

十溴二苯醚生产工人血清、头发和指甲中多溴二苯醚暴露水平及其相关性分析

付中建¹, 孙桂兰¹, 孙文², 刘玲¹, 李伟红¹, 李秋菊¹, 王德军²

1. 寿光市疾病预防控制中心, 山东 寿光 262700

2. 山东省疾病预防控制中心, 山东 济南 250014

摘要:

[背景] 十溴二苯醚 (Deca-BDE) 是一种应用广泛的溴系阻燃剂, 具有价格低廉且阻燃性能良好等优点, 但长期应用带来的环境污染和潜在的人群健康风险备受关注。Deca-BDE 生产工人作为职业暴露人群, 其 Deca-BDE 暴露水平及健康风险预计远高于普通人群, 亟须开展 Deca-BDE 生产工人的暴露水平监测。

[目的] 分析 Deca-BDE 生产厂工人血清、头发和指甲中多溴二苯醚 (PBDEs) 暴露水平, 并进一步探讨血清、头发和指甲中十溴二苯醚 (BDE-209) 水平的相关性。

[方法] 以山东某 Deca-BDE 工厂作为研究现场, 选择 30 名 Deca-BDE 生产工人作为研究对象, 收集每人的血清、头发和指甲样, 采用气相色谱-质谱法分别检测 3 种生物样本中 8 种 PBDEs 同系物 (BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-99、BDE-154、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209) 的质量分数 (后称“含量”)。采用中位数 (M) 和第 25、75 百分位数 (P_{25} , P_{75}) 及最小值 (Min)、最大值 (Max) 对 PBDEs 含量进行统计描述, 分别采用 Pearson 和 Spearman 相关分析探讨血清-头发和血清-指甲中 BDE-209 含量的相关性。

[结果] 血清、指甲和头发样品中均可检出所有 8 种 PBDEs 同系物。血清中 BDE-209 检出率达 100%, 其含量的 M (P_{25} , P_{75}) 为 6.39×10^3 (2.37×10^3 , 2.43×10^4) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以脂重计), 其余 7 种 PBDEs 同系物总含量的 M (P_{25} , P_{75}) 为 229 (131, 493) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以脂重计); 头发中 BDE-209 含量的 M (P_{25} , P_{75}) 达 1.95×10^5 (4.01×10^4 , 4.72×10^5) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计), 其余 7 种 PBDEs 总含量的 M (P_{25} , P_{75}) 为 5.45×10^3 (1.58×10^3 , 1.42×10^4) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计); 工人指甲中 BDE-209 含量的 M (P_{25} , P_{75}) 达 2.26×10^6 (9.90×10^5 , 2.90×10^6) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计), 其余 7 种 PBDEs 同系物总含量的 P_{25} 和 M 均为未检出, P_{75} 为 975 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计)。相关分析显示, 工人血清与头发中 BDE-209 含量呈正相关 ($r=0.625$, $P<0.01$), 工人血清与指甲中 BDE-209 含量呈正相关 ($r_s=0.751$, $P<0.01$)。

[结论] Deca-BDE 工厂作业工人 BDE-209 内暴露水平较高, 面临潜在的职业健康风险。头发和指甲作为 Deca-BDE 工厂作业工人 BDE-209 内暴露水平的无创生物监测样本具有潜在的应用价值。

关键词: BDE-209; 作业工人; 血清; 头发; 指甲; 暴露水平

Exposure levels and correlation of polybrominated diphenyl ethers in serum, hair, and nail of workers from a deca-brominated diphenyl ether manufacturing plant FU Zhong-jian¹, SUN Gui-lan¹, SUN Wen², LIU Ling¹, LI Wei-hong¹, LI Qiu-ju¹, WANG De-jun² (1.Shouguang Center for Disease Control and Prevention, Shouguang, Shandong 262700, China; 2.Shandong Center for Disease Control and Prevention, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract:

[Background] Deca-brominated diphenyl ether (Deca-BDE) is one of the widely used brominated flame retardants due to its low price and high flame resistance, but it is also considered to have potential environmental pollution and human health risks. Workers occupationally exposed to Deca-BDE tend to have a higher external exposure level and a higher health risk than the general population. Therefore, the monitoring of exposure level of BDE-209 in relevant manufacturing workers is much needed.

[Objective] This study measures and further evaluates the correlations of the levels of poly-

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2020.19751

基金项目

山东省医药卫生科技发展计划项目 (2013W159)

作者简介

付中建 (1977—), 男, 学士, 主管医师; E-mail: 13869635589@163.com

通信作者

王德军, E-mail: wdjsd@163.com

伦理审批 已获取

利益冲突 无申报

收稿日期 2019-11-03

录用日期 2020-04-16

文章编号 2095-9982(2020)06-0579-07

中图分类号 R134

文献标志码 A

►引用

付中建, 孙桂兰, 孙文, 等. 十溴二苯醚生产工人血清、头发和指甲中多溴二苯醚暴露水平及其相关性分析 [J]. 环境与职业医学, 2020, 37 (6): 579-585.

