

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.7

第40卷 第7期

目次

《大气污染防治行动计划》实施的环境健康效果评估	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇, 冯涛, 蔡泽林 (2961)
基于达标约束的南京市环境空气质量情景模拟	谢放尖, 史之浩, 李婧祎, 郑新梅, 胡建林, 刘春蕾, 杨峰 (2967)
郑州市 PM _{2.5} 中水溶性离子特征及来源分析	杨留明, 王申博, 郝祺, 韩士杰, 李晨, 赵庆炎, 燕启社, 张瑞芹 (2977)
能见度与 PM _{2.5} 浓度关系及其分布特征	王继康, 张恒德, 桂海林, 饶晓琴, 张碧辉 (2985)
基于扩散模式反演的橡胶轮胎制造行业 VOCs 排放特征	白红祥, 魏巍, 王雅婷, 任云婷, 臧佳欣, 程水源 (2994)
太原市环境空气中挥发性芳香烃碳同位素组成及来源	李颖慧, 闫雨龙, 李志生, 郝爱胜, 李如梅, 杨帆, 彭林 (3001)
办公楼聚集区空气中 PBDEs 谱分布与污染特征	王琳, 邓雅佳, 廖晓勇, 曹红英, 焦杏春 (3008)
南北水调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征	张柳青, 彭凯, 周蕾, 石玉, 李元鹏, 周永强, 龚志军, 张运林, 杨艳 (3018)
黄土丘陵沟壑区小流域不同水体氢氧同位素特征	张荷惠子, 于坤霞, 李占斌, 李鹏, 赵宾华, 柯浩成, 蒋凯鑫 (3030)
基于碳氮同位素的澜沧江水库 TOC 来源差异性分析	王从锋, 胡子龙, 杨正健, 丹勇, 赵萍, 郝文超, 聂小芬, 聂睿, 徐刘得, 刘德富 (3039)
李家河水库污染物来源及水体分层对水质的影响	徐进, 黄廷林, 李凯, 杨尚业, 温成成, 林子深, 李衍庆, 刘雪晴 (3049)
水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价	王霞, 张青琢, 赵高峰, 王晓燕 (3058)
银川市湿地表层水中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价	田大年, 党丽慧, 丁润梅, 蔡倩, 张鹏举, 汪岭, 杨慧芳 (3068)
人类活动影响下的垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比: 以重庆金佛山水房泉、碧潭泉为例	谢国文, 杨平恒, 盛婷, 邓书金, 洪爱花 (3078)
漓江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析	唐金平, 张强, 胡漾, 张宇, 聂保伟 (3089)
三峡库区蓄水期和非蓄水期附石藻类群落变化及其影响因子分析	付君珂, 刘黎, 贺新宇, 张红波, 董聪聪, 杨燕君, 施军琼, 吴忠兴 (3099)
降雨对香溪河库湾主要藻种原位生长的影响	翁传松, 刘德富, 张佳磊, 龚川, 沈旭舟 (3108)
绿狐尾藻分解及其氮磷释放特征	童雄, 罗沛, 刘锋, 黄敏, 陈哲, 肖润林, 吴金水 (3118)
微藻固定化条件优化及其污水氨氮去除潜力分析	刘祥, 王婧瑶, 吴娟娟, 彭飞, 王凯军 (3126)
钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性	张政, 冯长生, 张晓瑞, 郑建奎, 蒋彩云, 李攀杰, 王玉萍 (3135)
基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用	唐清文, 安晓强, 兰华春, 刘会娟, 李海翔 (3146)
N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBK5 染料废水	于永波, 黄湾, 董正玉, 吴丽颖, 张倩, 洪俊明 (3154)
Cu ²⁺ 对以 NO ₃ ⁻ 为电子受体反硝化过程的影响	买文可, 彭永臻, 吉建涛 (3162)
CANON 中试反应器启动及性能优化	孙庆花, 吴迪, 周家中, 郑志佳 (3169)
好氧段碳源浓度对同步去除和富集磷酸盐生物膜的影响	徐林建, 潘杨, 章豪, 冯鑫, 魏攀龙, 尤星怡 (3179)
有机物特性对 AAO 系统污泥沉降性能的影响	刘小博, 袁林江, 陈希, 薛欢婷 (3186)
不同污泥浓度下缺氧 FNA 对硝化菌活性的影响	吕心涛, 周桐, 田夏迪, 谷鹏超, 杨岸明, 王佳伟, 张树军 (3195)
ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性	张文静, 黄勇, 毕贞, 胡羽婷, 董石语 (3201)
在线 NaClO 反洗对倒置 A ² O-MBR 系统微生物群落的影响	王旭东, 高森, 王莹莹, 杨永哲, 刚家斌, 符国力, 王磊 (3208)
基于有机物释放和经济性的污泥预处理方法评价	袁悦, 谭学军, 郑舍予 (3216)
北京市清水与再生水协同利用优化模型	张田媛, 谭倩, 王淑萍 (3223)
N-亚硝胺在不同处理工艺污水处理厂中的分布及其去除	柳王荣, 赵建亮, 杨愿愿, 姚理, 刘有胜, 应光国 (3233)
北京市生活污水中曲马多和芬太尼的赋存	周子雷, 杜鹏, 白雅, 韩胜, 黄红梅, 徐泽琼, 李喜青 (3242)
贵阳市污水处理厂中典型抗生素的污染水平及生态风险	杨钊, 李江, 张圣虎, 向福亮, 唐涛涛, 杨娅红 (3249)
紫色土丘陵区畜禽养殖场土壤中抗生素抗性基因分布特征	程建华, 唐翔宇, 刘琛 (3257)
四环素对污泥蚯蚓粪中微生物种群和抗性基因的影响	陈景阳, 夏慧, 黄魁, 吴颖 (3263)
热水解污泥厌氧消化过程中肠球菌抗生素抗性基因与毒力基因的转归	李慧莉, 裴媛玫, 李姗, 何芙蓉, 杨月婷, 魏源送, 佟娟 (3270)
鸡粪与中药渣共堆肥对抗生素抗性基因的影响	武晋萍, 陈建文, 刘勇, 张红, 李君剑 (3276)
宁武亚高山湖泊细菌群落的时空格局及驱动机制	王雪, 刘晋仙, 柴宝峰, 罗正明, 赵鹏宇, 暴家兵 (3285)
石家庄市春季景观水体 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	张艺冉, 李再兴, 孙悦, 霍然, 孟文茹, 王凌霄, 申邵恒, 杨子程, 周石磊 (3295)
磷差异性调控水稻根际 nirK/nirS 型反硝化菌组成与丰度	湛钰, 高丹丹, 盛荣, 魏文学, 秦红灵, 张文钊, 侯海军, 汤亚芳 (3304)
会仙岩溶湿地、稻田与旱地土壤细菌群落结构特征比较	贾远航, 靳振江, 袁武, 程跃扬, 邱江梅, 梁锦桃, 潘复静, 刘德深 (3313)
湘中典型稻田系统 Cd 平衡分析	蒋凯, 邓潇, 周航, 龙坚, 李欣阳, 董霞, 王树兵, 刘文辉, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (3324)
改良剂对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响	李义纯, 王艳红, 唐明灯, 巫彬芳, 李林峰, 艾绍英, 凌志祥 (3331)
重金属固定植物促生细菌的筛选及其阻控小麦富集重金属效应	韩辉, 王晓宇, 蔡红, 姚伦广, 蔡倩迪, 王逸雪, 陈兆进 (3339)
不同品种辣椒镉亚细胞分布和化学形态特征差异	彭秋, 李桃, 徐卫红, 焦璐琛, 邓继宝 (3347)
添加磷对水稻-油菜轮作土壤 N ₂ O 排放影响	孙正, 苏荣琳, 徐鹏, 吴宏涛, 胡金丽, 赵劲松, 胡荣桂 (3355)
渭北旱原土地利用方式对土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	刘杰, 马艳婷, 王宪玲, Sompouviset Thongsouk, 李利敏, 秦亚旭, 赵志远, 郑伟, 翟丙年 (3361)
不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征	鲁垠涛, 向鑫鑫, 张士超, 刘明丽, 王静, 李爽, 姚宏, 孙绍斌 (3369)
西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征	廖健, 邓超, 陈怡, 周文钊, 林春绵, 张辉 (3378)
生物炭对壤土土壤容重和团聚体的影响	李倩倩, 许晨阳, 耿增超, 张久成, 陈树兰, 王慧玲, 张妍, 负方悦, 杨林, 董胜虎 (3388)
《环境科学》征订启事 (3194)	《环境科学》征稿简则 (3222)
信息 (3256, 3284, 3323)	

办公楼聚集区空气中 PBDEs 谱分布与污染特征

王琳^{1,2,3}, 邓雅佳^{1,2,3}, 廖晓勇^{1,2}, 曹红英^{1,2*}, 焦杏春⁴

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院陆地表层格局与模拟重点实验室, 北京 100101; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 国家地质实验测试中心, 国土资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037)

摘要: 为评估办公楼密集区大气中 PBDEs 污染程度、同类物分布特征及其健康风险, 采集了典型科研园区室外空气样品(颗粒物+气态), 利用 GC-MS 对 PBDEs 质量浓度进行测定. 结果表明, PBDEs 在气态、PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中质量浓度分别为 2.3 ~ 78.6、14.4 ~ 335.3 和 11.6 ~ 431.7 pg·m⁻³, 平均值为 21.7、96.9 和 149.3 pg·m⁻³, BDE-209 是颗粒态 PBDEs 中质量浓度最高的同系物, 占 PBDEs 总量的 50%. 颗粒物中 PBDEs 质量浓度均表现为秋季 > 冬季 > 夏季 > 春季, 冬季变化显著, 夏季相对稳定. 三溴联苯醚主要存在于气态中, 随溴原子的增加, 颗粒态 PBDEs 单体的含量比重增大. 来源分析说明 BDE-209 的降解是空气中其他 PBDEs 组分的重要来源. 暴露风险分析显示儿童和成人对 PBDEs 的呼吸摄入量分别为 18.6 pg·(kg·d)⁻¹ 和 7.1 pg·(kg·d)⁻¹, 远小于相关研究中推荐的最低观察不良反应水平 1 mg·(kg·d)⁻¹; BDE-209 对成人和儿童的致癌风险值分别为 3.7 × 10⁻⁹ 和 2.3 × 10⁻⁹, 远小于致癌风险限值 10⁻⁶, 表明该区域大气中 PBDEs 无健康危害.

