

# 海河流域 14 条河流表层沉积物中多溴联苯醚的分布特征

赵高峰<sup>1</sup>, 周怀东<sup>1\*</sup>, 杜苗<sup>2</sup>, 杨林<sup>3</sup>, 李昆<sup>3</sup>, 吴正勇<sup>3</sup>, 高继军<sup>1</sup>

(1. 中国水利水电科学研究院, 北京 100038; 2. 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021; 3. 中南林业科技大学林学院, 长沙 410004)

**摘要:**海河流域是我国受人类活动扰动强度最大的地区, 为了解多溴联苯醚(PBDEs)在该流域的污染现状与分布特征, 通过采集 14 条主要河流的 48 个表层沉积物样品, 采用高分辨的 GC-MS/MS 技术对干燥后的沉积物中 27 种 PBDEs 进行分析. 结果发现沉积物中 PBDEs 的平均含量范围为 0.06 ~ 2.10 ng·g<sup>-1</sup>; 其中徒骇河沉积物样品中 PBDEs 的检出含量最高为 2.10 ng·g<sup>-1</sup>, 以 BDE184、207、197、191、183 和 156 等高溴代同族体为主, 占 PBDEs 总量的 40% 以上; 而其他河流沉积物主要以 BDE15、28 和 47 等低溴代同族体污染为主, 占 PBDEs 总量的 22% 以上. 实验结果与国内外最近的文献报道值相比较, 显示在采集的河流表层沉积物中 PBDEs 的含量处于低污染水平.

**关键词:**海河流域; 河流; 沉积物; 多溴联苯醚; 分布特征

**中图分类号:**X131.2 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)07-2069-05

## PBDEs in Sediments from 14 Principal Tributaries of Haihe River and Their Potential Risk

ZHAO Gao-feng<sup>1</sup>, ZHOU Huai-dong<sup>1</sup>, DU Miao<sup>2</sup>, YANG Lin<sup>3</sup>, LI Kun<sup>3</sup>, WU Zheng-yong<sup>3</sup>, GAO Ji-jun<sup>1</sup>

(1. China Institute of Water Resources and Hydro-power Research, Beijing 100038, China; 2. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 3. College of Forestry, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

**Abstract:** Violent disturbance are occurring in Haihe River basin due to a large number of human activities. To investigate the PBDEs pollution status and their distribution character, 48 surface sediment samples (at the top 0-5 cm layer) were collected from 14 principal tributaries in Haihe River basin. The contents of 27 PBDEs congeners in sediments were measured using Varian CP3800/300 GC-MS/MS technique. The measured level of PBDEs ranged from 0.06 to 2.10 ng g<sup>-1</sup>, the highest concentrations of PBDEs were detected in the sediment samples from Tuhai River, with geometric mean 2.10 ng·g<sup>-1</sup>. BDE184, 207, 197, 191, 183 and 156 were the most predominant PBDE congeners, with their concentrations accounting for 40% of the total PBDEs concentration observed in the samples. Whereas BDE15, 28 and 47 were the primary PBDE congeners in the sediments from other rivers, with their concentration accounted for over 22% of the total PBDEs concentration. The PBDEs levels monitored in the present study were compared to those reported recently for districts located in other countries. The concentrations of PBDEs in the sediment samples were in the same order of magnitude of those reported on background levels in remote lakes sediment in European and American countries, which shows low-level PBDEs contamination in sediments.

**Key words:** Haihe River basin; tributaries; sediment; PBDEs; distribution character

海河流域是我国政治文化中心地区, 也是全国重要的经济重心. 然而, 随着经济的迅速发展, 城市人口密度加大, 人类活动加剧, 能源消耗量增大, 海河流域环境污染日趋严重. 由于目前国内对该流域水环境中多溴联苯醚(PBDEs)的污染特征还缺乏全面的了解, 因而有必要对该流域开展相关的研究工作.

