

南北极典型区域环境多介质中得克隆分布数据集

那广水¹, 李瑞婧¹, 陆紫皓¹, 高 会¹, 张 洁²,
王 震¹, 葛林科¹, 姚子伟¹

1. 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室, 国家海洋环境监测中心 大连 116023;
2. 中国极地研究所, 上海, 200136

摘 要: 近年来, 在全球很多地方的环境介质中(例如: 水、雪、土壤、大气、植物、动物等)检测出很高含量的得克隆(Dechloranes, Decs)。南北极地区环境介质中得克隆含量如何, 却少有数据。南北极典型区域环境多介质中得克隆分布数据集是作者在考察北极新奥尔松(2012)和南极菲尔德斯半岛(2014)的基础上, 在其海水、雪水、湖水、土壤、植物以及大气等样品中, 测量五种得克隆的含量基础上建立的。该数据集可以反映南北极得克隆的污染状况, 并为进一步研究得克隆在南北极的分布和组成特征及其蓄积趋势提供依据。

关键词: 得克隆; 介质; 北极; 南极

DOI: 10.3974/geodp.2017.01.11.

1 前言

得克隆(Dechloranes, Decs)常常被应用于电子设备、纺织品、家具、汽车等工业和消费品中, 以增加其防火性能^[1]。与大多数持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)相似, Decs 具有稳定的物理化学性质, 不易降解^[2,3], 这使得 Decs 能够在环境多介质中迁移并进行富集^[4,5]。因此, Decs 的普遍存在已成为一个重要的环境挑战^[6-9]。近几年, Decs 已被列入 OSPAR(《奥斯陆巴黎保护东北大西洋海洋环境公约》, 1972)优先控制化学品名单。因此, 有必要对环境中 Decs 污染现状进行系统的调查和监测。近几年有研究在极地大气中检测到了 Decs, 证实了其在极地环境中的存在^[10]。然而, 关于 Decs 在极地区域多介质的分布方面数据仍较少。因此, 为了提供一份关于南北极环境多介质中 Decs 污染水平的系统评估数据, 作者于 2012 和 2014 年考察并汇集了位于南极乔治王岛西南侧最大无冰区—菲尔德斯半岛, 以及位于北极斯匹次卑尔根岛西岸的孔斯峡湾入口处的新奥尔松地区数据。

2 数据集元数据简介

南北极典型区域环境多介质中得克隆分布数据集^[11](Distribution of Dechloranes in multi-medium of typical areas in the Arctic and Antarctic, 即 Dechloranes_Arctic_Antarctic)的

收稿日期: 2014-09-09; 修订日期: 2014-12-10; 出版日期: 2017-03-25

通讯作者: 那广水 A-3185-2017, 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室, gsna@nmemc.org.cn

论文引用格式: 那广水, 李瑞婧, 陆紫皓等. 南北极典型区域环境多介质中得克隆分布数据集[J]. 全球变化数据学报. 2017, 1(1): 74-79. DOI: 10.3974/geodp.2017.01.11.

数据集引用格式: 那广水, 李瑞婧, 陆紫皓等. 南北极典型区域多介质中得克隆分布数据集[DB]. 全球变化科学研究数据出版系统. 2014. DOI: 10.3974/geodb.2014.02.14.V1

数据集名称、短名名称、通讯作者、作者、地理区域、数据年代、数据格式、数据量、数据出版单位、数据共享网络服务平台、数据集组成及出版等信息一并列于表 1 和表 2。

表 1 南北极典型区域环境多介质中得克隆分布特征数据集作者信息表

序号	姓名	Researcher ID	单位	联系信息
1	那广水	A-3185-2017		gsna@nmemc.org.cn
2	李瑞婧	A-3183-2017	国家海洋局近岸海域生态环境 重点实验室, 国家海洋环境监测 中心	liruijing158@163.com
3	陆紫皓	K-8964-2015		luzihao1990209@outlook.com
4	高 会	A-3207-2017		hgao@nmemc.org.cn
5	张 洁	L-4784-2016	中国极地研究所	zhangjie@pric.gov.cn
6	王 震	A-3212-2017	国家海洋局近岸海域生态环境 重点实验室, 国家海洋环境监测 中心	zwang@nmemc.org.cn
7	葛林科	A-3228-2017		lkge@nmemc.org.cn
8	姚子伟	A-3238-2017		zwyao@nmemc.org.cn

