

利用 PUF 被动采样技术监测珠江三角洲地区大气中多氯联苯分布

王俊^{1,2,5}, 张干^{1*}, 李向东³, 李军¹, 徐维海¹, 郭玲利¹, 余莉莉¹, 钟流举⁴, 向运荣⁴, 彭永焯⁴

(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. 暨南大学水生生物研究中心, 广州 510632; 3. 香港理工大学土木工程系, 香港; 4. 广东省环境保护监测中心站, 广州 510045; 5. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:研究了珠江三角洲地区大气中多氯联苯的含量与分布. 利用大气被动采样装置, 共设立了包括香港在内的珠江三角洲 21 个大气被动采样点, 样品采样时间为 2005-08-15 ~ 2005-10-14. 结果表明, 珠三角内地的佛山($2\,000\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)是 PCBs 的高污染地区, 内地采样点 PCBs 含量范围 $260\sim 2\,000\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值 $670\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$. 香港 PCBs 含量范围 $170\sim 470\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值 $300\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$. 香港每个采样点的 PCBs 含量都接近平均值, 含量比较低. 珠三角大气中 PCBs 含量与世界其它地区相比属中度污染区域. 结果也表明, PUF 大气被动采样器可很好地运用于区域大气 PCBs 污染分布与特征的对比研究.

关键词:多氯联苯; PUF 大气被动采样; 珠江三角洲; 分布

中图分类号: X511; X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0478-04

Monitoring of Polychlorinated Biphenyls in the Atmosphere of the Pearl River Delta Using PUF-Passive Air Sampler

WANG Jun^{1,2,5}, ZHANG Gan¹, LI Xiang-dong³, LI Jun¹, XU Wei-hai¹, GUO Ling-li¹, YU Li-li¹, ZHONG Liu-ju⁴, XIANG Yun-rong⁴, PENG Yong-zhuo⁴

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Institute of Hydrobiology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. Department of Civil and Structural Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China; 4. Environmental Protection Monitoring Centre of Guangdong Province, Guangzhou 510045, China; 5. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The article research concentration and distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls from the Pearl River Delta (PRD) using PUF passive sampling technique. Sampling was conducted at the same time at twenty-one passive sampling sites for consecutive 56 day from August 2005 to October 2005. The results showed middle contaminated levels of PCBs were found in PRD in comparison with other places in the world. Higher contaminated site located FoShan ($2\,000\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) in PRD. Concentration range of PCBs are $260\sim 2\,000\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ and average valuable $670\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ in PRD, $170\sim 470\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $300\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ in HK. It is obvious that distribution of PCBs in PRD is higher and lower in HK. The results demonstrated that PUF-PAS technique can be used in the monitoring of PAHs in the atmosphere at a regional or global scale.

Key words: polychlorinated biphenyls; PUF passive sampling; Pearl River Delta; distribution

多氯联苯 (PCBs) 是《斯德哥尔摩国际公约》中 12 种持久性有机污染物之一. 由于多氯联苯难于分解, 在环境中循环造成广泛的危害. 目前在海水、河水、水底质、土壤、大气、水生生物、野生动植物以及人乳和脂肪中都发现有多氯联苯的污染^[1]. 多氯联苯毒性不但能引起人体痤疮、肝损伤乃至致癌等危害^[2], 而且还是干扰人和动物机体内分泌系统的“环境激素”, 使人和动物机体的生殖系统发生严重的差错和病变^[3], 所以, 研究这些化合物在环境监控以及环境污染防治方面具有重要意义, 也可为相关法律法规的制定提供科学依据.

近年来, 大气被动采样技术作为区域范围内开展大气环境科学研究的主要手段, 得到了广泛的应

用, 目前使用的被动采样器主要有土壤、植物 (松针、苔藓、草本植物等)^[4,5]、半渗透膜装置 (SPMD)^[6,7]、聚氨酯泡沫材料 (PUF)^[8] 和离子交换树脂 (XAD)^[9]. PUF 大气被动采样装置在大气污染物研究方面具有明显的优势, 它结构简单、操作方便、造价低廉、无需动力和特别维护, 能同时采集气态和颗粒态有机污染物、可在短期内 (数周) 完成采样, 是研究区域大范围内大气中 PCBs 的理想装置.