关键词: 多溴联苯醚(PBDEs); 办公楼聚集区; 分布特征; 季节变化; 暴露风险

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)07-3008-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201810190

Spectral Distribution and Pollution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Air of an Office Building Clustered Area

WANG Lin^{1,2,3}, DENG Ya-jia^{1,2,3}, LIAO Xiao-yong^{1,2}, CAO Hong-ying^{1,2*}, JIAO Xing-chun⁴

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Key Laboratory of Land Surface Pattern and Simulation of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Key Laboratory of Ministry of Land and Resources for Eco-geochemistry, National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: To evaluate the pollution level, congener distribution, and human exposure of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the atmosphere of Beijing's office buildings, outdoor air samples (particles + gas) were collected from a typical scientific area and PBDEs concentrations were quantified using GC-MS. The results showed that the mass concentrations of PBDEs in the gas phase, PM_{2.5}, and PM₁₀ were 2.3-78.6 pg·m⁻³, 14.4-335.3 pg·m⁻³, and 11.6-431.7 pg·m⁻³, respectively, and the annual average mass concentrations were 21.7 pg·m⁻³, 96.9 pg·m⁻³, and 149.3 pg·m⁻³, respectively. BDE-209 was the predominant congener in particulates, accounting for 50% of the total concentration. The mass concentration of PBDEs in the particles decreased in the following order: autumn > winter > summer > spring, with an obvious change in winter and stability in summer. Tri-BDEs mainly existed in the gas phase, and the proportion of PBDEs in the particle phase increased with bromine number. Source analysis indicated that BDE-209 degradation was an important source of other PBDEs in the air. Exposure risk analysis showed that the respiratory intake of children and adults was 18.6 pg·(kg·d)⁻¹ and 7.1 pg·(kg·d)⁻¹, respectively, which is far below the recommended lowest observed adverse effect level of 1 mg·(kg·d)⁻¹. Similarly, the carcinogenic risk values of BDE-209 for children and adults were 2.3 × 10⁻⁹ and 3.7 × 10⁻⁹, respectively, which were much smaller than the carcinogenic risk limit of 10⁻⁶, indicating that there was no health hazard from PBDEs in the atmosphere.

Key words: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); office building clustered area; distribution characteristic; seasonal variation; exposure risk

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一种添加型的溴系阻燃剂, 被广泛应用于各类电子电器产品中, 这些阻燃剂易从产品表面脱附, 因此在使用过程中会不断释放到空气中^[1], 进而对环境和人体产生危害. 有研究表明, 室内 PBDEs 的排放是大气中 PBDEs 的重要来源^[2~6]. 办公楼群密集区, 其室内电器释放的 PBDEs 可通过排风系统或直接的室内外空气交换进入室外空气, 对室外空气中 PBDEs 污染水平和组成造成影响^[2, 3]. 2004 年, Harrad 第一次对比了室内和室外

空气中 PBDEs 的浓度, 结果表明室内空气中 PBDEs 的浓度高于室外 1 ~ 2 个数量级^[7].

目前国外对室内外空气中 PBDEs 的研究较多, 场景包括家庭、办公室、公共场所等, 环境介质则包括颗粒物、降尘和空气(颗粒物+气态)^[8, 9]. 而

收稿日期: 2018-10-25; 修订日期: 2019-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171373); 中国科学院 A 类战略先导科技专项(XDA23000000)

作者简介: 王琳(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染物行为过程及健康风险评价, E-mail: 545165844@qq.com

* 通信作者, E-mail: caohy@igsrr.ac.cn

国内的相关研究主要集中在广州、香港、杭州、上海和北京等城市的家庭居室、办公室内空气、降尘或室外大气^[10~13]。由于室内环境条件复杂性, 很难估算室内排放 PBDEs 对室外空气的影响, 但显然, 不同用途建筑物室内排放的 PBDEs 对室外大气有一定的影响, 相关研究却鲜见报道。

本文选取北京中国科学院天地科学园区作为研究区域, 园区内聚集了数十栋科研楼, 主要用途为科研办公室和实验室, 在区域内采集了一年四季的室外空气样品, 通过对比园区与其他类型区域空气中 PBDEs 污染水平、组成特征及季节变化趋势的差异, 探讨办公楼聚集区室外空气中 PBDEs 污染特征和暴露风险。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点设置于中国科学院天地科学园区某科研楼楼顶, 距地面约 25 m, 周边无遮挡物, 靠近园区中心, 远离周边道路, 距离最近的道路亦超过 100 m。园区北、东向毗邻奥林匹克森林公园, 西邻学生宿舍和其他科研所, 西南有部分居民楼, 园区内除车辆外无其他明显排放源, 且采样位置高, 受地面排放影响小。采样时间为 2013 年 12 月至 2015 年 1 月, 使用两台 Echo HiVol PUF 采样器 (Italy, 200 L·min⁻¹), 同时采集颗粒态 (PM_{2.5} 和 PM₁₀) 和气态样品, 每季采样 10~20 次, 每次采样 24 h, 共采集颗粒物和气态样品 80 组。

1.2 材料与标准物质

石英滤膜 (102 mm, MK360 Inc. Sweden, 450℃ 烘烤处理) 采样前后均置于干燥器中平衡 24 h, 称重并记录采样前后质量差, 铝箔纸密封置于 -20℃ 冰箱保存。聚氨酯泡沫 (PUF, 65 mm × 75 mm, MK360 Inc. Sweden) 采样前用二氯乙烯和丙酮 (1:1, 体积比) 索提 24 h, 采样后用铝箔纸密封置于 -20℃ 冰箱保存。

试剂: 正己烷、二氯甲烷、丙酮和环己烷均为色谱级 (J&K)。14 种 PBDEs 混标包括: BDE-17、-28、-47、-66、-71、-85、-99、-100、-138、-153、-154、-183、-190 和 -209 (AccuStandard, BDECOC); 回收率指示物: ¹³C-PCB141 (J&K, EC-1426-1.2)。

1.3 样品前处理

石英滤膜剪碎后加入 20 μL ¹³C-PCB141 作为回收率指示物, 用索提干净的滤纸包裹好置于索提器中, 加入 200 mL 丙酮-正己烷 (1:1, 体积比) 60℃ 索提 48 h; PUF 样品加入 20 μL ¹³C-PCB141, 用索提干净的滤纸包裹好置于索提器, 加入 200 mL 丙酮-

环己烷 (1:1, 体积比), 于 60℃ 索提 48 h。全部萃取液均旋蒸至 1 mL 左右, 过 1 000 mg SPE 硅胶小柱 (Agilent 5982-2260) 净化。硅胶小柱使用前先以 15 mL (1:1, 体积比) 正己烷和二氯甲烷混合试剂活化, 将浓缩后的 1 mL 样品加入 SPE 小柱, 收集流出液, 依次以 15 mL 正己烷、8 mL (1:1, 体积比) 正己烷和二氯甲烷混合试剂淋洗, 收集淋洗液浓缩定容至 1 mL 装样品瓶待测。

1.4 仪器分析

样品分析采用 GC-NCI-MS (Agilent 7890A-5975C) 测定, 色谱柱为 Rtx-1614 15 m × 0.25 mm。升温程序: 初始温度为 110℃ 保持 3 min, 以 25℃·min⁻¹ 升至 200℃, 以 15℃·min⁻¹ 升至 280℃, 再以 20℃·min⁻¹ 升至 305℃, 保持 5 min。进样口温度 250℃, 离子源温度 230℃, 以高纯氦气为载气, 不分流进样, 进样量 1 μL。PBDEs 标准曲线的 R² 值均在 0.99 以上。

1.5 质量保证与质量控制

大气采样前进行了 PUF 的穿透实验, 使用 2 个 PUF 串联采样, 第 2 个 PUF 中 PBDEs 含量小于第 1 个的 5%。样品分析过程中设置了方法空白、空白加标、样品加标、平行样品等方法进行质量控制。索提前所有样品添加回收率指示物 ¹³C-PCB141, 样品分析过程中每 10 个样品加一个溶剂空白, 空白样品中未检测到目标化合物。样品回收率 70%~120%, 分析结果未经回收率校正。14 种 PBDEs 的检出限范围 0.11~2.59 pg·m⁻³ (MDLs, EPA 821-R-16-006)。

