

多溴联苯醚在电子废弃物拆卸地沉积物中的垂直分布

陈社军¹, 田密^{1,2}, 罗勇³, 林镇^{1,2}, 罗孝俊¹, 麦碧娴^{1*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 广东省林业调查规划院, 广州 510520)

摘要:采用气相色谱质谱联用仪对采自清远电子废弃物拆卸地水库钻孔沉积物中的多溴联苯 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 进行了分析, 调查其在沉积物中的垂直分布. 结果表明, PBDEs 在所有的样品中均检出, 含量为 0.43 ~ 141 ng/g, 平均为 9.26 ng/g. PBDEs 在下层 (16 cm 以下) 沉积物中含量较低、变化很小 (0.43 ~ 2.30 ng/g), 但在上层沉积物中含量明显增加 (2.90 ~ 141 ng/g), 反映了当地电子废弃物拆卸活动的影响; 3 种工业源的 PBDEs, 即五溴、八溴和十溴 PBDEs, 表现出相似的垂直分布趋势, 说明其来源的一致性. 其中, 十溴 PBDEs 是最主要的 PBDEs, 平均占有所有 PBDEs 的 79.6%, 其次是五溴 PBDEs (14.7%), 而八溴 PBDEs 所占比例最低 (5.69%). 3 种 PBDEs 的组成模式显示, 它们与相应的工业品 PBDEs 组成都有一定差异, 可能因其降解行为不同所致. 一些 PBDE 的同族体组成在沉积钻孔的垂直变化也进一步说明高溴代 PBDE 在沉积物的埋藏期间可能发生了降解, 虽然还需要进一步研究证实.

关键词:多溴联苯醚; 沉积物钻孔; 电子废弃物; 垂直分布; 降解

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)12-3088-05

Vertical Profile of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Sediment from an E-waste Area in South China

CHEN She-jun¹, TIAN Mi^{1,2}, LUO Yong³, LIN Zhen^{1,2}, LUO Xiao-jun¹, MAI Bi-xian¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guangdong Forestry Survey and Planning Institute, Guangzhou 510520, China)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were determined in a sediment core collected from a reservoir in an electronic waste (e-waste) area of South China. PBDEs were detected throughout the core, with a mean value of 9.26 ng/g dry weight. 0.43 to 141 ng/g PBDEs concentrations were low (0.43-2.30 ng/g) and varied less in the lower layers (below 16 cm) of the core, whereas their concentrations increased remarkably in the upper layers (2.90-141 ng/g). The vertical distribution of PBDEs indicated the influence of local e-waste recycling activities. PBDEs originated from commercial deca-BDE mixture were the dominant congeners, accounting for 79.6% of the total PBDEs, followed by PBDEs from penta-BDEs (14.7%). PBDEs from octa-BDEs contributed only 5.69%. The difference between PBDE congener profiles in the sediment and those in the commercial penta-, octa-, and deca-BDEs suggests the possible degradation of highly brominated PBDEs in the sediment, which was further supported by the occurrence of BDE202 and the vertical variation of the fractions of nona-BDE congeners and ratios of BDE197/BDE201. However, more work is needed regarding PBDE degradation in the environment.

Key words: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); sediment core; e-waste area; vertical distribution; degradation

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一类常用的溴代阻燃剂, 主要的工业品有五溴、八溴和十溴联苯醚, 被广泛用于电子电器产品、塑料、纺织品和家具等产品中. 多溴联苯醚可能会在其生产、使用过程以及相关产品的使用、回收过程中释放到环境中^[1]. 目前研究认为 PBDEs 毒性主要在于对人和动物的肝脏、甲状腺和神经毒害作用^[2]. 因此, 针对环境中 PBDEs 的研究越来越受到国内外环境界的重视^[3,4], 但总体上我国相关数据还比较缺乏.