珠江三角洲位于我国南部, 濒临南海, 是中国经

收稿日期: 2006-04-27; 修订日期: 2006-06-20

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (40590391, 40473041)

作者简介: 王俊 (1973 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境有机地球化学.

* 通讯联系人, E-mail: zhanggan@gig.ac.cn

济最发达的地区之一,拥有大量的工业企业.特别是东莞及佛山地区,现在已经成为全球重要的工业制造中心,珠江三角洲地区经济的快速发展所引起的大气环境效应,不但对于该地区本身的可持续发展有重要影响,也对全国各大城市的经济发展模式具有很好的借鉴和参考价值.但到目前为止,国内关于大气中 PCBs 的研究还比较少,本文选择珠江三角洲为研究对象,利用 PUF 被动采样技术于 2005-08-15 ~ 2005-10-14 进行空气样品采集,对空气中 PCBs 的含量、分布进行被动采样分析,以期对珠江三角洲大气中 PCBs 的污染状况有一个整体认识.

1 材料与方法

1.1 采样点

在广东省环境保护局(监测站)珠三角大气监测网络的基础上,对包括香港在内的 21 个站点,进行大气中多氯联苯的被动采样观测,历时 8 周(56 d),每个监测站点放置 1 个 PUF 被动式采样器.为最大程度地避免点源污染的影响,采样站大多选址于邻近地区的相对制高点上,采样点周围均无直接的人类活动干扰(图 1).

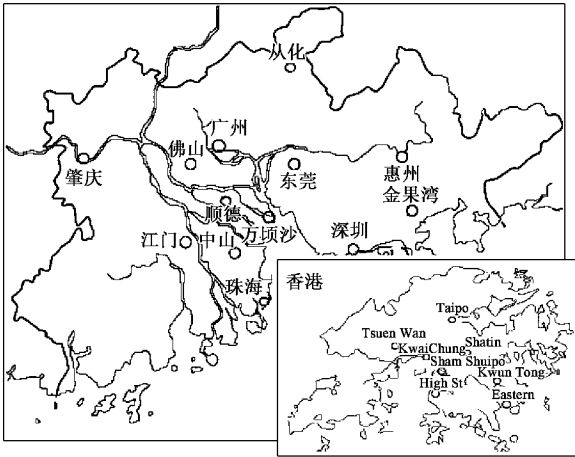


图 1 珠江三角洲大气 PUF 被动式采样点

Fig.1 PUF passive sampling sites in the Pearl River Delta

1.2 样品采集与分析

PUF 被动式采样器采用国际标准设计(图 2), PUF 事先经过净化处理,就地安装和收集,采样后, PUF 均密封存放于棕色样品罐中, - 18℃ 保存至分析.将采集大气后的 PUF 用滤纸包裹,加入回收率指示物 2,4,5,6 - 四氯间二甲苯(TCmX)和十氯联苯(PCB209),经 150 mL 的二氯甲烷索氏抽提 48 h,抽提前在底瓶中加入 2 g 铜片脱硫.抽提液在旋转蒸

发器上(≤35℃)浓缩至 5 ~ 10 mL.分 3 次加入 10 ~ 15 mL 的正己烷,浓缩至约 1 mL,转移至 5 mL 细胞瓶中,然后通过硅胶-氧化铝层析柱分离净化(内径为 7 mm 玻璃柱,依次加入 10 g 的 3% 去活化硅胶、10 g 的 3% 去活化氧化铝和 1 g 无水硫酸钠).用正己烷/二氯甲烷(1:1, 体积比, 35 mL)冲淋多氯联苯组分.将冲淋组分旋转蒸发至 0.5 mL,转移至 2 mL 样品瓶,高纯氮气吹至 0.2 mL,加入内标物五氯硝基苯(PCNB),待分析.详细操作步骤以及实验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)措施见文献[10].

