

# 国内人群对多溴联苯醚的人体暴露研究\*

任重远,孟祥周,陈玲

(同济大学环境科学与工程学院,上海200092)

**摘要:**在定义暴露人群和综合考虑各项暴露途径的情况下,利用概率分布暴露模型分别对国内城市中普通人群和职业人群(电子废弃物回收从业人员)对多溴联苯醚(PBDEs)的人体暴露情形进行了模拟和评估。结果显示:职业人群的潜在暴露量为普通人群潜在暴露量的35倍,暴露量的分布与现有人体内暴露的实例研究结论取得了较好的一致性。普通人群的PBDEs最高暴露量约为20 000 ng,而2%的职业人群高于此值,极端高值可达60 000 ng。在研究的5种PBDEs同系物中,BDE-209的比例最高。

**关键词:**多溴联苯醚;概率分布暴露模型;职业暴露

中图分类号:X503

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2012)01-0105-05

多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一类溴代阻燃剂,被广泛添加在家具、电子电气、汽车等产品中起到防火阻燃的作用。PBDEs具有长期积累、生物富集和生物毒性等持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)的特征,已于2009年5月被列入《斯德哥尔摩公约》的持久性有机污染物名单中,并逐渐在世界范围内遭到禁用。除了通过饮食途径摄入,各类产品中含有的PBDEs会释放到周围环境中,并在空气、灰尘等介质中形成污染,也会产生相应的人体暴露风险<sup>[1]</sup>。因此亟需综合考虑多个暴露途径,系统评估人体对PBDEs的潜在暴露量。

目前,主要采用两类方法计算人体对污染物的暴露量,即确定性模型和概率分布模型<sup>[2-3]</sup>。前者把环境浓度和暴露参数确定为恒量进行估算,而后的优势在于将环境浓度和暴露参数以概率分布形式表示,计算结果可以给出人群的整体暴露量分布,并便于进行不确定性分析。

在中国,电子电气产品是一类较大的PBDEs污染源,在其生产、使用和废弃过程中均会对周围环境和人体健康造成潜在危害,电子废弃物回收从业人员可能承受较高的PBDEs职业暴露风险<sup>[2,4]</sup>。因此本研究拟采用概率分布暴露模型,综合考虑各项暴露途径,分别计算国内普通人群和电子废弃物回收从业人员对PBDEs暴露量的分布,讨论暴露差异,并利用同系物特征和暴露途径推测污染来源。

## 1 研究方法

### 1.1 研究对象

本研究将职业暴露人群定义为从事电子废弃物回收、拆解、处理的成年工作人员,而普通人群则定义为具有普通身体状况,平时在典型办公室环境中工作的成年人。

暴露环境包括家庭、办公场所和室外环境,其中普通人群的暴露途径包括室内空气(家庭)、室内灰尘(家庭)、室外空气、室内空气(办公室)、室内灰尘(办公室)和饮食,而职业人群的暴露途径包括室内空气(家庭)、室内灰尘(家庭)、室外空气、室内空气(电子废弃物回收场所)、室内灰尘(电子废弃物回收场所)和饮食。

PBDEs这一类物质包含209种同系物,考虑到同系物的环境分布、人体代谢、物化性质和工业来源的差异,最终选取BDE-47、99、153、183、209等5种主要的PBDEs同系物作为本次研究的目标物。

### 1.2 暴露量计算

在概率分布暴露模型的计算中,需要确定环境中污染物的浓度分布,综合各项人体暴露参数,并最终代入暴露量计算公式,因此本研究基本的计算流程为:确定暴露研究对象及目标物→确定环境浓度分布→利用暴露量公式以蒙特卡洛方法(Monte Carlo Simulation, MCS)计算潜在暴露量分布→分析暴露量分布、同系物规律,对比不同人群。

\* 收稿日期:2011-11-21 网络出版时间:2012-01-15 18:09:00

作者简介:任重远,硕士研究生,研究方向为室内POPs污染及人体暴露评价,通讯作者:孟祥周, E-mail: xzmeng@tongji.edu.cn  
网络出版地址: [http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20120115.1809.201201.106\\_020.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20120115.1809.201201.106_020.html)

