

## 北京市郊区冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 中 HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 的污染特征

王婷<sup>1,2</sup>, 丁南<sup>1,2</sup>, 王涛<sup>1,2</sup>, 曾源<sup>1,2</sup>, 陈社军<sup>1\*</sup>, 麦碧娴<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 雾霾污染是中国当前非常突出的环境问题, 然而, 对不同天气条件(雾霾和晴天)下持久性有机污染物(POPs)的行为和归趋却缺乏认识。在北京北部郊区采集了冬季 PM<sub>2.5</sub> 样品, 对其中的两类具有 POPs 性质的卤代阻燃剂(HFRs)——六溴环十二烷(HBCDs)和双(六氯-环戊二烯)环辛烷(DPs)进行了分析, 旨在认识 HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 在不同污染天气状况下的污染特征、组成变化和在区域大气中的传输。结果表明, 北京郊区冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 的平均质量浓度分别为 50.3 pg·m<sup>-3</sup> 和 2.45 pg·m<sup>-3</sup>, 与其他地区相比处于中等水平。HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 在雾霾天的质量浓度显著(3~6倍)高于晴天, 这与污染物排放量增加、风速降低及逆温边界层稳定等不利于污染物扩散的因素有关。污染物质量浓度与相对湿度显著相关, 很可能是由于湿度促进污染物通过气-粒分配吸附于颗粒物中。PM<sub>2.5</sub> 中 anti-DP 异构体所占的比例( $f_{anti}$  值)为 0.77±0.07, 与其在工业品中的组成相近并在采样期间变化较小, 说明 DP<sub>s</sub> 以本地排放或近距离传输为主。HBCDs 的立体异构体组成以  $\alpha$ -HBCD 为主, 不同于工业品中以  $\gamma$ -HBCD 为主的组成。天气条件对两类污染物的组成影响较小。污染物潜在源区分析(PSCF)模型显示, 人口密度高的北京市区以及周边河北省的一些工业城市是这两类 HFRs 主要来源区域, 并且, HBCDs 的组成在采样期间的变化与其区域传输的改变有关。

**关键词:** 卤代阻燃剂(HFRs); PM<sub>2.5</sub>; 雾霾; 区域传输; 潜在源区分析

**DOI:** 10.16258/j.cnki.1674-5906.2018.05.014

**中图分类号:** X16

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-5906(2018)05-0892-08

**引用格式:** 王婷, 丁南, 王涛, 曾源, 陈社军, 麦碧娴. 2018. 北京市郊区冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 中 HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 的污染特征[J]. 生态环境学报, 27(5): 892-899.

WANG Ting, DING Nan, WANG Tao, ZENG Yuan, CHEN Shejun, MAI Bixian. 2018. Pollution characteristics of hexabromocyclododecanes (HBCDs) and dechlorane plus (DP<sub>s</sub>) in fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in Beijing suburb in winter [J]. Ecology and Environmental Sciences, 27(5): 892-899.

卤代阻燃剂(HFRs)被大量添加于各种电子产品、家具和汽车产品中。近20多年来, HFRs 已被证明是环境中广泛存在的一类污染物, 在多种环境介质、野生生物、人体组织中均有检出(Liu et al., 2016; Vetter et al., 2017; Wang et al., 2017; Wu et al., 2017)。许多 HFRs 具有环境持久性、生物富集性和长距离迁移能力等持久性有机污染物(POPs)的特征(Yuan et al., 2014)。部分多溴联苯醚和六溴环十二烷(HBCDs)已被正式列入《斯德哥尔摩 POPs 公约》, 在许多国家和地区被禁止使用(Dingemans et al., 2011)。

虽然近几年中国政府在大气污染控制方面做了许多工作, 但是大气污染的治理依然是中国面临的重要挑战。尤其是北方地区, 雾霾天气频发, 引起了社会的广泛关注。大气细颗粒物是指环境空气中动力学直径小于 2.5  $\mu\text{m}$  的颗粒物(即 PM<sub>2.5</sub>),

PM<sub>2.5</sub> 往往是雾霾的首要污染物, 对大气能见度及人类健康都会造成严重的影响(廖晓农等, 2014; 姚青等, 2012)。目前, 针对中国北方(特别是京津冀地区)雾霾污染的研究已经开展了很多, 从不同的角度出发, 揭示雾霾的形成机理和认识 PM<sub>2.5</sub> 的来源。研究表明该地区的雾霾是颗粒物的一次排放、特定气象条件下二次气溶胶的形成以及周围地区大气传输的综合作用结果(Fu et al., 2017; Ma et al., 2017)。北方冬季大范围雾霾的发生主要是源于煤燃烧(Sun et al., 2013), 对于一些城市地区机动车的排放也是雾霾颗粒物的重要来源(Wang et al., 2015)。一次排放的颗粒物进入大气, 在其表面通过非均相反应形成具有很强吸湿能力的二次粒子, 而这些二次气溶胶对 PM<sub>2.5</sub> 的贡献可达到 30%~77%(Huang et al., 2014)。

HFRs 往往具有半挥发性, 大气颗粒物也是许

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41771530; 41573088)

**作者简介:** 王婷(1993年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为半挥发性有机污染物(SOCs)的环境地球化学。E-mail: wangting49@foxmail.com

