

六溴环十二烷环境研究进展

卜德志^{1,2}, 孙霞^{1,2}, 劳齐斌³, 矫立萍^{1,2}, 陈立奇^{1,2}

(1.自然资源部海洋—大气化学与全球变化重点实验室 厦门 361005; 2.自然资源部第三海洋研究所 厦门 361005;

3.国家海洋局北海海洋环境监测中心站 北海 536000)

摘要:极地区域由于其独特的地理位置和自然条件,是对全球气候变化和环境污染响应和反馈最为敏感的区域之一,在全球气候变化和环境污染研究中占据重要地位。HBCDs 作为一种新型持久性有机污染物,近几年受到国际社会的广泛关注。文章对 HBCDs 特性及近几年来极地、中低纬度区域 HBCDs 研究进行了综述,对比分析了环境中大气、水体、土壤、沉积物、植被和生物等多介质中 HBCDs 赋存水平,探讨了其异构体在多介质中的浓度分配差异,并对其可能原因给出解释,论证了 HBCDs 污染防治及其进一步环境行为研究对人类健康及生态环境安全的重要意义。

关键词:HBCDs; 多介质; 极地; 赋存水平; 生物富集

中图分类号:P76;X524

文献标志码:A

文章编号:1005-9857(2022)01-0065-12

Advances in Environmental Studies of HBCDs

BU Dezhi^{1,2}, SUN Xia^{1,2}, LAO Qibin³, JIAO Liping^{1,2}, CHEN Liqi^{1,2}

(1.Key Laboratory of Global Change and Marine-Atmospheric Chemistry (GCMAC) of MNR, Xiamen 361005, China; 2.Third Institute of Oceanography (TIO), MNR, Xiamen 361005, China; 3.Beihai Marine Environment Monitoring Center Station, SOA, Beihai 536000, China)

Abstract: The polar regions is one of the most sensitive areas to the response and feedback of global climate change and environmental pollution because of its unique geographical location and natural conditions, and occupies an important position in the study of global climate change and environmental pollution. As a new type of persistent organic pollutants (POPs), HBCDs has been widely concerned by the international society in recent years. This paper focused on the characteristics and summarized the research on HBCDs in polar regions and middle and low latitudes in recent years. The occurrence levels of HBCDs in the atmosphere, water, soil, sediment, vegetation and biology in the polar environment were compared and analyzed. The differences in the concentration distribution of their isomers in the multi-media were discussed and the possible reasons were explained. The important significance of HBCD' pollution prevention and its further environmental behavior research on human health and ecological environment security were also demonstrated.

Keywords: HBCDs, Multi-medium, Polar regions, Occurrence level, Bioaccumulation

收稿日期:2021-03-10;修订日期:2021-11-22

基金项目:国家自然科学基金项目(41602360);自然资源部第三海洋研究所基本科研业务专项(海三科 2018011)。

作者简介:卜德志,硕士研究生,研究方向为持久性有机污染物

通信作者:矫立萍,副研究员,硕士,研究方向为海洋化学、极区环境科学

0 引言

1,2,5,6,9,10-六溴环十二烷(Hexabromocyclododecane, HBCDs)是一种典型的疏水性高溴含量脂环族添加型阻燃剂,是除多溴联苯醚(PBDEs)和四溴双酚 A(TBBPA)之外的全球第三大溴代阻燃剂^[1]。其作为一种非键合的添加型阻燃剂,极易通过多种方式进入环境中,且在环境中残留期长、检出率高、具有生物毒性,目前已被联合国列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《公约》)中。我国自 2016 年 12 月 26 日起,禁止六溴环十二烷的生产、使用和进出口^[2],并在 2017 年 12 月,制定了《优先控制化学品名录(第一批)》,并将 HBCDs 列入其中^[3]。但由于 HBCDs 的难降解性,目前仍在全球范围内广泛存在,并通过“蚱蜢效应”不断向极地区域富集。

极地区域由于独特的地理位置和自然条件,在全球气候变化和环境污染的研究中占有举足轻重的地位,是对全球气候变化和环境污染响应和反馈最为敏感的区域之一^[4],且极地生态系统的生物和物理过程会在时间、空间尺度上对地球生态系统产生反馈作用,并与之相互影响^[5]。极地区域又是世界气候系统中最活跃的部分,可以通过冰盖、大气以及和周围海域的强烈耦合过程而影响全球^[6]。极地区域常年温度较低,有利于各种持久性有机污染物(POPs)的沉降,可能通过全球蒸馏效应积累来自中低纬度的 HBCDs 等 POPs,对简单脆弱的极地生态系统造成压力^[7]。近年来,全球气候变暖引起极地区域气候环境快速变化,导致极地冰川融化、冻土退化等过程,这可能使得先前埋藏于冰雪中的 POPs 重新释放进入大气,这种“二次”污染可能成为极地环境中 POPs 的重要来源^[8],进而影响全球。

1 HBCDs 简介

1.1 HBCDs 物理化学特性

HBCDs 的分子式为 $C_{12}H_{18}Br_6$,溴含量为 74.7%^[1]。热稳定性较差,分解温度低,在自然界中为白色结晶。HBCDs 的立体结构非常复杂,其工业化生产以 1,5,9-环十二烷三烯(1,5,9-cyclododecatriene, CDTs)为原料,经溴化反应制得^[9]。理论上共有 16 种异构体,分别是 6 对对映异构体和 4 种

内消旋体^[10],但目前仅分离出(±) α -HBCD、(±) β -HBCD 和(±) γ -HBCD 3 对对映异构体和 2 种内消旋异构体。在化工产品中主要包含 α -HBCD, β -HBCD 和 γ -HBCD 3 种异构体,其百分含量分别为 10%~13%、1%~12%和 75%~89%^[11],另外还含有少量的 δ -HBCD(0.5%)和 ϵ -HBCD(0.3%)^[12]。

不同异构体因物理化学性质不同,呈现不同的环境行为。Zhao 等^[13]通过对 HBCDs 3 种主要异构体热力学和光化学性质研究发现, α -HBCD 光化学性质最稳定,而光暴露条件下, γ -HBCD 可以转化为 α -HBCD,这也与 Stuart 等^[14]的研究结果相同。另外 β 和 γ 异构体的降解速率分别是 α 异构体的 1.6 倍和 1.8 倍^[15]。异构体差异性环境行为研究也是当前 HBCDs 相关研究的热点。

1.2 HBCDs 的 POPs 特性

HBCDs 作为一种典型持久性有机污染物,具有环境持久性、生物蓄积性、远距离传输性和生物毒性等 POPs 的一系列特点。

现有研究表明 HBCDs 在水相和气相中的半衰期均高于《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《斯德哥尔摩公约》)筛选 POPs 的标准^[10]。Kohler 等^[16]发现 12 年前的沉积物中 HBCDs 的浓度是其表层浓度的 50%;Remberger 等^[17]发现斯德哥尔摩群岛的沉积物下层 30~40 年前的 HBCDs 浓度是其顶部浓度的 25%~33%。上述研究均表明其能在环境中长时间存在。

