

多溴联苯醚在不同粒径大气颗粒物上的分布 及总有机碳的影响*

陈来国^{1, 2**} 麦碧娴² 许振成¹ 彭晓春¹ 黄玉妹¹ 盛国英² 傅家谟²

(1 环境保护部华南环境科学研究所城市环境研究中心, 广州, 510655)

(2 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)

摘 要 利用 GC-MS 技术研究了大气不同粒径颗粒物上多溴联苯醚 (PBDEs) 的含量和分布, 通过总有机碳 (TOC) 和 PBDE 单体含量的相关性探讨了它们在大气中的转移机制. 研究表明, 总颗粒物上 Σ_{15} PBDEs 含量为 $3745.5 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, BDE47, 99, 209 是三种主要单体. 在 $< 0.49 \mu\text{m}$ 粒径上 Σ_{15} PBDEs 含量最高 (36.4%), $< 1.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物上 Σ_{15} PBDEs 占 61.9%. 四溴和五溴的 BDE47, 66, 100 和 99 单体在不同粒径上的含量分布相似, 约 40%—50% 分布在 $< 0.49 \mu\text{m}$ 粒径的颗粒物上, 约 19%—23% 分布在 $0.49\text{--}0.95 \mu\text{m}$ 粒径的颗粒物上; 九溴的 BDE208, 207 的分布和 BDE47, 99 等明显不同, 呈马鞍型分布; 而十溴的 BDE209 主要分布在较粗颗粒上. 结果表明大气中低溴 PBDE 对人体健康有重要影响, 同时具有强的长距离迁移能力. BDE28, 47, 100 和 99 与 TOC 间有良好的线性关系, 可能表明这些低溴 PBDE 在大气中转移的主要机制是从气相分配进入颗粒相; 而高溴的 BDE207, 208 和 209 与 TOC 间相关性较差, 可能表明高溴 PBDE 进入大气中的主要机制是依附在较大颗粒上直接进入大气.

关键词 多溴联苯醚, 大气颗粒物, 粒径, 总有机碳.

多溴联苯醚 (PBDEs) 是一类新的持久性有机污染物 (POPs)^[1]. 研究 PBDEs 在大气不同颗粒物间的分布情况, 有利于了解这些物质的转移机制和长距离迁移能力, 还有助于了解它们通过呼吸作用对人体健康的潜在危害程度. 然而, 关于 PBDEs 在不同粒径大气颗粒物上的分布还鲜有报道^[2], 对于其粒径分布控制机制方面的研究还没有报道.

本文研究了 PBDEs 及其单体的粒径分布特点, 利用主要 PBDE 单体和总有机碳 (TOC) 之间的相关性探讨了控制其粒径分布的可能主要机制.

1 实验部分

1.1 样品的采集和分析

采样前玻璃纤维滤膜 (GFF) 在马弗炉中 450°C 加热 4 h. Anderson PM 10 大流量采样器配五级切割器将空气中 PM_{10} 以下的颗粒分为 $< 0.49 \mu\text{m}$, $0.49\text{--}0.95 \mu\text{m}$, $0.95\text{--}1.5 \mu\text{m}$, $1.5\text{--}3.0 \mu\text{m}$, $3.0\text{--}7.2 \mu\text{m}$, $7.2\text{--}10 \mu\text{m}$ 六段. 采样时间为 2005 年 7 月 16—18 日, 采样地点位于中国科学院广州地球化学研究所综合楼四楼楼顶, 共采集 3 个样, 采样期间的平均气温为 $32\text{--}34^\circ\text{C}$, 平均风速为 $4\text{--}7 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$. 为了保证每段样品中目标物能检出, 3 个样品合并分析.

利用多层复合硅胶柱对样品进行净化前处理, 具体的样品前处理方法、GC-MS (Shimadzu, QP2010) 和有机碳/元素碳 (OC/EC) 仪器 (Sunset Thermal/Optical Analyzer) 分析方法和条件参见文献 [3, 4].

1.2 标准样品

包括 PBDEs 混合标样 (BDE28, 47, 66, 85, 99, 100, 138, 153 和 154) 和单标 (BDE183, 203,

2009 年 5 月 13 日收稿.

* 国家自然科学基金 (40803035); 国家环保公益项目 (200709004); 中央级公益性科研院所环保专项业务经费项目 (200703).