\*通信作者

**收稿日期:** 2018-01-04

多 HFRs 存在和传输的重要载体,它们在气-粒两相之间的分配是控制其在环境中行为和归宿的重要因素,而气-粒分配与化合物的物理化学性质、颗粒物的性质以及气象条件有很大的关系(Tian et al., 2011; 金军等, 2009)。针对多溴联苯醚(PBDEs)的研究发现,20%的 BDE-47、60%~90%的五-七溴-BDEs 和近 100%的 BDE-209 分布于室温条件下空气中的颗粒相中(Shoeb et al., 2004)。Yang et al. (2012)在对大连大气中 PBDEs 气-粒分配的研究中也揭示,在相同温度条件下高溴代同系物更易被吸附在颗粒物上,并且,对于同一种单体,颗粒物上的质量浓度在较低温度时相对较高。

雾霾事件的发生可能与大气中一次污染物的排放增加有关,也可能和二次粒子的形成有关,这些都可能使气溶胶的物理化学性质发生转变。大气中的 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 可转化为二次无机气溶胶并且通过大气氧化过程形成二次有机气溶胶(Quan et al., 2015; Wang et al., 2017)。非均相反应和吸湿增长会使大颗粒物增多,从而使颗粒物的粒径分布发生改变(Zhuang et al., 2014)。除此之外,一些有机污染物可作为二次气溶胶的前体物而发生大气转换(Elser et al., 2016)。因此,不同污染天气状况下气象因素的改变导致的一些大气物理化学过程可能会对大气中的半挥发性有机污染物的行为和归宿产生非常重要的影响。然而,目前这方面的相关研究却非常少。

本研究在北京的郊区采集了不同天气情况下的冬季 PM<sub>2.5</sub> 样品,对样品中两类 HFRs (HBCDs 和 DP<sub>s</sub>) 进行了分析。目的是调查北京地区冬季这两类 HFRs 在 PM<sub>2.5</sub> 中的浓度水平和组成特征,分析 HFRs 在不同天气情况下的污染变化,并认识其在北京周边地区大气中的传输。本研究对认识不同污染天气状况下 POPs 的污染特征和行为归趋具有重要的意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

采样点位于北京市怀柔区中国科学院大学一处教学楼楼顶,距离地面约 12 m。该采样点周围分布有少量的住宅区和商业区。PM<sub>2.5</sub> 样品采集使用大流量空气采样器(TE-6001, Tisch Environment Inc., US)和石英纤维滤膜(Whatman, QFF, 20.3 cm×25.4 cm)采集,于 2014 年 10 月 28 日—2015 年 1 月 14 日每天采集(连续 24 h)1 个样品(除 2014 年 11 月 6—9 日、11 月 11—13 日以及 2015 年 1 月 1—4 日由于采样器问题未采集外),采样流速为 1.03 m<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>,共采集样品 65 个。采集后,滤膜用铝箔纸包被,密封在聚乙烯密实袋中,然后

储存于-20 °C 冰箱中。

### 1.2 试剂与材料

采样前,石英滤膜用铝箔包裹,置于马弗炉中经高温(450 °C)灼烧 4 h,放于干燥器中冷却,之后称重备用。玻璃器皿清洗之后烘干,置于马弗炉中高温(450 °C)灼烧 4 h,使用前用丙酮、二氯甲烷、正己烷冲洗。实验使用的有机溶剂(丙酮、二氯甲烷和正己烷)均采用色谱纯,购于上海安谱实验科技有限公司。

HBCDs ( $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD、 $\gamma$ -HBCD) 购于美国 Accustdstandards 公司,DP<sub>s</sub> (包括 syn-DP、anti-DP)和 HBCDs 内标( $d_{18}$ - $\alpha$ -HBCD、 $d_{18}$ - $\beta$ -HBCD、 $d_{18}$ - $\gamma$ -HBCD) 购于加拿大 Wellington 实验室;HBCDs 回收率指示物(<sup>13</sup>C- $\alpha$ -HBCD、<sup>13</sup>C- $\beta$ -HBCD、<sup>13</sup>C- $\gamma$ -HBCD) 购于 Cambridge Isotope Laboratories 公司。

### 1.3 样品处理与仪器分析

样品用正己烷和丙酮(V:V=1:1)经索氏抽提提取 48 h,抽提之前,加入回收率指示物(BDE205 和 <sup>13</sup>C-HBCDs)。抽提之后的溶液旋转蒸发至 1 mL,用正己烷转换溶剂,之后使用固相萃取小柱(Supelclean ENVI-Florisil, 3 mL, 500 mg)进行纯化,小柱经 5 mL 正己烷、5 mL 二氯甲烷和正己烷 1:1 混合液淋洗得到第一组分(DP<sub>s</sub> 和 HBCDs),再经 8 mL 乙酸乙酯淋洗得到第二组分(HBCDs)。第一组分经氮吹浓缩后用异辛烷定容至 300  $\mu$ L,进样前加入内标指示物(BDE128)。测完 DP<sub>s</sub> 之后将两个组分合并,氮吹后用甲醇定容至 300  $\mu$ L,进样前加入内标指示物( $d_{18}$ -HBCDs),过滤膜(直径为 13 mm,孔径为 0.45  $\mu$ m)后进行仪器分析。