在收集和整理了现有文献中给出的国内上述暴露环境中 PBDEs 浓度数据的基础上,参考美国 EPA 给出的相关信息<sup>[5]</sup>和 Trudel 等人在研究中的计算过程<sup>[3]</sup>,用对数正态分布来描述 PBDEs 在环境中的分布,并计算了分布的对数平均值和对数标准偏差。同时借助文献<sup>[6]</sup>针对 PBDEs 饮食暴露的研究,以点估计的方式确定了本研究中经由饮食的 PBDEs 暴露量。

在获得上述分布之后,可以分别计算各个暴露途径引起的人体潜在暴露量。其中大气中的污染物因人类的呼吸作用进入体内,而灰尘中的污染物可以经由意外摄入灰尘和皮肤接触灰尘而进入体内,食物中的污染物则以饮食的方式进入体内。4 种暴露方式的计算公式

$$I_{\text{food}} = M_f \times C_f \quad (1)$$

$$I_{\text{inhalation}} = \sum_i V_i \times C_i \times f_i \quad (2)$$

$$I_{\text{ingestion}} = \sum_i M_i \times C_i \times f_i \quad (3)$$

$$I_{\text{dermal}} = \sum_i s \times a \times f_a \times C_i \times f_i \quad (4)$$

(1) 式表示经由饮食造成的潜在暴露量,其中  $M_f$  为食物量,  $C_f$  为食物中污染物浓度 (2) 式表示经由呼吸造成的潜在暴露量,  $V_i$  为吸入空气量,  $C_i$  为空气中污染物浓度 (3) 式表示经由灰尘意外摄入造成的潜在暴露量,  $M_i$  为灰尘意外摄入量,  $C_i$  为灰尘中污染物浓度 (4) 式表示经由灰尘皮表接触造成的潜在暴露量,  $s$  代表皮表面积,  $a$  代表单位面积皮肤的灰尘吸附量,  $f_a$  代表污染物经皮表吸收比例,  $C_i$  为灰尘中污染物浓度。在所有公式中,  $i$  表示某个具体环境,  $f_i$  均为某个环境中的活动时间占全天的比例。其中人体暴露参数主要参考了美国 EPA 的暴露手册<sup>[7]</sup>。

### 1.3 MCS 计算与统计方法

通过对环境浓度和人体参数的模拟取值进行了 2 000 次运算,也即生成了 2 000 个模拟的个体暴露来最终确定人群中暴露量的分布。计算过程在 R 语言环境 2.14 版(The R foundation for statistical computing, 2011)下进行,并试运行多次以保证计算结果的稳定性。最终计算结果包括了每项暴露途径 5 种 PBDEs 同系物的暴露量,并按照两类人群分别计算。为考察暴露量分布特征,本研究计算了总暴露量的对数算术平均值和对数标准偏差,拟合了相应的对数正态分布曲线,与计算所得的暴露量分布进行了比较,并对其是否符合对数正态分布假设进行了非参数检验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 暴露量分布与极值

本研究模拟的人群潜在暴露量分布如图 1 所示,分布的左部偏斜较大,普通人群对 PBDEs 的暴露量集中在 1 000 ng/d 以下,而职业人群中的暴露量集中在 2 000 ng/d 左右,普通人群暴露量的最大值约为 20 000 ng/d。在暴露分布的尾部,暴露量迅速增大,分布变得稀疏,对于普通人群而言,这些值高于中位数 310 倍,而对职业人群而言,差异可达 1030 倍。约 2% 的职业人群的暴露量高于普通人群的最大值,最高可达 60 000 ng/d 这些个体将面临更大的暴露风险。