►本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2020.19751

Funding

This study was funded.

Correspondence to

WANG De-jun, E-mail: wdjsd@163.com

Ethics approval Obtained

Competing interests None declared

Received 2019-11-03

Accepted 2020-04-16

►To cite

FU Zhong-jian, SUN Gui-lan, SUN Wen, et al. Exposure levels and correlation of polybrominated diphenyl ethers in serum, hair, and nail of workers from a deca-brominated diphenyl ether manufacturing plant[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2020, 37(6): 579-585.

►Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2020.19751

brominated diphenyl ethers (PBDEs) in serum, hair, and nail samples of BDE-209 manufacturing workers.

[Methods] Blood, hair, and nail samples were collected from 30 Deca-BDE manufacturing workers of a Deca-BDE manufacturing plant in Shouguang City of Shandong Province. The levels of eight PBDEs (BDE-28, BDE-47, BDE-100, BDE-99, BDE-154, BDE-153, BDE-183, and BDE-209) in the three biological matrices were detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), respectively. Median (M) (P_{25} , P_{75}), min, and max were used to describe the distributions of PBDEs levels, and then Pearson and Spearman correlation analyses were conducted to explore serum-hair and serum-nail BDE-209 correlations.

[Results] All the eight homologues of PBDEs were detected in the serum, nail, and hair samples. The positive rate of BDE-209 in serum reached 100%, and its M (P_{25} , P_{75}) level was 6.39×10^3 (2.37×10^3 , 2.43×10^4) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (lipid weight), and the M (P_{25} , P_{75}) level of the other seven PBDEs was 229 (131, 493) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (lipid weight). The M (P_{25} , P_{75}) level of BDE-209 in hair was 1.95×10^5 (4.01×10^4 , 4.72×10^5) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (dry weight), the M (P_{25} , P_{75}) level of the remaining seven PBDEs was 5.45×10^3 (1.58×10^3 , 1.42×10^4) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (dry weight). The M (P_{25} , P_{75}) level of BDE-209 in nail reached 2.26×10^6 (9.90×10^5 , 2.90×10^6) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (dry weight), and the M (P_{25} , P_{75}) level of the remaining seven PBDEs was below limit of detection (LOD) ($< \text{LOD}$, 975) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (dry weight). The correlation analysis results showed the level of BDE-209 in the serum samples was positively correlated with the level of BDE-209 in the hair samples ($r=0.625$, $P<0.01$) and the level of BDE-209 in the nail samples ($r_s=0.751$, $P<0.01$).

[Conclusion] Deca-BDE manufacturing workers have high exposure levels of BDE-209 and face potential occupational health risks. Hair and nail samples have high application value in the noninvasive biological monitoring of BDE-209 internal exposure level in Deca-BDE manufacturing workers.

Keywords: BDE-209; worker; serum; hair; nail; exposure level

阻燃剂是一大类反应型或添加型化学助剂, 广泛应用于电子电气产品、建筑装饰材料、纺织品以及高分子材料中, 起到防火抑燃的作用。溴系阻燃剂 (brominated flame retardants, BFRs) 因价格低廉且阻燃性能良好, 是目前使用最广泛的阻燃剂。多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是自 20 世纪 70 年代以来产量最高的 BFRs, 商用 PBDEs 主要分为五溴二苯醚 (penta brominated diphenyl ether, Penta-BDE)、八溴二苯醚 (octa brominated diphenyl ether, Octa-BDE) 和十溴二苯醚 (deca brominated diphenyl ether, Deca-BDE), 前两者因其对环境及人体健康的潜在危害已于 2009 年被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》名单, 我国自 2014 年起全面停止了 Penta-BDE 和 Octa-BDE 的进出口及生产、销售和使用^[1]。商用 Deca-BDE 的主要成分是 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-十溴二苯醚 (BDE-209), 由于其溴含量高, 相对毒性小, 直到 2017 年才被列入持久性有机污染物名单, 但我国目前仍允许 Deca-BDE 的生产与使用。Deca-BDE 持续应用带来的环境污染、人群暴露与健康风险备受关注, 多种环境与生物基质中均可检出 BDE-209^[1-2]。Deca-BDE 具有甲状腺干扰效应、生殖和发育毒性及心血管毒性等多种毒性效应^[3-7]。电子垃圾拆卸工人、BFRs 生产企业工人等职业人群作为高暴露群体, 往往面临远高于一般人群的 BFRs 暴露水平与健康风险^[8], 但目前职业人群的 BFRs 暴露水平研究依然非常有限。

