

北京冬季大气中多溴联苯醚的污染水平和分布特征

胡永彪^{1,2}, 李英明², 耿大玮², 王璞², 张捷¹, 张庆华^{2*}, 江桂斌² (1. 华中农业大学资源与环境学院, 湖北武汉 430070; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 2010年11月至2011年2月利用聚氨酯泡沫(PUF)大气被动采样技术采集了北京市海淀、朝阳、丰台、石景山、昌平、大兴、通州等区域的大气样品, 采用高分辨气相色谱/高分辨质谱联用法(HRGC/HRMS)分析了其中13种多溴联苯醚(PBDEs)同族体的污染浓度和分布特征。结果表明, 北京大气中PBDEs总含量(Σ_{13} PBDEs)为0.97~41.1 pg/m³, 平均值为7.85 pg/m³。在区域分布规律方面呈现东南地区的采样点污染物浓度明显高于西北地区, 工业地区和人口密集的商业地区明显高于郊区和背景对照区的分布特征。

关键词: 多溴联苯醚; 大气被动采样; 北京大气

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2013)01-0009-05

Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in the ambient air of Beijing during winter. HU Yong-biao^{1,2}, LI Ying-ming², GENG Da-wei², WANG Pu², ZHANG Jie¹, ZHANG Qing-hua^{2*}, JIANG Gui-bin² (1. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China). *China Environmental Science*, 2013, 33(1): 9~13

Abstract: Polyurethane foam (PUF) passive air sampling was conducted in Haidian, Chaoyang, Fengtai, Shijingshan, Changping, Daxing, and Tongzhou District of Beijing between November 2010 and February 2011. The air concentrations of 13 polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners were analyzed with high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). The air concentrations of PBDEs (Σ_{13} PBDEs) ranged from 0.97 to 41.1 pg/m³ (average 7.85 pg/m³). Investigation of the distribution characteristics showed that the concentrations of PBDEs in the southeast region were significantly higher than those in northwest region, and the PBDEs levels in industrial areas and business districts were higher than those in suburbs and background areas.

Key words: PBDEs; passive air sampling; Beijing air

多溴联苯醚(PBDEs)是近年来被广泛关注的一类持久性有机污染物(POPs), 具有与二噁英、多氯联苯等相似的化学性质和毒性。PBDEs有209种同系物。PBDEs的沸点为310~425℃, 具有蒸汽压低、热稳定性高的特点^[1]。

商业PBDEs产品主要有五溴联苯醚(penta-BDEs)、八溴联苯醚(octa-BDEs)和十溴联苯醚(deca-BDE)。五溴联苯醚主要作为纺织品、聚氨酯泡沫的添加阻燃剂。八溴联苯醚主要作为聚碳酸酯、热固树脂、ABS工程塑料的阻燃剂。自20世纪60年代开始使用, PBDEs的工业需求量持续增加, 1999年达到67125t。2001年, 全球总的PBDEs需求量为67440t, 其中包括7500t的五溴联苯醚产品^[2]。尽管欧洲已经禁止使用五溴联

苯醚和八溴联苯醚, 但是全球对于PBDEs的需求仍然很大。

多溴联苯醚具有环境持久性、长距离迁移性、生物蓄积性等特点^[3], 并对人和动物的甲状腺、肝组织、神经系统和生殖系统造成影响。2009年5月, 《斯德哥尔摩公约》第四次缔约方大会将商用五溴联苯醚和八溴联苯醚列入POPs名单。在生产、运输和作为阻燃剂添加到化工产品的过程和废弃物的存放、处理和处置过程中, 多溴联苯醚都会不可避免的通过各种途径扩散到大气

收稿日期: 2012-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20907059, 21007085, 21107121); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2012ZYT030)

* 责任作者, 研究员, qhzhang@rcees.ac.cn

环境中.而大气作为许多有机污染物迁移转化的重要介质,对其中多溴联苯醚含量和分布的研究显得尤为重要.

大气被动采样技术是以污染物在不同环境介质之间的逸度差为驱动力,通过污染物的自然扩散作用被采样材料吸附^[4].用于采集大气中 POPs 物质的被动采样器结构简单、成本低廉、携带方便、无需电源,适合大区域范围的多点同时采样和野外采样.用于吸附 POPs 的大气被动采样材料一般有聚氨酯泡沫(PUF)、半透膜(SPMMD)、XAD 树脂等.

