

## 珠江入海口水体中多溴联苯醚及其来源分析

管玉峰<sup>1,2</sup>, 涂秀云<sup>1</sup>, 吴宏海<sup>1\*</sup>

1. 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510635; 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, 广东 广州 510640

**摘要:** 2005年3月至2006年2月, 选取珠江8个人海口, 进行每月1次为期1周年的水样采集。检测了96个水样的多溴联苯醚(PBDEs, 包括BDE 28、47、66、85、99、100、138、153、154、183、196、197、203、206、207、208和209)的残留状况。水体中PBDEs的质量浓度为0.344~68.0 ng·L<sup>-1</sup>。PBDEs的组成分析结果表明: 珠江水体PBDEs的来源以土壤和沉积物源为主, 而目前珠三角陆地环境中PBDEs仍不断蓄积, 其通过珠江地表径流迁移转换的PBDEs将逐年增多, 给珠三角水生态环境带来的压力逐日增加, 所造成的生态环境及公众健康影响将是深远的。

**关键词:** 多溴联苯醚; 河流径流; 珠三角; 污染源

**中图分类号:** X131.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-5906(2011)03-0474-06

作为一种性质优良的溴代阻燃剂, 多溴联苯醚(PBDEs)被广泛的添加至塑料、纺织品等, 用于提高电子电器、家具等工业及商业产品的防火效果。但PBDEs具有持久、长距离迁移以及生物富集及放大等特性, 能够给生态系统及人类健康带来许多潜在危害, 受到当今世界的广泛关注<sup>[1]</sup>。

传统的PBDEs商业产品主要有五溴联苯醚、八溴联苯醚和十溴联苯醚3种形式, 其中, BDE 47和BDE 99是五溴联苯醚中最重要的同系物, BDE 209占十溴联苯醚组成的97%以上。2001年全球市场PBDEs需求量为6.7万多吨, 其中十溴联苯醚为5.6×10<sup>4</sup> t, 五溴和八溴联苯醚分别为7500和3790 t<sup>[2]</sup>。但随着欧盟、美国许多州以及联合国《POPs公约》对五溴联苯醚和八溴联苯醚的禁令, 其工业及商业产品将会逐渐退出市场。而近年欧盟RoHS指令及美国California、Maine、Washington等的法规分别对十溴联苯醚的使用进行或将要进行一些限制, 但全球范围十溴联苯醚的生产及使用的禁止或限制可能还要10年甚至数10年。我国市场上主要以十溴联苯醚为主, 2000年全国销售约9000 t, 2001年达到13500 t<sup>[3]</sup>。目前, 中国市场上的十溴联苯醚需求量仍然保持着快速的增长, 相信在形成全球的十溴联苯醚禁令或限制的共识前, 中国的十溴联苯醚的消费量仍会保持较快的增长。

而含PBDEs的物品, 如电子电器产品, 在其制造、使用以及报废过程中都会不断的释放PBDEs至周围的环境中, 尤其是产品在工业生产和废物处理过程中的排放, 给当地生态环境和人体健康带来巨大的潜在影响。如广东省的东莞、深圳以及广州

等市是目前我国电子电器产品重要的生产地, 但其环境中的PBDEs含量要数倍的高于其它地区的PBDEs量<sup>[4-7]</sup>。值得注意的是, 我国是发达国家电子垃圾重要的倾销地, 全球约70%的电子垃圾被进口到我国拆卸处理, 而鉴于我国目前的拆卸水平及状况, 这些洋垃圾所含的有毒有害污染物被大量的排放至我国的环境中, 其中包括数万吨的PBDEs污染物<sup>[8]</sup>。研究显示, 在广东省著名的电子垃圾拆卸地贵屿镇, 其环境介质包括人体中的PBDEs含量高于其它地区甚至几个数量级<sup>[9-10]</sup>。更重要的是这些有机污染物本身性质稳定, 难降解, 电子垃圾拆卸过程中产生的大量这些污染物将能够随着大气和地表径流逐渐的被释放至更广泛的地区, 其环境影响将深远而长久。

珠三角地区拥有众多的电子信息产品制造中心, 带动着广东省电子信息产业的飞速发展<sup>[11]</sup>。而该地区也是我国主要的电子垃圾拆卸地之一, 存在着一些大型的拆卸中心, 如佛山南海、清远石角及龙塘等<sup>[12-13]</sup>。另外, 珠江三角洲毗连中国南海, 属东亚亚热带季风气候, 年均气温14~22℃, 年均降雨量1200~2200 mm。其结果, 每年大量的污染物被珠江径流转换至中国南海海域。迄今, 涉及珠三角各环境介质中的PBDEs等持久性有机污染的报道已较多, 但PBDEs污染物对珠江入海口水体以及PBDEs污染源通过水体输送给沿岸海洋的影响研究还相对缺乏。

