

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第1期

Vol.35 No.1

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM_{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估 谢元博, 陈娟, 李巍 (1)

长白山 PM_{2.5} 中水溶性离子季节变化特征研究 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 戴冠华 (9)

青岛大气颗粒物数浓度变化及对能见度的影响 柯馨姝, 盛立芳, 孔君, 郝泽彤, 屈文军 (15)

重庆市大气二噁英污染水平及季节变化 张晓岭, 卢益, 朱明吉, 蹇川, 郭志顺, 邓力, 孙静, 张芹, 罗财红 (22)

西南地区再生铝冶炼行业二噁英大气排放 卢益, 张晓岭, 郭志顺, 蹇川, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (30)

西南地区新型干法水泥生产中的二噁英大气排放 张晓岭, 卢益, 蹇川, 郭志顺, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (35)

杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征 蒋欣慰, 孙鑫, 裴小强, 金漫彤, 李云龙, 沈学优 (41)

模拟不同排放源排放颗粒及多环芳烃的粒径分布研究 符海欢, 田娜, 商惠斌, 张彬, 叶素芬, 陈晓秋, 吴水平 (46)

川东北地区元素大气沉降通量及其季节变化 童晓宁, 周厚云, 游镇烽, 汤静, 刘厚均, 黄颖, 贺海波 (53)

重庆市铁山坪 2001 ~ 2010 年酸沉降变化 余德祥, 马萧萧, 谭炳全, 赵大为, 张冬保, 段雷 (60)

汉江上游金水河流域氮湿沉降 王金杰, 张克荣, 吴川, 张全发 (66)

麦秸及其烟尘中正构脂肪酸的组成 刘刚, 李久海, 吴丹, 徐慧 (73)

兰州市室内大气降尘环境磁学特征及其随高度变化研究 吴铎, 魏海涛, 赵瑞瑞, 张蕊, 刘建宝 (79)

中亚热带针阔混交林土壤-大气界面释汞通量研究 马明, 王定勇, 申源源, 孙荣国, 黄礼昕 (85)

水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO₂ 释放的影响 柯跃进, 胡学玉, 易卿, 余忠 (93)

黄海和东海海域溶解铋地球化学分布特征 吴晓丹, 宋金明, 吴斌, 李学刚 (100)

浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价 马迎群, 时瑶, 秦延文, 郑丙辉, 赵艳民, 张雷 (108)

POCIS 采样技术应用于九龙江流域水环境中雌激素的检测 张利鹏, 王新红, 李永玉, 吴玉玲, 张祖麟 (117)

降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义 陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 莫雪, 师阳 (123)

锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素 唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 张明泉, Frauke Barthold, Lutz Breuer, Hans-Georg Frede (131)

子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征 赵钰, 单保庆, 张文强, 王超 (143)

水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响 宋立芳, 王毅, 吴金水, 李勇, 李裕元, 孟岑, 李航, 张满意 (150)

黄东海表层沉积物中磷的分布特征 宋国栋, 刘素美, 张国玲 (157)

河流沉积物中有机磷提取剂 (NaOH-EDTA) 提取比例与机制研究 张文强, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (163)

沉积物短期扰动下 BAPP 再生和转化机制 武晓飞, 李大鹏, 汪明 (171)

三峡库区典型农村型消落带沉积物风险评价与重金属来源解析 敖亮, 雷波, 王业春, 周谐, 张晟 (179)

太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价 毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 曾庆飞, 谷先坤, 李旭光 (186)

滇池沉积物中主要污染物含量时间分异特征研究 王心宇, 周丰, 伊旋, 郭怀成 (194)

浓度层析荧光光谱局部匹配溢油鉴别技术 王春艳, 史晓凤, 李文东, 张金亮 (202)

光电 Fenton 技术处理污泥深度脱水液研究 王现丽, 王世峰, 吴俊峰, 濮文虹, 杨昌柱, 张敬东, 杨家宽 (208)

同步脱氮除磷颗粒污泥硝化反硝化特性试验研究 刘小英, 林慧, 马兆瑞, 王磊, 刘静伟, 郭超, 姜应和 (214)

垃圾填埋场渗滤液短程生物脱氮的长期稳定性实验研究 孙洪伟, 郭英, 彭永臻 (221)

油田区土壤石油烃组分残留特性研究 胡迪, 李川, 董倩倩, 李立明, 李广贺 (227)

水稻光合同化碳在土壤中的矿化和转化动态 谭立敏, 彭佩钦, 李科林, 李宝珍, 聂三安, 葛体达, 童成立, 吴金水 (233)

土地利用及退耕对喀斯特山区土壤活性有机碳的影响 廖洪凯, 李娟, 龙健, 张文娟, 刘云飞 (240)

水稻土团聚体 Cu²⁺ 吸附过程中铝的溶出及土壤溶液 pH 变化 许海波, 赵道远, 秦超, 李玉姣, 董长勋 (248)

Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响 刘娟娟, 梁东丽, 吴小龙, 屈广周, 钱勋 (254)

淹水时长对 3 种丛枝菌根 (AM) 真菌侵染 2 种湿地植物的影响 马雷猛, 王鹏腾, 王曙光 (263)

太湖水质与水生生物健康的关联性初探 周笑白, 张宁红, 张咏, 牛志春, 刘雷, 于红霞 (271)

3 种典型污染物对水生生物的急性毒性效应及其水质基准比较 姜东生, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (279)

