

# 工业园及电子垃圾区大气中的溴代阻燃剂(BFRs)

王涛<sup>1,2</sup>,陶林<sup>1,2</sup>,曾源<sup>1,2</sup>,樊芸<sup>1,2</sup>,唐斌<sup>1,2</sup>,陈社军<sup>3\*</sup>,麦碧娴<sup>1</sup> (1.中国科学院广州地球化学研究所,广东 广州 510640; 2.中国科学院大学,北京 10049; 3.华南师范大学环境研究院,广东 广州 510006)

**摘要:**对广州市主要的工业园以及清远电子垃圾回收拆解园周边空气中溴代阻燃剂(BFRs)进行了分析.结果表明,两地区大气中均以多溴联苯醚(PBDEs)和十溴二苯乙烷(DBDPE)为主(城市地区占比分别为 30.0%和 68.0%,电子垃圾区分别为 74.5%和 22.8%),其中 PBDEs 在城市地区和电子垃圾区的浓度中值分别为 184 和 411pg/m<sup>3</sup>; DBDPE 则分别为 414 和 193pg/m<sup>3</sup>.在城市地区,PBDEs 的浓度高值多出现在与机械、电子、装饰材料和汽车制造业有关的工业园,新型阻燃剂 DBDPE 高浓度则多在与机械和电子产品制造业相关的大气中,而 1,2-二(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷(BTBPE)可能受当地面源污染影响较大.城市地区低分子量的 PBDEs 的组成波动较大,与五溴联苯醚的禁用(直接排放减少)和来源复杂有关;而电子垃圾区低分子量 PBDEs 组成稳定,气-固相分配更接近平衡,说明来源较为单一.通过模型估算,城市地区的 21 个工业园每年约向空气中释放 48.0kg 的 BDE209 与 163kg 的 DBDPE,4 个电子垃圾拆解园每年约释放 31.8kg 的 PBDEs 与 12.0kg 的 DBDPE.

**关键词:** 溴代阻燃剂(BFRs); 工业活动; 电子垃圾; 大气; 排放

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)09-3691-10

**Brominated flame retardants (BFRs) in the atmosphere of urban and e-waste recycling regions in South China: concentrations, distributions, compositions, and emission.** WANG Tao<sup>1,2</sup>, TAO Lin<sup>1,2</sup>, ZENG Yuan<sup>1,2</sup>, FAN Yun<sup>1,2</sup>, TANG Bin<sup>1,2</sup>, CHEN She-jun<sup>3\*</sup>, MAI Bi-xian<sup>1</sup> (1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2.University of Chinese Academy Science, Beijing 10049, China; 3.Environmental Research Institute, South China Normal University, Guangzhou 510006, China). *China Environmental Science*, 2019,39(9): 3691~3700

**Abstract:** Air (particle and gas) samples were collected around 21 industrial parks in Guangzhou City and four electronic waste (e-waste) recycling parks in Qingyuan in South China and were analyzed for brominated flame retardants (BFRs). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and decabromodiphenylethane (DBDPE) were the two dominant BFRs in both regions. The median concentrations of PBDEs were 184pg/m<sup>3</sup> in the urban region and 411pg/m<sup>3</sup> in the e-waste region. The median concentrations of DBDPE were 414 and 193pg/m<sup>3</sup> in the urban and e-waste regions, respectively. High levels of PBDEs were frequently found for industries of machinery, electronics, furnishings selling, and automobile manufacturing; while DBDPE contamination tended to associate with machinery and automobile manufacturing. 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy) ethane (BTBPE) probably emitted from diffusive sources in the urban region. Compositions of lower brominated diphenyl ethers varied greatly in the urban region, which may be due to the long-term prohibition of commercial penta-BDE mixture (reduction of primary sources) and multiple sources of these congeners. However, in the e-waste region these PBDEs exhibited similar compositions. The gas/particle partitioning also implies a near-equilibrium condition in this region. These findings indicated a relatively exclusive source (e-waste) in this region. The yearly emissions of BDE209 and DBDPE from the 21 industrial parks in urban region were estimated to be around 48.0 and 163kg, respectively. The estimated emissions of PBDEs and DBDPE from the four e-waste recycling parks were 31.8 and 12.0kg/a, respectively.

**Key words:** BFRs; industrial activities; e-waste; atmosphere; emission

溴代阻燃剂(BFRs)由于其优良的阻燃性能,被广泛地应用于电子电气、家居建材、纺织、橡胶等行业中<sup>[1]</sup>,已成为环境中普遍存在的一类污染物. BFRs 多具有持久性、生物蓄积性和长距离迁移性,因此受到越来越多的关注<sup>[2]</sup>.多溴联苯醚(PBDEs)是一类重要的 BFRs,因其对生态环境及人体健康的危害,先后被列入《斯德哥尔摩持久性有机污染物公

约》,禁止生产和使用<sup>[3-5]</sup>.随着 PBDEs 的禁用,一些新型的 BFRs 被推向市场,如十溴二苯乙烷(DBDPE)和 1,2-二(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷(BTBPE)等<sup>[6-7]</sup>.

收稿日期: 2019-02-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41771530);广州市科技计划项目(201707020033)

\* 责任作者,教授, shejun.chen@m.scnu.edu.cn

大部分 BFRs 属于添加型阻燃剂,因而在相关产品的生产、使用以及回收过程中容易释放进入环境<sup>[8]</sup>.空气是具有半挥发性的 BFRs 赋存、传输和界面交换的重要载体,目前,BFRs 在城市、农村以及偏远地区的大气中均被发现<sup>[5,9-15]</sup>,对空气中 BFRs(尤其是 PBDEs)的浓度、组成、分布以及环境行为等均开展了一定的研究.其中城市存在密集的人类活动,往往是污染物重要的来源<sup>[5,16-20]</sup>.然而,针对城市大气中 BFRs 主要来源和行为了解并不深入.

城市的工业活动可能是 BFRs 的重要来源,然而,目前有针对性地研究其向大气中释放的工作非常少,针对城市大气中 BFRs 的研究也往往仅在少数站位进行,并用以代表整个城市的污染情况.本研究针对广州市多个工业园周边大气中的多种 BFRs 进行分析.通过分析 BFRs 在工业园周边大气中的浓度水平和组成特征以及对周围的潜在影响,探究这些工业园 BFRs 的排放特征和机制.此外,对若干电子垃圾拆解园进行调查,用以对比和城市地区的差异.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

广州市的采样点布设在 21 个不同的工业园或销售中心以及 1 个老城区的生活区.电子垃圾区的采样点位于清远市的农村地区,布点设在位于该地区的 4 个电子垃圾工业园周边(表 1).城市地区的样品采于 2015 年和 2016 年 1~4 月,电子垃圾区的样品采集于 2016 年 9~11 月.每个样品均采集 24h,城市地区每个采样点采集 2d,电子垃圾则为 5d.采样点均布设在这些工业园的下风向.采用同时配备 Whatman 石英滤膜和聚氨酯泡沫(PUF)的大流量主动采样器采集总悬浮颗粒物(TSPs)和气态污染物.采样流速为  $0.30\text{m}^3/\text{min}$ .使用前,石英滤膜在马弗炉中  $450^\circ\text{C}$  下煅烧 4h 净化,PUF 使用二氯甲烷连续萃取 48h 净化.采样结束后,石英滤膜和聚氨酯泡沫均用铝箔纸包裹装于聚乙烯密封袋中, $-20^\circ\text{C}$  低温保存.

