

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020022702

张爱芹, 陈易静, 柳晨, 等. 内蒙古农牧区土壤中 NBFRs 和 DP 的水平、分布特征及来源[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3495-3503.
 ZHANG Aiqin, CHEN Yijing, LIU Chen, et al. NBFRs and DP in the soil of industrial, agricultural and pastoral areas in Inner Mongolia: Level, distribution and source[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3495-3503.

内蒙古农牧区土壤中 NBFRs 和 DP 的水平、分布特征及来源*

张爱芹 陈易静 柳晨 娄新宇 刘名卉 金 军**

(中央民族大学 生命与环境科学学院, 北京, 100081)

摘 要 本文检测了我国内蒙古地区工业、农业、牧区的 33 个土壤样品中 6 种新型溴代阻燃剂 (NBFRs) 和 2 种德克隆 (DPs) 浓度水平, 探讨它们在不同功能区的分布特征和主要来源。结果显示, Σ_6 NBFRs 和 Σ_2 DPs 浓度范围分别是 1.06—981.51 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ dw (干重)、ND—352.53 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 与国内外相比均处于较低的污染水平。NBFRs 平均浓度表现出工业 > 农业 > 牧区的趋势, 而不同类型表现出 TBPH > PBBA > HBB > PBT > PBBz > PBEB 的趋势。DPs 平均浓度在工业最高。研究发现, HBB 在迁移过程容易发生降解, PBBA、TBPH、DPs 迁移能力偏弱, 主要影响污染源的周边环境, PBBz 和 PBT 迁移能力较强, 主要来自于低海拔地区的远距离输送, 并已成为内蒙古地区的普遍污染物质。

关键词 新型溴代阻燃剂 (NBFRs), 德克隆 (DPs), 土壤, 内蒙古, 水平, 来源。

NBFRs and DP in the soil of industrial, agricultural and pastoral areas in Inner Mongolia: Level, distribution and source

ZHANG Aiqin CHEN Yijing LIU Chen LOU Xinyu LIU Minghui JIN Jun**

(College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing, 100081, China)

Abstract: The distribution and source of novel brominated flame retardants (NBFRs) and dechlorane plus (DPs) in soils of industrial, agricultural and pastoral areas in Inner Mongolia were investigated. The total concentrations of Σ_6 NBFRs and Σ_2 DPs ranged from 1.06 to 981.51 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ dw (dry weight), and from ND to 352.53 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, respectively, which were lower than those in other regions. The average total concentration of NBFRs in different functional zones decreased in the order industrial area > agricultural area > pastoral area, and the average concentration of different types of NBFRs decreased in the order TBPH > PBBA > HBB > PBT > PBBz > PBEB, respectively. The average total concentration of DPs in the industrial area was the highest among them. It was found that HBB was easy to degrade in the process of migration. PBBz, TBPH, DPs had weak migration ability, which mainly affected the surrounding environment of pollution sources. PBBz and PBT had strong migration ability, which mainly came from the long-distance transportation in low altitude areas, and have become the common pollutants in Inner Mongolia.

Keywords: NBFRs, DP, soil, Inner Mongolia, level, source.

2020 年 2 月 27 日收稿 (Received: February 27, 2020).

* 中央民族大学生态学一流学科建设项目 (Yldxxk201819) 资助。

Supported by First-class Discipline Construction Project for Ecology (Yldxxk201819).

** 通讯联系人, Tel: 18910087635, E-mail: junjin3799@126.com

Corresponding author, Tel: 18910087635, E-mail: junjin3799@126.com

新型溴代阻燃剂(novel brominated flame retardants, NBFRs)和德克隆(dechlorane plus, DP_s)是两类重要的卤代阻燃剂,具有添加量少、热稳定性好等优点.近年来随着多溴联苯醚逐渐禁用,NBFRs 和 DP_s 应用越来越广^[1-2].NBFRs 主要有四溴邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(bis(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate, TBPH)、五溴苯(pentabromobenzene, PBBz)、五溴甲苯(pentabromotoluene, PBT)、五溴乙苯(pentabromoethylbenzene, PBEb)、六溴苯(hexabromobenzene, HBB)、丙烯酸五溴苄酯(pentabromobenzyl acrylate, PBBA)6 种类型.如 TBPH 是五溴联苯醚的替代品,添加于商用阻燃剂 Firemaster 550,主要用于高分子树脂中;HBB 应用于造纸业、纺织业、木材加工、塑料和电子等产品中;PBBA 作为 FR-1025 的成分,用于聚酯类化合物和 ABS 聚合物生产的中间体^[3-5].DP_s 是灭蚁灵(Mirex)的替代品,常用在电线电缆、电脑连接器等材料中^[6].

近年来有研究表明 NBFRs 和 DP_s 可长期存在于环境中并沿着食物链累积放大产生毒副作用,对生态环境和生命健康造成威胁^[7-9].鉴于此,有关 NBFRs 和 DP_s 的污染状态越来越引起了研究者的关注^[10-13].土壤是污染物的重要“汇”,人类生产活动排放的污染物经过大气传输、干湿沉降等在各种环境介质迁移转化最终回归到土壤,能相对稳定的反映出一段时间的污染特征.其在污染物的全球循环中起着至关重要的作用.

我国目前已有 NBFRs 和 DP_s 的相关研究^[14-15],但关于偏远的内蒙古地区未见报道.内蒙古地处我国北部边境,以蒙古高原为主,平均海拔 1000 m,年平均气温 6.5 °C(内蒙古气象局,2017 年),独特的环境造就了工农牧多元产业结构,既可能存在本地工业区 NBFRs 和 DP_s 污染源,也可能由于高原冷凝效应在内蒙古环境中富集的远源污染.为此,以内蒙古地区为切入点,拟通过研究工农牧不同功能区土壤中 NBFRs 和 DP_s 的水平特征、分布规律,探究 NBFRs 和 DP_s 的污染源,以便为评估边远民族地区污染状况、保护民族生态环境提供数据支撑.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验仪器及试剂

Agilent 6890-5975N 气质联用仪(Agilent, USA);2-4 LCS 型冻干机(Christ, Germany);R-3 型旋转蒸发仪(Buchi, Swiss);BF2000 氮气吹干仪(北京八方世纪科技有限公司);Aux120 电子天平(Shimadzu, Japan).

