

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20210504001

李鑫, 杨北辰, 梁晓晖, 等. 华南电子垃圾拆解区室内灰尘中 HBCDs 和 TBBPA 的组成特征及人体暴露风险[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(2): 392-401

Li X, Yang B C, Liang X H, et al. Composition characteristics and human exposure risk of HBCDs and TBBPA in indoor dust of South China's e-waste recycling sites [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(2): 392-401 (in Chinese)

华南电子垃圾拆解区室内灰尘中 HBCDs 和 TBBPA 的组成特征及人体暴露风险

李鑫, 杨北辰, 梁晓晖, 郑晓波, 解启来*

华南农业大学资源环境学院, 广州 510642

收稿日期: 2021-05-04 录用日期: 2021-08-22

摘要: 本研究在广东省 3 个电子垃圾拆解区的 5 个场所采集室内灰尘, 使用固相萃取小柱进行清洗和分馏, 通过气相色谱-质谱分析了室内灰尘中六溴环十二烷(hexabromocyclododecanes, HBCDs)和四溴双酚 A(tetrabromobisphenol A, TBBPA)的含量、HBCDs 的组成特征, 并估算了成人和婴儿的日暴露量。结果表明: (1) 5 个场所的灰尘中 HBCDs 的浓度分别为 5 ~ 149、5 ~ 411、85 ~ 905、8 ~ 1 076 和 11 ~ 48 745 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值分别为 61、173、329、176 和 6 481 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, HBCDs 平均浓度由高到低为: 场所 5 > 场所 3 > 场所 2 > 场所 4 > 场所 1, 这表明贵屿镇的 HBCDs 污染最重, 龙塘镇次之, 大沥镇相对较轻; TBBPA 的浓度分别为 27 ~ 2 121、98 ~ 74 202、916 ~ 6 700、61 ~ 122 986 和 4 568 ~ 2 631 488 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值分别为 595、15 181、2 480、14 765 和 527 653 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, TBBPA 平均浓度由高到低为: 场所 5 > 场所 2 > 场所 4 > 场所 3 > 场所 1, 贵屿镇 > 龙塘镇 > 大沥镇, 这表明贵屿镇的 TBBPA 污染最重, 龙塘镇次之, 大沥镇最轻, 与 HBCDs 分布情况相同; (2) TBBPA 的浓度高于 HBCDs, 是主要的污染物, 除场所 1 外, 其他场所室内灰尘的 TBBPA 浓度与 HBCDs 无关 ($P > 0.05$); (3) 5 个场所的室内灰尘中 HBCDs 均以 α -HBCD 和 γ -HBCD 为主, 其分布因受光降解影响而不同; (4) 经灰尘摄入的 HBCDs、TBBPA 成年人日最高暴露量分别为未检出 ~ 21.7 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、0.02 ~ 1 490 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均低于参考值(200 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 600 000 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$); 婴儿日最高暴露量分别为 0.09 ~ 507 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、0.47 ~ 34 774 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, HBCDs 最高暴露值高于参考值, TBBPA 最高暴露值低于参考值但远高于成人, 故婴儿更容易受到 TBBPA 和 HBCDs 的影响, 应引起重视; (5) 贵屿镇是我国最大电子垃圾拆解地, 居民摄入 HBCDs(507 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)、TBBPA(34 774 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)的最高暴露量(95% 水平)远高于龙塘镇和大沥镇。在这些电子垃圾拆解地区, 应更加注意 HBCDs 和 TBBPA 的污染, 这些污染物对当地公众健康的威胁应持续关注。

关键词: 六溴环十二烷; 四溴双酚 A; 电子垃圾拆解区; 阻燃剂; 室内灰尘; 人体暴露

文章编号: 1673-5897(2022)2-392-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Composition Characteristics and Human Exposure Risk of HBCDs and TBBPA in Indoor Dust of South China's E-waste Recycling Sites

Li Xin, Yang Beichen, Liang Xiaohui, Zheng Xiaobo, Xie Qilai*

College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China

Received 4 May 2021 accepted 22 August 2021

Abstract: In the present study, indoor dust samples were collected from five sites of three electronic-waste recycling sites in Guangdong Province, China. The indoor dust samples were cleaned and fractionated using solid phase extraction (SPE) small column, and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to determine the content of hexabromocyclododecanes (HBCDs) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in indoor dust, and to estimate the daily exposure of adults and infants. The results showed that: (1) The concentrations of HBCDs in the dust of five sites were 5 ~ 149, 5 ~ 411, 85 ~ 905, 8 ~ 1 076 and 11 ~ 48 745 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, the average values were 61, 173, 329, 176 and 6 481 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, the average concentration of HBCDs was highest in site 5, followed by site 3, site 2, site 4 and site 1, indicating that the pollution of HBCDs was most serious in Guishan Town, followed by Longtang Town, and Dali Town was relatively light; TBBPA concentrations were 27 ~ 2 121, 98 ~ 74 202, 916 ~ 6 700, 61 ~ 122 986 and 4 568 ~ 2 631 488 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, the average values were 595, 15 181, 2 480, 14 765 and 527 653 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, the average concentration of TBBPA was highest in site 5, followed by site 2, site 4, site 3 and site 1, indicating that the pollution of TBBPA was most serious in Guishan Town, followed by Longtang Town, and Dali Town was the lightest, which was the same as the distribution of HBCDs; (2) TBBPA concentration was higher than HBCDs, was the main pollutant, except for site 1, the concentration of TBBPA in indoor dust of other sites was not related to HBCDs ($P > 0.05$); (3) In the indoor dust of five sites, HBCDs were mainly α -HBCD and γ -HBCD, their distribution was affected by light degradation; (4) The daily maximum exposure of HBCDs and TBBPA through dust intake for adults was not detected ~ 21.7 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ and 0.02 ~ 1 490 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, both of which were lower than the reference values (200 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ and 600 000 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$); the daily maximum exposure of HBCDs and TBBPA for infants was 0.09 ~ 507 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ and 0.47 ~ 34 774 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, the maximum exposure value of HBCDs was higher than the reference value, the maximum exposure value of TBBPA was lower than the reference value but much higher than adults, so infants are more likely to be affected by TBBPA and HBCDs, which should be paid attention to; (5) Guishan Town is the largest e-waste recycling site in China, the daily maximum exposure of HBCDs (507 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) and TBBPA (34 774 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) (95% level) was much higher than Longtang Town and Dali Town. In these e-waste recycling areas, more attention should be paid to the pollution of HBCDs and TBBPA, and the threat of these pollutants to the local public health should be paid continuous attention.

