

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021040802

王万洁, 侯兴旺, 栗笑迎, 等. 我国不同城市油松树皮中溴酚的赋存特征[J]. 环境化学, 2021, 40(11): 3344-3350.

WANG Wanjie, HOU Xingwang, LI Xiaoying, et al. Occurrence of bromophenols in pine bark from different cities in China[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (11): 3344-3350.

## 《环境化学》创刊40周年纪念专题

# 我国不同城市油松树皮中溴酚的赋存特征\*

王万洁<sup>1,2</sup> 侯兴旺<sup>1,2</sup> 栗笑迎<sup>1</sup> 刘稷燕<sup>1,2,3</sup>\*\* 江桂斌<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085; 2. 中国科学院大学, 资源与环境学院, 北京, 100049; 3. 国科大杭州高等研究院, 杭州, 310000)

**摘要** 本文采集了我国内陆和沿海地区多个城市的油松树皮样品, 利用超高效液相色谱-质谱(UPLC-MS/MS)联用技术, 分析了样品中19种溴酚的赋存特征. 结果表明, 树皮中4-BP、2,4,6-TBP、PBP等3种溴酚分布最广, 检出率分别为72%、41%和38%, 19种溴酚的总浓度水平在0.69—38 ng·g<sup>-1</sup>, 平均值为6.6 ng·g<sup>-1</sup>. 溴酚的分布存在较大的单体差异及城市差异, 沿海城市树皮样品中的浓度高于内陆城市, 树皮样品中的溴酚含量整体上随海拔高度的增加而升高. 而溴酚的单体分布特征和地区分布差异均与其人为源和天然源密切相关.

**关键词** 溴酚, 赋存特征, 来源分析.

## Occurrence of bromophenols in pine bark from different cities in China

WANG Wanjie<sup>1,2</sup> HOU Xingwang<sup>1,2</sup> LI Xiaoying<sup>1</sup> LIU Jiyuan<sup>1,2,3</sup>\*\* JIANG Guibin<sup>1,2,3</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 3. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou, 310000, China)

**Abstract** In this study, pine bark samples were collected from several cities in inland and coastal regions of China. The occurrence of 19 bromophenols were analyzed by Ultra Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (UPLC-MS/MS). The results showed that 4-BP, 2,4,6-TBP and PBP were the most frequently determined bromophenols in bark with the detection frequencies of 72%, 41% and 38%, respectively. The total concentrations of all detectable bromophenols ranged from 0.69 ng·g<sup>-1</sup> to 38 ng·g<sup>-1</sup>, with an average value of 6.6 ng·g<sup>-1</sup>. Different spatial and profile distributions of bromophenols were found in different cities. The bromophenols in coastal cities showed relatively high concentrations. And the levels of BPs were generally increased with the increasing of elevation. The differences were closely related to their anthropogenic and natural sources.

**Keywords** bromophenols, occurrence, source analysis.

2021年4月8日收稿(Received: April 8, 2021).

\* 国家自然科学基金(22006157, 22006155)和博士后特别资助项目(2019TQ0342)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (22006157, 22006155) and Project Funded by China Postdoctoral Science Foundation (2019TQ0342).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 86-10-62849334, E-mail: liujy@rcees.ac.cn

根据溴原子取代个数及位置的不同,溴酚(BPs)可分为单溴酚(BP)、二溴酚(DBP)、三溴酚(TBP)、四溴酚(TeBP)和五溴酚(PBP)。环境中的BPs存在天然来源和人为来源,BPs作为重要的海洋风味物质,可以由海洋生物天然合成<sup>[1]</sup>,而作为诸多溴代阻燃剂和木材防腐剂的合成原料,BPs也被大量人工合成<sup>[2-3]</sup>;此外,BPs还可由含溴有机物经氯化消毒、光降解等多种环境转化过程产生<sup>[4-5]</sup>。研究表明,BPs具有较强的内分泌干扰效应,如甲状腺激素效应和雌激素效应等<sup>[6-7]</sup>,也能损伤动物的肝脏、肾脏等组织<sup>[8-9]</sup>。在大气、地表水、甚至人体血清等多种介质都有检出<sup>[4,10-11]</sup>。我国广东省某电子垃圾拆解地的土壤及拆解车间的颗粒物中均检测到BPs<sup>[12-13]</sup>。BPs具有较强的挥发性,海洋中大量的BPs通过挥发作用进入大气,然而,人们对空气中BPs的赋存特征了解十分有限。

