

# 台州电子垃圾拆解区 $PM_{2.5}$ 中的多溴二苯醚与多氯联苯\*

浙江省台州大气中多溴二苯醚 (PBDEs) 与多氯联苯 (PCBs) 的研究很少, 而对人体健康有重要影响的细颗粒物- $PM_{2.5}$  中 PBDEs 与 PCBs 的研究尚未见报道.  $PM_{2.5}$  可以在空气中长时间悬浮和长距离传输, 并通过呼吸深入人体呼吸系统而引发肺部和心血管疾病. 由于细颗粒比表面积大, 污染物通常更多的分布于细颗粒中, 所以对人体健康的危害比粗颗粒更大. 本文研究了台州电子垃圾拆解区大气细颗粒  $PM_{2.5}$  中 PBDEs 和 PCBs 的浓度与同系物组成.

## 1 样品的采集和分析

在台州选取了峰江电子垃圾拆解区 (FJ) 和路桥区市区对照点 (LQ) 两个采样点同时采样, 采样时间是 2007 年 10 月 26—30 日, 采样装置为装有石英滤膜 (20.3 cm × 25.4 cm, Whatman UK) 的  $PM_{2.5}$  大流量采样器, 共采集 8 个  $PM_{2.5}$  样品和 2 个野外空白样品. FJ 位于峰江金属再生园区下风向约 400 m 的 1 栋 3 层小楼楼顶平台, 采样点紧邻拆解区, 附近其它工业企业很少, 可以较好地反映电子垃圾拆解活动的环境影响. LQ 采样点位于路桥区疾病预防控制中心 6 楼楼顶平台, 在 FJ 的西北约 6 km 处, 位于电子垃圾拆解区的上风向, 可以反映普通城区的污染水平.

PBDEs 标样 (BDE-17, -28, -71, -47, -66, -77, -100, -99, -118, -85, -154, -153, -138, -183, -190 和 -209 共 16 种) 购自 Accustandards (New Haven, CT, USA), PCBs 标样 (CB-18, -28, -44, -49, -52, -66, -74, -87, -99, -101, -105, -110, -118, -128, -138, -146, -149, -151, -153, -156, -157, -158, -167, -170, -172, -177, -178, -180, -183, -187, -189, -194, -195, -196, -201, -203, -206 和 -209 共 38 种)、PCBs 加标样 ( $^{13}C_{12}$ -CB-28, -32, -52, -70, -101, -105, -111, -118, -128, -138, -153, -156, -157, -167, -170, -178, -180, -189, -194, -206 和 -209 共 21 种)、回收率指示物  $^{13}C_{12}$ -CB-141,  $^{13}C_{12}$ -CB-209 和内标  $^{13}C_{12}$ -CB-208 购自 Cambridge Isotope Laboratories.

样品加入回收率指示物  $^{13}C_{12}$ -CB-141,  $^{13}C_{12}$ -CB-209 后用丙酮/正己烷 (1:1) 索氏抽提, 经置换溶剂、多层硅胶/氧化铝柱净化、氮吹定容后, 加入适量内标  $^{13}C_{12}$ -CB-208 使用气相色谱-质谱联用仪 (Agilent 6890/5975) 分别在负化学电离、电子轰击电离模式下测定 PBDEs 和 PCBs, 内标法五点校正曲线定量. 使用约 5 倍信噪比的标样连续测定 6—8 次, 取其标准偏差的 3.36 倍作为仪器检测限, 3—7 溴二苯醚仪器检测限为 0.04—0.17 pg, BDE-209 为 0.29 pg, PCBs 为 0.21—1.34 pg.

野外空白中目标化合物浓度小于样品的 5%, 流程空白小于野外空白. 3—7 溴二苯醚和 BDE-209 的基质加标回收率分别为  $104\% \pm 6\%$  ( $n=4$ ) 和  $104\% \pm 32\%$  ( $n=4$ ), PCBs 的基质加标回收率为  $79\% \pm 14\%$  ( $n=4$ ). 平行样相对偏差 3—7 溴二苯醚  $< 1\%$  ( $n=3$ ), BDE-209  $< 20\%$  ( $n=3$ ), PCBs  $< 12\%$  ( $n=3$ ). 回收率指示物  $^{13}C_{12}$ -CB-141,  $^{13}C_{12}$ -CB-209 的回收率分别为 87%—108% 和 89%—109%. 数据未经回收率校正.

## 2 台州 $PM_{2.5}$ 中的 PBDEs

FJ  $PM_{2.5}$  中 PBDEs 的同系物组成见表 1,  $\sum_{16} PBDEs$  ( $\sum_{15} PBDEs + BDE-209$ ) 的平均浓度为  $651 \pm 320 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$  (表 1), 是 LQ 的约 7 倍, 说明电子垃圾拆解显著地影响了当地大气中 PBDEs 的浓度水平. 但是, FJ 大气细颗粒物中 PBDEs 的浓度远低于广东省贵屿 ( $16.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $PM_{2.5}$ ), 这应该是两地电子垃圾的种类及拆解方式不同所引起的. 贵屿主要拆解废旧电子产品如电视、电脑等, 而台州则主要拆解废旧电线、电缆和机电类设备, 不同电子垃圾的 PBDEs 品种和数量可能存在较大差异. 同时, 电视、电脑电路板等的结构比较复杂, 回收贵金属等, 常使用酸洗、加热融化甚至直接焚烧等方式, PBDEs 等污染物易于释放; 而台州的机电类垃圾拆解, 主要以机械切割、粉碎等方式为主, PBDEs 等污染物的释放强度相对小得多.

