高于农村居住用地、耕地和林地,表明 PBDEs 在城市中存在的潜在排放源和较高的污染水平,农村居住用地和耕地的含量在 5 ~ 7 ng·g^{-1}之间,林地 < 5 ng·g^{-1}. 不同城市中,PBDEs 的含量显示出抚顺 > 沈阳 > 沈抚新区 > 背景点的规律. 抚顺和沈阳较早形成了城市,沈抚新区在 2010 年后开始快速城镇化进程,这表明城镇化时间对 PBDEs 在区域内的积累有显著影响. 林地和背景点的残留显示 PBDEs 可能来自于城市蒸馏效应[16]和大气沉降[17]. BDE209 与 PBDEs 的分布相似,其余 13 种 PBDEs 在研究区域内土壤中的含量较低.

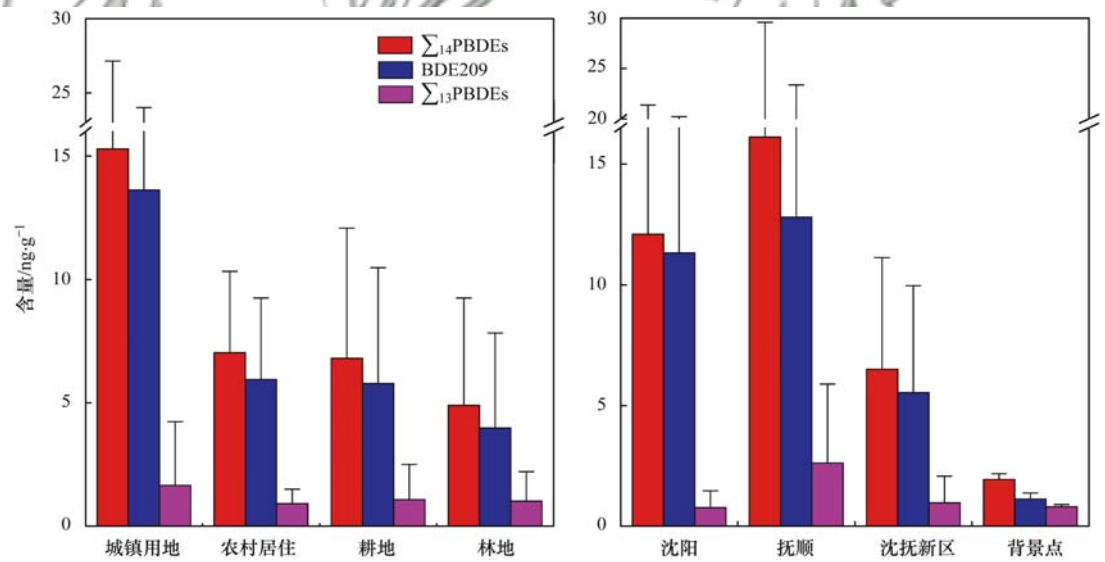

图 2　PBDEs 在不同土地利用类型和区域土壤中的含量

Fig. 2　Concentrations of PBDEs in soils of different land use types and regions

6 类 PBDEs 同系物在不同土地利用类型和不同城市中的组成如图 3 所示. 十溴联苯醚(BDE209)在本地区平均比例在 81.25% ~ 89.23% 之间,在城镇用地中占比最高. 除此之外,六溴联苯醚所占比例较高,六溴联苯醚为农村居住用地、林地和耕地的第二优势组分. 在商用五溴联苯醚和商用八溴联苯醚被禁止使用之后[18],BDE-209 成为环境中最主要的污染物,资料显示 BDE209 在我国历史上的使用量也远高于其他种类溴代阻燃剂[19],因而其在土壤环境中的残留含量最高,这与其他国内 PBDEs 研究结果相符[10~12]. 十溴联苯醚在不同城市中所占的平均比例分别为沈阳 93.62%、抚顺 83.72% 和沈抚新区 85.04%,背景点 58.25%. 背景点选取地点为本地区水源保护地大伙房水库,受人类影响较小,进入环境中的 BDE209 总量较低,五溴、六溴联苯醚的平均比例也达到了 29.62%,推测可能来源于大气传输.