多种树木的树皮已经被用作空气被动采样器,用以评价空气中的污染物浓度水平。但有研究表明,树皮中有机污染物的富集与树皮样品的脂质含量、蛋白质含量以及树皮形貌等多种因素相关,因此不同种类的树皮对污染物的富集存在一定的差异性<sup>[14]</sup>。而且,用树皮作为被动采样器评估大气环境污染时,有机污染物除了来自当地的污染源排放外,城市间的传输也可能对其分布造成一定影响,并可通过“全球蒸馏效应”迁移至各个地区,在高纬度或高海拔的低温条件下还可能发生冷凝富集作用<sup>[15-16]</sup>。因此,为全面了解我国大气环境中溴酚的赋存情况,同时为避免由树皮种类不同对环境污染评估造成的不确定性,本次研究只选择了一种树种,即广泛用于被动采样和大气污染评估的松树开展研究,在我国内陆及沿海地区的9个城市,针对在我国具有广泛分布的油松进行树皮样品采集,对其中的BP单体进行测定,以探究BPs在我国大气中的赋存和分布特征。

## 1 材料与方法(materials and methods)

### 1.1 药品与试剂

19种溴酚的混合标准品WEL-BRPS(2-BP、3-BP、4-BP、2,3-DBP、2,4-DBP、2,5-DBP、2,6-DBP、3,4-DBP、3,5-DBP、2,3,4-TBP、2,3,5-TBP、2,3,6-TBP、2,4,5-TBP、2,4,6-TBP、3,4,5-TBP、2,3,4,5-TeBP、2,3,4,6-TeBP、2,4,5,6-TeBP和PBP,每种单体浓度为 $5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )和稳定碳同位素标WEL-MBRPS( $^{13}\text{C}_6$ -4-BP、 $^{13}\text{C}_6$ -2,4-DBP、 $^{13}\text{C}_6$ -2,4,6-TBP、 $^{13}\text{C}_6$ -2,3,4,6-TeBP和 $^{13}\text{C}_6$ -PBP,每种单体浓度为 $5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )购自Wellington Laboratories(加拿大)。醋酸铵(Ammonium Acetate,  $\text{NH}_4\text{Ac}$ , 固体, HPLC级)购自Dikma Technologies Inc.(中国),实验中使用的超纯水( $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ )由Milli-Q Advantage A10系统(美国)制备。甲醇(HPLC级)购自JT Baker(美国)。

### 1.2 样品采集

2020年7—8月,在我国内陆(inland)及沿海(coastal)地区多个城市采集油松树皮样品。青藏高原和云贵高原为我国四大高原之二,具有高海拔、低气温的特点,青藏高原更有“世界屋脊”之称。虽然两地区的人为生产活动相对沿海地区较少,但多项研究表明这些地区仍然存在多种环境污染<sup>[17-20]</sup>。因此,选择了位于青藏高原的西藏林芝市,以及位于云贵高原的云南省昭通市和迪庆藏族自治州作为较高海拔的内陆地区采样城市。陕西省和河南省位于中国内陆腹地,连接着多个省份且具有相对较低的海拔高度,与高原地域特征具有较大差别。为了解这类地域的BPs赋存特征,选取了河南省的南阳市和洛阳市、陕西省西安市作为低海拔内陆城市进行了采样。深圳市位于我国华南地区,近年来经济飞速发展,成为粤港澳大湾区的四大中心城市之一;山东省是我国华东地区的沿海省份,其中东营市东临渤海,北靠京津唐经济区,烟台市南邻黄海、北濒渤海,均为环渤海经济圈的重要城市。因此,选择以上3个城市作为沿海地区的采样城市。每个城市选取2—3个采样点,共29个采样点。采样信息见表1。

每个采样点选择3棵树茎约15 cm左右的油松,各松树的间距在20—50 m范围内。用不锈钢刀割取树干上约1.5 m高度处的鳞片状树皮,同一采样点的树皮样品混合后组成一个混合样品。样品用自封袋排气后密封,用冰块使样品保持低温并尽快送至实验室,于 $-20^\circ\text{C}$ 冰箱储存。