人群暴露监测可分为外暴露监测和内暴露监测

两种形式^[9]。由于外暴露监测往往较为复杂, 单一途径的外暴露很难准确估算人体实际摄入水平, 而内暴露水平则能较准确地反映体内的实际摄入水平。以往研究往往将电子垃圾拆解厂工人定义为 BFRs 职业暴露人群^[10-11], 其内暴露水平远高于对照人群。而 Deca-BDE 生产工人作为职业暴露人群, 其 Deca-BDE 暴露水平及健康风险预计远高于普通人群^[3, 8], 因此亟须开展职业人群的 Deca-BDE 内暴露水平监测与评估。山东省是我国 Deca-BDE 的主要生产基地, 本研究拟采集山东境内某 Deca-BDE 生产企业工人的血清、头发和指甲等生物样本, 检测其中主要 PBDEs 同系物的质量分数 (后称“含量”), 并对职业工人 PBDEs 内暴露水平进行分析。本研究检测的 PBDEs 同系物包括 BDE-209、2, 4, 4'-三溴二苯醚 (BDE-28)、2, 2', 4, 4'-四溴二苯醚 (BDE-47)、2, 2', 4, 4', 6-五溴二苯醚 (BDE-100)、2, 2', 4, 4', 5-五溴二苯醚 (BDE-99)、2, 2', 4, 4', 5, 6'-六溴二苯醚 (BDE-154)、2, 2', 4, 4', 5, 5'-六溴二苯醚 (BDE-153)、2, 2', 3, 4, 4', 5', 6-七溴二苯醚 (BDE-183)。

1 对象与方法

1.1 研究现场

选择山东省内某 Deca-BDE 生产企业为研究现场, 该厂年产 Deca-BDE 约 3 000 t, 从业人员 50 余名。Deca-BDE 的生产分为两个车间: 预处理车间和后处理车间。预处理车间是产品化学合成的前处理过程, 主要包括溴化、蒸馏和水洗工序; 后处理车间则是成

品的形成过程,主要包括压滤、烘干和包装工序。

1.2 研究对象

研究对象为该企业从业1年以上且未接触过其他BFRs及化学有害物质、无既往病史的Deca-BDE生产工人30名。本研究经山东省疾病预防控制中心伦理委员会审查批准[伦研批第(2014-10)号]。在被告知本研究目的后,自愿参与调查的工人均签署了知情同意书。本研究以问卷的方式现场调查了研究对象的基本人口学特征,包括性别、年龄、身高、体重、作业岗位、职业接触时间、职业接触史以及工作期间个人防护用品(防护服、防尘口罩及手套)的使用情况等。

1.3 试剂与仪器

1.3.1 试剂 正己烷、丙酮、二氯甲烷等(均为HPLC级),硅胶(粒径0.063~0.100 mm)(Merck,德国),C18吸附剂(Agilent,美国),98%硫酸、硝酸、30%过氧化氢、无水硫酸钠、无水硫酸镁和氯化钠(均为优级纯,北京化工厂,中国)。

1.3.2 标准溶液 BDE-28、BDE-47、BDE-77、BDE-99、BDE-100、BDE-128、BDE-153、BDE-154、BDE-183和BDE-209混标(AccuStandard,美国),质量浓度均为50 mg·L⁻¹,溶于甲苯;同位素内标标准溶液¹³C₁₂-BDE-209(Wellington,加拿大),质量浓度25 mg·L⁻¹,溶于甲苯。混标中BDE-77及BDE-128化学名分别为3,3',4,4'-四溴二苯醚,2,2',3,3',4,4'-六溴二苯醚。

1.3.3 仪器 气相色谱-质谱联用仪(7890B-5977A,Agilent,美国),DB-5MS气相色谱柱(柱长15 m,内径0.25 mm,膜厚0.10 μm)(J&W,美国)。

1.4 分析方法

1.4.1 样品采集 禁食12 h后由当地疾控中心专业技术人员负责血样采集,每人采集全血约10 mL。静置20 min后,3 000×g离心15 min分离得到血清,取1 mL血清测定总甘油三酯和胆固醇以计算脂肪含量,其余血清转移至棕色玻璃瓶中置于-20℃保存。采集血样的同时收集头发和指甲样品,用铝箔纸包裹后置于-20℃保存,待测定。

1.4.2 样品制备 血清前处理采用Li等^[12]所述的方法进行,以分散固相萃取技术为主要前处理手段。头发与指甲样的前处理方法由本实验室自行建立,主要流程为:(1)头发指甲清洗后烘干并称重,取头发样300 mg或指甲样30 mg用于检测;(2)采用硝酸和过氧化氢混合液进行消化处理;(3)用正己烷与二氯甲烷混合液提取,自制酸化硅胶固相萃取柱净化。

1.4.3 仪器分析 用气相色谱-质谱法分析血液、头发和指甲样品中的8种PBDEs同系物(BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183和BDE-209)。气相部分以氦气为载气,流量3 mL·min⁻¹。气相升温程序为:100℃恒温1 min,以20℃·min⁻¹的速度升温至300℃,保持7 min。进样体积1 μL,以不分流模式进样,进样口温度设置为270℃。

