DOI:10.13671/j.hjkxxb.2014.0623

路风辉,陈满英,陈纪文,等.2014.珠江三角洲沉积物钻孔中多溴联苯醚的垂直变化规律研究[J].环境科学学报,34(9):2362-2366 Lu F H, Chen M Y, Chen J W, *et al.* 2014.Vertical distributions of polybrominated diphenyl ethers of sediment core in the Pearl River Delta[J].Acta Scientiae Circumstantiae,34(9):2362-2366

珠江三角洲沉积物钻孔中多溴联苯醚的垂直变化规 律研究

路风辉¹,陈满英²,陈纪文²,罗孝俊^{3,*},麦碧娴³

顺德职业技术学院,顺德 528300
广东产品质量监督检验研究院,顺德 528300
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
收稿日期:2013-11-13 修回日期:2014-02-19 录用日期:2014-02-19

摘要:采用 GC/MS 分析方法测定了珠江三角洲水体 5 个钻孔(分别采自东江东莞段、珠江广州段、北江中段、西江入海口和顺德段)80 个样品 中 10 种多溴联苯醚(PBDEs, BDE209 和 Σ_9 BDEs)的含量,对其沉积规律进行研究和探讨. Σ_9 BDEs 含量范围为 1.54~94.8 ng·g⁻¹,平均值为 15.4 ng·g⁻¹.BDE209 含量范围为 14.4~588 ng·g⁻¹,平均值为 136 ng·g⁻¹,占总 PBDEs 含量的 70%以上.钻孔中 PBDEs 含量从底部到表层呈现 上升趋势,表明近年来珠江三角洲 PBDEs 环境排放仍在增加.5 个钻孔中低溴代 Σ_9 BDEs 从表层至底部逐渐增加,而高溴代 Σ_9 BDEs 逐渐减 少,意味着钻孔中可能存在脱溴降解行为.

关键词:多溴联苯醚;钻孔;垂直分布;珠江三角洲;降解

文章编号:0253-2468(2014)09-2362-05 中图分类号:X142 文献标识码:A

Vertical distributions of polybrominated diphenyl ethers of sediment core in the Pearl River Delta

LU Fenghui¹, CHEN Manying², CHEN Jiwen², LUO Xiaojun^{3,*}, MAI Bixian³

1. Shunde Polytechnic, Shunde 528300

2. Guangdong Products Quality Supervision and Inspection Institute, Shunde 528300

3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640 Received 13 November 2013; received in revised form 19 February 2014; accepted 19 February 2014

Abstract: To investigate the temporal distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Pearl River Delta, five sediment cores from Pearl River were collected and 10 PBDE congeners were measured using GC/MS. Σ_9 BDEs (sum of PBDE congeners excluded BDE209) concentrations in the sediment cores were in the range of 1.54~94.8 ng·g⁻¹ with the average of 15.4 ng·g⁻¹. Concentrations of BDE209 were between 14.4 ng·g⁻¹ and 588 ng·g⁻¹ with the average of 136 ng·g⁻¹. BDE209 was the predominant congener accounting for more than 70% of total PBDEs. Increasing trends for PBDE concentration along with the decrease of sediment core depth were observed for all sediment cores, especially in Dongguan reach, indicating an increased emission of PBDEs in study area in recent years. The relative abundance of high brominated PBDEs decreased whereas abundance of low brominated PBDEs increased from top to bottom of sediment cores, which implied a debromination degradation of PBDEs in sediment cores.

Keywords: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); sediment cores; vertical distribution; Pearl River Delta; debromination degradation

1 引言(Introduction)

多溴联苯醚(PBDEs)性质稳定、脂溶性强及潜 在生物危害,在环境介质中长期积聚,被列为持久 性有机污染物(POPs).大量研究表明沉积物是环境 中 PBDEs 的主要归趋(Cristale and Lacorte, 2013, Hu *et al.*, 2013, Richman *et al.*, 2013, He *et al.*, 2013).PBDEs 作为一类溴代阻燃剂,广泛应用于电

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.40632012, 40821003)

作者简介: 路风辉(1978—),男,博士,E-mail:lufenghui@foxmail.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail:luoxiaoj@gig.ac.cn

Biography: LU Fenghui (1978-), male, Ph.D., E-mail: lufenghui@ foxmail.com; * Corresponding author, E-mail: luoxiaoj@ gig.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.40632012, 40821003)