### 1.2 样品前处理与仪器分析

颗粒相样品和气相样品均采取索氏抽提、浓缩、固相萃取净化的方式进行前处理.首先,用 200mL 丙酮与正己烷混合溶液(体积比 1:1)连续索式抽提 48h.抽提前,样品中加入 BDE77、BDE181、

BDE205 和  $^{13}\text{C}$ -BDE209 作为回收率指示物.然后,用旋转蒸发器将萃取液浓缩至 1~2mL,通过固相萃取柱(Supelclean ENVI-Florisil,3mL,500mg)净化,用 5mL 正己烷和 5mL 正己烷与二氯甲烷 1:1 混合溶液进行洗脱.最后,洗脱液经氮吹浓缩后,用异辛烷溶液定容至  $300\mu\text{L}$ .仪器分析前,在异辛烷溶液中加入 BDE118 和 BDE128 为内标.检测的目标物包括 PBDEs(BDE28、BDE35、BDE37、BDE49、BDE47、BDE66、BDE100、BDE99、BDE85、BDE154、BDE153、BDE138、BDE183、BDE202、BDE197、BDE203、BDE196、BDE208、BDE207、BDE206 和 BDE209)、DBDPE、BTBPE、五溴甲苯(PBT)、七溴苯(PBEB)、多溴联苯(PBBs)和 2,3,5,6-四溴对二甲苯(pTBX).

目标物的检测采用气相-质谱联用仪(GC-MS)检测,负电离电子捕获模式(ECNI).2~7 溴代 PBDEs、PBT、PBEB、pTBX 通过 DB-XLB 毛细管柱( $30\text{m}\times 0.25\text{mm}$  i.d.,  $0.25\mu\text{m}$  film thickness)进行分离,8~10 溴代 PBDEs、PBBs、DBDPE、BTBPE 则通过 DB-5HT( $15\text{m}\times 0.25\text{mm}$ ,  $0.10\mu\text{m}$ )毛细管柱分离.具体仪器分析参数见于以前的研究<sup>[21]</sup>.

### 1.3 质量保证和控制

采用野外空白、实验室空白和标准物质以保证实验结果的可靠性.仪器的方法检出限设为 10 倍信噪比,颗粒相和气相样品中各单体的检出限分别为  $0.01\sim 35.21$  和  $<0.01\sim 23.47\text{pg}/\text{m}^3$ .野外空白中均未有目标物的检出,实验室空白滤膜中检测到微量的 BDE153、BDE208、BDE207、BDE206、BDE209 和 DBDPE,实验室空白 PUF 中仅 BDE153 被检出,结果均经空白校正.BDE77、BDE181、BDE205 和  $^{13}\text{C}$ -BDE209 的回收率分别为  $(97.9\pm 15.4)\%$ 、 $(100\pm 13.9)\%$ 、 $(92.0\pm 12.2)\%$ 和  $(165\pm 118)\%$ ;对 BDE209 的检出结果进行了回收率校正.

## 2 结果与讨论

### 2.1 污染水平与空间分布

2.1.1 城市地区 BFRs 在各采样点大气颗粒相和气相中的平均浓度见图 1.根据其工业品来源,PBDEs 被分为 3 类<sup>[22]</sup>,分别为五溴联苯醚(penta-BDEs:包括 3~6 溴代 BDEs)、八溴联苯醚(octa-BDEs:包括 7~8 溴代 BDEs)和十溴联苯醚(deca-BDEs:包

括 9~10 溴代 BDEs),PBT、PBEB、PBBs 和 pTBX 在样品中检出率很低,因此没有列出。

表 1 城市及电子垃圾区采样点位描述

Table 1 Description of the sampling sites in the urban and e-waste regions

采样点	特征描述	采样点	特征描述
CBN	装饰材料城(装饰材料销售)	CD	工业区(电子产品、五金模具、鞋类等生产)
DS	工业区(汽车制造、发动机生产)	DTS	城市污水处理厂
GD	电脑城(商业中心、电子产品批发和销售)	GK	工业园(机械设备、衣物服饰等生产)
JLK	开发区(石油化工生产)	JL	工业区(五金器械、衣物服饰等生产)
KML	工业区(机械设备生产)	LD	工业区(金属制品、机械和纸业等生产)
LK	垃圾焚烧发电厂	MY	科技园(电子电气产品制造、金属制品、建筑材料、衣物服饰等生产)
QH	工业区(电子产品、金属制品、模具等生产)	SB	工业区(电子产品、塑料泡沫、金属制品等生产)
SJ	工业区(家具、钟表、电子产品、衣物服饰等生产)	SL	皮货城(皮具、衣物等销售)
BM	服饰城(衣物、纺织品等销售)	WLD	有资质的废旧物资回收企业
XK	工业区(皮具生产)	XMK	市中心老城区
XP	工业区(生活用品、塑料橡胶、电子产品等生产)	XZ	工业区(化工、管材、涂料、印刷油墨等生产)
E1-4	电子垃圾循环回收		

在颗粒相中, BFRs 的浓度为 124~2719pg/m<sup>3</sup> (中值为 560pg/m<sup>3</sup>)。PBDEs 的总浓度为 59.5~343pg/m<sup>3</sup>(中值 184pg/m<sup>3</sup>)。Penta-BDEs 在禁用前主要用于家具和装饰材料中,其浓度为 1.1~28.4pg/m<sup>3</sup>,中值为 4.90pg/m<sup>3</sup>,在 KML、XK 和 CBN 采样点的浓度明显高于其他点位。KML 和 XK 工业区分别以机械设备生产和皮革生产为主,CBN 是一家大型的装饰材料城。另外,以汽车零配件和服装加工为主的 JL 工业区和以电子电气生产为主 SB 工业区大气颗粒物中 penta-BDEs 的浓度也较高,以家具和钟表产业为主的 SJ 工业区、以电子产品销售为主的 GD 市中心和以石油化工产品生产为主的 JLK 开发区的 penta-BDEs 浓度最低。