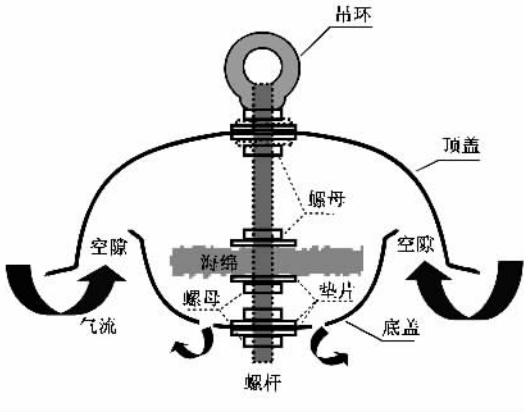


图 2 PUF 被动采样器结构

Fig.2 Framework of passive sampling equipment

1.3 PCBs 的定性和定量

色谱条件:HP-5 色谱柱(50 m × 0.32 mm × 0.17 μm),进样口温度 280℃,检测器温度 300℃.升温程序:90℃ 开始,6℃·min⁻¹升温至 180℃,1℃·min⁻¹升温至 240℃,再以 6℃·min⁻¹升温至 290℃(保留 10 min).无分流方式进样 1 μL.载气为高纯氮气.进样口:柱压 110.24 kPa,流速为 2.50 mL·min⁻¹,线速度为 35.1 cm·s⁻¹.在 GC-ECD 上,用 Aroclor 混合标样对 PCBs 进行 6 点校正曲线法结合内标法定量,在 GC-MSD 上以选择性离子扫描方式(SIM)进行各 PCBs 单体化合物的定性. Aroclor 混合标样在 GC-ECD 上共检测到 81 个峰,128 种 PCBs 化合物,其中有 45 个单组分峰,36 个含有 2 ~ 3 个共逸出化合物的色谱峰.分析过程中,回收率指示物(TCmX 与 PCB209)的回收率在 50% ~ 105% 之间,所得数据均经回收率校正.

2 结果与讨论

本研究检测的 PCBs 系列化合物为:二氯代 PCBs(PCB8)、三氯代 PCBs(PCB28、PCB37)、四氯代 PCBs(PCB52、PCB49、PCB44、PCB74、PCB70、PCB66、

PCB60、PCB77)、五氯代 PCBs (PCB101、PCB99、PCB87、PCB82、PCB118、PCB114、PCB105、PCB126)、六氯代 PCBs (PCB153、PCB138、PCB158、PCB166、PCB128、PCB156、PCB169)、七氯代 PCBs (PCB179、PCB187、PCB183、PCB180、PCB170、PCB189)。另外,上述 PCBs 定量的数据为 pg/PUF , 根据国际通用标准^[8], 被动采样器采样速率 $3 \sim 4 \text{ m}^3/\text{d}$, 本研究采用 $3.5 \text{ m}^3/\text{d}$, 连续采样 56 d, 每个 PUF 大约采集 200 m^3 的大气样品, 将目标物浓度换算为 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2.1 珠三角大气中 PCBs 含量

图 3 反映出不同采样点中 $\sum$ PCBs 的含量。从图 3 可以看出各采样点 $\sum$ PCBs 含量水平存在差异, 珠三角内地的佛山($2\,000 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)是 PCBs 的高污染地区, 内地采样点 PCBs 含量范围 $260 \sim 2\,000 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值 $670 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。香港 PCBs 含量范围 $170 \sim 470 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值 $300 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。香港每个采样点的 PCBs 含量都接近平均值, 含量比较低。PCBs 氯数分布的分析结果表明(表 1), 珠三角所有采样点样

品中 PCBs 贡献: 四氯代 PCBs(30%) > 六氯代 PCBs(27%) > 三氯代 PCBs(18%) > 五氯代 PCBs(16%) > 二氯代 PCBs(5%) > 七氯代 PCBs(4%), 其中, 三氯代、四氯代、五氯代和六氯代 PCBs 占总量的 91% 。