子制造业、塑料加工业和家具制造业等产业中.珠江 三角洲 30 年来经济高速发展, 溴代阻燃剂使用量与 环境排放量急剧增加;同时珠江三角洲作为河口 区,沉积物发育迅速,因此研究珠江三角洲地区沉 积物中 PBDEs 的现状、来源及转化趋势具有重要的 环境意义.工业区的沉积物污染物的浓度可以反映 当地工业的发展及变迁,以及污染物的源分析;低 工业区的沉积物污染物的浓度可以反映当地工业 的发展及变迁,以及污染物的长距离迁移影响;河 口及近海沉积物是陆源污染物迁移、转化的归宿地 与积蓄库,通过有机污染物在沉积柱状样的垂向变 化,可反映出有机污染的历史(Latimer and Quinn, 1996).本研究通过分析珠江三角洲地区5个不同工 业背景区域沉积柱中 PBDEs 的垂向分布特征,考察 珠三角不同地区 PBDEs 的来源趋势和降解等环境 行为.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 样品采集及处理

2009 年 7 月至 2010 年 11 月间,利用钻孔采样 器采样,现场每 4 cm 为 1 个样,分别置于密实袋内, 样品运回实验室,于-20 ℃冰箱内保存.5 个钻孔位 置如图 1 所示.



图 1 珠江三角洲 5 个钻孔位置图 Fig.1 The sampling locations for sediment cores across the Pearl River Delta

将钻孔样品冷冻干燥,除去贝壳、沙石等杂物,研磨后过100目筛.准确称量10g样品,加入PBDEs的回收率指示物(¹³C-BDE-209、¹³C-PCB-141),用200mL正己烷/丙酮混合溶剂(体积比为1:1)索氏抽提24h,抽提液中加入活化的铜片5g除硫.抽提

液浓缩至1 mL 左右,然后经复合硅胶柱净化,从下 到上中性硅胶:酸性硅胶=8 cm:16 cm.用 70 mL 正 己烷/二氯甲烷混合溶剂(体积比为 1:1)淋洗,旋转 蒸发,氮吹至干,异辛烷定容.进行仪器分析前加入 PBDEs 组分内标¹³C-PCB208.

2.2 PBDEs 仪器分析和 TOC 检测

使用气相色谱质谱联用仪(Agilent 6890-5973) 分析样品中的 PBDEs,色谱柱为 J&W 122-1232.升 温程序为:110 ℃下保留 1 min,然后以 8 ℃·min⁻¹的 速率升至 180 ℃并保留 1 min,再以 2 ℃·min⁻¹的速 率升至 240 ℃保留 5 min,以 2 ℃·min⁻¹的速率升至 280 ℃保留 8 min,以 10 ℃·min⁻¹的速率升至 300 ℃,保留 5 min;载气为高纯氮;离子源温度 150 ℃, 1 μL无分流进样.

有机碳测定方法采用常见的酸洗去除碳酸盐 再上元素分析仪的方法.具体步骤如下:称取约1g 样品,用10%的盐酸10 mL 浸泡3次,每次约8h,弃 去酸液,水洗至中性,放入烘箱中60℃下烘干至恒 重.取20~50 mg 样品用元素分析仪 CHNS Vario EI Ⅲ 测定碳的百分含量,用测得碳的百分含量计算出 沉积物有机碳(TOC)的含量.

2.3 质量控制与质量保证

用方法空白、加标空白、基质加标、添加回收率 指示物进行质量控制.9种PBDEs(BDE-28、47、66、 85、99、100、138、153、154和183)的空白加标回收率 为90.4%~105.4%,基质加标回收率为91.3%~ 109%.回收率指示物¹³C12-PCB141和¹³C12-BDE 209的回收率分别为101%±9%、94%±9%、95%± 11%和89%±15%.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 沉积柱中 PBDEs 含量水平与垂直分布特征

沉积柱中 BDE-28、47、66、99、100、153、154、 138、183 和 209 的检出率达到 100%, 用 Σ_9 BDEs 表 示除 BDE-209 外,上述 9 种 PBDEs 的同系物之和.5 个钻孔沉积柱中 BDE209 含量范围为 14.4~588 ng·g⁻¹(以干重计,下同),占 PBDEs(Σ_9 BDEs 和 BDE209)含量的 70%~95%.与已报道的珠江三角洲 和珠江口沉积物中 BDE209 含量处于一个水平,以 BDE209 为主要组分的单体构成模式一致(Chen *et al.*, 2006, Mai *et al.*, 2005, Xiang *et al.*, 2007, Zhang *et al.*, 2009).反映了我国十溴联苯醚为主的 多溴联苯醚生产和使用状况(Chen *et al.*, 2013, 马 召辉等, 2013).