PBDEs 在本地区的空间分布如图 4 所示. 从中可知,PBDEs 含量大于 20 ng·g^{-1}的采样点主要分布在沈阳和抚顺两个城市的城镇区域,进一步证明污染物在受人类影响较大的城镇区域中更易积累. 同

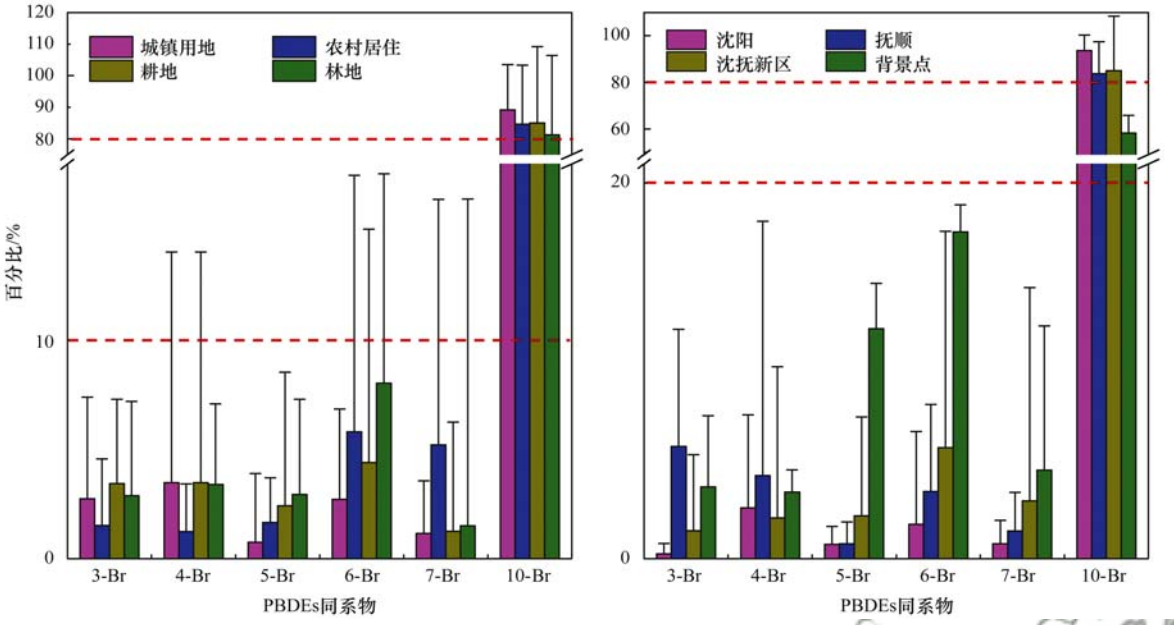

图 3 PBDEs 的在不同土地利用类型和区域土壤中的组成

Fig. 3 Compositions of PBDEs in soils of different land use types and regions

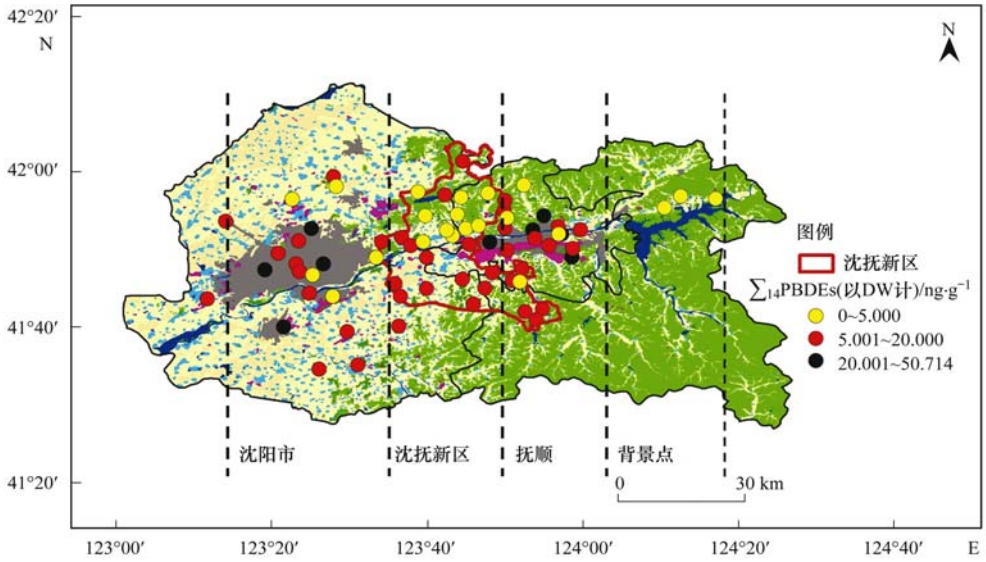

图 4 沈抚地区表层土壤中 PBDEs 的空间分布特征

Fig. 4 Spatial distributions of PBDEs in surface soils from the Shen-Fu region

时在沈阳和抚顺两市的城镇用地中,也存在部分含量小于 5 $ng \cdot g^{-1}$的采样点,说明 PBDEs 在城镇区域的分布受点源污染明显. 在快速进行城镇化的沈抚新区,北部 PBDEs 含量低于南部,北部地区林地较多,为生态区,而南部地区则主要为耕地和工业区,由于工业区中的设备和建材中添加了 PBDEs, 增加了环境中的含量.

2.2 PBDEs 来源分析

目前,PBDEs 共有 3 类商品化产品: 商用五溴、八溴和十溴联苯醚,而商用五溴和八溴联苯醚已于 2009 年在公约第四次缔约方大会被批准列入附件 A 而禁止生产和使用[18]. 所以环境中赋存的 PBDEs 主要来自于这三类商用多溴联苯醚及其降解副产物.

使用 Pearson 相关分析法对研究区域内 PBDEs 和土壤有机质(OM)进行分析. 由表 3 可知,城镇用地类型中三溴、七溴和十溴联苯醚与 $\sum_{14}$PBDEs 相关系数分别为 0.567、0.687 和 0.982,表现出显著相关($P<0.01$),耕地中的三溴联苯醚和林地中的七溴联苯醚与 $\sum_{14}$PBDEs 均表现出显著相关($P<0.01$),表明污染物之间的同源性. 土壤理化性质,特别是土壤有机质是影响土壤中疏水性有机污染物持留与迁移转化的重要因素之一[20], PBDEs 在土壤中由于其疏水性常常与土壤中的有机质结合而显示出显著相关性[21]. 本研究中,不同土地利用类型中,城镇用地类型中七溴联苯醚和有机质的相