表 1 样品信息及编号

Table 1 Sample information and number

采样地点Sample sites	树皮Bark	采样地点Sample sites	树皮Bark
云南昭通市鲁甸县刘家山	ZT-1	河南洛阳市吉利区潘安公园	LY-2
云南昭通市鲁甸县老地坡	ZT-2	河南洛阳市吉利区西霞院	LY-3
云南昭通市鲁甸县转角楼	ZT-3	山东东营市玉带河公园	DY-1
云南迪庆白马雪山山底(海拔2800 m)	DQ-1	山东东营市森林湿地公园	DY-2
云南迪庆白马雪山山腰(海拔3495 m)	DQ-2	山东东营市东城银座广场	DY-3
云南迪庆白马雪山山顶(海拔4125 m)	DQ-3	山东烟台市芝罘区西炮台公园	YT-1
西藏林芝市波密县中学旁(海拔2600 m)	LZ-1	山东烟台市芝罘区月亮湾景区	YT-2
西藏林芝市波密县中学旁(海拔2900 m)	LZ-2	山东烟台市芝罘区金沙滩公园	YT-3
陕西西安市二环南路东段	XA-1	广东深圳市罗湖区翠景山庄	SZ-1
陕西西安市电子科技大学	XA-2	广东深圳市罗湖区东湖公园	SZ-2
陕西西安市大慈恩寺	XA-3	广东深圳市罗湖区洪湖公园	SZ-3
河南南阳市镇平县坤元宫	NY-1	广东深圳市宝安区西湾红树林公园	SZ-4
河南南阳市镇平县人民政府	NY-2	广东深圳市宝安区石环路	SZ-5
河南南阳市镇平县利欣药厂	NY-3	广东深圳市南山区西丽生态公园	SZ-6
河南洛阳市吉利区四十三中	LY-1		

### 1.3 样品前处理

树皮样品超纯水清洗后,冷冻干燥 7 d. 树皮用不锈钢刀刮取外层 2 mm 厚部分,研磨成粉,于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱保存.

称取 0.2 g 的粉末状树皮样品置于盛有 1.5 mL 甲醇和两颗小钢珠(5 mm)的 2 mL 离心管中,加入碳同位素标 MBRPS ( $^{13}\text{C}_6$ -4-BP、 $^{13}\text{C}_6$ -2,4-DBP、 $^{13}\text{C}_6$ -2,4,6-TBP、 $^{13}\text{C}_6$ -2,3,4,6-TeBP 和  $^{13}\text{C}_6$ -PBP),用组织研磨仪以 30 Hz 的频率高速振荡萃取 3 min,然后以  $10000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的转速离心 10 min 后提取上清液,重复萃取 3 次,合并上清液.将上清液氮吹至近干后,加入 7 mL 水:甲醇混合溶液(95:5, V/V),复溶.

依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 超纯水活化 HLB 固相萃取小柱(200 mg, Waters, Milford, MA).然后将样品通过 HLB 小柱进行净化,调节流速为每分钟 20—30 滴.待样品溶液完全流干后,用 12 mL 甲醇洗脱含有溴酚的极性组分,氮吹后用甲醇定容至 500  $\mu\text{L}$ .

### 1.4 样品测定

采用 UltiMate 3000 超高效液相色谱仪(Thermo Fisher Scientific Inc, USA)与 AB 5500 三重四极杆质谱仪(AB Sciex Inc, USA)联用系统对样品中的溴酚进行定性和定量分析.液相色谱流动相为含有  $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Ac}$  的水和甲醇的混合液,梯度洗脱程序为:初始水相和有机相的比例为 55 : 45,在 15 min 内比例逐渐变为 30 : 70,然后在 5 min 内变为 20 : 80 并维持 3 min,并在 4 min 内比例逐渐变为 40 : 60,随后在 0.5 min 内将流动相比比例迅速改变为初始比例(55 : 45),维持该比例 2.5 min.色谱系统选用了 Inertsil ODS-4 型号的色谱柱,进样体积为 5  $\mu\text{L}$ ,色谱柱温度为  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,流动相流速为  $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .质谱中离子源为电喷雾电离源(Electrospray ionization, ESI),温度设为  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .采用多反应监测模式(Multiple reaction monitoring, MRM)和负离子模式(negative)进行测定,设定毛细管电压为 3000 V.