HBCDs 具有较高的辛醇-水分配系数,这使得 HBCDs 容易在脂肪中蓄积。Tomy 等^[18]通过研究安大略湖中浮游生物、糠虾、杜夫鱼、胡瓜鱼及鳟鱼中的 HBCDs 浓度发现,随着营养级的升高,HBCDs 总含量表现出升高的趋势,且营养级与 $\ln \sum$ HBCD 呈线性相关,表明 HBCDs 具有生物放大效应。Palace 等^[19]通过对虹鳟鱼中 HBCDs 的研究发现其生物浓缩因子约为 13 085;Veith 等^[20]研究鲱鱼中的 HBCDs 浓度发现其生物浓缩因子为 18 100;Law 等^[21]发现加拿大温尼伯(Winnipeg)湖中生物体 α -HBCD 的生物浓缩因子高达 50 000~125 000,均远远大于《斯德哥尔摩公约》关于 POPs 生物浓缩因子限值为 5 000 的标准。表明 HBCDs 具有高生物蓄积性。

Beyer 等^[22]利用几种迁移模型评估研究了 HBCDs 的远距离传输能力,认为其远距离迁移能力主要依靠气溶胶,即很有可能通过吸附于空气中的颗粒上进行迁移。可以通过“蚱蜢效应”,在温度升高时挥发,并且随着空气流动进行迁移,遇冷时凝结沉降,最终通过反复进行上述过程迁移至全球。20 世纪 60 年代,HBCDs 开始工业生产,80 年代末开始大量产出,主要产自中国、美国、欧洲和日本。现有研究检测到 HBCDs 在 20 世纪 60 年代便出现在挪威北极的冰芯中^[23],80 年代中期开始在各环境介质中被大量检出,其环境浓度随时间逐年增加。到目前为止,HBCDs 已在全球多种环境介质,甚至在极地区域中被广泛检出。

研究表明,HBCDs 的急性毒性较低^[1],3 种主要异构体的细胞毒性由大到小依次为 γ -HBCD、 β -HBCD、 α -HBCD,3 对对映异构体(手性异构体)中右旋体的毒性显著大于左旋体的毒性^[24-26]。HBCDs 能导致大鼠甲状腺增生^[27],肝脏重量增加,脂肪变性,卵子发育抑制^[28],抑制神经递质正常吸收,影响神经发育,严重时会出现肝组织坏死及肝脏肿瘤^[29],其对人体肝细胞也会产生一定毒害^[30]。HBCDs 对水体生态系统中的动物也会产生慢性毒性^[31],对海洋桡足类动物的急性毒性较低,但对其生殖发育具有显著的毒性效应^[32],另外其可能和滴滴涕以及多溴联苯醚一样,能够导致人体基因重组,引发进一步疾病,进而导致癌症等重大灾难。易姗等^[33]结合中国 HBCDs 相关行业的生产状况,对中国六溴环十二烷的职业环境健康做出了风险评估,结果表明,16%的职业人群具有反复染毒的风险,69%的职业人群具有产生生殖毒性的风险,总计职业人群中具有健康风险的人数高达 70%。另有研究表明,HBCDs 可通过反馈抑制影响甲状腺激素受体数目,从而导致甲状腺激素水平下降^[34-35],而人体孕妇血清中的甲状腺激素水平可以直接影响胎儿的甲状腺激素水平,HBCDs 又能通过母乳摄入的方式进入婴儿体内,对下一代身体健康造成潜在影响。人类处在食物链的最顶端,HBCDs 具有生物蓄积性和生物放大效应,其生物毒性最终将危害人类的自身健康。

2 HBCDs 极地高纬度研究

20 世纪 90 年代末期,瑞典研究者首次关注环境中的 HBCDs。受限于仪器条件,最初大多数数据都是 HBCDs 的总量信息,随着科技的进步以及检测设备的改进,有关 HBCDs 环境行为的进一步研究得以充分开展。至今,HBCDs 来源、毒理学性质、异构化及其各异构体间的转化、各环境介质中的分布、迁移及环境归趋研究已在世界范围内取得诸多成果。

2.1 HBCDs 在极地区域的分布特征

近几年,从整体上看极地区域 HBCDs 的研究主要集中在北极的鸟类、海洋哺乳动物及鱼类,而南极地区环境和生物介质中 HBCDs 的污染情况研究相对较少,但其在已检测的南极环境介质和生物样品中普遍存在。极地区域环境及生物介质中的 HBCDs 浓度水平如表 1 所示。

表 1 极地环境介质中 HBCDs 浓度水平

环境介质(浓度单位)	采样地区	HBCDs 含量(总)	参考文献
大气(pg/g dw)	菲尔德斯半岛	0.50~4.87(气相)	[39]
大气(pg/g dw)	菲尔德斯半岛	0.31~3.28(颗粒相)	[39]
水体(ng/g)	菲尔德斯半岛	0.17~2.67(海水)	[38]
水体(ng/g)	菲尔德斯半岛	0.29~0.68(湖水)	[38]
水体(ng/g)	菲尔德斯半岛	0.89~1.30(雪水)	[38]
土壤(ng/g lw)	菲尔德斯半岛	0.20~0.74	[39]
大气(pg/m ³)	瑞典	2.0~280	[18]
水体(ng/L)	瑞典	3.0~31.0	[11]
沉积物(pg/g dw)	南极长城湾	41	[38]
土壤(pg/g dw)	南极八达岭	62.3	[38]
粪土(ng/g dw)	北极奥尔松地区	1.23~3.73	[39]

相对而言,国外对极地区域 HBCDs 研究较早,已有诸多成果。Katrin 等^[36]研究了 1986—2008 年东格陵兰岛海豹体内 HBCDs 浓度随时间的变化趋势,发现自 1986 年起,HBCDs 浓度从 2.0 ng/g 湿重增长到了 8.7 ng/g 湿重,随时间逐年上升。Miljeteig 等^[37]通过对挪威北极和俄罗斯北极的象牙鸥蛋的研究,发现其 HBCDs 检出率为 100%,浓度为 38.1~136 ng/g 湿重。国内对 HBCDs 的研究虽然起步比较晚,但也取得了重要成果。张晓岭^[25]2008 年在国内首次创立了高效液相色谱——质谱联用测定 HBCDs 非对映体和手性对映体的分离方

法,并分离制备出了 HBCDs 手性对映体标样,并在国际上首次研究了它们的毒性。2010 年,李红华^[38]采集了长城湾附近的动物、植物样本并进行分析测定,所得 HBCDs 浓度水平与国外结果^[36]相近。2016 年,张丽^[39]首次揭示了南极地区环境多介质中 HBCDs 污染水平、空间分布及异构体组成变化,发现南极环境多介质中 HBCDs 的检出率约为 100%,表明 HBCDs 已在南极环境广泛存在。