关系数为 0.430，林地类型中的五溴联苯醚与有机质的相关系数为 0.634，呈现显著相关（$P<0.05$），表现出其在环境中相近的分配行为. 其余土地类型中的 PBDEs 与有机质的相关性较弱，这与裴镜澄[20]对上海地区土壤中以及袁自娇[6]对黄河三角洲土壤中 PBDEs 的研究结果一致. 这可能是由于该区域 PBDEs 含量较低或者有机质和 PBDEs 的分配行为并不是一个主要的活动过程等原因造成的[6].

表 3　沈抚地区土壤中 PBDEs 和有机质相关性分析1)

Table 3　Correlation analysis of PBDEs and organic matters in soils samples from Shen-Fu region

类别	城镇用地		农村居住用地		耕地		林地	
	$\sum_{14}$PBDEs	OM	$\sum_{14}$PBDEs	OM	$\sum_{14}$PBDEs	OM	$\sum_{14}$PBDEs	OM
3-Br	0.576 **	0.017	0.083	0.510	0.684 **	−0.360	0.411	0.201
4-Br	0.084	0.124	0.035	0.425	0.138	0.051	0.376	0.279
5-Br	0.191	0.064	0.383	0.507	0.362	−0.459 *	0.299	0.634 *
6-Br	0.391 *	0.151	0.021	0.505	0.007	−0.112	0.734 *	0.316
7-Br	0.687 **	0.430 *	0.223	0.506	−0.064	−0.095	0.092	−0.575
10-Br	0.982 **	0.257	0.907 **	0.061	0.978 **	−0.084	0.997 **	0.241
$\sum_{14}$PBDEs	1.000	0.256	1.000	0.380	1.000	−0.146	1.000	0.273