正己烷、二氯甲烷、丙酮(农残级,J.T. Baker, USA).硅胶(Merck, Germany)使用前用二氯甲烷洗涤后 180 °C 下烘烤 1.5 h,冷却后加入其重量 3% 的去离子水活化.高纯氮气、氦气、甲烷气(北京诚为信公司);标准物质:PBEb、PBBA、PBT、TBPH 购自 AccuStandard(New Haven, CT, USA);PBBz、*syn*-DP、*anti*-DP 购自 Wellington Laboratories(Guelph, Canada);HBB 购自 Dr. Ehrenstorfer(Augsburg, Germany);¹³C₁₂-BDE139,¹³C₆-HBB、¹³C₁₂-*syn*-DP 购自 Cambridge Isotope Laboratories(Andover, MA, USA);其他分析纯试剂购自国药集团化学试剂有限公司;超纯水(Millipore 公司超纯水系统).

1.2 样品采集

2017 年 8 月下旬采集内蒙古工、农、牧的 3 类功能区 33 个土壤样品.工业区采自呼和浩特托克托工业园区(HH)和包头昆都仑工业园区(BT),HH 为内蒙古重点工业园区,内建有大型火力发电厂,BT 过去以金属冶炼为主,近年来转型发展成多种新型能源化工生产基地,它们是内蒙古地区最具代表性的工业区;农业区采自巴彦淖尔乌拉特前旗(BY)、通辽市科尔沁左翼中旗(TL),它们是内蒙古主要的产粮区;牧区采自锡林格勒东乌珠穆沁旗(SR)、乌兰察布四子王旗(UL),原生生态环境保持良好,是我国重要天然牧场.具体采样点信息见图 1 和表 1 所示.每个采样点确定后,土壤样品大约定至周围 30 m 范围内,在四角和中央各取离地表深度 3—5 cm 的土壤 1 份(500 g),混匀后作为 1 个样品,取 500 g 封装于聚乙烯袋中避光带回实验室,分析前保存在 -20 °C 的低温冰箱里.

1.3 样品前处理

取冷冻干燥好的样品 10.0 g,加入 2.5 ng ¹³C-HBB、2.5 ng ¹³C-BDE139、4.0 ng ¹³C₁₂-*syn*-DP,然后加入 200 mL 正己烷和丙酮(1:1, V/V),用索氏提取器萃取 24 h.萃取液旋蒸至 4.0 mL 左右后,在缓慢氮气流

下继续浓缩至 1.0 mL.然后用复合凝胶渗透色谱柱(自下而上依次为:1.0 g 活化硅胶、含 30% (W/W) NaOH 的 4.0 g 硅胶、2.0g 活化硅胶、含 44% (W/W) H₂SO₄的 8.0 g 硅胶、2.0 g 活化硅胶、4.0 g 无水 Na₂SO₄)分离净化,正己烷 18 mL 预淋洗,正己烷/二氯甲烷 100 ml (97/3, V/V)混合物洗脱,收集洗脱液旋转蒸发至 1—2 mL,氮吹定容至 0.1 mL.

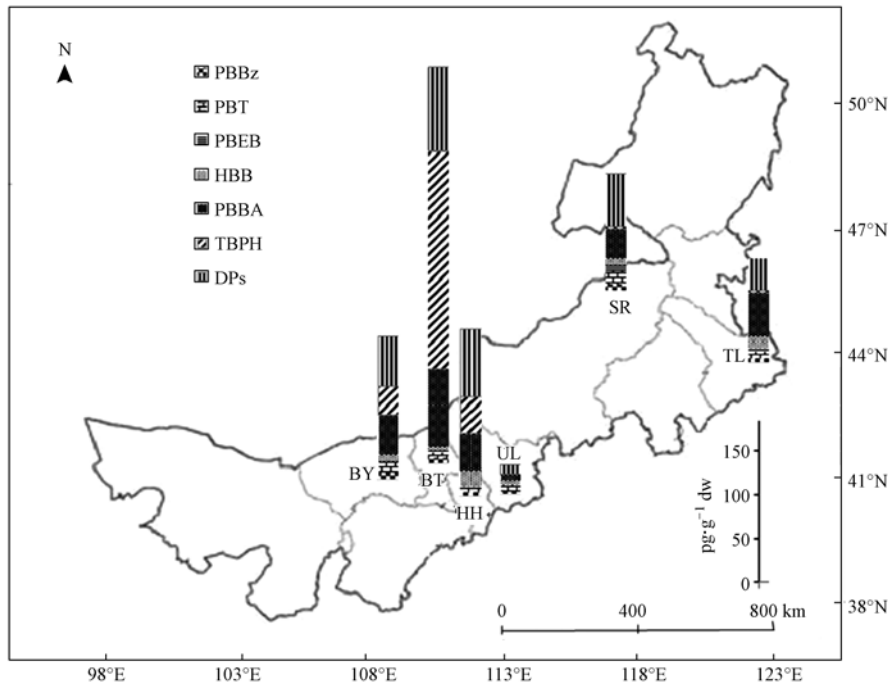


图 1 内蒙古采样点示意图和不同采样点土壤中 NBFRs 和 DPs 的分布特征

Fig.1 Map showing the locations of the soil sampling sites in Inner Mongolia, and the total concentrations of NBFRs and DPs in soil from the sampling sites.