第一作者: 李鑫(1993—), 男, 工学硕士, 研究方向为生态毒理学, E-mail: 2386632026@qq.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: xieql@scau.edu.cn

cling areas in Guangdong Province. The occurrence and compositions of hexabromocyclododecane (HBCDs) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in indoor dust were analyzed. Human exposure to flame retardants (FRs) via dust ingestion for adults and infants was estimated. The conclusions were as follows: (1) the concentrations of HBCDs in dust from five sites were 5 ~ 149, 5 ~ 411, 85 ~ 905, 8 ~ 1 076 and 11 ~ 48 745 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, with average concentrations of 61, 173, 329, 176 and 6 481 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. The average concentrations of HBCDs ranked as: site 5 > site 3 > site 2 > site 4 > site 1, indicating the most serious pollution of HBCDs in Guiyu Town, followed by Longtang and Dali Town. The concentrations of TBBPA were 27 ~ 2 121, 98 ~ 74 202, 916 ~ 6 700, 61 ~ 122 986 and 4 568 ~ 2 631 488 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, with the average values of 595, 15 181, 2 480, 14 765 and 527 653 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. The average concentrations of TBBPA ranked the same with HBCDs in different sites. (2) The concentrations of TBBPA were higher than those of HBCDs, and TBBPA was the main pollutant. Concentrations of TBBPA were not significantly correlated with those of HBCDs ($P > 0.05$) in dust from all sites except site 1. (3) HBCDs were dominated by α - and γ -HBCDs, and HBCD compositions was influenced by light degradation. (4) The highest daily exposure values of HBCDs and TBBPA were 0.004 ~ 21.7 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ and 0.02 ~ 1 490 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, which were lower than the reference values (200 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ and 600 000 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$). The maximum daily exposure of HBCDs and TBBPA for infants were 0.09 ~ 507 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ and 0.47 ~ 34 774 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The maximum exposure value of HBCDs was higher than the reference value. The maximum exposure value of TBBPA was lower than the reference value. Infants are more vulnerable to TBBPA and HBCDs, which should be paid attention. (5) Guiyu Town is the largest e-waste recycling site in China. The highest exposure values (95%) of HBCDs (507 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) and TBBPA (34 774 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) for residents in Guiyu Town were much higher than those of Longtang and Dali Town. In these e-waste dismantling areas, more attention should be paid to the pollution and health threat of HBCDs and TBBPA.

Keywords: hexabromocyclododecanes; tetrabromobisphenol A; electronic-waste recycling areas; flame retardants; indoor dust; human exposure

溴系阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)存在于我们生活的许多方面,是重要的塑料添加剂,其目的是使塑料具有自熄性或难燃性^[1]。四溴双酚A(tetrabromobisphenol A, TBBPA)、六溴环十二烷(hexabromocyclododecanes, HBCDs)和多溴二苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是目前使用量较高的3种溴系阻燃剂。作为印制电路板生产中的反应性阻燃剂,TBBPA主要用于合成树脂^[2];而HBCDs主要用于聚苯乙烯和挤塑聚苯乙烯绝缘板、建筑材料、室内装饰纺织品、家用电器、塑料和其他有机材料^[3]。由于PBDEs的潜在健康和环境威胁,许多国家和地区严格限制PBDEs的生产和使用,例如《斯德哥尔摩公约》(2009年)严格禁止五溴二苯醚、八溴二苯醚和十溴二苯醚产品的生产和使用,我国于2006年出台的《电气、电子设备中限制使用某些有害物质指令》也对PBDEs的使用进行了限制。作为多溴二苯醚的替代品,全球市场对HBCDs和TBBPA的需求急剧增加。据报告,全球HBCDs产量从2001年的16 700 t增加到2011年的31 000 t,中国的HBCDs产量由500 t增加到18 000 t^[3];2001

年全球对TBBPA的需求量约为120 000 t,2004年超过170 000 t,其中80%用于亚洲,尤其是中国^[4]。2013年,HBCDs被列入《斯德哥尔摩公约》附件A中,修正案已在2014年生效^[5]。

随着人们对更新更先进电子产品的追求,越来越多的废旧电子和电器设备被淘汰、丢弃,由此产生了巨量的电子垃圾。中国电子垃圾的年产量在2003年已高达1 100 000 t^[6]。在我国禁止进口“洋垃圾”之前,不正规的电子垃圾拆解已成为全球环境和公众面临的重大难题,每年约有70%的全球电子垃圾在中国处理^[7]。在大多数拆解区,电脑、电缆、电视机和移动电话等废旧电子产品普遍采用原始技术,仅对电子垃圾进行简单拆解、熔融、酸洗等,对于没有用处的材料或是弃置、倾倒入荒野,或是直接焚烧。这种处理方式不仅使有毒金属、阻燃剂(FRs)和多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)等污染物释放到环境中,对人类健康也会造成巨大威胁^[8-9]。据报道,在我国广东省清远市石角镇的一个电子废物拆解区工业园,室内灰尘中检测到了浓度高达44.9 ~ 19 600 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值3 020 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)的