** 通讯联系人, Tel: 020-85545516, E-mail: chenlg@scies.com.cn, chenliguo@scies.org

206、207、208和209)(AccuStandard USA), 内标¹³C-PCB208(Cambridge Isotope Laboratories USA), 回收率标样¹³C-PCB141(Cambridge Isotope Laboratories USA)和PCB209(AccuStandard USA)。

1.3 质量保证与质量控制

在分析过程中同时加做溶剂空白、程序空白和空白加标, 同时对所有样品添加回收率指示物。加标回收实验(n=5)表明, 各种PBDE的平均回收率>75%, 溶剂空白中目标物低于检测限。程序空白中检测到痕量的BDE47和99。实际样品中PBDEs扣除程序空白含量。回收率指示物¹³C₁₂-PCB141和PCB209的回收率分别为74.7%—95.6%和111.1%—136.7%, 分析结果未经回收率校正。除了BDE209的仪器检测限为0.02ng之外, 其它目标化合物的检测限为0.002ng。OC/EC分析用蔗糖溶液校正, 同时每个样品平行分析3次, 结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径颗粒物质量浓度和分布

PM10的总质量浓度为160.6μg·m⁻³, 与之前广州地区的其它相关研究结果接近^[5], 高于香港、日本、澳大利亚、欧洲和北美(13—119μg·m⁻³)^[6—11]。广州市区大气颗粒物在不同粒径上的质量分布呈现明显的双峰模式, 与先前的研究一致^[5, 12]。双峰峰值分别在<0.49μm和3—7.2μm两段, 其中<0.49μm颗粒物质量占总质量的33.2%, 3—7.2μm上的颗粒物占19.5%, 而<1.5μm的颗粒物质量占60.6%, 也与先前的结果相似^[5]。粒径小于<0.49μm和3—7.2μm段颗粒的质量浓度分别为53.4和31.3μg·m⁻³。

2.2 PBDEs和TOC在不同粒径上的分布

总的颗粒物上Σ₁₅PBDEs(BDE28、47、66、85、99、100、153、154、138、183、203、206、207、208和209)的含量为3745.5pg·m⁻³, Σ₁₅PBDEs在不同粒径上的浓度分布情况是: <0.49μm粒径上含量最多(36.4%), 接下来是3—7.2μm(18.2%)和0.49—0.95μm粒径上(16.5%), <1.5μm的颗粒物上PBDEs占Σ₁₅PBDEs的61.9%(图1)。由图1可知, PBDEs主要集中在小粒径的颗粒物上, 由于呼吸时细小的颗粒物更易于沉积在人体的肺部^[13, 14], 可见颗粒物上的PBDEs对人体健康有重要的影响。BDE47、99和209是Σ₁₅PBDEs中三种最主要的单体, 三者之和占Σ₁₅PBDEs的83.4%, 各自的贡献为18.6%、40.9%和23.9%(图2)。其余含量较多的单体是BDE100、85、66、154、153、207和206, 余下的含量非常少(<1%)。

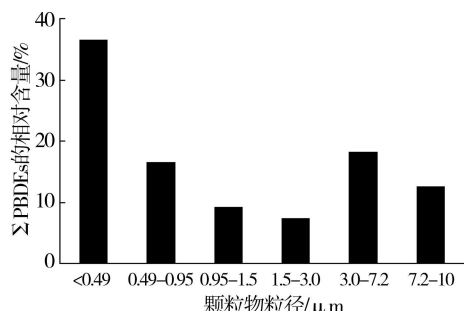


图 1 Σ₁₅PBDEs在不同粒径颗粒物上的分布
Fig 1 The distribution of Σ₁₅PBDEs in different particle sizes

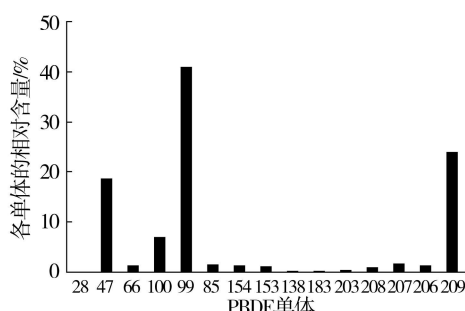


图 2 Σ₁₅PBDEs中各单体的相对含量
Fig 2 Relative abundance of respective congener to Σ₁₅PBDEs