目前正是我国履行“关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约”的起步阶段, 2005 年挪威建议将五溴联苯醚列为持久性有机污染物(POPs), 紧接着欧盟及其成员国在 2006 年 6 月建议将八溴联苯醚

也列为 POPs<sup>[1]</sup>. 因此, 开展关于 PBDEs 的研究工作, 也是履行斯德哥尔摩公约的直接要求. 本研究以 27 种 PBDEs 为目标化合物来研究海河流域 14 条主要河流水体表层沉积物中 PBDEs 的污染现状与分布特征, 以期对流域性水环境污染的调查和管理工

收稿日期: 2010-08-04; 修订日期: 2010-10-11

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07209, 2008ZX07104, 2008ZX07527); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403403); 国家自然科学基金创新研究群体基金项目(50721006)

作者简介: 赵高峰(1978 ~), 男, 博士, 主要研究方向为环境化学, E-mail: zhgaofeng@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人, E-mail: hdzhou@iwhr.com

作提供重要的基础数据.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器

实验中使用的有机溶剂正己烷和二氯甲烷均为农残级(J. T. Baker, Phillipburg, USA); 优级纯浓硫酸(BDHL, England); 无水硫酸钠(分析纯, 用二氯甲烷淋洗, 然后置于 600℃ 的马弗炉中烘烤 6 h, 干燥器中密闭, 保存备用); 超纯水(经 MilliQ 水纯化系统纯化, 电阻率为 18.1 MΩ·cm); 硅胶(Merck, Darmstadt, Germany); 酸化硅胶(质量分数 44% 硫酸); 去活硅胶(质量分数 3.3% H<sub>2</sub>O).

气相色谱/三重四极杆质谱联用仪 Varian CP3800/300 GC-MS/MS, 配备 15 m DB-5MS (0.25 mm i. d., 0.1 μm film, J&W Scientific, Folsom, California, USA). 加速溶剂萃取仪(ASE300, Dionex 公司), 配备 100 mL 的萃取池.

### 1.2 样品采集与处理

采集 14 条主要河流的 48 个表层沉积物样品(如图 1), 每个样品重约 0.2 kg, 经冷冻干燥、研磨和过筛后备用. 准确称取 10 g 土样和 20 g 硅藻土, 充分混匀, 再转移至萃取池中, 按照以下条件进行 ASE 萃取: 萃取溶剂正己烷/二氯甲烷(体积比为 1:1), 温度 100℃, 压力 217.7 kPa, 静态时间 5 min, 淋洗体积为 60% 池体积, 氮气吹扫时间为 90 s, 静态萃取 3 次. 萃取液经旋转浓缩后, 采用混合硅胶柱纯化, 硅胶柱由下至上依次填充 5 g 无水硫酸钠, 1 g 含水 3.3% 的去活硅胶, 15 g 酸化硅胶(质量分数 44% 硫酸酸化; 填料的用量需要根据具体的样品状况和数量进行调节), 2 g 含水 3.3% 的去活硅胶和 5 g 无水硫酸钠<sup>[2]</sup>. 样品加到预淋洗好的多层纯化柱上用 150 mL 二氯甲烷/正己烷(1/9) 洗脱, 洗脱液在 550 mbar 和 60℃ 的条件下旋转浓缩至 1~2 mL, 再氮吹浓缩、定容至 100 μL 用于下一步的仪器分析.

### 1.3 仪器分析

Varian CP3800/300 GC-MS/MS 的气相色谱采用无分流进样方式, 载气为高纯 He, 恒流 1.5 mL/min, 进样量 1 μL. 离子源和接口的温度分别为 230℃ 和 250℃. PBDEs 采用电子捕获负离子化学电离(ECNI)模式分析, 以<sup>79</sup>Br 和<sup>81</sup>Br 为定量检测离子, PBDE209 的定量离子为  $m/z$  484.6 和  $m/z$  488.6. 升温程序为: 90℃ 保留 1 min, 以 5℃·min<sup>-1</sup> 的速率升至 290℃ 停留 5 min, 电子倍增器的电压设置为 1250 V.