在本研究中, 我们通过在珠江8个人海口采集的共96个水样, 考察珠江水体PBDEs的污染状况, 评估水体PBDEs主要污染来源及其影响。

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41003050); 中科院广州地化所有机地球化学国家重点实验室项目(OGL-200904)

**作者简介:** 管玉峰(1980年生), 男, 讲师, 博士, 主要从事环境污染物的环境行为研究。E-mail: renlin0101@126.com

\*通讯作者: 吴宏海, 教授, 主要从事环境生态矿物学研究。E-mail: wuhonghai@scnu.edu.cn

**收稿日期:** 2011-02-13

## 1 方法与材料

### 1.1 试剂和标样

PBDEs 混合标样, 包括 BDE 28、BDE 47、BDE 66、BDE 85、BDE 99、BDE 100、BDE 138、BDE 153 和 BDE 154 9 种同系物以及 BDE 183、BDE 196、BDE 197、BDE 203、BDE 206、BDE 207、BDE 208 和 BDE 209 8 种单体标样均购于美国 Accustandards 公司; 回收率标样 PCB 209 购于美国 Ultra Scientific 公司, 回收率标样  $^{13}\text{C}$ -PCB 141 和内标  $^{13}\text{C}$ -PCB 208 购自美国剑桥同位素实验室 (Cambridge Isotope Laboratories)。实验所用试剂包括丙酮、甲醇、二氯甲烷、正己烷等均经过实验室内 2 次重蒸去杂。

### 1.2 样品采集与处理

2005 年 3 月至 2006 年 2 月, 分别在虎门、蕉门、洪奇门、横门、磨刀门、鸡啼门、虎跳门和崖门 8 个珠江入海口 (图 1) 进行每月 1 次, 历时 1 年的水样收集, 共采集 96 个水样。而每个采样点, 水样为河流截面的上、中、下和左、中、右组成的 9 个点 (虎门和磨刀门河面较宽, 设 15 点) 的相同体积的水样混合样, 最终在每个点采集 40 L, 然后用冰冷冻运回实验室, 储存于  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  冷库中, 并在 24

小时内处理完结。

水样用玻璃纤维滤膜 (Waterman, GF/F, 142 cm 直径,  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  孔径) 过滤。滤液立即用装有 1:1 的 XAD-2/XAD-4 混合树脂柱吸附浓缩, 然后用 50 mL 甲醇洗脱树脂 3 次, 再用 50 mL  $V_{(\text{二氯甲烷})}:V_{(\text{甲醇})}=1:1$  混合液超声萃取 3 次, 合并溶液并加入回收率指示物 PCB 209 和  $^{13}\text{C}$ -PCB 141。加入 500 mL 饱和食盐水和 50 mL 二氯甲烷反萃取溶液 5 次, 将萃取液浓缩并置换溶剂为正己烷后定容至 1 mL, 再转移至多层硅胶/氧化铝 (6 cm 氧化铝, 2 cm 中性硅胶, 5 cm 碱性硅胶, 2 cm 中性硅胶, 6 cm 酸性硅胶) 层析柱分离净化。用 70 mL  $V_{(\text{正己烷})}:V_{(\text{二氯甲烷})}=7:3$  混合溶剂淋洗, 将淋洗液浓缩, 再用柔和的氮气定容至 0.1 mL, 加入内标 ( $^{13}\text{C}$ -PCB 208) 进行 GC/MS 分析。

滤膜冷冻干燥后, 称质量, 加入回收率, 用 400 mL  $V_{(\text{二氯甲烷})}:V_{(\text{丙酮})}=1:1$  的混合液索氏萃取 72 h, 提取液浓缩并置换溶液为正己烷后定容至 1 mL。过硅胶/氧化铝柱等过程与水相样品相同。

### 1.3 仪器分析及色谱条件

采用 Shimadzu 2010GC/QP2010MS 质谱联用仪, 负化学电离 (NCI) 和选择离子检测 (SIM) 模式测量。用色谱柱 DB-XLB ( $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ , J&W Scientific) 对低溴联苯醚 (BDE 28 至 BDE 183) 进行检测; 用色谱柱 CP-Sil 13 CB ( $12.5\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.20\text{ }\mu\text{m}$ , Varian) 对高溴联苯醚 (BDE 196 至 BDE 209) 进行分析。仪器参数的设定详情依照陈社军等<sup>[14]</sup>。