### 1.5 质量控制与质量保证

每批次样品处理均添加过程空白和过程加标样品,过程空白中未发现操作引起的 BPs 污染,过程加标样品中溴酚的回收率在 60%—110% 之间.进样过程中每隔 4 针进样 1 针溶剂空白(甲醇),并未发现化合物在色谱柱上的残留效应.定量分析使用 19 种 BPs 的混标所制得的标准曲线,其浓度梯度为 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,所得线性相关系数大于 0.998.样品浓度均基于干重进行计算(dry weight, dw),每个样品浓度均利用同位素内标的回收率进行校正. BPs 的检出限(S/N=3)为  $0.009\text{—}0.02\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ .

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 我国油松树皮中 BPs 的浓度水平和城市分布特征

表 2 列出了各城市采样点油松树皮中总溴酚的浓度( $\Sigma$ BPs,  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )及平均值. 总体而言, 所有树皮样品均有溴酚检出, 其中 $\Sigma$ BPs 最高值检测于迪庆的 DQ-3 样品, 为  $38 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 最低值出现在深圳的 SZ-4 样品, 为  $0.69 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 所有样品的平均浓度为  $6.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

表 2 我国部分城市各采样点油松树皮中的 $\Sigma$ BPs 含量

Table 2 Concentrations of  $\Sigma$ BPs in pine barks from different sampling sites in 9 cities of China

城市 City	区域类型 Region type	$\Sigma$ BPs浓度/( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) Concentration of $\Sigma$ BPs						平均值/( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) Mean	标准偏差/( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) Standard deviation $\sigma$
		样点1	样点2	样点3	样点4	样点5	样点6		
昭通	内陆城市	1.8	4.6	3.0	—	—	—	3.1	1.4
迪庆	内陆城市	13	9.8	38	—	—	—	20	15
林芝	内陆城市	5.7	6.7	—	—	—	—	6.2	0.69
西安	内陆城市	4.1	1.9	0.91	—	—	—	2.3	1.6
南阳	内陆城市	0.83	4.0	1.2	—	—	—	2.0	1.7
洛阳	内陆城市	6.4	0.89	7.4	—	—	—	4.9	3.5
东营	沿海城市	14	6.6	4.6	—	—	—	8.2	4.7
烟台	沿海城市	3.3	11	9.5	—	—	—	8.1	4.2
深圳	沿海城市	11	0.79	5.5	0.69	7.0	6.3	5.2	3.9

注:“—”表示采样点未设置.

为比较同一城市不同采样点样品中溴酚的分布差异, 计算了城市各样品点间的 $\Sigma$ BPs 标准偏差  $\sigma$ , 见表 2. 可以看出, 迪庆自治州有本次研究中最高的 $\Sigma$ BPs 含量, 3 个样点的浓度范围在  $9.8\text{--}38 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间, 样点间溴酚浓度的差异也最大. 昭通、西安和南阳的溴酚浓度相对较低、分布差异小, 其 $\Sigma$ BPs 均值分别为  $3.1$ 、 $2.3$ 、 $2.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 相比之下, 山东省烟台市和东营市的各样点均具有高检出水平,  $\Sigma$ BPs 值在  $3.3\text{--}14 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  间, 反映了山东地区溴酚浓度较高的特征. 深圳市树皮中的 $\Sigma$ BPs 均值处于中值水平, 其中 4 个样品的 $\Sigma$ BPs 值高于  $5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  而其余 2 个样品的值仅  $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  以下, 将该市样品的 $\Sigma$ BPs 浓度分为两组 ( $5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  以上和  $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  以下) 进行独立样本 t 检验, 发现两组间存在显著性差异 ( $P=0.011 < 0.05$ ), 反映出深圳市内溴酚的显著差异性分布. 此外, 从地域分布来看, 沿海地区的东营市、烟台市和深圳市的树皮样品中 $\Sigma$ BPs 均值含量分别  $8.2$ 、 $8.1$ 、 $5.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 3 个沿海城市的树皮样品中 $\Sigma$ BPs 均值为  $6.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 而内陆地区的各城市中, 除树皮 BPs 含量异常显著的迪庆外, 其余五个城市的树皮 $\Sigma$ BPs 含量仅在  $2.0\text{--}6.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间, 均值为  $3.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 若将内陆城市分为内陆高海拔城市(昭通、迪庆和林芝)和内陆低海拔城市(西安、南阳和洛阳), 3 个内陆高海拔城市的树皮 $\Sigma$ BPs 均值为  $10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而 3 个内陆低海拔城市的 $\Sigma$ BPs 均值为  $3.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 由此表明, 沿海地区的溴酚水平整体稍高于内陆地区, 而在某些高海拔地区可能存在较高浓度的溴酚.