图3中显示了BDE47、66、100、99、203、207、208和209单体在不同粒径颗粒物上的分布图。从单个PBDE在不同粒径颗粒物上的浓度分布来看, 四溴和五溴的BDE47、66、100和99四种单体的分布图相似, 约40%—50%分布在<0.49μm粒径的颗粒物上, 约19%—23%分布在0.49—0.95μm粒径颗粒物上, 二者之和占60%以上, 而在3.0—10μm粒径的颗粒物上占13—19%, 由于它们主要分布在细颗粒上, 意味着这些物质对人体健康有大的潜在危害, 同时具有强的长距离迁移能力; 八溴

的 BDE 203 的分布特点与 BDE 47、66、100 和 99 的分布近似, 但在 $< 0.95 \mu\text{m}$ 段含量减少 (52.2%) 而 $3.0-10 \mu\text{m}$ 段增加 (31.1%); 九溴的 BDE 208 和 207 的分布十分相似, 但与 BDE 47、99 等明显不同, 呈马鞍型分布, 且对称性较好, 在 $< 0.95 \mu\text{m}$ 和 $3.0-10 \mu\text{m}$ 粒径上含量基本相当 (约 40%); 而十溴的 BDE 209 和上述这两类又明显不同, 主要分布在较粗颗粒上, 其中在 $3.0-7.2 \mu\text{m}$ 粒径上含量最多, 达到 45.4%, 在 $7.2-10 \mu\text{m}$ 上含量为 32.1%, 两者之和为 77.5%。由于 BDE 209 主要存在大颗粒上, 相对于低溴的 PBDE 来说, BDE 209 难于长距离迁移, 易于干湿沉降, 但由于仍有少量的 BDE 209 存在于细颗粒中, 表明它仍有一定的长距离迁移能力, 多个研究证实 BDE 209 是城市大气中 PBDEs 的最主要成分^[4, 18, 19], 其长距离迁移也值得引起关注。在对偏远的波罗的海大气 PBDEs 研究中发现, BDE 209 是 ΣPBDEs 中的主要成分^[20], 证实 BDE 209 仍有一定的长距离迁移能力。图 4 显示了总有机碳 (TOC) (OC + EC) 在不同粒径颗粒物上的分布, $< 0.49 \mu\text{m}$ 粒径上 TOC 含量最高, 其次是 $0.49-0.95 \mu\text{m}$ 和 $3.0-7.2 \mu\text{m}$ 段。

