

文章编号:0253-9950(2008)03-0146-06

中国北方大气中有机卤素污染物的污染水平

于丽娜^{1, 2}, 降巧龙^{2, 3}, 张志^{4, 5}, 徐殿斗^{2, *}, 李一凡⁶, 柴之芳², 高大文¹

1. 东北林业大学 环境工程系, 哈尔滨 150040;

2. 中国科学院 高能物理研究所 核分析技术重点实验室 国际持久性有毒物质联合研究中心, 北京 100049;

3. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 4. 哈尔滨工业大学 国际持久性有毒物质联合研究中心, 哈尔滨 150001;

5. 黑龙江大学 农业资源与环境学院, 哈尔滨 150080; 6. Modelling and Integration Research Section (ARQD),
16 Science and Technology Branch, Environment Canada, Toronto, Ontario M3H 5T4, Canada

摘要:应用仪器中子活化分析(INAA)及气相色谱质谱联用技术(GC/MS)研究了 PUF 大气被动采样器采自全国 31 个点的大气样品中的可萃取有机氯/溴/碘(EOCl/Br/I)和多氯联苯(PCBs)。结果表明,大气中卤素污染物质量浓度最高的点大部分分布在城区,且呈现沿城市到乡村的下降趋势;在交通枢纽地区大气中 EOCl 的质量浓度要高于远离交通枢纽的采样点,机动车尾气的排放是大气中有机氯污染物的重要来源之一;工业也是大气中有机氯污染物的主要来源。84 种 PCBs 异构体分析结果表明,大气中 PCBs 主要以低氯代 PCBs 为主,Cl₂-CB 占总 PCBs 的 41%, Cl₃-CB 含量最高,占总量的 43%,其余异构体含量随取代氯原子的增加而下降,这种异构体的分布特征与我国所生产和使用的 PCBs“指纹谱”非常相近,且 PCBs 异构体的分布特征没有地域差异,这表明大气环境中 PCBs 主要来自工业污染,且城市地区是我国大气中 PCBs 的主要来源。在所有已测定的样品中已知 PCBs 的氯在总 EOCl 中的比例不足 1.0%,大气中绝大部分的有机氯为未知化合物。

关键词:中子活化分析(NAA); 可萃取有机卤素污染物(EOX); 多氯联苯(PCBs); 大气; 被动采样器

中图分类号:O657.4 文献标志码:A

Levels of Organic Halogen Compounds in the Atmosphere in Northern China

YU Li-na^{1, 2}, JIANG Qiao-long^{2, 3}, ZHANG Zhi^{4, 5}, XU Dian-dou^{2, *},
LI Yi-fan⁶, CHAI Zhi-fang², GAO Da-wen¹

1. Department of Environmental Science and Engineering, Northeast Forestry of University, Harbin 150040, China; 2. Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Multidiscipline Initiative Centre, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Department of Environmental Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

4. International Joint Research Centre, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

5. College of Agricultural Resource and Environment, Heilongjiang University, Harbin 150080, China;

6. Modelling and Integration Research Section (ARQD), 16 Science and Technology Branch, Environment Canada, Toronto, Ontario M3H 5T4, Canada

Abstract: Organic halogens have long been recognized to be severe environmental pollutants,

收稿日期:2007-04-19; 修订日期:2008-04-14

基金项目:国家自然科学基金项目(10505023); 国家自然科学基金重大项目(10490180); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KJJCX3.SYW.N3); 中国科学院核分析重点实验室开放基金项目(K117, K127)

作者简介:于丽娜(1981—),女,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生,环境工程专业

* 通讯联系人:徐殿斗,副研究员, E-mail: xudd@ihep.ac.cn

because of their persistence, bioaccumulation and potential hazardous impact on human health. In this study, a large-scale network of 31 passive air sampling sites was used to better understand the atmospheric distributions of organic halogens across China. EOC1, EOBr, EOI, and PCBs in the atmospheric samples were determined by a hybrid NAA method combined with GC-MS. EOC1, EOBr, EOI, and PCBs exhibited a huge urban-rural gradient. The highest values were detected in the areas of high usage and emission, which were linked to the local urbanization with relatively rapid economic development in China. The results clearly indicate that these pollutants mainly come from industrial pollution. Higher EOC1 contents in traffic areas state that exhaust emission from vehicle is another main source of organochlorines in air. The relative proportions of the known organochlorines (84 PCB congeners) to total EOC1 are less than 1.0%, which implies that most of EOC1 measured in air are unknown. PCBs are dominated by di-CB (mean: 41%) and tri-CB (mean: 43%). No systematic distribution differences of PCB congeners in the sampling locations are found, which suggest that atmospheric contamination of PCBs in China are still controlled by primary sources, rather than secondary ones.

