

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄焯, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国锋, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Shevanelia oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收镉的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露

李岫雯, 曾辉*, 倪宏刚

(北京大学深圳研究生院循环经济实验室, 深圳 518000)

摘要: 通过对封闭房间、通风房间和室外环境中大气颗粒物分级采样, 分析了大气颗粒相上溴系阻燃剂(BFRs)的负荷水平, 并对目标污染物在颗粒相的粒径分布特征及其控制因素进行研究. 以此为基础, 采用人体呼吸暴露数值模型, 估算了大气颗粒相载带BFRs在人体呼吸道各部位的暴露量. 研究表明, 在室内外大气颗粒相样品中, 多溴联苯醚(PBDEs)以BDE-209为主, 而六溴环十二烷(HBCDs)则以 α -HBCD为主; 整体上, 室内大气颗粒物中BFRs高于室外的相应浓度, 其浓度水平与电子垃圾处理厂周边大气颗粒相目标物浓度近似, 高于中国其它地区室内外大气颗粒相载带BFRs浓度. 粒径分布分析结果显示, PBDEs在封闭房间中主要分布在 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 和 $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$ 的粒径上, 呈现双峰形式, 而在通风和室外环境中则主要分布在 $4.7 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 的大颗粒上; HBCDs则主要分布在大颗粒上. 呼吸暴露估算结果表明, 在封闭状态下的办公室内, 呼吸道各部位经由呼吸摄入的总PBDEs和HBCDs暴露量分别为 $22.56 \sim 1503 \text{ pg} \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}$ 和 $0.09 \sim 9.25 \text{ pg} \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}$; 而在自然通风状态下的办公室内, 上述暴露量则分别为 $13.89 \sim 601.1 \text{ pg} \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}$ 和 $0.07 \sim 1.75 \text{ pg} \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}$. 显然, 自然通风有利于室内污染物向室外扩散, 从而减小了室内呼吸暴露风险. 通过比较, 可以看出呼吸摄入BFRs暴露量小于灰尘摄入的暴露量, 呼吸不是BFRs室内人体暴露的主要途径.

关键词: PBDEs; HBCDs; 大气颗粒物; 分级; 呼吸暴露

中图分类号: X838 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-1989-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.06.011

Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation

LI Xiu-wen, ZENG Hui*, NI Hong-gang

(Shenzhen Key Laboratory of Circular Economy, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Size-fractionated atmospheric particles were collected in the closed room, ventilated room and outdoors in a university campus and analyzed for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecane (HBCDs). The concentrations of particle-bound $\sum$ PBDE (sum of four PBDE congeners) indoors were significantly greater than those in other regions and similar to the levels in electronic waste recycling sites. In all the samples, BDE209 and α -HBCD were the dominant congener for PBDEs and HBCDs, respectively. The size-fractionated distributions of airborne $\sum$ PBDE displayed bimodal peaks in $0.4\text{--}0.7$ and $5.8\text{--}9.0 \mu\text{m}$ in the closed room, but only a unimodal peak in $4.7\text{--}10.0 \mu\text{m}$ in the ventilated room and outdoors. For HBCD, approximate 90% HBCD were found on coarse particles (aerodynamic diameter (D_p) $> 2.1 \mu\text{m}$). The inhalation intake of PBDE and HBCD in closed and ventilated rooms were $22.56\text{--}1503 \text{ pg} \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}$, $0.09\text{--}9.25 \text{ pg} \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}$ and $13.89\text{--}601.1 \text{ pg} \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}$, $0.07\text{--}1.75 \text{ pg} \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}$, respectively. These estimates were much lower than the exposure via dust ingestion suggesting that inhalation of particle-bound BFRs may not be a vital exposure route.

Key words: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); hexabromocyclododecane (HBCDs); atmospheric particles; classification; exposure via inhalation

阻燃剂是广泛使用防火材料, 其中溴系阻燃剂(BFRs)具有阻燃效率高, 适用面广, 价格低廉等优点, 一度成为用量最大的阻燃剂系列, 尽管欧盟和美国从2004年开始停止使用PBDEs, 全球BFRs生产总量仍相当巨大^[1]. 多溴联苯醚(PBDEs)和六溴环十二烷(HBCDs)是使用较多的BFRs^[2], 这两类人工合成有机物易于从添加了此类阻燃剂的各类产品中逸散进入大气, 继而迁移进入其它环境介质, 且都具有一定的环境持久性^[3~5], 已经被列入POPs公约作为优控污染物, 被诸多文献证明在环境中广泛存在, 通过在环境介质间的迁移最终进入人体危害健康^[6~10].

已有研究证明80%的PBDEs以颗粒物的形式进入人体, 形成暴露^[11]. 对于呼吸暴露, 不同粒径的颗粒物会分布在呼吸道的不同位置, 细颗粒甚至可以通过肺泡进入血液(图1), 了解不同粒径颗粒物载带的BFRs情况有助于准确推演人体呼吸道分级暴露的实际暴露情景. 为此, 研究不同粒径颗粒相载带BFRs的特征及控制因素非常必要. 目前已

收稿日期: 2014-11-10; 修订日期: 2015-02-07

基金项目: 深圳市科创委重点实验室提升项目(ZDSY20120614145024623)

作者简介: 李岫雯(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生态规划与生态修复技术, E-mail: w5229@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: zengh@pksu.edu.cn

有颗粒相上 BFRs 人体暴露的研究成果发表^[12, 13], 但按照不同粒径开展分级暴露的研究较少^[14]. 就笔者所知, 对相对封闭和通风房间人体呼吸的颗粒物分级暴露比较研究, 目前尚未见到.

此外, 研究也已证明室内 BFRs 浓度比室外高出 1 ~ 3 个数量级^[12], 加之人们每天约有 80% ~ 90% 的时间呆在室内^[15], 室内污染物暴露对人体产生的影响不可忽视. 本研究选择分析室内不同粒径颗粒物上 PBDEs 和 HBCDs 的分布形态, 通过模型估算人体对颗粒物上携带的 BFRs 室内呼吸暴露量, 比对不同室内外大气交流状态下室内呼吸暴露的差异, 并对其进行暴露风险评估.