1）* * 表示在 0.01 水平（双侧）上显著相关；* 表示在 0.05 水平（双侧）上显著相关

对沈抚地区土壤样品中 PBDEs 的含量进行因子分析，选取特征值大于的 1 因子，共获得 5 个成分，共解析总方差的 65.03%. 其中成分 1 至成分 5 分别解析了总方差的 22.05%、14.07%、11.24%、10.47% 和 7.2%，分别代表了 PBDEs 的不同类型的污染源和采样点.

表 4 中显示了不同污染物在 5 个成分中的不同载荷值. 其中成分 1 的荷载为 BDE100、BDE138 和 BDE154，相关研究[22]证实，这些成分主要存在于商用五溴联苯醚中，因此成分 1 代表商用五溴联苯醚的来源. 成分 2 的荷载为 BDE28、BDE66 和 BDE209，主要为低溴代物和十溴联苯醚，考虑到 BDE209 在土壤中可以通过微生物或光解脱溴降解为三溴至九溴联苯醚[23,24]，且 BDE209 在土壤中的含量占比最高，因此成分 2 代表了商用十溴联苯醚及其降解产物来源. 成分 3 的荷载为 BDE17、BDE85、BDE183 和 BDE190，其中 BDE17、BDE85 为商用五溴联苯醚的成分，BDE183 和 BDE190 为商用八溴联苯醚的成分，因此成分 3 代表商用五溴联苯醚和八溴联苯醚的混合来源. 成分 4 的荷载为 BDE99 和 BDE153，成分 5 的主要载荷为 BDE47，均为五溴联苯醚的成分，代表商用五溴联苯醚的使用.

为了解本地区中 PBDEs 的来源贡献情况，本研究采用主成分-多元线性回归（PCA-MLR）结合方法

表 4　因子分析

Table 4　Variance explained and loading factors

PBDEs 同系物	成分				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
BDE17	0.354	0.118	0.550	0.149	−0.113
BDE28	−0.100	0.921	0.032	0.109	0.096
BDE47	0.054	0.075	−0.159	0.003	0.788
BDE49	0.370	0.107	−0.137	0.081	−0.494
BDE66	0.162	0.518	−0.148	0.570	−0.146
BDE85	0.038	−0.120	0.763	0.074	−0.199
BDE99	−0.058	0.087	−0.003	0.823	0.094
BDE100	0.597	−0.136	−0.094	0.585	−0.046
BDE138	0.878	−0.002	0.139	−0.046	−0.002
BDE153	−0.136	0.003	0.404	0.610	−0.182
BDE154	0.790	0.225	0.184	−0.059	−0.119
BDE183	0.457	−0.039	0.511	−0.055	0.285
BDE190	0.022	0.199	0.622	−0.072	0.105
BDE209	0.222	0.873	0.161	−0.019	−0.049
贡献率/%	22.05	14.07	11.24	10.47	7.20
累计贡献率/%	22.05	36.12	47.36	57.83	65.03

对其来源进行定量解析,以 $\sum_{14}$PBDEs 的标准化值为因变量,以各因子得分为自变量(PC1、PC2、PC3、PC4 和 PC5 的贡献率),进行多元线性回归分析,结果如下所示:

$$Y = 0.184PC1 + 0.909PC2 + 0.176PC3 + 0.050PC4 + 0.058PC5$$

根据公式计算表层土壤中 PBDEs 的模拟值,结果如图 5 所示. 将监测 PBDEs 值与模拟值进行线性拟合,结果表明模拟获得的 PBDEs 值与实际监测 PBDEs 的值之间呈显著地正相关关系(R^2 = 0.9929,P < 0.001),说明该模型能够较好地解析该土壤中 PBDEs 的来源.