TBBPA^[10],远高于我国北京市室内灰尘 TBBPA 的 $7.37 \sim 171 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[11]、日本北海道室内灰尘 TBBPA 的 $490 \sim 520 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[12];Tang 等^[13]对我国浙江省宁波市垃圾倾倒地、工业区、居民区、交通区、菜地和农田土壤等 6 类土壤的 HBCDs 进行了研究,发现垃圾倾倒地($60.74 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)和工业区($37.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)的 HBCDs 浓度高于菜地($11.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)和农田($7.75 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$),但低于清远电子垃圾拆解区($106 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[14]。此外,Wu 等^[15]在电子废弃物拆解区的水生物种中发现了较高浓度的 HBCDs($11 \sim 2\,370 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$),这表明电子废弃物拆解区和 HBCDs 生产设施均可能是 HBCDs 的污染源。

清远市龙塘镇、佛山市大沥镇和汕头市贵屿镇是广东主要电子垃圾拆解地,以家庭作坊式生产为主,对土壤、大气和河流造成的污染极为严重。汕头市贵屿镇是全国最大电子垃圾拆解地,电子废物污染治理被列为原环境保护部 2012 年污染防治“三大战役”之一。截至 2014 年 11 月,广东省和各地市强有力地推进电子废物污染综合整治,取缔了家庭式作坊,基本堵住了电子废物非法入口,循环经济产业园区建设有序推进,取得明显效果。

本文旨在研究清远市龙塘镇、佛山市大沥镇和汕头市贵屿镇的 5 个电子垃圾拆解区的家庭作坊室内灰尘中的 HBCDs 和 TBBPA,了解不同电子垃圾场灰尘中的 HBCDs 和 TBBPA 含量分布特征,以及估算成人和婴儿通过电子垃圾拆解区的灰尘摄入带来的污染物人体暴露水平,为人体健康风险评估和后续的环境流行病学研究提供理论依据和数据支持。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

贵屿镇是一个成熟的电子垃圾回收镇,以电子垃圾为支柱产业达 25 年之久,有 6 000 多家小型家庭经营的商店参与这一行业,每年拆解和回收超过 300 万 t 电子设备和塑料产品等电子垃圾,如显示器、电容器和塑料管^[16]。龙塘镇曾有超过 1 000 家非法拆解厂,且电子垃圾拆解产业是主要产业,长达 20 年,每天有超过 5 万人的拆解队伍在不停地拆解电子垃圾,每年拆解的电子垃圾近百万 t 之巨^[17]。与贵屿镇、龙塘镇相比,大沥镇的电子垃圾回收活动强度较小,大部分地区都作为电子垃圾临时仓库使用。

2013 年 9—11 月,在华南地区 5 个场所采集了

56 个室内灰尘样本。场所 1($23^{\circ}32'N, 113^{\circ}03'E; n=9$)、场所 2($23^{\circ}36'N, 113^{\circ}04'E; n=7$)和场所 3($23^{\circ}34'N, 113^{\circ}02'E; n=13$)位于清远市龙塘镇,场所 4($23^{\circ}06'N, 113^{\circ}07'E; n=13$)和场所 5($23^{\circ}19'N, 116^{\circ}21'E; n=14$)分别位于佛山市大沥镇和汕头市贵屿镇。其中,大沥镇距龙塘镇约 50 km,距贵屿镇约 300 km。样品来源于家庭作坊式拆解地的室内家具、窗台、地板表面等灰尘,收集室内灰尘的工具是用乙醇清洗过的小毛刷。用铝箔包裹每个样品并密封在聚乙烯袋中,并在运输到实验室后,所有样品在 -20°C 下保存,直到进行化学分析。

1.2 样品制备和分析

正己烷、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯均为色谱纯,购买于上海安谱实验科技股份有限公司(中国),分析纯二氯甲烷购于天津市富宇精细化工有限公司(中国),佛罗里硅土固相萃取柱(3 mL, 500 mg)购于 Supleco 公司(USA),灰尘标准物质 SRM 2585 购于 USA National Institute of Standards and Technology (NIST, USA)。

本研究用到的实验装置有氮气吹扫仪 N150-2 (广东安胜仪器有限公司)、高速离心机 TGL-18MS (上海卢湘仪)、固相萃取装置 SBEQ-CG1824 (上海安谱实验科技股份有限公司)、超声清洗机 2101TH (宁波新芝生物科技股份有限公司)。

样品制备和分析方法参考文献中方法^[18]。简言之,首先向约 50 mg 样品加入内标物(^{13}C -HBCDs、TBBPA),然后加入正己烷:丙酮(3:1, V: V)混合液进行超声波提取。使用 SupelCleanTM EnviTM Florisil 固相萃取小柱(500 mg, 3 mL, Supleco, USA)进行清洗和分馏。第 1 组分用 8 mL 正己烷洗脱,第 2 组分用 10 mL 乙酸乙酯洗脱。TBBPA 存在于第 1 组分中, HBCDs 存在于第 2 组分中。在氮吹浓缩后,用酸性硅胶(44% 浓硫酸,用 10 mL 正己烷活化)进一步净化第 1 组分,并用 10 mL 正己烷:二氯甲烷(1:1, V: V)混合液洗脱分析物。蒸发至接近干燥后,2 个组分在 100 μL 异辛烷中重新定容以进行气相色谱-质谱分析。

用 Agilent1200(Palo Alto, USA)液相色谱(IC)对 HBCDs 和 TBBPA 进行了分析,该液相色谱仪配有 Agilent 6410 型三重四极质谱仪,电喷雾界面工作模式为负离子模式,并配有 XDB-C18 柱(50 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 1.8 μm , Agilent)。HBCDs 和 TBBPA 的 m/z 转换分别为 640.7/79 和 542.7/79,仪器参数与我们先

前研究中用于 HBCDs 分析的参数相同^[19]。

1.3 质量控制

本研究分析了程序空白($n=9$)和标准物质 SRM 2585($n=3$)以验证本研究中的分析方法。对所有样品中的目标分析物水平进行空白校正。SRM 2585 中的 HBCDs、TBBPA 的测定值与参考值一致($RSD < 15\%$)^[16,18]。定量限(LOQs)设定为在程序空白中检测到的目标化合物的平均值加上标准偏差的 3 倍。 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 在空白中检出量少于 50 pg,空白中未检出 TBBPA。对于空白样品中的未检出化合物,LOQs 设定为 10 倍的仪器信噪比。 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 的定量限为 $0.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干质量),TBBPA 的定量限为 $1.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.4 分析