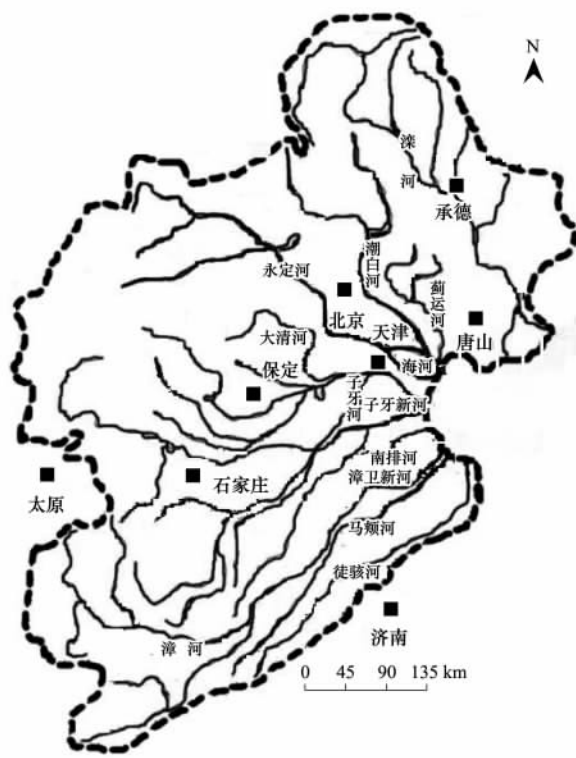


图 1 海河流域 14 条采样河流示意

Fig. 1 Sampling sites from 14 principal tributaries of Haihe river

### 1.4 质量保证与控制

玻璃器皿依次用丙酮、重铬酸钾洗液、洗涤剂、自来水和去离子水漂洗, 再用烘箱烘干. 每 10 个样品添加一个溶剂空白和程序空白, 避免背景污染. 沉积物添加同位素<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PBDEs (10 ng) 实验的回收率为 75.2%~96.5%; 回收率指示物 TMX、PCNB 和 PCB209 的回收率为 70.4%~92.5%、81.6%~107.4% 和 90.8%~112.6%. PBDEs 定量标准曲线的浓度包括 0.1、1.0、5.0、10.0、25.0 和 50.0 ng·mL<sup>-1</sup> 6 个浓度级, 线性相关系数的平方  $R^2 > 0.99$ . 样品的最低检测限(LOD) 以 3 倍信噪比(S/N) 来计算.

### 1.5 统计分析

样品中 PBDEs 的含量低于 LOD 时, 采用 1/2 LOD 来进行统计计算. 统计分析软件为 SPSS (Ver. 11.5), 几何均值用来描述 PBDEs 在样品中的平均含量. 在超过 50% 的样品被检出时, 对样品的检测值进行统计分析.

## 2 结果与分析

如表 1 所示, 在采集的 14 条河流表层沉积物样品中 PBDEs 的几何平均含量范围为 0.06~2.10

ng·g<sup>-1</sup>；其中子牙河沉积物样品中 PBDEs 的检出含量最低(0.06 ng·g<sup>-1</sup>)；徒骇河表层沉积物样品中 PBDEs 的检出含量最高(2.10 ng·g<sup>-1</sup>)，BDE184、207、197、191、183 和 156 等高溴代同族体占支配地位,其质量分数占 PBDEs 总量的 40% 以上；而其

他河流沉积物中主要以 BDE15、28 和 47 等低溴代联苯醚为主,其质量分数占 PBDEs 总量的 22% 以上。BDE209 在南运河与北京排污河表层沉积物样品中均能被检出,其质量分数占 PBDEs 总量的 13% 以上。