表 2 南北极典型区域环境多介质中得克隆分布特征数据集元数据简表

条目	描 述
数据集名称	南北极典型区域环境多介质中得克隆分布数据集
数据集短名	Dechloranes_Arctic_Antarctic
地理区域	位于南极的菲尔德斯半岛和北极的新奥尔松区域。地理范围包括北纬 78 度 53 分 22.31 秒-78 度 59 分 17.40 秒, 东经 11 度 35 分 53.00 秒-12 度 22 分 20.40 秒, 以及南纬 62 度 10.435 分-62 度 13.748 分, 西经 58 度 54.613 分-59 度 00.879 分。
数据年代	北极数据收集于 2012.07.07-2012.07.28, 南极数据收集于 2014.1.13-2014.2.27
数据格式	.xlsx
数据量	39 KB
数据集组成	本数据集包括两个数据文件: (1) Dechloranes_Arctic.xlsx: 北极新奥尔松 (2012) 样本点地理坐标, 海水、空气、土壤、植物实地调查样本得到的得克隆含量数据, 数据量 16KB。(2) Dechloranes_Antarctic.xlsx, 南极菲尔德斯半岛 (2014) 样本点地理坐标, 水体、空气、土壤、植物实地调查样本得到的得克隆含量数据, 数据量 23KB。
基金项目	国家自然科学基金 (21377032); 国家海洋局 (2014-02-01; 2014-03-04; 2014-04-01; 2014-04-03; 201105013); 中华人民共和国科学技术部 (KP201208)。
出版与共享服务平台	全球变化科学研究数据出版系统 http://www.geodoi.ac.cn
地址	北京市朝阳区大屯路甲 11 号 100101, 中国科学院地理科学与资源研究所
数据共享政策	全球变化科学研究数据出版系统的“数据”包括元数据 (中英文)、实体数据 (中英文) 和通过《全球变化数据学报》(中英文) 发表的数据论文。其共享政策如下: (1) “数据”以最便利的方式通过互联网系统免费向全社会开放, 用户免费浏览、免费下载; (2) 最终用户使用“数据”需要按照引用格式在参考文献或适当的位置标注数据来源; (3) 增值服务用户或以任何形式散发和传播 (包括通过计算机服务器) “数据”的用户需要与《全球变化数据学报》(中英文) 编辑部签署书面协议, 获得许可; (4) 摘取“数据”中的部分记录创作新数据的作者需要遵循 10% 引用原则, 即从本数据集中摘取的数据记录少于新数据集总记录量的 10%, 同时需要对摘取的数据记录标注数据来源 ^[12] 。

3 数据采集及研发方法

3.1 采样及前处理

本研究共采集了北极（2012 年）表层海水样品 8 个、土壤样品 12 个、植物样品 8 个以及大气样品 12 个，南极（2014 年）表层海水样品 10 个、雪水样品 8 个、湖水样品 4 个、土壤样品 23 个、植物样品 21 个以及大气样品 12 个，采样位点信息见图 1 和图 2。海水和沉积物样品需同时采集，土壤（表层 5 厘米）和植物的采集位点也保持一致；大气样品通

