

刘耕耘, 陈左生, 史烨弘, 等. 2007. 北京大气沉降样品中的 PCBs[J]. 环境科学学报, 27(1): 40-44

Liu G Y, Chen Z S, Shi Y H, et al. 2007. Polychlorinated biphenyls in beijing atmospheric deposition samples[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(1): 40-44

北京大气沉降样品中的 PCBs

刘耕耘^{1,*}, 陈左生¹, 史烨弘², 王关玉²

1. 北京大学环境学院, 北京 100871

2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

收稿日期: 2006-08-28

修回日期: 2006-11-21

录用日期: 2006-11-23

摘要: 采集了 4 个北京大气沉降样品, 包括 3 个总沉降与 1 个湿沉降样品. 利用高分辨率气质联用仪 (HRGC-HRMS), 参照国际标准方法分析测定了其中的多氯联苯 (PCBs) 含量. 总沉降样品的 PCBs 含量水平为 $4.47 \sim 7.08 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均为 $5.52 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 TEQ 为 $0.55 \sim 5.43 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均为 $2.27 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$). 湿沉降样品含量水平为 $15.02 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其 TEQ 为 $2.87 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$. 首钢样品的 TEQ 远高于其它 3 个样品. 根据我国大气降尘数据, 粗略估计北京 PCBs 大气沉降通量平均值为 $67.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 TEQ 平均通量为 $27.9 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$. 首钢样品中, IUPAC 编号为 77 的二噁英 PCBs 含量异常高, 但 TEQ 仍以编号为 126 的 PCBs 所占比例最高. 随着取代氯原子数的增加, 同族体的含量逐渐降低.

关键词: 大气沉降; PCBs; HRGC-HRMS

文章编号: 0253-2468(2007)01-0040-05

中图分类号: X513

文献标识码: A

Polychlorinated biphenyls in beijing atmospheric deposition samples

LIU Gengyun^{1,*}, CHEN Zuosheng¹, SHI Yehong², WANG Guanyu²

1. College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871

2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871

Received 28 August 2006;

received in revised form 21 November 2006;

accepted 23 November 2006

Abstract: Four Beijing atmospheric deposition samples were collected, which included three total deposition samples and one wet deposition sample. According to EPA 1668 A, PCBs were analyzed by HRGC-HRMS. The TEQ average levels (range) were $5.52 (4.47 \sim 7.08) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $2.27 (0.55 \sim 5.43) \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ for the total deposition samples. PCBs concentrations in the wet deposition sample were $15.02 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $2.87 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$. TEQ in Shougang was higher than other 3 samples. According to the average year atmospheric deposition in China, PCBs deposition flux was estimated to be $67.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $27.9 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$. Congener 77 was very high in Shougang sample and differed very much with other three samples, which maybe due to this special polluting source. And congener 126 contributed the most percent of TEQ in all the four samples. With the chlorine increased from 4 to 7, PCBs homologue concentrations decreased in all the four samples.

Keywords: Atmospheric Deposition; PCBs; HRGC-HRMS

1 引言 (Introductions)

多氯联苯 (PCBs) 是一类人工合成的化学品, 并通过生产过程中的废物排放和使用过程中的泄漏、渗漏和挥发等途径进入环境. 进入环境中的 PCBs 能够长期稳定存在, 并参与大气、水和固体物质的地球化学循环, 通过食物链累积在生物体和人体内, 产生毒性及三致作用. 因此, PCBs 被列为《持久性有机污染物 (POPs) 斯德哥尔摩公约》中首批需要

控制的 POPs 黑名单中的一类.