总体来看,HBCDs 在南北极环境及生物介质中普遍存在,但浓度处于较低水平,相同介质中 HBCDs 含量南极地区相较于北极浓度更低。不同环境介质中,水体内 HBCDs 含量最低,土壤和沉积物中含量较高,苔藓等植被中 HBCDs 含量最高。分析原因是地衣仅由真菌和藻类构成,没有表皮,使得地衣表面直接暴露于空气中,可以直接从大气中吸收并富集 HBCDs,且地衣生长周期长,长时间富集大气中的 HBCDs 使得其含量自然升高^[43]。而苔藓没有根,只由茎和叶构成,叶片为单细胞结构,对周围污染物变化较为敏感^[44],且较大的比表面积使得其对大气中有机物的吸收能力较强,可以有效富集 HBCDs^[45]。苔藓还可以用来重建过去数十年的大气污染水平变化^[46],使得其在极地污染物研究中占据重要地位。南极科学考察站附近样品中 HBCDs 浓度较周边区域无明显增加,推测该地区的 HBCDs 污染可能不是来自人类活动,而主要与 HBCDs 远距离大气传输有关(表 2)。

表 2 极地生物介质中 HBCDs 浓度水平

(ng/g)			
生物介质	采样地区	HBCDs 含量(总)	参考文献
苔藓	南极八达岭	951.2×10^{-3}	[38]
	阿德利岛	$(340 \sim 407) \times 10^{-3}$	[38]
北极熊	挪威斯瓦尔巴特群岛	0.3~41.1	[40]
象牙欧蛋	俄罗斯北极 (Domashny Colonies)	38.1	[37]
	挪威北极(Svalbard)	81.5	[37]
	挪威北极(Nagurskoe)	136	[37]
游隼蛋	东格陵兰岛	17	[41]
绿灰鸥蛋	挪威北极	19.8	[42]
企鹅蛋	南极长城湾	0.763	[38]
贼鸥蛋	南极长城湾	0.518	[38]

注:苔藓为干重含量,其他为湿重含量。

2.2 HBCDs 在极地多介质间的异构体组成

南极环境中 HBCDs 主要来源于远距离大气传输,由于其环境浓度为痕量,异构体理化参数及多介质间分配作用的研究尚未发现显著相关性^[39]。现有研究表明,HBCDs 在极地检出率较高,部分研究达到 100%^[38]。不同环境及生物介质中各异构体百分组成不同,具体如图 1 及图 2 所示。

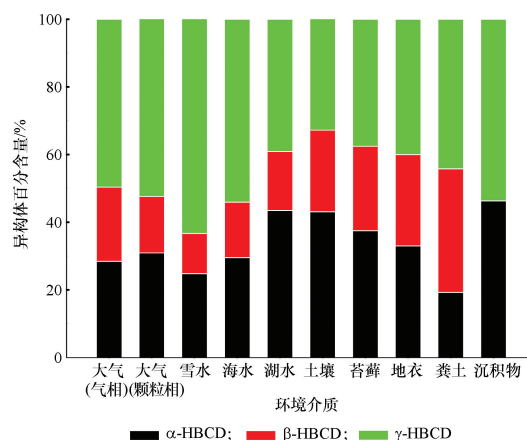


图 1 南极环境介质中 HBCDs 3 种主要异构体百分含量^[39]

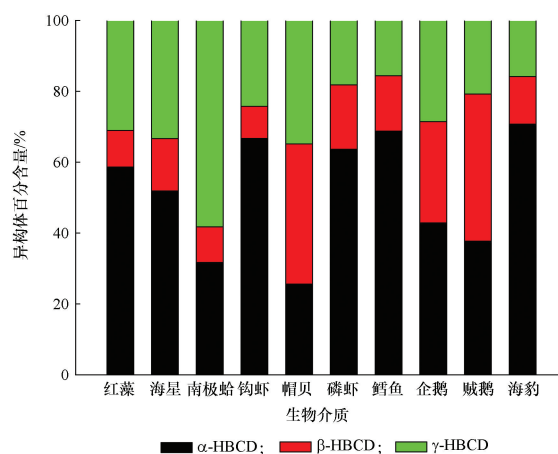


图 2 南极生物介质中 HBCDs 3 种主要异构体百分含量^[39]

从图中可以看出,环境介质中 γ -HBCD 含量最高。尽管各介质中异构体组成整体趋势相符,即 $\gamma > \alpha > \beta$,但各异构体所占比例差异较为明显。工业生产中 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 3 种异构体的百分含量分别为 10%~13%、1%~12% 和 75%~89%。大气中气相和颗粒相分配模式相似,3 种异构体百分含量整体趋势不变, γ -HBCD 依然最高,

分别为 50% 和 52%, α 次之, 分别为 28% 和 31%, β 最低。分析从工业生产到极地大气中 γ 异构体浓度降低的原因为远距离传输过程中, γ -HBCD 发生异构化, 向 α -HBCD 转化^[47], 另外还可能与各异构体间不同的辛醇-空气分配系数导致其环境中多介质传输和分配差异有关^[48]。水体中各异构体百分含量与大气中相似。到土壤中时, α 异构体比例进一步增大, 再到沉积物中比例接近总量的一半^[49], 分析原因是在光照、温度以及微生物的长期作用下, 异构体间发生异构化及选择性降解(厌氧环境下 β 异构体和 γ 异构体的降解速率是 α 异构体的 1.6 倍和 1.8 倍)所致^[13]。地衣(α -HBCD: 33%; β -HBCD: 27%; γ -HBCD: 40%) 和 苔 藓 (α -HBCD: 37%; β -HBCD: 25%; γ -HBCD: 38%) 中 3 种异构体比例与土壤(α -HBCD: 43%; β -HBCD: 24%; γ -HBCD: 33%) 中相似, 而与大气中相差较大, 推测地衣和苔藓中 HBCDs 可能主要来源于土壤而非大气。相对于其他介质而言, 粪土中 β -HBCD 所占比例明显增大, 这可能是由于粪土中 HBCDs 含量及比例主要来源于生物体, 而生物体选择性吸收代谢, 及体内 HBCDs 发生异构化^[50]所致。Law 等^[51]首次报道虹鳟鱼幼体具有将 β -HBCD 和 γ -HBCD 异构化为 α -HBCD 的能力。Du 等^[52]检测到斑马鱼在暴露 28 天之后具有将 γ -HBCD 生物异构化为 α -HBCD 的能力。张晓岭^[25]通过研究 HBCDs 的生物累积, 发现田螺选择性地累积(一) α -HBCD 和(一) γ -HBCD, 而鱼类选择性地累积(+) α -HBCD 和(一) γ -HBCD, 表明手性对映体生物累积具有选择性和物种差异。以上研究解释了不同生物体内异构体差异可能的原因。张丽等^[39]通过研究南极典型食物网 9 种生物体内 HBCDs 富集特征, 发现 HBCDs 异构体富集过程中具有明显的异构体选择性, 该发现与 Sormo 等^[53]及 Tomy 等^[54]的研究结果相互印证。相对于环境介质, 生物介质中 α -HBCD 是多数生物中的主要异构体, 但不同生物体内各异构体比例与营养级并无明显对应关系, 不同生物异构体含量差异明显, 推测可能由上文所述生物体选择性吸收代谢有关。此外, 现有研究中生物体内异构化多发生于 β -HBCD 和 γ -HBCD^[55], Taylor 等^[50]研究