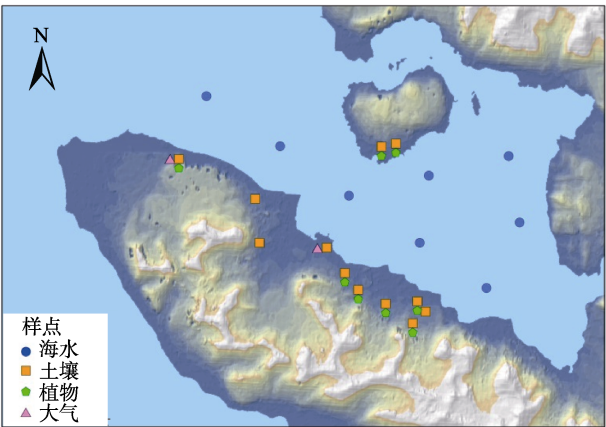


图 1 2012 年北极新奥尔松地区采样位点图

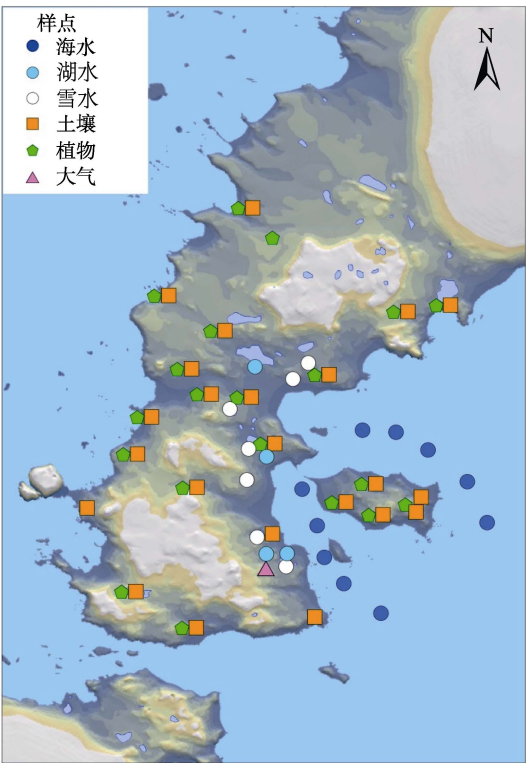


图 2 2014 年南极菲尔德斯半岛采样位点图

过聚亚安酯泡沫来收集。采样的平均温度为 5℃, 所有采集的样品用铝箔包装后于-20℃保存。植物、土壤样品需经过冷冻干燥后研磨、过 80 目筛才能进行前处理。

3.2 材料

Dec 602 (95%)、Dec 603 (98%) 和 Dec 604 (95%) 购自加拿大 Toronto 化学研究所。包含顺反式异构体的 DP 混合物标准品购自美国 AccuStandard 研究所。同时, 内标多氯联苯 209 (99%) 购自百灵威科技有限公司。研究中所有用到的有机试剂(如二氯甲烷、正己烷)均为色谱级, 实验中所用水为经 Milli-Q 纯化的去离子水。硅胶、中性氧化铝和无水硫酸钠均购自默克公司。

3.3 萃取、净化和分析

称取 5 g 土壤、植物样品, 加入替代内标以及 50 mL 萃取剂(正己烷: 二氯甲烷=1:1)进行加速溶剂萃取。在萃取液中加入活化好的铜粉除硫。将 8 L 海水通过 C 18 膜和玻璃纤维滤膜(GFF)过滤, 分别获得含有 Gecs 的水相和颗粒相。将 C 18 膜和 GFF 在 50 mL 正己烷: 二氯甲烷=1:1 的混合试剂浸泡 12 小时后超声萃取半小时, 收集萃取液并重复此操作一次。大气样品通过大体积采样器将颗粒相收集于 GFF 膜中, 气相收集于 PUF 中, 流速为 1.0 m³/min, 收集的气体总体积为 2880 m³, 利用正己烷: 二氯甲烷=1:1 混合试剂对大气 GFF 膜和 PUF 进行索式提取。将所有样品的粗提液旋转蒸发到 5 mL 后利用手填硅胶柱净化。柱内填充 2 g 活化的硅胶、4 g 中性氧化铝以及 1 cm 柱高的无水硫酸钠, 并预先用正己烷浸湿。用 70 mL 正己烷: 二氯甲烷=1:1 混合试剂洗脱, 洗脱液经氮吹至近干, 加入 500 μL 正己烷定容。

通过安捷伦气象色谱仪和 59731 质谱检测器检测 Decs 含量, 在负离子化学模式下, 以甲烷作为反应气, 选用 DB-5HT 毛细管柱(0.25 mm i.d. × 30 m × 0.10 μm, 美国加利福尼亚百灵威科技有限公司)。进样体积为 1.0 μL。氦气作为载气, 流速为 1.0 mL/min。气相色谱升温程序为: 初始温度 80℃, 2 min, 以 20℃/min 上升至 180℃, 再以 5℃/min 的速度增加到 250℃, 保持 2 min, 最后以 30℃/min 升温至 310℃, 保持 5 min。四极杆, 离子源, 传输线温度分别为 150℃、150℃、275℃。采用选择离子监测模式(Dec 602 的定性定量离子为 m/z 606.0, 608.2/610.0; Dec 603 的定性定量离子为 m/z 628.0, 630.0/634.0; Dec 604 的定性定量离子为 m/z 569.0, 608.0/612.0; *syn*-DP 和 *ant*-DP 的定性定量离子为 m/z 646.0, 645.0/649.0)对样品中该化合物进行定性和定量。