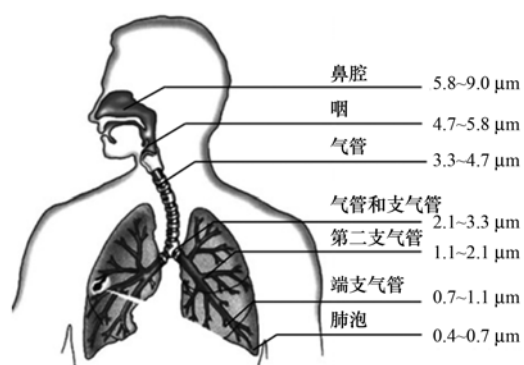


图 1 不同粒径颗粒物在人体呼吸道的分布示意

Fig. 1 Particle distribution in different parts of respiration tract

1 材料与方法

1.1 采样方法

使用生物撞击采样器 (Thermo Fisher Scientific Inc, Waltham, MA USA), 分别在封闭房间 A 和通风房间 B 采样, 采样器置于办公室内离地 1.5 m 的位置, 采集时每层采集板上放置热处理过的 81 mm 玻璃纤维滤膜, 将颗粒物按照粒径分为 8 级分别收集 (9.0 ~ 10、5.8 ~ 9.0、4.7 ~ 5.8、3.3 ~ 4.7、2.1 ~ 3.3、1.1 ~ 2.1、0.7 ~ 1.1 和 0.4 ~ 0.7 μm), 采样流量为 0.028 m³·min⁻¹, 连续采 3 批, 每批采样 72 h (采样持续时间以确保可达仪器检出限为选择依据). 在天台上用同样的采样器采集户外大气中的颗粒物, 做 5 个户外平行样. 总共获得各级大气颗粒物样品 88 个, 其中房间 A 和 B 样品分别为 24 个, 室外样品 40 个.

1.2 处理方法

将收集了颗粒物的各级滤膜置于干燥器中过夜, 将其剪碎后用抽提过的滤纸包裹, 经 200 mL 丙酮: 正己烷 (1:1, 体积比) 索式抽提 24 h, 萃取液于旋转蒸发仪上用 35℃ 水浴旋转浓缩 (上海亚荣生化

仪器厂, RE-52A), 将浓缩至约 1 mL 的萃取液移至层析柱中分离、纯化, 层析柱从下往上依次为脱脂棉, 6 cm 中性氧化铝, 2 cm 中性硅胶, 5 cm 碱性硅胶, 2 cm 中性硅胶, 6 cm 酸性硅胶和 1 cm 无水硫酸钠. 加 70 mL 正己烷: 二氯甲烷 (7:3, 体积比) 的溶液淋洗, 获得的淋洗液于旋转蒸发仪上浓缩至干, 正己烷冲洗 3 遍, 将淋洗液转移至细胞瓶中, 氮吹定容至 500 μL, 封口保存.

1.3 检测方法

PBDEs 检测使用岛津仪器配备 DB-5MS 色谱柱 (15 m × 0.25 mm × 0.1 μm, Agilent J&W Scientific). 采用不分流模式自动进样, 进样量为 1 μL, 载气为高纯 He, 负化学电离源 (NCI). 色谱柱的升温程序为: 初始温度是 110℃ (保持 5 min), 以 20℃·min⁻¹ 的速率升温至 200℃ (保持 4 min), 继续以 5℃·min⁻¹ 的速率升温至 310℃ (保持 15.5 min). HBCD 检测时使用 Agilent 1200 液相色谱仪和 Agilent 6410 质谱仪, 配备 Agilent XDB-C18 反向色谱柱 (50 mm × 2.1 mm × 1.8 μm). 流动相为甲醇-水混合液 (85:15, 体积比), 进样量为 10 μL, 流速为 0.5 mL·min⁻¹.

1.4 QA/QC 控制方法

所使用器皿和试剂经预处理以减少可能的交叉污染. 玻璃器皿用重铬酸钾-硫酸洗液浸洗. 硅胶 (80 ~ 100 目, 分析纯) 和氧化铝 (100 ~ 200 目) 用甲醇抽提 24 h 后, 再用二氯甲烷抽提 24 h; 通风处晾干后, 分别在 180℃ 和 250℃ 下活化 12 h. 预处理后的硅胶加入浓硫酸 (56:44, 质量比) 均匀混合后加入适量正己烷制成酸性硅胶备用, 或加入 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液 (3:1, 质量比) 混合均匀后加入适量正己烷制成碱性硅胶备用. 丙酮国产, 在自制的玻璃系统中重蒸. 无水硫酸钠使用前在马弗炉中 450℃ 焙烧 4 h. 使用色谱级正己烷和二氯甲烷. 内标 (¹³C-PCB-208), 回收率指示物 (¹³C-BDE-15, ¹³C-BDE-77 和 ¹³C-BDE-207). 以及其他 PBDEs 标准品 (BDE-28, -49, -47, -85, -99, -100, -153, -154, -138, -183, -196, -208, -207, -206 以及 -209) 均从 Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA) 购买. α-、β-和 γ-HBCD 标准品来自 AccuStandard, 用 ¹³C 标记的同一物质来自 Wellington Laboratories.