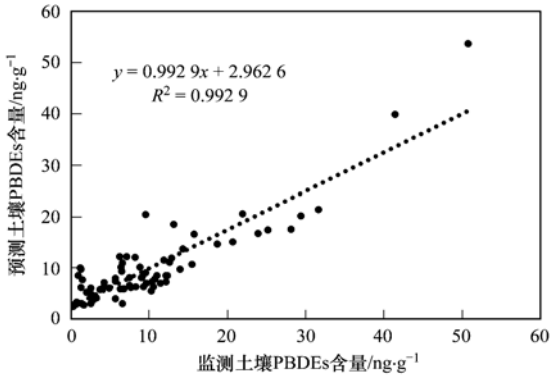

图 5 沈抚地区土壤中 PBDEs 的 PCA-MLR 的模拟结果与监测结果的相关性

Fig. 5 Comparison of modeled and measured concentrations of PBDEs by PCA-MLR in soil samples from the Shen-Fu region

根据公式结果可知,沈抚地区表层土壤中 PBDEs 来源的主要 5 个成分中,其贡献率依次为 13.37%、66.06%、12.79%、3.63% 和 4.14%.

2.3 沈抚地区土壤中 PBDEs 的人体暴露水平和健康风险

2.3.1 暴露水平

根据 PBDEs 暴露水平的既有研究数据和参数[25],如表 5 所示. 本研究从土壤吸入(EDI_i) 和土壤皮肤接触(EDI_{da})来计算土壤中 PBDEs 在人体的暴露剂量,计算公式如下(部分参数值见表 5):

$$EDI_i = C_{soil} \times DIR \times OEF/BW$$

$$EDI_{da} = C_{soil} \times BSA \times SAS \times AF \times OEF/(BW \times 1\,000)$$

$$EDI_{total} = EDI_i + EDI_{da}$$

式中,C_{soil}表示土壤中 PBDEs 的含量($ng \cdot g^{-1}$);DIR 表示土壤的日摄入量($g \cdot d^{-1}$);BSA 表示人体表面积(cm^2);BW 表示人体体重(kg);SAS 表示土壤吸附到皮肤的量[$mg \cdot (cm^2 \cdot d)^{-1}$];AF 表示皮肤吸收 PBDEs 的比例(%);OEF 表示 1 d 中人们在室外待的时间占每天的比例(%).

表 5 不同年龄段人群 PBDEs 人体暴露参数

Table 5 Parameters for predicting human exposure to PBDEs for five age groups

类别	单位	年龄/岁				
		≥20(成人)	12~19(青少年)	6~11(儿童)	1~5(幼儿)	<1(婴儿)
DIR	$g \cdot d^{-1}$	0.05	0.05	0.05	0.1	0.02
BSA	cm^2	4 615	3 692	3 067	2 564	801
BW	kg	62.9	52	25.2	16	5
SAS	$mg \cdot (cm^2 \cdot d)^{-1}$	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096
AF	%	3	3	3	3	3
OEF	%	12.5	12.5	20.8	20.8	12.5

由图 6 可知,不同年龄段人群经土壤摄入 PBDEs 的平均暴露剂量按以下顺序递减:幼儿 > 婴儿 > 儿童 > 青少年 > 成人. 其中不同城市中,经土壤摄入 PBDEs 的平均暴露剂量按以下顺序递减:抚顺 > 沈阳 > 沈抚新区 > 背景点,以抚顺为例,幼儿的暴露剂量达到了(20.98 ± 25.01) $ng \cdot (kg \cdot d)^{-1}$,成人的暴露剂量为(5.27 ± 6.29 0) $ng \cdot (kg \cdot d)^{-1}$;背景点中幼儿的暴露剂量为(3.17 ± 0.60) $ng \cdot (kg \cdot d)^{-1}$,可以看出幼儿的暴露剂量比较成人高出一个数量级,抚顺的暴露剂量比较背景点高出一个数量级. 而在不同土地类型中,城镇用地暴露剂量最大,以幼儿为例,其暴露水平达到了(18.54 ± 20.27) $ng \cdot (kg \cdot d)^{-1}$,林地的暴露剂量最小,农村居住用地与耕地处于同一水平.