4 数据结果与验证

4.1 数据结果

本研究共得到两组数据, 分别是 2012 年北极典型区域环境多介质中得克隆分布数据和 2014 年南极典型区域环境多介质中得克隆分布数据, 共计 10 个数据表。以南北极大气样品为例, 五种得克隆的均值和范围见表 3。南北极海水中, 得克隆的分布数据见表 4 和表 5。

4.2 数据验证

为验证实地样品数据的准确性和可靠性, 实地样品和实验室空白样品采用相同的提取和检测方法进行比较。在检测中, 得克隆检出限(MDLs)由空白均值加三倍标准误差得到;

表 3 南北极典型地区大气中五种得克隆单体及总量 (Σ Decs) 的范围和均值 (pg/m^3)

Decs	介质	区域	均值 \pm 标准偏差	范围
Dec 602	大气	北极	0.0094 \pm 0.0093	nd–0.035638
		南极	0.023 \pm 0.04	0.002–0.156
Dec 603		北极	0.240 \pm 0.323	0.026–0.940
		南极	0.074 \pm 0.10	0.022–0.352
Dec 604		北极	1.170 \pm 1.000	0.277–3.194
		南极	4.90 \pm 6.30	0.924–22.751
Syn DP		北极	4.569 \pm 2.766	nd–10.795
		南极	3.80 \pm 2.75	0.503–10.647
Anti DP		北极	4.932 \pm 2.686	1.508–11.449
		南极	4.00 \pm 3.01	1.181–11.015
Σ Decs		北极	10.920 \pm 5.431	3.638–24.692
		南极	12.80 \pm 8.10	3.722–28.061

注：“nd”表示未检出

表 4 北极新奥尔松 (2012) 环境多介质得克隆分布数据集例表 (介质: 海水 pg/L)

Site	Latitude	Longitude	Dec 602	Dec 603	Dec 604	Syn DP	Anti DP
K1	78°59'17.40"N	11°39'36.00"E	nd	6.250000	106.250000	103.125000	87.500000
K2	78°58'0.00"N	11°49'41.40"E	nd	nd	65.625000	53.125000	28.125000
K3	78°56'42.60"N	11°59'7.80"E	nd	3.125000	43.750000	40.625000	25.000000
K4	78°55'28.20"N	12° 8'45.00"E	nd	3.125000	65.625000	115.625000	37.500000
K5	78°54'17.40"N	12°17'48.00"E	nd	3.125000	25.000000	21.875000	18.750000
K6	78°56'0.00"N	12°22'20.40"E	nd	3.125000	31.250000	250.000000	15.625000
K7	78°57'43.80"N	12°20'54.00"E	nd	nd	46.875000	103.125000	34.375000
K8	78°57'13.80"N	12°10'0.00"E	nd	nd	40.625000	21.875000	12.500000

注：“nd”表示未检出

表 5 南极菲尔德斯半岛 (2014) 环境多介质得克隆分布数据集例表 (介质: 海水 pg/L)

site	Latitude	Longitude	Dec 602	Dec 603	Dec 604	Syn DP	Anti DP
G1	62°12.678'S	58°57.222'W	23.4375	96.875	390.625	13.7325	87.5
G2	62°12.969'S	58°56.987'W	54.9675	253.125	390.625	496.875	743.75
G3	62°13.222'S	58°56.878'W	6.53	53.125	27.3075	32.4825	57.6475
G4	62°13.436'S	58°56.563'W	8.0925	18.4775	22.62	137.5	240.46
G5	62°13.680'S	58°55.949'W	14.3425	99.7275	31.995	421.875	521.875
A1	62°12.226'S	58°56.168'W	9.375	47.2275	61.6825	200	145.3125
A2	62°12.250'S	58°55.599'W	9.375	29.6875	48.4375	250	139.0625
A3	62°12.397'S	58°55.068'W	9.375	59.375	118.75	1123.75	524.53125
A4	62°12.658'S	58°54.420'W	3.405	28.125	125	378.125	787.5
A5	62°12.985'S	58°54.100'W	0.56	15.3525	25.745	88.7325	112.335