DP<sub>s</sub> 的立体异构体分析使用气相色谱-质谱联用仪(Shimadzu GCMS-QP 2010),以负化学电离(NCI)作为离子源,单扫模式(SIM)进行分析,扫描离子质荷比为 653.8 和 655.8。采用 DB-5HT (15 m×0.25 mm i.d., 0.10  $\mu$ m, Varian) 进行分离,色谱柱的初始温度为 110 °C (保持 5 min),以 20 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升至 200 °C (保持 4.5 min),再以 10 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升至 310 °C (保持 10 min)。进样量为 1  $\mu$ L,采用内标法定量。

HBCDs 的立体异构体分析使用液相色谱-双质谱联用仪(LC-MS/MS),三重四极杆串联质谱系统为 TSQ Vantage (TQU 03682, ThermoFisher, 美国),配有 Accela 1250 四元泵和 Accela 自动进样器的液相色谱系统。质谱分析采用负离子电喷雾(ESI)作为离子源,碰撞气为高纯氮,进样量为 5  $\mu$ L。采用 XDB-C<sub>18</sub> 液相色谱柱(4.6 mm×50 mm i.d., 1.8  $\mu$ m, Agilent) 进行分离,流动相 A 为水和甲醇

(V:V=9:1),流动相B为乙腈,流速为 $0.25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。初始流动相为90% A和10% B,先调整为60% A和40% B(保持1 min),再调整为30% A和70% B,6 min后调回90% A和10% B(保持21 min)。全过程采用选择性离子监测模式扫描,HBCDs扫描离子质荷比为640.7、79和81, $^{13}\text{C}$ -HBCDs为652.7、79和81, $d_{18}$ -HBCDs为657.7。质谱数据采集及处理软件为Xcalibur(Thermo Fisher),采用内标法定量。详细的样品处理以及仪器分析条件可参考Qiao et al.(2018)、Zeng et al.(2016)的研究。

#### 1.4 质量保证与质量控制(QA/QC)

实验过程中每1批样品( $n=11$ )伴随1个过程空白一同进行前处理和分析,每个样品中加入回收率指示物来指示前处理过程对化合物的影响。空白样品中均没有检测到DPs的两种异构体和HBCDs的3种异构体。BDE205的回收率为 $94.7\%\pm 11.9\%$ ;3种 $^{13}\text{C}$ -HBCDs的回收率为 $79.1\%\sim 103\%$ ,样品含量均经过回收率矫正。由于空白中没有检出化合物,故方法检出限被定义为10倍信噪比,以大气体积 $1422.5\text{ m}^3$ 计算,DPs和HBCDs的方法检出限范围为 $0.01\sim 0.04\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

#### 1.5 后向轨迹模型

后向轨迹模型被广泛用于追踪气流的传送方向,以分析污染物的来源和路径。本文采用美国国家海洋大气研究中心空气资源实验室(NOAA/ARL)研发的单粒子拉格朗日混合大气扩散模型HYSPLIT-4(Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory),模拟数据来源为NCEP全球资料同化系统(GDAS)提供的 $1^\circ\times 1^\circ$ 分析场资料,每天以次日早晨采样结束时间10:00(2:00 UTC)为起点,向后追溯24 h,起始高度为100 m。

#### 1.6 潜在源区贡献法(PSCF)

潜在源区贡献法(PSCF)是一种条件概率模型,

结合气团轨迹和污染物浓度来评估来源区域的相对贡献。PSCF是将污染区域划分为一定分辨率的网格( $i,j$ ),当气团经过该区域到达对应观测点时,观测点测得的污染物(HBCDs和DPs)浓度超过其设定的阈值,即为污染轨迹。根据污染轨迹与总轨迹的比值,判断污染源的可能方位。

PSCF可表达为(Ma et al., 2017):

$$\text{PSCF}_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad (1)$$

式中, $m_{ij}$ 为经过网格的污染轨迹数; $n_{ij}$ 为经过网格的总轨迹数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 污染水平与变化趋势

$\text{PM}_{2.5}$ 中3种HBCDs均有检出,HBCDs( $\alpha$ -HBCD+ $\beta$ -HBCD+ $\gamma$ -HBCD)的平均质量浓度为 $50.3\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ( $1.51\sim 280\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),中值为 $28.1\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。样品中检出了至少1种DPs,DPs(anti-DP+syn-DP)的质量浓度范围为 $0.07\sim 22.1\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,中值为 $0.77\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,平均值为 $2.45\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。图1所示为采样期间HBCDs和DPs质量浓度的日变化的趋势。可以看出,两种HFRs的变化波动较大,整体上HBCDs和DPs在12月中旬之前的质量浓度较高,而之后较低,尤其是HBCDs后期的质量浓度基本在均值之下。大气中的大部分HFRs主要来自于一次排放源(即非大气化学反应来源)(Li et al., 2017),因此,排放源和气象因素(比如风速、风向、降雨雪等)是影响其在大气中质量浓度的主要因素。污染物的1个高峰期出现在11月下旬,11月上旬北京为APEC会议实施了《北京市空气质量保障方案》,对交通和工业活动进行了严格的管控。这说明,APEC会后恢复的工业生产活动可能造成了短期内HFRs(尤其是HBCDs)污染水平的抬升。