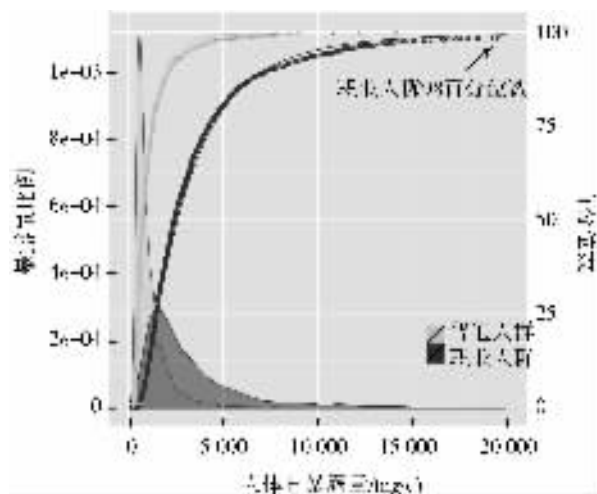


图 1 两类群体的 PBDEs 暴露量分布

对比国外已有研究利用概率分布模型给出的 PBDEs 暴露量分布,可以发现其分布更为集中,90 百分位数的值为中位数的 23 倍<sup>[8-9]</sup>。分析认为可能是由于这些较为早期的研究并未完整考虑全部暴露途径(如灰尘引起的暴露)所致。最近发表文献<sup>[3]</sup>的研究结果则给出了与本研究相近的暴露分布,在北美地区 95 百分位数的暴露量约为中位数的 30 倍。

污染物的潜在暴露量是人体内暴露的直接来源,因此可以同时参考人体内暴露的研究来考察 PBDEs 暴露量在人群中的分布。在美国, Schecter 等发现暴露量高于 90 百分位时,其值为中值的 10-15 倍<sup>[10]</sup>。一份来自英国的报告<sup>[11]</sup>分析了 154 个青少年的血清样品,认为结果中的极值近似于分布中的离群值,浓度可达中值的几十倍以上,上述分布与本文的计算结果均表明了暴露量分布的高差异性,以及极端高暴露个体面临的高健康风险。从分布密

度上看,普通人群的暴露量分布更为集中,极值少于职业人群,职业人群在高暴露量区域的分布则更为均匀。

图 1 中实线表示相应人群的对数正态分布拟合曲线。在普通人群的较高暴露量区域,以及职业人群的中等到较高暴露量区域,暴露量分布较对数正态分布有一定偏离。实际分布在中部更为集中,而在尾部更为离散。K-S 检验的结果也显示拒绝了对数正态分布的假设 ( $p < 0.01$ )。这可能由于人体暴露来自多个暴露途径,并在实际暴露过程中受到人体暴露参数的影响,因此与环境中污染物浓度的分布不同,人体暴露量的分布有时并不能符合对数正态分布,Turyk 等也在人体内暴露研究中报道了类似的发现<sup>[12]</sup>。

## 2.2 计算结果验证

概率分布暴露的研究结果通常难以加以验证。本研究收集了国内外现有的对两类人群 PBDEs 内暴露的研究结果,结合本研究给出的潜在暴露量,从人群暴露量差异和同系物特征的角度进行了对比。

2.2.1 两类人群暴露差异的验证 从表 1(表中值均为各研究给出的中值)可以看到,在不同的研究中,职业人群和普通人群体内浓度的比值(即 O/G 值)有所差异,在国内的 3 篇报道中,其比值多分布在 35 之间<sup>[15-17]</sup>。而本研究模拟的两类人群潜在暴露量的差异也在此区间内,潜在暴露量的差异较好地反映了人体内暴露情况的差异。在此,低溴代同系物与高溴代同系物暴露量的 O/G 值较为接近,也从侧面表明在职业暴露中,低溴代同系物与高溴代同系物的暴露量具有同时增大的倾向,这与职业人群在工作时接触的电子废弃物中含有 PBDEs 同系物的多样性有关<sup>[13]</sup>。

2.2.2 同系物特征的验证 对同系物分布特征进行比较,可以进一步验证计算结果。从图 2 中可以看到,本研究中两类人群暴露的同系物分布规律基本一致,即职业回收场所与其他环境具有类似的同系物分布特征。总体来看,BDE-209 约占到总量的 70%~80%,而其余 4 种同系物的顺序依次为 BDE-47 > BDE-183 > BDE-99 > BDE-153。对比国内对职业人群和普通人群的一系列研究<sup>[15-17]</sup>,也均在人体样品中检出了较高浓度的 BDE-209,且其比例基本保持稳定。