### 1.4 质量保证与质量控制

整个过程中增加了野外空白、实验空白、空白加标和平行样等质量保证与质量控制 (QA/QC) 样品, 每个分析样品 (包括 QA/QC 样品) 都添加回收率指示标样。本研究中指示标样 PCB 209 和  $^{13}\text{C}$ -PCB 141 在水相中的回收率分别为  $(70\%\pm 15\%)$  和  $(80\%\pm 19\%)$ , 在颗粒物中的值分别为  $(71\%\pm 18\%)$  和  $(63\%\pm 14\%)$ 。实验选择标准曲线的最低浓度作为本次实验的检测限即报告检测限 (RLs)。在实验空白和野外空白样中检测出较低水平的 BDE 47 ( $4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和 BDE 99 ( $4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 因其值高于 BDE 47 和 BDE 99 的 RLs ( $1.25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 故本研究的所有水样的 BDE 47 和 BDE 99 数据都扣除了其空白值。最后结果没有经回收率校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水体中 PBDE 质量浓度及同系物分布

初步的分析结果表明, 在所有的珠江 8 大入海口水样中, 15 种 BDE 同系物有不同程度的检出, 其中 BDE 28、BDE 47、BDE 85、BDE 99、BDE 153、

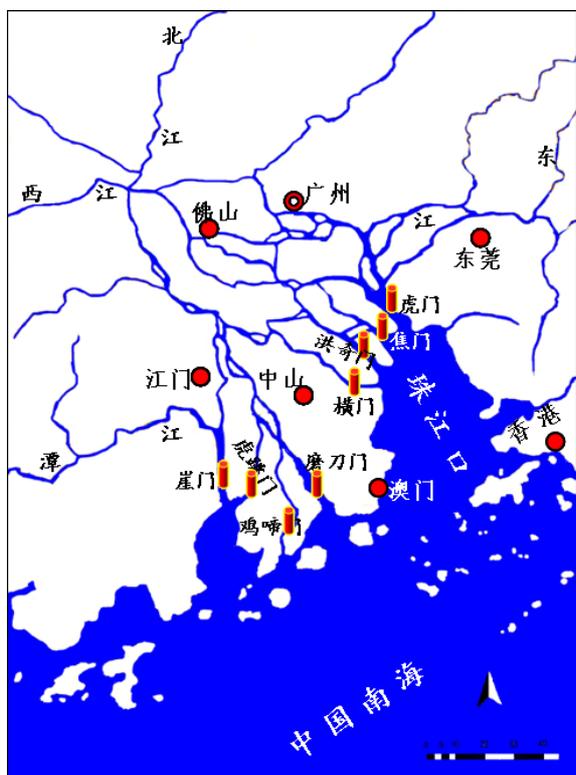


图1 珠三角八个入海口采样点分布

虎门(HM); 蕉门(JM); 洪奇门(HQ); 横门(HE); 磨刀门(MD); 鸡啼门(JT); 虎跳门(HT); 崖门(YM)

Fig.1 Map of the sampling sites at the eight major outlets within the Pearl River Delta, China

Humen (HM); Jiaomen (JM); Hongqilimen (HQ); Hengmen (HE); Modaoimen (MD); Jitimen (JT); Hutiaomen (HT); and Yamen (YM)

BDE 183、BDE 209 等是检测率最高的几种同系物,尤其是 BDE 47、BDE 99 和 BDE 209 (表 1)。在所有的水样中, BDE 196 和 BDE 197 都未有检出(表 1)。PBDEs 在水样中的总质量浓度为 0.34~68.0 ng·L<sup>-1</sup>, 平均 6.93 ng·L<sup>-1</sup>。主要的同系物 BDE 47、BDE 99 和 BDE 209 的质量浓度范围分别为 0.003~0.143、0.001~0.20 和 0.33~65.2 ng·L<sup>-1</sup>。环境中 PBDEs 主要来源于五溴联苯醚(包括 BDE 28、BDE 47、BDE 66、BDE 85、BDE 99、BDE 100、BDE 138、BDE 153 和 BDE 154)、八溴联苯醚(包括 BDE 183、BDE 196、BDE 197 和 BDE 203)和十溴联苯醚(包括 BDE 206、BDE 207、BDE 208 和 BDE 209) 3 种工业产品,因此,可以由水样中 BDE 同系物的组成及质量浓度初步分析其污染来源。本研究中,水样的五溴、八溴和十溴联苯醚的质量浓度分别为 0.05~1.40、nd(未检出)~0.59 和 0.33~67.5 ng·L<sup>-1</sup>,其质量浓度分布与国际市场上 3 类多溴联苯醚的销售量分布类似,商业十溴联苯醚也是珠江口水体 PBDEs 的主要来源。

表 1 珠江入海口水体 17 种 BDE 同系物的质量浓度

Table 1 Concentrations (ng·L<sup>-1</sup>) of 17 BDE congeners in water samples for the outlets of the Pearl River Delta ng·L<sup>-1</sup>