2.3.2 健康风险评估

本研究应用危险指数(HI)来评估 PBDEs 的非致癌健康风险水平:

$$HQ_{soil} = EDI_{total}/RfD$$

$$HI = \sum HQ_{soil}$$

式中, RfD 表示 PBDEs 的日摄入参考剂量[$ng \cdot (kg \cdot d)^{-1}$]; HQ_{soil}表示经土壤摄入 PBDEs 的危险商; HI 表示危险指数,n 个 PBDEs 组分的危险商之和;

计算结果如图 7 所示,沈抚地区不同年龄段人群经土壤摄入 PBDEs 产生的危险指数 HI 排序为幼儿 > 婴儿 > 儿童 > 青少年 > 成人. 以幼儿为例, 危

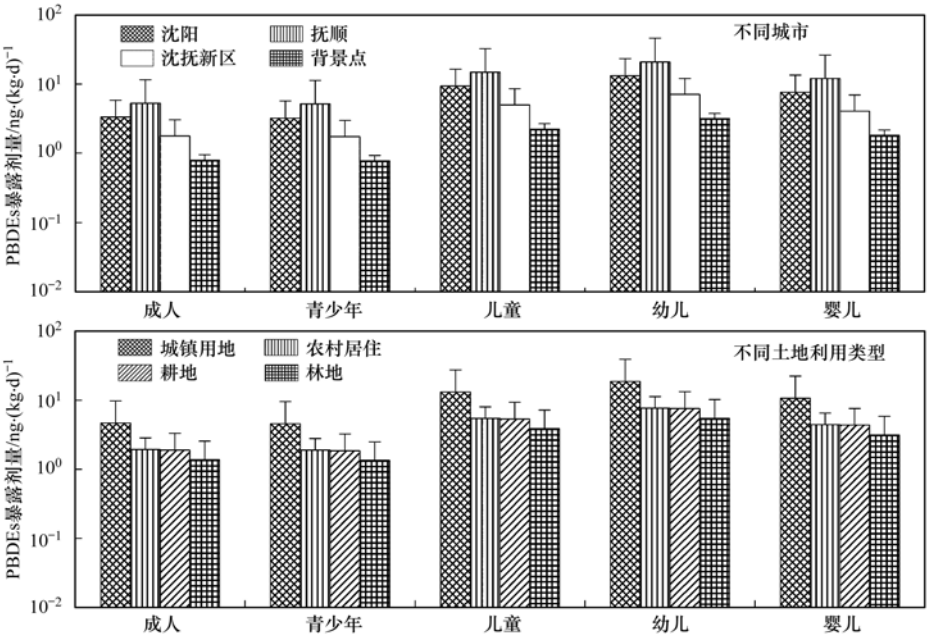

图 6　沈抚地区不同年龄段人群的土壤摄入 PBDEs 暴露剂量

Fig. 6　Exposure doses of PBDEs via soils for the five age groups in the Shen-Fu region