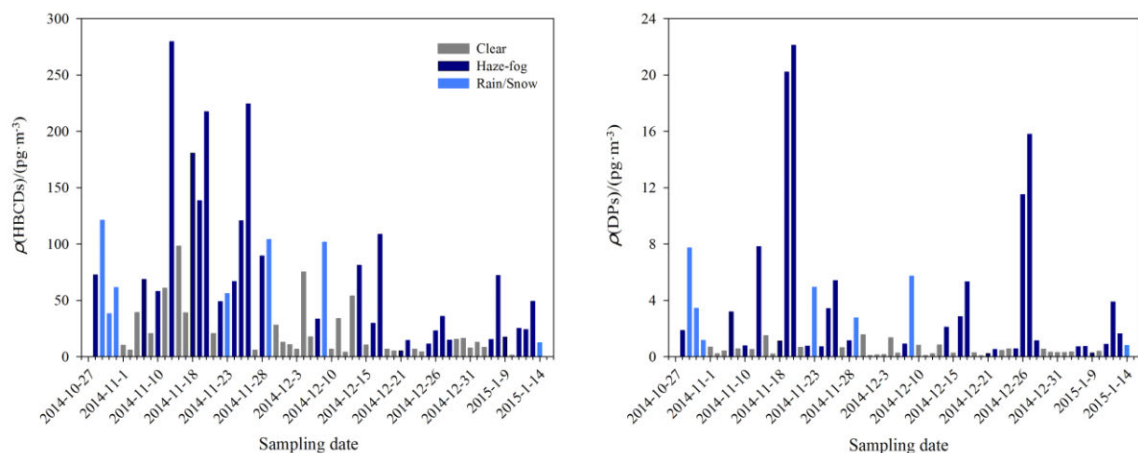


图1 北京大气中HBCDs和DPs质量浓度的日变化(2014.10.28—2015.1.14)

Fig. 1 Daily variations of concentration of HBCDs and DPs in Beijing atmosphere (from 2014.10.28 to 2015.1.14)

污染物的质量浓度变化也与气象条件有关。为分析天气变化对HBCDs和DPs污染的影响,按照中国气象局(2010)的划分标准,排除雨雪天,将能见度小于10 km的天气归为雾霾天(雾发生时相对湿度可达90%),能见度大于10 km的天气归为晴天。表1所示为雾霾天与晴天条件下HBCDs和DPs质量浓度的对比。在发生雾霾的情况下,两种HFRs的污染水平大幅上升,显著高于晴天( $P<0.050$ )。PM<sub>2.5</sub>中HBCDs在雾霾天的质量浓度中值( $53.6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )基本上是晴天( $11.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )的

表1 雾霾天与晴天北京大气中DPs和HBCDs的质量浓度  
Table 1 Summary of DP and HBCD concentration in haze-fog and clear days in Beijing atmosphere  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

Compounds	Haze-fog			Clear			Median ratio
	Range	Mean	Median	Range	Mean	Median	
$\alpha$ -HBCD	3.24~189	44.7	29.2	0.68~52.6	11.7	6.58	4.4
$\beta$ -HBCD	1.46~33.1	9.50	7.05	0.58~16.7	3.81	2.46	2.9
$\gamma$ -HBCD	0.59~137	21.8	12.0	0.25~68.3	5.97	2.18	5.5
HBCDs	5.29~280	76.0	53.6	1.97~98.2	21.7	11.7	4.6
anti-DP	0.18~16.3	3.14	1.04	0.05~1.39	0.38	0.28	3.7
syn-DP	0.03~5.83	1.07	0.39	n.d. <sup>1</sup> ~0.39	0.11	0.07	5.3
DPs	0.23~22.1	4.21	1.39	0.07~1.55	0.49	0.36	3.9

<sup>1</sup>未检出 not detectable.  $n=65$

5倍;DPs在雾霾天的质量浓度中值( $1.39 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )是晴天( $0.36 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )的4倍。雾霾天气往往伴随着风速降低、逆温边界层稳定等不利于污染物的扩散的条件。当然,雾霾天有时伴随着污染源排放强度的增大,大量颗粒物携带各类污染物排入空气,大气污染物的浓度也随之增加。此外还发现,PM<sub>2.5</sub>中两类污染物在雨雪天的质量浓度并没有显著降低,基本上都高于晴天时的质量浓度,这与降水量较小有关,也与雨雪天相对湿度大(近似100%)、风速小( $<5.0 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ )有关(气象数据来源于www.wunderground.com)。雨雪天气对PM<sub>2.5</sub>中HBCDs和DPs的影响主要发生在降水事件之后,从图1可知,雨雪天之后几乎为晴天,HBCDs和DPs的质量浓度普遍大幅度降低,这是由于降水对大气中颗粒物的清除作用使得天气晴好,污染物相应地得到一定程度的去除(Li et al., 2016)。之前也有研究对不同天气条件下的其他污染物进行了研究。Hu et al. (2015)发现在雾霾天气下,北京地区会发生严重的金属颗粒物污染;Tan et al. (2011)发现冬季霾时期PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃(PAHs)的质量浓度明显高于非霾时期,是因为气象条件发生了变化。

分析了PM<sub>2.5</sub>中HBCDs和DPs的质量浓度与其在PM<sub>2.5</sub>中质量占比的相关性,决定系数 $R^2$ 分别

为0.49和0.71( $P=0.000$ )。这说明,PM<sub>2.5</sub>中HBCDs的质量浓度大约有50%取决于其在颗粒物中的占比,其余主要是由气象条件的改变引起;而DPs更大程度是受到来源的影响。值得一提的是,雾霾期间的一些气象条件(如较高的湿度和在大气较长的滞留时间)也会增加这些污染物在PM<sub>2.5</sub>中的吸附(即占比)。