PBDEs 检测时以 ¹³C-PCB208 为内标, 采用标准曲线最小值为报道检测限, 其中 BDE-196、BDE-206、BDE-207、BDE-208 和 BDE-209 等 5 种报道检测限为 80 pg·m⁻³, 其他均为 4 pg·m⁻³. 回收率指示

物¹³C-BDE-15、¹³C-BDE-77、¹³C-BDE-207 的回收率分别为 77% ± 19%、81% ± 18%、58% ± 23%。HBCDs 定量时采用外标法,同样采用标准曲线最小值为报道检测限,其值为 0.5 pg·m⁻³。

1.5 数据分析

本研究选用几何平均直径 (Geometric Mean Diameter, GMD, μm) 来描述目标物在颗粒物上的分布情况并与其他研究结果对比。GMD 可通过公式 (1) 计算得知,其中 c_i 是各级目标物浓度, D_p 为各级收集颗粒物的最大直径与最小直径的几何平均值。

$$\lg^{GMD} = \frac{\sum c_i \lg D_p}{\sum c_i} \tag{1}$$

呼吸道各部位暴露剂量 $E[\text{pg} \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}]$ 可由公式 (2) 计算。

$$E = c \times \text{IR} / \text{BW} \tag{2}$$

式中, c 为目标物浓度 (pg·m⁻³), BW 为体重 (60

kg), IR 为人体的呼吸速率 (0.5 m³·h⁻¹[16])。

2 结果与讨论

2.1 大气颗粒物中 BFRs 的浓度

分别检测了封闭房间、通风房间以及户外等 3 个环境中的大气颗粒相上的 BFRs 浓度。PBDEs 中三溴 (BDE-28)、四溴 (BDE-47, BDE-49)、五溴 (BDE-85, BDE-99, BDE-100)、六溴 (BDE-153, BDE-154, BDE-138)、七溴 (BDE-183) 和八溴 (BDE-196) 检出率较低 (0 ~ 10%), 九溴检出率为 30%, 十溴检出率为 100%, PBDEs 以九溴 (BDE-206, BDE-207, BDE-208) 和十溴 (BDE-209) 为主。这与化合物的辛醇-空气分配系 K_{oa} 有关[17]。下面提到 $\sum$ PBDE 时均只考虑九溴联苯醚和十溴联苯醚; HBCDs 检出率均在 80% 以上, 以 α -HBCD 为主。测定结果列于表 1 中。

表 1 PBDEs 和 HBCDs 在颗粒物中的总浓度¹⁾/pg·m⁻³
Table 1 Concentrations of particle-bound PBDEs and HBCDs/pg·m⁻³

浓度值	项目	$\sum$ PBDE	九溴	十溴	$\sum$ HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
封闭房间	Min	2.3×10^3	BDL	2.3×10^3	14.5	11.8	1.81	1.89
	Max	1.3×10^5	1.4×10^4	1.2×10^5	1 108	794.	195	119
	Median	7.2×10^4	1.2×10^4	5.8×10^4	89.9	71.2	11.3	7.50
通风房间	Min	7.0×10^3	244	6.8×10^3	5.42	4.16	0.40	0.86
	Max	4.2×10^4	1.2×10^4	3.1×10^4	207	159	29.0	19.1
	Median	2.6×10^4	5.2×10^3	2.1×10^4	13.7	11.0	2.09	3.25
户外环境	Min	88.4	BDL	88.4	0.50	0.50	BDL	BDL
	Max	7.0×10^4	1.6×10^4	5.4×10^4	5.42	4.48	BDL	4.14
	Median	352	293	352	2.43	1.66	BDL	2.54

1) BDL: 低于最低检测限

封闭房间中颗粒物 (8 级总和) 上 $\sum$ PBDE 浓度为 7.2×10^4 pg·m⁻³, $\sum$ HBCD 为 91.2 pg·m⁻³; 通风房间中 $\sum$ PBDE 为 2.7×10^4 pg·m⁻³, $\sum$ HBCD 为 16.3 pg·m⁻³; 户外样品中 $\sum$ PBDE 为 2.3×10^3 pg·m⁻³, $\sum$ HBCD 为 5.8 pg·m⁻³。从结果上看, 室内大气颗粒物上 BFRs 浓度比室外对应值大 1 个数量级; 通风房间小于封闭房间, 所以房间应经常通风以减少室内 BFRs 的污染浓度。由于室内大气颗粒相上 BFRs 分级采样分析的研究报道较少, 因此此处没有给出对应的比较分析。已有的关于大气不同粒径颗粒相 BFRs 的研究主要集中于室外环境, 而且研究的采样装置和分级模式差异巨大 (例如分级为 5、8、11 级等; 粒径范围 0.1 ~ 50 μm 不等; 每级粒径跨度不一), 比较分析的不确定

性太大。以 PBDEs 为例, 广州市一实验测得总悬浮颗粒物上载带的 11 种 PBDEs (除去 BDE-209) 的浓度为 755 pg·m⁻³, 另一实验携带的 TSP 上载带的 22 种 PBDEs 浓度为 (204 ~ 372 pg·m⁻³), 相差接近 3 倍。另, 本次实验结果与其他研究差别较大 (表 2), 虽然室外浓度与各城市户外浓度接近或高出 1 个数量级, 小于贵屿电子垃圾处理厂浓度 (21 500 pg·m⁻³), 但特别需要指出的是: 这里提及的各城市和贵屿的数值均为总悬浮颗粒物 (粒径跨度非常大) 而非大气颗粒相载带 PBDEs 的浓度。本实验研究的 PM₁₀ 仅为总悬浮颗粒物的一小部分, 却表现出和 TSP 载带同样多阻燃剂的现象, 显然浓度较其他地区偏高。这种现象的产生可能与采样点周围环境的有关。本研究采样点周围有工业区, 在生产过程中使用阻燃剂, 成为阻燃剂的典型点源, 造成环境中阻燃剂浓度增加。

表 2 各地区颗粒物载带 PBDEs 的浓度比较/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 2 Comparison of particle-bound PBDEs in other studies/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

位置	$\sum$ PBDE	BDE209	文献
海边大气	58.3(2.25~198.9)		[30]
北京 ¹⁾	1 488(5.36~5 850)	728(BDL~2 890)	[29]
广州 ¹⁾	1 469(133.1~7 070)	714(56.7~3 500)	[29]
拉萨 ¹⁾	22.8(1.1~77.7)	10.7(BDL~38.0)	[29]
垃圾处理厂 ¹⁾	16 600(5 450~36 900) ³⁾ , 21 500(13 200~45 400) ⁴⁾		[31]
广州室外	118~200 ³⁾ , 204~372 ⁴⁾		[31]
香港	1.6~9.8 ³⁾ , 33.8~358 ⁴⁾		[31]
室外空气 ²⁾	1 344.6(311.4~52 363)	66 267(1 082~49 937)	[12]
办公室 ²⁾	688.6(261.4~22 047)	170.3(80.1~13 732)	[12]
住宅 ²⁾	879.8(164.1~14 345)	251.5(39~11 468)	[12]
广州室内		248(BDL~1 810) ⁵⁾ , 241(BDL~567) ⁶⁾	[18]