发现生物体在 α -HBCD 中暴露后没有观察到异构化。就 HBCDs 含量来看, 现有研究显示生物体内 HBCDs 含量随营养级明显增高, 但不同异构体生物放大程度不同, 表明生物体对 HBCDs 的富集过程也伴随明显的异构体选择性。

3 HBCDs 中低纬度污染水平

3.1 大气和室内灰尘中 HBCDs 浓度水平

大气传输是 HBCDs 的主要传播途径, 且更多依附于大气颗粒相进行传播。大气也是日本和欧洲 HBCDs 的主要释放介质。Yu 等^[66]通过对城市大气的研究发现 69.1%~97.3% 的 HBCDs 分布在大气颗粒相中。大气中 HBCDs 浓度的空间分布呈点源高于偏远地区、下风向地区高于上风向地区的趋势^[17]。Gerecke 等^[11]研究发现瑞典点源附近大气中 HBCDs 浓度高达 2.85×10^8 pg/m³, 中国的主要 HBCDs 产地之一莱州湾 HBCDs 浓度也高达 4.75×10^4 pg/m³, 相对其他非点源地区如中国广州(0.69~3.09 pg/m³)、上海宝山(30.2 pg/m³)、徐家汇(18.55 pg/m³)、美国芝加哥(0.9~9.6 pg/m³)、日本北海道(15 pg/m³)而言, 其浓度高出至少 2 个数量级(表 3)。

表 3 中低纬度环境大气中 HBCDs 浓度水平

(pg/m ³)		
地区	总浓度	参考文献
中国北京	20~1 800	[56]
中国广州	0.69~3.09	[57]
中国上海宝山(城郊)	30.20	[58]
中国上海徐家汇(城区)	18.55	[58]
中国莱州湾	$0.151 \sim 47.5 \times 10^3$	[40]
英国伯明翰	37	[59]
美国中东部	0.6~4.5	[60]
美国芝加哥	0.9~9.6	[60]
日本北海道	15	[61]
瑞典(点源附近)	2.85×10^8	[11]

Li 等^[85]通过对室内外环境中大气颗粒物分级采样, 发现 α -HBCD 是 HBCDs 在大气中的主要存在形式, 且主要分布在大颗粒(4.7~10.0 μ m)上。在封闭及自然通风状态下的办公室中, HBCDs 暴露量分别为 0.09~9.25 pg/(h·kg), 0.07~1.75 pg/(h·kg), 表明自然通风有利于室内污染物向室外环境中扩散, 从而降低呼吸暴露风险。就全球浓度来看, HBCDs 浓

度分布呈现欧洲高于亚洲,点源高于周边的趋势。且相对于气相而言,HBCDs 主要分布在大气颗粒相中,依据“全球蒸馏效应”和“蚱蜢效应”,能够发生远距离迁移(表 4)。

表 4 中低纬度环境室内灰尘中 HBCDs 浓度水平

(ng/g)		
地区	总浓度	参考文献
加拿大	670	[62]
英国	730	[62]
英国	650	[62]
日本大阪	740	[63]
比利时	114	[64]
美国	390	[62]
美国	230	[65]
德国慕尼黑	345	[56]

3.2 土壤和水体底泥中 HBCDs 浓度水平

现有研究显示,土壤中 HBCDs 主要以 γ 异构体为主,不同类型土壤中 HBCDs 含量不同,农业区、养殖区土壤中 HBCDs 浓度普遍低于工业区。对土壤中 HBCDs 的分布特征及来源分析得出,含量较高的站点多集中于工业区,且呈现明显的点源分布。HBCDs 浓度与点源距离成明显负相关,生产过程中的排放是厂区点源周边土壤中 HBCDs 的主要来源。随点源距离增加,HBCDs 浓度下降,土壤中前 2 km 距离 HBCDs 浓度下降较快,之后趋于平缓^[86]。且随点源距离增加,大气沉降逐渐成为 HBCDs 主要来源,即主要通过源—大气—土壤的方式影响环境,因此风速、风向条件也是影响点源周边 HBCDs 空间分布的主要因素之一^[71](表 5)。

表 5 中低纬度环境土壤中 HBCDs 浓度水平

(ng/g dw)		
地区	总浓度	参考文献
中国	1.7~5.6	[66]
中国重庆	0.43~15.2	[67]
中国上海	0.30~249	[68]
柬埔寨	<2.5	[69]
比利时	ND~6.6	[70]
瑞典(点源附近)	1.71~13×10 ⁵	[17]
中国浙江(工业区)	ND~2.057 8	[71]
中国浙江(养殖区)	ND~1.859 4	[71]
中国天津(电子拆解区)	1.57~3.76	[72]
中国天津(农田灌溉区)	9.33~44.6	[72]
中国山东莱州湾	0.88~690 1	[38]
(中国典型 HBCDs 污染区域)		

注: * ND 为未检出。

李红华^[38]通过对中国典型 HBCDs 污染区域莱州湾各环境介质中 HBCDs 的浓度调查发现, γ -HBCD 在土壤、水体底泥占据优势,还通过对中国七大水系底泥(长江、黄河、珠江、塔里木河底泥中 HBCDs 总浓度分别为 1.77 ng/cm²、2.50 ng/cm²、18.3 ng/cm²、3.92 ng/cm²)的研究发现,中国东部和东南部 HBCDs 污染浓度高于西部和西北部,人口密集的大城市和工业区是 HBCDs 主要扩散源,这一发现与其他国家和地区底泥中 HBCDs 分布趋势相似^[75, 79]。但也有个别研究发现不同,Wang 等^[87]对西北渭河流域表层沉积物中 HBCDs 的含量、空间分布及危害进行了研究,发现 HBCDs 平均浓度为 0.45 ng/g dw。其中区别于其他研究, α -HBCD 为大多数站点的主要异构体。出现这种情况可能是因为当地 HBCDs 使用情况不同,也可能是由于其他环境因素导致异构体之间发生相互转化的概率上升, α -HBCD 作为半衰期最长的异构体,占比逐渐增大(表 6)。