化合物	$\rho$ (范围)	$\rho$ (平均值)	检出率/%
BDE 28	0.002~0.03	0.01	100
BDE 47	0.003~0.143	0.04	100
BDE 66	nd~0.152	0.009	72
BDE 85	nd~0.184	0.01	94
BDE 99	0.001~0.2	0.036	100
BDE 100	nd~0.157	0.007	76
BDE 138	nd~0.19	0.005	15
BDE 153	nd~0.181	0.01	82
BDE 154	nd~0.167	0.005	58
BDE 183	nd~0.156	0.013	82
BDE 196	nd	nd	0
BDE 197	nd	nd	0
BDE 203	nd~0.43	0.03	40
BDE 206	nd~1.23	0.16	87
BDE 207	nd~0.86	0.17	86
BDE 208	nd~0.21	0.04	48
BDE 209	0.33~65.2	6.37	100
总PBDEs	0.34~68.0	6.93	

nd: 未检出

PBDEs 污染物已经广泛的分布在全球不同地区的水域中,但已有的有关水体 PBDEs 的数据显示,世界其它水体 PBDEs 质量浓度多在 0.1~500 pg·L<sup>-1</sup> 间<sup>[15-19]</sup>,其中,美国 San Francisco 河口水体总 PBDEs 质量浓度为 3~513 pg·L<sup>-1</sup><sup>[18]</sup>,土耳其 Izmir 湾总 PBDEs 的质量浓度夏季水样约 483 pg·L<sup>-1</sup>,冬季水样约 566 pg·L<sup>-1</sup><sup>[19]</sup>,都远低于珠江口水体的 PBDEs 水平。CHEN 等<sup>[20]</sup>的研究显示,珠江口沉积

物中 PBDEs 的质量浓度仍然呈现递增的趋势,表明珠三角各环境介质的 PBDEs 可能仍然不断蓄积,而珠三角环境的 PBDEs 污染源(电子信息产业以及电子垃圾拆卸)可能也在不断的增长;因此,珠江入海口水体中 PBDEs 的质量浓度可能继续增高,其给沿岸海域带来的环境压力将进一步加剧。

## 2.2 PBDEs 组成及污染源识别

相对十溴联苯醚,低溴代的阻燃剂,其本身具有更强的生物富集和生物放大作用,受到世界的高度关注。五溴联苯醚和八溴联苯醚已经被列入了欧盟 RoHS 以及联合国的《POPs 公约》,我国也于 2006 年将其写入《电子信息产品污染控制关了办法》,开始限制这 2 类产品的使用。本研究中,分别检测了 13 种低溴代的 BDE 同系物,结果显示,主要来源于五溴联苯醚产品的 BDE 47 和 BDE 99 2 种同系物是珠江口水体中低溴联苯醚的主要组成物(分别占低溴化合物总量的 28.5% 和 22.6%),其低溴 PBDEs 组成与其它环境介质中的 PBDEs 组成近似。然而, PBDEs 在环境各介质转换过程中,受光、生物等作用会发生缓慢的降解<sup>[21-22]</sup>,使其 BDE 同系物的组成有所不同;因此,常可以通过各环境介质中 BDE 同系物的组成分布,一定程度上评估介质中 PBDEs 的污染来源。本文引入低溴 BDE 同系物的浓度比  $R = (BDE 47 + BDE 99 + BDE 100)/(BDE 153 + BDE 154)$ <sup>[1,23]</sup>,评估珠三角各环境介质包括大气<sup>[4]</sup>、雨水<sup>[6]</sup>、土壤<sup>[7]</sup>、水体<sup>[8]</sup>以及沉积物<sup>[5]</sup>中 BDE 同系物分布状况。如图 2,各环境介质  $R$  的值依次为  $R_{soil} > R_{water} > R_{sediment} > R_{Air} > R_{Rain}$ 。其中珠江口水体的  $R_{water}$  值与珠三角土壤的  $R_{soil}$  值最近似,土壤流失可能是珠江水体低溴 PBDEs 最主要的贡献者,反之,珠江地表径流也是陆源环境污染物 PBDEs 迁移至海洋的主要传输方式。

主成份分析(principal component analysis, PCA) 可以将多重数据资料进行归一化,能够更好的比较各环境介质中污染物同系物的分布差别,分析识别环境中污染物的来源<sup>[24-26]</sup>。在本研究中,将珠江入海口水样(96 个样)、珠江和东江沉积物(25 个样)<sup>[5]</sup>、东莞和顺德雨水(22 个样)<sup>[6]</sup>、珠三角土壤(33 个样)<sup>[7]</sup>、广州大气样(3 个样)<sup>[4]</sup>和污染点源土壤样(3 个样)<sup>[7]</sup>中检测分析的主要 BDE 同系物进行主成份分析,结果只显示一个主分析因子,其贡献了总变量的 99% 以上,显示了各介质中 BDE 同系物组成的高度近似性,即相同的污染源。为更详细的识别珠江入海口水体 PBDEs 的污染来源,本研究将以上各介质样品中 8 种主要的低溴 BDE 同系物, BDE 28、BDE 47、BDE 66、BDE 99、BDE 100、BDE 153、BDE 154 和 BDE 183 进行主成份分析,产生了 3 个