HH = Hohhot, BT = Baotou, TL = Tongliao, BY = Bayannur, SR = Siringrad, UL = Ulanqab

表 1 采样点信息

Table 1 Information on the sampling sites

采样点 Sampling site	纬度 Latitude/(°)	经度 Longitude/(°)	平均海拔 Mean altitude/km	年均气温 Annual mean temperature/℃	年降水量 Precipitation/mm	类型 Types
HH	40°09'—40°13'	111°18'—111°23'	1073	7.3	362	工业园区周边
BT	40°33'—40°40'	109°40'—109°53'	1037	6.5	325	能源化工基地
BY	40°37'—40°39'	109°14'—109°20'	1027	5.4	240	河套平原粮区
TL	43°58'—44°01'	122°58'—123° 2'	142	5.2	350	西辽河平原粮区
UL	41°45'—41°55'	111°52'—112°52'	1455	3.6	314	葛根塔拉牧区
SR	45°35'—45°42'	116°57'—117° 7'	925	2.5	300	锡林郭勒牧区

1.4 仪器分析

色谱条件: 色谱柱 J&W DB-5MS-MS (J&W scientific), 不分流进样模式, 载气为氦气, 流速 1.0 mL·min⁻¹; 程序升温条件: 初始温度 100 °C 保持 3 min, 10 °C·min⁻¹ 升至 300 °C, 保持 8 min, 最终温度为 300 °C. 质谱条件: 负化学电离源 (NCI), 进样口、离子源、四极杆温度分别为 290、150、150 °C, SRM (selected reaction monitoring) 模式定量, PBBz、PBT、PBEB、HBB、PBBA、TBPH、*syn*-DP 和 *anti*-DP 选择离子 (m/z) 分别为 471.6/473.6、485.6/487.6、499.6/501.6、547.5/549.5、485.6/487.6、383.7/385.6、652.0/654.0、652.0/654.0, ¹³C 标记的 HBB、BDE139、*syn*-DP 选择离子分别为 559.5/561.5、573.6/575.6、666.0/668.0.

1.5 质量控制与保证

采用同位素内标和五点稀释法对目标化合物定量,所得标准曲线相关系数 $r > 0.9995$,以 10 倍信噪比作为定量检出限,土壤中 PBBz、PBT、PBEB、HBB、PBBA、TBPH、*syn*-DP 和 *anti*-DP 的检出限分别为 0.02、0.02、0.02、0.07、0.35、0.25、0.20、0.20 pg. 实验中每 12 个样品为 1 组同步做空白和空白加标对照实验,目标化合物浓度均小于样品浓度的 5% 或未检出,所以没有使用空白浓度值对样品进行校正,样品中各内标回收率为 70%—120%.

1.6 统计分析方法

采用统计软件 SPSS 20.0 (SPSS Inc, Chicago, IL, USA),分别对不同区域土壤中 NBFRs、DPs 的浓度水平做相关性分析 (Spearman correlation analysis, SCA), $P < 0.05$ 有统计学意义, NBFRs、DPs 的组成做主成分分析 (Principal component analysis, PCA). 数据处理中对于小于检出限的值 (Not detected, ND), 设其值为检出限的一半.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 NBFRs 浓度水平与分布特征

6 种 NBFRs (PBBz、PBT、PBEB、HBB、PBBA、TBPH) 的测定结果见图 2 和表 2, 工农牧各功能区均有不同程度检出. Σ_6 NBFRs 浓度范围是 1.06—981.51 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$ (干重), 平均浓度 132.07 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$. Σ_6 NBFRs 不同区域平均浓度依次为 BT 工业区 (374.53 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > HH 工业区 (119.32 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > BY 农业区 (112.71 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > TL 农业区 (85.66 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > SR 牧区 (75.53 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > UL 牧区 (24.70 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) (不含工业区两采样点 TBPH 极大值, 下文中详述). 总体看出工业区的 NBFRs 污染相对严重, 牧区较轻, 这可能与人类的活动强度有一定关联性. 而农业区污染水平高于牧区, 可能同时受土壤的理化性质影响, 有机质含量越高越易于污染物的吸附, 有研究发现内蒙古农田表层土壤中有机的平均含量 24.12 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ [16], 高于草原表层土壤有机质的平均含量 (17.98 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) [17].

6 种 NBFRs 的平均浓度表现为 TBPH (57.61 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > PBBA (47.10 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > HBB (9.83 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > PBT (9.20 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > PBBz (5.29 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > PBEB (3.04 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) (表 2 和图 2).

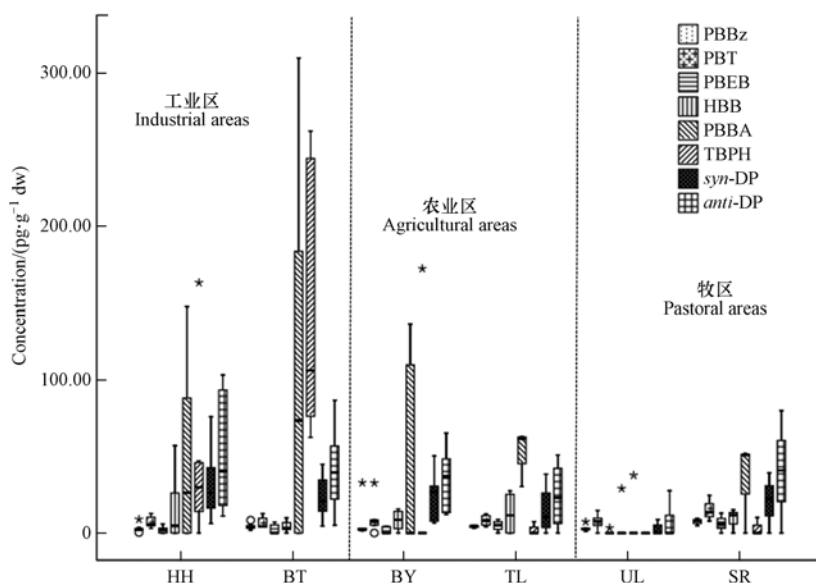


图 2 内蒙古不同区域土壤中 NBFRs 和 DPs 的浓度水平

(BT 和 HH 的异常 TBPH 浓度未列入统计)