2008~2009 年期间,胡吉成、金军等利用大流量采样器对北京市大气中 PBDEs 浓度进行了研究^[5-6].2006~2007 年,Li 等^[7]利用大气被动采样器对北京不同高度大气中 PBDEs 浓度进行了研究.但是对全北京范围大气中 PBDEs 的浓度及分布规律的研究未见报道.

本研究于 2010 年 11 月至 2011 年 2 月采集了北京市海淀区、朝阳、丰台、昌平、大兴、通州、石景山等主要区域的 PUF 大气被动样品,并对样品进行了处理分析,研究了大气样品中 PBDEs 的浓度水平和分布特征.以期掌握北京市大气中 PBDEs 的污染现状和空间分布规律提供数据支持.

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

2010 年 11 月至 2011 年 2 月,利用 PUF 大气被动采样器采集了北京市海淀区、朝阳区、丰台区、昌平区、大兴区、通州区、石景山区的大气样品.11 个采样点的位置如图 1 所示.

大气 PUF 被动采样装置已有报道^[8].使用前 PUF 经加速溶剂萃取(Dionex 公司 ASE300,美国)清洗以消除背景干扰(ASE 条件:温度 100℃,压力 1013MPa (1500psi),加热时间 7min,静态萃取时间 8min,循环 2 次,吹扫时间 2min.萃取溶剂先后为丙酮和体积比为 1:1 的二氯甲烷-正己烷混合溶液).采样后,样品用锡纸包裹,封口袋密封,冷冻保存.PUF 大气被动采样器的采样速率为 3~4m³/d^[9-10],本研究采用 3.5m³/d.

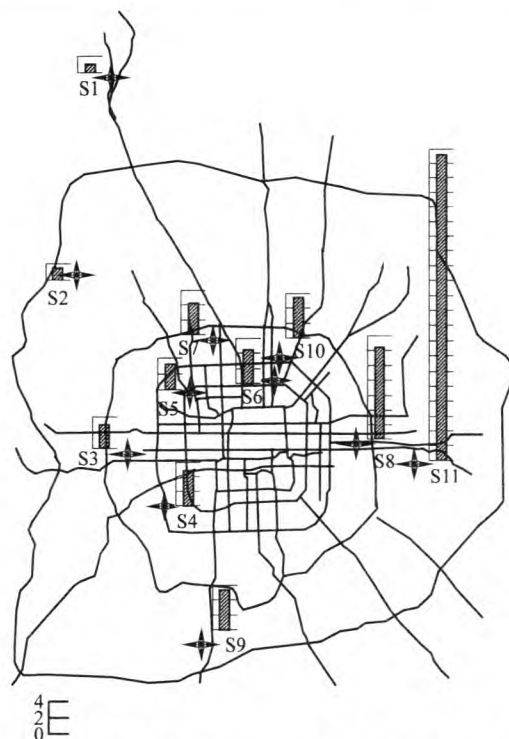


图 1 北京冬季大气 PBDEs 浓度空间分布(pg/m³)

Fig.1 Spatial distribution of PBDEs in the ambient air of Beijing during winter(pg/m³)

1.2 样品前处理

采用同位素稀释高分辨气相色谱/高分辨质谱法(HRGC/HRMS)进行样品分析.分析过程遵循 US EPA-1614 方法^[11].PUF 样品提取前添加 ¹³C 标记 PBDEs 净化内标(¹³C₁₂-BDE-47,-99,-153) 1ng.ASE 提取(ASE 提取条件见 PUF 样品清洗),提取液采用旋转蒸发浓缩并将溶剂置换为正己烷,浓缩至 1~2mL 后上样至复合硅胶柱中净化,复合硅胶柱采用干法装柱(自下而上分别为 1g 活化硅胶、4g 碱性硅胶、1g 活化硅胶、8g 酸性硅胶、2g 活化硅胶和 1cm 厚无水硫酸钠),并用 70mL 正己烷预淋洗,提取液上柱后用 100mL 正己烷洗脱.将洗脱液浓缩至约 2~3mL 上样至活性炭柱中净化.活性炭柱同样采用干法装柱(自下而上分别为 1.5g 活性炭粉末、1cm 厚无水硫酸钠),并用 10mL 的正己烷预淋洗.提取液上柱后用 50mL 正己烷洗脱.将洗脱液旋蒸浓缩至约 2~3mL 后转移到 K-D 管中继续用氮吹浓缩至 0.2~0.3mL,再转移至进样小瓶中氮吹,最终将其

浓缩至约 20 μ L 壬烷中,添加 ^{13}C 同位素标记进样内标 ($^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-138) 1ng 后,涡轮混匀,待测。