2 结果与讨论

本研究主要从 PM 的浓度和季节变化, PBDEs 的浓度和季节变化, PBDEs 的气固分配及分布特征、来源及呼吸暴露风险这 5 个方面来进行讨论。

(1) 园区内颗粒物 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的质量浓度分别为 154.3 μg·m⁻³ (65.5~478.5 μg·m⁻³) 和 239.0 μg·m⁻³ (65.5~707.4 μg·m⁻³)。受颗粒物来源、气象因素影响, 两者季节变化趋势均表现为冬季变化小, 夏季变化大, 冬、春和秋这 3 季的平均质量浓度高于夏季。

(2) 气态、PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中 PBDEs 的质量浓度分别为 21.7 pg·m⁻³ (2.3~78.6 pg·m⁻³)、96.9 pg·m⁻³ (14.4~335.3 pg·m⁻³) 和 146.3 pg·m⁻³ (11.6~431.7 pg·m⁻³)。受天气、通风习惯影响, 气态 PBDEs 季节质量浓度由高到低为夏季 > 秋季 ≈ 冬季 > 春季, 颗粒物中 PBDEs 季节质量浓度由高到低为秋季 > 冬季 > 夏季 > 春季。

(3)随着溴原子的增加, PBDEs 各同族体在气态中占比降低, PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中吸附态 PBDEs 约占总 PBDEs 的 82% 和 87%, 气态 PBDEs 占比不超过 20%.

(4)低溴化合物与高溴化合物降解有关, BDE-209 降解是室外空气中其他 PBDEs 组分的重要来源.

(5)成人与儿童对 PBDEs 的呼吸暴露量分别为 7.1 pg·(kg·d)⁻¹ 和 18.6 pg·(kg·d)⁻¹, 对 BDE-209 的致癌风险分别为 3.7 × 10⁻⁹ 和 2.3 × 10⁻⁹, 表明无明显健康危害.

表 1 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 年均和季均质量浓度/μg·m⁻³

季节	PM _{2.5}				PM ₁₀			
	均值	标准差	最小值	最大值	均值	标准差	最小值	最大值
春季	134.5	63.4	75.8	238	250.3	111.0	162.8	438.7
夏季	99.5	25.9	56.3	133.9	145.5	36.9	74.0	185.4
秋季	179.7	66.9	82.9	274.8	221.6	90.6	81.0	338
冬季	165.1	89.5	65.5	478.5	270.1	183.7	65.5	707.4
年均	154.3	82.3	65.5	478.5	239.0	158.9	65.5	707.4

从颗粒物构成看, PM_{2.5}/PM₁₀ 年均比值为 0.65, 季均比值分别为春季 0.54、夏季 0.68、秋季 0.87 和冬季 0.60, 表明大气中以细颗粒为主, 尤其是夏秋冬三季. 春季受风沙天气和花粉的影响, 对粗颗粒物贡献显著增加; 夏季高温利于二次粒子的生成^[15], 降雨对 PM_{2.5-10} 的清除作用, 以及秋冬取暖等排放源, 对细颗粒物贡献增大^[16]. 与其他相关研究结果相比, 趋势相似, 数值偏高. 杨复沫等^[16] 于 1999-09 ~ 2001-09 对北京市城区和居住区研究显示 PM_{2.5}/PM₁₀ 年均值为 0.55 (春季 0.42, 夏季 0.49, 秋季 0.59, 冬季 0.66), 这个差异除了与采样点环境有关外, 还与北京市越来越严重的灰霾天气有关.

一般地, 颗粒物质量浓度均值会掩盖实际的变化规律, 图 1 为冬季和夏季颗粒物质量浓度逐日变化. 冬季颗粒物质量浓度变化幅度大且有一定的周期性, 以 6 ~ 8 d 为周期, 颗粒物质量浓度由低到高再降低, 与灰霾生长到消失的规律基本相符. 冬季北京处于锋后的高压控制时, 地面风速较大, 大气条件有利于污染物扩散, 颗粒物质量浓度降低; 而处于高压均压场控制时, 大气结构稳定, 颗粒物质量浓度累积上升^[17], 污染逐渐累积达到峰值后经大风吹散又快速降低^[18], 两种条件交替出现, 颗粒物质量浓度随之出现周期性升降, 这种“锯齿型污染”符合北京区域污染特征^[18, 19]. 夏季颗粒物的平均质量浓度最低[图 1(b)]且变化不大, 低值一般出现在雨后, 夏

2.1 空气中颗粒物质量浓度与季节变化

称重法测定颗粒物质量浓度列于表 1. 采样期间, PM_{2.5} 和 PM₁₀ 分别有 90.0% 和 69.2% 的样品超过我国环境空气质量二类标准 (PM_{2.5} 75 μg·m⁻³ 和 PM₁₀ 150 μg·m⁻³). 从季节来看, 无论 PM_{2.5} 还是 PM₁₀, 颗粒物浓度冬季差异最大, 夏季差异最小; 冬、春和秋这 3 季的平均质量浓度均高于夏季, 但 PM_{2.5} 秋冬季较高而 PM₁₀ 春冬季较高, 这可能是秋冬季燃煤取暖等排放源增加及逆温不利于颗粒物扩散^[13], 导致细颗粒物增加; 春季沙尘^[14] 增多和冬季烟囱排放颗粒物增多, 导致粗颗粒物增加.

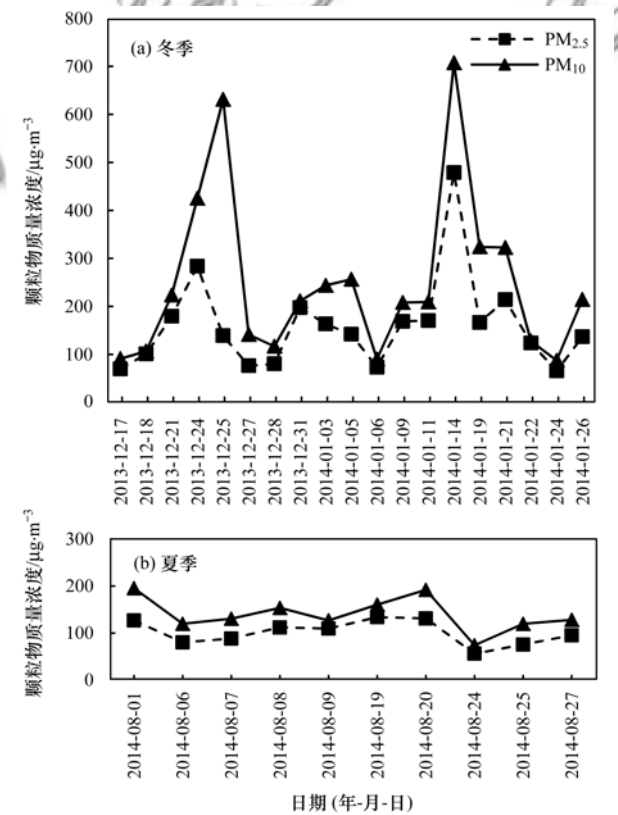


图 1 冬、夏季颗粒物质量浓度变化特征

季是北京降雨集中的季节, 湿沉降作用增强, 颗粒物因清洗作用质量浓度显著降低^[20].

2.2 空气中 PBDEs 污染特征

园区空气中气态、颗粒态 PBDEs 同系物及总浓

度结果如表 2 所示。数据显示, 气态 PBDEs 质量浓度(年均值 $21.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 17.0 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) 占 PBDEs 总质量浓度比例较低, 夏季约 10% ~ 25%, 其他季节 10% 以下。PM_{2.5} 中吸附态 Deca-BDE (BDE-209) 占 48.7%, Penta-、Tetra-BDE 分别占 15.8% 和 12.4%。

PM₁₀ 中吸附态 Deca-、Penta-和 Tetra-BDE 组分分别占 49.4%、13.7% 和 15.2%。PM_{2.5} 和 PM₁₀ 二者中 PBDEs 构成相近, 四溴、五溴和十溴组分占 70% 以上, 三溴、六溴和七溴组分占比在 5.0% ~ 10.0% 之间, 三溴略高, 七溴组分含量最低。

表 2 空气中 PBDEs 质量浓度(气态 + 颗粒态)/pg·m⁻³

Table 2 Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the air (gaseous and particulate)/pg·m ⁻³									
PBDEs ¹⁾	气态			PM _{2.5}			PM ₁₀		
	范围	均值	标准差	范围	均值	标准差	范围	均值	标准差
Tri-	0.6 ~ 36.3	11.3	11.8	0.2 ~ 57.2	9.8	13.4	0.3 ~ 51.6	14.6	22.5
Tetra-	0.1 ~ 42.7	6.8	11.4	0.2 ~ 45.6	12.4	9.5	1.3 ~ 83.0	20	19.9
Penta-	0 ~ 14.1	3.0	3.8	0.7 ~ 92.7	16.8	20.4	1.3 ~ 115.5	22.9	22.7
Hexa-	0.1 ~ 13.2	0.3	1.72	0.4 ~ 39.3	8.2	7.9	0.9 ~ 34.0	9.4	9.3
Hepta-	0.1 ~ 0.4	0.1	0.13	0.2 ~ 33.6	5.7	7.0	0.4 ~ 34.5	8.1	8.0
Deca-	0 ~ 2.0	0.3	0.37	1.4 ~ 149.3	48.8	33.1	1.3 ~ 229.5	73.7	52.4
∑ ₁₄ PBDEs	2.3 ~ 78.6	21.7	17.0	14.4 ~ 335.3	96.9	70.6	11.6 ~ 431.7	149.3	106.7