Octa-BDEs 的浓度为 6.32~48.8pg/m<sup>3</sup>(中值

22.8pg/m<sup>3</sup>),在 BM 服饰城的浓度最高,其次为 KML、GK(机械和制衣为主)和 CBN3 处采样点。在 DTS(污水处理厂)和 XMK 老城区的浓度最低。Deca-BDEs 的浓度(38.7~313pg/m<sup>3</sup>,中值 144pg/m<sup>3</sup>)明显高于 penta-BDEs 和 octa-BDEs,这与 deca-BDEs 是最主要的 PBDEs 工业品是一致的。其最高浓度出现于 DS(汽车发动机制造为主)、CBN 和 XZ(电镀化工、管材、涂料、印刷油墨等生产为主),最低浓度出现在以石油化工产品生产为主的 JLK 开发区。

DBDPE 作为 deca-BDEs 的替代品,浓度已经高于 deca-BDEs,为 57.6~2472pg/m<sup>3</sup>(中值 414pg/m<sup>3</sup>),与之前的研究一致<sup>[23-25]</sup>。DBDPE 的最高浓度出现在以机械设备生产为主的 GK 工业园,其次为以金属制品、电子、模具等生产为主的 QH 工业区和 LK 垃圾焚烧发电厂,此外,以皮具生产为主的 XK 工业区处的 DBDPE 浓度也比较高;污水处理厂、市中心电子产品销售中心以及老城区的浓度都较低。BTBPE 浓度为 5.83~19.8pg/m<sup>3</sup>(中值为 9.54pg/m<sup>3</sup>),在空气中的波动较小,可能主要来自城市的面源污染,并且在各个站点的空间分布与 octa-BDEs 较为相似。其他 BFRs(包括 PBT、PBEB、PBBs 和 pTBX)由于检出率和浓度都非常低,不再进行讨论。

气相中,BFRs 的浓度较低,penta-BDEs 检出率最高(100%),其次 octa-BDEs(41%),其他污染物很少被检出;这是由于这些污染物分子量较大,挥发性低,或者在研究地区使用量小。Penta-BDEs (0.62~19.5pg/m<sup>3</sup>,中值 5.72pg/m<sup>3</sup>)在 CD 工业区(以电子、五金模具和鞋材等生产为主)的浓度最高。在 XMK 老城区和以居家用品制造为主的 XP 工业区的浓度也比较高。

城市地区空气(颗粒相+气相)中 penta-BDEs 浓度也在图 1 中显示。Penta-BDEs 在空气中的浓度为 2.23~36.6pg/m<sup>3</sup>,中值 11.7pg/m<sup>3</sup>。从产业(或污染源类型)的角度看,皮具加工、汽车零配件和居家用品制造处的浓度较高,而电子产品销售(也是商业中心)和石油化工产业导致的 penta-BDEs 的浓度最低。研究结果与 penta-BDEs 的使用基本是一致的。值得一提的是,老城区 penta-BDEs 的浓度并不低,说明老城区的旧建筑及家具可能是空气中这些低分子量污染物的一个来源,这与之前的研究结果是一致的<sup>[23,26-27]</sup>。另外,DTS 污水处理厂、LK 垃圾焚烧发电

厂以及 WLD 废旧物资回收企业(正规的、大型的)的浓度处于平均值以下,说明这些正规的资源回收处理活动并不是空气中禁用的 penta-BDEs 重要来源.对于 PBDEs 的总浓度(主要取决于 deca-BDEs 的

浓度)而言,较高的浓度多与机械电子、装饰材料、和汽车制造有关.新型阻燃剂 DBDPE 则以机械和电子产品产业排放为主.基本上与这些阻燃剂的主要用途是一致的.

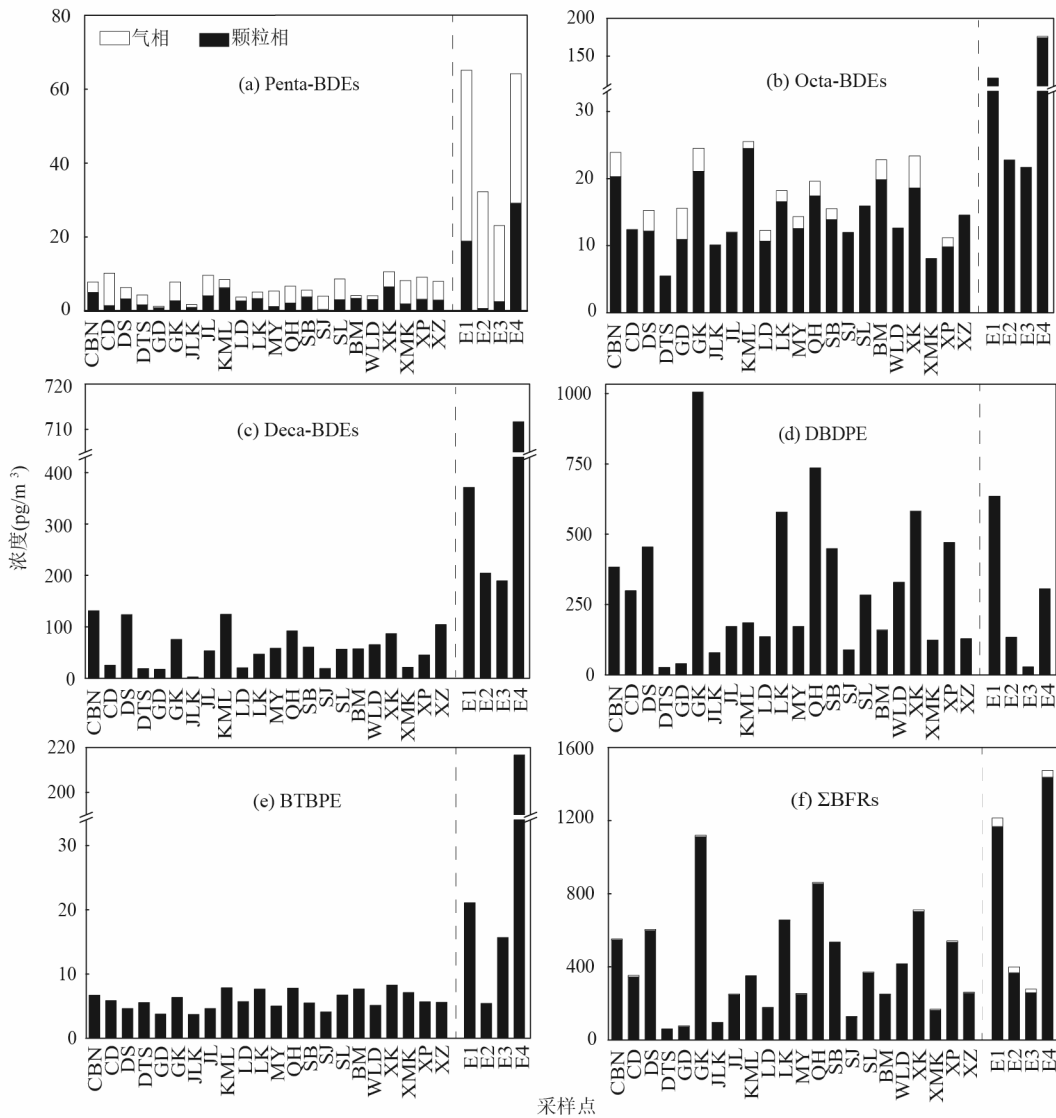


图 1 城市地区各采样点周边大气(颗粒相+气相)中 BFRs 的平均浓度

Fig.1 Mean concentrations of BFRs in the air (particles + gaseous phases) at the sampling sites in the urban and e-waste regions