近几年来, 针对我国电子废弃物拆卸地环境中的 PBDEs 开展了一些研究^[5,6], 揭示了电子废弃物

拆卸活动对当地环境造成的 PBDEs 污染的严重性. 但目前关于 PBDEs 在电子废弃物拆卸地区历史变化趋势的研究很少, 这是认识电子废弃物拆卸地 PBDEs 环境污染的重要方面. 近年来, 高溴代 BDEs (特别是 BDE209) 在自然环境中是否会产生降解是科学家最关注和最富争议的问题之一^[7], 因为这关系到环境中的高溴代 PBDEs 是否可以生成毒性较

收稿日期: 2010-01-01; 修订日期: 2010-03-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20507018, 40525012); 有机地球化学国家重点实验室专项基金项目 (SKLOG2009A04)

作者简介: 陈社军 (1976 ~), 男, 副研究员, 主要研究方向为持久性有机污染物的环境地球化学行为, E-mail: chenshejun@gig.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: nancymai@gig.ac.cn

强的低溴代 PBDEs. 本研究通过对采自我国广东清远某电子废弃物拆卸地水库钻孔沉积物中 PBDEs 进行分析, 考察 PBDEs 的垂向变化趋势及其与电子废弃物拆卸活动的关系, 并进一步探讨它们的来源、输入及在沉积埋藏过程中的降解等环境地球化学行为.

1 材料与方法

1.1 研究地区与样品采集

广东清远电子废弃物拆卸地位于清远郊区的农村地区, 从 20 世纪 90 年代开始, 该地区开始电子废弃物的拆卸活动, 粗放的拆卸方式给当地的生态环境造成严重的影响^[8]. 2005 年 11 月于清远某电子废弃物拆卸地一小型水库 (面积约 0.6 km²) 中采集 1 个沉积物钻孔, 直径 7 cm, 深度 34 cm. 采样装置为重力采样器. 对钻孔进行现场切割、封装、加冰冷藏, 每隔 1 cm 截取 1 个样品; 样品运回实验室 -20℃ 保存.

1.2 样品的处理及分析

分析前对沉积物样品进行冷冻干燥、研磨、过 75 目 (0.55 mm) 筛后贮存在棕色磨口瓶中, 避光保存. 用体积比 1:1 混合的丙酮、正己烷混合溶剂对 10 g 左右的沉积物样品进行索氏抽提 48 h. 抽提前样品中加入回收率指示物, 并在底瓶中加入活性铜片用于脱硫. 将抽提液旋转蒸发浓缩至 1~2 mL, 然后过多层硅胶氧化铝复合柱净化. 依次用 30 mL 正己烷、60 mL 体积比 1:1 混合的正己烷、二氯甲烷淋洗. 淋洗液旋转蒸发浓缩至 1 mL, 转入 1.8 mL 的小瓶 (Wheaton, USA) 中, 柔和 N₂ 吹至 200 μL 于正己烷中, 密闭保存. 仪器分析前添加内标.

分析所用仪器为岛津气相色谱质谱联用仪 (Shimadzu GC-MS-QP2010), 负化学电离 (NCI). 采用色谱柱 DB-XLB (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, J&W Scientific) 对低溴联苯醚 (BDE28~183) 进行检测; 运用色谱柱 CP-Sil 13 CB (12.5 m × 0.25 mm × 0.2 μm, Varian) 对 BDE196~209 进行分析, 另外, 对 BDE202 和 BDE205 进行了半定量; 仪器参数的设定详情参见文献 [9].

1.3 标准物与质量保证/质量控制 (QA/QC)

PBDEs 标样 (包括 BDE28、47、66、99、100、138、153、154、183、196、197、201、203、206、207、208 和 209) 和回收率标样 PCB209 购于 Accustandards (美国); 内标 ¹³C-PCB208 和 ¹³C-PCB141 购于 Cambridge Isotope Laboratories (美国).