1) Tri-包含 BDE-17,-28; Tetra-包含 BDE-47,-66,-71; Penta-包含 BDE-85,-99,-100; Hexa-包含 BDE-138,-153,-154; Hepta-包含 BDE-183,-189; Deca-包含 BDE-209

从 PBDEs 单体构成看, PM₁₀ 中 BDE-209 质量浓度最高 ($74.6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$), 其次是四溴组分中 BDE-71 ($14.0 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) 和五溴组分中 BDE-100 ($13.3 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$), 再次为 BDE-17,-28,-47 和-99, 四者含量相近 ($8.4, 8.3, 5.4$ 和 $5.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$), 其他组分含量低于 3%。PM_{2.5} 与 PM₁₀ 中 PBDEs 谱分布特征相似。

本研究中, BDE-209 含量占总 PBDEs 浓度的 50% 左右, 低于其他相关研究结果 (占 80% 以上)^[10, 21]。表 3 是部分城市功能区大气环境中 PBDEs 浓度。对照比较可知, 本研究 ∑ PBDEs 浓度高于国外同类型园区, 低于北京同类型区域, 其中 BDE-209 和 BDE-100 的浓度分别是 Hoh 等^[23]研究结果的 13 和 33 倍, 这可能与采样器的采样效率有一定关系, 也受同系物种类、采样点有无污染源等因素的影响。与其他类型功能区相比, 本研究结果颗粒态浓度高于普通住宅区, 低于商业住宅区, 远低于电子垃圾拆解区, 但 BDE-209 占比高于电子垃圾拆解区, 这种分布特征的差异显示了不同地区 PBDEs 的排放源和排放量有所差异^[28]。

从赋存形态看, 气态 PBDEs 质量浓度从高到低依次为夏季 ($30.8 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 8.4 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) > 秋季 ($21.2 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 14.6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) ≈ 冬季 ($18.9 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 22.1 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) > 春季 ($10.0 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 5.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$), 吸附态 PBDEs 质量浓度为秋季 ($182.0 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 66.6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) > 冬季 ($166.8 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 129.0 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) > 夏季 ($116.0 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 52.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) > 春季 ($98.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 30.6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) (图 2)。该结果与办公楼内人员开窗通风习惯和气象条件有密切关系。冬季基本不开窗, 室内外 PMs 相关

性很弱^[29, 30], PBDEs 主要通过排风系统排放, 部分颗粒物沉降在排风管内, 气态组分则受影响小, 且冬季由于气候原因易形成逆温不利于污染物的扩散, 因此冬季室外大气中气态和吸附态 PBDEs 质量浓度并不是最低, 与秋季相近。其他三季均有开窗通风习惯, 以秋季最多, 日均 4 h 以上, 夏季因室内空调运行开窗也较少, 日均 2 h 左右, 春季因风沙较大, 日均开窗时间小于 2 h。这与秋季室外空气中吸附态 PBDEs 质量浓度最高的结果相符, 室内外空气交换频率高, 室内排放的 PBDEs 可直接排入室外大气。春季除受开窗时间的影响外, 风沙天气频发, 外源颗粒物和粗颗粒物较多^[31], 本地污染物易扩散也是主要原因。而夏季由于温度高、气压低, 影响低溴代联苯醚的气粒分配^[32], 致使颗粒态 PBDEs 挥发进入气态, 因此气态 PBDEs 质量浓度在夏季最高。

不考虑大气颗粒物质量浓度的影响, 单位质量 PM₁₀ 中 PBDEs 的含量是秋季 ($868.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 270.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 夏季 ($842.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 451.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 冬季 ($702.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 422.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 春季 ($418.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 83.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。单位质量 PM_{2.5} 中 PBDEs 的含量与 PM₁₀ 略有不同, 依次为秋 ($1009.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 434.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 夏 ($767.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 158.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 春 ($608.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 553.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 冬 ($590.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 463.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。图 3 为单位质量颗粒物中 PBDEs 各组分的季节变化情况。从中可知, PM_{2.5} 与 PM₁₀ 中各组分季节变化规律相似, 单位质量颗粒物中 Deca-BDEs 含量在四季中均为最高, 可达 $545.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表 3 不同城市功能区室外空气中 PBDEs 浓度对比

Table 3 Comparison of PBDE concentrations in outdoor air in different urban functional areas

地区	年份	采样点类型	$\sum$ PBDEs / $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	PBDE 同系物组成及本研究共性 化合物浓度/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	主要成分:浓度/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 或质量分数	文献
中国杭州	2011	普通住宅区	12.97(气态) 5.63(颗粒态)	BDE-28,-47,-99,-153,-183 (本研究气态:8.21,颗粒态: 26.78)	BDE-99:22.26% BDE-183:19.33%	[22]
Ottawa	2002~2003	普通住宅区	2.2	BDE-17,-28,-47,-99,-100 (本研究:38.21)	BDE-99:1.1	[6]
Indiana	2002~2004	教育科研园区	19.0	BDE-17,-28,-47,-49,-66,-71, -85,-99,-100,-138,-153,-154, -183,-196,-197,-198,-203, -206,-207,-208,-209 (本研究11.6~431.7)	BDE-47:7.01 BDE-99:5.14 BDE-100:1.02 BDE-209:<2.21	[23]
Birmingham	2002~2003	教育科研园区	10~33	BDE-47,-99,-100,153,-154 (本研究:2.25~152.05)	BDE-47:3.4~18	[7]
北京	2009	教育科研园区	57~470	BDE-28,-47,-99,-100,-153, -154,-183,-206,-209 (本研究:9.36~378.75)	BDE-209:42~380	[24]
北京	2008	教育科研园区	31~1049	BDE-28,-47,-99,-153,183, -206,-209 (本研究:9.67~238.81)	BDE-209:8~1016	[25]
中国 E 区	2010	电子垃圾拆解区	夏季:9930 冬季:41476	BDE-17,-28,-47,-66,-71,-85, -99,-100,-138,-153,-154,-183, -190,-197,-196,-203,-206, -207,-208,-209	BDE-209:19.6~29.8	[26]
贵屿	2004	电子垃圾拆解区	21474	BDE-3,-7,-15,-17,-28,-49, -71,-47,-66,-77,-100,-119, -99,-85,-126,-154,-153, -138,-156,-184,-183,-191	BDE-47:6456 BDE-99:5519	[27]
广州	2004	商业住宅区	$\sum_{10}$ PBDEs:64~110 BDE-209:116.3~443.7	BDE-28,-47,-66,-85,-99,-100, -138,-153,-154-183,-209 (本研究:10.79~407.58)	BDE-209:47.8%~78.8%	[28]
北京	2013~2014	教育科研园区	$\sum_{13}$ PBDEs:3.8~265.3 BDE-209:1.3~229.5	BDE-17,-28,-47,-71,-66, -85,-99,-100,-138,-153, -154,-190,-183,-209	BDE-209:49.4%	本研究