1.3 仪器分析

样品测定采用高分辨气相色谱/高分辨质谱 (AutoSpec Ultima, Waters, 美国) 联用。质谱的电离方式为电子轰击(EI),电子能量为 35eV,采集方式为选择离子检测模式(SIM),源温为 270 $^{\circ}\text{C}$,载气(He)流速为 1.2mL/min,分辨率 $R>10000$ 。色谱柱为 DB-5MS(0.25mm ID $\times$ 0.10 μm film,柱长 30m)。无分流进样,进样量为 1 μL 。气相色谱柱程序升温:100 $^{\circ}\text{C}$ (2min)~230 $^{\circ}\text{C}$ (15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$),230~270 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$),270~330 $^{\circ}\text{C}$ (8 min, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。本研究测定的 PBDEs 同族体包括 BDE-17, BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-71, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154, BDE-183 和 BDE-190。

2 结果与讨论

2.1 质量控制和质量保证(QA/QC)

实验过程中平行分析了 2 个实验室空白。结果表明,空白中 BDE-47 是主要的背景干扰物,对检出单体进行体积校正后与实际样品含量比较显示,其含量均低于样品含量的 5%。实验样品中 ^{13}C 标记净化内标 ^{13}C -BDE-47 的回收率为 46.2%~85.7%, ^{13}C -BDE-99 的回收率为 43.2%~78.7%, ^{13}C -BDE-153 的回收率为 25.3%~53.2%, 均符合 US EPA1614 的要求。实际样品中多溴联苯醚 13 种单体(BDE-17, BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-71, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-190) 的检测限(3 倍信噪比)为 0.0011~0.0074 pg/m^3 。详细操作步骤以及实验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)措施与 EPA1614 方法相同^[11]。

2.2 北京市冬季大气中 PBDEs 的浓度

北京市冬季大气中 13 种 PBDEs 同族体的浓度空间分布如图 1 所示。PBDEs 浓度($\Sigma_{13}\text{PBDEs}$) 范围为 0.97~41.1 pg/m^3 ,平均值为 7.85 pg/m^3 ,除 BDE-190 在样品 S1、S2、S7、S9、S10、S11 中未检出,其余 12 种 PBDEs (BDE-17, BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-71, BDE-85, BDE-99, BDE-

100, BDE-138, BDE-153, BDE-154, BDE-183) 在所有样品中均有检出。

PBDEs 各单体浓度分布情况如图 2 所示。浓度最大的 4 种单体为 BDE-28、BDE-47、BDE-153 和 BDE-183,总浓度($\Sigma_4\text{PBDEs}$)范围为 0.564~34.8 pg/m^3 ,占 13 种 PBDEs 总含量的 58%~85%,其中浓度最大的单体是 BDE-183,浓度范围为 0.09~29.2 pg/m^3 。BDE-47、BDE-183 在其他国家和地区的调查中均属于浓度较大单体^[12-16]。

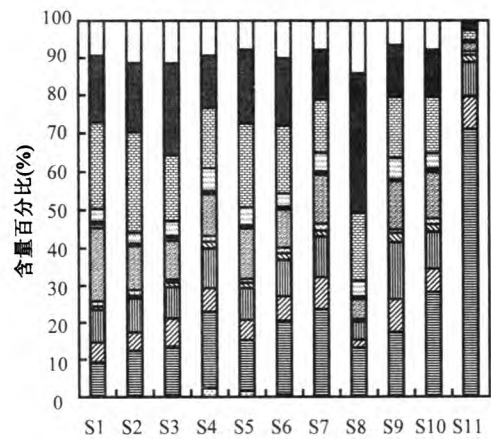


图2 北京冬季大气 PBDEs 单体含量分布

Fig.2 Concentrations distribution of PBDEs congeners in the ambient air of Beijing during winter

■ BDE-190 ■ BDE-183 ■ BDE-154 ■ BDE-153 ■ BDE-138
■ BDE-100 ■ BDE-99 ■ BDE-85 ■ BDE-71 ■ BDE-66
■ BDE-47 ■ BDE-28 ■ BDE-17

各采样点周围大气中低溴代联苯醚浓度相对较高,因为在长距离的迁移过程中,高溴代 PBDEs 也可能由于脱溴作用形成低溴代 PBDEs^[17],而且较低溴组分的 PBDEs 具有较高的蒸汽压和溶解度,易通过大气传输。BDE-47 和 BDE-99 在实际样品中的浓度比范围为 110:100~334:100,这比关于商业 PBDEs 成分的文献中报道的 106:100^[18]高。因此,在北京大气 PBDEs 来源组成中,除 PBDEs 的商业使用外,可能还存在其他来源。BDE-183 是商用八溴联苯醚的主要成分,采样点 S11 周围大气中 BDE-183 占了 PBDEs 总浓度的 71%,而 BDE-183 是商业八溴联苯醚的