统计分析采用 SPSS 22 for Windows 软件 (SPSS, Inc., USA)。数据经对数变换后呈正态分布,采用双变量分析研究不同地点间污染物水平的差异,并进行污染物浓度水平的 Pearson 相关分析。在统计分析中,低于定量限的样本浓度被替换为 1/2 定量限。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 污染物浓度及同系物分布

本研究的室内灰尘中 HBCDs 的浓度为 $5 \sim 48\,745\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均浓度为 $61 \sim 6\,481\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,表明室内灰尘中的 HBCDs 污染较为严重(表 1)。5 个场所的室内灰尘中 HBCDs 的浓度范围分别为 $5 \sim 149$ 、 $5 \sim 411$ 、 $85 \sim 905$ 、 $8 \sim 1\,706$ 和 $11 \sim 4\,8745\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值分别为 22、203、265、87 和 $1\,661\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在龙塘镇采样的 3 个场所因拆解规模、拆解类型不同使室内灰尘 HBCDs 含量不同。整体而言,贵屿镇室内灰尘 HBCDs 含量远高于龙塘镇和大沥镇,这主要与贵屿镇电子垃圾拆解规模大、持续时间长有关。大沥镇的电子垃圾拆解规模、强度均低于龙塘镇,故龙塘镇室内灰尘 HBCDs 含量高于大沥镇。与国内外室内灰尘中 HBCDs 浓度相比,本研究中我国龙塘镇和大沥镇的 HBCDs 污染水平与英国、加拿大和美国^[20]的室内灰尘研究结果相似(表 2),但远低于本研究中贵屿镇和文献中深圳市室内空调灰尘 HBCDs 污染水平^[21](表 1 和表 2),表明电子垃圾拆解区都对居民室内环境带来了严重的 HBCDs 污

表 1 室内灰尘样品中阻燃剂 (FRs) 的含量
Table 1 Concentrations of flame retardants (FRs) in indoor dust

		(ng·g ⁻¹)				
FRs		龙塘镇 Longtang Town			大沥镇 Dali Town	贵屿镇 Guiyu Town
		场所 1 (n=9)	场所 2 (n=7)	场所 3 (n=13)	场所 4 (n=13)	场所 5 (n=14)
		Site 1 (n=9)	Site 2 (n=7)	Site 3 (n=13)	Site 4 (n=13)	Site 5 (n=14)
α -HBCD	平均值 Average	34	84	225	57	2 862
	中值 Median	12	48	131	47	906
	范围 Range	3 ~ 91	4 ~ 238	37 ~ 703	4 ~ 189	5 ~ 24 773
β -HBCD	平均值 Average	4	15	23	14	625
	中值 Median	3	18	14	8	176
	范围 Range	1 ~ 11	4 ~ 29	7 ~ 64	1 ~ 98	1 ~ 5 148
γ -HBCD	平均值 Average	22	78	80	105	2 994
	中值 Median	8	32	57	27	288
	范围 Range	1 ~ 54	2 ~ 357	34 ~ 178	2 ~ 790	5 ~ 18 224
Σ HBCDs	平均值 Average	61	173	329	176	6 481
	中值 Median	22	203	265	87	1 661
	范围 Range	5 ~ 149	11 ~ 411	85 ~ 905	8 ~ 1 076	11 ~ 48 745
TBBPA	平均值 Average	595	15 181	2 480	14 765	527 653
	中值 Median	131	2 075	1 793	909	132 257
	范围 Range	27 ~ 2 121	98 ~ 74 202	916 ~ 6 700	61 ~ 122 986	4 568 ~ 2 631 488

注: HBCDs 表示六溴环十二烷; TBBPA 表示四溴双酚 A。

Note: HBCDs represents hexabromocyclododecane; TBBPA represents tetrabromobisphenol A.

染,其中贵屿镇电子垃圾拆解区对环境的影响最为严重。龙塘镇的 HBCDs 浓度为 85 ~ 905 ng·g⁻¹,高于 Gao 等^[14]于 2006—2008 年清远市典型电子垃圾回收区表层土(0 ~ 20 cm)的 HBCDs 浓度(29.7 ~ 284 ng·g⁻¹)。这主要与样品形态、采样时间及样品受阳光照射时间长短有关。到目前为止,仅有少量的研究报道了电子垃圾拆解区的 HBCDs 污染水平^[14,19]。越南海防市电子垃圾拆解场每年拆解 10 万 ~ 20 万 t 电子垃圾,样品取自室内家具表面沉降灰尘,灰尘 HBCDs 浓度为 5.4 ~ 400 ng·g⁻¹^[22],低于本研究中室内灰尘的 HBCDs 浓度 5 ~ 48 745 ng·g⁻¹。这主要

与越南海防市电子垃圾拆解场的拆解量少、纬度低、日光照射强有关。5 个采样点 HBCDs 平均浓度由高到低为:场所 5>场所 3>场所 2>场所 4>场所 1,表明贵屿镇的 HBCDs 污染最重,龙塘镇次之,大沥镇相对较轻。

5 个场所的室内灰尘 TBBPA 的浓度分别为 27 ~ 2 121、98 ~ 74 202、916 ~ 6 700、61 ~ 122 986 和 4 568 ~ 2 631 488 ng·g⁻¹,中值分别为 131、2 075、1 793、909 和 132 257 ng·g⁻¹,平均值为 595、15 181、2 480、14 765 和 527 653 ng·g⁻¹。室内灰尘 TBBPA 的浓度由大到小依次为:贵屿镇>龙塘镇>大沥镇,这

表 2 国内外室内灰尘中 HBCDs 和 TBBPA 含量
Table 2 Concentration of HBCDs and TBBPA in indoor dust from different regions