表 1 PBDEs 在海河流域 14 条主要河流表层沉积物中的含量统计结果(几何均值)<sup>1)</sup>/ng·g<sup>-1</sup>

| Table 1 Statistical results of PBDEs (GM) in the sediment samples from 14 principal tributaries of the Haihe River, China/ng·g <sup>-1</sup> |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 污染物                                                                                                                                          | 子牙新河 | 南排河  | 漳卫新河 | 马颊河  | 徒骇河  | 南运河  | 独流减河 | 子牙河  | 北京排污河 | 永定新河 | 潮白新河 | 蓟运河  | 滦河泥  | 大清河  |
| BDE3                                                                                                                                         | NA   | ND   | NA   | ND   | ND   | NA   | ND   | ND   | ND    | ND   | ND   | ND   | ND   | 0.01 |
| BDE7                                                                                                                                         | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND    | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE15                                                                                                                                        | 0.22 | 0.27 | 0.18 | 0.23 | ND   | 0.28 | 0.27 | 0.04 | 0.05  | 0.13 | 0.13 | 0.26 | 0.11 | 0.05 |
| BDE17                                                                                                                                        | ND   | ND   | ND   | ND   | NA   | ND   | ND   | ND   | ND    | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE28                                                                                                                                        | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.10 | 0.12 | 0.02 | ND   | NA   | 0.02  | 0.01 | 0.02 | NA   | 0.03 | 0.02 |
| BDE49                                                                                                                                        | 0.04 | NA   | ND   | ND   | NA   | 0.05 | 0.02 | ND   | ND    | ND   | ND   | NA   | ND   | ND   |
| BDE71                                                                                                                                        | 0.05 | ND   | NA   | ND   | 0.02 | 0.02 | 0.03 | ND   | ND    | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE47                                                                                                                                        | 0.13 | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.16 | NA   | ND   | ND   | 0.02  | 0.01 | 0.02 | ND   | 0.01 | 0.03 |
| BDE66                                                                                                                                        | NA   | NA   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND    | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE77                                                                                                                                        | ND   | NA   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND    | 0.01 | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE100                                                                                                                                       | NA   | ND   | NA   | NA   | 0.02 | ND   | ND   | ND   | ND    | ND   | NA   | ND   | ND   | ND   |
| BDE119                                                                                                                                       | NA   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND    | ND   | NA   | ND   | ND   | ND   |
| BDE99                                                                                                                                        | 0.04 | 0.11 | 0.13 | 0.15 | NA   | NA   | NA   | NA   | NA    | ND   | 0.02 | ND   | ND   | ND   |
| BDE85                                                                                                                                        | ND   | NA   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | NA    | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE126                                                                                                                                       | ND   | ND   | ND   | ND   | NA   | ND   | ND   | ND   | ND    | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE154                                                                                                                                       | NA   | NA   | NA   | 0.02 | 0.11 | NA   | ND   | ND   | ND    | ND   | ND   | NA   | ND   | ND   |
| BDE153                                                                                                                                       | 0.02 | NA   | NA   | 0.11 | 0.02 | NA   | ND   | ND   | ND    | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE138                                                                                                                                       | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND    | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE156                                                                                                                                       | NA   | NA   | NA   | 0.02 | 0.12 | NA   | ND   | NA   | 0.02  | 0.10 | 0.13 | ND   | 0.03 | 0.03 |
| BDE184                                                                                                                                       | NA   | 0.02 | NA   | 0.02 | 0.16 | NA   | ND   | NA   | 0.02  | 0.12 | 0.14 | ND   | 0.04 | 0.03 |
| BDE183                                                                                                                                       | 0.11 | 0.02 | 0.02 | 0.11 | 0.13 | 0.05 | NA   | NA   | 0.02  | ND   | ND   | NA   | 0.01 | 0.03 |
| BDE191                                                                                                                                       | 0.05 | 0.02 | NA   | NA   | 0.13 | 0.05 | ND   | NA   | 0.02  | ND   | NA   | NA   | NA   | ND   |
| BDE197                                                                                                                                       | NA   | ND   | ND   | ND   | 0.13 | NA   | ND   | ND   | ND    | ND   | NA   | ND   | ND   | ND   |
| BDE196                                                                                                                                       | NA   | ND   | ND   | ND   | 0.03 | NA   | ND   | ND   | ND    | ND   | 0.02 | ND   | ND   | ND   |
| BDE207                                                                                                                                       | NA   | ND   | ND   | ND   | 0.15 | NA   | ND   | ND   | ND    | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE206                                                                                                                                       | NA   | ND   | ND   | ND   | 0.03 | ND   | ND   | ND   | ND    | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| BDE209                                                                                                                                       | NA   | ND   | ND   | 0.07 | 0.06 | 0.13 | ND   | ND   | 0.06  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| ∑ PBDEs                                                                                                                                      | 1.46 | 1.06 | 0.96 | 1.43 | 2.10 | 1.00 | 0.48 | 0.06 | 0.20  | 0.51 | 0.77 | 0.40 | 0.46 | 0.37 |

1) PBDEs = polybrominated diphenyl ethers; 未检出的 PBDEs 在统计分析时用 1/2 LOD 代替; 在超过 50% 的样品检出时才进行统计分析; NA: 未统计; ND: 未检出

3 讨论

PBDEs 的阻燃效率高,而且产品价格相对便宜,因此被大量生产用作阻燃剂,尤其在电子电器制造(电视机、计算机线路板和外壳)、建筑材料、泡沫、室内装潢家具、汽车内层、装饰织物纤维等。商业用 PBDEs 混合物包括以下 3 种: PentaBDE 由约 40% TetraBDEs、50% PentaBDEs 和 6% HexaBDEs 组成; OctaBDE 大约包括 10% HexaBDEs、44% HeptaBDEs、31% ~ 35% OctaBDEs、20% Tetra-NonaBDEs; DecaBDE 包括 97% ~ 98% DecaBDE 和 <3% NonaBDEs<sup>[3]</sup>。海河流域是我国重要的工业基

