

上海室内环境中多溴二苯醚的沉降通量与组成

韩文亮¹, 冯加良^{1*}, 彭小霞², 吴明红¹, 傅家谟^{1,3}

(1. 上海大学环境污染与健康研究所, 上海 200444; 2. 江西省湖口县环境保护局, 湖口 332500; 3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要:对上海市主城区 8 个家庭和 8 个办公室的室内降尘于 2008 年 7~8 月间用洁净玻璃板进行了定量采集, 使用气相色谱-质谱联用仪在负化学电离(NCI)和选择离子扫描(SIM)条件下对室内降尘中 BDE-17, -28, -71, -47, -66, -77, -100, -99, -85, -118, -154, -153, -138, -183, -190 和 BDE-209 共 16 种 PBDEs 同系物进行了分析, 目的是了解上海市室内环境中多溴二苯醚的沉降通量、组成及其影响因素。结果表明, 上海家庭和办公室中颗粒态 PBDEs 的沉降通量分别为 (10.9 ± 8.2) 和 $(14.2 \pm 11.9) \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 同系物组成以十溴二苯醚(BDE-209)为主, 占总量的 88.2%~99.2%。办公室环境中颗粒物沉降量较低 [$(3.1 \pm 2.0) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$], 但颗粒物中 PBDEs 含量 [$(3361.6 \pm 1987.4) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$]明显高于家庭环境 [$(1169.1 \pm 647.1) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$]。上海室内降尘中 PBDEs 的含量与世界其他城市相比处于中等水平。PBDEs 室内沉降通量与降尘通量、电器数量及使用时间相关, 而与室内装修程度、家具数量的关系不明显。

关键词:多溴二苯醚; 降尘; 室内; 家庭; 办公室; 上海

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)03-0579-07

Indoor Deposition Flux and Congener Profiles of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Shanghai, China

HAN Wen-liang¹, FENG Jia-liang¹, PENG Xiao-xia², WU Ming-hong¹, FU Jia-mo^{1,3}

(1. Institute of Environmental Pollution and Health, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Environmental Protection Bureau of Hukou County, Jiangxi Province, Hukou 332500, China; 3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Indoor dry deposition of eight homes and offices in the urban area of Shanghai, China were sampled with clean glass plate during July to August of 2008 to study the indoor deposition flux and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). 16 PBDEs congeners which including BDE-17, -28, -71, -47, -66, -77, -100, -99, -85, -118, -154, -153, -138, -183, -190 and BDE-209 were measured by GC-MS with negative chemical ionization (NCI) in selected ion monitoring (SIM) mode. The particulate deposition flux of PBDEs in homes and offices were (10.9 ± 8.2) and $(14.2 \pm 11.9) \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ respectively. Deca-BDE (BDE-209) was the major compound, accounting for 88.2%~99.2% of the quantified PBDEs. The particulate deposition flux in the offices [$(3.1 \pm 2.0) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$] was relatively lower than that of homes, but the concentration of PBDEs in the particles [$(3361.6 \pm 1987.4) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$] was significantly higher than that of homes [$(1169.1 \pm 647.1) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$]. The concentration of PBDEs in the indoor dry deposition of Shanghai ranked in the middle level comparing with other cities around the world. The indoor deposition flux of PBDEs was mainly correlated with the flux of particle deposition and the usage of electrical and electronic products, but not the interior decoration and the amount of furniture.

Key words: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); dry deposition; indoor; home; office; Shanghai

多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一类添加型的溴代阻燃剂 (brominated flame retardants, BFRs), 它被广泛地添加于塑料制品、聚氨酯泡沫材料、纺织品、电路板等材料中。由于没有化学键束缚, PBDEs 在生产和使用中易于从产品中释放进入环境, 在大气^[1,2]、水体^[3]、沉积物^[4]和土壤^[5]等环境介质以及生物样品^[6-8]中广泛存在, 且含量仍在不断增加^[9-11]。PBDEs 具有持久性、生物累积和放大作用, 对人体的甲状腺、肝、肾和神经等具有潜在的毒害作用, 是一类新兴的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs)^[12]。

普通人 1 d 中约 90% 的时间是在室内度过的^[13], 室内环境中可释放 PBDEs 等污染物的电器、家具较多, 加之空气流通缓慢, 污染物易于累积、难于降解^[14], 所以室内环境中 PBDEs 的研究是 POPs 研究的一个重要部分。研究发现, 欧洲和北美人的饮食摄入 PBDEs 的量是相近的, 但北美人体内 PBDEs 的

收稿日期: 2009-05-04; 修订日期: 2009-07-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40775084); 上海市教委优秀青年教师专项

作者简介: 韩文亮 (1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境污染与健康, E-mail: wl_han@163.com