Fig.2 Concentrations of individual NBFRs and DPs in soil from different areas in Inner Mongolia

(The extremum points of TBPH in BT and HH were removed)

表 2 内蒙古不同区域土壤中 NBFRs 和 DP_s 的浓度

Table 2 Concentrations of NBFRs and DP_s (pg·g⁻¹ dw) in soil from different areas in Inner Mongolia

化合物 Compound		均值 Mean/ (pg·g ⁻¹)	范围 Range/ (pg·g ⁻¹)	中值 Median/ (pg·g ⁻¹)	检出率 Detection rate	均值 Mean/ (pg·g ⁻¹)	范围 Range/ (pg·g ⁻¹)	中值 Median/ (pg·g ⁻¹)	检出率 Detection rate
BT(<i>n</i> = 8)						HH(<i>n</i> = 8)			
工业区	PBBz	5.06	1.98—10.29	3.88	100%	3.63	0.28—8.90	2.12	100%
	PBT	7.10	3.82—12.69	6.11	100%	6.41	ND—12.71	5.28	88%
	PBEB	2.97	ND—6.95	2.33	50%	1.78	ND—5.82	1.06	50%
	HBB	4.29	ND—9.86	3.16	88%	19.08	ND—57.01	6.99	63%
	PBBA	93.81	ND—309.92	36.75	50%	43.73	ND—147.52	13.14	50%
	TBPH *	261.30	62.42—971.57	182.04	100%	44.68	ND—163.09	37.26	75%
	ΣNBFRs	374.53	86.22—981.51	374.44	100%	119.32	3.32—381.09	97.53	100%
	<i>syn</i> -DP	39.12	4.49— 144.75	26.24	100%	30.41	6.17—75.94	22.53	100%
	<i>anti</i> -DP	62.11	5.11—207.78	42.33	100%	49.85	11.03—103.18	30.86	100%
	ΣDP _s	101.23	9.59— 352.53	68.57	100%	80.26	17.20—179.12	53.02	100%
BY (<i>n</i> = 5)						TL(<i>n</i> = 4)			
农业区	PBBz	8.29	1.47—32.83	2.12	100%	4.15	3.02—4.76	4.42	100%
	PBT	10.77	ND—32.70	7.50	80%	8.19	4.19—12.25	8.16	100%
	PBEB	1.72	ND—4.40	ND	40%	4.81	ND—9.00	5.13	75%
	HBB	8.24	ND—15.64	8.64	80%	12.63	ND—27.52	11.79	50%
	PBBA	49.25	ND—136.41	ND	40%	54.03	30.33—62.87	61.46	100%
	TBPH	34.45	ND—172.25	ND	20%	1.85	ND—7.40	ND	25%
	ΣNBFRs	112.71	1.47—363.25	29.99	100%	85.66	42.20—112.79	92.91	100%
	<i>syn</i> -DP	24.43	6.55—50.32	26.84	100%	14.82	ND—38.41	10.42	75%
	<i>anti</i> -DP	35.13	11.97—65.18	36.86	100%	24.28	ND—50.86	23.13	75%
	ΣDP _s	59.55	18.52—115.50	67.53	100%	39.09	ND—89.27	33.55	75%
UL(<i>n</i> = 3)						SR (<i>n</i> = 3)			
牧区	PBBz	3.27	1.06—7.28	2.62	100%	7.36	4.73—9.55	7.80	100%
	PBT	7.42	ND—14.68	7.88	80%	15.32	7.85—24.52	13.57	100%
	PBEB	0.66	ND—3.31	ND	20%	6.31	ND—12.95	5.97	67%
	HBB	5.80	ND—29.01	ND	20%	8.92	ND—15.07	11.69	67%
	PBBA	7.54	ND—37.68	ND	20%	34.27	ND—51.85	50.97	67%
	TBPH	ND	ND	ND	0%	3.36	ND—10.07	ND	33%
	ΣNBFRs	24.70	1.06—49.53	18.47	100%	75.53	34.07—101.24	91.29	100%
	<i>syn</i> -DP	2.78	ND—8.77	ND	40%	20.54	ND—39.20	22.42	67%
	<i>anti</i> -DP	7.83	ND—27.56	ND	40%	40.28	ND—79.90	40.94	67%
	ΣDP _s	10.61	ND—36.34	ND	40%	60.82	ND—119.10	63.36	67%

* BT 和 HH 的异常 TBPH 浓度未列入计算. The extremum points of TBPH in BT and HH were removed

其中 TBPH 占比最大,为 43%(图 3).BT 和 HH 两工业区各有 1 个点 TBPH 浓度高出其他样品点两个数量级,分别为 63298.20 pg·g⁻¹ dw、74516.77 pg·g⁻¹ dw,推测两工业区可能存在 TBPH 的点源污染,为准确地反映不同功能区 TBPH 的污染特征,在讨论时其平均浓度不包括这两样点.受点源污染影响,两个工业区 TBPH 平均浓度水平和检出率均最高(BT,261.30 pg·g⁻¹ dw,100%; HH, 44.68 pg·g⁻¹ dw, 75%).靠近工业区的 BY 农业区(34.45 pg·g⁻¹ dw)虽然比远离工业区的 TL 农业区(1.85 pg·g⁻¹ dw)高出几十倍,但两农业区各只有 1 个采样点检出.牧区也仅有 SR 中 1 个采样点检出,且浓度水平最低.总体看出 TBPH 污染主要集中于工业区.BT 工业区平均浓度水平高于 Yadav 等^[12]研究的尼泊尔 Kathmandu 城市(150 pg·g⁻¹ dw)、而低于 Pokhara、Birgunjm 和 Biratnagar 的 3 个城市土壤中的浓度(依次为 1040 pg·g⁻¹ dw、870 pg·g⁻¹ dw 和 640 pg·g⁻¹ dw),高于 Li 等^[18]研究的越南(150 pg·g⁻¹ dw)和印度(91 pg·g⁻¹ dw)城市、农村土壤中 TBPH 的浓度,HH 工业区则均低于尼泊尔、越南和印度.由此看出,TBPH 的长距离迁移