地和高新技术产业基地,工业门类众多,不可避免地会使用到一些含有 PBDEs 的产品。而 PBDEs 是添加型溴代阻燃剂,由于没有化学键束缚,易于在其生产、使用和废物堆放阶段从产品中释放进入到环境中。Sellström 等<sup>[4]</sup> 检测出瑞典纺织品生产厂附近河流底泥中 PBDEs 浓度明显比上游污泥中的含量要高。Hale 等<sup>[5]</sup> 报道在北美添加五溴联苯醚的聚亚胺酯泡沫是一个重要的污染源。电子垃圾的再生利用过程中也是重要的局部污染源。Zhao 等<sup>[6]</sup> 报道在我国典型电子垃圾拆解点电线绝缘层和电子元件填充物中分别发现了高浓度的 PBBs 和 PBDEs。其它可能的污染源主要包括城市、医院、垃圾焚烧、垃圾填

埋以及意外的火灾. 如 Lioy 等<sup>[7]</sup>报道美国世贸大楼火灾以后的灰烬与飘尘中均能检测出高浓度的 PBDEs. Wolff 等<sup>[8]</sup>也报道世贸大楼周边的孕妇血液中含有较高浓度的 PBDEs. 此外, 含 PBDEs 的电器 (如电脑和电视机) 在使用过程中因温度上升也可能将 PBDEs 释出, Tamade 等<sup>[9]</sup>报道电视机内粉尘中 PBDEs 含量达到了  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  的水平. Leonards 等<sup>[10]</sup>在 8 个国家的议会大楼和有上网服务的办公室中取样测定 PBDEs 含量, 每 g 粉尘中都被测得含有 pg 或 ng 水平的 PBDEs. PBDEs 在本研究中均能在所采集的河流表层沉积物中被检出, 结果说明通过产品释放、大气沉降、地表径流携带等途径, PBDEs 已经从污染源中释放出来并进入河流水环境中.

由于海河流域地域辽阔, 流域面积达 31.8 万  $\text{km}^2$ , 占全国总面积的 3.3%. 因此受区域不同产业经济的影响, 流域各主要支流的 PBDEs 污染来源、污染现状也有差异. 徒骇河表层沉积物样品中 PBDEs 的检出含量最高 ( $2.10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), PBDE184、207、197、191、183 和 156 等高溴代同族体占支配地位, 占 PBDEs 总量的 40% 以上; 而七溴代、八溴代和九溴代是 OctaBDE 商业混合物的主要组成部分<sup>[3]</sup>, 这说明徒骇河表层沉积物样品中 PBDEs 可能主要源于 OctaBDE 商业混合物的污染. 除徒骇河以外的其他河流主要以 BDE15、28 和 47 等低溴代同族体为主, 占 PBDEs 总量的 22% 以上, 二溴代的 BDE15 在采集的河道表层沉积物中显示为主要污染物, 其来源主要是高溴代化合物的降解. Borghesi 等<sup>[11]</sup>也发现相似的现象, 在鱼肉中 BDE15 的检出

量占到 PBDE 总量的 43%. BDE47 在五溴联苯醚的商业混合物中占总量的 28%, 这一事实支持收集的表层沉积物中 BDE47 检出浓度相对较高的现象. BDE28 也是沉积物中主要的检出化合物, 但 BDE28 在上述 3 种商业混合物中仅在五溴联苯醚商业混合物中占有 0% ~ 1% 的含量<sup>[3]</sup>, Li 等<sup>[12]</sup>报道 BDE28 是 BDE47 在表面活性剂中最主要的降解产物, 这说明 BDE28 能够从更高溴代的联苯醚降解而来, Jiao 等<sup>[13]</sup>也发现 BDE28 等低溴代联苯醚是山区湖和滨海湖表层沉积物的主要污染物, 认为这些迁移性相对较强的低溴联苯醚主要源于大气沉降. 因此商业混合物中本身含有一定的数量, 加上高溴代同族体的降解以及大气沉降是导致沉积物中 BDE28 含量相对较高的 3 种可能的原因.