* 通讯联系人, E-mail: fengjialiang@shu.edu.cn

含量水平却是欧洲的 10 ~ 100 倍^[15,16],室内环境(尘土、空气)被认为可能是造成这种差别的一个重要原因^[17]。Lorber^[18]对美国人 PBDEs 暴露途径的研究表明,与其它 POPs 不同,人体摄入 PBDEs 的主要途径不是摄入鱼等富含 PBDEs 的食物,而是家庭消费品的使用和负载高含量 PBDEs 的室内尘土。因此室内尘土可能是人体 PBDEs 暴露的重要途径。由于空气沉降是室内尘土的重要来源途径,对室内降尘中 PBDEs 的研究有助于对室内含溴阻燃剂的含量及特征的深入了解,而目前国内相关研究还很少。

室内玻璃窗被发现是研究室内空气中半挥发性有机物、金属和微量元素等污染物的有效介质,因为空气中的一次污染物和二次气溶胶会在玻璃表面冷凝,形成粘附层,可以粘附干湿沉降中附着在颗粒物上的污染物,并可以减少颗粒物的反弹,从而更好地收集沉降的颗粒物及其附着的污染物^[19]。同时,玻璃具有采样方便、相对惰性和没有本底污染等优点^[20]。因此,本研究采用水平放置的玻璃板采集了不同家庭及办公室的室内降尘,对上海室内降尘中多溴二苯醚的含量及沉降通量进行了分析。

通过对我国最大的工业城市——上海主要城区的家庭和办公室降尘中多溴二苯醚的沉降通量和组成特征的研究,可以为评价溴代阻燃剂的健康风险和采取相应改善措施提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 采 样

在上海市城区选取家庭和办公室各 8 个(采样点信息见表 1),每个采样点水平放置 2 块 25 cm × 32 cm 的玻璃板收集降尘,采样时间为 2008 年 7 ~ 8 月,总采样时间为 8 周(56 d)。玻璃板使用前清洗干净烘干后用丙酮润洗,干燥后用铝箔包裹带至采样点,放置在室内无人触及的桌面、柜顶等地方。采样结束后用 3 张干净无尘纸(Kimwipes, Kimberly-Clark, US)滴加溶剂后仔细擦拭玻璃板以收集采集到的降尘,含样无尘纸包好后置于干净的棕色广口玻璃瓶中。无尘纸采样前后均在恒温恒湿箱(20℃, 45%)中放置 24 h 后称重。无尘纸使用前依次用甲醇和丙酮/正己烷(1:1)索氏抽提各 36 h。

沉降通量研究的常用方法由于采样面积相对较小,而且会对日常生活产生一定影响,因此不大适用于室内采样,而玻璃板采样法则可以克服以上的缺点。此外,室内环境中风等外来扰动较少,已采集颗粒物的再悬浮现象虽不可完全避免,但相对较小。所以尽管采样方法与传统降尘沉降通量采样方法有一定差别,本研究计算的沉降通量应该仍具有很好的参考价值。

1.2 样品预处理与分析

1.2.1 标样与试剂

PBDEs 标样购自 Accustandards (New Haven, CT, USA), ¹³C₁₂-CB-141, ¹³C₁₂-CB-208 和 ¹³C₁₂-CB-209 购自 Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA)。所有溶剂为分析纯(上海国药集团化学试剂有限公司),经全玻璃系统重蒸后使用。

表 1 采样点详情

Table 1 Detailed information of the sampling sites

编号	区域	面积 /m ²	装修 年份	电视 /台	使用时间 /h · d ⁻¹	电脑 /台	使用时间 /h · d ⁻¹	空调 类型	使用时间 /h · d ⁻¹	地面 类型	沙发 类型	通风 习惯
H1	闸北	35	2007	1	5	1	\	柜机	偶尔	复合板	皮革	开窗
H2	闸北	12	\	无	\	1	1	无	\	瓷砖	无	开窗 24 h · d ⁻¹
H3	普陀	15	1998	1	1	1	\	柜机	\	木地板	木质	开窗
H4	普陀	30	2007	1	\	无	\	柜机	\	复合板	皮革	开窗
H5	虹口	20	1996	1	\	1	\	壁挂	\	瓷砖	布面	开窗 8 h · d ⁻¹
H6	徐汇	25	2007	1	4	无	\	柜机	2	木地板	布面	开窗 5 h · d ⁻¹
H7	宝山	20	2006	1	12	1	12	柜机	\	木地板	布面	开窗
H8	浦东	16	2007	1	4	2	4	柜机	8	复合板	布面	空调换气
编号	区域	面积 /m ²	装修 年份	电脑 /台	使用时间 /h · d ⁻¹	空调 类型	使用时间 /h · d ⁻¹	打印机 /台	复印机 /台	地面 类型	沙发 类型	通风 习惯
O1	闸北	400	2006	80	9	中央空调	9	\	\	地毯	沙发椅	空调换气
O2	闸北	35	\	12	24	柜机	15	无	无	瓷砖	沙发椅	开窗几分钟
O3	徐汇	60	1998	4	8	柜机	8	1	无	地毯	沙发椅	开窗缝隙
O4	徐汇	35	2003	9	9	中央空调	8	1	无	木地板	沙发椅	开窗 0.5 h · d ⁻¹
O5	静安	25	2007	8	8	中央空调	8	无	1	地毯	沙发椅	空调换气
O6	卢湾	600	\	160	8	中央空调	12.5	4	10	地毯	沙发椅	空调换气
O7	宝山	15	2006	1	偶尔	壁挂	偶尔	1	无	瓷砖	沙发椅	开窗缝隙
O8	浦东	40	2007	9	8	无	\	2	无	地毯	沙发椅	开窗