主分析因子，其中分析的主成份 1(PC1)和主成份 2(PC2)对整个变量的贡献分别为 41.4%和 35.6%，PC1 代表了低溴 BDE 同系物(如 BDE 28 等)的负载，PC2 代表了相对较高溴代 BDE 同系物(BDE 183 等)的负载。如图 3，在主成份分析图中，珠三角土壤样、珠江和东江沉积物样、广州大气样与珠江入海口水样聚集在一起，其 BDE 同系物的组成分布较近似，表明了它们可能共同的污染来源。不同的是，沉积物中负载以更低溴代 BDE 同系物为主，土壤以相对较高溴代为主。但入海口水样中负载兼具低溴代和相对高溴代的 PBDEs，表明土壤和沉积物可能共同贡献了水体中 PBDEs 的污染物来源。另外，污染点源土壤样与珠江入海口水体样的 BDE 同系物组成并没有展示较高的相似度，表明电子垃圾拆卸等污染点源不是珠江入海口水体直接的污染来源或作为直接点源的贡献值相对较小。

全球曾使用的 PBDEs 产品中以十溴联苯醚为主(85%左右)，五溴联苯醚和八溴联苯醚次之，其从电子产品中的散逸成为环境中 PBDEs 主要污染来源。为进一步识别珠江入海口水体 BDE 209 的污染来源，本研究引入比率  $P=(\text{BDE}47+\text{BDE}99)/\text{BDE}209$ ，再次评估珠三角大气<sup>[4]</sup>、雨水<sup>[6]</sup>、土壤<sup>[7]</sup>、水体<sup>[8]</sup>以及沉积物<sup>[5]</sup>的 BDE 同系物的组成。如图 2 所示，CHEN 等<sup>[4]</sup>测量的广州城区大气中 PBDEs 和 ZHANG 等<sup>[6]</sup>分析的广州城区、佛山顺德和东莞虎门的大气降水中 PBDEs 主要来源于人民生活及工业生产散发的 PBDEs 污染物，PBDEs 组成以十溴联苯醚 BDE209 为主， $P_{\text{Air}}$ (大气  $P$  值)和  $P_{\text{Rain}}$ (雨水  $P$  值)相对较小；而 ZOU 等<sup>[7]</sup>、MAI 等<sup>[5]</sup>以及笔者(本研究)分别测量的土壤、沉积物以及径流中，低溴 BDE 同系物 BDE 47 和 BDE 99 具有相对较高的比值，且  $P_{\text{water}} > P_{\text{Sediment}} > P_{\text{Soil}}$ ，表明其污染来源的近似性及低溴 BDE 同系物比高溴 BDE 可能更易被地表径流迁移转换。

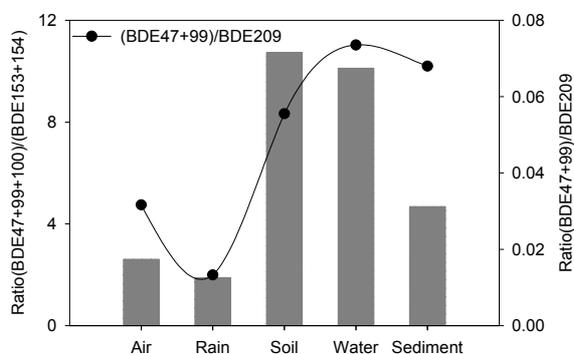


图2 珠三角大气、降雨、土壤、径流及沉积物等环境介质中(BDE 47 + BDE 99 + BDE 100)/(BDE 153 + BDE 154)和(BDE 47 + BDE 99)/BDE 209 的比率分布

Fig. 2 Ratios of  $(\text{BDE}47 + \text{BDE}99 + \text{BDE}100)/(\text{BDE}153 + \text{BDE}154)$  and  $(\text{BDE}47 + \text{BDE}99)/\text{BDE}209$  in air, rain, soil, water, and sediment of the Pearl River Delta.