如果没有空白样品,则以三倍信噪比代表仪器检出限。本数据集中,土壤样品中得克隆的检出限范围在 0.19–24.04 pg/g,海水样品中得克隆的检出限为 0.56–13.99 pg/L,植物样品中得克隆检出限为 0.05–0.26 pg/g,大气样品中得克隆检出限为 0.002–0.171 pg/m³。综合平均回收率为 80%–113%,数据检验结果表明,基于现场实地样本获得的本数据集具有较高的数据质量。

5 结论

南北极典型区域环境多介质中得克隆的分布特征数据表明,北极新奥尔松(2012)和南极菲尔德斯半岛(2014)地区的海水、雪水、湖水、土壤、植物以及大气等环境介质中均检测出得克隆 Dec 602、Dec 603、Dec 604、Syn DP 和 Anti DP。这些实地检测数据可以为北极新奥尔松(2012)和南极菲尔德斯半岛(2014)地区了解得克隆污染现状、进一步分析得克隆的来源和评估富集态势等提供依据。

作者分工: 那广水负责数据集总体设计;葛林科负责数据采集;王震负责数据集研发方法;李瑞婧、陆紫皓负责数据分析;高会、姚子伟、张洁负责数据验证;李瑞婧、那广水负责数据论文撰写。

致谢: 感谢中国 2012 和 2014 南极科考队对本研究样本的采集给予的大力支持。

参考文献

- [1] Guerra, P., Fernie, K., Jiménez, B. Dechlorane plus and related compounds in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from Canada and Spain. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(4): 1284-1290.
- [2] Hoh, E., Zhu, L.Y., Hites, R.A.. Dechlorane plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40(4): 1184-1189.
- [3] Zhu, J.P., Peng, Y.L., Shoeib, M.. Detection of dechlorane plus in residential indoor dust in the city of Ottawa, Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(22): 7694-7698.
- [4] Feo, M.L., Barón, E., Eljarrat, E., Barceló, D.. Dechlorane Plus and related compounds in aquatic and terrestrial biota: a review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, 404(9): 2625-2637.
- [5] Xian, Q.M., Siddique, S., Li, T., Feng, Y.L., Takser, L., Zhu, J.P.. Sources and environmental behavior of dechlorane plus-A review. *Environ. Inter.*, 2011, 37(7): 1273-1284.
- [6] Jia, H.L., Liu, Y.Q., Yang, M.. Concentration and bioaccumulation of dechlorane compounds in coastal environment of Northern China. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(7): 2613-2618.
- [7] Ma, W.L., Liu, L.Y., Qi, H., Sun, D.Z., Shen, J.M., Wang, D.G., Li Y.F.. Dechlorane plus in multimedia in northeastern Chinese urban region. *Environ. Int.*, 2011, 37(1): 66-70.
- [8] Qi, H., Liu, L.Y., Jia, H.L., Li, Y.F., Ren, N.Q., You, H. Shi X.Y., Fan L.L., Ding Y.S.. Dechlorane plus in surficial water and sediment in a Northeastern Chinese River. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(7): 2305-2308.
- [9] Wu, J.P., Zhang, Y., Chen, X.J., Wang, J., Chen, S.J., Guan, Y.T. Mai B.X.. Isomer-Specific Bioaccumulation and trophic transfer of dechlorane plus in the freshwater food web from a highly contaminated site, South China. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(2): 606-611.
- [10] Möller, A., Xie, Z.Y., Sturm, R., Ebinghaus, R.. Large-scale distribution of dechlorane plus in air and seawater from the arctic to antarctica. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(23): 8977-8982.
- [11] 那广水, 李瑞婧, 陆紫皓等. 南北极典型区域多介质中得克隆分布数据集(Dechloranes_Arctic_Antarctic)[DB]. “全球变化科学研究数据出版系统”(中英文). DOI:10.3974/geodb.2014.02.14.V1
- [12] “全球变化科学研究数据出版系统”(中英文)编辑部. 全球变化科学研究数据共享政策. DOI: 10.3974/dp.policy.2014.05