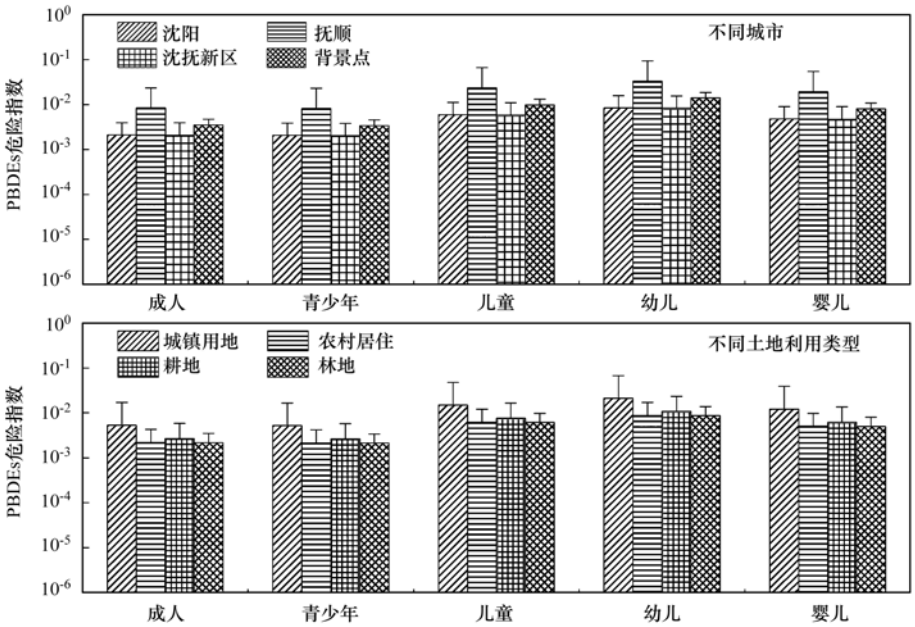

图 7　沈抚地区不同年龄段人群的土壤摄入 PBDEs 危险指数

Fig. 7　Hazard index of PBDEs via soils for the five age groups in the Shen-Fu region

险指数 HI 最高值出现在抚顺,其平均值为(3.34 ± 6.07) × 10^{-2},所有人群累积危险指数皆小于 1,故沈抚地区土壤中 PBDEs 的非致癌健康风险较小. 以不同地区看,抚顺相对于其他 3 个城市仍具有相对较高的危险指数,城镇地区相对于农村居住用地、耕地和林地也表现出较高的危险指数,显示出相对较高的非致癌健康风险.

3　结论

(1) 表层土壤中 $\sum_{14}$PBDEs 的含量范围在 0.279 ~ 50.719 ng·g^{-1} 之间, 均值为 (10.466 ± 9.246) ng·g^{-1}. 由于经济类型不同,中国城市中的 PBDEs 含量由北向南逐渐升高,表现出哈尔滨 < 沈阳 < 上海 < 汕头、深圳的规律. 十溴联苯醚在本地区占比最高,所占比例为 81.25% ~ 89.23%,其次是六溴联苯醚. PBDEs 主要分布在沈阳和抚顺两个城市的城镇区域.

(2) 相关性分析结果显示,有机质与 PBDE209 不显著,区域内 PBDEs 含量较低或者有机碳和 PBDEs 的分配行为并不是一个主要的活动过程等

原因造成.因子分析得出的5个成分分别解析了总方差的22.05%、14.07%、11.24%、10.47%和7.2%代表了,其贡献率依次为13.37%、66.06%、12.79%、3.63%和4.14%,分别代表了不同商用PBDEs的来源.

(3)5种不同人群中,抚顺的幼儿人群暴露剂量最高,为$(20.98 \pm 25.01)\ ng\cdot(kg\cdot d)^{-1}$,在不同土地类型中,城镇用地的幼儿人群暴露剂量最高,$(18.54 \pm 20.27)\ ng\cdot(kg\cdot d)^{-1}$,非致癌风险系数HI最高值是抚顺的幼儿人群,其平均值为$(3.34 \pm 6.07) \times 10^{-2}$,所有人群累积非致癌风险指数皆小于1,本地区总体非致癌健康风险处于较低水平.

参考文献:

[1] McGrath T J, Morrison P D, Sandiford C J, *et al*. Widespread polybrominated diphenyl ether (PBDE) contamination of urban soils in Melbourne, Australia[J]. Chemosphere, 2016, **164**: 225-232.

[2] Cetin B, Yurdakul S, Odabasi M. Spatio-temporal variations of atmospheric and soil polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in highly industrialized region of Dilovasi[J]. Science of the Total Environment, 2019, **646**: 1164-1171.

[3] Chou T H, Ou M H, Wu T Y, *et al*. Temporal and spatial surveys of polybromodiphenyl ethers (PBDEs) contamination of soil near a factory using PBDEs in northern Taiwan[J]. Chemosphere, 2019, **236**: 124117.

[4] 李文龙. 亚洲五国土壤和大气中溴代阻燃剂的时空分布和健康风险[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016. 34-63.

[5] 林海涛, 李琦路, 张干, 等. 中国8个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 10-15.
Lin H T, Li Q L, Zhang G, *et al*. Atmospheric polybrominated diphenyl ethers in eight cities of China: pollution characteristics and human exposure[J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 10-15.