对污染物在颗粒物中质量比重(ng/g)的分析有助于认识这些污染物的来源.对于 penta-BDEs,其占比在汽车配件加工生产(JL)行业的工业区最高,其次为以机械设备制造为主的 KML 工业区和以皮革生产为主的 XK 工业区,与空气 TSPs 中的浓度结果相似.虽然在空气中的浓度不高,但 penta-BDEs 在废旧物资回收企业(WLD)的颗粒物中的占比较高.Octa-BDEs 在废旧资源回收企业(WLD)和 MY

科技园(电子电气产品制造、金属制品、建筑材料生产为主)中的占比都比较高. Deca-BDEs 在 WLD 和 MY 科技园的占比较高,但是在浓度较高的 CBN(装饰材料销售)和 DS(汽车制造)点位的占比并不高.对于 DBDPE,在浓度最高的 2 个站点,其颗粒物的占比也是最高的,进一步表明了其源于附近工业活动的排放.对污染物在空气 TSPs 中的浓度和占比进行相关性(Pearson)分析发现,DBDPE 中二

者具有最好的相关性,为( $r^2=0.766, P<0.001$ ), penta-BDEs 中二者也存在较强的显著相关性( $r^2=0.423, P<0.001$ ),但 deca-BDEs 中两者存在较弱的显著相关性( $r^2=0.175, P<0.01$ ).此外, octa-BDEs 和 BTBPE

在颗粒物中的浓度和占比之间均未检测到显著相关性.浓度和占比之间的相关性反映了占比对污染物浓度影响程度、污染物来源的多样性或者气象因素的影响.

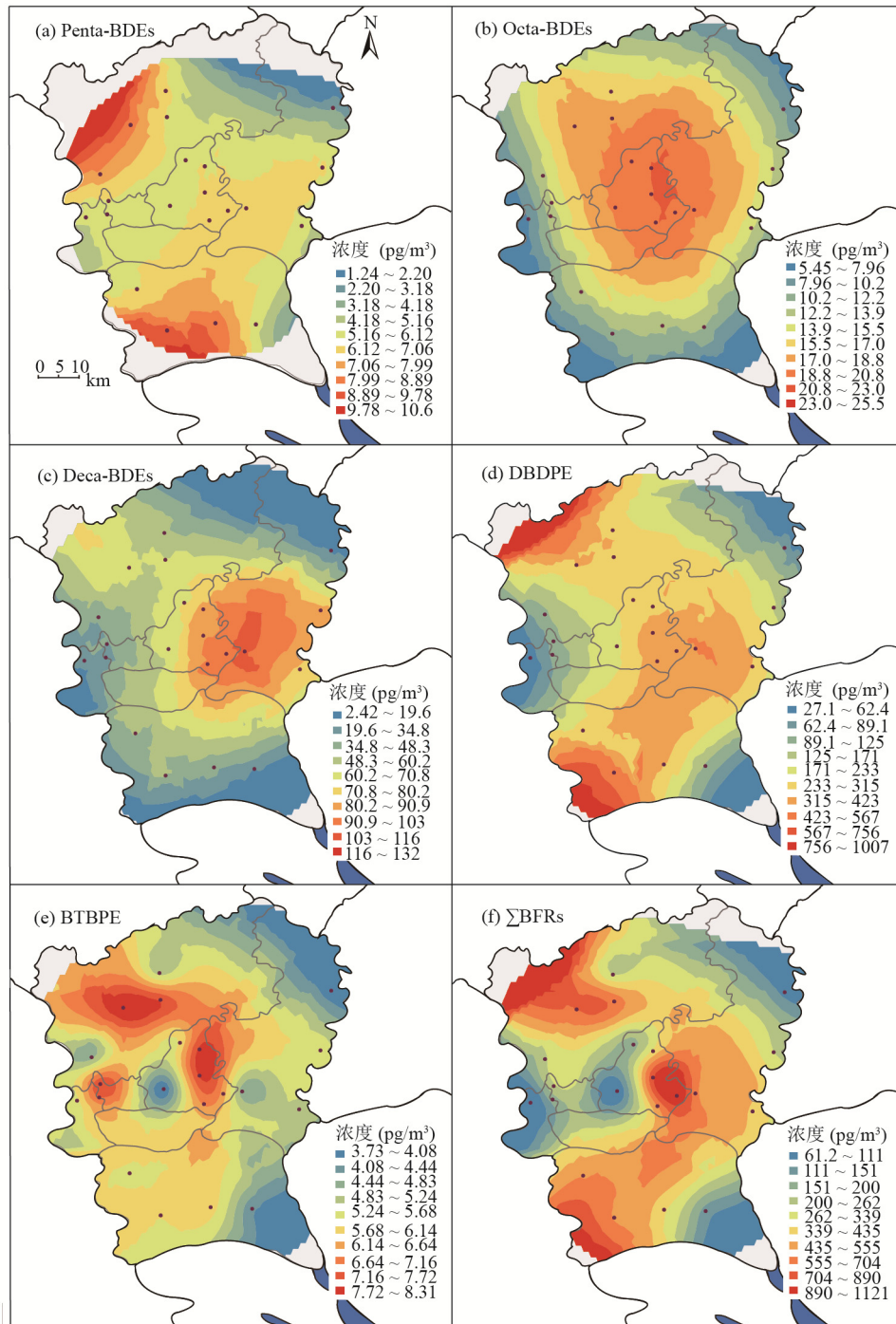


图 2 城市地区大气(颗粒相+气相)BFRs 浓度的克里格插值空间分布图

Fig.2 Spatial distributions of BFRs in the air (particles + gaseous phases) in the urban region predicted by the Kriging interpolation method

2.1.2 电子垃圾区 在 4 个电子垃圾拆解工业园, 颗粒物中 penta-BDEs 的浓度为 n.d.~151pg/m<sup>3</sup>,均值

浓度分别为(30.5 ± 37.8), (1.60 ± 1.22), (4.31 ± 1.89), (46.7 ± 62.5)pg/m<sup>3</sup>,浓度波动较大,与城市地区的浓度无显著性差异(曼-惠特尼秩和检验).然而,气相中 penta-BDEs 的均值浓度分别为(73.8 ± 59.5), (50.7 ± 20.0), (33.2 ± 10.6), (56.0 ± 49.2)pg/m<sup>3</sup>.波动相对较小且显著高于城市地区( $P < 0.001$ ).TSPs 中 octa-BDEs 和 deca-BDEs 的均值浓度分别为 34.5~192 和 354~1173pg/m<sup>3</sup>.Octa-和 deca-BDEs 浓度均显著高于城市地区( $P < 0.001$ ).DBDPE 的浓度均值为 62.3~1029pg/m<sup>3</sup>,低于城市地区( $P = 0.048$ ).BTBPE 的均值浓度为 8.63~345pg/m<sup>3</sup>,略高于城市地区的浓度( $P = 0.20$ ).污染物浓度在同一园区以及不同园区间的波动与拆解的电子产品的种类和数量有关.