209 种 PCBs 中, 有 14 种被认为具有与二噁英相似的毒性 (见表 1), 评估 PCBs 的环境风险及人体暴露主要取决于对这类 PCBs 的分析. 表 1 列举了它们的结构、IUPAC 编号和毒性当量因子 (TEF). 大气中污染物的去除一般有 3 种途径, 即: 干、湿沉降和化学反应. PCBs 作为持久性有机污染物, 一旦进入环境中便会永久存在, 难以通过化学反应去除. 干、湿沉降不仅是 PCBs 从大气去除的主要途

基金项目: 北京自然科学基金 (No. 8000001)

Supported by the Beijing Natural Science Foundation of China (No. 8000001)

作者简介: 刘耕耘 (1976—), 女, 博士; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: gylbr@163.com

Biography: LIU Gengyun (1976—), female, Ph. D.; * Corresponding author, E-mail: gylbr@163.com

径,而且通过这一过程,实现了 PCBs 由大气向水体或土壤的转移,是决定 PCBs 环境命运和人体暴露的重要因素之一 (Hoff *et al.*, 1996). 其中湿沉降重要性远大于干沉降 (Ian *et al.*, 1999).

表 1 类二噁英 PCBs 的 IUPAC 编号、结构及 TEF 值
Table 1 IUPAC No., structure and TEF of Dioxin-like PCBs

| IUPAC 编号 | 结构 | TEF | IUPAC 编号 | 结构 | TEF |
|----------|-------------------------|--------|----------|---------------------------|---------|
| 77 | 3,3',4,4'-TetraCBs | 0.0001 | 123 | 2',3,4,4',5-PentaCBs | 0.0001 |
| 81 | 3,4,4',5-TetraCBs | 0.0001 | 156 | 2,3,3',4,4',5-HexaCBs | 0.0005 |
| 126 | 3,3',4,4',5-PentaCBs | 0.1 | 157 | 2,3,3',4,4',5'-HexaCBs | 0.0005 |
| 169 | 3,3',4,4',5,5'-HxexaCBs | 0.01 | 167 | 2,3',4,4',5,5'-HexaCBs | 0.00001 |
| 105 | 2,3,3',4,4'-PentaCBs | 0.0001 | 189 | 2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCBs | 0.0001 |
| 114 | 2,3,4,4',5-PentaCBs | 0.0005 | 170 | 2,2',3,3',4,4',5-HeptaCBs | 0.0001 |
| 118 | 2,3',4,4',5-PentaCBs | 0.0001 | 180 | 2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCBs | 0.00001 |

* 后面讨论到类二噁英 PCBs 时都以表中编号表示.

对 PCBs 大气沉降的研究有助于我们了解 PCBs 的地气交换,进而了解它们在地区和全球范围内的转移、循环、分配及进入食物链的数量,掌握它们的环境命运及人体暴露情况 (Hippelein *et al.*, 1998). 而我国目前对 PCBs 的研究大多集中在水体内的 PCBs 存在状况 (康跃惠等, 2000), 针对大气的研究很少 (李春雷等, 2004), 且主要聚焦在 PCBs 总量的监测上 (陈伟琪等, 2004). 本文拟采集北京不同地点的大气沉降样品, 利用 HRGC-HRMS, 参照美国 EPA 的 1668A 方法 (EPA, 1999) 分析测定其中的 PCBs 含量, 以探讨类二噁英 PCBs 单体和同族体的组成特征.

2 实验部分 (Experiments)

2.1 仪器和试剂

仪器: 加速溶剂提取仪 ASE (DIONEX ASE-300, 美国); 高效液相色谱仪 HPLC (LC-10Atvp, 日本岛津); 多孔石墨碳柱 PGC (Hypercarb, 100mm × 4.6mm, Thermo Quest Hyersil); 气相色谱仪 GC (HP6890, 美国); 高分辨率质谱仪 HRMS (JMS-700D, 日本); 色谱柱为 DB-5 (60m × 0.32mm × 0.25μm, J&W Scientific).

试剂: ¹³C-PCBs 系列内标 (Wellington Laboratories); 甲苯、正己烷、二氯甲烷和丙酮 (农残级); 癸烷 (二噁英级, Wako Pure Chemical Industries, LTD, 日本); 硅胶 (100~200 目, 青岛海洋化工厂分厂); 正己烷水 (体积比为 100:9 的正己烷与水充分振荡, 静置).