表 6 中低纬度环境水体底泥中 HBCDs 浓度水平

(ng/g dw)		
地区	总浓度	参考文献
中国山东莱州湾	2.93~1 029	[38]
中国山东莱州湾	0.03~20.17	[73]
中国天津(排污河)	7.21~21.9	[72]
中国山东(工业厂区)	84.3	[74]
韩国	0.39~59	[75]
瑞典	1~25	[76]
瑞士	2.5	[16]
底特律	0.025~1.9	[76]
英国	0.88~4.8	[77]
英国 Skerne 河(污染源)	1.7×10 ⁶	[78]
日本东京湾	0.056~2.3	[79]

注:水体中 HBCDs 含量为(超)痕量,未列出。

3.3 生物介质中 HBCDs 浓度水平及生物放大效应

对于同一地区,各环境介质中,水体 HBCDs 含量最低,土壤沉积物中相对具有较高浓度和检出率,且浓度水平呈现点源分布。这可能与 HBCDs 具有高辛醇-水分配系数,属于强憎水性的持久性有机污染物有关,而憎水性化合物易吸附在有机质或有机碳上^[88]。而同一地区生物体内 HBCDs 含量较

环境介质中而言,具有更高浓度,这也反映了 HBCDs 的生物蓄积性,且随营养级升高,HBCDs 含量也有升高的趋势,表现出了 HBCDs 的生物放大效应(表 7)。

表 7 中低纬度环境生物介质中 HBCDs 浓度水平

(ng/g lw)		
地区	总浓度	参考文献
日本(金枪鱼)	6.5~45	[47]
中国沿海(黄花鱼、鲳鱼)	0.57~10.1	[80]
中国珠江三角洲 (鲢鱼、罗非鱼)	12.8~640,5.90~115	[81]
中国南海(海豚)	447~45 880	[82]
瑞典(点源鱼类)	970~1 800	[17]
英国(淡水鱼类)	<0.29~1.7	[77]
莱州湾(水生生物)	7.09~815	[38]
瑞典北部(游隼)	150	[83]
瑞典南部(游隼)	250	[83]
英国(鸬鹚)	0.138~1.32	[78]
南非(鸟蛋)	1.6~41	[84]

一般在大气、水体、土壤等环境介质中, γ -HBCD 为主要异构体,而生物介质中 α -HBCD 占主导地位。对比表 3 至表 7 中的数据不难看出,HBCDs 浓度分布呈现欧洲地区高于其他地区,点源生物高于非点源生物,高营养级生物高于低营养级生物的特征。目前生物体中的 HBCDs 研究多集中在鱼类、鸟类、贝类和海洋哺乳动物中,且单个研究多限于少数物种,没有充分考虑捕食者与被捕食者的关系,关于 HBCDs 在生态系统食物链中如何传递的研究相对较少。Zhang 等^[89]对中国最大 HBCDs 生产地之一——潍坊的沿海生物进行了调查,利用元素分析和同位素分析的方法确定食物网结构和生物营养级,研究表明 HBCDs 在食物链中存在生物放大效应,HBCDs 总含量与营养级呈正相关,导致在食物链顶端的捕食者,如人体中 HBCDs 水平最高。此外,选择性生物放大改变了生物体内非对应异构体的组成,随营养级的提高, α -HBCD 在总含量中所占比例也随之增加,且具有生物放大作用, β -HBCD 和 γ -HBCD 则无生物放大作用。另外研究还发现不同水生物种中,HBCDs

浓度差异较大,最大可达 3 个数量级。Du 等^[52]也通过研究发现在 3 种异构体中, α -HBCD 具有最高的同化效率、最低的降解速率和最长的半衰期,这使得其在高营养级生物中占据优势。

4 HBCDs 时空分布趋势

时间上来看,自然光照射可以改变粉尘中 HBCDs 各异构体结构,有研究显示,在经过 5 周的自然光暴露之后, γ -HBCD 含量从 62% 下降到 43%, α -HBCD 含量从 25% 上升到 43%,因此不同季节采样会对 HBCDs 各异构体浓度造成影响。另外不同研究中采样点与 HBCDs 点源距离不同,也会导致 HBCDs 残留浓度不同。因此时间上多个研究之间无法进行准确横向对比。

空间上来看,结合表 1 至表 7 中数据分析,在世界范围内,高纬度极地地区相对中低纬度而言,总体浓度偏低,但土壤及生物介质中浓度水平与部分中低纬度郊区相当。中低纬度中,欧洲国家相对于其他地区而言 HBCDs 环境浓度更高,这可能与使用全球近半的 HBCDs 产品有关。就我国国内而言,渤海莱州湾、河北沧州、山东潍坊、江苏苏州和连云港等 HBCDs 产地污染浓度相对较高,另外城市之间浓度差异较大,这可能是由于其历史产量以及排放强度不同导致的。另外在以往的研究中,调查规模不同,采样点与点源距离不同等因素,也会导致浓度不同,给世界范围内 HBCDs 浓度对比带来困难。

5 人体 HBCDs 浓度与饮食摄入

统计数据表明,HBCDs 生产设施多位于沿海,生产或使用过程中排放的 HBCDs 可能通过海岸生态系统,进入食物链,最终转移到当地居民的饮食中。Zhang 等^[89]对山东潍坊,居民从海产品中摄入的 HBCDs 进行估计,成人摄入量为 5.22 ng/(kg·d),儿童每日摄入量为 16.3 ng/(kg·d),相对世界其他地区而言是最高的。虽然最终评估风险较低,但幼儿更容易摄入 HBCDs。Lu 等^[67]估算了重庆市居民 HBCDs 摄入量,结果为住宅区成人 8.50 pg/(kg·bw·d)、幼儿 17.3 pg/(kg·bw·d),商业区成人 8.97 pg/(kg·bw·d)、幼儿 18.3 pg/(kg·bw·d),工业区成人 9.26 pg/(kg·bw·d)、幼儿

18.9 pg/(kg · bw · d)、郊区成人 7.04 pg/(kg · bw · d)、幼儿 14.4 pg/(kg · bw · d), 并且进行了健康风险评估, 结果表明其并不存在健康风险。该地区浓度相对于韩国成人 0.068 ng/(kg · bw · d)、幼儿 0.47 ng/(kg · bw · d)^[90], 瑞典成人 0.095 ng/(kg · bw · d)、幼儿 0.40 ng/(kg · bw · d)^[91], 比利时成人 0.052 ng/(kg · bw · d)、幼儿 0.67 ng/(kg · bw · d)^[92], 美国成人 0.12 ng/(kg · bw · d)、幼儿 1.0 ng/(kg · bw · d) 和加拿大成人 0.21 ng/(kg · bw · d)、幼儿 1.68 ng/(kg · bw · d)^[62, 90] 而言, 其浓度处于较低水平。上述研究中, 虽然人类健康风险评价都较低, 但幼儿相对成人更容易摄入 HBCDs, 其剂量约为成人的两倍, 应予以更多关注。

