

北京市春季大气中的多溴联苯醚*

金 军** 胡吉成 王 英 杨从巧

(中央民族大学生命与环境科学学院, 北京, 100081)

摘 要 本研究测定了北京市春季大气中 7 种多溴联苯醚 (PBDEs) 同族体的浓度 (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-153, BDE-183, BDE-206, BDE-209), PBDEs 总含量 (\sum_7 PBDEs) 范围为 31—1049 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 与世界其它城市大气中 PBDEs 的水平相当. 研究发现 BDE-47 的气粒分配比与温度呈显著正相关, 相关系数 $r = 0.860$ ($\alpha = 0.01$); 大气中 BDE-206 和 BDE-209 的浓度分别与大气总悬浮颗粒物的浓度呈显著正相关 (除风沙期间大气样品外), 相关系数为 $r = 0.762$ ($\alpha = 0.05$), $r = 0.869$ ($\alpha = 0.05$). 研究表明气象条件会影响北京春季大气中 PBDEs 的水平和分布.

关键词 多溴联苯醚 (PBDEs), 气相, 颗粒相, 浓度.

多溴联苯醚 (PBDEs) 是一种广泛使用的阻燃剂, 相关研究表明多溴联苯醚具有持久性, 能够进行远距离传输, 并且能在生物体内富集^[1]. 而大气在许多有机污染物的迁移和转化过程中充当重要的媒介, 所以测定和分析这些物质在大气中的浓度水平和分布具有重要意义. 目前, 国内外做了一些相关的研究, Hoh 和 Hites 测定了美国芝加哥地区 2002—2003 年大气中 PBDEs 的含量^[2], Ohta 等报道了 2001 年日本大阪地区大气中 PBDEs 的含量^[3]. 陈来国等报道了 2004 年我国广州市大气中 PBDEs 的含量, 结果表明广州市大气中 PBDEs 污染不容忽视^[4]. 但是, 目前还没有北京市大气中 PBDEs 水平的报道.

本研究对北京春季大气中 PBDEs 的水平和分布进行研究, 探讨影响 PBDEs 水平和分布的主要因素.

1 实验部分

1.1 样品采集、提取、净化和测定

采用大流量大气采样器 (美国 Tisch 环境公司) 于中央民族大学校园内 (北纬 39.95°, 东经 116.32°) 采集大气环境样品 (气相和颗粒相) 24h (傍晚 7 点到次日傍晚 7 点). 从 2008 年 3 月 15 日到 3 月 23 日共采集了 8 对 16 个大气气相、颗粒相环境样品. 大气气相样品 (聚氨酯泡沫体) 用锡纸包封以避光, 保存于采样铝盒中, 再用密封袋封装后置于 -20°C 冰箱中冷冻待测. 颗粒相样品 (石英膜) 于恒温恒湿箱中平衡 24h, 称重, 转于 -20°C 冰箱冷冻待测.

石英膜、聚氨酯泡沫体加入采样内标 (均购自 Cambridge Isotope Laboratories)¹³C₁₂-BDE 139 (100 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-1} \times 0.05 \text{m}^3$) 和¹³C₁₂-BDE 209 (1000 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-1} \times 0.05 \text{m}^3$), 用 300 ml 正己烷-丙酮 (3:1, V/V) 索氏提取 48h (避光). 提取液浓缩至 1—2 ml, 然后用多层复合硅胶柱 (由下到上的顺序依次为 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、4g 无水硫酸钠) 净化: 先用 50 ml 正己烷活化硅胶柱, 上样, 再用 20 ml 正己烷预淋洗, 最后 100 ml 正己烷-二氯甲烷 (1:1 V/V) 洗脱, 此时接取洗脱液. 洗脱液浓缩至 1—2 ml, 转移至定量管中, 加入 50 μl 壬烷, 氮吹定容至 50 μl , 加入¹³C₁₂-PCB 138 进行 GC-NCMS 测定.

1.2 样品分析及质量控制

Agilent 6890-5975N 气质联用仪 (Agilent, USA), 色谱条件: 色谱柱为 DB-5MS (30m \times 0.25 mm i.d. \times 0.1 μm); 升温程序为初始温度 100°C, 保持 3 min, 然后以 4°C \cdot min⁻¹ 的速率升至 300°C, 保持 22 min. 以高纯氦气为载气, 柱流速 1.0 ml \cdot min⁻¹, 前进样口温度 280°C, 转接口温度 300°C, 不分流.

2008 年 10 月 21 日收稿.