2.2 实验方法

2.2.1 样品采集 总沉降样品采样点设在北京大学、北京大学首钢医院和上地软件园. 为防止地面

扬尘的影响, 采样点均选择在楼顶 (>9m), 并保证有一定的相对高度 (>1.5m). 湿沉降样品 (降雪样品) 采样点设在北京大学. 总沉降样品利用湿式沉降法采集. 采样前事先加入 1mL ¹³C-PCBs 净化内标. 采样工具为一敞口玻璃或搪瓷制容器, 容器内加入高度约 12cm 的正己烷水, 以避免进入容器中的沉降再次被风扬起. 为了防止结冰, 加入 300mL 左右乙醇溶液 (农残级), 并定期补加. 湿沉降样品直接收集, 在室温溶化、过滤. 采样记录见表 2.

表 2 北京大气沉降样品采样记录
Table 2 Sampling records of Beijing atmospheric depositions

| 样品编号 | 采样地点 | 区县 | 采样时间 |
|-----------------|----------|------|--------------------|
| AD ₁ | 北京大学 | 海淀区 | 2005-11~2006-01 |
| AD ₂ | 北京大学首钢医院 | 石景山区 | 2005-12~2006-02 |
| AD ₃ | 上地软件园 | 海淀区 | 2005-12~2006-01 |
| Sn | 北京大学 | 海淀区 | 2005-12-31、2006-02 |

2.2.2 样品处理 样品采集完成后, 运回实验室. 除去树叶等大块物质. 在电炉上蒸至近干后, 自然挥干. 残渣研磨、过筛、称重. 顺序进行 ASE 提取→浓 H₂SO₄ 处理→复合硅胶柱净化→HPLC 分离→定容至 20μL, 加入注射内标后, 进行 HRGC-HRMS 测定 (李伟, 2003).

2.2.3 定性与定量 色谱条件: 载气流速为 1.5 mL·min⁻¹; 进样量为 1μL. DB-5 柱升温程序: 150℃ 保持 1min, 以 20℃·min⁻¹ 升温至 185℃, 保持 3min, 再以 2℃·min⁻¹ 升温至 245℃, 保持 3min, 最后以 6℃·min⁻¹ 升温至 280℃, 保持 5min; 进样口温度为 280℃.

质谱条件: 真空度 < 1 × 10⁻³ Pa; 电离能为 38eV; 离子化电流为 500μA; EI 源温度为 280℃; 加速电压为 10kV; 选择性离子监测; 分辨率 > 10000;

PFK 质量定位. 利用日本 JEOL Diok V2.02 进行谱图处理.

根据下式计算样品毒性当量(TEQ):

$$TEQ = \sum (C_i \times TEF_i)$$
 (1)

式中, C_i 为类二噁英 PCBs 的含量, TEF_i 为相应的 TEF 值.

3 结果(Results)

3.1 含量水平

表3是北京大气沉降样品 PCBs 含量水平. 由表可知, 湿沉降样品 PCBs 含量最高, 其次是首钢样品(AD₂), 但 AD₂ 样品的 TEQ 远高于其它3个样品. 推测与首钢这一特殊污染源有关. 通常, 湿沉降对于污染物的去除率远高于干沉降和降雨(Christoffer *et al.*, 1994; Paolo *et al.*, 2005), 本文的结果与此

相符.

表3 北京大气沉降样品中 PCBs 含量

| Table 3 PCBs concentration in atmospheric deposition sample | | |
|---|-------------------------------|---------------------------|
| 样品编号 | PCBs 含量/(ng·g ⁻¹) | TEQ/(pg·g ⁻¹) |
| AD ₁ | 4.47 | 0.84 |
| AD ₂ | 7.08 | 5.43 |
| AD ₃ | 5.02 | 0.55 |
| Sn | 15.02 | 2.87 |
| 除 Sn 外平均 | 5.52 | 2.27 |

3.2 回收率

净化标的回收率(李伟, 2003)见表4, 14 种类二噁英 PCBs 的回收率均在 EPA 1668A 要求的范围内(25% ~ 150%), 结果可信.