6 结论与展望

HBCDs 主要通过大气传输, 依靠气溶胶, 吸附在空气中的颗粒相中, 以源—大气—水体/土壤的方式进行环境迁移。同一环境介质, 在世界范围内, 欧洲国家相对其他地区而言 HBCDs 环境浓度更高, 就国内而言, 莱州湾、江苏等典型 HBCDs 污染区域浓度更高。不同环境介质中, γ -HBCD 在大气、土壤、底泥中为主要异构体。生物介质中 α -HBCD 多占主导地位, 各异构体的分布呈明显的种属特异性和组织特异性。土壤中 HBCDs 浓度受点源影响明显, 距离污染源越远, 土壤中 HBCDs 含量越低。另外土壤中 HBCDs 含量还与土地利用类型有关, 工业区土壤中 HBCDs 浓度最高, 其次分别为城市土壤、农业和郊区土壤。

南极环境中 HBCDs 主要来自于远距离大气传输, 南极科考站对该地区 HBCDs 浓度分布没有明显影响。HBCDs 在极地生物体内存在生物放大效应, γ -HBCD 为极地环境介质中的主要异构体, α -HBCD 为多数生物体内的主要异构体, 但不同种生物体内 HBCDs 异构体比例存在显著差异。由于极地环境中 HBCDs 浓度为痕量, 关于异构体的理化参数及其在多介质间的分配作用尚未发现显著相关性。

目前的研究多集中于 HBCDs 在各地大气、水体、土壤、沉积物等环境介质及生物体内含量的研究, 有关其在各介质中的降解过程及生物体内的转

化过程仍然需要大量的补充工作, 对环境中 HBCDs 各异构体的转化及环境归趋也需要进行更多的研究。HBCDs 虽已禁止生产, 但其产品在使用寿命结束后可能成为新的 HBCDs 来源, 因此要注意 HBCDs 产品废弃物的管理工作。另外可以加强对 HBCDs 降解产物如五溴环十二烷的污染水平及时空分布特征的研究, 进一步阐明其在环境中的转化和归趋。对人体暴露的研究较少, 尤其是幼儿相对成人更易摄入 HBCDs, 需给予足够关注, 对 HBCDs 的人类暴露风险作出正确评估。

参考文献

- [1] 李永东, 云霞, 那广水, 等. 环境中六溴环十二烷的研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(10): 933—936.
- [2] 环境保护部、外交部等 11 部委发布公告禁止六溴环十二烷生产使用. [J]. 化工环保, (2): 131.
- [3] 阻燃剂六溴环十二烷被列入《优先控制化学品名录》. [J]. 塑料助剂, No.128(2): 57.
- [4] ZHAO J P, WANG Z M, LI Z J, et al. Arctic Amplification Produced by Sea Ice Retreat and Its Global Climate Effects [J]. Advances in Earth Science, 2015, 30(9): 985—995.
- [5] TERRY, CALLAGHAN, LARS, et al. 气候变化与紫外线 B 辐射对北极苔原和极地荒漠生态系统的影响: 气候变化对景观和区域过程的影响及其对气候系统的反馈 [J]. AMBIO—人类环境杂志, 2004, 33(B11): 435—444.
- [6] 陈立奇. 南极和北极地区在全球变化中的作用研究 [J]. 地学前缘, 2002, 9(002): 245—253.
- [7] WU X, LAM J C W, XIA C, et al. Atmospheric HCH Concentrations over the Marine Boundary Layer from Shanghai, China to the Arctic Ocean: Role of Human Activity and Climate Change [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(22): 8422—8428.
- [8] GOUIN T, MACKAY D, JONES K, et al. Evidence for the “grasshopper” effect and fractionation during long-range transport of organic contaminants [J]. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 2004, 128: 139—148.
- [9] HEEB N V, SCHWEIZER W B, KOHLER M, et al. Structure elucidation of hexabromocyclododecanes: a class of compounds with a complex stereochemistry [J]. Chemosphere, 2005, 61(1): 65—73.
- [10] MARVIN C H, TOMY G T, ARMITAGE J M, et al. Hexabromocyclododecane: current understanding of chemistry, environmental fate and toxicology and implications for global management [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45

- (20):8613.
- [11] GERECKE A C, LAW, ROBIN J, et al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A Review [J].2006, (12):3679—3688.
- [12] JANAK K, COVACI T A, VOORSPOELS S, et al. Hexabromocyclododecane in marine species from the Western Scheldt Estuary: diastereoisomer - and enantiomer-specific accumulation [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(7):1987—1994.
- [13] ZHAO Y Y, ZHANG X H and SOJINU O S S. Thermodynamics and photochemical properties of α , β , and γ -hexabromocyclododecanes: A theoretical study [J].Chemosphere, 2010, 80(2):150—156.
- [14] STUART H A, ADRIAN C. Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust [J].Environment International, 2009, (3):573—579.
- [15] GERECKE A, GIGER W, HARTMANN P, et al. Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge[J].Chemosphere, 2006, 64(2): 311—317.
- [16] KOHLER M, ZENNEGG M, BOGDAL C, et al. Temporal Trends, Congener Patterns, and Sources of Octa-, Nona-, and Decabromodiphenyl Ethers (PBDE) and Hexabromocyclododecanes (HBCD) in Swiss Lake Sediments[J].Environmental Science & Technology, 2008, 42(17):6378—6384.
- [17] MIKAEL REMBERGER J S, ANNA PALM, LENNART KAJ, et al. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden[J].2004(1).
- [18] TOMY G T, BUDAKOWSKI W, HALLDORSON T, et al. Biomagnification of alpha-and gamma-hexabromocyclododecane isomers in a Lake Ontario food web [J].Environmental Science & Technology, 2004, 38(8):2298—2303.
- [19] PALACE V, PARK B, PLESKACH K, et al. Altered thyroxine metabolism in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to hexabromocyclododecane (HBCD) [J].Chemosphere, 2010, 80(2):165—169.
- [20] VEITH G D, DEFOE D L and BERGSTEDT B V. Measuring and Estimating the Bioconcentration Factor of Chemicals in Fish [J].Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 1979, 36(9):1040—1048.
- [21] LAW K, HALLDORSON T, DANELL R, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web [J].Environmental Toxicology & Chemistry, 2010, 25(8):2177—2186.
- [22] BEYER A, MACKAY D, MATTHIES M, et al. Assessing Long-Range Transport Potential of Persistent Organic Pollutants [J].Environmental Science & Technology-ENVIRONMENTAL SCI TECHNOL, 2000, 34.
- [23] HERMANSON M H, ISAKSSON E, FORSSTROM S, et al. Deposition history of brominated flame retardant compounds in an ice core from Høltedalsfonna, Svalbard, Norway [J].Environmental Science & Technology, 2010, 44(19):7405—7410.
- [24] 张晓岭, 杨方星, 徐盈, 等. 三对六溴环十二烷手性异构体对人体肝细胞(HepG2)的毒性评价. 第四届全国环境化学学术大会. 2007.
- [25] 张晓岭. 六溴环十二烷(HBCDs)立体异构体的生物累积特征及其细胞毒性研究 [J].中科院水生所知识产出:2009 年前, 2008.
- [26] 刘颖. 六溴环十二烷手性对映体对玉米的选择性毒理研究 [D]. 石家庄:河北科技大学, 2016.
- [27] VEN L T M V D, VERHOEF A, KUIL T V D, et al. A 28-day oral dose toxicity study enhanced to detect endocrine effects of hexabromocyclododecane in Wistar rats [J]. Toxicol., 2006, 94(2):281—292.
- [28] MORF L S, TREMP J, GLOOR R, et al. Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flows in a recycling plant [J].Environmental Science & Technology, 2005, 39(22):8691—8699.
- [29] SAEGUSA Y, FUJIMOTO H, WOO G-H, et al. Developmental toxicity of brominated flame retardants, tetrabromobisphenol A & 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane, in rat offspring after maternal exposure from mid-gestation through lactation [J].Reproductive toxicology (Elmsford, N. Y.), 2009, 28:456—467.
- [30] 那广水, 孙丽娟, 张雯雯, 等. 溴阻燃料对肝细胞的毒性 [J].生态毒理学报, 2012.
- [31] WANG X, JIE Y, HUI L, et al. Chronic toxicity of hexabromocyclododecane(HBCD) induced by oxidative stress and cell apoptosis on nematode *Caenorhabditis elegans* [J].Chemosphere, 2008:31—39.
- [32] 王晓敏, 朱丽岩, 陈学超, 等. Toxic Effects of HBCD on the Acute Toxicity, Development and Reproduction of *Oithona similis* 六溴环十二烷对拟长腹剑水蚤的急性毒性和生殖发育毒性效应 [J].中国海洋大学学报(自然科学版), (1):82—88,共 87 页.
- [33] 易姗, 朱婧, 刘建国. 中国六溴环十二烷(HBCD)的职业环境健康风险评估 [J].安全与环境学报, v.15;No.90(6):39—43.
- [34] ZEGERS B N, METS A, VAN BOMMEL R, et al. Levels of hexabromocyclododecane in harbor porpoises and common dolphins from western European seas, with evidence for stereoisomer-specific biotransformation by cytochrome p450 [J].