主要成分,所以 S11 周围大气中 PBDEs 主要来源于八溴联苯醚的商业使用。

与其他城市和地区比较,北京市冬季大气中 PBDEs 含量浓度显著低于中国西安、广州、美国 Chicago 等城市大气中的含量水平,略低于日本 Kyoto、印度沿海主要城市大气中的含量水平。西安、广州均属于电子产品的重要生产地^[13,19],阻燃剂的使用不可避免,这势必会造成环境中 PBDEs 的污染。美国 Chicago 则主要由于历史上溴代阻燃剂的大量使用造成 PBDEs 的高环境残留^[16]。印度沿海主要城市大气中 PBDEs 则主要归因于多溴联苯醚在其汽车制造业中的使用及高溴代联苯醚的光化学分解^[14]。与上述城市相比,北京缺乏密集的电子、汽车等工业,并无 PBDEs 曾广泛大量应用的案例,所以 PBDEs 含量水平相对较低。

2.3 北京市冬季大气中 PBDEs 的空间分布

PBDEs 浓度(Σ_{13} PBDEs)的空间分布情况如图 1 所示。位于西北部的背景采样点 S1 周围大气中 PBDEs 的浓度为 $0.97\text{pg}/\text{m}^3$,在所有采样点中最低,采样点 S1 地处采摘园和农田集中的临山村落,村民以从事农业和旅游业为主,冬季该地区农业和旅游业的经营正值淡季,人类活动较少,无明显污染源,而且北方临近燕山山脉,冬季受季节性

主导风-西北风和山谷风共同作用,大气流动性较好,污染物扩散迅速,所以该地区污染程度最低;位于东南部的采样点 S11 周围大气中 PBDEs 浓度在所有采样点中最高,为 $41.1\text{pg}/\text{m}^3$,该采样点周边地区存在数量较多的家具厂,电子电器厂,生产床垫、地毯类的工厂等一些可能在其生产过程中会用到商业生产的多溴联苯醚作为阻燃剂的企业,受季节性主导风的影响,采样点 S11 处于北京市东南市郊,主导风向下游,风向上游的 PBDEs 也在这里一定程度上被富集;市区范围内(四环内)各个采样点周围大气中 PBDEs 浓度水平基本一致,为 $3.15\sim 5.38\text{pg}/\text{m}^3$,市区范围内人口密集,属工商业集中区域,PBDEs 可能主要来源于大气迁移和 PBDEs 从其应用的产品向环境中的挥发;位于大兴区的采样点 S9 周围大气中 PBDEs 浓度为 $5.29\text{pg}/\text{m}^3$,该采样点处于北京市市郊区县的中心地区,人口较密集,工商业活动较频繁,PBDEs 来源同市区范围内 PBDEs 来源相似;四环到五环范围内采样点 S3 和 S7 污染浓度基本与四环内持平,采样点 S8 地处东侧,浓度偏高,季节性主导风向和该地区紧邻的建材类等市场,电子类、纺织类等工厂企业在交易和生产过程中 PBDEs 从其应用的产品向环境中挥发可能是导致该地 PBDEs 浓度偏高的主要原因。

表 1 世界部分地区大气中的 PBDEs 浓度表
Table 1 Atmospheric PBDEs concentrations in part areas of the world

采样点	类型	采样时间	PBDEs 单体组成	Σ_{13} PBDEs 浓度(pg/m^3)	PBDEs 浓度较高单体
北京(本研究)	城市	2010-2012	BDE-17,-28,-47,-66,-71,-85,-99,-100,-138,-153,-154,-183,-190	0.97-41.11	BDE-28,-47,-153,-183
广州 ^[10]	城市	2004	BDE-28,-47,-66,-85,-99,-100,-138,-153,-154,-183	64-110	BDE-47,-99
西安 ^[13]	城市	2008	BDE-17,-28,-47,-66,-85,-99,-100,-153,-154,-138,-183	16.32-86.49	BDE-47,-99
印度沿海地区 ^[14]	城市	2006	BDE-28,-47,-66,-85,-99,-100,-153,-154,-183	2-181	BDE-47,-85
日本 Kyoto ^[15]	城市	2000-2001	BDE-28,-49,-47,-66,-77,-100,-99,-154,-153,-183	4.5-65	BDE-47,-99,-183
美国 Chicago ^[16]	城市	2002-2003	BDE-17,-28,-47,-49,-66,-85,-99,-100,-153,-154,-183,-196,-197,-198,-203,-206,-207,-208	10.7-102	BDE-47,-99,-100

北京市大气中 PBDEs 浓度分布主要有以下 特征:东南部地区比西北部地区偏高,郊区明显低

于人类活动集中的城区,远离市中心或各区县中心的农业旅游业为主的地区最低.工业区集中的地区 PBDEs 浓度最高.