总的来说,电子垃圾区大气中 BFRs 的浓度(178~5867pg/m<sup>3</sup>,平均值为 582pg/m<sup>3</sup>)比 2008 年左右(120~18900pg/m<sup>3</sup>,平均 2470pg/m<sup>3</sup>)明显要低,尤其是颗粒物中 penta-BDEs 的浓度,最多下降了 2 个数量级(2008 年的浓度约为 240pg/m<sup>3</sup>)<sup>[9]</sup>,而气相中 penta-BDEs 的浓度下降了 1 个数量级(2008 年的浓度约为 380pg/m<sup>3</sup>)<sup>[9]</sup>.一方面,这说明当地政府对电子垃圾拆解的正规化管理大大降低了向空气中排放污染物的水平;另一方面,penta-BDEs 浓度的大幅下降也与处理的电子废旧产品类型发生变化有关,包含禁用阻燃剂(如 penta-BDEs)的电子产品数量大大减少.在该地区之前的研究发现,电子垃圾以及早期被污染的环境介质(如土壤和水体等)的释放是气相中污染物的重要来源<sup>[9]</sup>,气相中污染物的浓度下降幅度较小说明了虽然当地政府采取了一些措施(如电子垃圾残渣填埋等),早期被污染的环境介质依然是目前该地区大气中这些污染物的重要来源.此外,DBDPE 的浓度有所升高(2008 年为 124pg/m<sup>3</sup>,目前为 193pg/m<sup>3</sup>)<sup>[9]</sup>,这也进一步说明,当地拆解的电子产品更新了,并且含有更多的新型阻燃剂.BTBPE 与之前的研究结果相似.

同样,对污染物在空气颗粒物中的浓度和占比进行了相关性(Pearson)分析.在电子垃圾拆解园 E1 和 E4,二者之间呈现非常好的相关性,相关系数  $r^2$  分别超过了 0.858 和 0.715.在拆解园 E2,除了 1 个异常值以及 penta-BDEs(检出率低),二者也存在非常好的相关性( $r^2 > 0.959, P < 0.05$ ).异常值是由于采集该样品时出现台风,大大降低了空气中污染物的应有浓

度(但污染物在颗粒物中的占比受影响相对很小).在拆解园 E3, penta-BDEs 之间呈现很好的相关性( $r^2 > 0.868, P < 0.05$ );但是 octa-BDEs 和 deca-BDEs 没有相关性,这与两类 BFRs 的浓度在该拆解园波动均比较小有关.总体上,电子垃圾区污染物在颗粒物中的质量占比和浓度之间的相关性明显好于城市地区,说明了该农村地区大气颗粒物中 BFRs 来源的单一性.

**2.1.3 空间分布** 如图 2,运用 ArcGIS 软件对广州地区大气 BFRs 的浓度空间分布进行了预测.由于采样点位较少,仅分析了主城区,以反映污染物在广州大气中整体分布趋势.从图 2 中可以看出,除了白云区和番禺的局部地区污染程度较高之外, penta-BDEs 在广州(指主城区,下同)大气中的分布相对均衡,这与 penta-BDEs 被禁止多年有关,其可能主要来自之前产品或者污染介质的释放.Octa-BDEs 和 deca-BDEs 的空间分布有些相似,这是因为 octa-BDEs 的一些成分来自 deca-BDEs(两类阻燃剂含有相似的成分或者来自 deca-BDEs 的降解);同时,二者均主要添加于电子电器产品.整体上,中心城区高,郊区低,deca-BDEs 在黄埔区较高,该区是广州重要的工业区之一.DBDPE 的空间分布与 penta-BDEs 相似,但二者在产品中的添加使用并不相似,物理化学性质也差别较大,在以往针对广州室内外空气中 BFRs 的研究也发现了这 2 类污染物存在一定的相关性<sup>[23]</sup>,具体的原因尚不清楚.BTBPE 也主要添加于电子电器、汽车内饰和建筑材料中<sup>[28]</sup>,在黄埔和天河的接壤区和白云区比较高.

## 2.2 气固相分配

半挥发性有机污染物(SVOCs)在气相和颗粒相之间的分配系数通常定义为:

$$K_p = (F/TSP)/A \quad (1)$$

式中: $K_p$  是分配系数; $F$  和  $A$  分别是目标化合物在颗粒相和气相的浓度,pg/m<sup>3</sup>;TSP 是空气中颗粒物的浓度,μg/m<sup>3</sup>.SVOCs 的气-粒分配往往有两种机制:吸附在颗粒物表面或者吸收在颗粒物有机相中,可运用公式(2)进行解释<sup>[29]</sup>

$$\log K_p = m \log P_L^0 + b \quad (2)$$

式中: $P_L^0$  为化合物的过冷饱和蒸气压.

Pankow 认为,在分配平衡条件下,无论哪种分配机制,斜率  $m$  都应该接近-1.本研究结果显示,在城市



地区 22 处采样点中,14 处呈现出显著相关性( $P < 0.05$ ),斜率为 $-0.731 \sim -0.243$ .说明污染物在采样点的气-粒分配多未达到分配平衡,可能与距离排放源比较近、在空气中滞留时间短有关.研究表明<sup>[30]</sup>,当斜率小于 $-1$ 时,表明目标物吸附在颗粒物表面存在,而当斜率大于 $-0.6$ 时表明目标物吸收在颗粒物的有机相中.有 12 采样点处的拟合斜率大于 $-0.6$ ,表明这些点位的 PBDEs 主要以吸收在颗粒有机相的形式释放进入空气中.

在电子垃圾区, $\log K_p$  与  $\log P_L^0$  在 4 个采样点均呈显著线性相关性( $P < 0.001$ ),斜率 $-1.10 \sim -0.962$ ,比城市地区更接近 $-1$ ,表明空气中 PBDEs 的气-粒分配更接近平衡.与之前的结果(2008 年,拟合斜率为 $-0.59 \sim -1.29$ )<sup>[9]</sup>相比,本研究中 PBDEs 的气-粒分配更接近平衡,反映了电子垃圾地区大气中的 BFRs 来自历史遗留污染(即二次源,土-气交换、路面扬尘等途径)贡献的增加,这些颗粒物在环境中滞留时间长,更接近平衡.