Key words: neutron activation analysis (NAA); extractable organ halogenated pollutants (EOX); polychlorinated biphenyls (PCBs); air; passive air samplers

持久性有机卤素污染物包括多氯联苯(PCBs)、二噁英(PCDD/Fs)、有机氯农药(OCPs)、多溴联苯醚(PBDEs)和多溴联苯(PBBs)等,由于其具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,在全球范围的各种环境介质以及动植物组织器官和人体中广泛存在,会干扰人体的内分泌系统并引起“雌性化”现象。它的污染问题已经引起了人们的广泛关注,成为一个全球性环境问题和各国科学家研究的热点^[1]。研究表明,传统的分析方法,如GC/MS、HPLC等仅能测得环境样品中小于卤素污染物总量20%的结果^[2]。GC/MS所测得的大气气态和颗粒物样品中的PCBs和OCPs在总有机氯污染物中的比例低于1.0%^[3],绝大部分的有机氯污染物为未知。因此,仅靠GC/MS等传统分析手段所得到的数据已不能反映大气等环境样品中真实有机氯污染物的污染水平。

被动式大气采样器在监测大气污染物方面具有简单方便、成本低、无需动力、无噪声、体积小、准确可靠、质量轻等优点,尤其适于偏远、条件差而无法装配自动监测站的农村地区、偏远山区等地采样,也满足大区域、密集布点采样的要求。本工作拟采用聚氨酯泡沫(PUF)被动采样技术,分析我国北方部分省区大气样品中可萃取有机卤素污染物和多氯联苯的含量水平,初步总结我国北

方大气中城市-乡村地区污染物的梯度分布状况。

1 实验部分

1.1 样品的采集

本研究所用 PUF 采样器系加拿大环境部 Harner 教授授权制作。PUF 大气被动采样器结构、采样原理以及采样方法详见文献^[4]。具体采样过程简述如下:采样用 PUF 首先在水中清洗 30 min,二次去离子水洗净,晾干,放入索氏提取器中分别用丙酮和石油醚各提取 24 h,抽提过的 PUF 碟片在 60 °C 真空干燥后立即用干净的锡箔纸包裹并放入洁净玻璃瓶中密封,置于 -20 °C 保存。

首期研究的采样点主要选择在中国东北的城市、乡村和偏远地区,同时在新疆、内蒙古地区选择了对比城区和农村地区共 31 个采样点,采样器安置在高于地面 3 m 以上的位置。PUF 样品采集于冬季(2005. 10—2006. 1),每次采样时间为 90 d。事先通过特快专递将抽提干净的 PUF 密封邮寄至各采样点,为了防止污染,由各地志愿者严格根据操作说明在采样地点现场完成 PUF 的装载、卸载和进行采样器的维护工作,采样到期后立即将 PUF 海绵卸下并装入玻璃瓶中密封,立即寄回实验室,在 -20 °C 保存至分析。

1.2 试剂和仪器

丙酮、正己烷,色谱纯,天津化工厂;无水硫酸钠,分析纯,北京化工厂,650 °C 烘烤 6 h 后密封备用;二次去离子水(MilliQ, 18.2 M Ω),标准试剂为氯化钾,纯度 $\geq 99.95\%$,北京化工厂;溴化钾,纯度 $\geq 99.5\%$,北京化学试剂公司;碘酸钾,纯度 $\geq 99.99\%$,华北地区特种化学试剂开发中心。以上标准试剂用二次去离子水分别配成 Cl, Br, I 的质量浓度分别为 0.946, 0.613, 0.464 mg/L 的标准溶液备用。84 种 PCBs 同系物标准物质,其中 PCBs 中含 2 个氯原子的 10 种(按 IUPAC 命名分别为:4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 15),含 3 个氯原子的 11 种(16, 17, 18, 19, 22, 26, 28, 31, 32, 33, 37),4 个氯原子的 19 种(41, 42, 44, 45, 47, 48, 49, 52, 53, 56, 60, 64, 66, 70, 71, 74, 76, 77, 81),5 个氯原子的 19 种(83, 84, 85, 87, 89, 91, 92, 95, 97, 99, 100, 101, 105, 110, 114, 118, 119, 123, 126),6 个氯原子的 12 种(128, 131, 132, 135, 138, 144, 149, 153, 156, 163, 167, 169),7 个氯原子的 6 种(170, 171, 172, 174, 180, 190),8 个氯原子的 5 种(194, 199, 200, 202, 205),9 个氯原子的 2 种(206, 207),美国 Accustandard 公司。取 1 mL 标准溶液,以异辛烷稀释成标准母液,再取适量标准母液配成混合标准母液,取混合标准母液以异辛烷逐步稀释,配制成校正曲线工作液,其浓度范围为 5.0 ~ 80.0 $\mu\text{g/L}$ 。