质谱部分以甲烷作为反应气,在负化学离子化模式下运行。以选择离子监测模式定量分析,内标法定量。以BDE-77作为BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153和BDE-154的内标,以BDE-128作为BDE-183的内标,以¹³C₁₂-BDE-209作为BDE-209的内标。BDE-209的监测离子质荷比(*m/z*)为486.5及488.5,¹³C₁₂-BDE-209的监测离子*m/z*为492.5及494.5,其余待测物监测离子*m/z*均为79和81^[13]。

1.4.4 质量控制 在样品采集阶段,本研究使用的剪刀和指甲剪均为不锈钢材质且在每次采样后均用乙醇擦拭。为控制前处理过程中背景干扰,玻璃器皿在使用前均经400℃烘烤5 h以上。在仪器分析过程中,每检测10个样品均进行1次空白检测,以排除背景污染。空白实验表明无背景干扰。以经检测无PBDEs残留的胎牛血清、普通人头发和指甲为基质进行加标回收实验,结果显示各待测物加标回收率均在80%至120%之间,相对标准偏差<15%。血清样品中PBDEs含量以脂重计(后同),头发和指甲样品中PBDEs含量以干重计(后同)。血清中BDE-209的检出限(limit of detection, LOD)为10.2 ng·g⁻¹,而BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-99、BDE-154、BDE-153和BDE-183(Σ₃₋₇PBDEs)的LOD范围为0.10~0.58 ng·g⁻¹;头发和指甲中BDE-209的LOD分别为20.0、50.0 ng·g⁻¹,Σ₃₋₇PBDEs的LOD范围分别为0.55~3.00 ng·g⁻¹和1.50~5.10 ng·g⁻¹。未检出的数据按1/2 LOD进行分析。

1.5 统计学分析

采用SPSS 22.0进行统计分析。对工人基本人口学特征,包括工人年龄、工龄和体重指数[body mass index, BMI, BMI=体重/身高²(kg·m⁻²)]及血清、头发及指甲中PBDEs含量均进行正态性检验;不同性别工人一般特征的比较采用两样本均数的*t*检验或四格表资料的Fisher确切概率法;检验水准为α=0.05。非正态分布资料以中位数(*M*),第25、75百分位数(*P*₂₅, *P*₇₅)和最小、大值(*min*, *max*)描述数据特征。经对数变换后,血清和头发中BDE-209含量符合正态分布,

用 Pearson 相关分析两者之间的相关性 (检验水准为 $\alpha=0.01$) ; 经对数变换后指甲中 BDE-209 含量不服从正态分布, 用 Spearman 相关分析血清和指甲中 BDE-209 含量之间的相关性 (检验水准为 $\alpha=0.01$)。

2 结果

2.1 企业基本情况

Deca-BDE 生产车间的作业工种可分为前处理操作工和后处理操作工, 但作业岗位之间紧邻无遮挡, 岗位轮换比较频繁, 无长期固定岗位。预处理车间操作工主要根据工艺参数从事设备及管道阀门的开关工作, 后处理车间操作工主要以半机械化半手工操作为主; 两车间相对隔离。职业卫生管理水平较差, 防尘防毒设施不完善, 粉尘和化学毒物的逸散较严重, 部分工人佩戴防尘口罩。

2.2 研究对象的基本情况

本研究纳入 Deca-BDE 生产工人 30 名作为研究对象, 涵盖了所有作业岗位。其中男性 23 人, 女性 7 人, 男、女性工人基本人口学特征差异均无统计学意义 ($P>0.05$) (表 1)。

表 1 Deca-BDE 生产工厂作业工人基本人口学特征

Table 1 Basic demographic characteristics of workers from a Deca-BDE manufacturing plant

指标	全部 (n=30)	男性 (n=23)	女性 (n=7)	t	P
年龄/岁 ($\bar{x}\pm s$)	34.7 $\pm$ 7.13	34.4 $\pm$ 7.16	34.7 $\pm$ 7.25	0.559	0.968
体重指数/kg·m ⁻² ($\bar{x}\pm s$)	24.8 $\pm$ 3.22	24.7 $\pm$ 3.21	24.8 $\pm$ 3.25	1.228	0.245
接触工龄/年 ($\bar{x}\pm s$)	9.37 $\pm$ 5.42	8.85 $\pm$ 5.28	9.55 $\pm$ 5.42	-0.335	0.330
工作时穿防护服 [人数 (构成比/%)]				—	1.000*
是	30 (100.0)	23 (100.0)	7 (100.0)		
否	0 (0.0)	0 (0.0)	0 (0.0)		
工作时戴口罩 [人数 (构成比/%)]				—	0.468*
是	23 (76.7)	17 (73.9)	6 (85.7)		
否	7 (23.3)	6 (26.1)	1 (14.3)		
工作时戴手套 [人数 (构成比/%)]				—	0.436*
是	27 (90.0)	20 (87.0)	7 (100.0)		
否	3 (10.0)	3 (13.0)	0 (0.0)		