表4 大气沉降样品净化标的回收率

| Table 4 Recovery of clean-up standards in atmospheric deposition samples | | | | | | | |
|--|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| 样品 | 回收率 | | | | | | |
| | 81 * | 77 | 126 | 169 | 105 | 114 | 118 |
| AD ₁ | 103.6% | 69% | 89.9% | 77% | 79.1% | 76.4% | 81% |
| AD ₂ | 99.3% | 71.5% | 96.7% | 92.3% | 90.3% | 79.2% | 85.1% |
| AD ₃ | 97.9% | 79.9% | 98.6% | 88.4% | 88.1% | 86.6% | 90.7% |
| Sn | 102.9% | 83.5% | 134.7% | 86.7% | 105.5% | 96.4% | 88.1% |

| 样品 | 回收率 | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 123 | 156 | 157 | 167 | 189 | 170 | 180 |
| AD ₁ | 79.2% | 79.7% | 76.3% | 78.8% | 51.7% | 64.1% | 66.3% |
| AD ₂ | 75.6% | 73.9% | 80.9% | 59.3% | 43% | 55.1% | 50.6% |
| AD ₃ | 86% | 89.6% | 87.1% | 89.2% | 75% | 77.5% | 77.1% |
| Sn | 78.5% | 70.9% | 96.1% | 64.4% | 51.8% | 49.8% | 60.4% |

* IUPAC 编号

4 讨论(Discussion)

4.1 硫酸处理对结果的影响

PCBs 的分析经常受到蛋白质或脂肪等大分子的干扰. 传统的分离方法(如: Al₂O₃ 柱和多孔石墨碳柱)难以将其去除. 用浓 H₂SO₄ 处理破坏大分子有机物质结构, 是去除这类干扰的传统方法.

本文研究了采用浓 H₂SO₄ 处理与不采用浓 H₂SO₄ 处理对 HRGC-HRMS 分析测定的影响, 色谱图如图1. 由图可见, 不经浓 H₂SO₄ 处理的样品, 各 PCBs 异构体峰相连, 难以彻底分离, 阻碍 HRGC - HRMS 的准确定量. 经过浓 H₂SO₄ 处理后谱图分离效果大大改善.

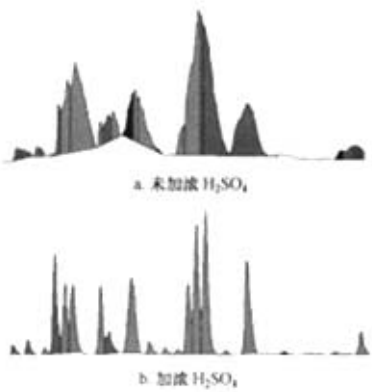


图1 大气降尘样品经 H₂SO₄ 处理前后的谱图比较(a. 未经浓 H₂SO₄ 处理, b. 浓 H₂SO₄ 处理)
Fig. 1 Chromatography of atmospheric deposition samples being (a) and not being (b) H₂SO₄ treatment

4.2 沉降通量的估算

根据国家环境总局《2004 年中国环境状况公报》公布的北京大气降尘年平均值 $12.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$, 结合表 3 数据, 粗略估计北京 PCBs 大气沉降通量 (Deposition Flux) 为 $55.0 \sim 87.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$, TEQ 通量为 $6.77 \sim 66.8 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$, 平均值分别为 $67.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $27.9 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$, 与文献值相比处于较低水平 (表 5)。

但是因为本文只重点分析了取代氯原子数为 4 ~ 7 的类二噁英 PCBs 异构体, 且大部分是颗粒态沉降, 所以本文的比较只能作为参考, 若将取代氯原子为其它数目的 PCBs 及气态沉降考虑在内, 情况也许并非如此乐观。