(ng·g ⁻¹)							文献 References
地区 Region	参数 Parameter	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	Σ HBCDs	TBBPA	
华南地区电子垃圾场 South China's e-waste recycling sites	最小值 Minimum	3	1	1	5	27	本研究 This study
	最大值 Maximum	24 773	5 148	29 392	48 745	2 631 488	
	平均值 Average	817	199	1 340	2 350	146 800	
	中值 Median	87	12	54	185	2 447	
英国家庭(n=31) Homes in UK (n=31)	最小值 Minimum	22	9	70	140		[20]
	最大值 Maximum	6 600	7 800	37 000	110 000		
	平均值 Average	2 800	470	2 800	6 000		
	中值 Median	170	66	440	730		
英国办公室(n=6) Offices in UK (n=6)	最小值 Minimum	12	11	65	90		[20]
	最大值 Maximum	630	380	2 600	3 600		
	平均值 Average	250	160	1 000	1 400		
	中值 Median	100	75	470	650		
加拿大家庭(n=8) Homes in Canada (n=8)	最小值 Minimum	25	3	34	64		[20]
	最大值 Maximum	670	130	470	1 300		
	平均值 Average	340	70	260	370		
	中值 Median	300	72	230	640		
美国家庭(n=13) Homes in USA (n=13)	最小值 Minimum	17	6	79	110		[20]
	最大值 Maximum	1 800	300	2 000	4 000		
	平均值 Average	260	56	490	810		
	中值 Median	80	28	300	390		
中国深圳市办公室内(n=56) Offices in Shenzhen, China (n=56)	最小值 Minimum	6	5	639	652	30	[21]
	最大值 Maximum	42 274	25 859	54 840	122 973	59 140	
	平均值 Average	1 774	586.8	4 916	7 276	3 382	
	中值 Median	92	22	2 386	2 621	975	
比利时家庭(n=18) Homes in Belgium (n=18)	最小值 Minimum						[23]
	最大值 Maximum					1 480	
	中值 Median					10	
比利时办公室(n=18) Offices in Belgium (n=18)	最小值 Minimum					45	[23]
	最大值 Maximum					100	

主要与贵屿镇电子垃圾拆解规模最大、强度最高、时间最长有关,龙塘镇次之,大沥镇最低。然而,龙塘镇、大沥镇、贵屿镇室内灰尘 TBBPA 的浓度远高于中国深圳市^[21]和比利时^[23](表 2)。本研究中清远市龙塘镇电子垃圾拆解区室内灰尘样品中 TBBPA 的浓度低于 Zeng 等^[24]在清远市典型电子垃圾拆解区采集的室内灰尘的 TBBPA 浓度水平(未检出 ~ 200 000 ng·g⁻¹,平均值为 21 000 ng·g⁻¹),这可能与采样位置有关;大沥镇和贵屿镇电子垃圾拆解区室内灰尘样品中 TBBPA 浓度与 Zeng 等^[24]在大沥镇和贵屿镇采集的典型电子垃圾拆解区室内灰尘的 TBBPA 浓度相似。

对于电子垃圾拆解区的室内灰尘,采样位置不同,HBCDs 和 TBBPA 浓度间的相关性不同(表 3)。场所 1 的相关系数(*P* 值)<0.05,表明场所 1 室内灰尘中 HBCDs 的产生与 TBBPA 的关系明显;场所 2、3、4、5 的相关系数(*P* 值)均>0.05,表明其室内灰尘中 HBCDs 的产生与 TBBPA 关系不明显。场所 1 的相关性显著水平高于其他地点,这可能与较为密集的回收、拆解电子垃圾有关。相对于佛山市大沥镇和汕头市贵屿镇,清远市龙塘镇电子垃圾拆解区室内灰尘的 HBCDs 更易受 TBBPA 影响。

2.2 污染物组成

3 种 HBCDs 异构体(α 、 β 和 γ)均在室内粉尘样品中检测到,以 α -HBCD 和 γ -HBCD 为主要的非对映异构体,占 HBCDs 的 90% 或更多(图 1)。HBCDs 非对映异构体分布因研究区域而不同,这与拆解区电子垃圾比例不同、光照强度和时间不同有关。 α -HBCD 的比例由高到低依次为:龙塘镇((55±12)% ,

(57±21)% , (64±16)%)>贵屿镇((50±16)%)>大沥镇((49±15)%) , γ -HBCD 的比例由高到低依次为:龙塘镇((37±3)% , (38±23)% , (29±16)%)<贵屿镇((40±18)%)<大沥镇((44±15)%)。 α -HBCD 在龙塘镇 3 个采样点的样品中较丰富,而在贵屿镇 α -HBCD 的平均比例与 γ -HBCD 的平均比例相近,这与 Zeng 等^[24]的研究结果相似。Tue 等^[22]研究指出空气中 γ -HBCD 占 HBCDs 的 70% 或更多,而 α -HBCD 在室内富集可能是由于 γ -HBCD 到 α -HBCD 异构化,如在处理含 HBCDs 聚合物的过程中有高温^[25]或光照的过程^[26]。