5个钻孔沉积柱中 BDE209 含量从底部到表层 均呈上升趋势(图2),与太湖类似,与近年来 PBDEs 阻燃剂的持续增长的生产与使用相吻合(马召辉 等,2013).珠江广州段和东江东莞段沉积柱在32~ 16 cm 深度,沉积物中 BDE209 的含量呈指数递增 (图2).以4 cm·a⁻¹的沉积速率估算(林瑞芬等, 1998),此沉积阶段大约在2000年前后,正是东莞和 广州地区经济迅速发展的阶段,电子、塑料等使用 溴代阻燃剂的产业迅猛发展,导致该地区较高的 BDE209 污染.珠江广州段和东江东莞段沉积柱 16cm 以上的沉积物中 BDE209 有明显的下降趋势 (图 2),与东江沉积柱趋势一致(Zhang et al., 2009).一方面由于一些新型的阻燃剂(如六溴环十 二烷、十溴二苯乙烷和四溴双酚-A)的出现,使得溴 代阻燃剂在生产使用上有了较多的选择性,也对 BDE209的使用产生很大影响;另一方面随着溴代 阻燃剂对环境影响研究的深入,相关的产品限值越 来越严格,企业正在逐步放弃使用此类阻燃剂.西江 河口、顺德和北江沉积柱中的 BDE209 呈现稳定上 升趋势.但与顺德容桂电器工业区河涌沉积柱 BDE209向上递降的趋势相反(邱孟德等,2012).表 明在顺德水道沉积柱中 BDE209不仅来自于本地工 业区的排放,同样受到上游径流和来自高污染区大 气迁移的影响.与顺德相比西江河口和北江流域城 镇化水平较低,工业特别是电子工业不发达,其 BDE209的来源受本地排放的影响更低,主要来自 径流输运和大气沉降(Chen et al., 2013, Mai et al., 2005).



图 2 钻孔中的 BDE209 和 Σ_9 BDEs 的垂直变化趋势

Fig.2 Temporal trends of BDE209 and Σ_9 BDEs concentrations in sediment cores

5 个钻孔沉积柱 Σ_9 BDEs 含量范围为 1.54~ 94.8 ng·g⁻¹,平均值为 15.4 ng·g⁻¹.其中位于珠江广 州段和东江东莞段的沉积柱 Σ_9 BDE 值含量范围为 6.4~94.8 ng·g⁻¹,平均值 29.7 ng·g⁻¹.显著高于西 江、北江沉积柱平均值 4.7 ng·g⁻¹(含量范围 1.54~ 15.3 ng·g⁻¹),顺德沉积柱介于两者之间,平均值为 8.4 ng·g⁻¹(含量范围 2.6~27.4 ng·g⁻¹).整体水平高 于珠江河口钻孔 0.01~5.8 ng·g⁻¹(Chen *et al.*, 2007)、北美五大湖钻孔 0.5~6.33 ng·g⁻¹(Song *et al.*, 2004, Song *et al.*, 2005a, 2005b)、日本东京 湾钻孔 0.051~3.6 ng·g⁻¹(Minh *et al.*, 2007)和密歇 根内陆湖钻孔 0.39~3.9 ng·g⁻¹(Bradley *et al.*,

2011).

珠江广州段沉积柱上层(0~24cm)沉积物中 Σ_9 BDEs 含量自下至上呈下降的趋势,而下层(24~ 64cm)沉积物中 Σ_9 BDEs 含量的变化趋势则相反, 总体呈一个 V 字型(图 2).28~32 cm 深度处沉积物 中 Σ_9 BDEs 的含量为表层的 2 倍.这说明,由于 penta-BDEs 和 octa-BDEs 主要单体对生物体的潜在 毒性,自 2006 年这两类工业品均已禁用停产,使得 其在水体环境中的含量显著下降. Σ_9 BDEs 包含了 penta-BDEs 和 octa-BDEs 工业品的主要单体,在珠 江广州段沉积柱中已呈现下降的趋势.