为进一步了解气象条件对两类污染物的影响,对HBCDs和DPs与气象条件之间的相关性进行了分析,气象条件包括能见度、相对湿度、风速和温度。毫无疑问,污染物质量浓度与能见度和风速呈负相关( $P<0.005$ )。HBCDs和DPs与温度的相关性较低,Spearman系数分别为0.240( $P>0.050$ )和0.392( $P<0.050$ )。而污染物与相对湿度呈现较高的正相关性( $r>0.650$ , $P<0.005$ )。相对湿度较大的情况下,颗粒物表面还会发生一系列非均相反应。不少研究发现较高的湿度有利于SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>向二次无机气溶胶的转变(Quan et al., 2015)以及通过气-粒分配作用形成二次有机气溶胶(Wang et al., 2017)。较高的湿度也能促进细颗粒物的吸湿增长(刘瑞婷等, 2014),影响大气污染物的质量浓度。本研究表明,相对湿度是影响PM<sub>2.5</sub>中DPs和HBCDs质量浓度的重要因素,其作用的机理可能是较高湿度有利于这些污染物通过气-粒分配吸附于颗粒物表面。另外一种可能的机理是雾霾天气下较高的湿度细粒子增多,而这些污染物更倾向吸附于细粒子之上(Okonski et al., 2014)。

目前,针对PM<sub>2.5</sub>中的HBCDs和DPs的研究数据非常少。本研究中HBCDs的平均质量浓度( $50.3 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )远低于深圳( $1001 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , Ni et al., 2013)。依据Luo et al. (2014)研究,PM<sub>2.5</sub>中的HFRs大约占大气总悬浮颗粒物(TSPs)的50%。本研究中,HBCDs的质量浓度明显低于Hu et al. (2011)报道的北京市区TSPs的质量浓度(均值为 $390 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),略低于哈尔滨TSPs中( $150 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , Qi et al., 2014),高于或相当于上海( $30.2\sim 71.9 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , Li et al., 2012; 陈征等, 2017)、佛山( $33.3 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )和广州地区( $3.09 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , Hong et al., 2013; Yu et al., 2008)TSPs中的平均质量浓度,显示出中国大气中HBCDs具有明显的地域差异。与Li et al. (2017)在2014年调查的中国9个城市大气PM<sub>0.7</sub>中DPs的含量相比,本研究PM<sub>2.5</sub>中DPs的均值( $2.45 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )低于北京、广州、天津市DPs的质量浓度均值(分别为6.88、9.62和 $50 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),这是由于人口密集的地区使用更多含有DPs的产品(北京、广州市区)以及周围有更多的工业来源(天津)造成的;但是高于南昌、厦门、青岛和昆明等



地区, 均值分别为 2.01、1.68、1.63 和 0.69  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 这与当地较少的排放来源有关。

## 2.2 异构体组成

$\text{PM}_{2.5}$  中 3 种异构体  $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 分别占 HBCDs 总含量的 58.5%、19.1% 和 22.4%。该结果与广州、上海地区大气中的组成类似, 均以  $\alpha$ -HBCD 异构体为主, 平均占 53.2%~65.0% (Hong et al., 2013; Li et al., 2012; Yu et al., 2008)。但是, 在北京城区和上海城郊的大气中, 有研究发现 HBCDs 的组成主要为  $\gamma$ -HBCD (分别为 61.0% 和 47.8%) (Hu et al., 2011; 陈征等, 2017), 与 HBCDs 工业品中的组成更为接近 ( $\gamma$ -HBCD 一般为 75%~89%)。造成与工业品组成差异的原因可能是因为工业品的加工过程不同所致, 含 HBCDs 的工业品在高温 (140~160  $^{\circ}\text{C}$ ) 下会使  $\gamma$ -HBCD 向  $\alpha$ -HBCD 发生转化 (Morris et al., 2004)。另外 HBCDs 在大气传输的过程中, 光照也会使  $\gamma$ -HBCD 转化为  $\alpha$ -HBCD (Harrad et al., 2009)。不同的 HBCD 异构体组成反映不同的来源和环境过程。

$f_{\text{anti}}$  值为 anti-DP 的含量与 DP 含量的比值 (即 anti-DP 的占比), 用来表示 DP 中两种异构体的组成情况。本研究中  $f_{\text{anti}}$  值为  $0.77\pm 0.07$ , 处于报道的 OxyChem 化学公司和中国安邦公司 DP 工业品中的  $f_{\text{anti}}$  值范围 (0.60~0.80) 之内 (Wang et al., 2010)。与其他地区的结果相比, 该  $f_{\text{anti}}$  值高于 Ren et al. (2008) 测得的全国 97 个点的  $f_{\text{anti}}$  均值 (0.67), 以及 Li et al. (2017) 报道的中国 9 个城市大气中的  $f_{\text{anti}}$  值 (0.51)。但与欧洲 (0.75)、加拿大 (0.72) 以及中国大连 (0.71) 等地的颗粒物中的  $f_{\text{anti}}$  值相近 (Salamova et al., 2014; Xiao et al., 2012; Yang et al., 2012)。相比 syn-DP, anti-DP 具有较高的正辛醇-空气分配系数 ( $K_{\text{OA}}$ , 其描述化合物在空气和有机质量之间分配行为), 这一理化性质的差异会影响大气长距离传输过程中的异构体组成, 使得 anti-DP 的占比在远离污染点源的区域相对较低 (Fang et al., 2014)。还有研究提出 anti-DP 在光照条件下更不稳定, 会向 syn-DP 转化 (Wang et al., 2016), 这些都可能是造成不同区域比值差异的原因。本研究地区采样期间  $f_{\text{anti}}$  的变化非常小, 说明大气中的 DP 主要来自本地或者近距离传输, 这与 DP 的浓度与其在  $\text{PM}_{2.5}$  中质量占比的相关性结果一致。