表 5 国外其他研究 PCBs 大气沉降通量

| 国家和地区 | PCBs 大气沉降通量/ ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$) | 参考文献 |
|-------------------|---|----------------------------|
| 日本关岛 | 29.2 ~ 3583 * | Isamu <i>et al.</i> , 2001 |
| 美国 Delaware River | 0.0435 ~ 11.0 | Lisa <i>et al.</i> , 2006 |
| 大西洋 | 9.17 | Elena <i>et al.</i> , 2005 |
| 法国北部 | $1 \times 10^3 \sim 3940 \times 10^3$ | Tei <i>et al.</i> , 2004 |

* 为 TEQ 数据, 单位为 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

4.3 分布特征

北京大气沉降样品中 PCBs 组成特征见图 2 ~ 4。IUPAC 编号为 118、105 和 77 的 PCBs 是含量较高的 3 种类二噁英 PCBs (图 2)。但 AD₂ 样品中, 编号 77 的含量异常高, 这可能与首钢这一特殊污染源有关, 确切原因需系统研究证实。但是因为编号为 77 的 PCBs TEF 很小, AD₂ 样品 TEQ 组成特征与其它 3 个样品并没有明显不同, 均以编号为 126 化合物的 TEQ 比例最高 (图 3)。

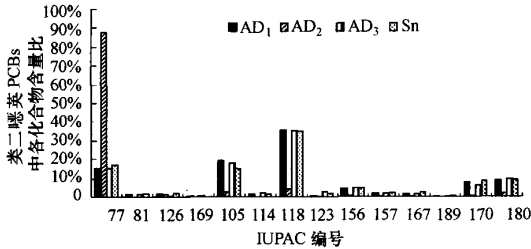


图 2 北京大气沉降类二噁英 PCBs 的组成

Fig. 2 Concentration patterns of dioxin-like PCBs in Beijing atmospheric depositions

随着取代氯原子数从 4 升高至 7, 同族体比例

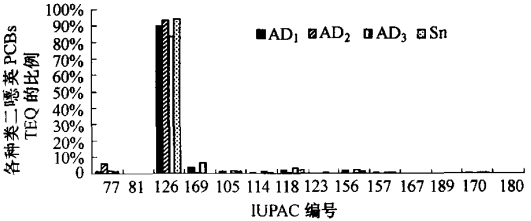


图 3 北京大气沉降各种类二噁英 PCBs TEQ 的比例

Fig. 3 TEQ patterns of dioxin-like PCBs in Beijing atmospheric depositions

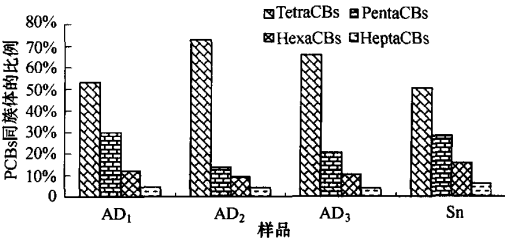


图 4 北京大气沉降各种 PCBs 同族体的比例

Fig. 4 Homologue patterns of PCBs in Beijing atmospheric depositions

呈现逐渐降低的趋势 (图 4)。这除了与污染来源有关外, TetraCBs 分子量较小, 与其它高氯代同族体 (如: HexaCBs 和 HeptaCBs) 相比沉降速率较大也可能是比较重要的原因之一 (Yücel *et al.*, 2005)。

需要指出的是, 本文只采集了北京 4 个采样点的冬季大气沉降样品, 实难整体地反映北京市大气沉降中 PCBs 的污染全貌。本文在这方面只做了一点开拓性的工作, 希望能够为后续研究打下基础, 并且提供参考数据, 起到抛砖引玉的作用。

5 结论 (Conclusions)

1) 浓 H_2SO_4 处理大气沉降样品对于准确定量北京大气沉降中的 PCBs 是非常必要的。

2) 北京大气总沉降样品 PCBs 含量为 $4.47 \sim 7.08 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, TEQ 为 $0.55 \sim 5.43 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 湿沉降样品 PCBs 的含量为 $15.02 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, TEQ 为 $2.87 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。湿沉降样品 PCBs 含量最高, 其次是首钢样品 (AD₂)。