3 结论

3.1 北京冬季大气中 PBDEs 总浓度(Σ_{13} PBDEs) 范围为 $0.97\sim 41.1\text{pg/m}^3$, 平均值 7.85pg/m^3 , 与世界上其他国家和地区相比处于较低水平.

3.2 北京市区范围内大气中 PBDEs 浓度水平高于郊区,东南部大气中的污染物浓度整体高于西北部,以农业和原生态旅游业为主的城郊地区 PBDEs 污染水平最低.

3.3 季节性主导风向和人类活动密集程度是影响北京冬季大气中 PBDEs 分布的重要因素.

参考文献:

- [1] 刘汉霞,张庆华,江桂斌,等.多溴联苯醚及其环境问题 [J]. 化学进展, 2005,17(3):554-562.
- [2] De Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment [J]. Chemosphere, 2002,46(5):583-624.
- [3] 吴有方,方利江,丁中原,等.广州地区 PBDEs 长距离迁移潜力和总持久性模拟 [J]. 中国环境科学, 2012,32(3):426-432.
- [4] 张 干,刘 向.大气持久性有机污染物(POPs)被动采样 [J]. 化学进展, 2009,21(2/3):297-306.
- [5] 金 军,胡吉成,王 英,等.北京市春季大气中的多溴联苯醚 [J]. 环境化学, 2009,28(5):711-715.
- [6] Hu Jicheng, Jin Jun, Wang Ying, et al. Levels of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in the atmosphere and tree bark from Beijing, China [J]. Chemosphere, 2011,84(3): 355-360.
- [7] Li Yingming, Zhang Qinghua, Ji Dongsheng, et al. Levels and vertical distributions of PCBs, PBDEs, and OCPs in the atmospheric boundary layer: Observation from the Beijing 325-m Meteorological Tower [J]. Environmental Science and Technology, 2009,43(4):1030-1035.
- [8] Jaward F M, Farrar N J, Harner T, et al. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe [J]. Environmental Science and Technology, 2004,38(1):34-41.
- [9] Shoeib M, Harner T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants [J]. Environmental Science and Technology, 2002,36(19):4142-4151.
- [10] 王 俊,张 干,李 向,等.珠江三角洲地区大气中多溴联苯醚的被动采样观测 [J]. 中国环境科学, 2007,27(1):10-13.
- [11] EPA-821-R-07-005. Method 1614 brominated diphenyl ethers in

water soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS [S].

- [12] Chen Laiguao, Mai Bixian, Bi Xinhui, et al. Concentration levels, compositional profiles, and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of an urban city in South China [J]. Environmental Science and Technology, 2006,40(4):1190-1196.
- [13] 蒋君丽,张承中,马万里,等.西安城区秋季大气中多溴联苯醚的污染特征及来源分析 [J]. 环境科学, 2011,32(8):2226-2230.
- [14] Zhang Gan, Chakraborty P, Li Jun, et al. Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the coastal length of India [J]. Environmental Science and Technology, 2008,42(22):8218-8223.
- [15] Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe I, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan [J]. Chemosphere, 2004,57(5):343-356.
- [16] Hoh E, Hites R A. Brominated flame retardants in the atmosphere of the East-Central United States [J]. Environmental Science and Technology, 2005,39(20):7794-7802.
- [17] Söderström G, Sellström U, De Wit C A, et al. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) [J]. Environmental Science and Technology, 2004,38(1):127-132.
- [18] Söjdin A, Jakobsson E, Kierkegaard A, et al. Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-SDE [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 882(1),83-89.
- [19] 陈来国,麦碧娴,许振成,等.广州市夏季大气中多氯联苯和多溴联苯醚的含量及组成对比 [J]. 环境科学学报, 2008,28(1): 150-159.

作者简介: 胡永彪(1986-),男,内蒙古呼和浩特人,华中农业大学资源与环境学院硕士研究生,主要从事 POPs 分析及环境行为研究.