1.2.2 样品预处理

样品预处理方法是在 Chen 等^[21]的基础上修改而来. 简要描述如下:样品中加入回收率指示物¹³C₁₂-CB-141,¹³C₁₂-CB-209 后用丙酮/正己烷(1:1)索氏抽提,抽提液经旋蒸浓缩后将溶剂置换为正己烷,然后过硅胶/氧化铝柱净化,多层硅胶/氧化铝柱的填料自下至上依此为:中性 Al₂O₃、中性硅胶、碱性硅胶、中性硅胶、酸性硅胶和无水 Na₂SO₄,用 70 mL 二氯甲烷/正己烷(1:1)淋洗、收集包含 PBDEs 的馏分,淋洗液旋蒸浓缩后转入 1.5 mL 棕色玻璃瓶中,氮吹置换溶剂为正己烷,定容至 50 μL 后进行色谱-质谱分析.

1.2.3 仪器分析

样品进样前加入适量¹³C₁₂-CB-208 内标,使用安捷伦气相色谱-质谱联用仪(Agilent 6890N GC connected to an Agilent 5975 MS)采用负化学电离(negative chemical ionization, NCI)选择离子扫描(SIM)法测定 PBDEs 的组成. 3~7 溴二苯醚的测定选用 30 m DB-5ms 柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, J&W Scientific),升温程序为:110℃ 保持 1 min, 20℃/min 升温至 180℃,再以 2℃/min 升温至 280℃,最后 10℃/min 升温至 305℃并保持 15 min,柱流速 1.0 mL/min. BDE-209 的测定采用膜厚较薄的 DB-5ms 短色谱柱(9 m × 0.25 mm × 0.1 μm),以减少其在色谱柱中的降解,升温程序为 110℃ 以 10℃/min 升温至 300℃,保持 6 min,柱流速 1.5 mL/min. 无分流脉冲进样,进样量 2 μL,进样口、色谱-质谱接口和离子源温度分别为 290、285 和 250℃. 3~7 溴二苯醚的检测离子为 79、81, BDE-209 的检测离子为 79、81、486.7 和 488.7. 内标(¹³C₁₂-CB-208)的检测离子为:473.8、475.8 和 477.8. 回收率指示物¹³C₁₂-CB-141 的检测离子为:369.9、371.9 和 373.9,回收率指示物¹³C₁₂-CB-209 的检测离子为:507.7、509.7 和 511.7. 本研究的目标化合物为 BDE-17, -28, -71, -47, -66, -77, -100, -99, -85, -118, -154, -153, -138, -183, -190 和 BDE-209,共 16 种同系物. 采用内标法五点校正曲线进行定量. 仪器检测限的测定使用约 5 倍信噪比的标样连续测定 7~8 次,取其标准偏差的 3.36 倍作为仪器检测限. 3~7 溴二苯醚为 0.04~0.17 pg, BDE-209 为 0.29 pg.

1.2.4 质量控制与保证

空白中只有少量的 BDE-47(6 pg), -99(1 pg) 和 -209(38 pg)检出,小于样品浓度的 5%. PBDEs

同系物空白加标的回收率为 89% ± 8%,平行样相对偏差 3~7 溴二苯醚 <11%, BDE-209 <20%. 方法检测限:3~7 溴二苯醚为 0.12~0.46 pg · (m² · d)⁻¹, BDE-209 为 0.81 pg · (m² · d)⁻¹. 回收率指示物¹³C₁₂-CB-141,¹³C₁₂-CB-209 的回收率分别为 85%~102% 和 82%~105%. 数据未经回收率校正.

2 结果与讨论

2.1 室内 PBDEs 沉降通量及比较

上海家庭和办公室中 ∑ PBDEs 的沉降通量分别为 (10.9 ± 8.2) 和 (14.2 ± 11.9) ng · (m² · d)⁻¹,见表 2. 总体而言,办公室内的 PBDEs 沉降通量高于家庭,这和办公室内电器产品如个人电脑和空调较密集及使用较频繁是一致的. 无论是家庭还是办公室,不同采样点 PBDE 的沉降通量差别较大,最大与最小值之间差别分别达 14.5 和 10.5 倍,这说明了室内 PBDEs 含量分布的不均匀性,因为它可能和降尘通量、电器数量及使用时间、装修等因素有关.