2.3 人体暴露

人体暴露是指人体在一定时期内接触一定浓度的污染物的过程,分为内暴露和外暴露,其中内暴露

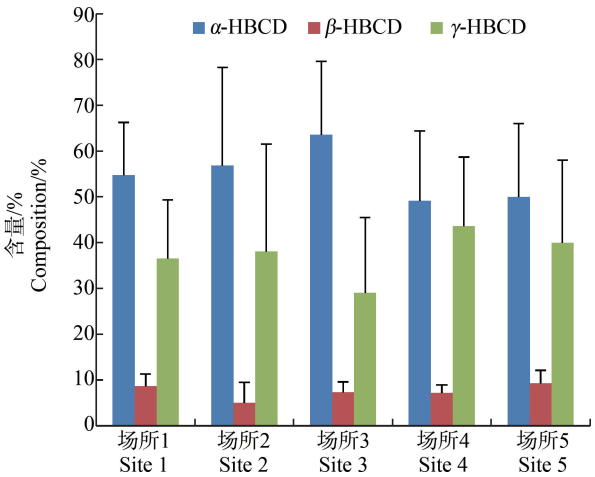


图 1 室内灰尘中 HBCDs 的组成

Fig. 1 Composition of HBCDs in indoor dust

表 3 室内灰尘 HBCDs 和 TBBPA 的相关性

Table 3 Correlation between HBCDs and TBBPA in indoor dust

室内灰尘 Indoor dust	场所 1 的 HBCDs HBCDs of site 1	场所 2 的 HBCDs HBCDs of site 2	场所 3 的 HBCDs HBCDs of site 3	场所 4 的 HBCDs HBCDs of site 4	场所 5 的 HBCDs HBCDs of site 5
场所 1 的 TBBPA TBBPA of site 1	<0.05				
场所 2 的 TBBPA TBBPA of site 2		0.331			
场所 3 的 TBBPA TBBPA of site 3			0.079		
场所 4 的 TBBPA TBBPA of site 4				0.657	
场所 5 的 TBBPA TBBPA of site 5					0.950

水平是不可或缺的数据。由于人体样品难以采集,因而获得的数据相当有限,故我们经常采用环境介质(空气、水、土壤和食物等)中的污染物含量、摄入量对人体暴露及其风险进行评估^[27]。环境介质中的污染物能通过呼吸、皮肤接触和饮食等途径进入人体,并可能会对人体造成不利的影响,近年来,人体通过饮食及室内降尘摄入等途径暴露于 HBCDs 和 TBBPA 的研究已经有较多报道,因此室内灰尘的摄入是人类接触环境污染物的的重要途径^[28]。Ni 和 Zeng 等^[21]研究指出,灰尘摄入占成人 TBBPA 总摄入量的 76%。然而,关于电子垃圾拆解区的居民摄入灰尘带来 TBBPA 的暴露风险研究有限^[10,28]。为了评估华南地区电子垃圾拆解区居民的灰尘暴露量,本文对成人和婴儿进行了暴露计算。

通过室内灰尘摄入 FRs 的暴露情况用以下公式计算^[29]:

$$EDI = (C \times m) / BW$$

式中:EDI 为灰尘摄入的 FRs 暴露量($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$);C 为 FRs 在灰尘中的含量($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$);m 为灰尘的日摄入量($\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$);BW 为人的平均体质量,成人平均体质量为 70 kg,婴儿平均体质量为 12 kg。由于缺少人体对空气中 HBCDs 和 TBBPA 吸收效率的数据,故我们假设人体 100% 吸收污染物,而且对 HBCDs 各异构体的吸收不存在选择性。成人和婴儿平均灰尘摄入量分别为 $20 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$,高灰尘摄入量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[30],可根据 5 个电子废物回收拆解区灰尘样本浓度的第 5% 分位数、中位数、算术平均值和第 95% 分位数计算通过灰尘摄入的成人和婴儿的暴露量(表 4)。

TBBPA 的日暴露量高于所有地点的 HBCDs 暴露量,是 HBCDs 暴露量的 4 倍~154 倍。成人的日 HBCDs(中位数)和日 TBBPA(中位数)平均暴露量估计值(EDI)分别为未检出~ $0.47 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.04 \sim 37.79 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$,最高暴露量估计值为 $0.02 \sim 1.19 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.09 \sim 94.5 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$;婴儿的日 HBCDs(中位数)和日 TBBPA(中位数)平均暴露量估计值为 $0.09 \sim 6.92 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.55 \sim 551 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$,最高暴露量估计值为 $0.37 \sim 27.7 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.18 \sim 2\,204 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。成人和婴儿的最高日 HBCDs 暴露量(95% 水平)分别为 $21.7 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $507 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$,最高日 TBBPA 暴露量(95% 水平)分别为 $1\,490 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $34\,774 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

从最高日暴露量(95% 水平)来看,HBCDs 的顺序为:场所 5>场所 3>场所 4>场所 2>场所 1,TBBPA

的顺序为:场所 5>场所 4>场所 2>场所 3>场所 1。场所 5 的 HBCDs 日最高暴露量分别是场所 1、场所 2、场所 3、场所 4 的 217 倍、80 倍、41 倍、54 倍,场所 5 的 TBBPA 日最高暴露量分别是场所 1、场所 2、场所 3、场所 4 的 1 186 倍、35 倍、335 倍、33 倍,表明场所 5 的居民暴露比较严重,这可能与该地点频繁进行电子垃圾拆解有关。

美国国家研究委员会(The US National Research Council, NRC)2000 年发布成年人的 HBCDs 日暴露量为 $200 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[29-30],而 Wikoff 等^[31]建议成年人的 TBBPA 日暴露量为 $600\,000 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。从最高暴露量(95% 水平)来看,成年人和婴儿的 TBBPA 日暴露量远低于 Wikoff 等^[31]的建议值;成年人的 HBCDs 日暴露量远低于 NRC(2000)发布的参考值;婴儿的 HBCDs 最高暴露量(95% 水平)为 $507 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,是参考值的 2.54 倍。婴儿的 HBCDs 和 TBBPA 日暴露量高于成年人 1~2 个数量级,与 Wu 等^[32]研究结果相似。

通过对室内灰尘的 HBCDs 和 TBBPA 的人体暴露风险研究发现,HBCDs 对人体暴露风险高于 TBBPA,尤其是对婴儿。贵屿镇一直被认为是我国电子垃圾处理量最大的地区。研究结果表明,在本研究调查的所有电子废物场所中,仅场所 5(贵屿镇)的日最高暴露量(95% 水平)超过了限值,对人体暴露风险最高,应重视该地区被取缔电子垃圾场的室内灰尘对当地婴儿的健康危害。