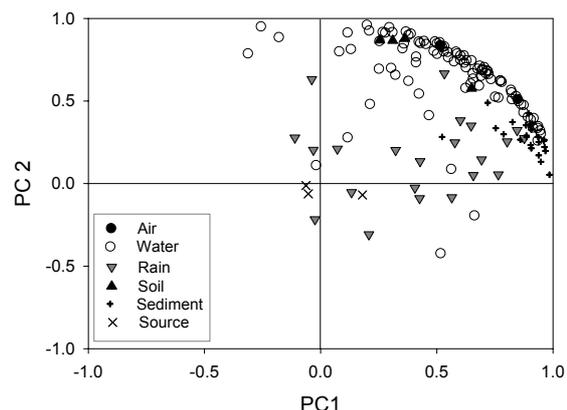


图3 珠江入海口水体、珠江和东江沉积物、东莞和顺德雨水、珠三角土壤、广州大气样和污染点源的主成份分布

Fig. 3 Principal component plot of main BDE congeners (BDE 28, 47, 66, 99, 100, 153, 154, and 183) for riverine water samples of the Pearl River Delta (Water), riverine sediment samples of the Pearl River Delta (Sediment), surface soil samples of the Pearl River Delta (Soil), rain samples collected from Dongguan and Shunde (Rain), atmospheric samples of Guangzhou (Air), and point source soil samples (Source).

似性及低溴 BDE 同系物比高溴 BDE 可能更易被地表径流迁移转换。

### 2.3 珠三角水域的 PBDEs 生态环境压力

被广泛应用于电脑、电视等电子电器产品中阻燃添加剂的 PBDEs，在其生产、使用以及废旧拆卸过程中被大量的释放至环境中<sup>[2]</sup>。而随着我国电子信息产业的快速发展、家庭电器产品拥有量的不断增多、电子产品报废量的急剧增长以及电子洋垃圾的大量输入，我国环境中 PBDEs 的含量逐年升高<sup>[20]</sup>。PBDEs 所带来的环境包括珠三角水域生态环境压力急剧增长，给公众健康产生的潜在危害不断加大。

国家统计局数据显示，2007 年我国家庭电视机、冰箱、电脑等持有量已过亿台<sup>[27]</sup>，且仍保持快速的增长。相应的，我国自身产生的电子垃圾数量也急剧增多。联合国环境规划署报告显示，2010 年我国自身产生电子垃圾  $230 \times 10^4$  t，仅次于美国的  $300 \times 10^4$  t，预计 2020 年中国将成为世界主要的电子垃圾制造源<sup>[28]</sup>。在珠三角地区，一方面，作为我国电子信息产品的重要生产中心，其电视、电脑等电子电器的产量在我国总产量中占有重要的份额，且多年来一直保持着快速的增长<sup>[29]</sup>；另一方面，珠三角城镇家庭电视、电脑、洗衣机等主要电器产品持有量逐年增长，到 2009 年底城镇家庭仅电脑、电视、冰箱、洗衣机及空调 5 种电器社会持有量已多于  $1 \times 10^8$  台(图 4 和表 2)<sup>[29]</sup>。其本身将可能带来的电子报废量高达  $4300 \times 10^4$  t(表 2)，而包含的 PBDEs 污染物也可能多于  $4.3 \times 10^4$  t<sup>[8]</sup>。此外，珠三角目前仍然是电子洋垃圾的重要输入地。其区域内仍然存在一些大型的电子垃圾拆卸中心，

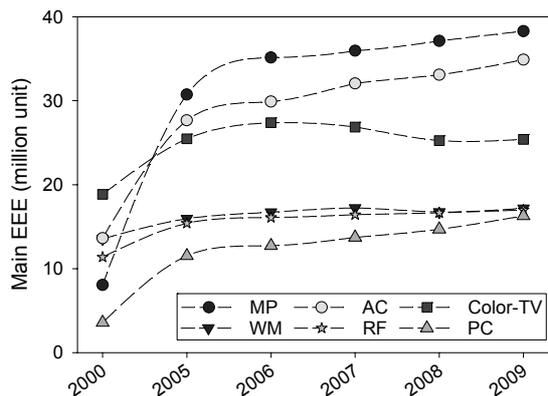


图4 2000~2009年珠三角地区城镇家庭手机(MP)、空调(AC)、彩电(Color-TV)、洗衣机(WM)、冰箱(RF)、电脑(PC)等主要家用电器社会持有量及其增长趋势

Fig.4 Time trend and number of main electrical and electronic equipment owned in the urban households of the Pearl River Delta from 2000 to 2009: MP (mobile phone), AC (air conditions), Color-TV (color TV sets), WM (washing machines), RF (refrigerators), and PC (personal computers)

表2 2009年年底珠三角地区城镇家庭主要家用电器拥有量  
Table 2 Number of electronic products owned by urban household in the Pearl River Delta at year-end 2009

	空调	电视	洗衣机	冰箱	电脑	总量
2009年底城镇居民家庭平均每户拥有量/台	196.2	142.8	96.65	95.54	91.54	
2009年底城镇居民社会持有量(以 $\times 10^4$ 计)/台	3 490	2 540	1 720	1 700	1 630	11 000
每台电子产品质量/kg	51	25	25	59	27	
使用寿命/a	10~15	10~15	10~15	10~15	3~8	
能够产生的电子垃圾量(以 $\times 10^4$ 计)/t	1 780	635	430	1 000	440	4 300