表 2 中还同时列出了室内的降尘通量,家庭的降尘通量 [H1~H8, 平均 (8.8 ± 4.2) mg · (m² · d)⁻¹]比多数办公室 [O1~O7, 平均 (3.1 ± 2.0) mg · (m² · d)⁻¹]大,这主要是由于家庭室内环境因为经常开窗易受室外空气的影响,而办公室开窗较少,所处区域又多为市中心地区,地面扬尘较少等所致. 其中 O8 办公室是个例外,它的降尘量较高,这是由于该办公室未安装空调,常开窗通风,因而其环境与普通家庭相似,而且在采样期间距其约 50 m 处正在施工,地面扬尘较多,与此相应, O8 办公室降尘中 PBDEs 的含量也与家庭室内环境比较接近. 降尘中 PBDEs 的平均含量办公室环境 [(3361.6 ± 1987.4) ng · g⁻¹]显著高于家庭环境 [(1169.1 ± 647.1) ng · g⁻¹]约是家庭环境的 3 倍.

家庭和办公室(O8 除外)环境中 PBDEs 沉降通量与降尘通量都存在一定的相关性(R² 为 0.575, 0.615, 图 1),说明室内降尘通量是决定 PBDEs 沉降通量的一个重要原因. 对家庭环境而言,夏季开窗时间相对较长,室内降尘通量易受室外大气中颗粒物的影响,所以室内降尘通量与 PBDEs 沉降通量的相关性一定程度上说明了室外大气中颗粒态 PBDEs 对室内环境可能有较大的贡献,而对多数办公室环境而言(相对较封闭),降尘通量的大小指示着室内颗粒排放量的大小.

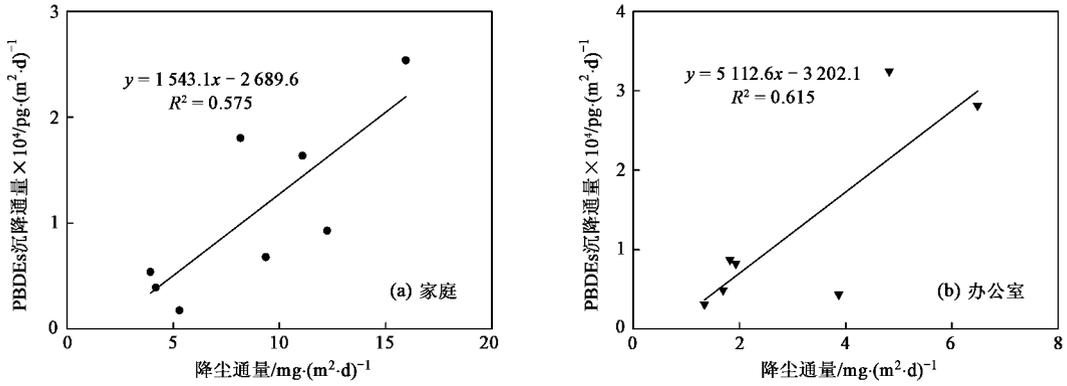


图 1 上海市家庭和办公室环境中 PBDEs 沉降通量与降尘通量的相关性

Fig. 1 Correlations between deposition flux of PBDEs and particulates in homes and offices of Shanghai, China

表 2 上海市家庭和办公室中颗粒态 PBDEs 的沉降通量/ $\text{pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$

Table 2 Indoor dry deposition flux of PBDEs in homes and offices of Shanghai, China/ $\text{pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$