某制药废水对发光细菌急性毒性的评价研究 杜丽娜, 杨帆, 穆玉峰, 余若祯, 左剑恶, 高俊发, 余忻, 滕丽君, 汤薪瑶 (286)

异丙甲草胺与锌共存对斜生栅藻毒性手性差异影响 胡晓娜, 张淑娟, 陈彩东, 刘惠君 (292)

Biotic Ligand Model 的简化模型及预测性能评价 王万宾, 陈莎, 吴敏, 苏德丽, 赵婧 (299)

基于 USEtox 的焦化行业优先污染物筛选排序研究 郝天, 杜鹏飞, 杜斌, 曾思育 (304)

微囊藻毒素降解菌 *Paucibacter* sp. CH 菌的分离鉴定及其降解特性 游狄杰, 陈晓国, 向荟圯, 欧阳溱, 杨冰 (313)

硝酸盐抑制油田采出水中硫酸盐还原菌活性研究 杨德玉, 张颖, 史荣久, 韩斯琴, 李光哲, 李国桥, 赵劲毅 (319)

降解纤维素产甲烷的四菌复合系 吴俊妹, 马安周, 崔萌萌, 于清, 齐鸿雁, 庄绪亮, 庄国强 (327)

中国陆地生态系统土壤异养呼吸变异的影响因素 谢薇, 陈书涛, 胡正华 (334)

内蒙古羊草草原根呼吸和土壤微生物呼吸区分的研究 史晶晶, 耿元波 (341)

南京河流夏季水-气界面 N₂O 排放通量 韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 尹继福, 孙霞 (348)

杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响 肖启涛, 胡正华, James Deng, 肖薇, 刘寿东, 李旭辉 (356)

生物表面活性剂强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性研究 彭海利, 张植平, 李小明, 杨麒, 罗琨, 易欣 (365)

不同硅铝比 Fe-ZSM-5 催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究 卢仁杰, 张新艳, 郝郑平 (371)

硫酸铵和尿素对废物焚烧过程中多种途径生成氯苯类的抑制作用 严密, 祁志福, 李晓东, 胡艳军, 陈彤 (380)

县域尺度的京津冀都市圈 CO₂ 排放时空演变特征 汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (385)

保水剂性能及其农用安全性评价研究进展 李希, 刘玉荣, 郑袁明, 贺纪正 (394)

《环境科学》征订启事 (65) 《环境科学》征稿简则 (220) 信息 (226, 270, 298, 364)

杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征

蒋欣慰^{1,2}, 孙鑫^{3,4}, 裴小强¹, 金漫彤⁴, 李云龙⁵, 沈学优^{1,6*}

(1. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; 2. 中国水电顾问集团华东勘测设计研究院, 杭州 310014; 3. 浙江省环境监测中心, 杭州 310015; 4. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310014; 5. 河南省建筑科学研究院有限公司, 郑州 450053; 6. 浙江省有机污染过程与控制重点实验室, 杭州 310058)

摘要: 分析评价了杭州市办公场所中 PBDEs 的污染现状、污染特征。结果表明, 办公场所中 PBDEs 气相和颗粒相总浓度范围为 40.66 ~ 141.00 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 93.22 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 是家庭室内、室外浓度的 1.87、5.01 倍。BDE-47、BDE-99 为办公场所中最重要的两种同系物, 分别占总浓度的 33.29%、31.99%。PBDEs 气相浓度是颗粒相的 1.34 倍, 其中 BDE-28、BDE-47、BDE-99 主要存在于气相中, BDE-153、BDE-183 主要存在于颗粒相中。

关键词: 多溴联苯醚; 办公场所; 室内空气; 浓度水平; 污染特征

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)01-0041-05

Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou

JIANG Xin-wei^{1,2}, SUN Xin^{3,4}, PEI Xiao-qiang¹, JIN Man-tong⁴, LI Yun-long⁵, SHEN Xue-you^{1,6}

(1. College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Hydro China Huadong Engineering Corporation, Hangzhou 310014, China; 3. Zhejiang Province Environmental Monitoring, Hangzhou 310015, China; 4. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 5. Henan Research Institute of Building Science Co., Ltd., Zhengzhou 450053, China; 6. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Organic Pollution and Control, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Pollution Status and characteristics of PBDEs in offices were investigated in Hangzhou. As a result, the total concentration of PBDEs was 40.66-141.00 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, and the mean concentration was 93.22 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, being 1.87 and 5.01 times as high as those in homes and outdoor. In particle and gas phases, BDE-47 and BDE-99 were the most abundant congeners, which accounted for 33.29% and 31.99% of total PBDEs, respectively. Concentration of PBDEs in gas phase was 1.34 times as high as that in particle phase. BDE-28, BDE-47 and BDE-99 mainly existed in the gas phase, while BDE-153 and BDE-183 mainly existed in the particle phase.