能力较弱,内蒙古地区的污染并不严重,但应重点关注工业区点源污染的影响。

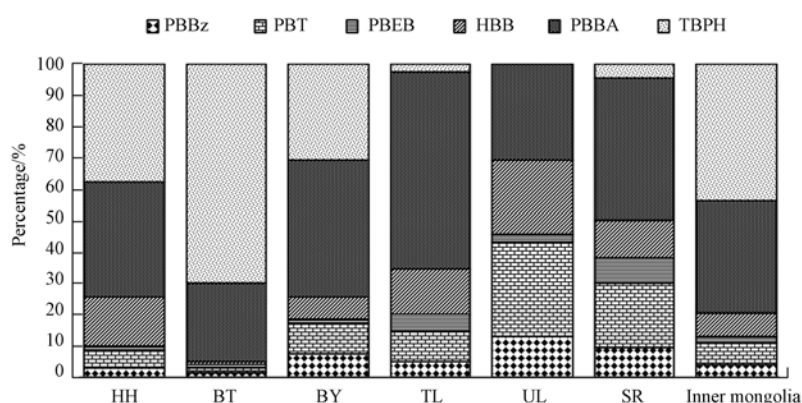


图3 内蒙古不同区域土壤中 NBFRs 的组成

(BT 和 HH 的异常 TBPB 浓度未列入统计)

Fig.3 Contributions of the individual NBFRs concentration in soil from different areas in Inner Mongolia

(The extremum points of TBPB in BT and HH were removed)

PBBA 在内蒙古地区土壤中 NBFRs 的平均占比为 35% (图 3), 平均浓度为 $47.11 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$. 与 Li 等^[18]研究的亚洲五国土壤中 PBBA 平均浓度(中国, $7 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$; 日本, $89 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$; 韩国, $24 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$; 越南, $9 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$; 印度, $9 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)相比, 仅低于日本. 各区域 PBBA 平均浓度水平为 $\text{BT}(93.81 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{TL}(54.03 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{BY}(49.25 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{HH}(43.73 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{SR}(34.28 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{UL}(7.54 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw})$, 污染最严重是 BT 工业区, 最低是 SR 和 UL 牧区. PBBA 仅在 TL 的检出率为 100%, 而在其它区域土壤的检出率不高, 说明其非普遍性污染物. 但值得关注的是农牧区已检出样品的 PBBA 浓度水平较高, 导致其平均浓度水平在农牧区总的 NBFRs 中占比最高 (TL, 63%; BY, 43%; UL, 31%; SR, 45%), 因此, PBBA 对农牧区的影响不容忽视。

HBB 在内蒙古地区土壤中 NBFRs 的平均占比为 7% (图 3), 平均浓度为 $9.83 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, 远低于日本土壤 ($6300 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)^[18] 和山东潍坊室内灰尘 ($8300 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)^[19], 低于中国森林土壤 (平均值 $46 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)^[20], 但高于青藏高原 ($\text{ND}—4.48 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)^[21]. 各区域 HBB 平均浓度水平为 $\text{HH}(19.08 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{TL}(12.63 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{SR}(8.92 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{UL}(8.80 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{BY}(8.24 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{BT}(4.29 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw})$. HH 工业区土壤中的平均浓度水平最高, 而 BT 工业区水平最低. 可能由于 HH 工业园区内存在火力发电厂, 管线等塑料制品使用量大, HBB 常被添加于其中作为阻燃剂. 而 BT 工业区主要是金属冶炼和能源化工, HBB 的使用源相对 HH 工业区要少. 值得注意的是, 两工业区的 HBB 的检出率并没有达到 100%. 这说明 HBB 在环境中并非持久性物质, 迁移过程中容易降解。

PBT、PBBz 在内蒙古地区土壤中 NBFRs 的平均占比均低于 7% (图 3), 但检出率是 6 种 NBFRs 中最高的, 呈现出无处不在的特点. 各区域 PBT 平均浓度水平为 $\text{SR}(15.32 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{BY}(10.77 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{TL}(8.19 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{UL}(7.42 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{BT}(7.10 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{HH}(6.41 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw})$. 工业区浓度低于农牧区, 工业区并非主要污染区. 各区域 PBBz 平均浓度水平为 $\text{BY}(8.29 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{SR}(7.36 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{BT}(5.06 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{TL}(4.15 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{HH}(3.63 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{UL}(3.27 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw})$, 工业区的浓度并非最高, 可能与 PBT 相类似, 污染并非来自于工业区. 本研究与 Li 等^[18]研究的亚洲五国土壤中 PBT、PBBz 浓度水平相当 ($1—28 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, $1—12 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$), 但低于山东潍坊室内灰尘 ($360 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, $300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)^[19] 和北京大学生教室和宿舍室内灰尘的浓度水平 ($5.57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, $5.43 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$)^[22]. 同时, PBT、PBBz 均在偏远的 SR 牧区水平较高, 可能与其气温低于其他区域, 有利于远距离迁移的污染物凝聚有关, 值得进一步确定是否具有持久性污染物的特征。

PBEB 的浓度在内蒙古土壤中平均浓度水平最低 ($0.66—6.31 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$), 表现为 $\text{SR}(6.31 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{TL}(4.81 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{BT}(2.97 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{BY}(1.72 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{HH}(1.78 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}) > \text{UL}(0.66 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw})$. 工业区浓度并没有高于农牧区, 而且其检出率较低, 并非为环境中普遍性污染物。