抽提前对所有样品添加回收率指示物 ¹³C-PCB141 和 PCB209, 它们的回收率分别为 (95.6 ± 10.6)% 和 (98.1 ± 9.25)%; 空白加标和基质加标样中, 11 种 PBDE 同族体的回收率范围为 (85.8 ± 8.9)% ~ (94.8 ± 6.5)% (n = 4), 加标样品 (n = 4) 和样品重复样 (n = 4) 中 PBDE 同族体含量的相对标准偏差 < 15% (BDE209 < 25%). BDE209 的检出限 (3 倍信噪比) 为 0.2 ng/g, 其他 PBDEs 为 0.01~0.1 ng/g. 痕量 BDE47 在方法空白中有检出, 实际样品的含量已进行空白扣除.

2 结果与讨论

2.1 PBDEs 含量的垂直分布

PBDEs 在沉积柱的所有样品中都有检出, 总含量为 0.43~141 ng/g, 平均 9.26 ng/g. PBDEs 主要来自于 3 种不同的多溴联苯醚工业品: 五溴 (BDE28、47、66、99、100、138、153 和 154)、八溴 (BDE183、196、197、201 和 203) 和十溴工业品 (BDE206、207、208 和 209), 本研究将来源于这 3 种工业品的 PBDEs 分别称为五溴、八溴和十溴 PBDEs. 它们在钻孔中的分布如图 1 所示. 在下层沉积物 (16 cm 以下) 中, 虽然 3 类 PBDEs 在沉积物中都有检出, 但含量都比较低, 其范围 (平均值) 分别为: 0.06~0.73 ng/g (0.17 ng/g)、0.02~0.28 ng/g (0.07 ng/g) 和 0.28~1.46 ng/g (0.80 ng/g), 含量变化也不大. 该时期的 PBDEs 可能主要来自于大气的长距离迁移和沉降, 比如受来自珠三角大气传输 PBDEs 的影响, 因该地区作为典型农业地区, 当地 PBDEs 来源贡献较小, 其含量反映了该时期当地的区域背景值. 与下层沉积物相比, 0~16

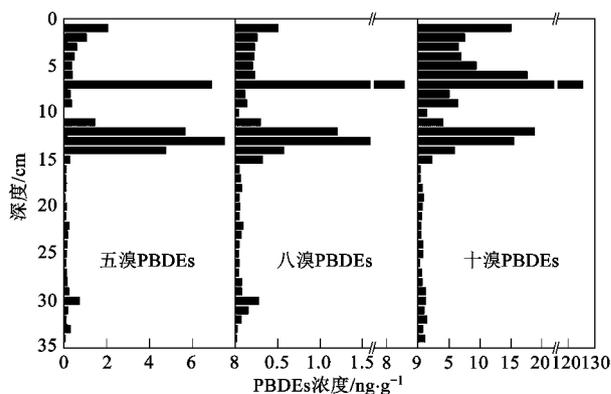


图 1 清远电子废弃物拆卸地水库沉积钻孔中 3 种 PBDEs (五溴、八溴和十溴 PBDEs) 含量的垂直分布

Fig. 1 Vertical distributions of penta-, octa- and deca-BDEs in the sediment core of a reservoir in the e-waste area of South China

cm 的沉积物中 PBDEs 含量明显要高,五溴、八溴和十溴 PBDEs 的含量分别为 nd(未检出)~7.50 ng/g (2.15 ng/g)、0.04~8.57 ng/g (1.00 ng/g) 和 1.41~125 ng/g (16.5 ng/g)。这主要是受当地电子废弃物拆卸活动释放的 PBDEs 的影响,其可通过大气沉降或者雨水冲刷输入水体。PBDEs 含量在上层沉积物中的分布的波动,很大程度上可能受过去电子废弃物拆卸规模变化的影响,尽管有关规模的数据不得而知,但该地区的电子废弃物拆卸活动屡禁不止。3 种 PBDEs 在上层沉积物中的变化趋势也十分相似,说明它们有相似的输入途径,并且在最近的沉积物中都呈上升的趋势。