* 国家自然科学基金 (20507023); 中央民族大学 985 工程重点科研项目 (CUN985-3-3); 中央民族大学本科生研究训练计划资助.

** 通讯联系人, E-mail jinjun3799@yahoo.com.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

进样.

质谱条件: 负化学电离源 (NCI), 选择离子检测模式 (SM), 以甲烷为反应气 (40%), 离子源温度 150°C, 四极杆温度 150°C. 对 BDE-28 BDE-47 BDE-99 BDE-153 BDE-183 BDE-206 扫描离子为 m/z 79.0 81.0 BDE-209 扫描离子为 m/z 407.6 486.6 内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE139 为 m/z 79.0 81.0 573.7 575.7 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE209 为 m/z 415.6 494.6 进样内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB138 为 m/z 372.0 374.0

BDE-28 BDE-47 BDE-99 BDE-153 BDE-183 BDE-206 采用内标法定量和 5 点校正曲线; BDE-209 采用同位素稀释法定量及 5 点校正曲线. PBDEs 同族体校正曲线相关系数均大于 0.998 BDE-28 BDE-47 BDE-99 BDE-153 BDE-183 BDE-206 的仪器检出限在 0.2—0.5 pg BDE-209 的检出限为 10 pg

实验前, 以基质 (石英膜和有机溶剂提取过的聚氨酯泡沫体) 加标, 验证方法的回收率. 石英膜 ($n=2$): BDE-28 BDE-47 BDE-99 BDE-153 同族体的回收率为 85% \pm 7%, 72% \pm 2%, 87% \pm 7%, 68% \pm 19%; 聚氨酯泡沫体 ($n=3$): BDE-28 BDE-47 BDE-99 BDE-153 同族体的回收率分别为 72% \pm 9%, 80% \pm 28%, 79% \pm 25%, 78% \pm 25%. 实验过程中同时进行聚氨酯泡沫体和石英膜空白加标实验, 空白中未检出 PBDEs 同族体. 大气采样过程中进行了聚氨酯泡沫体穿透实验, 结果证明无穿透现象发生.

运用 SPSS13.0 分别对 BDE-47 气粒分配比 (气相中 BDE-47 占 BDE-47 总量 (气相 + 颗粒相) 的百分比)、大气样品中 BDE-206 的浓度和大气样品中 BDE-209 的浓度进行了正态分布检验, 结果显示 3 组数据均呈正态分布.

2 北京春季大气中 PBDEs 的污染水平

测定了北京市春季大气中 7 种 PBDEs 同族体的浓度 (BDE-28 BDE-47 BDE-99 BDE-153 BDE-183 BDE-206 BDE-209), PBDEs 总含量 ($\sum_7 \text{PBDEs}$) 范围为 31—1049 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中 BDE-209 的含量范围为 8—1016 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ (表 1). 表 2 列出了世界各地大气中 PBDEs 的含量范围, 可见北京市大气中 PBDEs 的污染水平与国内城市相当. 北京市大气中主要的 PBDEs 污染同族体与美国芝加哥 (2002—2003 年)、日本大阪和我国广州市一致, 为 BDE-209 (表 2). 说明随着五溴联苯醚和八溴联苯醚产品的禁止生产和使用, 十溴联苯醚作为主要的使用产品, 已成为世界各国环境中 PBDEs 污染物的主要同族体.

表 1 北京市春季大气中 PBDEs 的浓度 ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Table 1 Atmospheric concentrations of PBDEs in the spring of Beijing

样品		BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-153	BDE-183	BDE-206	BDE-209	$\sum_7 \text{PBDEs}$
1 [#]	气相	1.9	1.5	2.0	2.4	2.7	0.2	10	299
	颗粒相	1.9	2.3	3.1	4.1	3.9	1.8	261	
2 [#]	气相	2.1	1.7	2.3	3.1	3.0	0.6	55	671
	颗粒相	2.3	3.3	4.3	5.8	5.7	3.9	578	
3 [#]	气相	2.4	1.5	2.1	2.5	2.9	0.2	8	31
	颗粒相	2.4	4.1	4.9	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	
4 [#]	气相	1.9	1.3	1.9	2.4	2.7	0.3	36	1049
	颗粒相	1.9	3.0	3.8	4.6	4.6	5.0	980	
5 [#]	气相	2.0	1.5	2.5	3.0	2.9	0.2	10	293
	颗粒相	2.3	3.6	5.0	6.4	5.6	2.3	246	
6 [#]	气相	2.1	1.5	2.7	2.8	2.7	n. d.	8	211
	颗粒相	1.9	3.1	4.2	5.1	5.3	0.9	172	
7 [#]	气相	2.1	1.5	2.1	2.8	2.8	0.1	5	571
	颗粒相	1.9	2.6	4.5	5.2	5.2	9.0	526	
8 [#]	气相	1.6	1.3	1.9	2.1	2.5	n. d.	8	123
	颗粒相	1.6	2.0	4.0	4.6	3.3	1.1	89	

注: n. d. 表示未检出, 下同.