[6] 袁自娇. 黄河三角洲土壤和水体沉积物中典型有机污染物的环境行为研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016. 168-177.

[7] 王旭. 哈尔滨市土壤与大气中OCPs和BFRs分布特征及源汇分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009. 51-58.

[8] Costa L G, De Laat R, Tagliaferri S, *et al*. A mechanistic view of polybrominated diphenyl ether (PBDE) developmental neurotoxicity[J]. Toxicology Letters, 2014, **230**(2): 282-294.

[9] 邹梦遥, 龚剑, 冉勇. 珠江三角洲流域土壤多溴联苯醚(PBDEs)的分布及环境行为[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(1): 122-127.
Zou M Y, Gong J, Ran Y. The distribution and the environmental fate of polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of Pearl River Delta[J]. Ecology and Environment Sciences, 2009, **18**(1): 122-127.

[10] Zhang S H, Xu X J, Wu Y S, *et al*. Polybrominated diphenyl ethers in residential and agricultural soils from an electronic waste polluted region in South China: distribution, compositional profile, and sources[J]. Chemosphere, 2014, **102**: 55-60.

[11] Qin P H, Ni H G, Liu Y S, *et al*. Occurrence, distribution, and source of polybrominated diphenyl ethers in soil and leaves from Shenzhen Special Economic Zone, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, **174**(1-4): 259-270.

[12] Wu M H, Pei J C, Zheng M, *et al*. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil and outdoor dust from a multi-functional area of Shanghai: Levels, compositional profiles and interrelationships[J]. Chemosphere, 2015, **118**: 87-95.

[13] Zheng Q, Nizzetto L, Li J, *et al*. Spatial distribution of old and emerging flame retardants in Chinese forest soils: sources, trends and processes[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(5): 2904-2911.

[14] Yun S H, Addink R, McCabe J M, *et al*. Polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in sediment and floodplain soils of the Saginaw river watershed, Michigan, USA[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, **55**(1): 1-10.

[15] Newton S, Sellström U, De Wit C A. Emerging flame retardants, PBDEs, and HBCDDs in indoor and outdoor media in Stockholm, Sweden[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(5): 2912-2920.

[16] Harner T, Shoeib M, Diamond M, *et al*. Passive sampler derived air concentrations of PBDEs along an urban-rural transect: spatial and temporal trends[J]. Chemosphere, 2006, **64**(2): 262-267.

[17] 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.

[18] 王亚韡, 王宝盛, 傅建捷, 等. 新型有机污染物研究进展[J]. 化学通报, 2013, **76**(1): 3-14.
Wang Y W, Wang T, Fu J J, *et al*. Recent research progresses of emerging organic pollutants[J]. Chemistry, 2013, **76**(1): 3-14.

[19] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2010, **40**(2): 99-123.
Wang Y W, Cai Y Q, Jiang G B. Research processes of persistent organic pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in Stockholm Convention[J]. Scientia Sinica Chimica, 2010, **40**(2): 99-123.

[20] 裴镜澄. 上海典型地区环境介质中溴代阻燃剂的污染特征及来源解析[D]. 上海: 上海大学, 2014. 28-41.

[21] 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.

[22] 刘明丽. 长江流域水相、沉积相中多溴联苯醚及有机氯农药的污染特征和风险评价[D]. 北京: 北京交通大学, 2018. 51-68.

[23] 程吟文, 谷成刚, 王静婷, 等. 多溴联苯醚微生物降解过程与机理的研究进展[J]. 环境化学, 2015, **34**(4): 637-648.
Cheng Y W, Gu C G, Wang J T, *et al*. Recent advances in mechanism and processes of microbial degradation of polybrominated diphenyl ethers[J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(4): 637-648.

[24] Johnson-Restrepo B, Kannan K. An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States[J]. Chemosphere, 2009, **76**(4): 542-548.

[25] Luo P, Bao L J, Wu F C, *et al*. Health risk characterization for resident inhalation exposure to particle-bound halogenated flame retardants in a typical e-waste recycling zone[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(15): 8815-8822.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2020

CONTENTS