1) 总悬浮颗粒物(TSP)载带 13 种 PBDE(BDE-17,-28,-47,-66,-85,-7,-99,-100,-138,-153,-154,-183,-209)的和; 2) 气相和颗粒相(TSP)的总和; 3) $\text{PM}_{2.5}$ 载带的 22 种 PBDE(BDE-3,-7,-15,-17,-28,-49,-71,-47,-66,-77,-100,-119,-99,-85,-126,-154,-153,-138,-156,-184,-183,-191)的总和; 4) 总悬浮颗粒物(TSP)载带的 22 种 PBDEs(BDE-3,-7,-15,-17,-28,-49,-71,-47,-66,-77,-100,-119,-99,-85,-126,-154,-153,-138,-156,-184,-183,-191)的总和; 5) $\text{PM}_{2.5}$ 载带的 BDE209 浓度; 6) 总悬浮颗粒物(TSP)载带的 BDE209 浓度

L/O 值是室内外目标物浓度的比值,用来反映室内外目标物之间的关系. 分别计算了封闭房间和通风房间与室外环境中不同粒径上的不同目标物的 L/O 值. 对于 PBDEs,封闭房间,计算结果在 1.6~210 之间,而对于通风房间,其值在 1.0~21 之间(图 2); 对 HBCDs,上述对应值分别为 0.7~81 和 0.7~27. 变异范围较大,封闭房间 A 与户外差别更明显. 其中各粒径上 PBDEs 的 L/O 均远大于 1,说明目标物主要来自室内; 细颗粒上 ($D_p < 1\text{ }\mu\text{m}$) 的 γ -HBCDs 的 L/O 小于 1,说明该类物质可能受到室外环境的影响较大.

不论室内外,颗粒相载带的 BDE-209 占到 $\sum$ PBDE 的 70% 以上,与 Wang 等^[18]的研究结果(60%~70%)类似. 这也与工业生产中使用的 PBDEs 均以十溴产物为主的事实相符. 而且,BDE-209 的辛醇-空气系数较大 ($\lg K_{\text{oa}} > 15$)^[19],易吸附到颗粒相,因此在检测结果中比例较大. 根据本研究的检测结果,颗粒相中 HBCDs 以 α -HBCD 为主,这与文献中的 α -HBCD 是灰尘中 HBCDs 的主要成分结果的检测结果一致^[20]. 然而,这些结果与工业生产 HBCD 中 γ -HBCD 占到 70% 以上的事实不符^[3],可能的解释是 γ -HBCD 在光照下转化成 α -HBCD,导致环境样品中 α -HBCD 比例增加^[21].

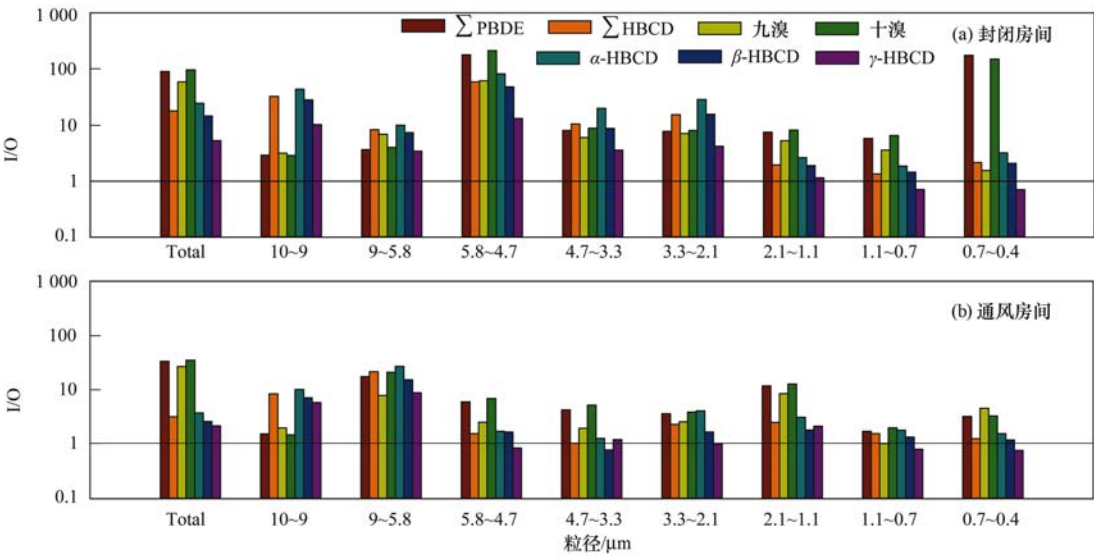


图 2 室内外 PBDEs 和 HBCDs 浓度比 (L/O)
Fig. 2 Comparison of size distribution of particle-bound BFRs indoor and outdoor