表 1 职业人群与普通人群暴露量对比

物质	职业人群(O)	普通人群(G)	O/G	文献
BDE-47	5.9	3	2.0	[14] <sup>a</sup>
BDE-153	7	1.3	5.4	
BDE-183	11	0.24	45.8	
BDE-209	5	0.7	7.1	
BDE-47	6.7	3.4	2.0	[15] <sup>a</sup>
BDE-99	1.4	0.4	3.5	
BDE-153	9	1.6	5.6	
BDE-183	4.7	1	4.7	
BDE-209	83.5	18.5	4.5	[16] <sup>a</sup>
BDE-209	310	86	3.6	
ΣPBDEs	600	170	3.5	
ΣPBDEs	382	158	2.4	
ΣPBDEs	256	57	4.5	本研究 <sup>b</sup>
BDE-209	1973	578	3.4	

注<sup>a</sup>为人体内暴露浓度研究结果,单位为 ng/g,<sup>b</sup>为本研究估算的人体日暴露量,单位为 ng/d

与国外的人体暴露研究相比<sup>[3]</sup>,国内人群对 BDE-209 的暴露比例高于国外平均水平;对于八溴代同系物,国内 BDE-183 的比例高于国外,而 BDE-153 的比例则低于国外,这些区别可能来自不同八溴工业品中同系物组成的差异,也可能因为五溴工业品在国外的使用量较大,而其中含有较高比例的 BDE-153。

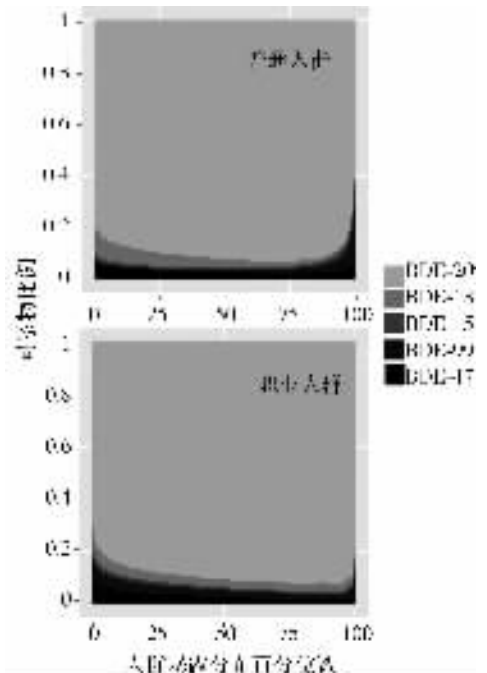


图 2 两类人群暴露分布中 PBDEs 同系物的比例

从这两项验证的结果来看,以环境中污染物浓度数据为基础,利用概率分布方法获得的人群对

PBDEs 潜在暴露量的分布结果,可以较好地反映国内不同人群间的差异,并给出相应的同系物特征。

### 2.3 暴露途径

不同暴露途径中暴露量的差异和同系物特征的差异均能帮助推测污染来源,这是因为在不同的物化性质和实际环境条件的影响下,各同系物会在不同的环境介质中形成不同的分布比例。观察图3,不同暴露途径的暴露量分布,可以发现两项经由空气引起的暴露量,以及作为点估计的饮食暴露量均处于较低的位置,而灰尘引起的暴露量则为最高。在普通人群中,家庭灰尘和办公室灰尘引起的暴露量分别占前两位;而对于职业人群而言,回收场所灰尘、家庭灰尘和回收场所的空气均能引起较高的暴露量。灰尘的重要性与最近的人体暴露研究结果相一致,一项通过点估计计算美国人群对PBDEs暴露量的研究也表明,对于成人而言,空气和灰尘在所有暴露途径中约可占60%的比重<sup>[18]</sup>。