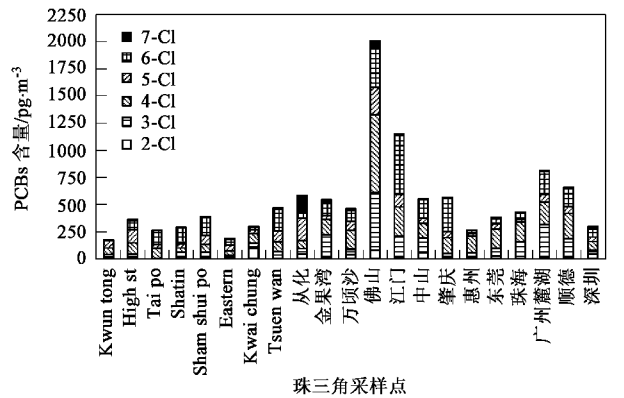


图 3 珠江三角洲地区不同采样点大气中 $\sum$ PCBs 含量
Fig.3 Compositional distribution of PCBs in the air of the Pearl River Delta

表 1 珠三角采样点大气中氯代 PCBs 比例/%
Table 1 Percent of PCBs in the air of the Pearl River Delta/%

指标	2-Cl	3-Cl	4-Cl	5-Cl	6-Cl	7-Cl
百分比范围	0.25 ~ 32	0 ~ 39	13 ~ 59	6.5 ~ 38	2.3 ~ 55	0.05 ~ 25
平均值	5	18	30	16	27	4

2.2 大气中 PCBs 单体的分布模式及来源分析

由图 4 可以看出, 所有采样点中被检测的 32 种 PCBs 单体在样品中的含量各不相同, 所有采样点中主要单体是 PCB8、PCB28、PCB37、PCB52、PCB114、PCB105 和 PCB169。

Duinker 等对德国大气样品中 PCBs 的分析表明, 五氯和六氯代联苯 PCBs 是大气颗粒物中的主要成份, 而三氯和四氯的 PCBs 在气态样品中占主要比例^[11]。这与本研究结果类似, 在本实验中, 三氯代、四氯代、五氯代和六氯代 PCBs 在总含量中占绝对优势。据调查, 废旧电容器油是珠三角 PCBs 污染的源。国内用于电容器的介质油主要是低氯取代的 PCBs 和高氯代 PCBs 的混合物, 相对于国外常用的高氯代 Aroclor 1254 和 Aroclor 1260 而言, 我国低氯取代的 PCBs 在电容器的介质油中所占比例较大。另外, 相对来说珠三角地区的 PCBs 污染时间较短, 土壤中低氯取代的 PCBs 所占比例较国外长期污染后的土壤而言要高, 因而该污染区大气中 PCBs 同类物的分布和国外相比存在着显著的差别, 这与其基本物理

性质也是相符的。

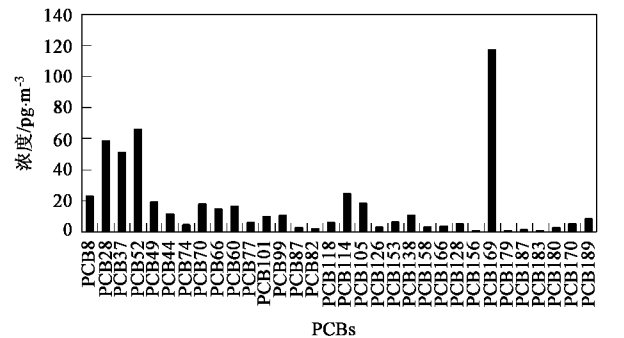


图 4 珠三角地区大气中 PCBs 同系物的分布模式
Fig.4 Distribution of PCBs in the air of the Pearl River Delta

另外, 在采样期间整个珠三角地区盛行东北季风。在季风作用下, 下风向的江门、珠海及顺德等采样点的 PCBs 也可能经过一定距离大气迁移从点源污染严重的佛山地区迁移而来, 因为较低氯组分具有较高的蒸气压和溶解度易于通过大气输送, 另一方面在长距离的迁移过程中, 高氯代 PCBs 也可能产

生脱氯作用形成低氯代 PCBs. 另外, 高氯代(六氯代)PCBs 在珠三角大气中也存在较高比重, 而高氯代 PCBs 由于具有低的挥发性和较高的 $\lg K_{ow}$ 值, 易吸附在细小颗粒物上, 随大气在环境中迁移, 从这一方面也可以推断处于下风向的珠三角采样点大气中高氯代 PCBs 主要随颗粒物从点源污染严重的佛山地区迁移而带来.