- Environmental Science & Technology, 2005, 39(7):2095—2100.
- [35] FERY Y, BUSCHAUER I, SALZIG C, et al. Technical pentabromodiphenyl ether and hexabromocyclododecane as activators of the pregnane-X-receptor (PXR) [J]. Toxicology, 2009, 264(1-2):45—51.
- [36] KATRIN, VORKAMP, FRANK, et al. Temporal Trends of Hexabromocyclododecane, Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Ringed Seals from East Greenland [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4):1243—1249.
- [37] MILJETEIG C, STROM H, GAVRILO M V, et al. High levels of contaminants in ivory gull *Pagophila eburnea* eggs from the Russian and Norwegian Arctic [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(14):5521—5528.
- [38] 李红华. 典型区域六溴环十二烷(HBCD)的污染水平和分布特征研究 [D]. 北京:中国科学院大学, 2012.
- [39] 张丽. 环境多介质中多类别多组分持久性可累积有毒物质分析方法的建立及应用 [D]. 大连:辽宁师范大学, 2016.
- [40] MCKINNEY M A, LETCHER R J, AARS J, et al. Flame retardants and legacy contaminants in polar bears from Alaska, Canada, East Greenland and Svalbard, 2005—2008 [J]. Environment International, 2011, 37(2):365—374.
- [41] VORKAMP K, THOMSEN M, FALK K, et al. Temporal development of brominated flame retardants in peregrine Falcon (*Falco peregrinus*) eggs from South Greenland (1986—2003) [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(21):8199—8206.
- [42] VERREAULT J, GEBBINK W A, GAUTHIER L T, et al. Brominated flame retardants in glaucous gulls from the Norwegian Arctic; more than just an issue of polybrominated diphenyl ethers [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(14):4925.
- [43] AUGUSTO S, CATARINO F and BRANQUINHO C. Interpreting the dioxin and furan profiles in the lichen *Ramalina canariensis* Steiner for monitoring air pollution [J]. Science of the Total Environment, 2007, 377(1):114—123.
- [44] HOLOUBEK I, KORNEK P, SEDA Z, et al. The Use of Mosses and Pine Needles to Detect Persistent Organic Pollutants at Local and Regional Scales [J]. Environmental Pollution, 2000, 109(2):283—292.
- [45] WEGENER J W M, SCHAIK M J M V and AIKING H. Active biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons by means of mosses [J]. Environmental Pollution, 1992, 76(1):15—18.
- [46] 王传飞, 王小萍, 龚平, 等. 植被富集持久性有机污染物研究进展 [J]. 地理科学进展, 2013, 32(10):1555—1566.
- [47] UENO D, ALAEE M, MARVIN C, et al. Distribution and transportability of hexabromocyclododecane (HBCD) in the Asia—Pacific region using skipjack tuna as a bioindicator [J]. Environmental Pollution, 2006, 144(1):238—247.
- [48] HAUKAS M, HYLLAND K, BERGE J A, et al. Spatial diastereomer patterns of hexabromocyclododecane (HBCD) in a Norwegian fjord [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(22):5907—5913.
- [49] EVENSET A, CHRISTENSEN G N, CARROLL J, et al. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norwegian Arctic [J]. Environmental Pollution, 2007.
- [50] TAYLOR S D, DILIBERTO J J, HELDUR H, et al. Toxicokinetics of the Flame Retardant Hexabromocyclododecane Alpha: Effect of Dose, Timing, Route, Repeated Exposure, and Metabolism [J]. Toxicological Sciences An Official Journal of the Society of Toxicology, 2011, (2):2.
- [51] LAW K, PALACE V P, HALLDORSON T, et al. Dietary accumulation of hexabromocyclododecane diastereoisomers in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) I: bioaccumulation parameters and evidence of bioisomerization [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2010, 25(7):1757—1761.
- [52] DU M, LIN L, YAN C, et al. Diastereoisomer- and Enantiomer-Specific Accumulation, Depuration, and Bioisomerization of Hexabromocyclododecanes in Zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(20):11040—11046.
- [53] SORMO E G, SALMER M P, JENSSEN B R M, et al. Bio-magnification of polybrominated diphenyl ether and hexabromocyclododecane flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2010, 25(9):2502—2511.
- [54] TOMY G T, PLESKACH K, FERGUSON S H, et al. Trophodynamics of some PFCs and BFRs in a western Canadian Arctic marine food web [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(11):4076.
- [55] 耿金瑶, 王莹莹. 六溴环十二烷异构体的毒理效应及其在生物体内的代谢转化过程研究进展 [J]. 环境化学, v.36(12):40—48.
- [56] 朱秀华, 李岩, 白皓, 等. 环境空气中六溴环十二烷研究进展 [J]. 环境化学, (12):2469—2481, 共 2413 页.
- [57] YU Z Q, CHEN L, MAI B, et al. Diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane in the atmosphere of an urban city in South China [J]. Environment-