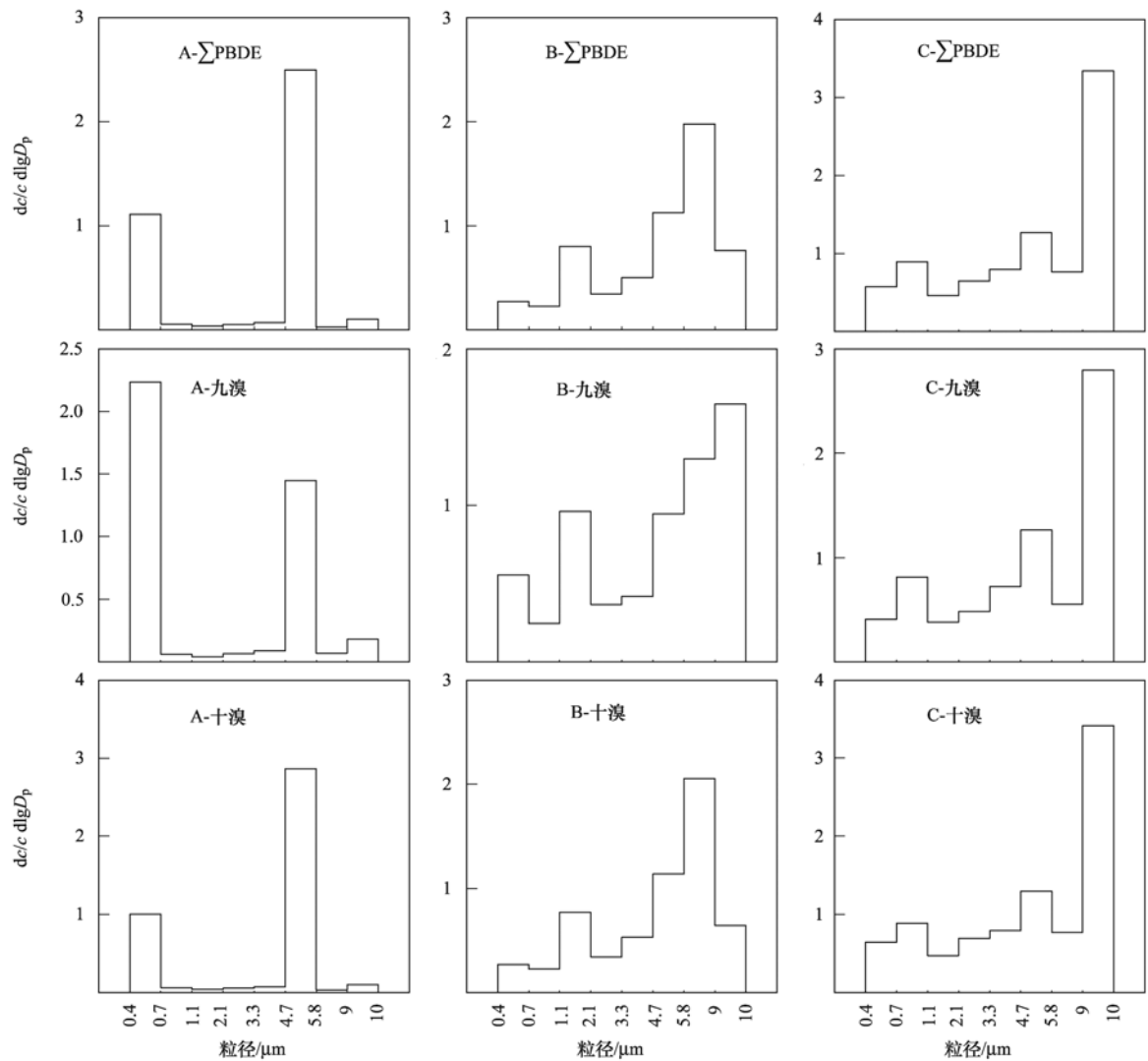
2.2 BFRs 在不同粒径上的分布

图 3 和图 4 表示 PBDEs 和 HBCDs 在封闭房间、通风房间和户外环境中各粒径上的分布情况，纵坐标表示各粒径上阻燃剂的分布情况。PBDEs 在封闭房间内整体呈现双峰形式，主要分布在 0.4 ~ 0.7 μm 和 4.7 ~ 5.8 μm 两级，在通风房间和户外分布呈现粒径越大载带越多的趋势，2.1 ~ 10 μm 粒径范围内颗粒物载带总浓度占到整体的 50% 以上；HBCDs 在 3 个环境中表现出同样的分布趋势，50% ~ 80% 的 HBCDs 由 4.7 ~ 10 μm 粒径载带。

$\sum$ PBDE 在封闭房间、通风房间以及户外环境中的 GMD 分别为 1.59、3.37 和 2.59 μm ， $\sum$ HBCD 在上述 3 个环境中的 GMD 分别为 6.25、6.53 和 3.56 μm 。HBCDs 蒸气压为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$

Pa^[3]，九溴和十溴 BDEs 蒸气压为 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ Pa^[19]。研究表明，蒸气压越大，物质更倾向分布到粗颗粒上^[22]，因此 HBCDs 的 GMD 比 PBDEs 要高，本次结果与理论相符。

有研究显示与本研究分布结果存在类似的情况，近地面处 $\sum$ PBDE 分布呈现双峰的形式^[23]。但近地面(1.5 m)的分布情况与高空(100 m 和 150 m)中有较大差异，这可能与颗粒物的组成有关：在不考虑颗粒物载带能力差别的情况下，某一粒径范围内颗粒物数量多，则其上载带 PBDEs 较多，以致出现 PBDEs 主要分布在某一粒径范围内的情况。例如，Mandalakis 等^[24]研究了希腊两座城市大气颗粒物上的 PBDEs 粒径分布特征，结果显示粒径小于 1.66 μm 的颗粒物占到大气总颗粒物的 70%，其上