雾霾天和晴天的  $f_{\text{anti}}$  中值分别为 0.75 和 0.77, 几乎没有统计学上的显著差别 ( $P=0.050$ ), 说明气象条件对研究地区  $\text{PM}_{2.5}$  中 DP 的同分异构体组成变化影响较小。本研究也发现 1 种 anti-DP 的脱氯降解产物 (anti-Cl<sub>11</sub>-DP), 虽然 anti-Cl<sub>11</sub>-DP/anti-DP 比值在雾霾天 (平均值 0.039) 稍高于晴天 (0.026),

但二者并无显著性差异 ( $P=0.060$ )。这与之前针对 DP 季节变化的研究结果一致 (何畅等, 2013)。HBCDs 在雾霾天和晴天的组成差异也不明显 ( $P=0.280$ )。但是, 我们注意到 HBCDs 的组成在 11 月底前后有较为明显的变化 (图 2), 前期  $\beta$ -HBCD 的占比 (中值=12.3%) 显著低于后期的占比 (21.8%;  $P=0.002$ ), 而  $\gamma$ -HBCD 正好相反, 前后占比分别为 24.7% 和 17.1% ( $P=0.007$ ), 但  $\alpha$ -HBCD 在两个时期的贡献在统计学上没有显著性差异 ( $P=0.609$ ), 分别为 57.4% 和 59.3%。这种组成变化可能是由于来源发生了变化, 或者是在大气环境中发生了  $\gamma$ -向  $\beta$ -异构体的转变。光照也会使  $\gamma$ -HBCD 转化为  $\beta$ -HBCD, 尽管其转化程度一般低于  $\gamma$ -HBCD 向  $\alpha$ -HBCD 的转变 (Harrad et al., 2009)。

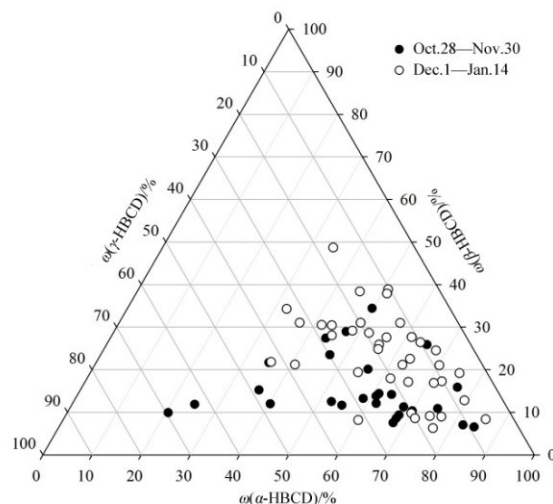


图2 北京大气中HBCDs的组成图

Fig. 2 Composition of HBCDs in Beijing atmosphere

## 2.3 区域传输

有不少研究表明, 北京地区的大气污染是本地源排放和周围区域大气传输的综合作用 (花丛等, 2016)。Guo et al. (2014) 发现北京地区的挥发性有机物 (VOCs)、氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 主要来自于当地源, 二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ ) 主要来源于南部工业的区域传输。很多 HFRs 都具有与 POPs 相似的大气长距离传输的特性, 因而常在偏远地区被检出 (Möller et al., 2010)。因此研究区域传输的影响对大气中 HBCDs 和 DP 的来源十分有意义。

运用 HYSPLIT-4 模型对采样点进行 24 h 后向轨迹, 并采用聚类分析方法对轨迹进行分类, 得到 5 种主要的传输途径 (图 3)。其中, 数量最多的轨迹 1 来自于采样点的南方及东南方, 包括毗邻北京城区及河北的部分城市, 占总轨迹数 31%。这类气团多为近距离传输, 气团移动较慢, 基本为雾霾天。

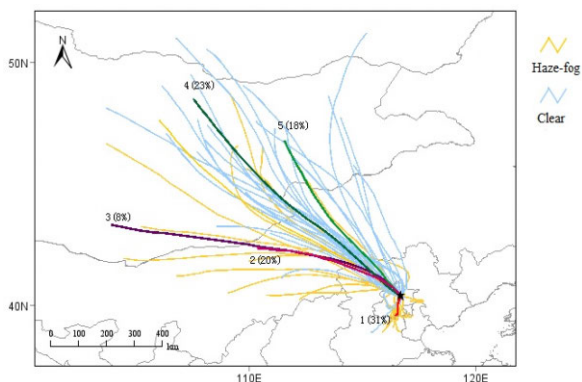


图3 采样点24 h后向轨迹分析(雾霾天和晴天)及聚类结果(5种主要传输路径)