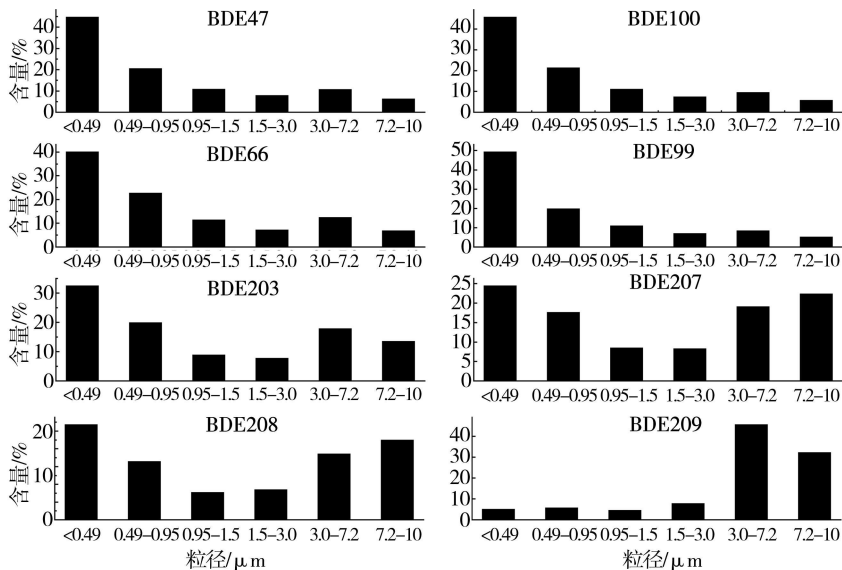


图 3 PBDE 单体在不同粒径颗粒物上的分布

Fig 3 The individual PBDE distribution in different particle sizes

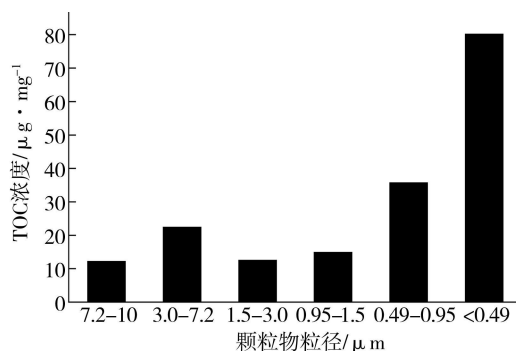


图 4 TOC 在不同粒径颗粒物上的分布

Fig 4 TOC distribution in different particle sizes

2.3 TOC 对 PBDEs 单体在不同粒径上分布的影响

图 5 显示了 8 种 PBDE 单体 (BDE 28、47、100、99、203、207、208 和 209) 和 TOC (OC + EC) 间的关系, 由图 5 可知 BDE 28、47、100 和 99 与 TOC 之间有较好的线性关系。可能表明这些较高挥发性的低溴 PBDE 在空气中的主要转移机制是从气相分配进入颗粒相, 其中颗粒相中有机质 (OM) 含量成为低溴 PBDE 含量的主导性控制因素。低溴的 PBDE 转移机制可能相似于多氯联苯 (PCBs)^[27], 主

要依靠从含有这类阻燃剂的物品、土壤等介质中挥发进入空气中, 然后再从气相进入到颗粒相. 而对高溴 PBDE来说, 除了 BDE203和 TOC 之间有较强的相关系数外, BDE207、208和 209的相关性都较差, 且 p 值也较大, 说明这些高溴 PBDE受 TOC 影响相对较小或不受影响, 不同的转移机制可能解释高溴和低溴 PBDE 与 TOC 之间的相关性差异, 结合高溴 PBDE 低的蒸气压和挥发性、基本存在于颗粒相^[19]和主要分布在粒径较大的颗粒物上这些特点, 作者认为高溴 PBDE 进入大气中的主要机制可能是依附在较大颗粒上直接经过扬尘等方式进入大气, 明显不同于低溴 PBDE 由气相分配进入颗粒物的机制. Webster等^[28]对室内尘土的研究发现 BDE209主要通过风蚀或老化剥落 (abrasion or weathering) 等物理过程进入室内尘土中. 当然, 高溴 PBDE 和 TOC 之间相关性差也可能是因为 BDE209在大气中发生了降解, 多个研究已经报道 BDE209可在紫外光照下发生去溴降解^[29-32].