PBDEs 在电子废弃物拆卸地水库沉积物钻孔中的含量与同期珠江口沉积物钻孔中的 PBDEs 含量相似(0.30~68.80 ng/g,平均 9.81 ng/g)^[10],这也说明研究地区上层沉积物中较高含量的 PBDEs 主要不是受珠三角大气传输 PBDEs 的影响。本结果比北美 Superior 湖沉积物中的 PBDEs 含量要高^[3],北美 Michigan 和 Erie 湖沉积物中十溴 PBDEs 含量整体与本研究地区相当,其最高含量分别约为 63 和 39 ng/g,但其他 PBDEs 含量比本研究地区低,最高分别约为 2.6 和 1.1 ng/g^[4]。目前的研究表明,PBDEs 在环境及生物体中的含量自 20 世纪 60~70 年代开始递增,90 年代末以后,欧洲许多地区 PBDEs 含量呈现出下降的趋势,但北美地区环境中 PBDEs 的含量仍然呈现递增的趋势^[11]。这主要与两地区对多溴联苯醚阻燃剂的控制情况不同有关^[12]。笔者最近对珠江口沉积物钻孔中的 PBDEs 的变化趋势的研究发现,不同站位,低溴代 PBDEs 和 BDE209 有不同分布趋势;低溴代 PBDEs 的分布趋势主要受珠三角不同地区五溴联苯醚使用及排放情况的影响,BDE209 在所有站位都显示出自 20 世纪 90 年代末以后快速递增的趋势,是受珠三角工业(特别是电子信息产业)的发展影响^[10]。清远电子废弃物拆卸地上层沉积物中不同 PBDEs 的变化趋势相似,进一步说明其主要受当地电子拆卸活动影响。

2.2 PBDEs 的组成

沉积物中十溴 PBDEs 是最主要的 PBDEs,平均占到了 79.6%。这与长期以来十溴联苯醚都是世界范围内最主要的多溴联苯醚阻燃剂产品有关^[13],也与十溴联苯醚主要添加于电子电器产品中有很大关系;其次是五溴 PBDEs,平均占有所有 PBDEs 的 14.7%,五溴联苯醚主要用于家具、装潢等产品的聚氨酯泡沫中,但资料^[14]显示,该产品在早期也用于

电子电器产品中;值得注意的是,八溴 PBDEs 仅占有所有 PBDEs 的 5.69%,最高为 12.1%,八溴联苯醚也常用电子电器产品中,但其使用量较小^[13]。3 类 PBDEs 的分布模式与珠三角沉积物中的 PBDEs 组成相似,但又有一定差异,表现在电子废弃物拆卸地沉积物中五溴与八溴占的比重明显高于珠三角地区。这与它们的来源有关,珠三角环境中的 PBDEs 主要来自珠三角工业排放,PBDEs 的同族体分布模式主要取决于珠三角多溴联苯醚产品的使用和排放情况;虽然具体的数据难以获得,但我国五溴和八溴联苯醚的生产和使用量总体远小于十溴联苯醚;而电子废弃物拆卸地环境中的 PBDEs 主要来自于电子废弃物,这些电子废弃物多来自国外,PBDEs 的同族体分布模式反映了国外多溴联苯醚在这些产品中的添加和使用情况,比如五溴联苯醚的需求和使用主要集中在北美地区^[13]。本研究中的 PBDEs 分布模式也与欧洲灰尘中的 PBDEs 模式相似^[15]。

图 2 中显示了 3 种来源 PBDEs 的同族体的组成。沉积物中五溴 PBDEs 的组成和五溴联苯醚工业品的组成比较相似,但最主要的 2 个 PBDE 同族体 BDE47 和 BDE99 比例在沉积物和工业品中有一定的差异,分别平均为 1.40 和 0.92,沉积物中 BDE99 贡献明显降低。这可能是由于 PBDEs 在环境中的进一步降解所致,有不少研究发现 PBDEs 的光降解行为,BDE99 比 BDE47 要快得多^[16]。但是,这也可能是由于二者物理性质的差异导致其在迁移、沉积的过程中存在差异,进而影响其在环境介质中的分配。沉积物中八溴 PBDEs 组成和工业品有较大差别,一个重要的原因是,在环境中一些八溴 PBDEs 同时来自十溴联苯醚,是十溴联苯醚的成分。十溴 PBDEs 的组成和国外十溴联苯醚(工业品-1)的 PBDEs 更相似(BDE209 > BDE206 > BDE207 > BDE208),这一定程度上也说明该地区电子废弃物主要来自国外而不是国内。但沉积物中 BDE206、BDE207 和 BDE208 的比重比国内外十溴联苯醚都高,这很可能是由于 BDE209 的降解所致,但还不能确定这个过程是在自然环境中发生,还是在电子废弃物处理过程中发生,因为笔者在对珠三角的一些家用产品(如电视、电脑外壳)中的 PBDEs 调查也发现存在高溴代 PBDEs 降解的可能^[17]。