此外, 研究发现同一城市的溴酚分布可能受海拔高度的影响. 云南迪庆的植物样品分别采自白马雪山的山底、山腰和山顶, 海拔高度分别为  $2800 \text{ m}$ 、 $3495 \text{ m}$  和  $4125 \text{ m}$ , 其中  $4125 \text{ m}$  是本次采样的最高海拔, 其对应样品的 $\Sigma$ BPs 浓度为  $38 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 远高于山底 ( $13 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和山腰样品 ( $9.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的 $\Sigma$ BPs 值, 也是本次分析结果的最大值. Tian 等研究发现电子垃圾场地植物的 PBDEs 含量与周围温度存在负相关关系, 高温易促进植物中半挥发性有机物的蒸发而降低含量<sup>[21]</sup>. Wang 等在青藏高原的表层土壤中发现了多氯联苯和多溴二苯醚的浓度与海拔高度的正相关关系<sup>[22]</sup>. 在本研究中, 迪庆白马雪山山顶由于海拔较高而具有更低的温度, 大气中的溴酚在该地区更容易冷凝富集在树皮中, 其中高山冷捕集效应可能是造成该样点具有高浓度溴酚的重要原因.



## 2.2 油松树皮中 BPs 的组成特征分析

各地树皮样品中溴酚的单体组成和浓度如图 1 所示. 树皮样品共检测出 4-BP、2,4-DBP、2,3,4-TBP、2,4,6-TBP、3,4,5-TBP 和 PBP 的 6 种溴酚, 检出率分别为 72%、34%、3.5%、41%、10% 和 38%, 表明 4-BP、2,4-DBP、2,4,6-TBP 和 PBP 是我国环境中分布广泛的溴酚单体. 有研究显示, 山东某化工厂的废水中存在微量的 4-BP、2,4-DBP 和 2,4,6-TBP<sup>[23]</sup>, 广东电子拆解场地的土壤中以及排放的颗粒物中则含有高浓度的 4-BP、2,4-DBP、2,6-DBP、2,4,6-TBP<sup>[12-13]</sup>, 我国北江江水中也发现了微量的 2,4,6-TBP 和 PBP<sup>[24]</sup>, 这些研究检测到的溴酚单体与本研究在树皮样品中检测到的结果类似, 进一步表明以上几种溴酚在我国环境中的广泛分布.

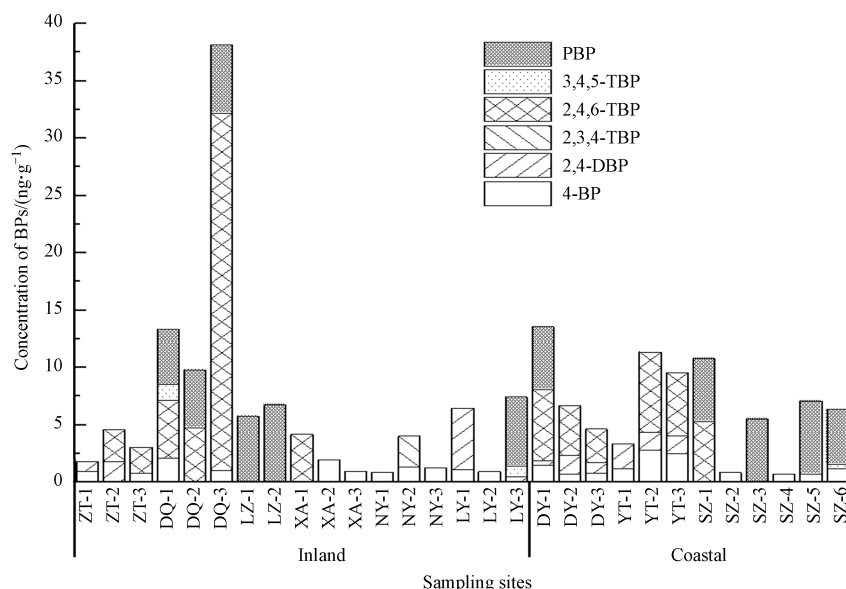


图 1 我国部分城市树皮样品中 BPs 的浓度及单体分布

Fig.1 Concentrations and profiles of BPs in pine bark samples from cities of China

图 2 是以城市为单位的溴酚各单体比例堆积图. 其中, 检出率最高的 4 种溴酚 4-BP、2,4-DBP、2,4,6-TBP 和 PBP 的含量占总浓度的比例也最大.