目前,饮食暴露也是 HBCDs 和 TBBPA 的主要暴露方式之一。Shi 等^[33]对国内 12 个省份的母乳和食物样品中 TBBPA 和 HBCDs 进行了研究发现母乳喂养的 1~6 个月的婴儿(7.8 kg)对 TBBPA 和 HBCDs 的平均日暴露量分别为 $5.09 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5.84 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$,远大于参考值 $0.26 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.432 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$;食物中 TBBPA 和 HBCDs 的日暴露量范围为 $0.23 \sim 0.28 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.26 \sim 0.43 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中肉类的贡献最大,其次是水产食物。在后续研究中,Shi 等^[34]发现婴儿的 TBBPA 日平均暴露量为 $2.34 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$,与本研究的场所 1 的婴儿日平均暴露量($2.48 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)相近,远低于其他 4 个场所(63.3、10.3、61.5 和 $2\,198 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$);HBCDs 日平均暴露量 $24.9 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$,与本研究的场所 5 的婴儿日平均暴露量($27.0 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)相近,远高于其他 4 个场所(0.25、0.72、1.37 和 $0.73 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)。此外,海产和水产食物中 TBBPA 和 HBCDs 的含量相对较高,可能经常食用这些食物的人类的暴露水平较高,因此饮食暴露也是重要的暴露源。

表 4 电子垃圾场成人和婴儿暴露 FRs 的日暴露量
Table 4 Daily exposure of adults and infants to FRs in e-waste sites

位置 Site		FRs	婴儿 Infants						成年人 Adults						(ng·kg ⁻¹)				
			日平均暴露量 Daily average intake			日最高暴露量 Daily high intake			日平均暴露量 Daily average intake			日最高暴露量 Daily high intake							
			中值 Median	平均值 Average	5% 5th	95% 95th	中值 Median	平均值 Average	5% 5th	95% 95th	中值 Median	平均值 Average	5% 5th	95% 95th		中值 Median	平均值 Average	5% 5th	95% 95th
场所 1 Site 1		HBCDs	0.09	0.25	0.02	0.58	0.37	1.02	0.09	2.33	0.01	0.02	L	0.04	0.02	0.04	L	0.100	
		TBBPA	0.55	2.48	0.12	7.32	2.18	9.92	0.47	29.30	0.04	0.17	L	0.50	0.09	0.43	0.02	1.26	
场所 2 Site 2		HBCDs	0.85	0.72	0.02	1.57	3.38	2.88	0.10	6.28	0.06	0.05	L	0.11	0.15	0.12	0.004	0.27	
		TBBPA	8.65	63.3	0.46	242.9	34.6	253	1.83	972	0.59	4.34	0.03	16.7	1.48	10.8	0.08	41.6	
场所 3 Site 3		HBCDs	1.10	1.37	0.47	3.09	4.42	5.48	1.89	12.4	0.08	0.09	0.03	0.21	0.19	0.24	0.08	0.53	
		TBBPA	7.47	10.3	4.03	25.88	29.9	41.3	16.1	103	0.51	0.71	0.28	1.77	1.28	1.77	0.69	4.44	
场所 4 Site 4		HBCDs	0.36	0.73	0.10	2.33	1.45	2.93	0.40	9.31	0.02	0.05	0.007	0.16	0.06	0.13	0.02	0.40	
		TBBPA	3.79	61.5	0.66	260.9	15.2	246.1	2.63	1 044	0.26	4.22	0.05	17.9	0.65	10.6	0.11	44.7	
场所 5 Site 5		HBCDs	6.92	27.0	0.29	126.8	27.7	108.0	1.14	507	0.47	1.85	0.02	8.70	1.19	4.63	0.05	21.7	
		TBBPA	551	2 198.6	20.8	8 693.5	2 204	8 794	83.2	34 774	37.8	151	1.43	596	94.5	377	3.57	1 490	

注: <0.01 用“L”表示。
Note: < 0.01 is represented by “L”.

本文研究了我国南方3个电子垃圾拆解区的5个场所室内灰尘样品中TBBPA和HBCDs的浓度、非对映异构体分布以及人体暴露评估。所有灰尘样品均检测到TBBPA和HBCDs,且总体上TBBPA的浓度和HBCDs无关。TBBPA浓度比非电子垃圾拆解区高1~4个数量级,表明电子废弃物拆解能带来较大污染。在不同场所的室内灰尘中,HBCDs均以 α -HBCD和 γ -HBCD为主,但HBCDs非对映异构体分布存在差异,表明HBCDs在灰尘中的分配可能受到不同的环境过程的影响。成人TBBPA和HBCDs的暴露估计值低于参考值;婴儿的HBCDs最高暴露值高于参考值,且TBBPA暴露值远高于成人,更容易受到TBBPA和HBCDs的影响,应引起重视。此外,场所5(贵屿镇)居民的TBBPA和HBCDs的日暴露量最高。应更加注意电子废物拆解区的TBBPA和HBCDs污染。

通讯作者简介:解启来(1964—),男,博士后,教授,主要研究方向为有机污染与控制,具体为:生态系统中典型毒害有机污染物的生物地球化学过程及其环境效应;矿产资源开发利用过程对生态环境的污染及其修复技术。

参考文献(References):