如清远龙塘镇,年拆卸电子洋垃圾高达100余万吨<sup>[30]</sup>。这样,珠三角环境中存在着多重PBDEs直接释放源,并释放了巨大的污染物,给其生态系统带来了巨大的环境压力。

而PBDEs本身具有较强的颗粒吸附性(Log $K_{ow}$  5~10)<sup>[31]</sup>,一旦被排放进环境,高溴PBDEs可能更多的蓄积在污染源如电子垃圾拆卸及电子产品生产地附近,其蓄积时间可能要数十年甚至上百,其总蓄积量将不断累积。而BDE 209等高溴联苯醚在环境中也会发生缓慢的降解<sup>[21-22]</sup>,进而随地表径流发生迁移转化,给水生态系统带来巨大的潜在危害。目前,通过珠江入海口,地表径流每年转换2 t多的PBDEs污染至沿岸海域<sup>[8]</sup>,并已造成了一些海产品的相对较高的PBDEs生物富集<sup>[32-33]</sup>,影响了公众的饮食健康。而随着珠三角环境中PBDEs的不断累积及更多的高溴BDE同系物降解为更易迁移的低溴BDE同系物,通过珠江入海口

所输送的PBDEs污染物将逐年增多,所带来的珠三角包括沿岸海域的水生态环境压力将逐日增加。

### 3 结论

(1)珠江入海口水体中BDE同系物以BDE 47、BDE 99和BDE 209为主,其水体中PBDEs质量浓度高于全球许多地区水体的PBDEs水平。

(2)土壤和沉积物中的PBDEs是珠江入海口水体PBDEs主要污染源,沉积物贡献相对低溴代的BDE同系物高于土壤的贡献值,但十溴联苯醚在珠三角环境中占有很高的比例,是珠江入海口水体中最主要的BDE同系污染物。

(3)洋垃圾的继续输入,珠三角自身电子产品拥有量及报废量等的急剧增加,其环境中PBDEs不断累积,给其水生态环境带来的压力逐日增长,公众健康受到的潜在危害不断增大。

### 参考文献:

- [1] HITES R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(4): 945-956.
- [2] Bromine Science and Environmental Forum. Brominated flame retardants: Polybrominated diphenyl Ethers (PBDEs) [EB/OL]. [2011-2-10]. <http://www.bsef.com/>.
- [3] 夏俊, 王良芥, 罗和安. 阻燃剂的发展现状和开发动向[J]. 应用化工, 2005, 34(1): 14.  
XIA Jun, Wang Liangjie, LUO Hean. Present status and developing tendency of flame retardant [J]. Shaanxi Chemical Industry, 2005, 34(1): 14.
- [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 [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(4): 1190-1196.
- [5] 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 [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(10): 3521-3527.
- [6] ZHANG B Z, GUAN Y F, LI S M, et al. Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in air and precipitation of the Pearl River Delta, South China: Annual washout ratios and depositional rates [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(24): 9142-9147.
- [7] ZOU M Y, RAN Y, GONG J, et al. Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pearl River Delta, China: Occurrence, inventory, and fate [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(24): 8262-8267.
- [8] GUAN Y F, WANG J Z, NI H G, et al. Riverine inputs of polybrominated diphenyl ethers from the Pearl River Delta (China) to the coastal ocean [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(17): 6007-6013.
- [9] BI X H, 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]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(16): 5647-5653.
- [10] LEUNG A O W, LUKSEMBURG W J, WONG A S, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(8): 2730-2737.
- [11] 翁淑贤. 实施数字家庭计划, 广东信息产业继续领跑 [N]. 人民日报, 2006-7-26(3).