[注] *: Fisher 确切概率法。

2.3 血清中 PBDEs 含量

血清中 BDE-209 检出率达 100%, 其检测结果范围为 202~5.71 $\times 10^4$ ng·g⁻¹, 中位数为 6.39 $\times 10^3$ ng·g⁻¹。其余 7 种 PBDEs 同系物 (Σ_{3-7} PBDEs) 总含量的检测结果范围为 33.0~794 ng·g⁻¹, 中位数为 229 ng·g⁻¹, 其中 BDE-28、

BDE-47、BDE-153 和 BDE-183 的检出率相对较高, 分别达到了 90.0%、90.0%、83.0% 和 100.0%, 但含量远低于 BDE-209 (表 2)。

表 2 Deca-BDE 生产厂工人血清中 8 种 PBDEs 检测结果 (n=30)

Table 2 Serum concentrations of eight PBDEs in Deca-BDE manufacturing workers (n=30)

PBDEs 同系物	检出限 (LOD) / ng·g ⁻¹	检出 例数	检出 率/%	检测值 /ng·g ⁻¹ (以脂重计)				
				Min	P ₂₅	M	P ₇₅	Max
BDE-28	0.10	27	90.0	*	15.9	31.2	97.9	405
BDE-47	0.14	27	90.0	*	11.1	24.9	46.6	290
BDE-100	0.24	4	13.3	*	*	*	*	8.97
BDE-99	0.22	10	33.3	*	*	*	*	82.3
BDE-154	0.26	9	30.0	*	*	*	*	14.6
BDE-153	0.36	25	83.3	*	14.3	48.2	101	253
BDE-183	0.58	30	100.0	4.70	63.0	91.1	168	528
Σ_{3-7} PBDEs	—	—	—	33.0	131	229	493	794
BDE-209	10.2	30	100.0	202	2.37 $\times 10^3$	6.39 $\times 10^3$	2.43 $\times 10^4$	5.71 $\times 10^4$
Σ PBDEs	—	—	—	235	2.90 $\times 10^3$	6.94 $\times 10^3$	2.46 $\times 10^4$	5.75 $\times 10^4$

[注] *: <LOD; Σ_{3-7} PBDEs 为 BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-99、BDE-154、BDE-153 和 BDE-183 的总和; Σ PBDEs 为 Σ_{3-7} PBDEs 和 BDE-209 的总和。

2.4 头发中 PBDEs 含量

头发样品中 BDE-209 检出率同样为 100.0%, 其检测结果范围为 9.18 $\times 10^3$ ~2.81 $\times 10^6$ ng·g⁻¹, 中位数为 1.95 $\times 10^5$ ng·g⁻¹。其余 7 种 PBDEs 总含量的范围为 <LOD~2.81 $\times 10^4$ ng·g⁻¹, 中位数为 5.45 $\times 10^3$ ng·g⁻¹, 其中 BDE-154、BDE-153 和 BDE-183 的检出率相对较高 ($\geq 90.0\%$), 但其含量也远低于 BDE-209 (表 3)。

表 3 Deca-BDE 生产厂工人头发中 8 种 PBDEs 检测结果 (n=30)

Table 3 Hair concentrations of eight PBDEs in Deca-BDE manufacturing workers (n=30)

PBDEs 同系物	检出限 (LOD) / ng·g ⁻¹	检出 例数	检出 率/%	检测值 /ng·g ⁻¹ (以干重计)				
				Min	P ₂₅	M	P ₇₅	Max
BDE-28	0.55	15	50.0	*	*	19.1	636	3.18 $\times 10^3$
BDE-47	0.67	20	66.7	*	*	328	1.22 $\times 10^3$	3.85 $\times 10^3$
BDE-100	1.20	12	40.0	*	*	*	170	492
BDE-99	1.50	24	80.0	*	87.9	503	1.23 $\times 10^3$	6.36 $\times 10^3$
BDE-154	2.21	27	90.0	*	120	632	1.25 $\times 10^3$	3.89 $\times 10^3$
BDE-153	2.57	29	96.7	*	257	890	2.35 $\times 10^3$	4.56 $\times 10^3$
BDE-183	3.00	29	96.7	*	623	1.80 $\times 10^3$	4.78 $\times 10^3$	1.75 $\times 10^4$
Σ_{3-7} PBDEs	—	—	—	*	1.58 $\times 10^3$	5.45 $\times 10^3$	1.42 $\times 10^4$	2.81 $\times 10^4$
BDE-209	20.0	30	100	9.18 $\times 10^3$	4.01 $\times 10^4$	1.95 $\times 10^5$	4.72 $\times 10^5$	2.81 $\times 10^6$
Σ PBDEs	—	—	—	9.31 $\times 10^3$	4.26 $\times 10^4$	2.00 $\times 10^5$	4.84 $\times 10^5$	2.83 $\times 10^6$

[注] *: <LOD; Σ_{3-7} PBDEs 为 BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-99、BDE-154、BDE-153 和 BDE-183 的总和; Σ PBDEs 为 Σ_{3-7} PBDEs 和 BDE-209 的总和。