2.3 珠三角大气中 PCBs 含量与国外对比

国外大气中 PCBs 含量列于表 2^[12], 对照珠江三角洲地区的测定结果可见, 其大气中 PCBs 的含量高于美国典型的大湖地区 PCBs 污染状况, 但是低于日本 PCBs 生产厂区附近的含量, 数值与德国 Kiel 城接近. 珠三角大气中 PCBs 污染对比世界其它地区属中度污染, 这一情况应引起有关方面的注意.

表 2 国外大气中 PCBs 含量

Table 2 Concentration of PCBs reported by foreign investigations		
国家	地区	PCBs 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
加拿大	西北部	2 ~ 70
	Ruhr 工业区	3 300
德国	Kiel 城	75 ~ 827 (气相) 7.6 ~ 10.9 (颗粒物)
	非污染区	3
日本	PCBs 生产厂	13 000 ~ 540 000 (气相)
		4 000 ~ 650 000 (颗粒物)
美国	东北海岸	5 000
	大湖区	132 ~ 1120
挪威	南部地区	101 ~ 155

3 结论

通过 PUF 大气被动采样技术对珠江三角洲 21 个采样点大气中的多氯联苯进行了 2 个月的观测. 结果表明, PUF 被动采样器除了采集气相中 PCBs 外, 还可一定程度地捕集大气颗粒物中 PCBs. 珠江三角洲大气 PCBs 的含量与组成存在较大差异, 珠三角内地采样点 PCB 的含量远远高于香港采样点的含量, 珠三角大气中三氯代、四氯代、五氯代和六氯代 PCBs 占总含量的 91%, PCBs 污染状况对比世界

其它地区属中度污染. 初步研究也表明, PUF 大气被动采样器可很好地运用于区域大气 PCBs 污染分布与特征对比研究.

参考文献:

[1] 孟紫强. 环境毒理学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.253.

[2] 何遂源. 环境毒物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.92.

[3] 刘兆荣, 陈忠明, 赵广英, 等. 环境化学教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.158.

[4] 刘向, 张干, 刘国卿, 等. 南岭北坡苔藓(*Hypnum plumaeformae*) 中多环芳烃(PAHs)研究[J]. 中国环境科学, 2005, 1(25): 101 ~ 105.

[5] Xu D D, Zhong W K, Deng Z, *et al.* Regional distribution of organochlorine pesticides in pine needles and its indication for socioeconomic development[J]. Chemosphere, 2004, 54: 743 ~ 752.

[6] 刘国卿, 张干, 李军, 等. 利用 SPMD 技术监测珠江三角洲大气中多环芳烃[J]. 中国环境科学, 2004, 24(3): 340 ~ 344.

[7] Lohmann R B, Corrigan M, Howsam K C, *et al.* Further developments in the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers for persistent organic pollutants: Field application in a spatial survey of PCDD/Fs and PAHs[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, 35: 2576 ~ 2582.

[8] Harner T M, Shoeib M, Diamond G, *et al.* Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides [J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(17): 4474 ~ 4483.

[9] Wania F L, Shen Y D, Lei C, *et al.* Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere[J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 1352 ~ 1359.

[10] 林峥, 麦碧娴, 张干, 等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. 环境化学, 1999, 18(2): 115 ~ 121.

[11] Duinker J C, Boucheral F. On the distribution of atmospheric Polychlorinated biphenyls Congeners between Vapor Phase[J]. Environ. Sci. Technol., 1989, 23: 57 ~ 62.

[12] Simcik M F, Basn I, Sweet C W, *et al.* Temperature Dependence and Temporal Trends of Polychlorinated biphenyls Congeners in Great Lakes Atmosphere[J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 1991 ~ 1995.