Key words: polybrominated diphenyl ethers; office; indoor air; concentrations; pollution characteristics

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一种阻燃性能优异的溴系阻燃剂, 广泛应用于塑料、电子产品、纺织品等产品中。其工业产品共有 3 类: 五溴联苯醚 (pentabromodiphenyl ether, Penta-BDEs)、八溴联苯醚 (octabromodiphenyl ether, Octa-BDEs)、十溴联苯醚 (decabromodiphenyl ether, Deca-BDEs)^[1], 三者均为多种单体组成的混合物。PBDEs 是一种添加型阻燃剂, 在产品的生产、使用、废弃过程中均会不断释放进入环境^[2,3], 其具有较强的亲脂憎水性, 易在生物脂肪内积累, 已普遍存在于土壤、水体、空气、生物组织等各种介质中^[4~8]。Hites^[1] 的研究表明, 人体血液、母乳中的 PBDEs 在过去 30 a 里以指数方式迅速增长。毒理学研究认为 PBDEs 会对人体的神经、肝脏、生殖系统产生毒性作用, 并具有一定的致癌性^[9], 对人体潜在威胁不容忽视。2009 年《斯德哥尔摩公约》已将 PBDEs 列为新型的持久性有机污染物^[10], BDE-28、BDE-47、

BDE-99、BDE-153 和 BDE-183 作为其主要成分, 成为重点监测的 5 种 PBDEs 单体。

空气是人体摄入污染物质的重要途径^[11,12], 人体在室内度过的时间长达 90% 以上^[13,14], 因此其对人体的潜在威胁更为明显^[15]。办公场所作为人们生活的重要场所, 在其中度过的时间至少在 30% 以上, 对于一些时常加班的白领工作者, 每日工作时间可能占全天的 50% 以上, 而办公场所中含有更多电脑、电子设备等潜在污染源, 并且电脑等电器的使用时间更长, 也有利于 PBDEs 的释放, 因此办公场所中 PBDEs 的污染可能更为严重。目前办公场所 PBDEs 的污染尚不明确, 相关的研究报道仍然不

收稿日期: 2013-04-03; 修订日期: 2013-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20977075); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2010AA064901, 2010AA064902); 浙江省重点科技创新团队项目 (2009R50047)

作者简介: 蒋欣慰 (1979 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境科学, E-mail: jiang_xw@ecibi.com

* 通讯联系人, E-mail: shenxueyou@zju.edu.cn

多^[16~18]. 国内仅有 Chen 等^[19]对广州办公场所空气气相中 PBDEs 的污染做了调查,发现办公场所 PBDEs 的污染已非常严重,浓度为家庭室内空气 PBDEs 的 1.56 倍. 然而由于 PBDEs 沸点高挥发性小等特性,其常以气相和颗粒相两种形态存在于室内空气中,单独的仅测定气相或者颗粒相中 PBDEs 的浓度,可能会低估了 PBDEs 在室内的实际污染程度,因此需要同时采集气相和颗粒相,对了解其污染状况和特征有着重要意义. 本研究采用主动采样器同时测定杭州市办公场所空气中气相及颗粒相 PBDEs 的浓度水平,并对其同系物分布、气固分配状况进行分析,以期了解我国办公场所空气中 PBDEs 的污染现状、污染特征.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪(美国); Agilent 7683 自动进样器(美国); TH-150A 型中流量主动采样器(武汉天虹); RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); MTN-2800W 型氮气浓缩装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司); SHB-III 循环水式多用真空泵(河南省太康科教器材厂); 索氏提取仪(250 mL); 玻璃纤维滤膜(直径 90 mm)购自 Staplex(美国); 圆柱形 PUF[6.4 cm(直径)×7.5 cm]. 标准样品包括 BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-153, BDE-183, 购自 Accustandards(美国); 正己烷、二氯甲烷、丙酮均为色谱纯.

PUF 处理:先用水洗,干燥后用正己烷/丙酮(1:1)索氏提取 24 h,干燥后用铝箔包好,置于冰箱中保存备用.

硅胶活化(200~300 目):用二氯甲烷淋洗,干燥后在 130℃ 下活化 10 h,充分冷却后盛于磨口广口瓶中,置于干燥器中保存备用^[20].

酸性硅胶制备:称取 100 g 活性硅胶,逐滴加入 44 g 浓硫酸,充分振荡 24 h,确保硫酸均匀的分布于硅胶中,之后将其盛于磨口广口瓶中^[21].

1.2 样品采集

选取一些典型办公场所(O1~O8)为研究对象,采样时间为 2011 年 6~12 月. 采用中流量大气采样器(武汉天虹)同时采集空气中气相及颗粒相样品. 采样器放置于周围 1 m 无障碍物的地点,高度为 1.5 m 左右,流量为 100 L·min⁻¹,每次采集大气样品 300~400 m³. 采样完毕后,用铝箔将玻璃纤维滤膜、PUF 密封放入样品袋中,立即带回实验室

处理.

1.3 样品前处理

玻璃纤维滤膜、PUF 用 200 mL 正己烷-丙酮(1:3,体积比)索氏提取 48 h,提取液浓缩至 1~2 mL,转移至进样瓶中,用 N₂ 吹干,正己烷置换溶剂,备用,索氏提取过程注意避光,以防 PBDEs 光解. 装填多层硅胶柱(从下至上分别为 1 g 活性硅胶、2 g 酸性硅胶、1 g 活性硅胶、2 g 酸性硅胶、2 g 活性硅胶、4 g 无水硫酸钠)^[22],采用干法填柱,每填一层均用洗耳球敲打平整. 用 50 mL 正己烷预淋洗,上样,用 100 mL 二氯甲烷-正己烷(3:17,体积比)淋洗硅胶柱,接收洗脱液. 将洗脱液浓缩至 1~2 mL,转移至进样瓶中,用 N₂ 吹干,正己烷置换溶剂,定容至 250 μL,待仪器分析.