同系物	家庭										办公室									
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	Mean	SD	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	Mean	SD
BDE-17	0.7	0.7	3.7	0.5	0.2	3.6	0.4	2.6	1.5	1.5	0.3	4.3	1.3	2.2	1.1	0.7	0.2	1.7	1.5	1.3
BDE-28	2.8	2.5	11.0	0.7	1.2	21.6	1.6	11.5	6.6	7.5	1.5	18.8	5.7	6.2	3.5	1.8	0.7	5.9	5.5	5.8
BDE-71 ¹⁾	73.2	31.0	49.8	25.1	16.4	12.0	65.5	24.4	37.2	22.9	15.8	32.0	23.6	19.8	18.3	44.9	6.5	65.5	28.3	18.9
BDE-47	26.5	15.3	543.8	4.6	6.7	106.7	14.6	39.7	94.7	184.4	18.6	89.1	55.8	82.6	46.9	28.2	2.7	141.2	58.1	44.9
BDE-66	5.6	3.1	11.2	1.4	2.4	14.1	3.6	12.5	6.7	5.1	6.6	12.8	8.4	15.1	4.3	3.1	0.5	10.8	7.7	5.0
BDE-77	1.7	0.6	1.4	0.7	0.9	2.1	1.2	3.0	1.5	0.8	1.2	2.2	1.4	2.4	0.7	0.7	ND ²⁾	2.3	1.4	0.9
BDE-100	5.5	2.7	103.9	1.5	2.0	5.8	5.2	3.1	16.2	35.5	2.6	16.7	5.0	14.5	13.2	4.9	0.4	77.4	16.8	25.2
BDE-99	40.9	21.2	434.1	16.0	12.5	25.8	37.1	25.9	76.7	144.8	39.0	90.0	47.5	93.1	78.4	62.5	5.2	520.2	117.0	165.5
BDE-118	8.4	2.1	5.7	1.6	3.0	3.2	4.5	7.2	4.5	2.4	15.7	8.5	7.3	11.3	4.4	2.4	0.3	11.2	7.6	5.1
BDE-85	2.2	0.4	14.7	0.3	0.8	0.8	1.2	1.0	2.7	4.9	ND	4.0	2.0	3.7	3.6	2.1	ND	26.9	5.3	8.9
BDE-154	6.6	3.7	24.1	2.5	2.6	1.6	7.2	2.9	6.4	7.4	2.7	12.0	7.6	8.0	19.5	5.7	1.0	35.8	11.5	11.4
BDE-153	11.7	7.6	21.2	4.6	4.3	4.2	9.6	10.4	9.2	5.7	7.6	22.8	20.4	18.7	83.7	22.8	2.4	45.4	27.9	25.8
BDE-138	2.9	1.1	3.6	1.0	1.1	ND	2.2	1.0	1.6	1.2	ND	3.3	2.9	3.2	7.3	1.2	ND	7.0	3.1	2.8
BDE-183	21.8	15.1	28.6	9.0	7.4	4.6	20.5	11.3	14.8	8.3	9.1	38.1	39.2	19.9	407.5	42.8	5.9	43.5	75.8	134.9
BDE-190	5.4	4.7	6.3	2.8	3.4	ND	6.3	ND	3.6	2.6	2.4	7.3	12.8	5.6	17.2	6.0	4.2	8.9	8.0	4.9
BDE-209	25.153.5	6.680.8	18.034.7	9.210.9	5.312.3	1.543.3	16.173.1	3.750.6	10.574.5	8.063.4	4.753.3	32.085.3	27.882.5	4.019.6	8.017.8	7.996.0	3.051.5	22.775.6	13.822.7	11.792.1
\sum PBDEs	25.369.3	6.792.7	18.034.7	9.283.3	5.377.1	1.749.3	16.354.0	3.907.1	10.858.4	8.216.9	4.876.3	32.447.3	28.123.4	4.325.9	8.727.4	8.225.8	3.081.4	23.779.3	14.198.3	11.906.0
$\frac{\text{BDE-209}}{\sum \text{PBDEs}}/\%$	99.1	98.4	93.0	99.2	98.8	88.2	98.9	96.0	96.5	4.0	97.5	98.9	99.1	92.9	91.9	97.2	99.0	95.8	96.5	2.8
降尘通量 $/\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	16.0	9.4	7.6	13.1	3.9	5.4	11.3	4.2	8.9	4.4	1.8	4.8	6.6	3.9	1.9	2.0	1.4	27.4	6.2	8.8
降尘中 PBDEs 的含量/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	1.590.6	725.7	2.376.1	707.0	1.368.2	324.5	1.449.8	930.3	1.169.1	647.1	2.786.5	6.731.8	4.261.1	1.097.9	4.717.5	4.196.8	2.232.9	868.5	3.361.6	1.987.4

1) BDE-71 的色谱峰较宽,可能与其他干扰物质的峰有叠加,因此此处所列的数值可能不仅仅是 BDE-71 的浓度,仅供参考;2) ND 表示未检出

2.2 室内 PBDEs 沉降通量的影响因素

在家庭采样点中, H1 和 H4 的装修时间和程度、室内电器和家具数量以及新旧程度相当,降尘通量也比较接近 [16.0 和 $13.1 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$],但 H1 室内空气中 PBDEs 的含量是 H4 的近 3 倍,两者的区别在于 H4 在采样期间长期无人居住,仅有约 1 周时间有人,而 H1 则一直有人居住,这一定程度上

说明了室内 PBDEs 是添加了 PBDEs 的电器在使用过程中所释放的.为了解装修对颗粒态 PBDEs 沉降通量的影响,笔者选取 H2 和 H4 对比研究. H2 为学生宿舍,仅有简单的桌椅床铺等家具,在采样期间几乎没有电器的使用,但其 PBDEs 沉降通量与 H4 相近,这表明 PBDEs 可能主要来自电器的使用,而与室内装修程度、家具数量的关系不明显.