高纯锗 (HPGe) 探头,美国 Nucleus 公司;PCA-II-8000 多道分析器和计算机组成的微机多道系统记录 ^{38}Cl 核素的 γ 能谱,谱分析采用 CIAE/SPAN 分析程序;HP5890 II/5973 型 GC/MS,分析中采用 DB-5MS 色谱柱(60 m \times 0.32 mm \times 0.32 μm)和选择离子扫描模式。

1.3 样品处理

采样后的 PUF 海绵放入提取瓶中,用 150 mL 石油醚提取 24 h,经旋转蒸发浓缩,滤过盛有无水硫酸钠的漏斗,以除去微量水分,取出一部分用于测定 EOCl/Br/I,剩余部分经硅胶柱净化分组,用于测定 PCBs, PAHs 等组分。

1.4 中子活化分析

取处理后的溶液 1.5 mL 密封于聚乙烯瓶中,在中子注量率为 $7\times 10^{11}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ 的条件下,

照射 15 min,立即用移液器取 1.0 mL 转移到测量瓶中,用高纯锗探头、多道分析器和计算机组成的微机多道系统记录 ^{38}Cl 核素的 γ 能谱,计数时间为 15 min, ^{38}Cl 的定量分析,依据 HPGe 探测器所记录的 γ 能谱中 ^{38}Cl 1 642 keV, ^{80}Br 617 keV 和 ^{128}I 443 keV 能量峰面积进行计算。

1.5 PCBs 的分析

PCBs 色谱条件:进样口温度 250 °C,检测器温度 300 °C,升温程序为:90 °C 保持 1 min,以 15 °C/min 升到 160 °C,然后以 3 °C/min 升到 280 °C,保持 15 min。恒流无分流进样 1 μL ;载气为高纯氦气;进样口柱压 16 Pa,流速设定为 0.8 mL/min。质谱条件:EI 源;电子能量 70 eV;源温度 250 °C;质量扫描范围 $m/z=30\sim 350$;恒流无分流进样 1 μL 。

2 结果和讨论

2.1 分析质量控制与保证

为保证数据准确可靠,每 9 个样品分别做分析流程空白,所得数据均为减去空白校正后的数据。在测 Cl 的同时,进行 ^{24}Na ($t_{1/2}=15\text{ h}$, $E_{\gamma}=2\ 754\text{ keV}$) 的测定^[5],以检查纯化后的样品中无机离子的分离情况。NAA 的检测限分别为:Cl, 50 ng; Br, 7.5 ng; I, 3.5 ng。

PCBs 分析质量控制:连续分析 6 个不同质量浓度的混合标样,用内标法建立工作曲线,每个目标化合物各浓度点的相对响应因子(RRF)的相对标准偏差(s_r)必须小于 25%,使用已建立的工作曲线测定新配制的已知质量浓度的标准溶液,测定值与已知值之差必须在 20% 以内。连续分析 6 个相同质量浓度的标样,取得其标准偏差(s_1),仪器检测限(IDL)=1.94 s_1 。重复分析 6 个基质加标样,加标浓度为 5 倍 IDL,取得其标准偏差(s_2),方法的检测限(MDL)=1.94 s_2 ($\rho(\text{PCBs})$ 为 0.06~1.20 pg/m^3),PCBs 的回收率为 76%~118%。