BDE209 是十溴联苯醚商业混合物的指示性化合物, BDE209 在紫外辐射和强太阳光照射下容易降解, 水环境中的生物活动也能促进 BDE209 的降解, 一般其半衰期只有几天<sup>[14]</sup>. 在所采集的南运河与北京排污河表层沉积物样品中检出 BDE209 的浓度占 PBDEs 总量的 13% 以上, 说明有新的 BDE209 输入到这 2 条河流的沉积物中. 据世界卫生组织统计, PBDEs 年消耗量达 40 000 t, 其中十溴联苯 (BDE209) 占总量的 70% 以上, 而且许多含有 PBDEs 的塑料和聚亚胺酯泡膜曾经被广泛使用在电子产品中, 现在已经被淘汰成为电子垃圾<sup>[1]</sup>. 这些被广泛应用于聚苯乙烯、ABS、聚烯烃、聚酯、聚酰胺等热塑性塑料的 BDE209 在被淘汰的电子垃圾中能够被不断地释放出来; 再加上 BDE209 仍在被使

| 表 2 表层沉积物中 PBDEs 的国际比对/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$                                                           |             |                  |                    |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------------|--------------------|------|
| Table 2 Levels of PBDEs among sediments in various localities in other countries/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ |             |                  |                    |      |
| 国家 (或地区)                                                                                                          | 采样时间 (年)    | 研究区域             | PBDEs 含量           | 文献   |
| 中国                                                                                                                | 2009        | 海河诸河             | 0.06 ~ 2.10        | 本研究  |
| 加拿大 <sup>1)</sup>                                                                                                 | 1999        | Lake DV09        | 0.17               | [16] |
| 加拿大 <sup>2)</sup>                                                                                                 | 2004        | Lake Ontario     | 2.8                | [17] |
| 德国 <sup>3)</sup>                                                                                                  | —           | Elbe             | <0.17              | [18] |
| 荷兰 <sup>4)</sup>                                                                                                  | —           | Westem Scheldt   | 0.42               | [18] |
| 挪威 <sup>5)</sup>                                                                                                  | 2001        | Lake Ellasjøen   | 0.73               | [19] |
| 挪威 <sup>6)</sup>                                                                                                  | 2006        | Ny-Ålesund Lakes | 0.25 (0.056 ~ 0.6) | [13] |
| 美国 <sup>7)</sup>                                                                                                  | 2001 ~ 2002 | Lake Superior    | 0.49 ~ 3.14        | [20] |
| 美国 <sup>7)</sup>                                                                                                  | 2002        | Lake Michigan    | 1.67 ~ 3.97        |      |
| 美国 <sup>7)</sup>                                                                                                  | 2002        | Lake Huron       | 1.02 ~ 1.87        | [21] |
| 美国 <sup>8)</sup>                                                                                                  | 2003        | Lake Erie        | 1.1                |      |
| 美国 <sup>9)</sup>                                                                                                  | 2004        | Lake Michigan    | 2.6                | [22] |

1) PBDE: not available; 2) PBDE28, 47, 49, 99, 100, 116, 153, 154, 181, 183, 196, 197, 198, 201, 203, 204, 206, 207, 208, and 209; 3) Decabromobiphenyl; tetrabromodiphenyl ether; 4) Hexabromobiphenyl; tetrabromodiphenyl ether; 5) PBDE 28, 47, 71, 77, 99, 100, 138, 153, 154, and 183; 6) PBDE3, 7, 15, 17, 28, 47, 49, 66, 71, 85, 100, 119, 138, and 154; 7) PBDE28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154, and 183; 8) PBDE17, 28, 47, 49, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190, 206, 207, and 208; 9) PBDE28, 47, 99, 100, 153, 154, and 183

用和生产<sup>[15]</sup>. 这些因素都能在一定程度上解释 BDE209 能在南运河与北京排污河表层沉积物样品中被检出的现象.

由于目前国际上还没有关于 PBDEs 的沉积物标准限值,为了更好地理解当地沉积物的 PBDEs 污染现状,将研究结果与国内外最近的报道值作比较,结果显示沉积物中 PBDEs 的污染水平( $\sum$  PBDEs  $0.06 \sim 2.10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )大致与国际上报道较清洁的淡水沉积物中的含量( $\sum$  PBDEs  $0.06 \sim 3.97 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )处于同一水平(如表 2).