2.5 指甲中PBDEs含量

指甲样品中BDE-209检出率达100.0%，其检测结果范围为 $3.81 \times 10^5 \sim 5.95 \times 10^6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，中位数达 $2.26 \times 10^6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但其余7种PBDEs同系物检出率均较低，其总含量的检测结果范围为 $<\text{LOD} \sim 1.23 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，中位数为 $<\text{LOD}$ （表4）。

表4 Deca-BDE生产厂工人指甲中8种PBDEs检测结果
($n=30$)

Table 4 Nail concentrations of eight PBDEs in Deca-BDE manufacturing workers ($n=30$)

PBDEs 同系物	检出限 (LOD) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	检出 例数	检出 率/%	检测值/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计)				
				Min	P_{25}	M	P_{75}	Max
BDE-28	1.50	1	3.33	*	*	*	*	694
BDE-47	1.50	4	13.3	*	*	*	*	8.24×10^3
BDE-100	2.70	1	3.33	*	*	*	*	2.69×10^3
BDE-99	3.10	6	20.0	*	*	*	*	5.50×10^4
BDE-154	3.85	1	3.33	*	*	*	*	1.31×10^4
BDE-153	4.50	7	23.3	*	*	*	200	4.07×10^4
BDE-183	5.10	3	10.0	*	*	*	*	3.25×10^3
$\Sigma_{3-7}\text{PBDEs}$	—	—	—	*	*	*	975	1.23×10^5
BDE-209	50.0	30	100	3.81×10^5	9.90×10^5	2.26×10^6	2.90×10^6	5.95×10^6
ΣPBDEs	—	—	—	3.81×10^5	9.90×10^5	2.26×10^6	2.90×10^6	5.95×10^6

[注] *： $<\text{LOD}$ ； $\Sigma_{3-7}\text{PBDEs}$ 为BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-99、BDE-154、BDE-153和BDE-183的总和； ΣPBDEs 为 $\Sigma_{3-7}\text{PBDEs}$ 和BDE-209的总和。

2.6 头发、指甲与血清中BDE-209含量的相关性

分析30名BDE-209工人匹配的血清、头发和指甲样品中BDE-209含量的相关性，结果显示：经对数转换后，BDE-209工人血清与头发中BDE-209含量间的Pearson相关分析显示两者呈正相关($r=0.625$, $P<0.01$)；血清与指甲中BDE-209含量间的Spearman相关分析，结果显示两者呈正相关($r_s=0.751$, $P<0.01$)（图1）。

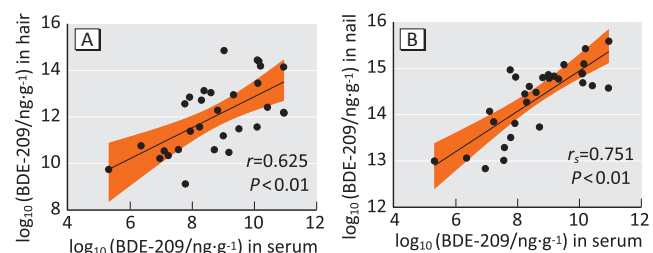


图1 工人头发与血清中(A)及指甲与血清中(B)
BDE-209含量的相关性 ($n=30$)

Figure 1 Correlations of BDE-209 levels between serum and hair samples (A) and between serum and nail samples (B)

3 讨论

PBDEs通常作为添加型阻燃剂被使用，与母体材

料间仅为简单的物理混合，因此较易以挥发和渗出等方式脱离母体进入周围环境。在Penta-BDE和Octa-BDE全面禁用后，Deca-BDE成为中国产量、使用量最大的PBDEs类阻燃剂，导致其环境污染和人群暴露水平也明显高于其他PBDEs同系物。第五次全国膳食调查的结果显示^[14]，BDE-209已成为中国膳食中PBDEs的最主要同系物，其含量的均数和中位数分别为 $1.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，最大值达 $14.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ （均以脂重计），比其他同系物含量高1~2个数量级。一项针对中国16个省份人群母乳中BFRs含量的研究同样表明BDE-209已成为母乳中最主要的PBDEs同系物^[15]。Zhu等^[16]对雄性ICR小鼠进行BDE-209的28d灌胃染毒，发现BDE-209导致小鼠血清葡萄糖和甘油三酯水平降低和高密度脂蛋白水平升高，并损害小鼠肝脏和脂肪组织结构，说明BDE-209对糖脂代谢的潜在影响。Li等^[17]对雄性SD大鼠进行BDE-209灌胃染毒，发现其可造成大鼠空间学习能力和记忆力受损。Zhang等^[18]探讨了BDE-209染毒对人正常肺上皮细胞Beas-2B的影响，发现其暴露对呼吸系统可能具有潜在的毒性效应，且具有剂量和时间依赖性。由于BDE-209在环境中的赋存量较高且对人体健康具有潜在危害，因此开展Deca-BDE生产厂工人暴露水平监测具有重要的现实意义。