A: 封闭房间; B: 通风房间; C: 户外环境

图 3 PBDEs 在颗粒粒径上的分布

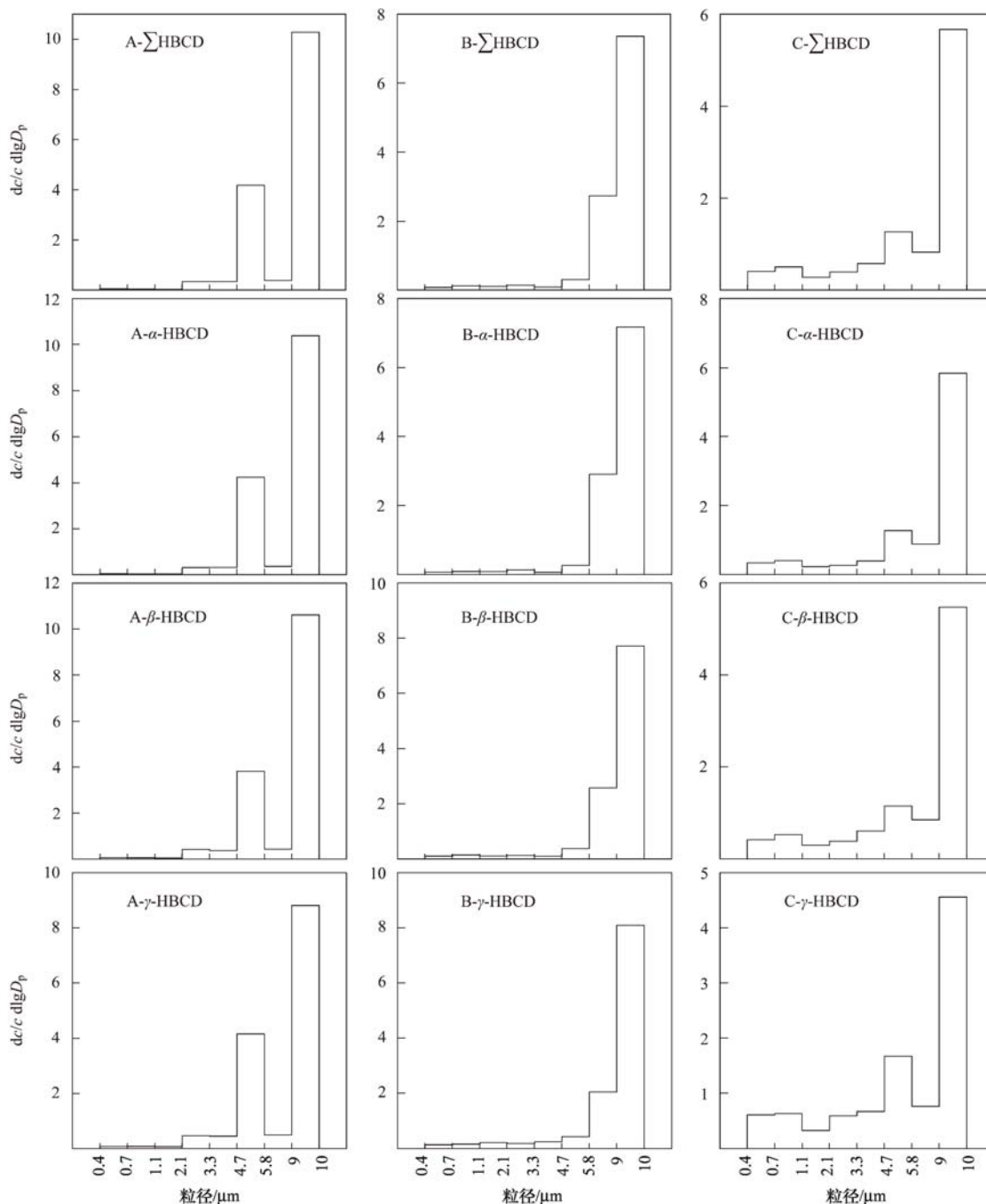
Fig. 3 Distribution of PBDEs on every stage of particle

载带大约 80% 的 PBDEs (PBDEs 的 GMD 在 $0.1 \sim 0.63 \mu\text{m}$). 本研究中, 通风房间 B 的大气颗粒物中粒径大于 $2.1 \mu\text{m}$ 占到颗粒相的 82%, 其上载带大约 70% 的 PBDEs (PBDEs 的 GMD 为 $3.37 \mu\text{m}$). 这些结果表明, 大气颗粒物上 BFRs 的浓度水平可能具有依数性 (即 BFRs 的分级分布水平由大气颗粒物自身的粒径分布特征决定), 不过这一假设需要进一步研究. 实际上, 颗粒物载带有机污染物的能

力存在差异的, 目前还没有系统研究影响颗粒物载带能力报道, 亟需关注.

2.3 呼吸暴露

八级撞击采样器模拟颗粒物在人体呼吸系统内部分布将颗粒物分为 8 级, 对应鼻腔, 咽喉, 气管, 支气管等部位 (图 1). 利用公式 (2) 计算可知 PBDEs 和 HBCDs 在呼吸道各部位的暴露量, 结果如表 3.



A: 封闭房间; B 通风房间; C: 户外环境

图 4 HBCDs 在不同粒径上的分布

Fig. 4 Distribution of HBCDs on every stage of particle

表 3 室内颗粒物载带 BFRs 呼吸暴露量(中值)/pg·(h·kg)⁻¹
Table 3 Inhalation exposure of BFRs in the closed and ventilated rooms/pg·(h·kg)⁻¹

项目	类型	粒径范围/μm							
		9.0~10	5.8~9.0	4.7~5.8	3.3~4.7	2.1~3.3	1.1~2.1	0.7~1.1	0.4~0.7
封闭房间	九溴	0.68	1.1	10.8	1.12	1.07	0.98	1.00	0.26
	十溴	2.26	2.96	127	5.40	5.48	5.46	5.74	118
	∑PBDE	2.95	3.57	137	6.54	6.58	6.46	6.75	163
	α-HBCD	0.28	0.04	0.23	0.03	0.04	<0.01	<0.01	0.01
	β-HBCD	0.05	0.01	0.03	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	γ-HBCD	0.03	0.01	0.03	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	∑HBCD	0.36	0.06	0.29	0.04	0.05	0.01	0.01	0.01
通风房间	九溴	0.39	0.24	0.49	0.37	0.41	1.55	0.27	0.78
	十溴	1.18	15.6	4.14	3.24	2.66	8.60	1.77	2.61
	∑PBDE	1.57	17.0	4.64	3.49	3.08	10.2	2.02	3.02
	α-HBCD	0.07	0.11	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	β-HBCD	0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	γ-HBCD	0.02	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	∑HBCD	0.09	0.14	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