3) 根据北京大气降尘通量数据估算 PCBs 大气沉降通量为 $55.0 \sim 87.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$, TEQ 通量为 $6.77 \sim 66.8 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$, 平均值分别为 $67.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $27.9 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$, 与文献值相比处于较低水平。

4) IUPAC 编号为 118、105 和 77 的 PCBs 是 3 种含量较高的类二噁英 PCBs, 90% 的 TEQ 由编号 126 的 PCBs 组成。AD₂ 中编号为 77 的 PCBs 含量呈现特别高的比例。随着取代氯原子数由 4 增加到 7, 同族体含量逐渐降低。

References:

- Christoffer R. 1994. Dioxin, patterns and source identification [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 348: 63—75
- Chen W Q, Hong H S, Zhang L P, *et al.* 2004. Persistent Organochlorine Pollutants in Surface Sediments and Suspended Particulate Matter of Zhujiang River Estuary [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 43 (B08): 230—235 (in Chinese)
- Elena J, Foday J, Rainer L, *et al.* 2005. Wet deposition of persistent organic pollutants to the global oceans [J]. *Environ Sci Technol*, 39: 2426—2435
- EPA. 1999. EPA-821-R-00-002. Method 1668, Revision A. Chlorinated biphenyls congeners in water, soil, sediment, and tissue by HRGC/HRMS [S]. U. S. : EPA
- Hippelein M, McLachlan M S. 1998. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. Part I: Method development and influence of physical-chemical properties [J]. *Environ Sci Technol*, 32: 310—316
- Hoff R M, Strachnan W M J, Sweet C W, *et al.* 1996. Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: a review of data through 1994 [J]. *Atmos Environ*, 30: 3505—3527
- Ian T C, Angus J B, Kevin C J, *et al.* 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface [J]. *The Sci Total Environ*, 228: 5—24
- Isamu O, Shigeki M, Junko N, *et al.* 2001. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan [J]. *Chemosphere*, 44: 1473—1487
- Kang Y H, Sheng G Y, Fu J M, *et al.* 2000. Preliminary study on the distribution and characterization of polychlorinated biphenyls in some of surface sediments from Pearl River Delta [J]. *Environmental Chemistry*, 19(3): 262—269 (in Chinese)
- Li C L, Mai B X, Hao Y M, *et al.* 2004. Studies on the regional background of polychlorinated biphenyls in the Pearl Delta atmosphere [J]. *China Environmental Science*, 24 (4): 501—504 (in Chinese)
- Li Wei. 2003. Study on soil ultratrace PCDD/Fs analysis and evaluation [D]. Beijing: Peking University (in Chinese)
- Lisa A T, Maya P, Steven J E, *et al.* 2006. Direct and Indirect atmospheric deposition of PCBs to the Delaware River watershed [J]. *Environ Sci Technol*, 40: 2171—2176
- Paolo R, Stefano G, Gabriele M, *et al.* 2005. Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy [J]. *The Science of the Total Environment*, 349: 190—200
- Teil M J, Blanchard M, Chevreuil M. 2004. Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in northern France [J]. *Chemosphere*, 55: 501—514
- Yücel T, Thomas M H. 2005. Measurement of particle phase dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) with a water surface sampler [J]. *Atmospheric Environment*, 39: 1845—1854

中文参考文献:

- 陈伟琪, 洪华生, 张路平, 等. 2004. 珠江口表层沉积物和悬浮颗粒物中的持久性有机氯污染物 [J]. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 43 (B08): 230—235
- 康跃惠, 盛国英, 傅家谟, 等. 2000. 珠江三角洲一些表层沉积物中多氯联苯的初步研究 [J]. *环境化学*, 19 (3): 262—269
- 李春雷, 麦碧娴, 郝永梅, 等. 2004. 珠江三角洲空气中多氯联苯污染的区域背景研究 [J]. *中国环境科学*, 24(4): 501—504
- 李伟. 2003. 土壤中超痕量二噁英类物质的分析与评价研究 [D]. 北京: 北京大学