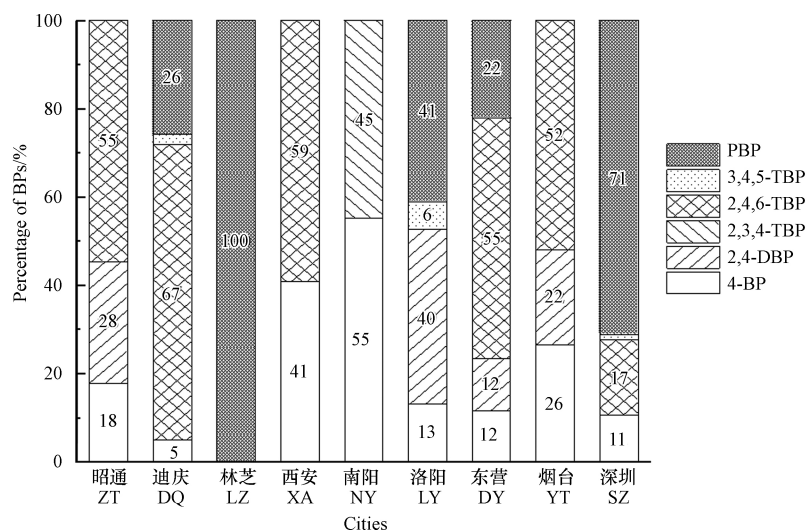


图 2 我国部分城市树皮样品中 BPs 单体的分布及其比例

Fig.2 Compositions and proportions of BPs in pine barks from cities of China

2,4,6-TBP 是环境中最主要的溴酚单体, 在 6 个城市中均占有重要比例, 其中除深圳外的 5 个城市中占比均超过 50%, 而位于云南省迪庆藏族自治州的 DQ-3 样品的 2,4,6-TBP 含量在所测样品中含量最高, 达到  $31 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 4-BP 是分布最广的溴酚, 在除林芝外所有城市中均有检出, 虽然也占有较高比

例,但其浓度水平普遍不高.结合图 1 可知,PBP 是环境水平仅次于 2,4,6-TBP 和 4-BP 的溴酚,在已检出的多个样点中浓度接近,其值在  $4.8\text{--}6.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间.2,4-DBP 在昭通、洛阳、东营和烟台的 4 个城市均有较高的检出率,其中东营和烟台的所有样点均有检出,表明两城市 2,4-DBP 广泛分布的特征,但在其余城市的样品中未有检出.2,3,4-TBP 和 3,4,5-TBP 只在少数地区检出.

### 2.3 油松树皮中溴酚的环境来源分析

诸多研究表明,海洋生物体系是溴酚主要的天然来源,其中的藻类、多毛纲等多种生物可自行合成 2-BP、4-BP、2,4-DBP、2,6-DBP 和 2,4,6-TBP,而常用于化工生产的人为源溴酚有 4-BP、2,4-DBP、2,4,6-TBP 和 PBP<sup>[1,3]</sup>.因此,可参照溴酚的种类并结合环境中的分布特征对我国环境中的溴酚来源进行初步分析.

树皮是良好的大气 POPs 污染监测指示剂,既可凭借其表面的多孔结构捕获大气细颗粒物,也可通过其含有的脂质吸收空气中的亲脂性气态有机物.虽然目前暂无关于溴酚的气相-颗粒相分配系数的研究,但有研究表明卤代有机物的挥发性随着卤原子数的增多而降低,因而低卤代物更易存在于气相而高卤代物则多存留于颗粒相<sup>[25-26]</sup>.本研究中,溴化程度最低的 4-BP 具有最强的挥发性,容易因大气的传输而稀释,因而其浓度分布普遍较低.云南、西藏等距海洋遥远的内陆城市样品中也有检出,表明这些地区的 4-BP 除了天然来源外,可能更多的受到人为来源的影响,而沿海城市烟台具有显著高于其他各城市的浓度均值,表明除人为源的影响外,海洋天然来源也具有较强的影响,使其浓度由于天然源的输入而高于内陆城市.