Fig. 3 The 24 h back trajectory clusters analysis (5 paths) in haze-fog and clear days at the sampling site

轨迹 2 和轨迹 3 占总轨迹数 28%，来自西北偏西方向，气团以中距离传输为主，采样点部分为雾霾天。轨迹 4 和轨迹 5 来自于西北方向，途径蒙古国至中国内蒙古、河北张家口、北京西北部地区到达怀柔区，分别占总轨迹数的 23% 和 18%。气团移动速度快(平均 10.3 km·h<sup>-1</sup>)，气团相对比较干净，减少了北京当地大气中的污染物。

PSCF 模型显示了污染物的潜在来源区域和传输路径。由图 4 可知，HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 的 PSCF 分析结果相类似，采样点以南(包括北京市区，河北省的保定市、廊坊市和沧州市)和东部区域

(天津南部和河北省唐山市)是这类污染物主要源区。其中南部地区对 HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 浓度的贡献相对更大，河北省廊坊市对应的 PSCF 值可达 0.9 以上。HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 主要应用于电线电缆的涂层、电子电器的配件、家居装饰和建筑材料等(Wang et al., 2016; 焦杏春等, 2012)，相关产品的释放是大气中这些污染物的来源之一。这些地区均人口众多、工业发达、人为排放污染物较多。而以较低速度移动的气团将污染物通过占比更高的细粒子传输过来，到达北京后在燕山山脉后聚集，污染物难以扩散，从而造成 PM<sub>2.5</sub> 中 HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 的浓度升高。而其他 4 种轨迹对应的西北路径气团，虽然轨迹数较多，但在内蒙古中部、河北张家口等地，HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 的排放强度低，并且较大的风速对污染物有扩散稀释的作用，因而相应的 PSCF 值较低，均在 0.5 以下。图 4 还显示，12 月前后引起 HBCDs 组成变化的是因为污染来源发生了变化。前期贡献最为突出的是北京当地源(PSCF 值接近于 1)；而后期较高浓度的 HBCDs 主要来自于北京南部的河北省廊坊市以及北京东部的天津市北部地区和河北省唐山市(PSCF 值大于 0.6)。

### 3 结论

(1) 北京郊区冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 HBCDs 和 DP<sub>s</sub> 的日变化波动较大，与其他地区相比，浓度处于中等水平。雾霾天气象因素的改变对 PM<sub>2.5</sub> 中 HBCDs

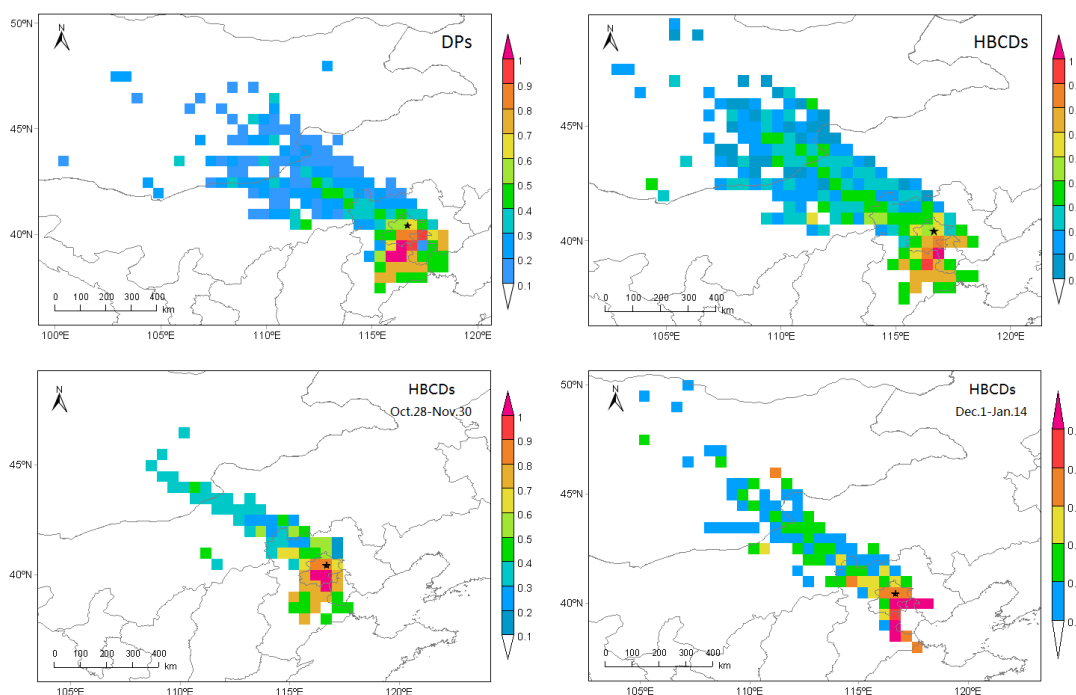


图4 北京DP<sub>s</sub>和HBCDs潜在源区贡献的空间分布

Fig. 4 The spatial distribution of PSCF for DP<sub>s</sub> and HBCDs in Beijing

和DPs污染的累积有重要影响。

(2) 北京郊区冬季PM<sub>2.5</sub>中DPs的组成变化不明显, HBCDs发生了异构体间的转化, 组成以 $\alpha$ -HBCD为主, 不同于工业品组成。天气状况的变化对HBCDs和DPs异构体的组成影响较小。