1.4 仪器分析

样品采用 GC-ECD 分析,色谱柱为 HP-5ms(30 m×0.25 mm i. d. ×0.25 μm),初始温度 100℃,保持 2 min,以 15℃·min⁻¹升温至 315℃,保持 15 min. 进样口温度 280℃,检测器温度 320℃,以高纯氮气为载气,不分流进样,进样量 1 μL. PBDEs 标准样品的气相色谱图见图 1,各 PBDEs 的标准曲线的 R² 值均在 0.999 以上.

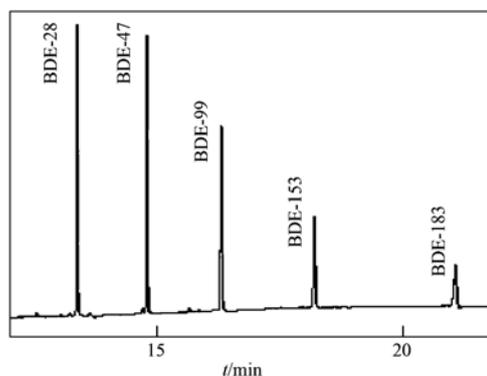


图 1 PBDEs 标准样品气相色谱

Fig. 1 Chromatograms of the standard solution of PBDEs

1.5 质量控制与质量保证

仪器检测限定义为 3 倍信噪比, BDE-28~BDE-183 的检测限分别为 0.71、0.75、0.86、1.13、1.34 pg·m⁻³. 实验前,在基质(玻璃纤维滤膜、PUF)上添加定量的 PBDEs 标准溶液,验证方法的回收率,方法回收率见表 1. 结果表明,玻璃纤维滤膜、PUF 上各 PBDEs 同系物的平均回收率分别为 88.05% 和 86.63%,平均相对标准偏差分别为 2.34% 和 2.77%. 大气采样过程中进行了 PUF 的穿透实验:使用 1.5 个 PUF 泡沫串联进行采样,结

果后半部 PUF 中 PBDEs 的含量小于前一个的 5%, 表明一个 PUF 能有效的捕集气相中的 PBDEs.

表 1 实验处理方法回收率/%

PBDEs 同系物	玻璃纤维滤膜 (n=5)		PUF (n=5)	
	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
BDE-28	90.31	1.81	89.53	2.01
BDE-47	89.42	2.10	90.16	2.83
BDE-99	90.20	1.45	87.03	2.56
BDE-153	86.01	3.42	83.92	3.72
BDE-183	84.32	2.90	82.51	2.74
平均值	88.05	2.34	86.63	2.77

2 结果与讨论

2.1 办公场所中 PBDEs 的污染现状

杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的浓度水平见表 2, 5 种 PBDEs 在所有样品中均被检出, 其气

相和颗粒相总浓度范围为 40.66 ~ 141.00 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 93.22 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中颗粒相浓度范围为 18.35 ~ 59.77 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 39.76 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 气相浓度范围为 22.31 ~ 81.23 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 53.46 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, PBDEs 气相浓度是颗粒相的 1.34 倍, 其中 BDE-47, BDE-99 是最主要的污染物, 共占总浓度的 65.29%.

不同采样点各 PBDEs 同系物浓度差异较大 (图 2), BDE28 ~ BDE183 的标准偏差分别为 9.31、11.38、10.68、5.79、3.00, 表明 BDE-28、BDE-47、BDE-99 在不同采样点的波动较大, 局部污染源差异明显. 主要是由于办公场所类型比较复杂, 而且不同的办公场所内部装饰和设施均差异较大, 因此在采样时各场所中 PBDEs 的浓度变化较大.

表 2 办公场所室内空气中 PBDEs 的浓度水平¹⁾/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

采样点	BDE-28		BDE-47		BDE-99		BDE-153		BDE-183		总浓度
	颗粒相	气相	颗粒相	气相	颗粒相	气相	颗粒相	气相	颗粒相	气相	
1	1.44	5.15	3.66	7.25	6.24	8.68	3.65	nd	3.36	nd	40.66
2	2.45	4.25	6.78	12.57	7.88	10.45	nd	nd	4.31	nd	50.48
3	5.48	14.56	16.57	23.45	17.24	19.58	7.56	5.48	6.22	2.32	118.46
4	6.89	10.24	11.85	22.68	14.32	20.21	8.63	4.26	4.33	2.42	105.83
5	4.26	13.28	15.66	26.49	8.69	14.65	6.35	2.68	2.65	nd	95.38
6	2.66	7.68	10.35	14.68	8.97	16.98	2.65	nd	3.66	nd	68.86
7	10.68	20.36	17.89	22.65	18.96	24.31	7.68	10.34	4.56	3.57	141.00
8	9.65	19.27	11.25	24.56	17.89	23.54	6.14	nd	8.12	4.12	125.10
Σ	43.51	94.79	94.01	154.33	100.19	138.4	42.66	22.76	37.21	12.43	240.29
平均浓度	5.44	11.85	11.75	19.29	12.52	17.30	5.40	3.13	4.65	1.89	93.22