2.3 PBDEs 组成的垂直变化及其环境地球化学意义

PBDEs 在环境中的降解是最近几年争论的焦点之一,有科学家认为,这些降解一般是在实验室

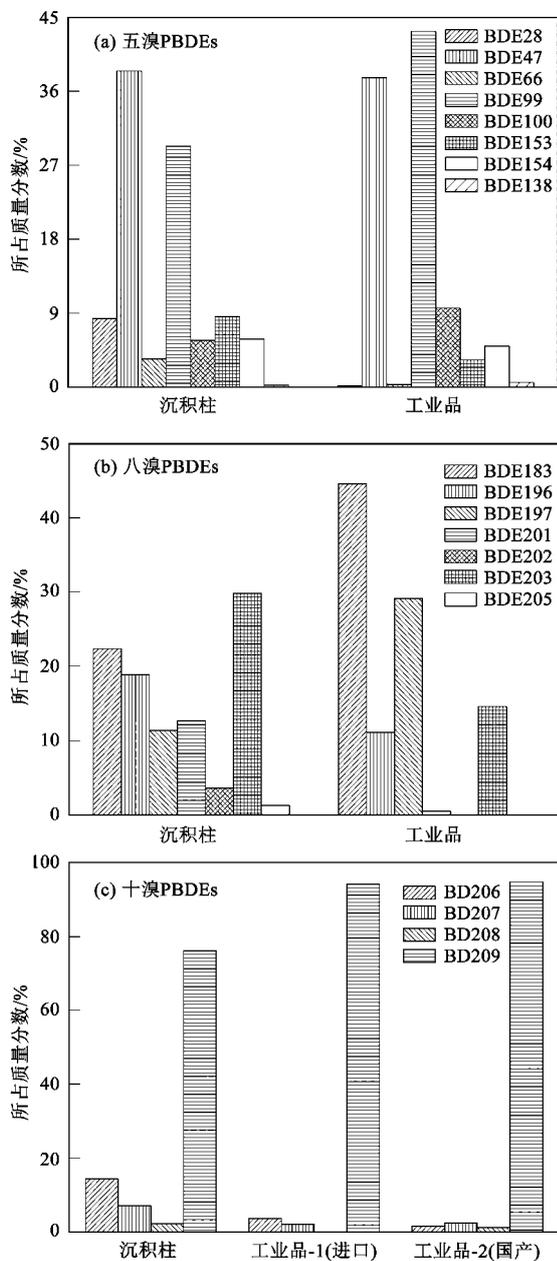


图2 清远电子废弃物拆卸地水库沉积钻孔中 PBDEs 同族体组成

Fig.2 Congener profiles of penta-, octa- and deca-BDEs in the sediment core of a reservoir in the e-waste area of South China

“促成”的,在环境中很难出现^[7]。最近的研究表明,环境中一些低溴代 PBDEs 可能是高溴代 PBDEs 在相关产品中或其生产、处理过程中的降解产物^[17]。为了进一步探讨 PBDEs 在环境中的降解行为,笔者研究了 PBDEs 一些同族体组成的垂向变化。图 3 (a) 显示了九溴代 BDEs (BDE206、BDE207 和 BDE208) 在十溴 PBDEs 的相对含量,在较下层沉积物中由于一些同族体未检出,其相对含量有上升的