### 2.3 PBDEs 组成

在城市地区,空气中 penta-BDEs 以 BDE28、47、66 和 99 为主,这 4 个单体约占 penta-BDEs 成分的 80%(图 3).Penta-BDEs 的单体组成与之前的组成存在较大差别,BDE47 和 99 的占比下降,部分其他单体的贡献明显增加.Penta-BDEs 的使用已被禁止多年,penta-BDEs 工业品可能不是这些低分子量 PBDEs 的直接来源,其组成的变化可能是受 PBDEs 降解的影响(在空气中或者在其他环境介质质然后进入大气).在电子垃圾区,低分子量 PBDEs 的组成也与 penta-BDEs 工业品不同.在 E2 和 E3 拆解园,BDE28、37、47 是最主要的单体,并且组成非常稳定,说明周边空气中这些 PBDEs 的排放源稳定.在 E1 和 E4 拆解园,低分子量 PBDEs 的组成变化较大,BDE47 的占比明显下降,说明排放源不稳定.在电子垃圾区,BDE153 的占比明显比城市地区以及相应 penta-BDEs 工业品中的占比( $\sim 5\%$ )要高,这主要是因为 BDE153 是低分子量 PBDEs 中持久性最强的单体<sup>[31]</sup>,这说明了该地区来自之前污染的重要性.

在大部分样品中,高分子量 PBDEs(即 octa-BDEs 和 deca-BDEs)的组成(图 4)以 BDE209 为主(平均占 45%),这与之前大部分的研究是一致的,因为 deca-BDEs 是最主要的 PBDEs 工业品,而 BDE209 是其中

最主要的成分(超过 90%),然而,在 CS、DTS 和 XMK 3 个 deca-BDEs 浓度很低的采样点 BDE209 占比也很低( $< 10\%$ ),这说明,在这些地点空气中 PBDEs 不是直接来自 deca-BDEs,或者 BDE209 发生了降解.在电子垃圾区,高分子量 PBDEs 在绝大部分的样品中均比较稳定且相似,BDE209 是最主要的单体.总之,无论在城市地区还是电子垃圾区,与之前的结果相比,BDE209 的占比都有所降低,可能与其发生降解有关.

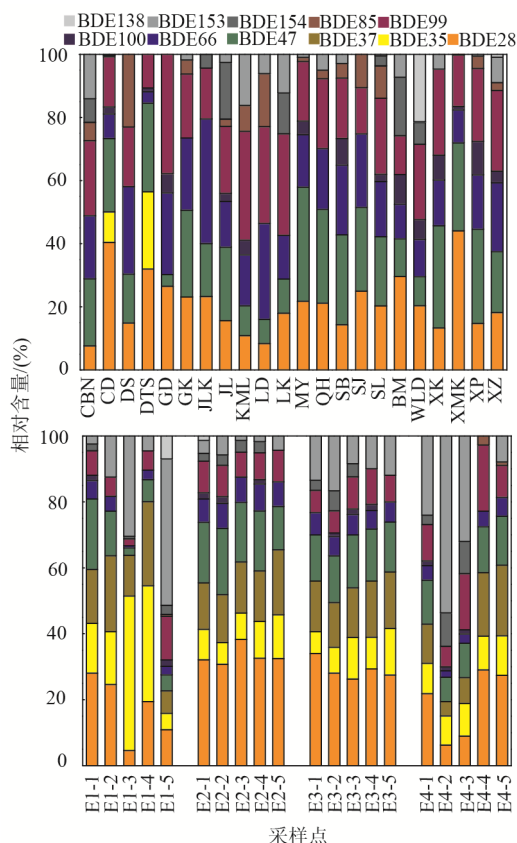


图 3 城市及电子垃圾区各采样点周边大气中 penta-BDEs 的组成

Fig.3 Compositions of penta-BDEs in air at the sampling sites in the urban and e-waste regions

有研究发现,BDE209 的降解机制与 BDE209 存在的形式有很大的关系,在亲水介质中 9 溴代降解产物以 BDE207 为主,而在疏水介质中则以 BDE206 为主<sup>[32]</sup>.在 deca-BDEs 工业品中 BDE207 的占比低于 BDE206(BDE207/BDE206 比值为 $0.11 \sim 1.53$ ),这与城市地区的研究结果是一致的,在大部分(超过 80%)的样品中该比值小于 1.但是在 DTS、CS 以及 XMK 3 个低浓度点, BDE207 浓度高于 BDE206 (BDE207/BDE206 比值 $3.7 \sim 5.6$ ),说明在这些区域

BDE209 可能在亲水介质中发生了降解.在电子垃圾区,所有颗粒相样品中 BDE207/BDE206 均大于 1,说明 BDE209 在回收过程中或者环境中发生了降解,与之前的研究一致<sup>[33]</sup>.当然,也不能排除是由于 BDE206 发生了更大程度的降解导致大气中较高的 BDE207 浓度这一原因.

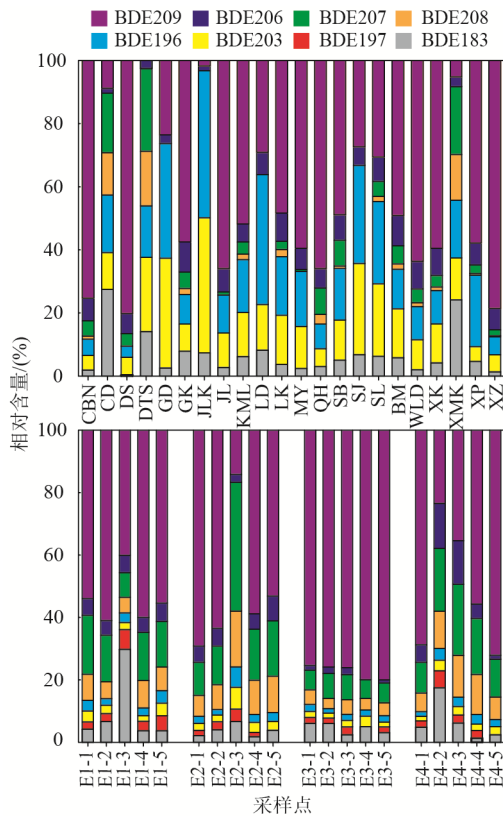


图 4 城市及电子垃圾区各采样点周边空气中高溴代 PBDEs(octa-和 deca-BDEs)的组成特征

Fig.4 Compositions of highly brominated PBDEs (octa- and deca-BDEs) in air at the sampling sites in the urban and e-waste regions

### 2.4 排放估算

采用简化的高斯扩散模型<sup>[34]</sup>估算了每个采样点的年排放总量,具体表述为:

$$e = c \cdot u \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (3)$$

式中: $e$  为目标物质的排放速率, $g/d$ ;  $c$  为空气中目标污染物的浓度(每个采样点处的日平均浓度), $g/m^3$ ;  $u$  是采样期间的平均风速, $m/s$ ;  $\Delta y$  和  $\Delta z$  分别是采样位置离地垂直高度和采样位置与排放源的水平距离, $m$ .模型假设从样品中测得的目标物浓度均来自设定的排放源.基于前面的分析,城市地区的工业活动可能不是中低溴代 BDEs 的主要来源,而且浓度较

低,因此,仅对城市地区的高溴代 PBDEs 以及 DBDPE 的排放量进行了估算.在电子垃圾区,对所有主要的 BFRs 都进行了总量估算.年排放量的计算则是基于日平均排放量.