- [1] Quintana J B, Rodil R, Reemtsma T, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air II. Analytical methodology [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2008, 27(10): 904-915
- [2] Malkoske T, Tang Y L, Xu W Y, et al. A review of the environmental distribution, fate, and control of tetrabromobisphenol A released from sources [J]. The Science of the Total Environment, 2016, 569-570: 1608-1617
- [3] Cao X H, Lu Y L, Zhang Y Q, et al. An overview of hexabromocyclododecane (HBCDs) in environmental media with focus on their potential risk and management in China [J]. Environmental Pollution, 2018, 236: 283-295
- [4] Liu K, Li J, Yan S J, et al. A review of status of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in China [J]. Chemosphere, 2016, 148: 8-20
- [5] Koch C, Schmidt-Kötters T, Rupp R, et al. Review of hexabromocyclododecane (HBCD) with a focus on legislation and recent publications concerning toxicokinetics and -dynamics [J]. Environmental Pollution, 2015, 199: 26-34
- [6] 王育松. 我国废旧电脑的危害及其管理对策[J]. 机械管理开发, 2008, 23(3): 167-168
- Wang Y S. Danger and management strategies of waste computers in China [J]. Mechanical Management and Development, 2008, 23(3): 167-168 (in Chinese)
- [7] Robinson B H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts [J]. The Science of the Total Environment, 2009, 408(2): 183-191
- [8] Ni H G, Zeng H, Tao S, et al. Environmental and human exposure to persistent halogenated compounds derived from e-waste in China [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(6): 1237-1247
- [9] 杨中艺, 郑晶, 陈社军, 等. 广东电子废物处理处置地区环境介质污染研究进展[J]. 生态毒理学报, 2008, 3(6): 533-544
- Yang Z Y, Zheng J, Chen S J, et al. Advantage of researches on environmental pollutions from e-waste treating activities in Guangdong, China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2008, 3(6): 533-544 (in Chinese)
- [10] Shen M J, Ge J L, Lam J C W, et al. Occurrence of two novel triazine-based flame retardants in an e-waste recycling area in South China: Implication for human exposure [J]. Science of the Total Environment, 2019, 683: 249-257
- [11] Wang J D, Wang Y W, Shi Z X, et al. Legacy and novel brominated flame retardants in indoor dust from Beijing, China: Occurrence, human exposure assessment and evidence for PBDEs replacement [J]. The Science of the Total Environment, 2018, 618: 48-59
- [12] Takigami H, Suzuki G, Hirai Y, et al. Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan [J]. Chemosphere, 2009, 76(2): 270-277
- [13] Tang J F, Feng J Y, Li X H, et al. Levels of flame retardants HBCD, TBBPA and TBC in surface soils from an industrialized region of East China [J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2014, 16(5): 1015-1021
- [14] Gao S T, Wang J Z, Yu Z Q, et al. Hexabromocyclododecanes in surface soils from e-waste recycling areas and industrial areas in South China: Concentrations, diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles, and inventory [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(6): 2093-2099
- [15] Wu J P, Guan Y T, Zhang Y, et al. Trophodynamics of hexabromocyclododecanes and several other non-PBDE brominated flame retardants in a freshwater food web [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(14): 5490-5495
- [16] 傅建捷, 王亚韡, 周麟佳, 等. 我国典型电子垃圾拆解

- 地持久性有毒化学污染物污染现状[J]. 化学进展, 2011(8): 1755-1768
- Fu J J, Wang Y W, Zhou L J, et al. Pollution status and perspectives of persistent toxic substances in e-waste dismantling area in China [J]. Progress in Chemistry, 2011 (8): 1755-1768 (in Chinese)
- [17] 广东清远龙塘镇每年回收处理百万吨洋垃圾[EB/OL]. (2007-10-09) [2021-05-04]. <https://bbs.focus.cn/qingyuan/35436/9247e1a446dcf822.html>
- [18] van den Eede N, Dirtu A C, Ali N, et al. Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust [J]. Talanta, 2012, 89: 292-300
- [19] Zheng X B, Wu J P, Luo X J, et al. Halogenated flame retardants in home-produced eggs from an electronic waste recycling region in South China: Levels, composition profiles, and human dietary exposure assessment [J]. Environment International, 2012, 45: 122-128
- [20] Abdallah Mohamed A E, 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
- [21] 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
- [22] 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
- [23] Geens T, Roosens L, Neels H, et al. Assessment of human exposure to bisphenol-A, triclosan and tetrabromobisphenol-A through indoor dust intake in Belgium [J]. Chemosphere, 2009, 76(6): 755-760
- [24] Zeng Y H, Tang B, Luo X J, et al. Organohalogen pollutants in surface particulates from workshop floors of four major e-waste recycling sites in China and implications for emission lists [J]. The Science of the Total Environment, 2016, 569-570: 982-989
- [25] Köppen R, Becker R, Jung C, et al. On the thermally induced isomerisation of hexabromocyclododecane stereoisomers [J]. Chemosphere, 2008, 71(4): 656-662
- [26] Harrad S, Abdallah M A E, Covaci A. Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust [J]. Environment International, 2009, 35(3): 573-579
- [27] 敖俊杰, 袁涛. 室内灰尘新兴污染物污染及人体暴露水平研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(7): 640-644
- Ao J J, Yuan T. Emerging contaminants in indoor dust and human exposure assessment: A review of recent studies [J]. Journal of Environment and Health, 2014, 31(7): 640-644 (in Chinese)
- [28] Alves A, Kucharska A, Erratico C, et al. Human biomonitoring of emerging pollutants through non-invasive matrices: State of the art and future potential [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(17): 4063-4088
- [29] Tan H L, Chen D, Peng C F, et al. Novel and traditional organophosphate esters in house dust from South China: Association with hand wipes and exposure estimation [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (19): 11017-11026
- [30] Jones-Otazo H A, Clarke J P, Diamond M L, et al. Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(14): 5121-5130
- [31] Wikoff D, Thompson C, Perry C, et al. Development of toxicity values and exposure estimates for tetrabromobisphenol A: Application in a margin of exposure assessment [J]. Journal of Applied Toxicology, 2015, 35(11): 1292-1308
- [32] Wu Y Y, Li Y Y, Kang D, et al. Tetrabromobisphenol A and heavy metal exposure via dust ingestion in an e-waste recycling region in Southeast China [J]. Science of the Total Environment, 2016, 541: 356-364
- [33] Shi Z X, Wu Y N, Li J G, et al. Dietary exposure assessment of Chinese adults and nursing infants to tetrabromobisphenol-A and hexabromocyclododecanes: Occurrence measurements in foods and human milk [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(12): 4314-4319
- [34] Shi Z X, Jiao Y, Hu Y, et al. Levels of tetrabromobisphenol A, hexabromocyclododecanes and polybrominated diphenyl ethers in human milk from the general population in Beijing, China [J]. The Science of the Total Environment, 2013, 452-453: 10-18