2.2 有机卤素污染物的分布

按照有机卤素污染物的大气-PUF 吸附系数计算,每天大气的采样量为 3~4 m^3 ^[6],部分地区大气样品中 EOCl 的质量浓度分布图示于图 1。大气样品中 EOCl, EOBr 和 EOI 的质量浓度(按照每天采样 3 m^3)列入表 1。由表 1 可知,对大部

分地区来说,EOX 的质量浓度顺序为 $\rho(\text{EOCl}) \gg \rho(\text{EOBr}) > \rho(\text{EOI})$; 在总的 EOX 中,EOCl 占 95.6%~99.9%,即在大气有机卤素污染物中 EOCl 为主要污染物,这与松叶等植物监测器中及牛奶等食品中 EOX 的分布规律一致^[7-8],也与北京地区大气气溶胶中的 EOX 分布规律一致^[3],同时也与 Cl, Br 和 I 等元素在地壳中的自然丰度一致^[9]。在同一个城区不同采样点的监测结果差异显著,如在嫩江县交通繁忙地区的采样点(U7)大气中 EOCl 的质量浓度(134.36 ng/m³)要高于远离交通道路的采样点(U6)的质量浓度(63.46 ng/m³),由此可见,机动车尾气的排放是大气中有机氯污染物的主要来源之一,这与文献^[7]的结果一致。在重工业和化学工业发达的城市地区,如黑龙江省的哈尔滨(U8)和绥化(U9)等城区,大气中 PCBs 和 EOCl 的质量浓度要远高于工业欠发达的新疆奎屯城区(U1);在工业欠发达的省份,如内蒙古、甘肃和青海等乡村的采样点,大气中 EOCl 的质量浓度亦明显低于东北三省乡村地区大气中的质量浓度,这表明人类活动、尤其是工业活动是大气中半挥发性有机卤素污染物的主要来源。

城市与乡村大气中卤素污染物平均质量浓度的对比示于图 2,大气中 EOCl, EOBr 和 EOI 的平均质量浓度呈现沿城市到乡村逐渐下降的趋

势。徐殿斗等^[7]在研究采自城区和偏远山区松叶中有机卤素污染物时也发现了同样的现象,即城区松叶中有机卤素污染物的质量浓度远高于偏远山区的样品。这表明城市是大气中有机卤素污染物的主要来源。

GC/MS 分析了 84 种 PCBs 的异构体,按照苯环上取代的氯数将 PCBs 的含量进行分类,并计算其百分比贡献,大气与变压器废油中 PCBs 同系物的百分含量示于图 3。由图 3 可知,我国大气中 PCBs 主要以低氯代 PCBs 为主,二氯代 PCB(Cl₂-CB) 占总 PCBs 的 41%;三氯代 PCB(Cl₃-CB) 含量最高,占总量的 43%;其余异构体的含量随取代氯原子的增加而下降。这种异构体的分布特征与我国所生产和使用的 PCBs“指纹谱”非常相近^[10]。以上表明我国大气环境中的 PCBs 主要来自工业,且主要来自退役和在役含 PCBs 设备的泄漏。PCBs 异构体的分布特征没有地域差异,这进一步证实了上述假设。在本研究中七氯代和八氯代 PCBs 没有检出,降巧龙等^[11]在研究浙江温台含 PCBs 变压器/电力电容器废油污染区域大气中 PCBs 时,也发现污染区大气中 PCBs 主要以低氯代 PCBs 为主,在所测样品中也未检出高氯代 PCBs。在所有已测定的样品中已知 PCBs 的氯在总 EOCl 中的比例不足 1.0%,大气中绝大部分的有机氯为未知化合物。