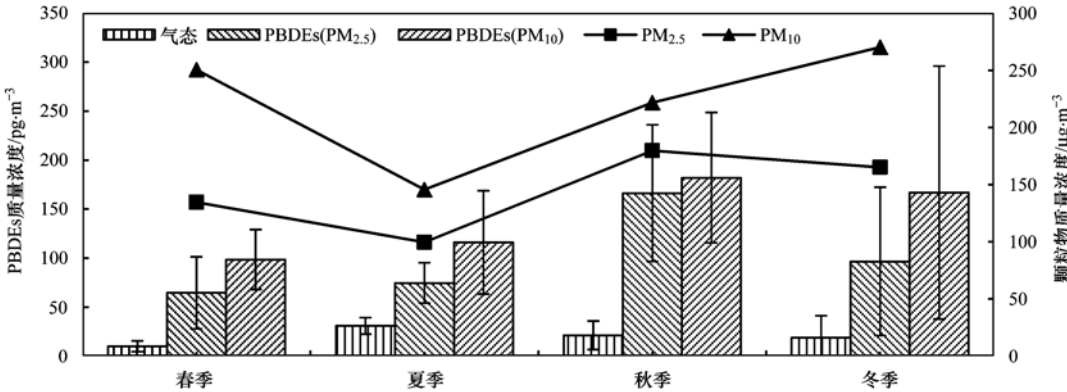


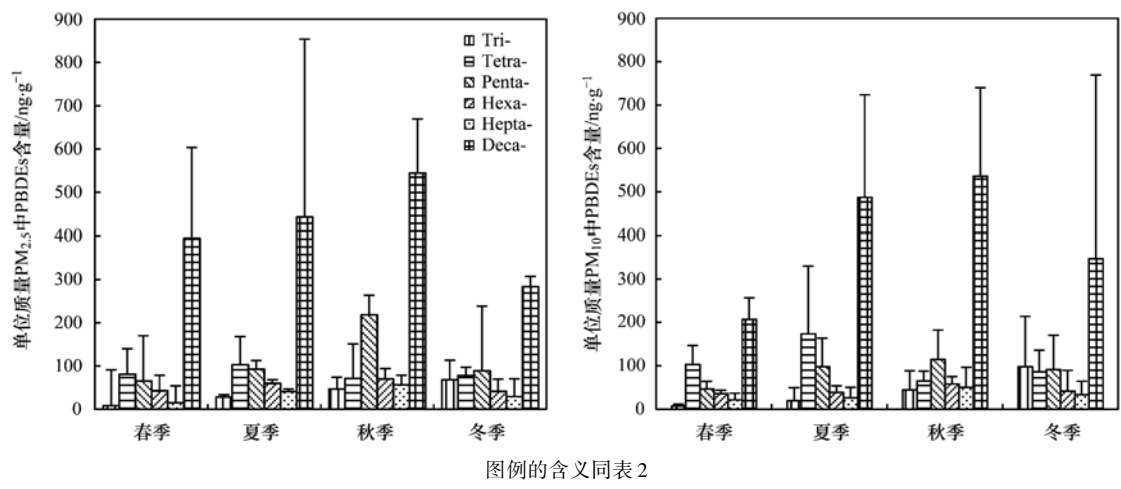
图 2 气态和吸附态 PBDEs 季节变化

Fig. 2 Seasonal distribution of gaseous and particulate PBDEs in the air

2.3 空气中 PBDEs 分布特征

PBDEs 由于含溴原子数不同, PBDEs 各组分的物化性质差异较大, 空气中 PBDEs 一般以气态和颗粒态两种形式存在, 由于饱和蒸气压的不同, 各组分

的气固分配比不同. 随着溴原子增加, 各同族体气态占比降低(图 4), 与以往相关研究中溴原子数越多, 吸附在颗粒物表面的倾向越大结论相同^[12, 33]. 图 4 中 BDE-71 和 BDE-85 的异常, 可能与 BDE-209 光解



图例的含义同表 2

图 3 单位质量颗粒物中 PBDEs 含量

Fig. 3 Concentrations of PBDEs by unit mass of particulate matter

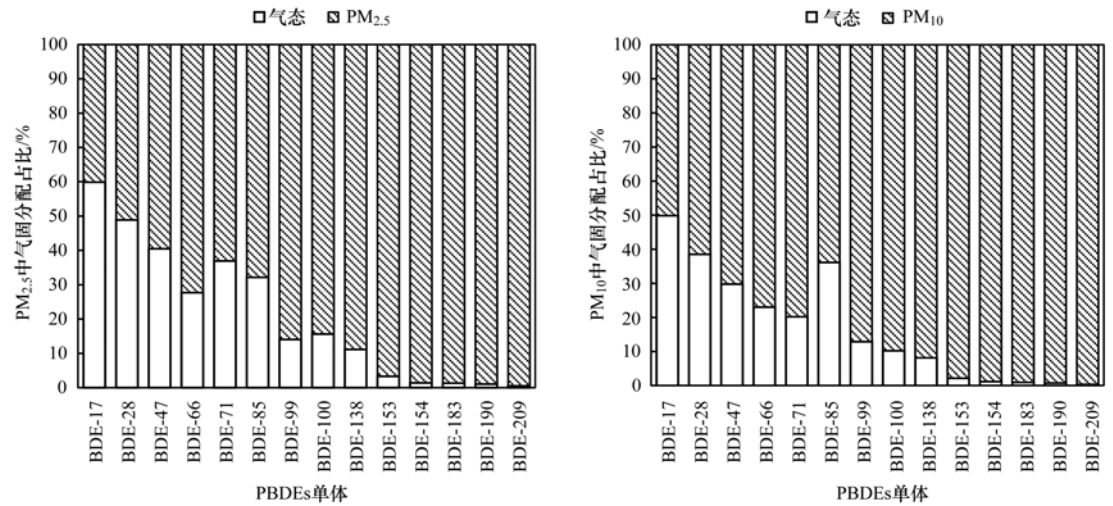


图 4 大气 PBDEs 气固分布比例

Fig. 4 Proportion of gas-particle distribution of atmospheric PBDEs

脱溴和气粒分配未达平衡有关^[34].

大气中 PBDEs 主要存在于颗粒物中, PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品中颗粒态 PBDEs 约占总量的 82% 和 87%, 气态 PBDEs 占比不超过 20%. PBDEs 质量浓度与 PM₁₀ 质量浓度变化趋势一致, 二者相关性高($r=0.576$, Sig. = 0.000), PM_{2.5} 与 PBDEs 质量浓度相关性较 PM₁₀ 弱($r=0.479$, Sig. = 0.000).

各类污染物在颗粒物上吸附力与颗粒物的粒径、组成有着密不可分的关系. 由图 5 可知, 室外空气中 14 种 PBDEs 在四季的粒径分配差异较大. 总体的来看, PM_{2.5}/PM₁₀ 吸附 PBDEs 比值在冬季变化最小; 三溴、四溴和五溴联苯醚的 PM_{2.5}/PM₁₀ 比值秋季最高, 春、冬季最低, 而六溴、七溴和十溴联苯醚的 PM_{2.5}/PM₁₀ 比值夏季最高, 冬、春季最低. 且从图 5 中可以看出, 从四溴联苯醚到十溴联苯醚, 吸附量的 PM_{2.5}/PM₁₀ 比值明显增加, 说明五溴、六溴、七溴和十溴联苯醚比三溴、四溴联苯醚更倾向分布于 PM_{2.5} 中.

2.4 PBDEs 来源解析

商用 PBDEs 主要包含 3 类, 五溴联苯醚 (Penta-BDEs)、八溴联苯醚 (Octa-BDEs) 和十溴联苯醚 (Deca-BDEs), 其中五溴联苯醚和八溴联苯醚已经被禁用, 本研究中暂不考虑其他阻燃剂替代品. 对 14 种 PBDEs 单体作 Pearson 相关分析, 结果如表 4 所示. PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品中各溴代单体间呈现较强相关性, 说明低溴化合物与高溴化合物降解有关, Deca-BDEs (BDE-209) 几乎与所有溴代都显著性相关, 说明 BDE-209 降解是本研究区域空气中 PBDEs 其他组分的重要来源. 此外, 在空气污染程度由轻到重的过程中, PBDEs 质量浓度会急剧升高, 可能无风/微风条件下, 室内排放的含有较高 PBDEs 质量浓度的空气和颗粒物逐渐积累所致; 而从重度/严重污染到优良的过程中, PBDEs 的质量浓度会出现很低的值, 且构成组分差异较大, 原因可能是大风从远处携带的颗粒物与采样点的特征颗粒物成分差异所致.

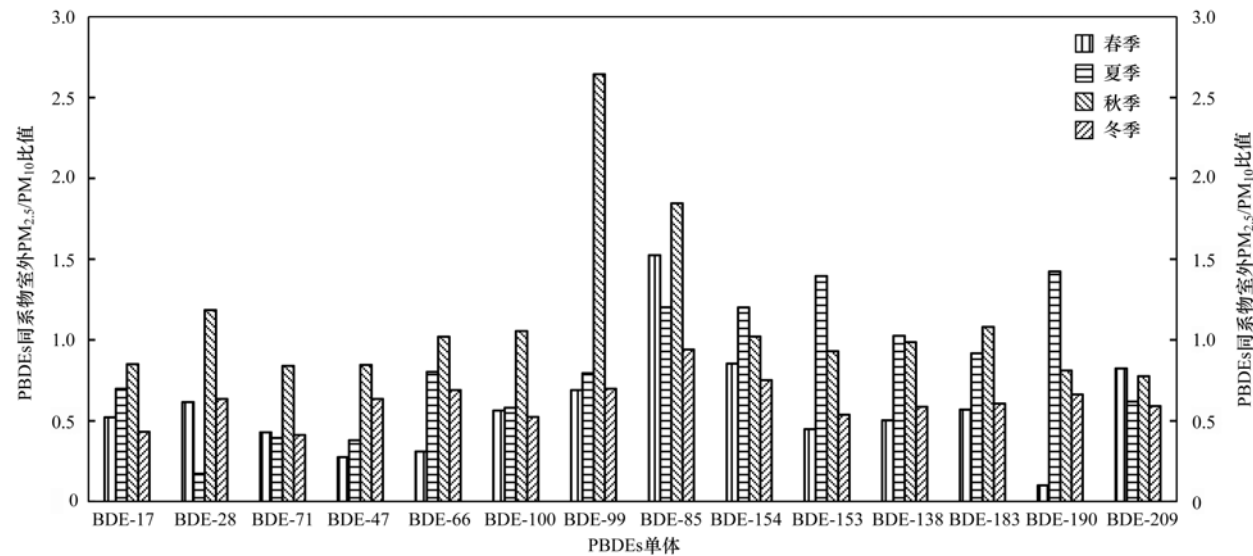


图5 室外PBDEs PM_{2.5}/PM₁₀比值季节分布

Fig. 5 PM_{2.5}/PM₁₀ seasonal (outdoor) distribution of PBDEs

表4 PM_{2.5}和PM₁₀样品中PBDEs同族体Pearson相关系数¹⁾

Table 4 Pearson coefficients for PBDEs congeners in PM_{2.5} and PM₁₀

PM _{2.5}	Tri-BDEs	Tetra-BDEs	Penta-BDEs	Hexa-BDEs	Hepta-BDEs
Tetra-BDEs	0.411 **				
Penta-BDEs	0.376 **	0.493 **			
Hexa-BDEs	0.571 **	0.638 **	0.845 **		
Hepta-BDEs	0.455 **	0.584 **	0.608 **	0.775 **	
Deca-BDEs	0.423 **	0.579 **	0.769 **	0.768 **	0.771
PM ₁₀	Tri-BDEs	Tetra-BDEs	Penta-BDEs	Hexa-BDEs	Hepta-BDEs
Tetra-BDEs	0.489 **				
Penta-BDEs	0.289 *	0.470 **			
Hexa-BDEs	0.444 **	0.576 **	0.830 **		
Hepta-BDEs	0.511 **	0.621 **	0.847 **	0.897 **	
Deca-BDEs	0.396 **	0.409 **	0.568 **	0.661 **	0.649 **

1) * 表示 $P < 0.05$ 时显著; ** 表示 $P < 0.01$ 时显著

2.5 PBDEs 健康风险

目前,国内外并未建立PBDEs毒性因子,但其潜在危害不容忽视.室外大气中PBDEs主要通过呼吸途径进入人体,可计算每日吸入暴露量或致癌风险来对其评价.