西江、北江和顺德钻孔沉积柱中 Σ 。BDEs 自下

层至表层基本呈缓慢上升的趋势,与 BDE209 的变 化趋势一致,表明多溴联苯醚仍在沉积物中积聚.可 能是由于 BDE 209 等高溴代 BDEs 在环境中发生缓 慢降解产生的 Σ_9 BDEs,进而随地表径流迁移转化 而来(Bezares-Cruz *et al.*, 2004, He *et al.*, 2006). 另一方面作为添加剂的 Σ_9 BDEs 从电子、塑料等产 品中逐渐释放入环境,进而蓄积于沉积物中.如, Peng 等估算珠江三角洲污水处理厂排放入环境的 PBDEs 有 2280 kg·a⁻¹(Peng *et al.*, 2009).东江东莞 段沉积柱中 Σ_9 BDEs 的含量在 24 cm 深度以上呈急 剧上升的趋势,可能是由于采样区域存在低溴代联 苯醚的输入源.

3.2 PBDEs 单体组成特征

图 3 显示了 5 个钻孔沉积柱中 Σ_9 BDEs 的组成 模式,与已报道的表层沉积物 PBDEs 组成相近 (Chen *et al.*, 2006, Chen *et al.*, 2013; Mai *et al.*, 2005; Xiang *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2009).各钻



图 3 珠江三角洲钻孔中 \sum_{α} BDEs 的同系物组成

Fig.3 Congener profiles of \sum_{9} BDEs in the sediments cores in the Pearl River Delta

孔沉积物 Σ_9 BDEs中 BDE99含量均为最高,含量范 围为20.8%~24.8%,其次是BDE47,含量范围在 11.8%~19.0%之间,BDE66在5个钻孔中含量比较 相近在11.8%~13.4%之间,最低的是BDE154,均低 于5%.对于西江河口钻孔而言,同表层沉积物一样, 低溴取代组分(BDE28、47和66)占总PBDEs的42%. 东江沉积柱的同族体组成特征BDE(28+47+66)占 32%,而BDE(153+138)和183分别为23%和38%.

与其它沉积柱相比,珠江广州段和东江东莞段 沉积柱 BDE183 有更高的含量(超出 1 个数量级)及 更高的相对含量(p<0.01),和密歇根内陆湖沉积物 的研究结果非常类似(Bradley *et al.*, 2011).两个河 段大量表层沉积物的研究结果也呈现出类似的结 论(Chen *et al.*, 2013).一方面可能源于本地较高的 使用和排放历史;另一方面可能是沉积过程中高含 量的高溴代 BDEs 的降解(Bradley *et al.*, 2011, Chen *et al.*, 2013).

北江中 BDE28 和 BDE66 等低溴代同族体的相 对含量较高,与西江钻孔中 PBDEs 组成的分布模式 较为相似,西江和北江主要流经工业发展相对落后 的地区,接收来自珠江三角洲及其他地区通过大气 长距离迁移而来的污染.此外高溴代 PBDEs 在长距 离的迁移过程中会产生脱溴作用形成低溴代 PBDEs (Wania and Dugani, 2003).5 个钻孔从上而 下 BDE28 和 BDE47 的相对含量呈现相近的趋势, 从上而下逐渐增加,而 BDE183 相对含量逐渐减少 (图 4).低溴代的 BDE28 和 BDE47 呈正相关(*p*< 0.05),而与高溴代的 BDE183 呈负相关(*p*<0.05). 表明在钻孔中可能存在降解行为(Bradley *et al.*, 2011, Chen *et al.*, 2013).



型 BDE28 ____ BDE47 ____ BDE66 _____ BDE100 _____ BDE99 _____ BDE153 BDE154 _____ BDE138 BDE183 a. 东江 _____ b. 北江

图 4 珠江三角洲东江东莞段和北江钻孔中 PBDEs 的同系物组成

Fig.4 Congener profiles of PBDEs in the sediments cores in the Pearl River Delta

4 结论(Conclusions)

研究表明,珠江三角洲 5 个沉积柱中,BDE209 含量最高,占到总 PBDEs 的 70%以上.沉积柱自下 而上,BDE209 呈现增长趋势.但东江东莞段和珠江 广州段沉积物中 BDE209 的含量近年来有下降趋 势.BDE99、BDE47 和 BDE66 是样品中低溴代 PBDEs 主要的单体.东江东莞段和珠江广州段的钻 孔 BDE209 和Σ,BDEs 含量较其它沉积柱高,主要 接受东莞、广州等工业发达地区河流输出的 PBDEs,而西江和北江钻孔中 PBDEs 含量相对较 低,主要接受经过大气长距离迁移后经河流输出的 PBDEs.5 个沉积柱中低溴代 BDE 呈随深度增加而 相对含量增加的现象,并与高溴代 BDE183 呈反比, 暗示 PBDEs 在沉积埋藏过程中可能存在脱溴的降 解过程.