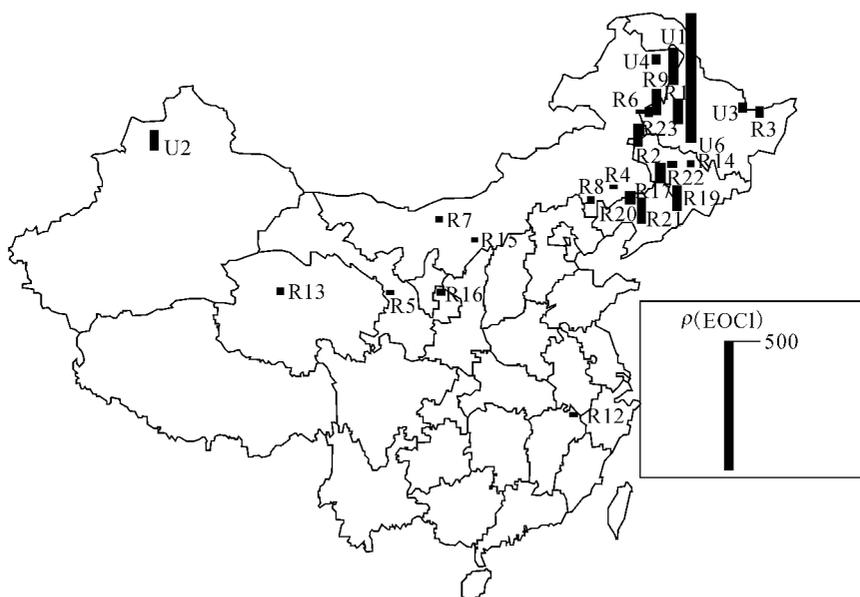


图 1 部分地区大气样品中 EOCl 的质量浓度分布图

Fig. 1 Mass concentration of EOCl distribution in atmosphere of northern China

表 1 大气中有机卤素污染物的质量浓度
Table 1 Mass concentration of EOX in the atmosphere

采样点 (Sampling places)	经度 (Longitude)	纬度 (Latitude)	$\rho(\text{EOCl}) /$ ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\rho(\text{EOBr}) /$ ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\rho(\text{EOI}) /$ ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	$r^* / \%$
U1	84.894	44.430	88.86	0.60	0.22	0.140
U2	107.305	36.575	18.61	0.27	0.14	NA
U3	109.875	39.765	16.18	0.55	0.20	NA
U4	123.970	47.350	98.53	2.80	0.58	0.278
U5	124.140	50.427	11.75	0.12	0.15	NA
U6	125.214	49.173	63.46	0.17	0.19	NA
U7	125.214	49.173	134.36	0.41	0.43	NA
U8	126.620	45.730	491.32	1.54	6.83	0.080
U9	127.122	46.432	1 223.44	0.21	0.13	0.007
R1	125.563	46.658	105.13	0.77	0.39	0.160
R2	115.119	35.848	689.54	2.64	1.32	0.013
R3	126.955	47.654	1 866.98	0.66	0.45	0.003
R4	131.934	47.242	45.13	0.78	0.86	0.221
R5	120.669	42.990	16.25	0.42	0.19	0.490
R6	103.349	36.594	13.07	0.18	0.31	0.481
R7	122.740	47.495	11.94	0.14	0.22	0.654
R8	107.096	40.904	22.52	0.30	0.20	0.292
R9	118.853	42.112	19.18	0.18	0.15	0.227
R10	124.200	50.500	20.40	0.22	0.28	NA
R11	123.727	50.592	13.87	0.14	0.14	NA
R12	117.524	29.274	15.83	0.27	0.15	0.182
R13	94.681	36.592	20.56	0.28	0.11	0.050
R14	126.700	44.248	21.87	0.48	0.29	NA
R15	125.160	44.210	27.41	0.53	0.19	NA
R16	122.492	45.498	87.45	0.34	0.13	NA
R17	125.522	41.594	102.97	0.29	0.22	NA
R18	121.937	42.056	53.43	0.42	0.14	NA
R19	122.743	40.802	100.24	1.74	0.54	NA
R20	124.246	43.270	78.10	0.89	0.47	NA
R21	130.547	47.480	42.49	0.15	0.07	NA
R22	123.384	47.204	39.71	0.17	0.13	NA

注(Notes): R, 乡村地区(Rural); U, 城区(Urban); U6 为嫩江县城非交通枢纽区(The sampling place U6 is far away from the traffic route in the county seat of Nenjiang); U7 为嫩江县城交通枢纽区(The sampling place U7 is located at the traffic route in the county seat of Nenjiang); NA, 未分析(No analysis); r^* 为已知可萃取有机氯和有机氯化物质量之比(The mass ratio of known extraction organic chlorine and all organic chlorine)