日吸入暴露量可分为气态吸入暴露量和颗粒态吸入暴露量^[10].

气态吸入暴露量:

$$DED_{air} = c \times IR \times t \times f_r / BW$$

颗粒态吸入暴露量:

$$DED_{air} = c_{PM} \times IR \times t / BW$$

式中, c 为气态PBDEs平均质量浓度, $pg \cdot m^{-3}$; c_{PM} 为颗粒态PBDEs平均质量浓度, $pg \cdot m^{-3}$; IR 为呼吸速率, $m^3 \cdot d^{-1}$; t 为暴露时间, h; f_r 为停留肺泡系数, 无量纲; BW 为体重, kg.

本研究选择成人和儿童为暴露研究对象,其每日吸入暴露量计算值总结于表5.从中可知,儿童

对PBDEs的每日吸入量明显高于成人,其中,成人和儿童分别有 $0.7 pg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$ 和 $1.7 pg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$ 的PBDEs可以通过气态吸入到达人体肺部; $4.2 pg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$ 和 $10.3 pg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$ 的PBDEs可以通过PM_{2.5}吸入肺部到达肺泡,引起呼吸问题; $2.2 pg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$ 和 $5.6 pg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$ 与

表5 气态、PM_{2.5}和PM₁₀中PBDEs

每日吸入暴露量¹⁾/ $pg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$

Table 5 Exposures of BDEs of PM-bound and gas-phases via inhalation/ $pg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$

项目	成人	儿童
气态	0.7	1.7
PM _{2.5}	4.2	10.3
PM ₁₀ ~ PM _{2.5}	2.2	5.6
PM ₁₀	6.4	15.9
∑PBDEs	7.1	18.6

1) 成人呼吸速率: $15 m^3 \cdot d^{-1}$, 儿童呼吸速率: $8 m^3 \cdot d^{-1}$; 成人体重: 70 kg; 儿童体重: 15 kg^[35]; 暴露时间按照20%计算为4.8 h; f_r 取值0.75^[36]

$PM_{10} \sim PM_{2.5}$ (粒径在 $2.5 \sim 10 \mu m$ 的颗粒物) 结合的 PBDEs 可沉积在呼吸系统上部, 但这部分的 PBDEs 可通过咳嗽、喷嚏回到喉咙, 因此对人体的健康危害小于 $PM_{2.5}$. 总的来看, 成人与儿童的每日总吸入量分别为 $7.1 \text{ pg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $18.6 \text{ pg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 远小于 Darnerud 等^[37] 推荐的最低观察不良反应水平 [$1 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$].

PBDEs 中主要成分 BDE-209 为疑似致癌物, 其健康风险应以终生致癌风险表征^[38], 公式如下所示.

$$ILCR = \frac{c_{\text{air}} \times CSF \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

式中, c_{air} 为污染物大气浓度平均值, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; CSF 为致癌物质的系数, BDE-209 的致癌斜率系数取值为 $7 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$ [39]; EF 为人体暴露频率, 儿童、成人取值均为 $365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$, ED 为暴露持续年限, 儿童取值 6 a, 成人取值 24 a; AT 为致癌效应平均时间, 儿童、成人均取值 26280 d [40]; 其余参数取值与计算每日吸入暴露量一致. 根据上式计算可得, 儿童与成人的 BDE-209 致癌风险值分别为 2.3×10^{-9} 和 3.7×10^{-9} , 远低于人群可接受致癌风险限值 10^{-6} [41], 因此该区域无致癌风险.

3 结论

(1) 科研园区中大气细颗粒物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度分别为 $239.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ($65.5 \sim 707.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 $154.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ($65.5 \sim 478.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 两者浓度在夏季变化小, 冬季变化大, 春秋冬三季浓度均高于夏季, 受季节颗粒物来源和气象条件影响大.

(2) 科研园区室外大气中 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 14 种 PBDEs ($\sum_{14} \text{PBDEs}$) 总质量浓度 (气态和颗粒态) 年均值分别为 $117.6 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $171.0 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 季节含量由高到低依次为秋季 > 冬季 > 春季 > 夏季. BDE-209 单体质量浓度最高, 占总 PBDEs 的 50%, 低于以 BDE-209 为主的研究, 与其他研究相比, 本研究高于国外同类型研究, 与北京研究相近, 高于普通住宅区, 低于商业住宅区和电子垃圾拆解区.

(3) 室外大气中 PBDEs 主要存在于颗粒物中, 冬季起伏明显, 夏季比较稳定且值最低. 不同溴原子数 PBDEs 的粒径分配季节差异明显, 五溴、六溴、七溴和十溴联苯醚比三溴、四溴联苯醚更倾向分布于 $PM_{2.5}$ 中.

(4) 科研园区内, PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中低溴 PBDEs 与高溴 PBDEs 降解有关, BDE-209 降解是本研究

区域空气中 PBDEs 其他组分的重要来源, 与我国现今商用 PBDEs 使用生产情况相符.

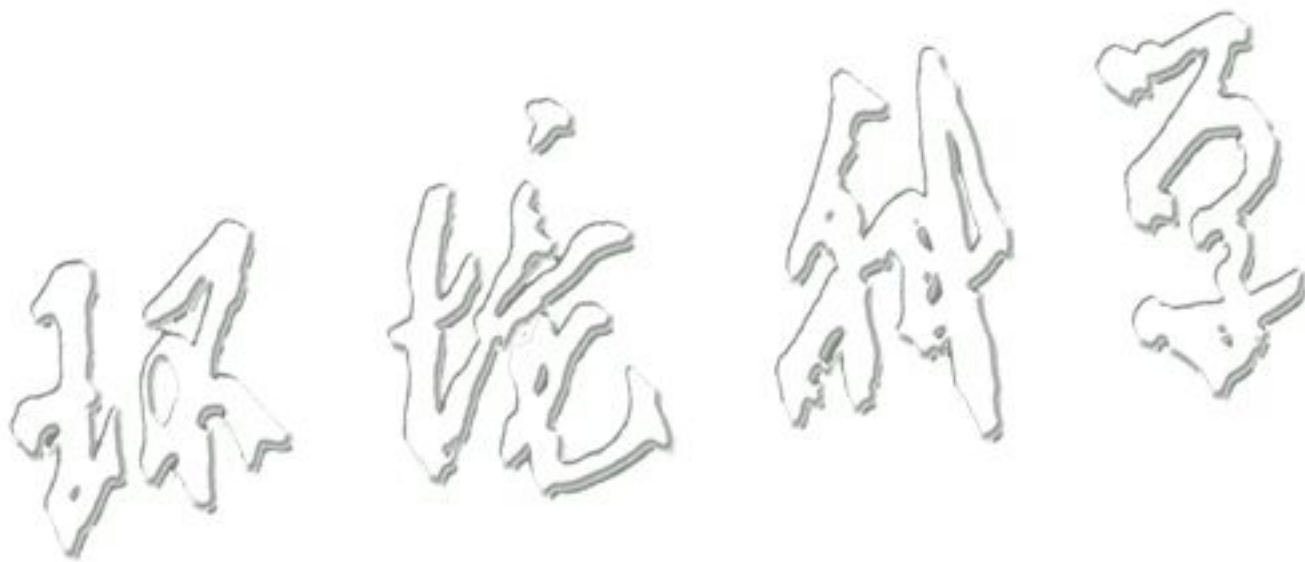
(5) 成人和儿童对园区内 PBDEs 的每日吸入量分别为 $7.1 \text{ pg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $18.6 \text{ pg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 远小于相关研究推荐的最低观察不良反应水平 [$1 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$], 对 BDE-209 的致癌风险值分别为 3.7×10^{-9} 和 2.3×10^{-9} , 远小于致癌风险限值 10^{-6} , 该园区导致的健康风险可以忽略.