本研究结果显示，Deca-BDE生产厂工人血清中BDE-209含量中位数高达 $6.39 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，这一结果远高于以往研究。电子垃圾拆卸厂工人以往被认为是BFRs污染的高暴露人群，但在一项针对中国南方地区某电子垃圾拆解厂的研究^[11]结果显示，该厂工人血清中BDE-209含量中位数为 $409 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，仅为本研究结果的约6%，表明Deca-BDE生产厂工人内暴露水平已远高于电子垃圾拆解厂工人。一项针对中国北方地区一般人群的研究^[19]表明，人血清BDE-209含量中位数仅为 $5.02 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，远低于本研究结果。由此可见Deca-BDE工人在生产过程中面临着严重的职业暴露，需进一步加强职业防护。

作为脂溶性物质，PBDEs在头发和指甲中含量相对较低，因此以往研究中较少采用头发和指甲作为监测样本。但由于职业工人的高暴露，加之头发和指甲容易采集，因此头发和指甲可作为职业工人内暴露水平的无创生物监测样本。本研究结果显示，Deca-BDE工人头发中BDE-209含量中位数高达 $1.95 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，这一数值同样远高于中国南方电子垃圾拆解厂工人头发

中BDE-209中位含量($34.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[11]和我国华南地区普通人群头发中BDE-209中位含量($3.08 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[20]。涉及指甲的文献极少,本研究中Deca-BDE工人指甲中BDE-209中位数为 $2.26\times 10^6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,远高于美国普通人群指甲中BDE-209中位含量($7.70 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[21]。本研究通过相关性分析进一步探讨了头发和指甲作为Deca-BDE工厂工人BDE-209内暴露水平生物监测样本的可能性,结果显示Deca-BDE工厂工人血清中BDE-209含量与指甲和头发中BDE-209含量相关性有统计学意义($P<0.01$)。以往研究表明,在人体暴露监测过程中由于外部环境介质(空气、灰尘和气溶胶等)中待测物的实际赋存,对头发和指甲等样品存在一定程度的污染,往往在检测过程中难以真正区分内、外暴露水平,所以头发和指甲作为无创生物监测样本,更多地反映了人体的整体暴露水平^[22-23]。

BDE-209是商用Deca-BDE的主要成分,从本研究的检测结果也可看出血清中BDE-209在8种PBDEs同系物中占比达93.2%,在头发中占比为97.5%,而在指甲中占比几乎达100%。其余7种PBDEs同系物在血清、头发和指甲中均可检出,但含量很低,在8种PBDEs同系物中占比也很低,这可能与不同PBDEs同系物在不同组织内的蓄积量存在差异有关^[24]。车间空气吸入是血清中3-7PBDEs的主要来源,因为这些同系物也被发现存在于车间空气中^[8]。有研究认为这些低溴同系物是商业Deca-BDE的主要副产品^[25-26]。对于在车间中观察到的这些同源物的来源有必要进一步调查研究。

本研究结果表明,Deca-BDE工厂作业工人血清、头发和指甲中PBDEs均可检出,BDE-209检出率均达100%。由于Deca-BDE在我国仍在生产与使用,因此其广泛应用带来的环境污染和人群健康风险不容忽视。Deca-BDE工厂工人作为高暴露群体,面临着远高于普通人群的暴露水平^[8],其职业相关健康风险亟待进一步评估。将头发和指甲作为Deca-BDE工厂工人BDE-209内暴露水平的无创生物监测样本具有良好的应用前景,但由于本研究为横断面调查,且样本含量较小,所获得的结论仅提供统计学上的相关性,而其实际应用价值还有待进一步扩大样本量进行验证。同时,针对Deca-BDE生产工人血清和指甲中BDE-209含量的Spearman相关分析,其检验效能较低,因此指甲作为Deca-BDE生产工人暴露生物监测样本的应用价值尚需进一步考量。另外,在今后的研究中尚需进一步监测当地非职业暴露人群的PBDEs

内暴露水平,以了解该地区的环境暴露水平,为开展PBDEs与人体健康危害之间的关联性研究提供科学依据。

参考文献

- [1] SHI Z, ZHANG L, LI J, et al. Legacy and emerging brominated flame retardants in China : a review on food and human milk contamination, human dietary exposure and risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2018, 198 : 522-536.
- [2] JIANG Y, YUAN L, LIN Q, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and human external and internal exposure in China : A review [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 696 : 133902.
- [3] CHEN T, NIU P, KONG F, et al. Disruption of thyroid hormone levels by decabrominated diphenyl ethers (BDE-209) in occupational workers from a deca-BDE manufacturing plant [J]. *Environ Int*, 2018, 120 : 505-515.
- [4] JING L, SUN Y, WANG Y, et al. Cardiovascular toxicity of decabrominated diphenyl ethers (BDE-209) and decabromodiphenyl ethane (DBDPE) in rats [J]. *Chemosphere*, 2019, 223 : 675-685.
- [5] LI X, ZHU Y, ZHANG C, et al. BDE-209 induces male reproductive toxicity *via* cell cycle arrest and apoptosis mediated by DNA damage response signaling pathways [J]. *Environ Pollut*, 2019, 255 : 113097.
- [6] 刘早玲. 多溴联苯醚对甲状腺激素干扰毒性的研究进展 [J]. *环境与职业医学*, 2010, 27 (2) : 107-112.
- [7] 宋琪, 何笑笑, 司婧, 等. 多溴联苯醚暴露与新生儿宫内发育迟缓的巢式病例-对照研究 [J]. *环境与职业医学*, 2018, 35 (3) : 209-217.
- [8] WANG D, CHEN T, FU Z, et al. Occupational exposure to polybrominated diphenyl ethers or decabromodiphenyl ethane during chemical manufacturing : occurrence and health risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2019, 231 : 385-392.
- [9] FREDERIKSEN M, VORKAMP K, THOMSEN M, et al. Human internal and external exposure to PBDEs—A review of levels and sources [J]. *Int J Hyg Environ Health*, 2009, 212 (2) : 109-134.
- [10] MA J, CHENG J, WANG W, et al. Elevated concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in hair from workers at an electronic waste recycling facility in