2,4,6-TBP 和 PBP 属于高卤代溴酚,挥发性较低溴代溴酚低,长距离迁移能力也较低溴代溴酚低,因此检测出 2,4,6-TBP 和 PBP 的样点附近可能存在对应溴酚的排放源,而内陆地区仅少数样点检测出 2,4-DBP 也表明其周围存在人为源.山东省东营市和烟台市的所有样品均检测出 2,4-DBP 和高于整体水平的 2,4,6-TBP,据调查,东营和烟台所处的莱州湾地区是我国主要的卤代有机物生产地之一,Chi 等分析了同处莱州湾地区的山东省潍坊市某化工厂的工业废水以及渤海的海水样品,发现工业废水中存在较高浓度的 2,4-BP( $(1.7\pm 0.087)\times 10^3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和 2,4,6-TBP( $(7.1\pm 0.34)\times 10^3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ),而海水中二者的浓度虽然较废水中低,但也分别达到了 $(1.0\pm 0.11)\times 10^2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(68\pm 1.0)\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,推测化工厂是以上两种溴酚的重要来源,因此可能对其在该地区空气中的分布具有重要影响<sup>[23]</sup>.溴酚还有可能来源于其他有机污染物的环境转化过程.有研究表明东营市树皮中的 PBDEs 含量高达  $29\text{--}190\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  lw<sup>[27]</sup>,而 PBDEs 在紫外照射下可裂解生成多种低溴代苯酚,特别是易于生成间位取代的溴酚,其产物水平为  $2,4\text{-DBP} > 2,5\text{-DBP} > 2,4,6\text{-TBP} > 2,4,5\text{-TBP}$ <sup>[28]</sup>.此外,溴苯甲醚等其他溴代有机物也能通过生物或非生物转化作用生成溴酚,这些溴代化合物作为重要的化工材料,在我国大气环境中已被广泛检出<sup>[29-30]</sup>.基于上述分析,可以推测山东东营和烟台的 2,4-DBP 和 2,4,6-TBP 除天然源的贡献外,应该主要来自人为源,其中还有部分可能源自溴代有机物的环境转化.

## 3 结论(Conclusion)

本文分析了我国多个城市采集的油松树皮样品中 BPs 的污染水平及组成特征.结果表明,树皮样品中检出了 6 种溴酚, $\Sigma\text{BPs}$  的浓度范围为  $0.69\text{--}38\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均浓度为  $6.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,沿海城市油松树皮中检出的 BPs 单体种类和浓度整体高于内陆城市,此外发现树皮中 BPs 的浓度还在一定程度上随海拔的升高而升高.基于不同城市树皮样品中 BPs 单体的组成特征分析来源的影响,认为沿海城市和内陆城市大气环境中的溴酚均受人为源的重要影响,而沿海地区的低溴代溴酚水平则由于天然源的输入而高于内陆城市.本文以油松树皮为指示剂,首次针对我国不同城市大气环境中溴酚化合物的赋存和分布开展研究,为了解我国环境中的 BPs 污染现状和风险评估提供了基础数据.

### 参考文献 (References)

- [1] GRIBBLE G W. The natural production of organobromine compounds [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2000, 7(1): 37-49.