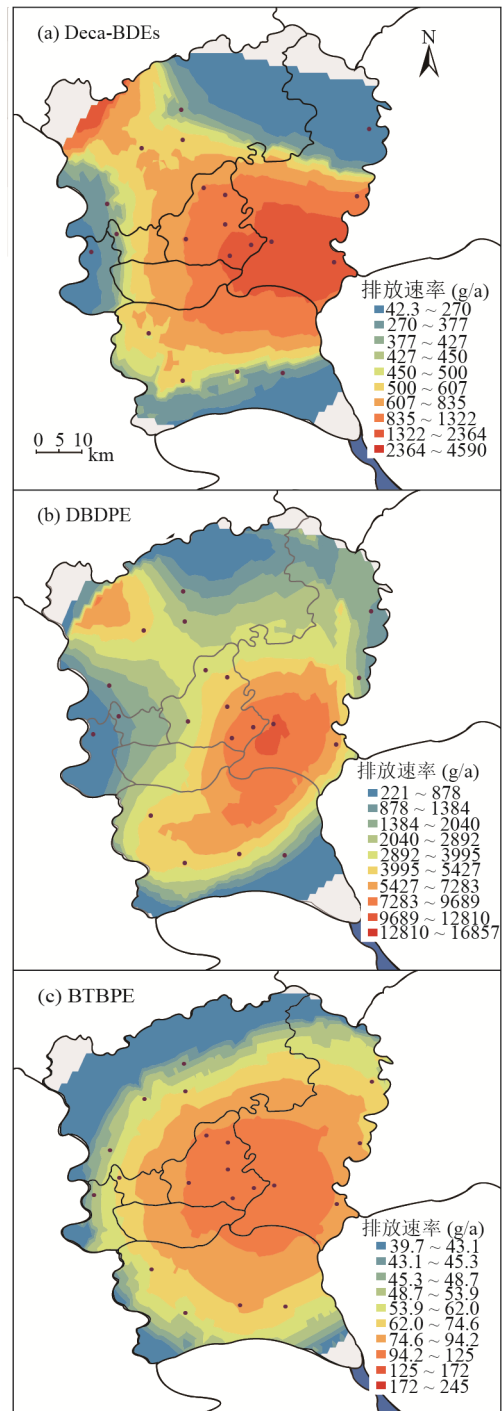


图 5 城市地区 deca-BDEs 及 DBDPE 年排放总量克里格插值空间分布图

Fig.5 Spatial distributions of yearly emission of deca-BDEs and DBDPE in the urban region predicted by the Kriging interpolation method



城市地区高溴代 PBDEs 向大气(颗粒相+气相)中的排放量为 526~10103g/a(中值为 1555g/a)。DBDPE 的排放速率为 487~31212g/a(中值为 5819g/a)。对于 PBDEs 和 DBDPE,均以 DS 汽车制造工业区和 CBN 装饰材料城的排放量最大。通过 ArcGIS 对 deca-BDEs 和 DBDPE 的年排放量的空间分布进行模拟,两类污染物在黄埔区的排放最高,这一结果与浓度空间分布模拟结果相似。

电子垃圾回收区空气中总 PBDEs 的排放量为 1935~10500g/a(中值为 7350g/a),其中 penta-BDEs 为 221~1047g/a(中值为 604g/a), octa-BDEs 为 145~1681g/a(中值为 690g/a), deca-BDEs 为 1568~12614g/a(中值为 5952g/a)。Penta-BDEs 排放量最高点为 E3 拆解园,而 octa-BDEs 和 deca-BDEs 的排放量最高点均为 E4 拆解园。E4 是一个建立相对较早的电子垃圾回收园区,拆解技术相对落后。E2 是 4 个采样点中规模最大的电子垃圾回收园区,但是排放量最低。电子垃圾区 DBDPE 和 BTBPE 的排放量分别为 964~5683g/a(中值为 2656g/a)和 9.46~793g/a(中值为 233g/a)。除了 E1 拆解园外,其余采样点处的 DBDPE 排放量均低于 PBDEs,说明该地区淘汰的电子产品中使用的 BFRs 依然以 PBDEs 为主。在 E4 拆解园 BTBPE 排放量最高。

此外,本研究的估算结果存在很大不确定性。首先,本研究对一些参数进行了简化;其次,仅基于若干天的平均值来估算年排放量,未考虑污染物排放长时间变化;另外,也未考虑来自其他来源可能的影响,因此可能高估了从这些来源的实际排放量(尤其在城市地区)。但是,由于污染物在空气中的降解,也可能低估了排放量。虽然存在上述不确定性,但本研究仍提供了城市工业以及电子垃圾拆解活动对城市大气 BFRs 污染贡献的宝贵数据。

### 3 结论

3.1 PBDEs 和 DBDPE 是城市工业园周边大气中最主要的 BFRs。高浓度 PBDEs 多与机械电子、装饰材料、汽车制造产业有关;高浓度的新型阻燃剂 DBDPE 则主要与机械和电子产品制造业有关。

3.2 与之前浓度相比,城市和电子垃圾区大气中禁用的低溴代 PBDEs 浓度均显著降低,但是电子垃圾区新型的阻燃剂 DBDPE 浓度有所升高,与拆解的电

子产品发生变化有关。

3.3 电子垃圾地区 PBDEs 的组成稳定,气-粒分配更接近平衡,说明污染物来源单一且受到早期污染影响。

3.4 城市地区调查的工业园每年向大气中大约释放 48.0kg 的 BDE209 和 163kg 的 DBDPE,电子垃圾拆解园 PBDEs 与 DBDPE 年排放量分别约 31.8 和 12.0kg。