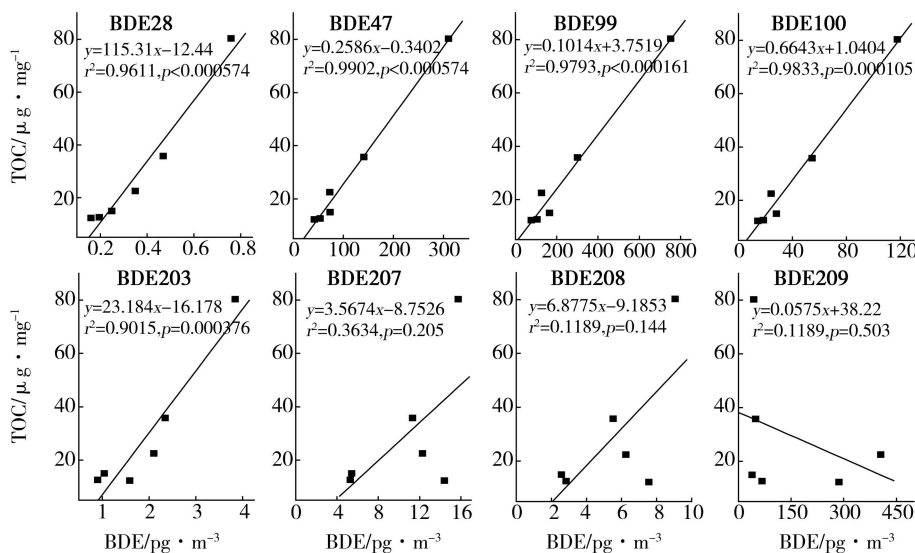


图 5 PBDE 单体和总有机碳 (TOC) 间的关系

Fig 5 The relationship between individual PBDE congener and TOC

3 结论

低溴 PBDE 主要集中在细颗粒物上, 它们易于通过呼吸在人体内累积, 具有强的长距离迁移能力, 它们和 TOC 之间也有好的相关性; 而高溴 PBDE 有在大颗粒物上累积的趋势, 同时和 TOC 之间相关性较差. 低溴和高溴 PBDE 单体和 TOC 含量间相关性的差异可能暗示它们以不同的机制进入大气颗粒相中, 进一步深入研究 PBDE 在气体/颗粒物两相间的分配过程、转移机制、去溴降解具有十分重要的意义.

参 考 文 献

- [1] Hites R A, Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-analysis of Concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 945-956
- [2] Mandaklis M, Besis A, Stephanou E G, Particle-Size Distribution and Gas/Particle Partitioning of Atmospheric Polybrominated Diphenyl Ethers in Urban Areas of Greece. *Environ. Pollut.*, 2009, **157**: 1227-1233
- [3] Mai B X, Chen S J, Luo X J et al., Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of the Pearl River Delta and Adjacent South China Sea. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**: 3521-3527
- [4] Chen L G, Mai B X, Bi X H et al., Concentration Levels, Compositional Profiles and Gas-Particle Partitioning of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Atmosphere of an Urban City in South China. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**: 1190-1196
- [5] Bi X H, Sheng G Y, Peng P A et al., Size Distribution of n -alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban and Rural Atmospheres of Guangzhou, China. *Atmos. Environ.*, 2005, **39**: 477-487
- [6] Panther B C, Hooper M A, Tapper N J, A Comparison of Air Particulate Matter and Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Tropical and Temperate Urban Environments. *Atmos. Environ.*, 1999, **33**: 4087-4099

- [7] Chan L Y, Kwok W S, Vertical Dispersion of Suspended Particulates in Urban Area of Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 2000, **34**: 4403—4412
- [8] Chan Y C, Vowles P D, McTainsh G H et al., Characterisation and Source Identification of PM₁₀ Aerosol Samples Collected with a High Volume Cascade Impactor in Brisbane (Australia). *Sci. Total Environ.*, 2000, **262**: 5—19
- [9] Wal J T, Janssen L H J M, Analysis of Spatial and Temporal Variations of PM₁₀ Concentrations in the Netherlands Using a Kan Filter. *Atmos. Environ.*, 2000, **34**: 3675—3687
- [10] Houthuijs D, Breugelmans O, Hoek G et al., PM₁₀ and PM_{2.5} Concentrations in Central and Eastern Europe: Results from the Cesar Study. *Atmos. Environ.*, 2001, **35**: 2757—2771
- [11] RLSliM, Theis G, KuzliN et al., Temporal and Spatial Variation of the Chemical Composition of PM₁₀ at Urban and Rural Sites in the Basel Area Switzerland. *Atmos. Environ.*, 2001, **35**: 3701—3713
- [12] Duan J C, Bi X H, Tan J H et al., The Differences of the Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) between Urban and Rural Sites of Guangzhou, China. *Atmos. Res.*, 2005, **78**: 190—203
- [13] Pagano P, Zaccaro T, Scarcella E et al., Mutagenic Activity of Total and Particle-Sized Fractions of Urban Particulate Matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**: 3512—3516
- [14] Penttinen P, Timonen K L, Tiittinen P et al., Number Concentration and Size of Particles in Urban Air: Effects on Spirometric Lung Function in Adult Asthmatic Subjects. *Environ. Health Perspect.*, 2001, **109**: 319—323
- [15] Betts K S, PBDEs Poised to Overtake PCBs in Popular Fish. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 240A—241A
- [16] Damend P O, Toxic Effects of Brominated Flame Retardants in Man and in Wildlife. *Environ. Int.*, 2003, **29**: 841—853
- [17] Hinds W C, Aerosol Technology. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999
- [18] 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. *Organohalogen Compd.*, 2002, **57** (Dixin 2002): 57—60
- [19] Chen L G, Mai B X, Xu Z C et al., In- and Outdoor Sources of Polybrominated Diphenyl Ethers and Their Human Inhalation Exposure in Guangzhou, China. *Atmos. Environ.*, 2008, **42**: 78—86
- [20] ter Schure A F H, Larsson P, Agrell C et al., Atmospheric Transport of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls to the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 1282—1287
- [21] Odum J R, Hoffmann T, Bowman F et al., Gas/particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**: 2580—2585
- [22] Odum J R, Jungkamp T W P, Griffin R J et al., The Atmospheric Aerosol Formation Potential of Whole Gasoline Vapor. *Science*, 1997, **274**: 96—99
- [23] Jang M, Kamens R M, Leach K B et al., A Thermodynamic Approach Using Group Contribution Methods to Model the Partitioning of Semivolatile Organic Compounds on Atmospheric Particulate Matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 2805—2811
- [24] Jang M, Kamens R M, A Thermodynamic Approach for Modeling Partitioning of Semivolatile Organic Compounds on Atmospheric Particulate Matter: Humidity Effects. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 1237—1243
- [25] Pankow J F, An Absorption Model of Gas/Particle Partitioning of Organic Compounds in the Atmosphere. *Atmos. Environ.*, 1994, **28**: 185—188
- [26] Goela, McConnell L L, Torrents A et al., Spray Irrigation of Treated Municipal Wastewater as a Potential Source of Atmospheric PBDEs. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**: 2142—2148
- [27] Simcik M F, Franz T P, Zhang H et al., Gas-Particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal Atmosphere: States of Equilibrium. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 251—257
- [28] Webster T F, Harrod S, Millette J R et al., Identifying Transfer Mechanisms and Sources of Decabromodiphenyl Ether (BDE209) in Indoor Environments Using Environmental Forensic Microscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43** (9): 2998
- [29] Bezares-Cruz J, Jafvert C T, Hua I, Solar Photodecomposition of Decabromodiphenyl Ether: Products and Quantum Yield. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 4149—4156
- [30] Eriksson J, Green N, Marsh G et al., Photochemical Decomposition of 15 Polybrominated Diphenyl Ether Congeners in Methanol/Water. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 3119—3125
- [31] Sderslun G, Sellstlun U, de Wit C A et al., Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE209). *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 127—132
- [32] Ahn M Y, Filley T R, Jafvert C T et al., Bimessite Mediated Debromination of Decabromodiphenyl Ether. *Chemosphere*, 2006, **64**: 1801—1807