1) nd 表示未检出

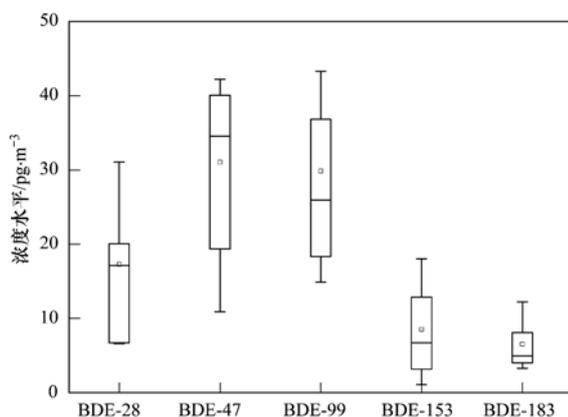


图 2 PBDEs 同系物的浓度分布

Fig. 2 Concentrations distribution of PBDEs congeners

本课题组曾研究了杭州家庭室内及室外空气中 PBDEs 的浓度水平^[22], 3 种环境中各 PBDEs 的浓度水平见图 3. 不同场所由于污染源的不同, 污染差异

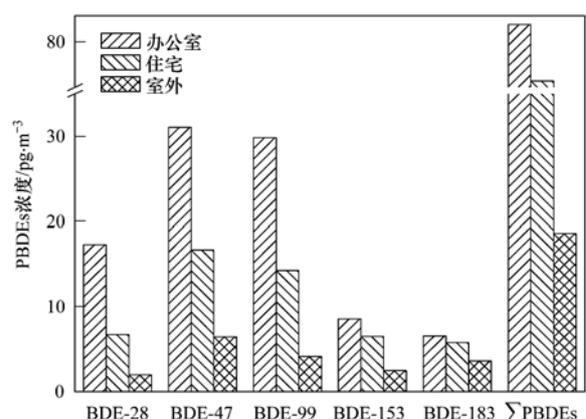


图 3 不同环境中 PBDEs 浓度水平

Fig. 3 Concentrations of PBDEs in different environment

较大, 办公场所中含有更多的 PBDEs 污染源, 污染更为严重, 其浓度大小为办公场所 > 家庭 > 室外, 主要是因为本研究所调查的办公场所中均有大量电

脑、打印机以及插线板等办公设备,而这些办公用品中往往需要加入大量的阻燃剂,所以办公场所空气中 PBDEs 的浓度相对较高. 其平均浓度分别为家庭、室外浓度的 1.87、5.01 倍. 办公场所中 BDE-28、BDE-47、BDE-99 的浓度与家庭差异较大,分别为家庭的 2.58、1.86、2.09 倍,而 BDE-153、BDE-183 的浓度差异较小,仅为家庭浓度的 1.31、1.14 倍.

2.2 办公场所中 PBDEs 的污染特征

办公场所中各 PBDEs 同系物的分布模式见图 4. 不同采样点同系物分配模式较为相似, BDE-47、BDE-99 是最主要的两种 PBDEs 同系物,分别占总浓度的 33.29%、31.99%,其次为 BDE-28,占总浓度的 18.55%, BDE-153、BDE-183 所占比例较小,两者共占总浓度的 16.17%.

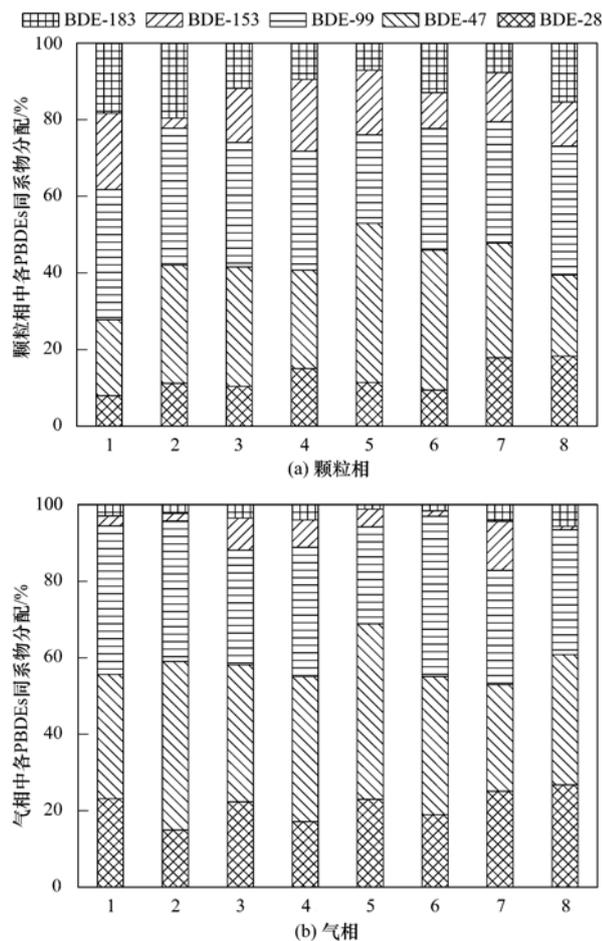


图 4 办公室室内空气 PBDEs 各同系物的分布模式

Fig. 4 Homologous distribution of PBDEs in indoor air of offices

PBDEs 的气固分布主要受自身的物化特性和温度、湿度等环境条件的影响. 一般规律是温度升高会增强 PBDEs 的挥发,而湿度则会增强对气相

PBDEs 的吸附. BDE-47、BDE-99 在颗粒相、气相两者所占比例均最高,分别为 61.35%、70.43%. BDE-28、BDE-47、BDE-99 占气相中 PBDEs 总浓度比例均高于颗粒相;而 BDE-153、BDE-183 占颗粒相中 PBDEs 总浓度比例高于气相. BDE-153、BDE-183 在颗粒相中的比例分别为 13.27%、12.75%,分别为气相中比例的 2.68、3.94 倍.