#### 4 结论

PBDEs 在研究的海河流域 14 条主要河流表层沉积物中的 PBDEs 污染来源、污染现状差异较大,其中徒骇河表层沉积物样品中 PBDEs 的检出含量最高( $2.10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ),子牙河表层沉积物样品中 PBDEs 的检出含量最低( $0.06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ );总体而言这些河流沉积物中 PBDEs 的含量处于低污染水平.

参考文献:

- [1] Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Draft Risk Management Evaluation for Commercial Pentabromodiphenyl Ether[S]. 2007.
- [2] US Environmental Protection Agency (US EPA). Method 3630C-Silica Gel Cleanup, SW-846 Manual (Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods), 3rd Ed, 1996[EB/OL]. [http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3\\_series.htm](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3_series.htm).
- [3] World Health Organization (WHO). Environmental health criteria 162. Brominated diphenylethers. International Program on Chemical Safety, WHO, Geneva, Switzerland, 1994[EB/OL]. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>.
- [4] Sellström U, Kierkegaard A, DeWit C, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, **17**: 1065-1072.
- [5] Hale R C, La Guardia M J, Harvey E, *et al.* Potential role of fire retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**: 729-735.
- [6] Zhao G F, Wang Z J, Dong M, *et al.* PBBs, PBDEs, and PCBs levels in hair of residents around e-waste disassembly sites in Zhejiang Province, China, and their potential sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **397**: 46-57.
- [7] Liou P J, Weisel C P, Millette J R, *et al.* Characterization of the dust/smoke aerosol that settled east of the World Trade Center (WTC) in lower Manhattan after the collapse of the WTC 11 September 2001[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, **110**: 703-714.
- [8] Wolff M S, Teitelbaum S L, Liou P J, *et al.* Exposures among pregnant women near the World Trade Center Site on 11 September 2001[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, **113**: 739-748.
- [9] Tamade Y, Shibukawa S, Osaki H, *et al.* A study of brominated compounds release from appliance-recycling facility [J]. *Organohalogen Compound*, 2002, **56**: 189-192.
- [10] Leonards P, Santillo D, Brigden K, *et al.* The second international workshop on brominated flame retardants, Stockholm May 14-16: Human levels and trends[C]. 2001. 233-236.
- [11] Borghesi N, Corsolini S, Leonards P, *et al.* Polybrominated diphenyl ether contamination levels in fish from the Antarctic and the Mediterranean Sea[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**: 693-698.
- [12] Li X, Huang J, Fang L, *et al.* Photodegradation of 2,2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether in nonionic surfactant solutions [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**: 1594-1601.
- [13] Jiao L, Zheng G J, Minh T B, *et al.* Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: Levels, sources and fluxes[J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**: 1342-1351.
- [14] Hagmar L, Hallberg T, Leja M, *et al.* High consumption of fatty fish from the Baltic Sea is associated with changes in human lymphocyte levels[J]. *Toxicology Letters*, 1995, **77**: 335-342.
- [15] 赵高峰,王子健. 电子垃圾拆解地表层土壤中的多卤代芳烃及其潜在污染源[J]. *环境科学*, 2009, **30** (6): 1850-1854.
- [16] Stern G A, Braekevelt E, Helm P A, *et al.* Modern and historical fluxes of halogenated organic contaminants to a lake in the Canadian arctic, as determined from annually laminated sediment cores [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **342**: 223-243.
- [17] Qiu X, Marvin C H, Hites R A. Dechlorane plus and other flame retardants in a sediment core from Lake Ontario [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**: 6014-6019.
- [18] De Boer J, De Boer K, Boon J P. Chapter 4-Polybrominated biphenyls and diphenylethers. The handbook of environmental chemistry Vol. 3 Part K New types of persistent halogenated compounds[M]. Heidelberg: BSpringer-Verlaser, Berlin, 2000.
- [19] Evensen A, Christensen G N, Carroll J, *et al.* Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjoen, Bjornoya, Norwegian Arctic [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **146**: 196-205.
- [20] Song W L, Ford J C, Li A, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 1. Lake Superior[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**: 3286-3293.
- [21] Song W L, Li A, Ford J C, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 2. Lakes Michigan and Huron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**: 3474-3479.
- [22] Zhu L Y, Hites R A. Brominated flame retardants in sediment cores from Lakes Michigan and Erie[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**: 3488-3494.