FJ  $PM_{2.5}$  中的 PBDEs 和美国加州机动车粉碎回收厂大气中 PBDEs 的总浓度相当 ( $810 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 其中 BDE-209 为  $560 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), 但显著高于广州、香港、土耳其伊兹密尔、日本京都、美国芝加哥等其它地区, 而 LQ  $PM_{2.5}$  中 PBDEs 的浓度 ( $95 \pm 26 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 与上述城市相当, 表明 LQ 在采样期间由于处在 FJ 的上风向而未受到拆解区的影响.

BDE-209 是十溴二苯醚工业品的主成分 (97%—98%), 其在 FJ  $PM_{2.5}$   $\sum_{16} PBDEs$  同系物中占主导地位 (表 1), 这表明台州电子垃圾中的 PBDEs 以十溴二苯醚为主. FJ 大气  $PM_{2.5}$  中 PBDEs 的组成和全球含溴阻燃剂的使用状况是一致的. 除 BDE-209 外, BDE-183, -47, -99, -100, -153, -154 的比例也较高. BDE-183 是八溴二苯醚工业品的主要成分, BDE-47, -99, -100, -153, -154 是五溴二苯醚工业品的主要组分 ( $> 90\%$ ), 表明八溴和五溴二苯醚工业品在台州的电子垃圾中也有一定的使用. 由于五溴二苯醚主要在美洲市场使用 (97%), 表明台州的电子垃圾至少部分来自美洲国家.

2009 年 5 月 9 日收稿.

\* 国家自然科学基金 (40775084), 上海市教委优秀青年教师专项资助项目.

\*\* 通讯联系人, Tel: 021-66137738, E-mail: fengjiali@shu.edu.cn

表 1 台州  $PM_{2.5}$  中 PBDEs 的同系物组成 ( $pg \cdot m^{-3}$ )

地点	日期	BDE-17	BDE-28	BDE-71	BDE-47	BDE-66	BDE-77	BDE-100	BDE-99	BDE-118	BDE-85	BDE-154	BDE-153	BDE-138	BDE-183	BDE-190	$\sum_{15} PBDEs$	BDE-209
FJ	07-10-26	0.8	0.8	1.7	8.1	3.7	1.7	4.5	12.8	3.2	1.7	5.9	9.4	3.0	18.7	6.6	82.6	377.5
FJ	07-10-27	1.1	1.6	6.8	24.9	9.7	16.8	25.5	46.4	15.5	6.7	13.1	15.1	3.0	23.9	13.0	223.0	763.8
FJ	07-10-28	2.3	1.5	2.0	11.5	6.1	7.9	11.5	46.3	8.4	4.3	10.1	8.9	0.8	20.8	12.1	154.4	695.7
FJ	07-10-29	0.2	0.3	0.8	6.0	1.7	0.5	3.6	10.8	2.2	0.3	3.8	4.7	0.6	8.6	3.5	47.5	259.6
LQ	07-10-26	0.1	0.2	0.6	0.8	0.6	0.2	0.8	2.3	0.6	0.2	1.0	1.6	0.3	3.6	1.2	14.2	46.3
LQ	07-10-27	0.1	0.2	0.6	1.0	0.5	0.3	1.2	3.1	0.9	0.2	1.4	2.2	0.6	3.8	1.1	17.2	72.2
LQ	07-10-28	0.1	0.1	0.7	1.1	0.7	0.4	1.0	3.0	0.6	0.2	1.3	2.2	0.5	4.6	1.5	17.9	103.1
LQ	07-10-29	0.1	0.2	0.3	1.6	0.9	0.5	1.4	4.0	0.9	0.2	1.9	2.5	0.5	5.1	1.8	22.1	85.1

注: \*  $\sum_{15} PBDEs$  表示 BDE-17、-28、-71、-47、-66、-77、-100、-99、-118、-85、-154、-153、-138、-183 和 -190 的浓度之和。