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS AND THE INFLUENCE OF TOTAL ORGANIC CARBON

CHEN Lai-guo^{1, 2} MAI Bi-xian² XU Zhen-cheng¹ PENG Xiao-chun¹ HUANG Yu-mei¹
SHENG Guo-ying² FU Jia-mo²

(1 Center for Research on Urban Environment, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection of the Peoples Republic of China, Guangzhou, 510655, China)

2 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

ABSTRACT

The level and size distribution of atmospheric PBDEs were analyzed by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS). And the correlations between the TOC and the PBDE congener levels were analyzed to discuss the transport mechanism of PBDEs. The results showed that the total level of Σ_{15} PBDEs in the particles was $3745.5 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, of which BDE47, 99 and 209 were the dominant congeners. Highest Σ_{15} PBDEs level was found in the particles of $< 0.49 \mu\text{m}$, with a contribution of 36.4%, and the Σ_{15} PBDEs level in particles of $< 1.5 \mu\text{m}$ contributed 61.9% to the total Σ_{15} PBDEs level. Similar distributions were found for the tetra- and penta-BDE congener BDE47, 66, 100 and 99, with 40%—50% of PBDEs distributed in the particles of $< 0.49 \mu\text{m}$, and 19%—23% in the particles of $0.49\text{—}0.95 \mu\text{m}$. Non-a-BDE congener BDE207 and 208 presented a saddle distribution, obviously different from the distribution of BDE47 and 99. Besides, BDE209 was mainly found in the coarse particles. The low brominated PBDEs in the atmospheric particles had great influence on human health and strong ability to migrate over long distance. The good linear correlations between low brominated PBDE congeners (BDE28, 47, 100 and 99) and TOC may suggest that the primary transport mechanism for them is partitioning from gas phase to particulate phase. The poor correlations between high PBDE congeners (BDE207, 208 and 209) and TOC may suggest that high brominated PBDEs transfer into the atmosphere mainly via adhering to the coarse particles.

Keywords polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), atmospheric particle, particle size, total organic carbon (TOC).