- [ 2 ] CHEN G S, KONSTANTINOV A D, CHITTIM B G, et al. Synthesis of polybrominated diphenyl ethers and their capacity to induce CYP1A by the ah receptor mediated pathway [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35( 18): 3749-3756.
- [ 3 ] HOWE P D, DOBSON S, MALCOLM H M. 2, 4, 6-Tribromophenol and other simple brominated phenols [J]. *IPCS Concise International Chemical Assessment Documents*, 2005( 66): 8-9.
- [ 4 ] SIM W J, LEE S H, LEE I S, et al. Distribution and formation of chlorophenols and bromophenols in marine and riverine environments [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(4): 552-558.
- [ 5 ] WANG X W, HU X F, ZHANG H, et al. Photolysis kinetics, mechanisms, and pathways of tetrabromobisphenol A in water under simulated solar light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49( 11): 6683-6690.
- [ 6 ] BUTT C M, STAPLETON H M. Inhibition of thyroid hormone sulfotransferase activity by brominated flame retardants and halogenated phenolics [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2013, 26( 11): 1692-1702.
- [ 7 ] OLSEN C M, MEUSSEN-ELHOLM E T M, HOLME J A, et al. Brominated phenols: Characterization of estrogen-like activity in the human breast cancer cell-line MCF-7 [J]. *Toxicology Letters*, 2002, 129( 1/2): 55-63.
- [ 8 ] KOEN Y M, HAJOVSKY H, LIU K, et al. Liver protein targets of hepatotoxic 4-bromophenol metabolites [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2012, 25( 8): 1777-1786.
- [ 9 ] BRUCHAJZER E, SZYMANSKA J A, PIOTROWSKI J K. Acute and subacute nephrotoxicity of 2-bromophenol in rats [J]. *Toxicology Letters*, 2002, 134( 1/2/3): 245-252.
- [ 10 ] TAKIGAMI H, SUZUKI G, HIRAI Y, et al. Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(2): 270-277.
- [ 11 ] DUFOUR P, PIRARD C, CHARLIER C. Determination of phenolic organohalogenes in human serum from a Belgian population and assessment of parameters affecting the human contamination [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600: 1856-1866.
- [ 12 ] HAN W, WANG S, HUANG H L, et al. Simultaneous determination of brominated phenols in soils [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25( 11): 2306-2312.
- [ 13 ] REN Z F, BI X H, HUANG B, et al. Hydroxylated PBDEs and brominated phenolic compounds in particulate matters emitted during recycling of waste printed circuit boards in a typical e-waste workshop of South China [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 177: 71-77.
- [ 14 ] LIU Y W, HOU X W, CHEN W F, et al. Occurrences of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in tree bark: Interspecies variability related to chain length [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 1388-1395.
- [ 15 ] MIAO Y C, GUO J P, LIU S H, et al. The climatology of low-level jet in Beijing and Guangzhou, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, 123( 5): 2816-2830.
- [ 16 ] WEISS P, LORBEER G, SCHARF S. Persistent organic pollutants in remote Austrian forests-altitude-related results [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 1998: 46-52.
- [ 17 ] HU J C, WU J, XU C Y, et al. Preliminary investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran, polychlorinated naphthalene, and dioxin-like polychlorinated biphenyl concentrations in ambient air in an industrial park at the northeastern edge of the Tibet-Qinghai Plateau, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 935-942.
- [ 18 ] GAI N, PAN J, TANG H, et al. Selected organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmosphere at Ruergai high altitude prairie in eastern edge of Qinghai-Tibet Plateau and their source identifications [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 95: 89-95.
- [ 19 ] GAI N, PAN J, TANG H, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface soils from Ruergai high altitude prairie, east edge of Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 478: 90-97.
- [ 20 ] YUAN H D, JIN J, BAI Y, et al. Concentrations and distributions of polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in tree bark and human hair from Yunnan Province, China [J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 319-325.
- [ 21 ] TIAN M, CHEN S J, WANG J, et al. Plant uptake of atmospheric brominated flame retardants at an E-waste site in Southern China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46( 5): 2708-2714.
- [ 22 ] WANG P, ZHANG Q H, WANG Y W, et al. Altitude dependence of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soil from Tibetan Plateau, China [J]. *Chemosphere*, 2009, 76( 11): 1498-1504.
- [ 23 ] CHI X Y, LIU J Y, YU M, et al. Analysis of bromophenols in various aqueous samples using solid phase extraction followed by HPLC-MS/MS [J]. *Talanta*, 2017, 164: 57-63.
- [ 24 ] XIONG J K, LI G Y, AN T C, et al. Emission patterns and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers and bromophenols in water and sediments from the Beijiang River, South China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 596-603.
- [ 25 ] YAO Y M, CHANG S, SUN H W, et al. Neutral and ionic per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in atmospheric and dry deposition samples over a source region (Tianjin, China) [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 212: 449-456.
- [ 26 ] YANG M, QI H, JIA H L, et al. Polybrominated diphenyl ethers in air across China: Levels, compositions, and gas-particle partitioning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47( 15): 8978-8984.
- [ 27 ] HE C, JIN J, LI G Y, et al. Exchange of organohalogen compounds between air and tree bark in the Yellow River region [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 478-484.
- [ 28 ] BENDIG P, VETTER W. UV-induced formation of bromophenols from polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47( 8): 3665-3670.
- [ 29 ] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40( 4): 1190-1196.
- [ 30 ] CHEN Y J, ZHANG A Q, LI H X, et al. Concentrations and distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soils and tree bark in Inner Mongolia, Northern China, and the risks posed to humans [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125950.