参考文献:

- [1] Rauert C, Harrad S. Mass transfer of PBDEs from plastic TV casing to indoor dust via three migration pathways-A test chamber investigation[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **536**: 568-574.
- [2] Cousins A P, Holmgren T, Remberger M. Emissions of two phthalate esters and BDE 209 to indoor air and their impact on urban air quality[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**: 527-535.
- [3] Björklund J A, Thuresson K, Cousins A P, *et al.* Indoor air is a significant source of tri-decaborinated diphenyl ethers to outdoor air via ventilation systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(11): 5876-5884.
- [4] 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.
- [5] Butt C M, Diamond M L, Truong J, *et al.* Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers in southern Ontario as measured in indoor and outdoor window organic films[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(3): 724-731.
- [6] Wilford B H, Harner T, Zhu J P, *et al.* Passive sampling survey of polybrominated diphenyl ether flame retardants in indoor and outdoor air in Ottawa, Canada: Implications for sources and exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(20): 5312-5318.
- [7] Harrad S, Wijesekera R, Hunter S, *et al.* Preliminary assessment of U. K. human dietary and inhalation exposure to polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(8): 2345-2350.
- [8] Wong F, De Wit C A, Newton S R. Concentrations and variability of organophosphate esters, halogenated flame retardants, and polybrominated diphenyl ethers in indoor and outdoor air in Stockholm, Sweden[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **240**: 514-522.
- [9] Khairy M A, Lohmann R. Selected organohalogenated flame retardants in Egyptian indoor and outdoor environments: Levels, sources and implications for human exposure[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **633**: 1536-1548.
- [10] Li Y, Chen L, Ngoc D M, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in $PM_{2.5}$, PM_{10} , TSP and gas phase in office environment in Shanghai, China: Occurrence and human exposure[J]. *PLoS One*, 2015, **10**(3): e0119144.
- [11] 金漫彤, 郑艳霞, 胡张璇, 等. 行政办公室内 PBDEs 污染特征及人体暴露量[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(10): 3142-3149.
- [12] Jin M T, Zheng Y X, Hu Z X, *et al.* Pollution characteristics and human exposure of PBDEs in offices [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(10): 3142-3149.

- 苯醚的污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(8): 2226-2230.
- Jiang L J, Zhang C Z, Ma W L, *et al.* Pollution characterization and source apportionment of polybrominated diphenyl ethers in autumn air of Xi'an[J]. Environmental Science, 2011, **32**(8): 2226-2230.
- [13] 郭家瑜, 张英杰, 郑海涛, 等. 北京 2015 年大气细颗粒物的空间分布特征及变化规律[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(7): 2409-2419.
- Guo J Y, Zhang Y J, Zheng H T, *et al.* Characteristics of spatial distribution and variations of atmospheric fine particles in Beijing in 2015 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(7): 2409-2419.
- [14] 苏彬彬, 刘心东, 陶俊. 华东区域高山背景点 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 背景值及污染特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 455-461.
- Su B B, Liu X D, Tao J. Characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in mountain background region of East China[J]. Environmental Science, 2013, **34**(2): 455-461.
- [15] Koçak M, Mihalopoulos N, Kubilay N. Contributions of natural sources to high PM₁₀ and PM_{2.5} events in the eastern Mediterranean[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(18): 3806-3818.
- [16] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京 PM_{2.5} 浓度的变化特征及其与 PM₁₀、TSP 的关系[J]. 中国环境科学, 2002, **22**(6): 506-510.
- Yang F M, He K B, Ma Y L, *et al.* Variation characteristics of PM_{2.5} concentration and its relationship with PM₁₀ and TSP in Beijing[J]. China Environmental Science, 2002, **22**(6): 506-510.
- [17] 李军, 孙春宝, 刘咸德, 等. 气象因素对北京市大气颗粒物浓度影响的非参数分析[J]. 环境科学研究, 2009, **22**(6): 663-669.
- Li J, Sun C B, Liu X D, *et al.* Non-parameter statistical analysis of impacts of meteorological conditions on PM concentration in Beijing[J]. Research of Environmental Sciences, 2009, **22**(6): 663-669.
- [18] 赵晴, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京及周边地区夏季大气颗粒物区域污染特征[J]. 环境科学, 2009, **30**(7): 1873-1880.
- Zhao Q, He K B, Ma Y L, *et al.* Regional PM pollution in Beijing and surrounding area during summertime [J]. Environmental Science, 2009, **30**(7): 1873-1880.
- [19] Jia Y T, Rahn K A, He K B, *et al.* A novel technique for quantifying the regional component of urban aerosol solely from its sawtooth cycles [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2008, **113**(D21): D21309.
- [20] 胡敏, 刘尚, 吴志军, 等. 北京夏季高温高湿和降水过程对大气颗粒物谱分布的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(11): 2293-2298.
- Hu M, Liu S, Wu Z J, *et al.* Effects of high temperature, high relative humidity and rain process on particle size distributions in the summer of Beijing[J]. Environmental Science, 2006, **27**(11): 2293-2298.
- [21] Cao Z G, Zhao L C, Meng X J, *et al.* Amplification effect of haze on human exposure to halogenated flame retardants in atmospheric particulate matter and the corresponding mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **359**: 491-499.
- [22] 孙鑫, 陈颖, 王云华, 等. 杭州市家庭室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(2): 364-369.
- Sun X, Chen Y, Wang Y H, *et al.* Pollution status and characteristics of PBDEs in indoor air in Hangzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(2): 364-369.
- [23] Hoh E, Hites R A. Brominated flame retardants in the atmosphere of the east-central united states [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(20): 7794-7802.
- [24] Hu J C, Jin J, Wang Y, *et al.* Levels of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in the atmosphere and tree bark from Beijing, China [J]. Chemosphere, 2011, **84**(3): 355-360.
- [25] 金军, 胡吉成, 王英, 等. 北京市春季大气中的多溴联苯醚 [J]. 环境化学, 2009, **28**(5): 711-715.
- [26] 陈多宏, 毕新慧, 钟流举, 等. 典型电子垃圾拆解区大气中多溴联苯醚(PBDEs)的季节变化特征[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(5): 1068-1072.
- [27] Deng W J, Zheng J S, Bi X H, *et al.* Distribution of PBDEs in air particles from an electronic waste recycling site compared with Guangzhou and Hong Kong, South China [J]. Environment International, 2007, **33**(8): 1063-1069.
- [28] 陈来国, 麦碧娟, 许振成, 等. 广州市夏季大气中多氯联苯和多溴联苯醚的含量及组成对比[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(1): 150-159.
- Chen L G, Mai B X, Xu Z C, *et al.* Comparison of PCBs and PBDEs concentrations and compositions in the Guangzhou atmosphere in summer [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, **28**(1): 150-159.
- [29] 王芳, 孟丹, 韩苗苗, 等. 采暖通风方式对室内外 PM_{2.5} 浓度及其相关性的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2017, **47**(5): 950-955.
- Wang F, Meng D, Han M M, *et al.* Effect of heating and ventilating scenarios on indoor and outdoor PM_{2.5} mass concentrations and correlations [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2017, **47**(5): 950-955.
- [30] Jodeh S, Hasan A R, Amarah J, *et al.* Indoor and outdoor air quality analysis for the city of Nablus in Palestine: Seasonal trends of PM₁₀, PM_{5.0}, PM_{2.5}, and PM_{1.0} of residential homes [J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2018, **11**(2): 229-237.
- [31] 王永晓, 曹红英, 邓雅佳, 等. 大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评估[J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3575-3584.
- Wang Y X, Cao H Y, Deng Y J, *et al.* Distribution and Health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matter and dust [J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3575-3584.
- [32] 周变红, 张承中, 蒋君丽, 等. 西安市大气中多溴联苯醚的季节变化特征及人体暴露评估[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(9): 1591-1596.
- Zhou B H, Zhang C Z, Jiang J L, *et al.* Seasonal variations and human exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers in air of Xi'an[J]. China Environmental Science, 2012, **32**(9): 1591-1596.
- [33] Harner T, Bidleman T F. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air[J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(10): 1494-1502.
- [34] 林海涛, 李琦路, 张干, 等. 中国 8 个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 10-15.
- Lin H T, Li Q L, Zhang G, *et al.* Atmospheric polybrominated diphenyl ethers in eight cities of China: pollution characteristics and human exposure [J]. Environmental Science, 2016, **37**

- (1): 10-15.
- [35] Chen S J, Ma Y J, Wang J, *et al.* Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in household products from South China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**(1-3): 979-984.
- [36] Chen D H, Bi X H, Liu M, *et al.* Phase partitioning, concentration variation and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the atmosphere of an e-waste recycling site[J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(9): 1246-1252.
- [37] Darnerud P O, Eriksen G S, Jóhannesson T, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, **109**(S1): 49-68.
- [38] Health Canada. Federal contaminated site risk assessment in Canada, part I: Guidance on human health preliminary quantitative risk assessment (PQRA), version 2.0 [EB/OL]. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/contaminated-sites/federal-contaminated-site-risk-assessment-canada-part-guidance-human-health-preliminary-quantitative-risk-assessment-pqra-version-2-0.html>, 2016-09-29.
- [39] US EPA. 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-Decabromodiphenyl ether (BDE-209): CASRN 1163-19-5 [EB/OL]. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=35, 2016-09-29.
- [40] HJ 25.3-2014, 污染场地风险评估技术导则[S].
- [41] USEPA. Calculating upper confidence limits for exposure point concentrations at hazardous waste sites[EB/OL]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-03/documents/upper-conf-limits.pdf>, 2016-08-20.