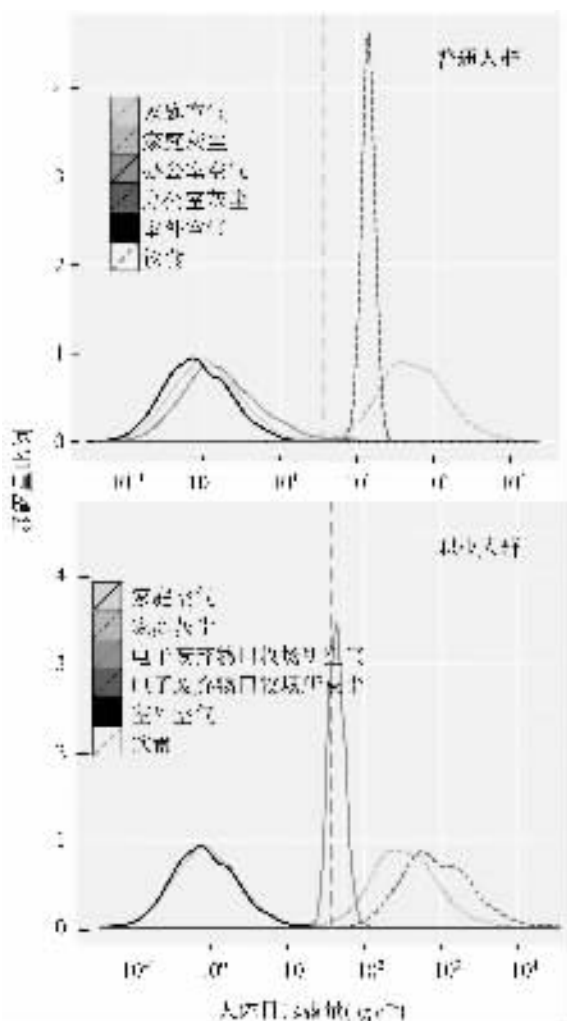


图3 两类群体不同途径的PBDEs暴露量分布

从各暴露途径的比例可以推测,灰尘构成了国内人群PBDEs暴露的主要污染来源。国内与国外室内灰尘中所含PBDEs有着不同的产品来源,国外室内环境中广泛使用了添加五溴代同系物的家具和装饰,而由于相关法规和生产成本等原因,这些产品在国内的使用量较少<sup>[4]</sup>;八溴代同系物和BDE-209则在国内电视机、电脑等产品中大量存在,构成了室内较为重要的一个PBDEs污染来源。这也部分解释了在一些国内研究中,发现BDE-209为普通居民体内比例最高的PBDE同系物<sup>[15]</sup>。同时文献<sup>[19]</sup>研究认为在电子废弃物拆解地区,部分周围居民家中的室内污染可来源于室外尘土,这也进一步证明了国内人群体内高比例的BDE-209来自于灰尘。

### 3 结论

概率分布暴露模型的模拟计算结果表明,中国普通人群对PBDEs最大潜在暴露量约为20 000 ng/d,而2%的电子废弃物回收从业人员高于此值,极端高值可达60 000 ng/d。普通人群的暴露量集中在1 000 ng/d以下,而职业人群的暴露量集中在2 000 ng/d左右。BDE-209在暴露中所占比例最高,而家庭和办公场所的灰尘构成了主要污染来源。电子废弃物回收从业人群对PBDEs的潜在暴露量为普通人群的35倍,这个比例接近于现有的人体内暴露研究结果,较好地反映国内不同人群间的差异。但在计算中有待进一步优化暴露参数并减少参数间共相关性的影响,以完善概率分布暴露模型。

#### 参考文献:

- [1] Betts K S. Unwelcome guest: PBDEs in indoor dust[J]. Environmental Health Perspectives, 2008, 116(5): A202-A208.
- [2] Ni H, 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.
- [3] Trudel D, Scheringer M, von Goetz N, et al. Total consumer exposure to polybrominated diphenyl ethers in North America and Europe[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(6): 2391-2397.
- [4] Chen S, Ma Y, Wang J, et al. Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in household products from South China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1-3): 979-984.
- [5] Singh A, Singh A, Engelhardt M. The lognormal distribution in environmental applications[R]. Washington DC: US En-