趋势,但在整个钻孔中,从上至下它们呈现上升的趋势,这可能暗示,BDE209 在较长的埋藏期逐渐产生降解。Gerecke 等^[18]发现了 BDE209 在厌氧条件下的降解。Stapleton 等^[19]发现,BDE202 的出现和较低的 BDE197/BDE201 比值可以用来指示 BDE209 在环境中的降解,沉积物中 BDE197/BDE201 为 0.5 ~ 4.4,远低于工业品中的比值^[20],并且沉积剖面从上往下比值逐渐降低[图 3(b)],BDE202 在沉积物中的检出率比较低(24%),但是其主要是在下层(23 cm 以下)沉积物中检出。这进一步说明,BDE209 可能在沉积物埋藏期间产生了降解。然而 BDE99 在沉

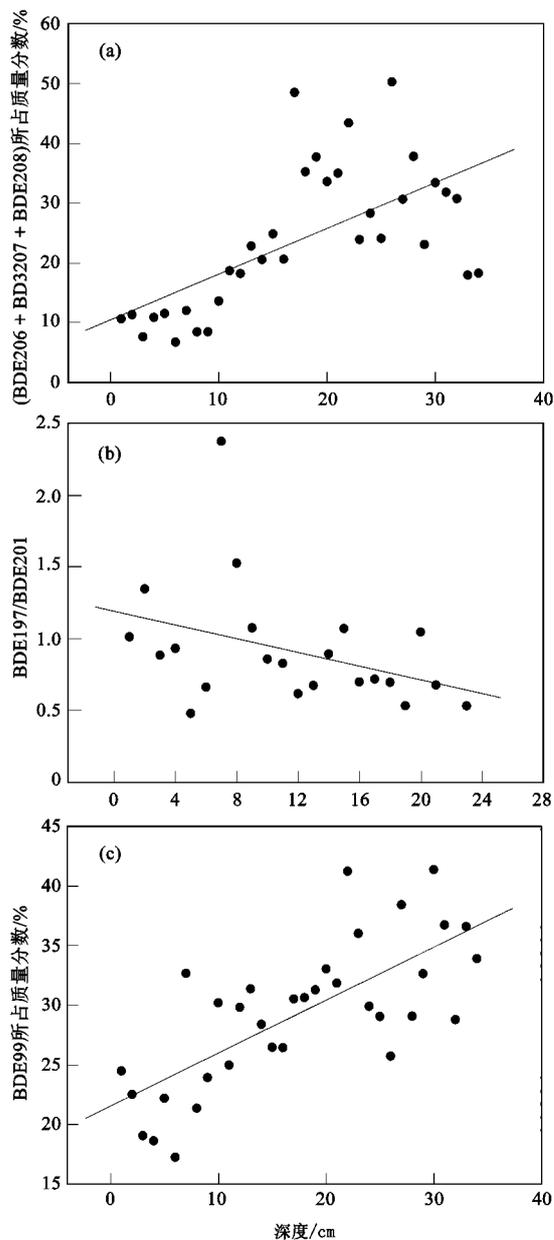


图3 清远电子废弃物拆卸地水库沉积钻孔中 PBDEs 降解指示
Fig.3 Indications of PBDE degradation in the sediment core of a reservoir in the e-waste area of South China

积钻孔中自上至下相对含量也逐渐增加 [图 3 (c)] 这可能归因于在 BDE99 降解的同时,高溴代 PBDEs 降解生成 BDE99,从而增加其在下层沉积物中的比值. 不过需要指出的是, PBDEs 在钻孔中组成的变化也可能是由于其他因素引起,比如不同时期电子废弃物的类型或处理方式的变化以及沉积过程中的扰动等都会导致沉积物中 PBDEs 组成的变化. 为此,需要进一步地研究这类化合物在环境中的降解行为.

3 结论

(1) PBDEs 在沉积钻孔中的分布表明,下层沉积物 PBDEs 主要受区域背景影响,上层沉积物中 PBDEs 含量的明显增加说明,当地电子废弃物拆卸活动向环境释放 PBDEs 的快速增加; 3 种 PBDEs 在沉积物钻孔中的来源相似.