表 2 世界各地大气中 PBDEs 的含量 ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Table 2 Atmospheric concentrations of PBDEs from various places of the world

采样地点	采样时间	Σ PBDEs	BDE-209	采样地点	采样时间	Σ PBDEs	BDE-209
美国, Chicago ^[8]	1997—1999	33—77	0.20—0.35	日本, Osaka ^[3]	2001	104—347	100—340
美国, Chicago ^[2]	2002—2003	12.2—980	1.5—878	日本, Kyoto ^[10]	2000—2001	6.5—80	n.d—48
加拿大, Toronto ^[9]	2000—2001	10—30	—	土耳其, Izmir ^[11]	2004—2005	6—149	—
加拿大, 乡村 ^[7]	2002	—	n.d—105	中国, 广州 ^[4]	2004	174.3—11628.7	116.3—11464.2
英国, 城市郊区 ^[6]	2004	—	0.49—100	中国, 北京 (本研究)	2008	31—1049	8—1016
日本, Osaka ^[5]	1993—1994	90—3081	83—3060				

3 PBDEs 气粒分配

采样平均温度为 15.2°C, 在此温度下三溴联苯醚 (BDE-28) 在气相中分布较多, 其分布比例为 52%; 而四溴至七溴联苯醚 (BDE-47, BDE-99, BDE-153, BDE-183) 在颗粒相中分布较多, 其分布比例分别为 67%, 67%, 60%, 64%; 九溴和十溴联苯醚 (BDE-206, BDE-209) 则绝大部分都分布在颗粒相中, 其分布比例分别为 93% 和 97% (图 1). 其中, BDE-47 气粒分配比与温度呈显著正相关 (图 2), Pearson 相关系数 $r = 0.860 (\alpha = 0.01)$. BDE-206 和 BDE-209 的浓度 (除风沙期间的 3 样品外) 分别与大气总悬浮颗粒物 (TSP) 的浓度呈显著正相关 (图 3), Pearson 相关系数分别为 $r = 0.762 (\alpha = 0.05)$, $r = 0.869 (\alpha = 0.05)$. 此结果与 Gouin 等研究结果一致^[12], 在其研究中, BDE-47 气粒分配比与温度之间存在显著相关性, BDE-209 浓度主要受大气颗粒物浓度影响.

本研究发现九溴和十溴联苯醚 (BDE-206, BDE-209) 绝大部分分布于颗粒相上, 其含量受大气颗粒物的影响显著. 而三溴联苯醚 (BDE-28) 在气相中分布较多, 四溴联苯醚 (BDE-47) 的气粒分配受温度的影响显著. 说明低溴代联苯醚 (BDE-28, BDE-47) 与高溴代联苯醚 (BDE-206, BDE-209) 在环境中的迁移过程存在着差异.