- vironmental Protection Agency ,Office of Solid Waste and Emergency Response ,1997.
- [ 6 ] Yu Y X ,Huang N B ,Zhang X Y ,et al. Polybrominated diphenyl ethers in food and associated human daily intake assessment considering bioaccessibility measured by simulated gastrointestinal digestion[ J ]. *Chemosphere* ,2011 ,83( 2 ) : 152-160.
- [ 7 ] U. S. Environmental Protection Agency ( EPA ). Exposure factors handbook[ M ]. Washington ,DC :National Center for Environmental Assessment ,Office of Research and Development ,1997.
- [ 8 ] Webster T ,Vieira V ,Schechter A. Estimating human exposure to PBDE-47 via air ,food and dust using monte carlo methods [ J ]. *Organohalogen Compounds* 2005 ,67 :505-508.
- [ 9 ] Wenning R. Uncertainties and data needs in risk assessment of three commercial polybrominated diphenyl ethers :probabilistic exposure analysis and comparison with European Commission results[ J ]. *Chemosphere* 2002 ,46( 5 ) :779-796.
- [ 10 ] Schechter A ,Päpke O ,Tung K ,et al. Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the US population : current levels ,temporal trends ,and comparison with dioxins , dibenzofurans ,and polychlorinated biphenyls[ J ]. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* ,2005 ,47 ( 3 ) :199-211.
- [ 11 ] Thomas G ,Wilkinson M ,Hodson S ,et al. Organohalogen chemicals in human blood from the United Kingdom[ J ]. *Environmental Pollution* 2006 ,141( 1 ) :30-41.
- [ 12 ] Turyk M E ,Anderson H A ,Steenport D ,et al. Longitudinal biomonitoring for polybrominated diphenyl ethers ( PBDEs ) in residents of the Great Lakes basin[ J ]. *Chemosphere* 2010 ,81( 4 ) :517 - 522.
- [ 13 ] Petreas M ,Oros D. Polybrominated diphenyl ethers in California wastestreams[ J ]. *Chemosphere* ,2009 ,74( 7 ) :996-1001.
- [ 14 ] Jakobsson K ,Thuresson K ,Rylander L ,et al. Exposure to polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A among computer technicians[ J ]. *Chemosphere* ,2002 ,46 ( 5 ) :709-716.
- [ 15 ] Qu W ,Bi X ,Sheng G ,et al. Exposure to polybrominated diphenyl ethers among workers at an electronic waste dismantling region in Guangdong ,China[ J ]. *Environment International* 2007 ,33( 8 ) :1029-1034.
- [ 16 ] Bi X ,Thomas G O ,Jones K C ,et al. Exposure of electronics dismantling workers to polybrominated diphenyl ethers , polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in South China[ J ]. *Environmental Science & Technology* , 2007 ,41( 16 ) :5647-5653.
- [ 17 ] Yuan J ,Chen L ,Chen D ,et al. Elevated serum polybrominated diphenyl ethers and thyroid-stimulating hormone associated with lymphocytic micronuclei in Chinese workers from an e-waste dismantling site[ J ]. *Environmental Science & Technology* 2008 ,42( 6 ) :2195-2200.
- [ 18 ] 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.
- [ 19 ] Wang J ,Ma Y ,Chen S ,et al. Brominated flame retardants in house dust from e-waste recycling and urban areas in South China : Implications on human exposure[ J ]. *Environment International* 2010 ,36( 6 ) :535-541.

## Assessment of Human Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers ( PBDEs ) in China

*REN Zhong-yuan , MENG Xiang-zhou , CHEN Ling*

( College of Environmental Science and Engineering , Tongji University , Shanghai 200092 , China )

**Abstract :** By defining exposure population and considering exposure routes comprehensively , probabilistic exposure model was used to emulate and assess human exposure to PBDEs in general population and occupational population ( workers engaging in the recycling of e-waste ) in urban area of China. The result shows that potential exposure in occupational population is 35 times as high as the exposure in general population. The exposure distribution is in good agreement with the results of current studies on human internal exposure. The highest daily potential PBDE exposure in general population is approximately 20 000 ng , which is exceeded by 2% of occupational population. And the peak exposure could even reach 60 000 ng in occupational population. BDE-209 is the major congener among five PBDE congeners studied.

**Key words :** PBDEs ; probabilistic exposure model ; occupational exposure