- eastern China [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186 (2/3) : 1966-1971.
- [11] ZHENG J, CHEN KH, LUO XJ, et al. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in paired human hair and serum from e-waste recycling workers : source apportionment of hair PBDEs and relationship between hair and serum [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48 (1) : 791-796.
- [12] LI J, CHEN T, WANG Y, et al. Simple and fast analysis of tetrabromobisphenol A, hexabromocyclododecane isomers, and polybrominated diphenyl ethers in serum using solid-phase extraction or QuEChERS extraction followed by tandem mass spectrometry coupled to HPLC and GC [J]. *J Sep Sci*, 2017, 40 (3) : 709-716.
- [13] 郁东, 王德军, 朱文文, 等. QuEChERS结合气相色谱-质谱法快速测定职业工人尿液中多溴联苯醚 [J]. *分析测试学报*, 2017, 36 (5) : 640-644.
- [14] SHI Z, ZHANG L, ZHAO Y, et al. Dietary exposure assessment of Chinese population to tetrabromobisphenol-A, hexabromocyclododecane and decabrominated diphenyl ether : results of the 5th Chinese Total Diet Study [J]. *Environ Pollut*, 2017, 229 : 539-547.
- [15] SHI Z, ZHANG L, ZHAO Y, et al. A national survey of tetrabromobisphenol-A, hexabromocyclododecane and decabrominated diphenyl ether in human milk from China : Occurrence and exposure assessment [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 599-600 : 237-245.
- [16] ZHU Y, LI X, LIU J, et al. The effects of decabromodiphenyl ether on glycolipid metabolism and related signaling pathways in mice [J]. *Chemosphere*, 2019, 222 : 849-855.
- [17] LI X, HAO L, ZENG F, et al. Effect of decabrominated diphenyl ether exposure on spatial learning and memory, the expression and phosphorylation of hippocampal glutamate receptor subunits in adult Sprague-Dawley rats [J]. *J Toxicol Sci*, 2018, 43 (11) : 645-657.
- [18] ZHANG Y, MAO P, LI G, et al. Delineation of 3D dose-time-toxicity in human pulmonary epithelial Beas-2B cells induced by decabromodiphenyl ether (BDE209) [J]. *Environ Pollut*, 2018, 243 : 661-669.
- [19] HUANG F, WEN S, LI J, et al. The human body burden of polybrominated diphenyl ethers and their relationships with thyroid hormones in the general population in Northern China [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 466-467 : 609-615.
- [20] QIAO L, ZHENG XB, YAN X, et al. Brominated flame retardant (BFRs) and Dechlorane Plus (DP) in paired human serum and segmented hair [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, 147 : 803-808.
- [21] LIU LY, HE K, HITES RA, et al. Hair and nails as noninvasive biomarkers of human exposure to brominated and organophosphate flame retardants [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50 (6) : 3065-3073.
- [22] KUCHARSKA A, COVACI A, VANERMEN G, et al. Non-invasive biomonitoring for PFRs and PBDEs : new insights in analysis of human hair externally exposed to selected flame retardants [J]. *Sci Total Environ*, 2015, 505 : 1062-1071.
- [23] POON S, ALEKSA K, CARNEVALE A, et al. Evaluating external contamination of polybrominated diphenyl ethers in human hair : clinical and research implications [J]. *Ther Drug Monit*, 2015, 37 (2) : 270-274.
- [24] D'HAVÉ H, COVACI A, SCHEIRS J, et al. Hair as an indicator of endogenous tissue levels of brominated flame retardants in mammals [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 (16) : 6016-6020.
- [25] LA GUARDIA MJ, HALE RC, HARVEY E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 (20) : 6247-6254.
- [26] THURESSON K, BERGMAN Å, JAKOBSSON K. Occupational exposure to commercial decabromodiphenyl ether in workers manufacturing or handling flame-retarded rubber [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 (7) : 1980-1986.

(英文编辑 : 汪源 ; 责任编辑 : 丁瑾瑜)