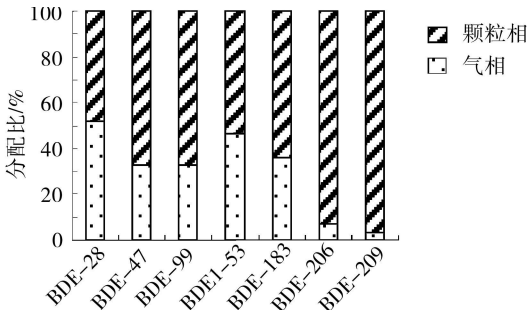


图 1 PBDEs 同族体的气粒分配比例

Fig 1 The PBDEs partitioning ratios between gas and particle phase

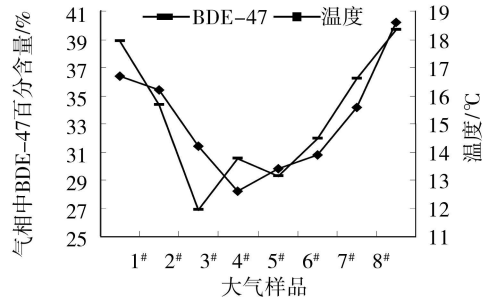


图 2 BDE-47 气粒分配比与温度的变化趋势

Fig 2 The trends of gas/particle partitioning ratios of BDE-47 with temperature

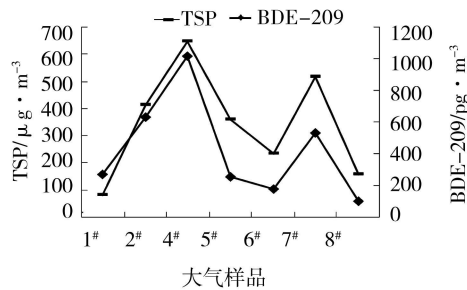
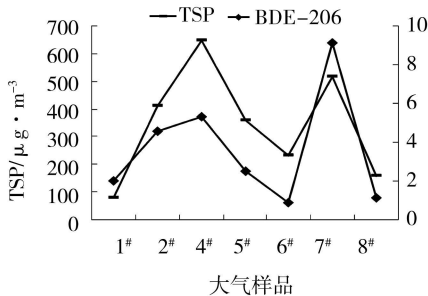


图 3 BDE-206 和 BDE-209 浓度分别与 TSP 浓度的变化趋势

Fig 3 The trends of BDE-206, BDE-209 concentrations with TSP concentrations respectively

4 气象条件对北京大气中 PBDEs水平和分布的影响

采样期间天气变化频繁,通过分析发现气象条件会影响大气中 PBDEs的水平和分布. 2008年3月17日夜后至3月18日下午,受南下冷空气影响,北京遭遇浮尘天气,沙源地为蒙古国,此期间正是3#样品的采集时间(2008年3月17日19点—3月18日19点). 韩力慧等^[13]利用元素比值Mg/A1示踪法估算了北京春季沙尘暴期间(2002年3月20—3月22日)矿物气溶胶外来源对TSP的贡献量为72%,最高达97%. 因此3#样品采集的大气颗粒物主要为沙尘外来源,来自内陆偏远地区, PBDEs本底含量低,造成3#样品 Σ_7 PBDEs浓度为 $31 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,为所有样品中最低浓度,且在颗粒相中没有检测出BDE-153 BDE-183 BDE-206和BDE-209. 但是,在3#样品颗粒相中检出了BDE-28 BDE-47和BDE-99. 这主要是由于低溴代联苯醚相对于高溴代联苯醚,具有较高的蒸气压,因而更易向大气中扩散而被大气颗粒物吸附. 3月18日下午浮尘天气结束,北京转受南来气流的影响,且风速较大,有利于本地土壤、扬尘等颗粒物的扬起,所以4#样品所采集的TSP应以本地源为主,是除风沙天气外所采集的TSP浓度最高的样品,使得4#样品检出的 Σ_7 PBDEs的浓度最高,为 $1049 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3月20日夜后至3月21日上午为小雨天气,由于雨水冲刷作用降低了大气颗粒物的浓度,使得6#样品颗粒相中检出的 Σ_7 PBDEs含量较少,为 $192 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,而气相中 Σ_7 PBDEs的含量与其它样品中的含量相近. 说明雨水能大幅度降低大气颗粒相中PBDEs的含量,而对气相中PBDEs的含量影响不明显. 说明气相中PBDEs不易通过湿沉降过程而去除,而颗粒相则可以通过与雨滴发生惯性碰撞或吸附过程而被去除.

3月21日,温度较高(15.6°C),湿度大(48.2%,为采样期间平均湿度的1.8倍),风速低($0.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,为采样期间最低风速),大气层结稳定,不利于大气污染物的扩散,结果7#样品中检出了较高浓度的 Σ_7 PBDEs为 $571 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$. 3月23日,天气晴朗,大气能见度高,有利于大气污染物的扩散,结果8#样品中检出了较低浓度的 Σ_7 PBDEs为 $123 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$. 因此,从本研究可以看出大气中PBDEs的水平和分布会受到气象条件的影响,但本研究仅对大气中PBDEs的水平和分布与气象条件进行了初步分析,它们之间的具体关系有待进一步的研究.

综上所述,北京市春季大气中的 Σ_7 PBDEs的含量在 $31\text{--}1049 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间,与世界其它城市大气中PBDEs水平相当,其中BDE-209含量范围为 $8\text{--}1016 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,是主要的PBDEs同族体. 研究发现BDE-47气粒分配主要受到温度的影响,其在大气中的气粒分配比与温度呈显著正相关,相关系数 $r = 0.860$ ($\alpha = 0.01$),而BDE-206和BDE-209在大气中的浓度主要受大气颗粒物的影响,其浓度(除风沙期间的3#样品外)分别与大气总悬浮颗粒物的浓度呈显著正相关,相关系数为 $r = 0.762$ ($\alpha = 0.05$), $r = 0.869$ ($\alpha = 0.05$). 研究表明气象条件会影响北京市春季大气中PBDEs的水平和分布.