在封闭房间中经由呼吸道暴露的 PBDEs 和 HBCDs 总量分别为 22.56 ~ 1 503 pg·(h·kg)⁻¹ 和 0.09 ~ 9.25 pg·(h·kg)⁻¹. 通风房间的暴露量分别为 13.89 ~ 601.1 pg·(h·kg)⁻¹ 和 0.07 ~ 1.75 pg·(h·kg)⁻¹. 很显然,相对封闭的房间人体呼吸暴露比通风房间暴露严重. 一天中,人们约有 23.8% 的时间(约为 6 h)呆在办公室. 通风情况下,PBDEs 在办公室的每日暴露剂量约为 15.4 ng·d⁻¹,大致与广州的类似实验结果相当(3.3 ng·d⁻¹)^[12]. HBCDs 的暴露量 0.1 ng·d⁻¹,略小于前期在同一地点相关研究中暴露剂量(1.7 ng·d⁻¹)^[13]. 从分布结果上看,通风房间中近 40% PBDEs 在鼻咽处沉着,约 35% 进入支气管,真正到达肺泡处的 PBDEs 为 7%. 封闭房间中的情况更严重,在鼻咽处沉着的仅为 1%,近 50% 进入肺泡. 而 HBCDs 的情况则不同,大部分在鼻咽处沉着(封闭房间约 50%,通风房间约 80%),进入肺泡的不到 5%. 由此可见,与挥发性相对较弱的 PBDEs 相比,挥发性强的 HBCDs 通过颗粒物呼吸暴露危害较小.

体外细胞毒理实验结果显示,BDE-209 只需 10⁻¹⁰ mol·L⁻¹ (约 96 ng) 即可对神经细胞分化产生影响^[25], 5 μmol·L⁻¹ (约 480 μg) 可导致细胞数显著减少^[26]. 假定吸入气体颗粒中携带的目标物全部在细胞中积累,按照本研究的暴露剂量来推算,20a 累积量已经接近 480 μg,达到杀死细胞的水平. 但事实上,呼吸道有自我净化机制,不同部位的颗粒物都可以排出体外,由颗粒物载带进入人体的 PBDEs 也可能随之部分排除. 例如:沉着于鼻腔和

鼻咽腔的颗粒,随同黏液被带至咽部,随后被吐出或被进入消化道中;沉着于气管和支气管黏膜上的颗粒,通过黏液自下而上的移动而被带至咽喉而排出于呼吸道之外;进入肺泡的颗粒物则依靠吞噬细胞的吞噬作用. 但是,PBDEs 在呼吸道中的行为目前尚不明确,虽然 Kim 等^[27]的研究证明,4 μm 载带 PBDEs 的氧化硅颗粒在支气管肺泡处会被吞噬细胞吞噬,但 PBDEs 在呼吸道内实际的存在形态及其最终归宿尚不清楚,危害大小需要更进一步的研究.

有关 PBDEs 和 HBCDs 暴露研究多集中于灰尘和饮食摄入,随着研究进行,越来越多的证据证明,虽然多数持久性有机污染物的主要暴露途径是饮食,但阻燃剂暴露途径与之不同,室内灰尘的摄入才是主要的途径^[11, 28]. 通过灰尘摄入暴露的剂量是呼吸摄入暴露剂量的数十乃至数百倍(表 4),这表示通过呼吸摄入的阻燃剂有限,并不是主要的暴露途径. 虽然如此,但虑及细颗粒易于深入呼吸道,甚至可以通过肺泡进入血液中,其上携带的阻燃剂也许会藉此对人体健康产生严重危害,因而亟需给予更多关注. 然而,目前尚无阻燃剂通过呼吸暴露进入人体的安全参考阈值,因此无法对阻燃剂的呼吸暴露危害进行细致评估,这也是未来需要关注的问题.

虽然本研究关注的目标物倾向于吸附在颗粒相上,但这并不代表空气中以气相形式存在的阻燃剂可以完全忽略. 用同样的方法计算不同城市气相和颗粒相中 PBDEs 的暴露剂量(表 5),最大值出现在广州,气相 PBDEs 的暴露剂量为对应颗粒相 PBDEs 暴露剂量 10% 左右. 很显然,仅考虑颗粒相上阻燃

表 4 室内阻燃剂通过灰尘摄入或吸入颗粒物的暴露量比较/ng·d⁻¹
Table 4 Comparison of exposure via ingestion of dust and inhalation of particle/ng·d⁻¹

项目	暴露体	∑ PBDE	BDE209	∑ HBCD	文献
颗粒物		40. 2 (6. 1 ~ 358. 8) ¹⁾	15. 1 (2. 3 ~ 276. 6)		[12]
可吸入灰尘				2. 2 ³⁾	[13]
灰尘				41. 6 ³⁾	[13]
灰尘	小孩		34	64	[32]
灰尘	成人		90	66	[32]
灰尘	小孩	17. 4 ²⁾	16	6. 6	[33]
灰尘	成人	2. 4 ~ 6. 6 ²⁾	2. 2 ~ 2. 5	0. 9 ~ 1. 5	[33]
灰尘				2. 3	[20]
				33	[34]

1) 11 种 BDE 暴露量之和(BDE-28, -47, -66, -100, -99, -85, -154, -153, -138, -183, -209); 2) 10 种 BDE 暴露量之和(BDE-47, -99, -100, -153, -154, -183, -197, -196, -203, -209); 3) PM₁₀上 HBCDs 的中值

剂可能导致估算的人体呼吸暴露量偏小. 此外,随着室内采样的持续进行,发现样品浓度逐渐减小,室内颗粒物 BFRs 的实际浓度水平及其随采样的变化规律尚不清楚,这可能对暴露估算结果产生不确定性影响. 最后,虽然用中值可能舒缓均值用于估算的偏差,但出现异常值无法解释,对于阻燃剂在各颗粒相上的分布及暴露计算的结果造成的影响无法评价.

表 5 气相和颗粒相中 PBDEs 的暴露剂量^[29)]/pg·(h·kg)⁻¹

Table 5 Comparison of exposure from gas and particle-bound PBDEs/pg·(h·kg)⁻¹

城市	暴露剂量	
	气相	颗粒相
北京	0. 17	12. 4
成都	0. 55	6. 52
大连	0. 11	1. 27
广州	0. 69	12. 24
哈尔滨	0. 12	1. 55
昆明	0. 7	1. 67
拉萨	0. 01	0. 19
兰州	0. 11	2. 04
南昌	0. 44	1. 67
石河子	0. 17	1. 52
西安	0. 17	6. 88
五大连池	0. 01	0. 08
宣城	0. 003	0. 13

3 结论

(1)大气颗粒物中 PBDEs 以九溴和十溴为主, HBCDs 以 α-HBCD 为主,室内浓度较室外更高,自然通风有利于室内污染物向室外扩散,减小室内呼吸暴露.