H1 和 H5 相比, H1 的 PBDEs 沉降通量是 H5 的约 5 倍, 但降尘通量也相差 4 倍(表 2), 表明两者的 PBDEs 沉降通量差别主要是由于室内颗粒物含量的差别。由于 H1 邻近车流密集的主干道, 室外的路面扬尘较多, 这表明家庭室内 PBDEs 的沉降通量受室外环境的影响比较大。

在所有采样的办公室中, O1 ~ O6 可以明显地分成两类, 其中 O2 和 O3 使用柜式空调, 其他 4 间办公室都为中央空调(表 1)。从表 2 可以发现使用柜式空调的办公室 PBDEs 的沉降通量明显高于有中央空调的办公室, 其中 O2 的 PBDEs 沉降通量在所有办公室中最高, 达 $32.1 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 。O2 是学生办公室, 内有 12 台台式电脑, 24 h 开机, 空调的开机时间在所有办公室中也是最高的, 室内并未装修, 这同样表明室内 PBDEs 主要来自电器使用, 而与室内装修程度等的关系不明显。中央空调的换风效率远高于柜式空调, 同时具有更好的除尘效率, 所以室内产生的颗粒物会被排出室外或去除, 所以采用中央空调的办公室的降尘通量也明显小于普通办公室。O7 为单人办公室, 在采样期间很少有人, 室内电器的工作时间也非常短, 因而 PBDEs 沉降通量最低 [$3.1 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]。O8 是小型公司办公室, 室内未装空调, 上班时间一般开启窗户, 所以室外大气颗粒物对室内有很大影响, 而且采样期间距其 50 m 处有施工, 地面扬尘较多, 因而其室内降尘通量远高于其他办公室和家庭。同时 O8 办公室内有多台电脑和打印机, 因而其 PBDEs 沉降通量较高 [$23.8 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$], 但颗粒物中 PBDEs 的含量 ($868.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 是所有办公室中最低的。

2.3 室内外颗粒中 PBDEs 含量的比较

为了比较室内降尘与室外总悬浮颗粒物中 PBDEs 的含量关系, 本研究在 2008 年 7 ~ 8 月间在徐汇区 O4 采样点楼顶每周使用大流量采样器采集 24 h 的总悬浮颗粒样品(TSP), 室外颗粒中 PBDEs 平均含量为 $(802.2 \pm 794.1) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。O4 办公室内降尘中 PBDEs 的含量 ($1117.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 是室外大气颗粒物的 1.4 倍。由于室外样品采集的是总悬浮颗粒, 与室内降尘相比包含更多的细颗粒(细颗粒的沉降速度较慢, 所以降尘中粗颗粒的相对比例较高), 已有研究表明细颗粒中 PBDEs 的含量相对更高^[22], 因此室外对比样 PBDEs 的含量应该高于室外降尘中 PBDEs 的真实含量, 这进一步证明了室内降尘中 PBDEs 的含量高于室外降尘。同时, O4 办公室降尘中的 PBDE 含量在所有采样的办公室中还

属于相对较低的水平, 所以以上数据对比说明, 室内环境尤其是较为封闭的办公室降尘中 PBDEs 的含量较高。因此, 室内排放是室内环境中 PBDEs 的重要源。

2.4 室内降尘中 PBDEs 的同系物组成

BDE-209 是上海家庭和办公室降尘中 PBDEs 的主要同系物, 占检测的 PBDEs 总量的 88.2% ~ 99.2%, 平均 96.5%。BDE-209 是十溴二苯醚工业品的主要成分(97% ~ 98%)^[23], 这和亚洲市场使用的 PBDEs 以十溴二苯醚为主是一致的^[11]。除 BDE-209 外, 在其余 15 种 PBDEs 同系物中, BDE-47, -99 和 -183 具有相对较高的含量(表 2), 由于 BDE-47 和 -99 是五溴二苯醚工业品的主要成分, BDE-183 是八溴二苯醚工业品的主要成分, 这说明除十溴二苯醚外, 五溴和八溴二苯醚也有很少量的使用。在存世的 3 种 PBDEs 工业品: 五溴二苯醚(Penta-BDE)、八溴二苯醚(Octa-BDE)和十溴二苯醚(Deca-BDE)中, 五溴和八溴二苯醚因其潜在的健康风险已于 2004 年 8 月被欧盟禁止生产使用^[9], 而十溴二苯醚由于尚无确凿证据证明其对健康有害^[24], 因此仍在广泛使用。少量五溴、八溴二苯醚的检出可能源自生产时间较早的进口电器。