CONTENTS

Health Benefit Evaluation for Air Pollution Prevention and Control Action Plan in China	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (2961)
Scenario Simulation Study Constrained by the Ambient Air Quality Standards in Nanjing	XIE Fang-jian, SHI Zhi-hao, LI Jing-yi, <i>et al.</i> (2967)
Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Zhengzhou	YANG Liu-ming, WANG Shen-bo, HAO Qi, <i>et al.</i> (2977)
Relationship Between Atmospheric Visibility and PM _{2.5} Concentrations and Distributions	WANG Ji-kang, ZHANG Heng-de, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (2985)
Characteristics of VOCs Emitted from the Rubber Tire Manufacturing Industry Based on the Inverse-Dispersion Calculation Method	BAI Hong-xiang, WEI Wei, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (2994)
Stable Carbon Isotope Compositions and Source Apportionments of Volatile Aromatic Compounds in the Urban Atmosphere of Taiyuan, China	LI Ying-hui, YAN Yu-long, LI Zhi-sheng, <i>et al.</i> (3001)
Spectral Distribution and Pollution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Air of an Office Building Clustered Area	WANG Lin, DENG Ya-jia, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3008)
Characterizing Chromophoric Dissolved Organic Matter in Key Lakes in the Middle Reaches of the East Route of the South-North Water Diversion Project	ZHANG Liu-qing, PENG Kai, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (3018)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes in Different Water Bodies in Hilly and Gully Regions of the Loess Plateau	ZHANG He-hui-zi, YU Kun-xia, LI Zhan-bin, <i>et al.</i> (3030)
Analysis of Total Organic Carbon Source Differences Between New and Old Cascade Reservoirs using Carbon and Nitrogen Isotopes	WANG Cong-feng, HU Zi-long, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (3039)
Pollution Sources and the Stratification Effects on Water Quality in Lijiahe Reservoir	XU Jin, HUANG Ting-lin, LI Kai, <i>et al.</i> (3049)
Distribution and Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil of a Submerged Area Around Miyun Reservoir	WANG Xia, ZHANG Qing-zhuo, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3058)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Waters of the Yinchuan Wetlands	TIAN Da-nian, DANG Li-hui, DING Run-mei, <i>et al.</i> (3068)
Comparison of the Geochemical Characteristics of Karst Springs of a Vertically Zoned Climate Region under Human Activity: A Case of Shuifang Spring and Bitan Spring in the Jinfo Mountain Area, Chongqing	XIE Guo-wen, YANG Ping-heng, SHENG Ting, <i>et al.</i> (3078)
Groundwater Chemical Characteristics and Analysis of Their Controlling Factors in an Alluvial Fan of Jianjiang River	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (3089)
Dynamics of Epilithic Algae Communities and Their Relationship with Environmental Factors During Storage and Non-storage Periods in the Three Gorges Reservoir	FU Jun-ke, LIU Li, HE Xin-yu, <i>et al.</i> (3099)
Influence of Rainfall on the <i>in situ</i> Growth of Dominant Algae Species in Xiangxi River	WENG Chuan-song, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (3108)
Decomposition of <i>Myriophyllum aquaticum</i> and the Associated Release of Nitrogen and Phosphorus	TONG Xiong, LUO Pei, LIU Feng, <i>et al.</i> (3118)
Optimization of the Parameters for Microalgae Immobilization and Analysis of Its Recovery Potential for Ammonia Nitrogen in Wastewater	LIU Xiang, WANG Jing-yao, WU Juan-juan, <i>et al.</i> (3126)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Titanate Nanotubes	ZHANG Zheng, FENG Chang-sheng, ZHANG Xiao-nui, <i>et al.</i> (3135)
Application of Fenton-like Photocatalysts Based on Defect Reconstruction in Degradation of Dye Wastewater	TANG Qing-wen, AN Xiao-qiang, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (3146)
Degradation of RBK5 with Peroxymonosulfate Efficiently Activated by N-Doped Graphene	YU Yong-bo, HUANG Wan, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (3154)
Effect of Cu ²⁺ on Denitrification Using NO ₂ ⁻ as an Electron Acceptor	MAI Wen-ke, PENG Yong-zhen, JI Jian-tao (3162)
Start-up and Performance Optimization of a CANON Pilot Reactor	SUN Qing-hua, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (3169)
Effects of Aerobic Carbon Sources on Biofilm with Simultaneous Phosphate Removal and Enrichment	XU Lin-jian, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Organic Characteristics on Sludge Settability in an AAO System	LIU Xiao-bo, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (3186)
Effect of Free Nitrous Acid on the Activity of Nitrifying Bacteria in Different Sludge Concentrations Under Anoxic Conditions	LÜ Xin-tao, ZHOU Tong, TIAN Xia-di, <i>et al.</i> (3195)
Stability of ZVI-dependent Autotrophic Denitrification by ANAMMOX Bacteria	ZHANG Wen-jing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3201)
Effect of On-line NaClO Backwashing on Microbial Communities in an Inverted A ² O-MBR System	WANG Xu-dong, GAO Miao, WANG Ying-ying, <i>et al.</i> (3208)
Evaluation of Organic Matter Release and Economy for Various Pretreatments of Sewage Sludge	YUAN Yue, TAN Xue-jun, ZHENG She-yu (3216)
Model-based Optimization for the Coordinated Supply of Clear and Reclaimed Water in the Central Districts of Beijing, China	ZHANG Tian-yuan, TAN Qian, WANG Shu-ping (3223)
Occurrence and Removal of N-nitrosamines in the Wastewater Treatment Plants Using Different Treatment Processes	LIU Wang-rong, ZHAO Jiang-liang, YANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3233)
Occurrence of Tramadol and Fentanyl Use in Domestic Wastewater in Beijing	ZHOU Zi-lei, DU Peng, BAI Ya, <i>et al.</i> (3242)
Pollution Level and Ecological Risk of Typical Antibiotics in Guiyang Wastewater Treatment Plants	YANG Zhao, LI Jiang, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Various Livestock Feedlot Soils of the Hilly Purple Soil Region	CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, LIU Chen (3257)
Effects of Tetracycline on Microbial Communities and Antibiotic Resistance Genes of Vermicompost from Dewatered Sludge	CHEN Jing-yang, XIA Hui, HUANG Kui, <i>et al.</i> (3263)
Fate of Antibiotic Resistance Genes and Virulence Genes in Enterococci During Anaerobic Digestion Process of Thermal Hydrolyzed Sludge	LI Hui-li, PEI Yuan-mei, LI Shan, <i>et al.</i> (3270)
Effect of Co-composting of Chicken Manure with Chinese Medicinal Herbal Residues on Antibiotic Resistance Genes	WU Jin-ping, CHEN Jian-wen, LIU Yong, <i>et al.</i> (3276)
Spatio-temporal Patterns of Microbial Communities and Their Driving Mechanisms in Subalpine Lakes, Ningwu, Shanxi	WANG Xue, LIU Jin-xian, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (3285)
Community Structure Characteristics of <i>nirS</i> Denitrifying Bacteria of Spring Typical Parkland Waterbodies in Shijiazhuang City	ZHANG Yi-ran, LI Zai-xing, SUN Yue, <i>et al.</i> (3295)
Differential Responses of Rhizospheric <i>nirK</i> - and <i>nirS</i> -type Denitrifier Communities to Different Phosphorus Levels in Paddy Soil	ZHAN Yu, GAO Dan-dan, SHENG Rong, <i>et al.</i> (3304)
Comparison of Soil Bacterial Community Structure Between Paddy Fields and Dry Land in the Huixian Karst Wetland, China	JIA Yuan-hang, JIN Zhen-jiang, YUAN Wu, <i>et al.</i> (3313)
Cd Balance Analysis of a Typical Rice Paddy System in Central Hunan	JIANG Kai, DENG Xiao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3324)
Effects of an Amendment on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, WANG Yan-hong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (3331)
Isolation of Heavy Metal Immobilizing and Plant Growth-Promoting Bacteria and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Wheat	HAN Hui, WANG Xiao-yu, CAI Hong, <i>et al.</i> (3339)
Differences in the Cadmium-Enrichment Capacity and Subcellular Distribution and Chemical Form of Cadmium in Different Varieties of Pepper	PENG Qiu, LI Tao, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (3347)
Effect of Phosphorus Addition on N ₂ O Emissions from Rice-Rapeseed Rotation Soils	SUN Zheng, SU Rong-lin, XU Peng, <i>et al.</i> (3355)
Impact of Land Use Type on the Stability and Organic Carbon Content of Soil Aggregates in the Weibei Dryland	LIU Jie, MA Yan-ting, WANG Xian-ling, <i>et al.</i> (3361)
Vertical Distribution Characteristics of PAHs in Soils with Different Land Use Types During Rapid Urbanization	LU Yin-tao, XIANG Xin-xin, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (3369)
Pollution Levels, Sources, and Spatial Distribution of Phthalate Esters in Soils of the West Lake Scenic Area	LIAO Jian, DENG Chao, CHEN Yi, <i>et al.</i> (3378)
Impact of Biochar on Soil Bulk Density and Aggregates of Lou Soil	LI Qian-qian, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (3388)