(2) PBDEs 的分布模式显示,十溴 PBDEs 是最主要的 PBDEs,其次是五溴 PBDEs;但它们与珠三角沉积物中 PBDEs 分布模式有一定的差异,说明具有不同的来源;PBDEs 的分布模式还暗示了 PBDEs 在环境中降解的可能.

(3) BDE202 的检出以及 BDE197/BDE201 比值和九溴代 BDEs 相对含量在沉积钻孔的垂直变化表明, BDE209 在沉积物中的埋藏过程也会发生降解,应进一步研究 PBDEs 在沉积环境中的降解行为.

参考文献:

- [1] Hale R C , Alaei M , Manchester-Neesvig J B , *et al.* Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment [J]. *Environ Intern* 2003 **29**: 771-779.
- [2] McDonald T A . A perspective on the potential health risks of PBDEs [J]. *Chemosphere* 2002 **46**: 745-755.
- [3] Song W L , Ford J C , Li A *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 1. Lake Superior [J]. *Environ Sci Technol* 2004 **38**: 3286-3293.
- [4] Zhu L Y , Hites R A . Brominated flame retardants in sediment cores from Lakes Michigan and Erie [J]. *Environ Sci Technol* , 2005 **39**: 3488-3494.
- [5] 王璟,陈社军,田密,等. 电子废弃物处理地室内外灰尘中多溴联苯醚的污染及其人群暴露水平 [J]. *环境科学* ,2010 **31** (1):173-178.
- [6] Bi X , Thomas G O , Jones K C , *et al.* Exposure of electronics dismantling workers to polybrominated diphenyl ethers , polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in South China [J]. *Environ Sci Technol* 2007 **41**: 5647-5653.
- [7] Betts K . Does a key PBDE break down in the environment [J]. *Environ Sci Technol* 2008 **42**: 6781A.
- [8] Luo Y , Luo X J , Lin Z , *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in road and farmland soils from an e-waste recycling region in Southern China: Concentrations , source profiles , and potential dispersion and deposition [J]. *Sci Total Environ* ,2009 **407**: 110-1113.
- [9] 陈社军,麦碧娴,曾永平,等. 沉积物中多溴联苯醚的测定 [J]. *环境化学* ,2005 **24**: 474-477.
- [10] 林镇,陈社军,罗勇,等. 珠江口钻孔沉积物中多溴联苯醚的沉积记录 [J]. *中国环境科学* 2007 **27**: 830-834.
- [11] Betts K S . Rapidly rising PBDE levels in North America [J]. *Environ Sci Technol* 2002 **36**: 50A-52A.
- [12] Renner R . What fate for brominated fire retardants [J]. *Environ Sci Technol* 2000 **34**: 222A.
- [13] Birnbaum L S , Staskal D F . Brominated flame retardants: cause for concern [J]. *Environ Health Perspect* 2004 **112**: 9-17.
- [14] UNEP . Report of the persistent organic pollutants review committee on the work of its third meeting-Risk management evaluation on commercial pentabromodiphenyl ether [R]. Geneva: United Nations Environment Programme 2007. 7-8.
- [15] Harrad S , Ibarra C , Diamond M , *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada , New Zealand , United Kingdom and United States [J]. *Environ Intern* 2008 **34**: 232-238.
- [16] Eriksson J , Green N , Marsh G , *et al.* Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water [J]. *Environ Sci Technol* ,2004 **38**: 3119-3125.
- [17] Chen S J , Ma Y J , Wang J , *et al.* Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in house hold products from South China [J]. *J Hazard Mater* 2009 **176**: 979-984.
- [18] Gerecke A C , Giger W , Hartmann P C , *et al.* Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge [J]. *Chemosphere* 2006 **64**: 311-317.
- [19] Stapleton H M , Dodder N G . Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight [J]. *Environ Toxicol Chem* 2008 **27**: 306-312.
- [20] La Guardia M J , Hale R C , 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**: 6247-6254.