### 参考文献:

- [1] Katima Z, Okonkwo J O, Daso A P. A review of brominated flame retardants in the environment with emphasis on atmospheric levels, knowledge and information gaps in the African continent [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2017,8(4):767-780.
- [2] 吴有方,方利江,丁中原,等.广州地区 PBDEs 长距离迁移潜力和总持久性模拟 [J]. *中国环境科学*, 2012,32(3):426-432.  
Wu, Y F, Fang L J, Ding Z Y, et al. Simulation of long-range transport potential and overall persistence of PBDEs in Guangzhou [J]. *China Environmental Science*, 2012,32(3):426-432.
- [3] Hites R A. Polybrominated Diphenyl Ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004,38(4):945-956.
- [4] Qiu X, Zhu T, Hu J. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other flame retardants in the atmosphere and water from Taihu Lake, East China [J]. *Chemosphere*, 2010,80(10):1207-1212.
- [5] de la Torre A, Barbas B, Sanz P, et al. Traditional and novel halogenated flame retardants in urban ambient air: gas-particle partitioning, size distribution and health implications [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,630:154-163.
- [6] Covaci A, Harrad S, Abdallah M A, et al. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behavior [J]. *Environmental International*, 2011,37(2):532-556.
- [7] 余旻帆,白易,陈田.十溴二苯乙烷污染水平及毒性研究进展 [J]. *中华预防医学杂志*, 2018,52(8):855-861.  
Xu Y F, Bai Y, Chen T. Decabromodiphenyl ethane: a review of its pollution levels and toxicity [J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine*, 2018,52(8):855-861.
- [8] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment [J]. *Chemosphere*, 2002,46(5):583-624.
- [9] Tian M, Chen S J, Wang J, et al. Brominated flame retardants in the atmosphere of E-waste and rural sites in southern China: seasonal variation, temperature dependence, and gas-particle partitioning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(20):8819-8825.
- [10] Zhang W, Wang P, Zhu Y, et al. Brominated flame retardants in atmospheric fine particles in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China: spatial and temporal distribution and human exposure assessment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019,171:181-189.
- [11] Sutton R, Chen D, Sun J, et al. Characterization of brominated, chlorinated, and phosphate flame retardants in San Francisco Bay, an urban estuary [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,652:

- 212-223.
- [12] Saini A, Clarke J, Jariyasopit N, et al. Flame retardants in urban air: a case study in Toronto targeting distinct source sectors [J]. *Environmental Pollution*, 2019,247:89-97.
- [13] Chakraborty P, Zhang G, Cheng H, et al. Passive air sampling of polybrominated diphenyl ethers in New Delhi, Kolkata, Mumbai and Chennai: levels, homologous profiling and source apportionment [J]. *Environmental Pollution*, 2017,231:1181-1187.
- [14] Besis A, Lammel G, Kukučka P, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in background air around the Aegean: implications for phase partitioning and size distribution [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017,24(36):28102-28120.
- [15] 金漫彤, 酃林军, 滕丹丹, 等. 杭州市公共场所内空气中 PBDEs 污染特征及暴露 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(6):2022-2031.
- Jin M T, Li L J, Teng D D, et al. Contamination characteristic and exposure of PBDEs via air in indoor public places in Hangzhou [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(6):2022-2031.
- [16] Chai M, Li R, Shi C, et al. Contamination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in urban mangroves of Southern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,646:390-399.
- [17] Anh H Q, Nam V D, Tri T M, et al. Polybrominated diphenyl ethers in plastic products, indoor dust, sediment and fish from informal e-waste recycling sites in Vietnam: a comprehensive assessment of contamination, accumulation pattern, emissions, and human exposure [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017,39(4):935-954.
- [18] Wang G, Feng L, Qi J, et al. Influence of human activities and organic matters on occurrence of polybrominated diphenyl ethers in marine sediment core: a case study in the Southern Yellow Sea, China [J]. *Chemosphere*, 2017,189:104-114.
- [19] 吴江平, 管运涛, 张 荧, 等. 广东电子垃圾污染区水体底层鱼类对 PCBs 的富集 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(4):637-641.
- Wu J P, Guan Y T, Zhang Y, et al. Bioaccumulation potentials of polychlorinated biphenyls in bottom fishes from an e-waste recycling site in South China [J]. *China Environmental Science*, 2011,31(4):637-641.
- [20] 田 慧, 郭 强, 毛满萱, 等. 广州地区典型多溴联苯醚迁移和归趋行为模拟 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(3):758-765.
- Tian H, Guo Q, Mao X X, et al. Simulating the transfer and fate of typical PBDEs in Guangzhou [J]. *China Environmental Science*, 2014,34(3):758-765.
- [21] 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 S J, Mai B X, Zeng Y P, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments [J]. *Environmental Chemistry*, 2005,24(4):474-477.
- [22] 胡永彪, 李英明, 耿大玮, 等. 北京冬季大气中多溴联苯醚的污染水平和分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(1):9-13.
- Hu Y B, Li Y M, Geng D W, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in the ambient air of Beijing during winter [J]. *China Environmental Science*, 2013,33(1):9-13.
- [23] Ding N, Wang T, Chen S J, et al. Brominated flame retardants (BFRs) in indoor and outdoor air in a community in Guangzhou, a megacity of southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2016,212:457-463.
- [24] Liu D, Lin T, Shen K, et al. Occurrence and concentrations of halogenated flame retardants in the atmospheric fine particles in Chinese cities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(18):9846-9854.
- [25] Ding N, Chen S J, Wang T, et al. Halogenated flame retardants (HFRs) and water-soluble ions (WSIs) in fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in three regions of South China [J]. *Environmental Pollution*, 2018,238:823-832.
- [26] Diefenbacher P S, Gerecke A C, Bogdal C, et al. Spatial distribution of atmospheric PCBs in Zurich, Switzerland: do joint sealants still matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(1):232-239.
- [27] Butt C M, Diamond M L, Truong J, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers in Southern Ontario as measured in indoor and outdoor window organic films [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004,38(3):724-731.
- [28] Zhan F, Zhang H, Cao R, et al. Release and transformation of BTBPE during the thermal treatment of flame retardant ABS plastics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(1):185-193.
- [29] Pankow J F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 1994,28(2):185-188.
- [30] Goss K U, Schwarzenbach R P. Gas/Solid and Gas/Liquid partitioning of organic compounds: critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998,32(14):1-53.
- [31] Wang H, Wang M, Wang H, et al. Aqueous photochemical degradation of BDE-153 in solutions with natural dissolved organic matter [J]. *Chemosphere*, 2016,155:367-374.
- [32] Sun C, Zhao D, Chen C, et al. TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic debromination of decabromodiphenyl ether: kinetics and intermediates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(1):157-162.
- [33] Chen S J, Ma Y J, Wang J, et al. Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in household products from South China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010,176(1-3):979-984.
- [34] Wang T, Ding N, Wang T, et al. Organophosphorus esters (OPEs) in PM<sub>2.5</sub> in urban and e-waste recycling regions in Southern China: concentrations, sources, and emissions [J]. *Environmental Research*, 2018,167:437-444.

**作者简介:** 王 涛(1993-),男,河南漯河人,中国科学院大学广州地球化学研究所博士研究生,主要从事大气化学、大气环境研究.发表论文 1 篇.