2.2 DP_s 的浓度水平和分布特征

DP_s 测定结果如表 2 和图 2 所示, Σ_2 DP_s 浓度范围是 ND—352.53 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$, 平均浓度 58.59 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$. 与 Σ_6 NBFRs 相比浓度较低, 但高于青藏高原 DP_s 的浓度 (ND—48.3 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$)^[21], 远低于北京大学生宿舍室内灰尘的浓度 (12.0 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$)^[23]. 不同区域平均浓度水平表现出 BT (101.23 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > HH (80.26 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > SR (60.82 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > BY (59.55 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > TL (39.09 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) > UL (10.61 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$) (图 2). 两工业区不仅浓度水平最高, 且检出率 100%, 可以断定工业区存在 DP_s 污染源. 靠近工业区的 BY 农业区虽然浓度水平不高, 但检出率同样为 100%, 可能 DP_s 污染更多来自于两工业区. 靠近工业区的 UL 牧区浓度最低, 检出率也仅为 40%, 可能与牧区人类活动较少和土壤中有机质含量略低有关. 但远离两工业区的 SR 牧区反常偏高, 可能与其靠近京津冀工业基地有关, 并且其高海拔的地理位置, 比同样靠近京津冀的 TL 农业区更有利于污染物的凝聚. 而 DP_s 的迁移能力较弱, 可能主要影响到靠近污染源的地区.

DP_s 存在两种立体异构体 *syn*-DP 和 *anti*-DP, 它们的环境归趋一般用 f_{anti} 表示 ($f_{\text{anti}} = \text{anti-DP} / \Sigma_2 \text{DP}_s$). 图 4 显示了各区域土壤中 DP_s 的 f_{anti} , 范围是 0.602–0.682 (统计时不包含未检出点), 与 Wang 等^[24] 研究的商业产品 DP_s 的 f_{anti} (0.59–0.80) 和 Zheng 等^[25] 研究广州某农村防尘控制区灰尘中 DP_s 的 f_{anti} (0.68–0.80) 的特征一致. 同时, f_{anti} 表现出农牧区高于工业区的特征, 与我们组发现室内灰尘中 DP_s 相比于污染源周边 f_{anti} 略有增大的趋势一致^[23], 但 DP_s 在迁移过程是否存在一定的立体选择性降解尚不明确, 有待进一步研究.

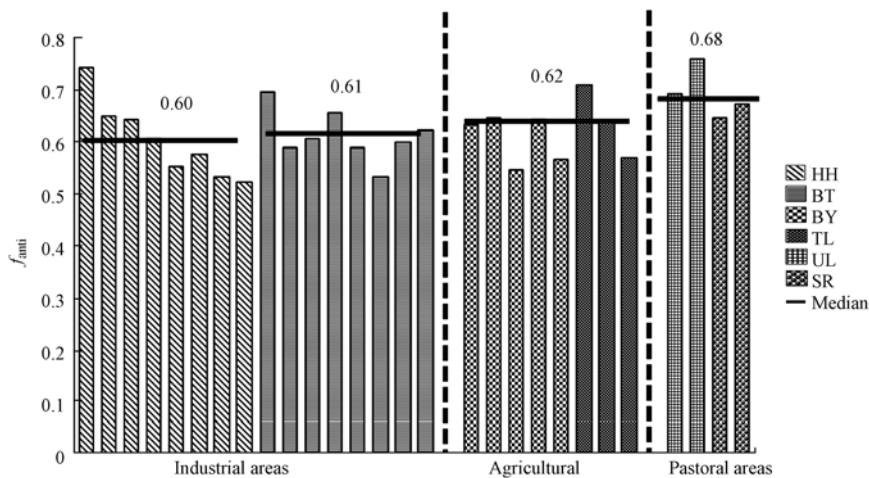


图 4 内蒙古不同区域土壤中 DP_s 的 f_{anti} 值 (不包含未检出点)

Fig.4 The values of f_{anti} (except undetected points) of DP_s in soil from different areas in Inner Mongolia

2.3 NBFRs 和 DP_s 的源解析

利用 SCA 分析了内蒙古地区 NBFRs、DP_s 各平均浓度水平间的相关性 (不含工业区两采样点 TBPH 极大值). 研究发现, TBPH 与其他 NBFRs 间均不存在相关性, TBPH 作为五溴联苯醚的替代品, 是 Firemaster550 和 Firmaster BZ-54 的主要成分, 其在工业区污染水平偏高, 与含有 TBPH 的阻燃剂在该区域使用有关. 但 TBPH 的迁移能力不强, 更多沉降到污染源周边的土壤中, 对远离工业区的农牧区影响较小. 各区域中 PBBA 也与其他 NBFRs 不存在显著性相关, 这与 PBBA 是一种不依赖于其他商业产品生产的溴代阻燃剂^[26] 有关. 此外, 同样迁移能力较弱的 *anti*-DP, *syn*-DP 与 TBPH 间存在相关性 ($r=0.485$, $P=0.006$; $r=0.488$, $P=0.005$), 与 PBBA 间存在弱相关性 ($r=0.373$, $P=0.033$; $r=0.353$, $P=0.044$), 说明 DP_s 与 PBBA、TBPH 具有相似的分布规律. HBB 与 PBBz 间存在弱相关 ($r=0.353$, $P=0.044$), 因为 PBBz 是 HBB 溴化程度较低的同源物^[19], HBB 在环境介质迁移过程容易发生降解, HH 工业区存在 HBB 的污染源, 环境中一部分 PBBz 可能来自于工业区的 HBB 的降解产物. 内蒙古地区普遍存在的污染物 PBBz 与 PBT 之间存在显著性相关 ($r=0.571$, $P=0.001$), 可能两者具有类似的污染源. 在 NBFRs 和 DP_s 中 PBT 和 PBBz 分子量最低, 迁移能力相对要强, 低海拔地区的污染物可能更容易向内蒙古高原迁移, 而