2.5 上海室内 PBDEs 沉降量与其他地区的比较

由于未检索到其他地区室内 PBDEs 沉降通量的研究报道, 为了对上海室内 PBDE 沉降通量的水平有一个定性的认识, 笔者将其与室外降尘通量的已有研究结果进行了比较(表 3)。上海家庭和办公室降尘中 PBDEs 的沉降通量高于瑞典 Lund 市的室外干沉降, 但低于土耳其的 Izmir 市和韩国的 2 个城市(Daeyeon-dong 和 Wolpo-dong)。

与其他地区室内尘土中 PBDEs 含量的比较(表 4)表明, 上海家庭和办公室降尘中 PBDEs 的含量低于英国、美国以及加拿大渥太华的报道值, 而与加拿大的多伦多和亚洲的新加坡相近, 但高于新西兰和科威特, 说明上海市室内颗粒态 PBDEs 污染处于中等水平。

3 结论

(1) 上海家庭和办公室中 \sum PBDEs 的沉降通量分别为 (10.9 ± 8.2) 和 $(14.2 \pm 11.9) \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 办公室内的 PBDEs 沉降通量高于家庭, 办公室环境中颗粒物沉降量较低, 但颗粒物中 PBDEs 含量明显高于家庭环境。

(2) PBDEs 室内沉降通量主要和电器数量及使

表 3 上海室内颗粒态 PBDEs 的沉降通量与其他地区的对比

Table 3 Comparison of indoor dry deposition flux of PBDEs in Shanghai and other cities around the world

城市	国家	采样时间	室内/外	样品类型	沉降通量		同系物数量	是否含 BDE-209	文献
					$/\text{ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$				
Lund	瑞典	2000 年 8 ~ 9 月	室外	总沉降	2.0 ± 1.0		9	是	[25]
Daeyeon-dong	韩国	2004 年 1 ~ 12 月	室外	干沉降		136.4	20	是	[26]
Wolpo-dong						95.6			
Izmir	土耳其	2004 年 9 月	室外	干沉降	128.8 ± 122.8		7	是	[27]
上海	中国	2008 年 7 ~ 8 月	家庭	降尘	10.9 ± 8.2		16	是	本研究
上海	中国	2008 年 7 ~ 8 月	办公室	降尘	14.2 ± 11.9		16	是	本研究

表 4 上海室内降尘与其他地区室内尘土中 PBDE 含量对比

Table 4 Comparison of PBDEs concentration in indoor dry deposition in Shanghai and other cities around the world

城市	国家	采样时间	室内/外	样品类型	采样方式	含量		同系物数量	是否含 BDE-209	文献
						$/\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$				
伯明翰	英国	2006 年 7 ~ 8 月	家庭	尘土	吸尘器	45 000 (360 ~ 52 000)		8	是	[28]
多伦多	加拿大	2006 年 9 月	家庭	尘土	吸尘器	1 400 (750 ~ 3 500)		8	是	[28]
渥太华	加拿大	2002 年 ~ 2003 年	家庭	尘土	吸尘器	5 500 (170 ~ 17 000)		13	是	[29]
阿马里洛、奥斯丁	美国	2006 年 10 月	家庭	尘土	吸尘器	4 800 (920 ~ 17 000)		8	是	[28]
华盛顿	美国	2004 年 1 ~ 3 月	家庭	尘土	吸尘器	5 900 (780 ~ 30 100)		22	是	[30]
惠灵顿	新西兰	2006 年 1 ~ 3 月	家庭	尘土	吸尘器	160 (13 ~ 680)		6	否	[28]
\	科威特	\	家庭	尘土	吸尘器	149 (1 ~ 393)		9	是	[31]
\	新加坡	\	家庭	尘土	镊子刮取	2 900 (110 ~ 13 000)		8	是	[32]
上海	中国	2008 年 7 ~ 8 月	家庭	降尘	玻璃板	1 169 (297 ~ 2 207)		16	是	本研究
上海	中国	2008 年 7 ~ 8 月	办公室	降尘	玻璃板	3 203 (900 ~ 6 730)		16	是	本研究

用时间相关,而与室内装修程度、家具数量的关系不明显。

(3) BDE-209 占上海家庭和办公室降尘中 PBDEs 总量的 96.5%,表明设备中使用的 PBDEs 工业品以十溴二苯醚为主。

致谢:采样过程中各位志愿者提供了很大的便利,GC-MS 仪器分析中王德庆先生给予了很多指导和帮助,在此表示深深的感谢!

参考文献:

- [1] 陈多宏,李丽萍,毕新慧,等. 典型电子垃圾拆解区大气中多溴联苯醚的污染[J]. 环境科学, 2008, **29**(8): 2105-2110.
- [2] Pozo K, Harner T, Lee S C, *et al.* Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study[J]. Environ Sci Technol, 2009, **43**(3): 796-803.
- [3] Guan Y F, Sojinu O S S, Li S M, *et al.* Fate of polybrominated diphenyl ethers in the environment of the Pearl River Estuary, South China[J]. Environ Pollut, 2009, **157**(7): 2166-2172.
- [4] Zhang X L, Luo X J, Chen S J, *et al.* Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromodiphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China[J]. Environ Pollut, 2009, **157**(6): 1917-1923.
- [5] Luo Y, Luo X J, Lin Z, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in

road and farmland soils from an e-waste recycling region in Southern China: Concentrations, source profiles, and potential dispersion and deposition[J]. Sci Total Environ, 2009, **407**(3): 1105-1113.