- WENG Shuxian. By implementing the digital home program, Guangdong continues to lead the information industry in China [N]. People's Daily, 2006-7-26(3).
- [12] 陈社军, 田密, 罗勇, 等. 多溴联苯醚在电子废弃物拆卸地沉积物中的垂直分布 [J]. 环境科学, 2010, 31(12): 3088-3092.  
CHEN Shejun, TIAN Mi, LUO Yong, et al. Vertical profile of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment from an E-waste area in South China [J]. Environmental Science, 2010, 31(12): 3088-3092.
- [13] 柯学东, 廖杰华, 骆昌威. 联 “洋垃圾”利益链条调查 [N]. 广州日报, 2007-1-31(9).  
KE Xuedong, LIAO Jiehua, LUO Changwei. A survey of the profit chain for foreign e-waste in Lianjiao of Foshan [N]. Guangzhou Daily, 2007-1-31(9).
- [14] 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(4): 474-477.  
CHEN Shejun, MAI Bixian, ZENG E Y, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment [J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(4): 474-477.
- [15] BOOIJ K, ZEGER B N, BOON J P. Level of some polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) flame retardants along the Dutch coast as derived from their accumulation in SPMDs and blue mussels (*Mytilus edulis*) [J]. Chemosphere 2002, 46(5): 683-688.
- [16] LUCKEY F, FOWLER B, LITTEN S. Establishing baseline levels of polybrominated diphenyl ethers in Lake Ontario surface waters, in the second International Workshop on Brominated Flame Retardants. The Swedish Chemical Society: Stockholm, Sweden, 2001.
- [17] WURL O, LAM P K, OBBARD J P. Occurrence and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the dissolved and suspended phases of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China [J]. Chemosphere, 2006, 65(9): 1660-1666.
- [18] OROS D R, HOOVER D, RODIGARI F, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and Bivalves from the San Francisco estuary [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(1): 33-41.
- [19] CETIN B, ODABASI M. Air-water exchange and dry deposition of polybrominated diphenyl ethers at a coastal site in Izmir, Turkey [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(3): 785-791.
- [20] CHEN S J, LUO X J, LIN Z, et al. Time trends of polybrominated diphenyl ethers in sediment cores from the Pearl River Estuary, South China [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(16): 5595-5600.
- [21] BEZARES-CRUZ J, JAFVERT C T, HUA I. Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ethers: products and quantum yield [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(15): 4149-4156.
- [22] HE J Z, ROBROCK K R, ALVAREZ-COHENI L. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(14): 4429-4434.
- [23] ZHU L Y, HITES R A. Temporal trends and spatial distributions of brominated flame retardants in archived fishes from the Great Lakes [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(10): 2779-2784.
- [24] CACHADA A, LOPES L V, HURSTHOUSE A S, et al. The variability of polychlorinated biphenyls levels in urban soils from five European cities [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(2): 511-518.
- [25] MICO C, RECATALA L, PERIS A, et al. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis [J]. Chemosphere, 2006, 65(5): 863-872.
- [26] ZHANG H B, LUO Y M, WONG M H, et al. Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the soils of Hong Kong [J]. Geoderma, 2007, 138(3/4): 244-251.
- [27] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2008 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2008.  
NATIONAL Bureau of Statistics of China. China Statistical Yearbook 2008 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2008.
- [28] United Nations Environment Programme. Urgent need to prepare developing countries for surge in E-wastes[EB/OL]. [2011-2-10]. <http://www.unep.org/Documents/Default.asp?DocumentID=612&ArticleID=6471&l=en&t=long>, 2011-2-1.
- [29] 中华人民共和国国家统计局. 广东省统计年鉴 2010 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2010.  
NATIONAL Bureau of Statistics of China. Guangdong Statistical Yearbook 2010 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2010.
- [30] 王华平. 广州洋垃圾进货翻新到销售一条龙, 分销全国 [N]. 东方网, 2007-06-09(1).  
WANG Huaping. Purchase, refurbishment, and sale of foreign e-waste in Guangzhou [N]. Eastday, 2007-06-09(1).
- [31] BRAEKEVELT E, TITTEMIER S A, TOMY G T. Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners [J]. Chemosphere, 2003, 51(7): 563-567.
- [32] GUO J Y, WU F C, MAI B X, et al. Polybrominated diphenyl ethers in seafood products of South China [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(22): 9152-9158.
- [33] MENG X Z, ZENG E Y, YU L P, et al. Persistent halogenated hydrocarbons in consumer fish of China: regional and global implications for human exposure [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(6): 1821-1827.

## Distribution and source of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in riverine water of the Pearl River Delta

GUAN Yufeng<sup>1,2</sup>, TU Xiuyun<sup>1</sup>, WU Honghai<sup>1\*</sup>

1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510635, China;

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

**Abstract:** A large-scale sampling program was conducted to collect water samples at eight major riverine runoff outlets of the Pearl River Delta (PRD) monthly from March 2005 to February 2006. Ninety-six water samples were measured for PBDEs (sum of 17 BDE congeners, i.e., BDE 28, 47, 66, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 196, 197, 203, 206, 207, 208, and 209), and the PBDEs concentrations were 0.344-68.0 ng·L<sup>-1</sup>. Results from compositional profiles indicated that soil and sediments are the main sources of PDBDEs in the water body of the Pearl River. Furthermore, the study also found that PBDEs in the terrestrial environment of the Pearl River Delta continued to accumulate, and the yearly input of PBDEs into Pearl River from surface runoff continues to increase, putting more and more stress on the water ecological environment; as a result, the impact of PBDE on the environment and human health is expected to persist for many years to come.

**Key words:** PBDEs; riverine water; the Pearl River Delta; source