本地工业区并不高于农牧区的污染特征,进一步表明 PBT 和 PBBz 更多来自于经大气迁移的远源污染,具有环境持久性。

为进一步分析内蒙古土壤 NBFRs 和 DP_s 的潜在来源,对 33 个样品以每种污染物的质量分数为变量做主成分分析(PCA),得到 3 个主成分,共解释总方差的 72.8%,主成分 1 到 3 分别解释了 32.9%、22.8%、17.1%。其中,成分 1 中 *syn*-DP、*anti*-DP、PBBA 具有较高的正载荷,分别为 0.956、0.948、0.815。主成分 1 中唯一具有负载荷的是 TBPH (-0.180),虽然绝对值不大,但由于工业区的污染水平远高于其他污染物,不容忽视。这三类污染物的分子量比较大,迁移能力较弱,更容易在污染源周边区域沉降,可能以近源污染为主。主成分 2 中 PBBz、PBT 具有较高的正载荷分别为 0.833、0.753,这两种分子较轻,易于迁移,可能以远源污染为主。主成分 3 中, HBB 具有高的正载荷值(0.637),其在环境介质迁移过程容易降解转化,为此我们仅对主成分 1 和 2 做进一步研究。如图 5 所示,形象地给出所有样品 NBFRs 和 DP_s 主成分图。图 5a 椭圆内采样点位于 PC1(-) 和 PC2(-) 区域,与其他采样点存在很大差异,是工业区 TBPH 具有极大值的两个采样点,主要受到 TBPH 的点源污染。图 5b 看出两工业区采样点的载荷图非常分散, BT 工业区过去是金属冶炼为主的老工业区,近年来转型发展成多种新型能源化工生产基地,采样点遍布载荷图各个区域,可能阻燃剂的使用源相对复杂,尤其位于 PC1(+) 较大值区域可能存在 *syn*-DP、*anti*-DP、PBBA 类阻燃剂的使用源; HH 工业区主要是热电厂,位于载荷图的 PC1(+) 区,园区内电线电缆中可能存在 PC1 中载荷较高的 DP_s 污染源。BY 农业区的载荷图相比其他农牧区要分散,可能与其靠近工业区有关。载荷图(b)椭圆内包括所有的牧区采样点和远离工业区的 TL 农业区, PC1、PC2 值均不高,说明该区域 NBFRs 和 DP_s 污染并不严重,并具有类似的污染源和分布规律。即 *syn*-DP、*anti*-DP、PBBA 可能主要来自于附近工业区的近源污染, PBBz、PBT 可能更多来自于低海拔地区的远距离迁移。

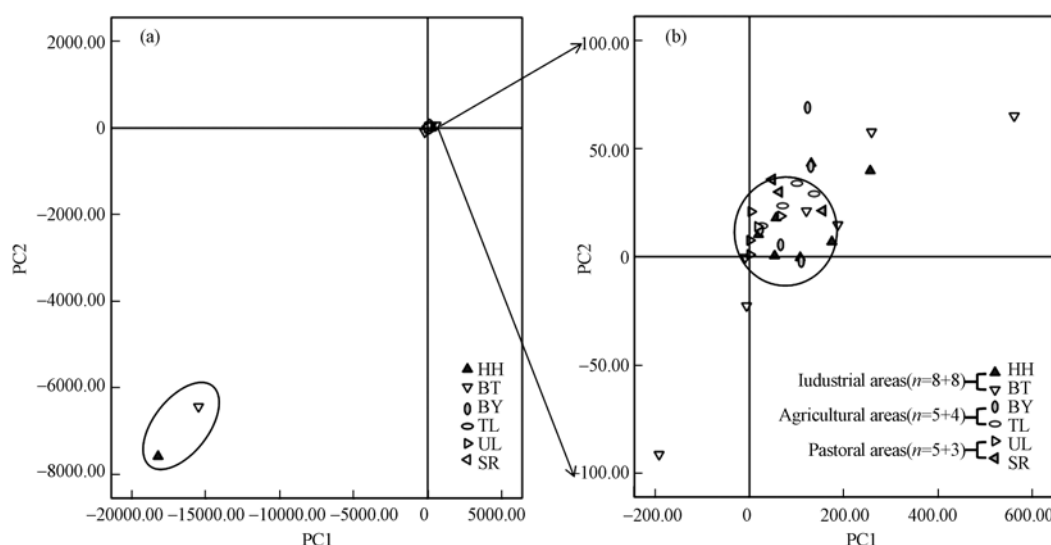


图 5 内蒙古不同区域土壤样品的主成分载荷图(a)和(b)

Fig.5 Plots of PC1 and PC2 for the samples in soil from different areas in Inner Mongolia

3 结论(Conclusion)

与国内外相比,内蒙古工农牧区土壤中的 NBFRs 和 DP_s 均处于较低水平,平均污染水平表现出工业区>农业区>牧区的分布特点,不同类型的 NBFRs 平均浓度表现出 TBPH>PBBA>HBB>PBT>PBBz>PBEB 的趋势。TBPH 是工业区的主要污染物,需要关注其点源污染;PBBA 对农牧区的影响较大。DP_s 与 NBFRs 相比污染水平偏低, f_{anti} 表现出牧区>农业区>工业区的趋势。*anti*-DP、*syn*-DP 与 PBBA 和 TBPH 均有弱相关性,可能与其有相类似的污染源。HBB 在环境中容易发生降解,非持久性污染物,迁移能力偏弱的 PBBA、TBPH、DP_s 主要来自附近工业区的近源污染,迁移能力较强的 PBBz 和 PBT,工业区污染水平

并不高于农牧区,可能更多从低海拔地区向内蒙古高原迁移,并已成为内蒙古地区的普遍污染性物质。

参考文献 (References)