PBDEs 在空气中以颗粒相、气相的形式存在, PBDEs 气固分配模式会影响其在大气中的沉降、降解、迁移以及归宿等过程,但各同系物理化性质及环境因素的差异会导致气固分配模式发生变化. 图 5 为办公场所室内空气各 PBDEs 同系物在气相、颗粒相中的相对含量. BDE-28 ~ BDE-183 在气相中的比例分别为 69.52%、62.71%、58.51%、31.40%、25.79%,随溴原子数的增加,其在颗粒物中的比例也有所增加. 办公室室内空气气相 PBDEs 占总浓度的 57.1%,可见办公场所室内 PBDEs 气相与颗粒相浓度差异较小,单独的采集室内空气气相态或者颗粒态 PBDEs 均会低估其污染水平,因此需要对空气中气相和颗粒相 PBDEs 同时采集测定,才能准确的评价办公场所室内 PBDEs 的污染状况.

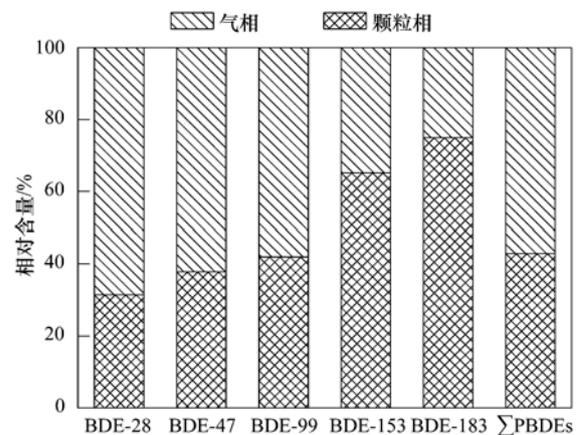


图 5 办公室室内空气 PBDEs 在气相及颗粒相中的相对含量

Fig. 5 Relative gaseous and particulate concentrations of PBDEs in indoor of offices

3 结论

(1) 杭州市部分办公场所空气中 PBDEs 气相和颗粒相总浓度范围为 $40.66 \sim 141.00 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $93.22 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, BDE-47、BDE-99 为最主要的两种同系物,分别占总浓度的 33.29%、31.99%. 气相 PBDEs 浓度是颗粒相的 1.34 倍,占总浓度的 57.1%,因此必须同时测定气相和颗粒相 PBDEs 浓

度,才能准确评价室内 PBDEs 的实际污染水平.

(2)不同 PBDEs 同系物在颗粒相、气相中的比例存在区别,BDE-28、BDE-47、BDE-99 主要存在于气相中,BDE-153、BDE-183 主要存在于颗粒相中.

(3)与杭州家庭、室外环境相比,办公场所中 PBDEs 浓度为家庭、室外的 1.87、5.01 倍,可见办公场所污染源更加广泛,污染更严重.

参考文献:

- [1] Hites R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A met-analysis of concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(4): 945-956.
- [2] Alaei M, Arias P, Sjodin A, *et al.* An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release [J]. *Environment International*, 2003, **29**(6): 683-689.
- [3] Osako M, Kim Y J, Ma K C. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**(10): 1571-1579.
- [4] Yu Z Q, Zheng K W, Ren G F, *et al.* Identification of Monochloro-nonabromodiphenyl ethers in the air and soil samples from South China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(7): 2619-2625.
- [5] Johnson P I, Stapleton H M, Mukherjee B, *et al.* Associations between brominated flame retardants in house dust and hormone levels in men [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **445**: 177-184.
- [6] Shoeib M, Harner T, Webster G M, *et al.* Legacy and current-use flame retardants in house dust from Vancouver, Canada [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **169**: 175-182.
- [7] Muenhor D, Harrad S. Within-room and within-building temporal and spatial variations in concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in indoor dust [J]. *Environment International*, 2012, **47**: 23-27.
- [8] Wang L C, Lee W J, Lee W S, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in various atmospheric environments of Taiwan: Their levels, source identification and influence of combustion sources [J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(7): 936-942.
- [9] Birnbaum L S, Staskal D F. Brominated flame retardants: Cause for concern [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2004, **112**(1): 9-17.
- [10] Vorkamp K, Thomsen M, Frederiksen M, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor environment and associations with prenatal exposure [J]. *Environment International*, 2011, **37**(1): 1-10.
- [11] 王立鑫, 赵彬, 张寅平, 等. 中国室内 SVOC 污染问题评述 [J]. *科学通报*, 2010, **55**(11): 967-977.
- [12] Zhang X M, Diamond M L, Robson M, *et al.* Emissions, and fate of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls indoors in Toronto, Canada [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(8): 3268-3274.
- [13] Rudel R A, Dodson R E, Perovich L J, *et al.* Semivolatile endocrine-disrupting compounds in paired indoor and outdoor air in two Northern California communities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(17): 6583-6590.
- [14] Currado G M, Harrad S. Comparison of polychlorinated biphenyl concentrations in indoor and outdoor air and the potential significance of inhalation as a human exposure pathway [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(20): 3043-3047.
- [15] Johnson-Restrepo B, Kannan K. An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(4): 542-548.
- [16] Watkins D J, McClean M D, Fraser A J, *et al.* Exposure to PBDEs in the office environment: Evaluating the relationships between dust, handwipes, and serum [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2011, **119**(9): 1247-1252.
- [17] Ni H G, Cao S P, Chang W J, *et al.* Incidence of polybrominated diphenyl ethers in central air conditioner filter dust from a new office building [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(7): 1957-1962.
- [18] Batterman S, Godwin C, Chernyak S, *et al.* Brominated flame retardants in offices in Michigan, USA [J]. *Environment International*, 2010, **36**(6): 548-556.
- [19] Chen L G, Mai B X, Xu Z C, *et al.* In-and outdoor sources of polybrominated diphenyl ethers and their human inhalation exposure in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(1): 78-86.
- [20] 王成, 高媛, 张海军, 等. 辽东湾海域短链氯化石蜡的生物累积特征 [J]. *环境化学*, 2011, **30**(1): 44-49.
- [21] 金军, 王英, 刘伟志, 等. 莱州湾地区土壤及底泥中多溴联苯醚水平及其分布 [J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(7): 1463-1468.
- [22] 孙鑫, 陈颖, 沈学优, 等. 杭州市家庭室内空气 PBDEs 的污染现状与特征 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(2): 364-369.

CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} Related Health Risks and Impaired Values of Beijing Residents in a Consecutive High-Level Exposure During Heavy Haze Days	XIE Yuan-bo, CHEN Juan, LI Wei (1)
Seasonal Variation of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} at Changbai Mountain	ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (9)
Variation of Atmospheric Particle Number Concentrations in Qingdao and Its Impact on Visibility	KE Xin-shu, SHENG Li-fang, KONG Jun, <i>et al.</i> (15)
Concentrations of PCDD/Fs in the Atmosphere of Chongqing City and Its Seasonal Variation	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, ZHU Ming-ji, <i>et al.</i> (22)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Secondary Aluminum Metallurgy Industry in the Southwest Area, China	LU Yi, ZHANG Xiao-ling, GUO Zhi-shun, <i>et al.</i> (30)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Modern Dry Processing Cement Kilns with Preheating in the Southwest Area, China	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, JIAN Chuan, <i>et al.</i> (35)
Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou	JIANG Xin-wei, SUN Xin, PEI Xiao-qiang, <i>et al.</i> (41)
Size Distribution of Particle and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particle Emissions from Simulated Emission Sources	FU Hai-huan, TIAN Na, SHANG Hui-bin, <i>et al.</i> (46)
Atmospheric Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Elements in Northeast of Sichuan, Central China	TONG Xiao-ning, ZHOU Hou-yun, YOU Chen-feng, <i>et al.</i> (53)
Trend in Acid Deposition at Tieshanping, Chongqing During 2001-2010	YU De-xiang, MA Xiao-xiao, TAN Bing-quan, <i>et al.</i> (60)
Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen of the Jinshui Watershed in the Upper Hanjiang River	WANG Jin-jie, ZHANG Ke-rong, WU Chuan, <i>et al.</i> (66)
Chemical Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Wheat Straw and Its Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, <i>et al.</i> (73)
Magnetic Properties of Indoor Dustfall at Different Heights in Lanzhou	WU Duo, WEI Hai-tao, ZHAO Rui-rui, <i>et al.</i> (79)
Mercury Fluxes from Conifer-Broadleaf Forested Field in Central Subtropical Forest Zone	MA Ming, WANG Ding-yong, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (85)
Impacts of Rice Straw Biochar on Organic Carbon and CO ₂ Release in Arable Soil	KE Yue-jin, HU Xue-yu, YI Qing, <i>et al.</i> (93)
Geochemical Distribution of Dissolved Bismuth in the Yellow Sea and East China Sea	WU Xiao-dan, SONG Jin-ming, WU Bin, <i>et al.</i> (100)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Upper Reaches of Hunhe River (Qingyuan Section), Northeast China	MA Ying-qun, SHI Yao, QIN Yan-wen, <i>et al.</i> (108)
Determination of Estrogenic Compounds in Water of Jiulong River Using Polar Organic Chemical Integrative Sampler	ZHANG Li-peng, WANG Xin-hong, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (117)
Variation Characteristics and Environmental Significant of Trace Elements Under Rainfall Condition in Karst Groundwater	CHEN Xue-bin, YANG Ping-heng, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (123)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Xilin River Basin and the Possible Controls	TANG Xi-wen, WU Jin-kui, XUE Li-yang, <i>et al.</i> (131)
Forms and Spatial Distribution Characteristics of Nitrogen in Ziya River Basin	ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (143)
Impact of Rice Agriculture on Nitrogen and Phosphorus Exports in Streams in Hilly Red Soil Earth Region of Central Subtropics	SONG Li-fang, WANG Yi, WU Jun-shui, <i>et al.</i> (150)
Study on Distribution of Phosphorus in Surface Sediments of the Yellow Sea and the East China Sea	SONG Guo-dong, LIU Su-mei, ZHANG Guo-ling (157)
Characterization and Optimization of the NaOH-EDTA Extracts for Solution ³¹ P-NMR Analysis of Organic Phosphorus in River Sediments	ZHANG Wen-qiang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (163)
Regeneration and Transformation of BAPP in Suspended Solids Under Short-term Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng, WANG Ming (171)
Sediment Risk Assessment and Heavy Metal Source Analysis in Typical Country Water Level Fluctuated Zone (WLFZ) of the Three Gorges	AO Liang, LEI Bo, WANG Ye-chun, <i>et al.</i> (179)
Pollution Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Different Eastern Dredging Regions of Lake Taihu	MAO Zhi-gang, GU Xiao-hong, LU Xiao-ming, <i>et al.</i> (186)
Study on the Stages of Major Sediments in Dianchi Lake	WANG Xin-yu, ZHOU Feng, YI Xuan, <i>et al.</i> (194)
Oil Spill Identification Using Partial Surface Fitting Method Based on Concentration-Synchronous-Matrix-Fluorescence Spectra	WANG Chun-yan, SHI Xiao-feng, LI Wen-dong, <i>et al.</i> (202)