致谢: 感谢中央民族大学生命与环境科学学院马全、陈晨和吴鑫同学在实验过程中的帮助.

参 考 文 献

- [1] 刘汉霞, 张庆华, 江桂斌, 多溴联苯醚及其环境问题 [J]. 化学进展, 2005, 17 (3): 554—562
- [2] Hoh E, Hites R A, Brominated Flame retardants in the Atmosphere of the East-Central United States [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 7794—7802
- [3] Ohta S, Nakao T, Nishimura H et al., Contamination Levels of PBDEs, TBBPA, PCDDs/DFs, PBDDs/DFs, and PXDDs/Fs in the Environment of Japan [J]. *Organohalogen Compd.*, 2002, 57 (Dioxin2002): 57—60
- [4] 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—157
- [5] Watanabe I, Kawano M, Tatsukawa R, Polychlorinated and Mixed Polychlorinated/Chlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in the Japanese Environment [J]. *Organohalogen Compd.*, 1995, 24: 337—340
- [6] Wilford B H, Thomas G O, Jones K C et al., Decabromodiphenyl Ether (deca-BDE) Commercial Mixture Components and Other PBDEs in Airborne Particles at a UK Site [J]. *Environment International*, 2008, 34 (3): 412—419
- [7] Gouin T, Hamer T, Daly G L et al., Variability of Concentrations of PBDEs in Air: Implications for Monitoring, Modeling and Control.

- [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 151—166
- [8] Strandberg B, Dodder N G, Basu I et al., Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenylethers and Other Organohalogen Compounds in Great Lakes Air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35** (6): 1078—1083
- [9] Hamer T, Shoenb M, Diamond M et al., Passive Sampler Derived Air Concentrations of PBDEs along An urban-Rural Transect: Spatial and Temporal Trends [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**: 262—267
- [10] Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe I et al., Polybrominated Diphenylethers (PBDEs), Polybrominated Dibenzop-dioxins/Dibenzofurans (PBDD/Fs) and Monobromo-Polychlorinated Dibenzop-dioxins/Dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the Atmosphere and Bulk Deposition in Kyoto, Japan [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**: 343—356
- [11] Cetin B, Odabasi M, Atmospheric Concentrations and Phase Partitioning of Polybrominated Diphenylethers (PBDEs) in Izmir, Turkey [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**: 1067—1078
- [12] Gouin T, Thomas G O, Chaunfa C et al., Concentrations of Decabromodiphenylether in Air from Southern Ontario: Implications for Particle-Bound Transport [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**: 256—261
- [13] 韩力慧, 庄国顺, 孙业乐等, 北京大气颗粒物污染本地源与外来源的区分——元素比值 M g/A l 示踪法估算矿物气溶胶外来源的贡献量 [J]. *中国科学 (B辑)*, 2005, **35** (3): 237—246

ATMOSPHERIC CONCENTRATIONS OF POLYBROMINATED DIPHENYLEETHERS(PBDEs) IN THE SPRING OF BEIJING

JIN Jun HU Ji-cheng WANG Ying YANG Cong-qiao

(College of Life and Environmental Sciences, Central University for Nationalities, Beijing 100081, China)

ABSTRACT

Atmospheric concentrations of 7 PBDEs congeners (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-153, BDE-183, BDE-206, BDE-209) were determined in the spring of Beijing. The total PBDEs (\sum_7 PBDEs) concentrations ranged from 31 to 1049 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$, the level was similar to that of other cities in the world. In this study, a significant correlation existed between gas/particle partitioning-ratios of BDE-47 and temperature with correlation coefficient $r = 0.860$ ($\alpha = 0.01$); the significant correlations existed between the concentrations of BDE-206, BDE-209 and the TSP concentration in the atmosphere (except the sample in sandstorm weather) with the correlation coefficient $r = 0.762$ ($\alpha = 0.05$) and $r = 0.869$ ($\alpha = 0.05$) respectively. The study indicated the atmospheric concentration and distribution of PBDEs in the spring of Beijing were impacted by weather.

Keywords polybrominated diphenylethers (PBDEs), gas phase, particle phase, concentration.