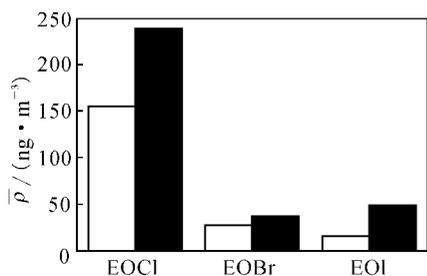


图 2 城市与乡村大气中卤素污染物平均质量浓度的对比

Fig. 2 Comparing the average mass concentration of EOX between in rural atmosphere and in urban atmosphere

□——乡村 (Rural), ■——城区 (Urban)

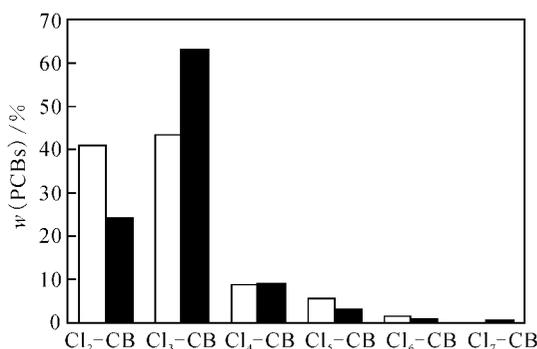


图 3 大气与变压器废油中 PCBs 同系物的质量分数

Fig. 3 Mass fraction of PCBs congeners in atmosphere and transformer oil

□——大气 (Air), ■——变压器废油 (Transformer oil)

3 结论

(1) 城区、靠近工厂和交通枢纽地区的采样点大气中 EOCl 的质量浓度明显高于其他地区, 表明我国大气中有机氯污染物主要来自于工业污染, 同时机动车尾气的排放亦是城区大气中有机氯污染物的重要来源之一;

(2) 我国大气中二氯代 PCB(Cl₂-CB) 和三氯代 PCB(Cl₃-CB) 占到了 PCBs 总量的 84%, 其余异构体含量随取代氯原子的增加而下降, 这种异构体的分布特征与国产 PCBs 产品的“指纹谱”非常相近, 表明我国大气中 PCBs 主要来自退役和在役含 PCBs 设备的拆解排放和泄漏, 由于低氯代 PCBs 更易于挥发, 因此大气中低氯代 PCBs 的

比例要高于 PCBs 产品, PCBs 异构体的分布特征没有地域差异, 进一步证实了上述假设。

致谢: 感谢中国原子能科学研究院张永保和王珂等老师在中子活化分析中的协助。

参考文献:

- [1] 徐殿斗. NAA 和植物监测器研究大气中有机卤素污染物 [D]. 北京: 中国科学院高能物理研究所, 2003.
- [2] XU D, ZHONG W, DENG L, et al. Levels of Extractable Organohalogen (EOX) in Pine Needles in China [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37: 1-6.
- [3] XU D, DAN M, SONG Y, et al. Concentration Characteristic of Extractable Organohalogen in PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing, China [J]. Atmos Environ, 2005, 39: 4 119-4 128.
- [4] Harner T, Shoeib M, Diamond M, et al. Using Passive Air Samples to Assess Urban-Rural Trends for Persistent Organic Pollutants. 1. Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 4 474-4 483.
- [5] Gether J, Lunde G, Steinnes E. Determination of the Total Amount of Organically Bound Chlorine, Bromine and Iodine in Environmental Sample by Instrumental Neutron Activation Analysis [J]. Anal Chim Acta, 1979, 108: 137-147.
- [6] Jaward F, Farrar N, Harner T, et al. Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 34-41.
- [7] XU D, DENG L, CHAI Z, et al. Organohalogenated Compounds in Pine Needles From Beijing City, China [J]. Chemosphere, 2004, 57: 1 343-1 353.
- [8] 张 鸿, 柴之芳, 孙慧斌, 等. 酸奶中有机卤素污染物的分子活化分析 [J]. 核技术, 2004, 27(10): 749-753.
- [9] XU D, ZHONG W, DENG L, et al. Determination of Extractable Organic Halogens in Pine Needles by Neutron Activation Analysis [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2004, 259: 129-134.
- [10] 孟庆昱, 毕新慧, 储少岗, 等. 污染区大气中多氯联苯的表征与分布研究初探 [J]. 环境化学, 2000, 19(6): 501-506.
- [11] 降巧龙, 周海燕, 徐殿斗, 等. 国产变压器油中多氯联苯及其异构体分布特征 [J]. 中国环境科学, 2007, 27(5): 608-612.