Treatment of Sludge Liquor Produced in Deep Dehydration by Photoelectro-Fenton Process	WANG Xian-li, WANG Shi-feng, WU Jun-feng, <i>et al.</i> (208)
Characteristics of Nitrification and Denitrification for Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal by Granular Sludge	LIU Xiao-ying, LIN Hui, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (214)
Study on Long-Term Stability of Biological Nitrogen Removal via Nitrite from Real Landfill Leachate	SUN Hong-wei, GUO Ying, PENG Yong-zhen (221)
Compositions and Residual Properties of Petroleum Hydrocarbon in Contaminated Soil of the Oilfields	HU Di, LI Chuan, DONG Qian-qian, <i>et al.</i> (227)
Dynamics of the Mineralization and Transformation of Rice Photosynthesized Carbon in Paddy Soils - a Batch Incubation Experiment	TAN Li-min, PENG Pei-qin, LI Ke-lin, <i>et al.</i> (233)
Effects of Land Use and Abandonment on Soil Labile Organic Carbon in the Karst Region of Southwest China	LIAO Hong-kai, LI Juan, LONG Jian, <i>et al.</i> (240)
Aluminum Dissolution and Changes of pH in Soil Solution During Sorption of Copper by Aggregates of Paddy Soil	XU Hai-bo, ZHAO Dao-yuan, QIN Chao, <i>et al.</i> (248)
Effect of Cr(VI) Anions on the Cu(II) Adsorption Behavior of Two Kinds of Clay Minerals in Single and Binary Solution	LIU Juan-juan, LIANG Dong-li, WU Xiao-long, <i>et al.</i> (254)
Effect of Flooding Time Length on Mycorrhizal Colonization of Three AM Fungi in Two Wetland Plants	MA Lei-meng, WANG Peng-teng, WANG Shu-guang (263)
Preliminary Study on the Relationship Between the Water Quality and the Aquatic Biological Health Status of Taihu Lake	ZHOU Xiao-bai, ZHANG Ning-hong, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (271)
Acute Toxicity of Three Typical Pollutants to Aquatic Organisms and Their Water Quality Criteria	JIANG Dong-sheng, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (279)
Evaluation of the Acute Toxicity of Pharmaceutical Wastewater to Luminescent Bacteria	DU Li-na, YANG Fan, MU Yu-feng, <i>et al.</i> (286)
Influence of the Coexistence of Zn ²⁺ on the Enantioselective Toxicity of Metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	HU Xiao-na, ZHANG Shu-xian, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (292)
Simplification of Biotic Ligand Model and Evaluation of Predicted Results	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (299)
Priority Pollutants Ranking and Screening of Coke Industry based on USEtox Model	HAO Tian, DU Peng-fei, DU Bin, <i>et al.</i> (304)
Isolation, Identification and Characterization of a Microcystin-degrading Bacterium <i>Paucibacter</i> sp. Strain CH	YOU Di-jie, CHEN Xiao-guo, XIANG Hui-yi, <i>et al.</i> (313)
Inhibition of the Activity of Sulfate-reducing Bacteria in Produced Water from Oil Reservoir by Nitrate	YANG De-yu, ZHANG Ying, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (319)
Bioconversion of Cellulose to Methane by a Consortium Consisting of Four Microbial Strains	WU Jun-mei, MA An-zhou, CUI Meng-meng, <i>et al.</i> (327)
Factors Influencing the Variability in Soil Heterotrophic Respiration from Terrestrial Ecosystem in China	XIE Wei, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua (334)
Study on the Distinguishing of Root Respiration from Soil Microbial Respiration in a <i>Leymus chinensis</i> Steppe in Inner Mongolia, China	SHI Jing-jing, GENG Yuan-bo (341)
Nitrous Oxide Flux at the Water-Air Interface of the Rivers in Nanjing During Summer	HAN Yang, ZHENG You-fei, WU Rong-jun, <i>et al.</i> (348)
Effects of Antiseptic on the Analysis of Greenhouse Gases Concentrations in Lake Water	XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, James Deng, <i>et al.</i> (356)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cell Enhanced by Biosurfactant	PENG Hai-li, ZHANG Zhi-ping, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (365)
Fe-ZSM-5 Catalysts with Different Silica-Alumina Ratios for N ₂ O Catalytic Decomposition	LU Ren-jie, ZHANG Xin-yan, HAO Zheng-ping (371)
Inhibition of Chlorobenzene Formation via Various Routes During Waste Incineration by Ammonium Sulfate and Urea	YAN Mi, QI Zhi-fu, LI Xiao-dong, <i>et al.</i> (380)
County Scale Characteristics of CO ₂ Emission's Spatial-Temporal Evolution in the Beijing-Tianjin-Hebei Metropolitan Region	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i> (385)
Characterization and Soil Environmental Safety Assessment of Super Absorbent Polymers in Agricultural Application	LI Xi, LIU Yu-rong, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (394)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年1月15日 35卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 1 Jan. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行