### 3 台州 $PM_{2.5}$ 中的 PCBs

FJ  $PM_{2.5}$  中的  $\sum_{38} PCBs$  的平均浓度为  $171 \pm 61 pg \cdot m^{-3}$ , 是 LQ 的约 15 倍 (表 2), 电子垃圾拆解区大气中 PCBs 的浓度远高于城市对照区。由于空气中颗粒态的 PCBs 主要分布于 0.95—1.5  $\mu m$  粒径的细颗粒中, 因此  $PM_{2.5}$  中 PCBs 的浓度占了总悬浮颗粒物中的较大部分, 可以粗略的和其他 TSP 中 PCBs 的浓度报道进行比较 (缺乏  $PM_{2.5}$  中 PCBs 的报道)。研究期间, FJ 大气细颗粒物中的 PCBs 浓度已远远低于 1999 年孟庆昱等对该地区的研究 ( $\sum_{17} PCBs$  1.1—9.0  $ng \cdot m^{-3}$ , TSP), 也低于 2005 年俞苏霞等的测定结果 ( $\sum_{10} PCBs$  1174  $pg \cdot m^{-3}$ , 距拆解厂 100 m 处 TSP), 说明 FJ 大气中的 PCBs 浓度近些年处于不断下降的过程中。由于 PCBs 自上世纪 70 年代末后陆续停产, 使用 PCBs 的产品也大都过了使用年限, 拆解含有 PCBs 的废旧机电的高峰期已过, 环境中 PCBs 浓度下降是合理的, 这与世界其它地区的报道一致。

FJ  $PM_{2.5}$  中 PCBs 的浓度远低于贵屿 (野外焚烧点 TSP:  $57.3 \pm 50.1 ng \cdot m^{-3}$ , 居民区 TSP:  $14.8 \pm 7.9 ng \cdot m^{-3}$ ), 这也表明台州当地政府近些年采取的较为规范的集中管理措施取得了一定的成效。

LQ  $PM_{2.5}$  中 PCBs 的浓度 ( $11 \pm 3 pg \cdot m^{-3}$ ) 与英国伯明翰、希腊雅典、意大利威尼斯、日本横滨、韩国汉城等相当, 表明了 LQ 在采样期间由于处在 FJ 的上风向而未受到拆解区的影响。

FJ  $PM_{2.5}$  中 PCBs 的同系物组成以 5—7 Cl 为主 (约 70%, 表 2), 主要单体有 CB-170 (9.1%, 7 Cl), -180 (7.0%, 7 Cl), -138 (6.7%, 6 Cl), -153 (4.7%, 6 Cl), -118 (6.3%, 5 Cl), -105 (5.0%, 5 Cl), -110 (4.6%, 5 Cl) 和 -28 (5.3%, 3 Cl)。基于 PCBs 过冷液体饱和蒸气压的 Jung-e-Pankow 吸附模型预测的气固分配表明, 低氯代 (3—4 Cl) PCBs 主要存在于气相中, 其在颗粒相中分配比例少, 因而在颗粒物中的比例并不占优。由于 PCBs 工业品的同系物组成主要以 2—7 Cl 为主 (其中又以 3—5 Cl 最多), 因此高氯代数 PCBs 的比例相对较低。

表 2 台州  $PM_{2.5}$  中 PCBs 的同系物组成 ( $pg \cdot m^{-3}$ )

地点	日期	3Cl-CB	4Cl-CB	5Cl-CB	6Cl-CB	7Cl-CB	8Cl-CB	9Cl-CB	10Cl-CB	$\sum_{38} PCBs$
FJ	07-10-26	8.0	12.9	28.6	32.4	25.4	9.4	2.6	3.4	122.7
FJ	07-10-27	12.2	15.1	49.2	60.5	66.1	26.5	8.0	6.6	244.2
FJ	07-10-28	12.6	18.5	44.0	48.8	43.4	18.9	7.4	5.9	199.4
FJ	07-10-29	10.5	13.6	29.8	29.3	22.2	8.4	2.6	1.8	118.1
LQ	07-10-26	2.8	0.5	1.0	0.6	1.5	ND	2.7	ND	9.1
LQ	07-10-27	2.4	0.6	2.4	1.7	2.8	ND	2.5	1.8	14.3
LQ	07-10-28	1.7	0.8	1.0	1.2	2.6	0.5	3.2	1.0	12.0
LQ	07-10-29	2.1	0.4	2.0	0.6	1.0	ND	1.9	ND	8.0

注: ND 表示未检出。

综上所述, FJ  $PM_{2.5}$  中的  $\sum_{16} PBDEs$  为  $651 \pm 320 pg \cdot m^{-3}$ , 是 LQ 的约 7 倍, 表明电子垃圾拆解显著提高了大气中 PBDEs 的浓度水平。BDE-209 是主要的同系物 (81%  $\pm$  3%), 表明台州电子垃圾中的 PBDEs 以十溴二苯醚工业品为主。FJ  $PM_{2.5}$  中的  $\sum_{38} PCBs$  的浓度为  $171 \pm 61 pg \cdot m^{-3}$ , 远低于 1999 年该地区的结果, 表明当地拆解含有 PCBs 的废旧机电设备的高峰期已过, 大气中的 PCBs 浓度处于下降中。细颗粒物中 PCBs 的同系物组成以 5—7 Cl 为主 (约 70%)。

致谢: 感谢王德庆老师在 GC-MS 仪器分析中的大力支持!

韩文亮<sup>1</sup> 冯加良<sup>1\*</sup> 顾泽平<sup>1</sup> 盛国英<sup>2</sup> 傅家谟<sup>1,2</sup> 供稿

(1 上海大学环境污染与健康研究所, 上海, 200444 2 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640)