(2)呼吸摄入 BFRs 暴露量小于灰尘摄入的暴露量,呼吸不是 BFRs 室内人体暴露的主要途径.

(3)BFRs 在不同粒径颗粒物上集中程度与颗粒物数量以及载带能力有关.

参考文献:

[1] 欧育湘, 赵毅, 韩廷解. 溴系阻燃剂的 50 年[J]. 塑料助剂, 2009, (5): 1-8.

[2] 朱婧文, 耿存珍, 张丽珠, 等. 溴系阻燃剂的环境毒理学研究进展[J]. 环境科技, 2012, 25(5): 62-67.

[3] Marvin C H, Tomy G T, Armitage J M, et al. Hexabromocyclododecane: Current Understanding of Chemistry, Environmental Fate and Toxicology and Implications for Global Management[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(20): 8613-8623.

[4] Eriksson J, Green N, Marsh G, et al. Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(11): 3119-3125.

[5] Sjödin A, Patterson D G, Bergman Å. A review on human exposure to brominated flame retardants-particularly polybrominated diphenyl ethers[J]. Environment International, 2003, 29(6): 829-839.

[6] Hites R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(4): 945-956.

[7] Wu J Q, Zhang Y, Luo X J, et al. A review of polybrominated diphenyl ethers and alternative brominated flame retardants in wildlife from China: Levels, trends, and bioaccumulation characteristics[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(2): 183-194.

[8] Covaci A, Gerecke A C, Law R J, et al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(12): 3679-3688.

[9] Messer A. Mini-review: Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants as potential autism risk factors[J]. Physiology & Behavior, 2010, 100(3): 245-249.

[10] 王婧, 施致雄. 溴系阻燃剂六溴环十二烷的毒性研究进展[J]. 毒理学杂志, 2013, 27(4): 310-313.

[11] Frederiksen M, Vorkamp K, Thomsen M, et al. Human internal and external exposure to PBDEs-A review of levels and sources

- [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2009, **212**(2): 109-134.
- [12] 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.
- [13] Ni H G, Zeng H. HBCD and TBBPA in particulate phase of indoor air in Shenzhen, China [J]. Science of the Total Environment, 2013, **458**(3): 15-19.
- [14] Luo P, Bao L J, Wu F C, *et al.* Health risk characterization for resident inhalation exposure to particle-bound halogenated flame retardants in a typical e-waste recycling zone[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(15): 8815-8822.
- [15] Chen C, Zhao B. Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor[J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**: 275-288.
- [16] Zhang K, Zhang B Z, Li S M, *et al.* Calculated respiratory exposure to indoor size-fractioned polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban environment[J]. Science of the Total Environment, 2012, **431**: 245-251.
- [17] Finizio A, Mackay D, Bidleman T, *et al.* Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols[J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(15): 2289-2296.
- [18] Wang W, Zheng J S, Chan C Y, *et al.* Health risk assessment of exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) contained in residential air particulate and dust in Guangzhou and Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 2014, **89**: 786-796.
- [19] Wang Z Y, Zeng X L, Zhai Z C. Prediction of supercooled liquid vapor pressures and *n*-octanol/air partition coefficients for polybrominated diphenyl ethers by means of molecular descriptors from DFT method[J]. Science of the Total Environment, 2008, **389**(2-3): 296-305.
- [20] Roosens L, Abdallah M A-E, Harrad S, *et al.* Exposure to hexabromocyclododecanes (HBCDs) via dust ingestion, but not diet, correlates with concentrations in human serum: preliminary results [J]. Environmental Health Perspectives, 2009, **117**(11): 1707-1712.
- [21] Harrad S, Abdallah M A E, Covaci A. Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust [J]. Environment International, 2009, **35**(3): 573-579.
- [22] Offenberg J H, Baker J E. Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over water atmospheres[J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(19): 3324-3331.
- [23] Zhang B Z, Zhang K, Li S M, *et al.* Size-dependent dry deposition of airborne polybrominated diphenyl ethers in urban Guangzhou, China [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(13): 7207-7214.
- [24] Mandalakis M, Besis A, Stephanou E G. Particle-size distribution and gas/particle partitioning of atmospheric polybrominated diphenyl ethers in urban areas of Greece [J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(4): 1227-1233.
- [25] Xiong Y, Ibahazehibo K, Iwasaki T, *et al.* An in vitro method to study the effects of thyroid hormone-disrupting chemicals on neuronal development[J]. Neurotoxicology, 2012, **33**(4): 753-757.
- [26] Curcic M, Durgo K, Kopjar N, *et al.* Cadmium and decabrominated diphenyl ether mixture: In vitro evaluation of cytotoxic, prooxidative and genotoxic effects [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2014, **38**(2): 663-671.
- [27] Kim J S, Klöesener J, Flor S, *et al.* Toxicity assessment of air-delivered particle-bound polybrominated diphenyl ethers [J]. Toxicology, 2014, **317**: 31-39.
- [28] Meeker J D, Johnson P I, Camann D, *et al.* Polybrominated diphenyl ether (PBDE) concentrations in house dust are related to hormone levels in men[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(10): 3425-3429.
- [29] 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.
- [30] Wang X M, Ding X, Mai B X, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in airborne particulates collected during a research expedition from the Bohai Sea to the Arctic [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(20): 7803-7809.
- [31] 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.
- [32] Roosens L, Cornelis C, D'Hollander W, *et al.* Exposure of the Flemish population to brominated flame retardants: Model and risk assessment[J]. Environment International, 2010, **36**(4): 368-376.
- [33] D'Hollander W, Roosens L, Covaci A, *et al.* Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium [J]. Chemosphere, 2010, **81**(4): 478-487.
- [34] Abdallah M A E, Harrad S, Covaci A. Hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol-A in indoor air and dust in Birmingham, UK: Implications for human exposure[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(18): 6855-6861.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行