责任作者简介:罗孝俊(1972—),男,博士,副研究员,主要 从事毒害性有机污染物的生物地球化学研究, E-mail: luoxiaoj@gig.ac.cn.

参考文献(References):

- Bezares-Cruz J, Jafvert C T, Hua I. 2004. Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ether: products and quantum yield [J]. Environmental Science & Technology, 38(15): 4149-4156
- Bradley P W, Wan Y, Jones P D, et al. 2011. PBDEs and methoxylated analogues in sediment cores from two Michigan, USA, inland lakes [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 30(6): 1236-1242
- Chen S J, Gao X J, Mai B X, et al. 2006. Polybrominated diphenyl ethers in surface sediments of the Yangtze River Delta: Levels, distribution and potential hydrodynamic influence [J]. Environmental Pollution, 144(3): 951-957
- Chen S J, Luo X J, Lin Z, et al. 2007. Time trends of polybrominated diphenyl ethers in sediment cores from the Pearl River Estuary, South China [J]. Environmental Science & Technology, 41(16): 5595-5600
- Chen S J, Feng A H, He M J, et al. 2013. Current levels and composition profiles of PBDEs and alternative flame retardants in surface sediments from the Pearl River Delta, southern China: Comparison with historical data [J]. Science of The Total Environment, 444: 205-211
- Cristale J, Lacorte S. 2013. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust [J]. Journal of Chromatography A, 1305: 267-275
- He J Z, Robrock K R, Alvarez-Cohen L. 2006. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) [J]. Environmental Science & Technology, 40(14): 4429-4434

Hu X B, Xu Z C, Peng X C, et al. 2013. Pollution characteristics and

potential health risk of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in soil/sediment from Baiyin City, North West, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 35(5): 593-604

- Latimer J S, Quinn J G. 1996. Historical trends and current inputs of hydrophobic organic compounds in an urban estuary: The sedimentary record [J]. Environmental Science & Technology, 30 (2): 623-633
- 林瑞芬, 闵育顺, 卫克勤. 1998. 珠江口沉积柱样 210Pb 法年龄测定 结果及其环境地球化学意义[J]. 地球化学, 27(5): 401-441
- 马召辉,金军,元学奎,等. 2013. 太湖沉积物中多溴联苯醚和类二 英多氯联苯的水平垂直分布[J].环境科学,34(3):1136-1141
- Mai B X, Chen S J, Luo X, et al. 2005. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea [J]. Environmental Science & Technology, 39 (10): 3521-3527
- Minh N H, Isobe T, Ueno D, et al. 2007. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan [J]. Environmental Pollution, 148(2): 409-417
- Peng X, Tang C, Yu Y, et al. 2009. Concentrations, transport, fate, and releases of polybrominated diphenyl ethers in sewage treatment plants in the Pearl River Delta, South China [J]. Environment International, 35(2): 303-309
- 邱孟德,邓代永,余乐洹,等.2012. 典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布[J].环境科学,33(2):580-586
- Richman L A, Kolic T, Macpherson K, et al. 2013. Polybrominated diphenyl ethers in sediment and caged mussels (Elliptio complanata) deployed in the Niagara River [J]. Chemosphere, 92 (7): 778-786
- Song W L, Ford J C, Li A, et al. 2004. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 1. Lake Superior [J]. Environmental Science & Technology, 38(12): 3286-3293
- Song W L, Li A, Ford J C, et al. 2005a. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 2. Lakes Michigan and Huron [J]. Environmental Science & Technology, 39(10): 3474-3479
- Song W L, Ford J C, Li A, et al. 2005b. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 3. Lakes Ontario and Erie [J]. Environmental Science & Technology, 39(15): 5600-5605
- Wania F, Dugani C B. 2003. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 22 (6): 1252-1261
- He W, Qin N, Kong X Z, et al. 2013. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the surface sediments and suspended particulate matter (SPM) from Lake Chaohu, a large shallow Chinese lake [J]. Science of The Total Environment, 463-464: 1163-1173
- Xiang C H, Luo X J, Chen S J, et al. 2007. Polybrominated diphenyl ethers in biota and sediments of the Pearl River Estuary, South China [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 26 (4): 616-623
- Zhang X L, Luo X J, Chen S J, et al. 2009. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromodiphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China [J]. Environmental Pollution, 157(6): 1917-1923