- al Science & Technology, 2008, 42(11):3996-4001.
- [58] 上海大气颗粒物中六溴环十二烷的污染特征及人体呼吸暴露水平. [J].环境科学学报, (2).
- [59] HARRAD S, ABDALLAH M A-E. Calibration of two passive air sampler configurations for monitoring concentrations of hexabromocyclododecanes in indoor air [J]. Journal of Environmental Monitoring, 10(4):527.
- [60] HOH E and A. KITES R. Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of the East-Central United States [J]. Environmental Science & Technology, 39(20):p.7794-7802.
- [61] 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, 76(2):270-277.
- [62] MOHAMED, ABOU-ELWABA, ABDALLAH, et al. Hexabromocyclododecanes In Indoor Dust From Canada, the United Kingdom, and the United States [J]. Environmental Science & Technology, 2008.
- [63] TAKIGAMI H, SUZUKI G, HIRAI Y, et al. Flame retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan [J]. Environment International, 2009, 35(4):688-693.
- [64] ROOSENS L, ABDALLAH M A, HARRAD S, et al. Exposure to hexabromocyclododecanes (HBCDs) via dust ingestion, but not diet, correlates with concentrations in human serum: preliminary results [J]. 2009, 117(11):1707-1712.
- [65] STAPLETON H M, ALLEN J G, KELLY S M, et al. Alternate and new brominated flame retardants detected in U.S. house dust [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(18):9455-9456.
- [66] YU Z, PENG P A, SHENG G, et al. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers in air and soil by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1190(1-2):74-79.
- [67] LU J F, HE M J, YANG Z H, et al. Occurrence of tetrabromobisphenol a (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD) in soil and road dust in Chongqing, western China, with emphasis on diastereoisomer profiles, particle size distribution, and human exposure [J]. Environmental Pollution, 242:219-228.
- [68] 韩涛. 上海市典型区域环境中六溴环十二烷的污染特征及健康风险评估 [D]. 上海:上海大学, 2017.
- [69] EGUCHI A, ISOBE T, SUBRAMANIAN A, et al. Contamination by brominated flame retardants in soil samples from open dumping sites of Asian developing countries [J]. Organohalogen Compd., 2009, 71:143-152.
- [70] COVACI A, ROOSENS L, DIRTU A, et al. Brominated flame retardants in Belgian home-produced eggs: Levels and contamination sources [J]. The Science of the total environment, 2008, 407:4387-4396.
- [71] 程鑫, 孙秀梅, 金衍健, 等. 不同类型土壤中六溴环十二烷的浓度调查及分布特征比较 [J]. 浙江大学学报(理学版), 2018, (4).
- [72] 张艳伟. 六溴环十二烷异构体及其对映体的环境分布与生物富集 [D]. 天津:南开大学, 2014.
- [73] 刘艺凯, 王景芝, 唐建辉, 等. 莱州湾河流表层沉积物中六溴环十二烷的含量水平、分布及组成特征 [J]. 地球化学, 2014(1):55-63.
- [74] 赵坦. 底泥和土壤中德克隆类物质和六溴环十二烷异构体分析方法研究及应用 [D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- [75] RAMU K, ISOBE T, TAKAHASHI S, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediments from coastal waters of Korea [J]. Chemosphere, 2010, 79(7):713-719.
- [76] MARVIN C, TOMY G, ALAEE M, et al. Distribution of hexabromocyclododecane in Detroit River suspended sediments [J]. Chemosphere, 2006, 64(2):268-275.
- [77] HARRAD, STUART, ABDALLAH M A, et al. Current-Use Brominated Flame Retardants in Water, Sediment, and Fish from English Lakes [J]. Environ. sci. technol, 2009, 43(24):9077-9083.
- [78] MORRIS S, ALLCHIN C R, ZEGERS B N, et al. Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(21):5497-5504.
- [79] MINH N H, ISOBE T, UENO D, et al. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan [J]. Environmental Pollution, 2007, 148(2):409-417.
- [80] XIA C, LAM J C W, WU X, et al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in marine fishes along the Chinese coastline [J]. Chemosphere, 2011, 82(11):1662-1668.
- [81] SUN R, LUO X, ZHENG X, et al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in fish: Evidence of recent HBCD input into the coastal environment [J]. Marine Pollution Bulletin, 126:357-362.
- [82] RUAN Y, LAM J C W, ZHANG X, et al. Temporal changes and stereoisomeric compositions of 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane (HBCD) and 1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoethyl) cyclohexane (TBECH) in marine mammals from the South China Sea [J]. Environmental Science & Technology: acs.est.7b05387.

- [83] LINDBERG P, SELLSTR M U, H GGBERG L, et al. Higher Brominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane Found in Eggs of Peregrine Falcons (*Falco peregrinus*) Breeding in Sweden [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004.
- [84] POLDER A, VENTER B, SKAARE J U, et al. Polybrominated diphenyl ethers and HBCD in bird eggs of South Africa [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(2):148–154.
- [85] LI X W, ZENG H and NI H G. [Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation] [J]. *Huanjing Kexue*, 2015.
- [86] ZHANG Y, LU Y, WANG P, et al. Transport of Hexabromocyclododecane (HBCD) into the soil, water and sediment from a large producer in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 610–611:94–100.
- [87] WANG X L, XIAO Y, et al. Concentrations, Distributions, and Risk Assessment of HBCD in Sediment in the Weihe River Basin in Northwest China [J].
- [88] NAM J J, GUSTAFSSON O, KURT-KARAKUS P, et al. Relationships between organic matter, black carbon and persistent organic pollutants in European background soils: Implications for sources and environmental fate [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3):809–817.
- [89] ZHANG, YUEQING, LU, et al. Biomagnification of Hexabromocyclododecane (HBCD) in a coastal ecosystem near a large producer in China: Human exposure implication through food web transfer [J]. *Science of the Total Environment*, 2018.
- [90] BARGHI M, SHIN E-S, KIM J-C, et al. Human exposure to HBCD and TBBPA via indoor dust in Korea: Estimation of external exposure and body burden [J]. *Science of The Total Environment*, 2017.
- [91] WIT C A D, BJORKLUND J A, THURESSON K. Tri-decabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in indoor air and dust from Stockholm microenvironments 2: Indoor sources and human exposure [J]. *Environment International*, 2012, 39(1):141–147.
- [92] ROOSENS L, CORNELIS C, D'HOLLANDER W, et al. Exposure of the Flemish population to brominated flame retardants: Model and risk assessment [J]. *Environment International*, 2010, 36(4):p.368–376.