- [6] 郭英,唐洪磊,孟祥周,等. 多溴联苯醚在桂花鱼体内的分布[J]. 环境科学, 2007, **28**(12): 2806-2810.
- [7] 向彩红,罗孝俊,余梅,等. 珠江河口水生生物中多溴联苯醚的分布[J]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1732-1737.
- [8] Debruyn A M H, Meloche L M, Lowe C J. Patterns of bioaccumulation of polybrominated diphenyl ether and polychlorinated biphenyl congeners in marine mussels[J]. Environ Sci Technol, 2009, **43**(10): 3700-3704.
- [9] de Wit C A, Alaee M, Muir D C G. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic[J]. Chemosphere, 2006, **64**(2): 209-233.
- [10] Noren K, Meironyte D. Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years[J]. Chemosphere, 2000, **40**(9-11): 1111-1123.
- [11] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. Chemosphere, 2002, **46**(5): 583-624.
- [12] McDonald T A. A perspective on the potential health risks of PBDEs[J]. Chemosphere, 2002, **46**(5): 745-755.
- [13] Currado G M, Harrad S. Comparison of polychlorinated biphenyl concentrations in indoor and outdoor air and the potential significance of inhalation as a human exposure pathway[J].

- Environ Sci Technol, 1998, **32**(20): 3043-3047.
- [14] Garcia-Jares C, Regueiro J, Barro R, *et al.* Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides[J]. J Chromatogr A, 2009, **1216**(3): 567-597.
- [15] Schecter A, Vuk M P, Papke O, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in US mothers' milk[J]. Environ Health Perspect, 2003, **111**(14): 1723-1729.
- [16] Hites R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people : A meta-analysis of concentrations[J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(4): 945-956.
- [17] Schecter A, Papke O, Harris T R, *et al.* Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in an expanded market basket survey of US food and estimated PBDE dietary intake by age and sex[J]. Environ Health Perspect, 2006, **114**(10): 1515-1520.
- [18] Lorber M. Exposure of Americans to polybrominated diphenyl ethers[J]. J Expo Sci Environ Epidemiol, 2008, **18**(1): 2-19.
- [19] Liu Q T, Diamond M L, Gingrich S E, *et al.* Accumulation of metals, trace elements and semi-volatile organic compounds on exterior window surfaces in Baltimore[J]. Environ Pollut, 2003, **122**(1): 51-61.
- [20] Diamond M L, Gingrich S E, Fertuck K, *et al.* Evidence for organic film on an impervious urban surface : Characterization and potential teratogenic effects[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(14): 2900-2908.
- [21] 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]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(4): 1190-1196.
- [22] Deng W J, Zheng J S, Bi X H, *et al.* Distribution of PBDEs in air particles from an electronic waste recycling site compared with Guangzhou and Hong Kong, South China[J]. Environ Int, 2007, **33**(8): 1063-1069.
- [23] Alaei M, Arias P, Sjobin A, *et al.* An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release[J]. Environ Int, 2003, **29**(6): 683-689.
- [24] Stapleton H M, Kelly S M, Pei R, *et al.* Metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by human hepatocytes in vitro[J]. Environ Health Perspect, 2009, **117**(2): 197-202.
- [25] ter Schure A F H, Larsson P. Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skane, Lund)[J]. Atmos Environ, 2002, **36**(25): 4015-4022.
- [26] Moon H B, Kannan K, Lee S J, *et al.* Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea[J]. Chemosphere, 2007, **66**(4): 585-593.
- [27] Cetin B, Odabasi M. Particle-phase dry deposition and air-soil gas-exchange of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey[J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**(14): 4986-4992.
- [28] Harrad S, Ibarra C, Diamond M, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States[J]. Environ Int, 2008, **34**(2): 232-238.
- [29] Wilford B H, Shoeib M, Harner T, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Ottawa, Canada : Implications for sources and exposure[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(18): 7027-7035.
- [30] Stapleton H M, Dodder N G, Offenberg J H, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in house dust and clothes dryer lint[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(4): 925-931.
- [31] Gevaio B, Al-Bahloul M, Al-Ghadban A N, *et al.* House dust as a source of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in Kuwait[J]. Chemosphere, 2006, **64**(4): 603-608.
- [32] Tan J, Cheng S M, Loganath A, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in house dust in Singapore[J]. Chemosphere, 2007, **66**(6): 985-992.