- [1] 郭志明,刘焜,申锐君,等.太原市 PM_{2.5} 中溴代阻燃剂的污染特征及人体暴露水平 [J].生态毒理学报,2016,11(2):325-329.
GUO Z M, LIU D, SHEN K J, et al. Brominated flame retardants in PM_{2.5} in the urban of Taiyuan: Characteristics of pollution and human exposure [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 325-329 (in Chinese).
- [2] JI X W, HUANG Y, ZHU H X, et al. Chlorinated flame retardant dechlorane plus: Environmental pollution in China [J]. Environmental Reviews, 2018, 26(3): 273-285.
- [3] WEIL E D, LEVCHIK S. Current practice and recent commercial developments in flame retardancy of polyamides [J]. Journal of Fire Sciences, 2004, 22(3): 251-264.
- [4] COVACI A, HARRAD S, ABDALLAH M A E, et al. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour [J]. Environment International, 2011, 37(2): 532-556.
- [5] EZECHIAS M, COVINO S, CAJTHAML T. Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 110: 153-167.
- [6] HOH E, ZHU L, HITES R A. Dechlorane plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(4): 1184-1189.
- [7] LA GUARDIA M J, HALE R C, HARVEY E, et al. In situ accumulation of HBCD, PBDEs, and several alternative flame-retardants in the Bivalve (*Corbicula fluminea*) and Gastropod (*Elimia proxima*) [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(11): 5798-5805.
- [8] SAUNDER D M V, PODAIMA M, CODING G, et al. A mixture of the novel brominated flame retardants TBPH and TBB affects fecundity and transcript profiles of the HPGL-axis in Japanese medaka [J]. Aquatic Toxicology, 2015, 158: 14-21.
- [9] WU J, CHEN X, WU S, et al. Dechlorane plus flame retardant in a contaminated frog species: Biomagnification and isomer-specific transfer from females to their eggs [J]. Chemosphere, 2018, 211: 218-225.
- [10] 茹淑玲,贾慧凝,李鑫,等.室内环境中通过灰尘摄入和手-口接触带来的阻燃剂人体暴露风险 [J].环境化学,2019,38(10): 2247-2255.
RU S L, JIA H N, LI X, et al. Human exposure to flame retardants via dust ingestion and hand-to-mouth contact in indoor environment [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(10): 2247-2255.
- [11] SUN J, WU Y, TAO N, et al. Dechlorane plus in greenhouse and conventional vegetables: Uptake, translocation, dissipation and human dietary exposure [J]. Environmental Pollution, 2019, 244: 667-674.
- [12] YADAV I C, DEVI N L, LI J, et al. Environmental concentration and atmospheric deposition of halogenated flame retardants in soil from Nepal: Source apportionment and soil-air partitioning [J]. Environmental Pollution, 2018, 233: 642-654.
- [13] LI H, LA GUARDIA M J, LIU H, et al. Brominated and organophosphate flame retardants along a sediment transect encompassing the Guiyu, China waste recycling zone [J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 58-67.
- [14] HONG W J, JIA H L, DING Y S. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and halogenated flame retardants (HFRs) in multi-matrices from an electronic waste (e-waste) recycling site in Northern China [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2018, 20: 80-90.
- [15] 赵燕燕,王玲,楼迎华,等.气质联用测定胶州湾北岸潮间带底泥中的新型溴代阻燃剂 [J].环境化学,2015, 34(2): 339-346.
ZHAO Y Y, WANG L, LOU Y H, et al. Determination of new brominated flame retardants in the North shore of Jiaozhou bay intertidal sediments by gas chromatography mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2): 339-346 (in Chinese).
- [16] 杨帆,徐洋,崔勇,等.近 30 年中国农田耕层土壤有机质含量变化 [J].土壤学报,2017,54(5): 1047-1056.
YANG F, XU Y, CUI Y, et al. Variation of soil organic matter content in croplands of China over the last three decades [J]. Acta Pedologica Sinica, 2017, 54(5): 1047-1056 (in Chinese).
- [17] 张月鲜,孙向阳,张林,等.我国西北地区不同类型草原土壤有机质的稳定碳同位素特征研究 [J].土壤通报,2013, 44(2): 348-354.
ZHANG YX, SUN XY, ZHANG L, et al. A study on the characteristics of soil stable carbon isotope composition in different types of grassland in Northwest China [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2013, 44(2): 348-354 (in Chinese).
- [18] LI W L, MA W L, ZHANG Z F, et al. Occurrence and source effect of novel brominated flame retardants (NBFRs) in soils from five asian countries and their relationship with PBDEs [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(19): 11126-11135.
- [19] LI P, WU H, LI Q, et al. Brominated flame retardants in food and environmental samples from a production area in China: Concentrations and human exposure assessment [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 87(719): 1-11.
- [20] ZHENG Q, NIZZETTO L, LI J, et al. Spatial distribution of old and emerging flame retardants in Chinese forest soils: Sources, trends and processes [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(5): 2904-2911.
- [21] LIU X, BING H J, CHEN Y Z, et al. Brominated flame retardants and dechlorane plus on a remote high mountain of the eastern Tibetan Plateau: Implications for regional sources and environmental behaviors [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2018, 40(5): 1887-1897.
- [22] LI J, DONG Z, WANG Y, et al. Human exposure to brominated flame retardants through dust in different indoor environments: Identifying the sources of concentration differences in hair from men and women [J]. Chemosphere, 2018, 205: 71-79.
- [23] CHEN W, LI J, ZHENG D, et al. Correlations between dechlorane plus concentrations in paired hair and indoor dust samples and differences between dechlorane plus isomer concentrations in hair from males and females [J]. Chemosphere, 2019, 23: 378-384.
- [24] WANG D G, YANG M, QI H, et al. An Asia-specific source of dechlorane plus: Concentration, isomer profiles, and other related compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(17): 6608-6613.
- [25] ZHENG J, WANG J, LUO X J, et al. Dechlorane Plus in human hair from an e-waste recycling area in South China: Comparison with dust [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(24): 9298-9303.
- [26] VENIER M, MA Y N, HITES R A. Bromobenzene flame retardants in the great lakes atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(16): 8653-8660.