(3) 区域传输是HBCDs和DPs污染来源的重要途径, PSCF模型显示, 人口密度高的北京南部和东部的市区以及南方河北省的工业城市是这两类HFRs主要来源区。

#### 参考文献:

- DINGEMANS M M, VAN DEN BERG M, WESTERINK R H. 2011. Neurotoxicity of brominated flame retardants: (in) direct effects of parent and hydroxylated polybrominated diphenyl ethers on the (developing) nervous system [J]. *Environmental Health Perspectives*, 119(7): 900-907.
- ELSER M, HUANG R J, WOLF R, et al. 2016. New insights into PM<sub>2.5</sub> chemical composition and sources in two major cities in China during extreme haze events using aerosol mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(5): 3207-3225.
- FANG M, KIM J C, CHANG Y S. 2014. Investigating Dechlorane Plus (DP) distribution and isomer specific adsorption behavior in size fractionated marine sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 481: 114-20.
- FU H, CHEN J. 2017. Formation, features and controlling strategies of severe haze-fog pollutions in China [J]. *Science of the Total Environment*, 578: 121-138.
- GUO S, HU M, ZAMORA M L, et al. 2014. Elucidating severe urban haze formation in China [J]. *Proceedings of the National Academy of Science of the USA*, 111(49): 17373-17378.
- HARRAD S, ABDALLAH M A, COVACI A. 2009. Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust [J]. *Environment International*, 35(3): 573-9.
- HONG J W, GAO S T, CHEN L G, et al. 2013. Hexabromocyclododecanes in the indoor environment of two cities in South China: their occurrence and implications of human inhalation exposure [J]. *Indoor and Built Environment*, 25(1): 41-49.
- HU J, JIN J, WANG Y, et al. 2011. Levels of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in the atmosphere and tree bark from Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 84(3): 355-60.
- HU Y, LIN J, ZHANG S, et al. 2015. Identification of the typical metal particles among haze, fog, and clear episodes in the Beijing atmosphere [J]. *Science of the Total Environment*, 511: 369-380.
- HUANG R J, ZHANG Y, BOZZETTI C, et al. 2014. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 514 (7521): 218-22.
- LI H, MO L, YU Z, et al. 2012. Levels, isomer profiles and chiral signatures of particle-bound hexabromocyclododecanes in ambient air around Shanghai, China [J]. *Environmental Pollution*, 165: 140-146.
- LI P H, WANG Y, LI Y H, et al. 2016. Gas-particle partitioning and precipitation scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the free troposphere in southern China [J]. *Atmospheric Environment*, 128: 165-174.
- LI Q, YANG K, LI K, et al. 2017. New halogenated flame retardants in the atmosphere of nine urban areas in China: Pollution characteristics, source analysis and variation trends [J]. *Environmental Pollution*, 224: 679-688.
- LIU D, LIN T, SHEN K, et al. 2016. Occurrence and concentrations of halogenated flame retardants in the atmospheric fine particles in Chinese cities [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(18): 9846-9854.
- LUO P, NI H G, BAO L J, et al. 2014. Size distribution of airborne particle-bound polybrominated diphenyl ethers and its implications for dry and wet deposition [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(23): 13793-9.
- MÖLLER A, XIE Z Y, STURM R, et al. 2010. Large-scale distribution of dechlorane plus in air and seawater from the Arctic to Antarctica [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(23): 8977-8982.
- MA Q, WU Y, ZHANG D, et al. 2017. Roles of regional transport and heterogeneous reactions in the PM<sub>2.5</sub> increase during winter haze episodes in Beijing [J]. *Science of the Total Environment*, 599-600: 246-253.
- MA W L, LI W L, ZHANG Z F, et al. 2017. Occurrence and source apportionment of atmospheric halogenated flame retardants in Lhasa City in the Tibetan Plateau, China [J]. *Science of the Total Environment*, 607-608: 1109-1116.
- MORRIS S, ALLCHIN C R, ZEGERS B N, et al. 2004. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in north sea estuaries and aquatic food webs [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(21): 5497-5504.
- NI H G, ZENG H. 2013. HBCD and TBBPA in particulate phase of indoor air in Shenzhen, China [J]. *Science of the Total Environment*, 458-460: 15-19.
- OKONSKI K, DEGREDELE C, MELYMUK L, et al. 2014. Particle size distribution of halogenated flame retardants and implications for atmospheric deposition and transport [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(24): 14426-34.
- QI H, LI W L, LIU L Y, et al. 2014. Brominated flame retardants in the urban atmosphere of Northeast China: concentrations, temperature dependence and gas-particle partitioning [J]. *Science of the Total Environment*, 491-492: 60-66.
- QIAO L, ZHENG X B, YAN X, et al. 2018. Brominated flame retardant (BFRs) and Dechlorane Plus (DP) in paired human serum and segmented hair [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 803-808.
- QUAN J N, LIU Q, LI X, et al. 2015. Effect of heterogeneous aqueous reactions on the secondary formation of inorganic aerosols during haze events [J]. *Atmospheric Environment*, 122: 306-312.
- REN N Q, SVERKO E, LI Y F, et al. 2008. Levels and isomer profiles of dechlorane plus in Chinese air [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(17): 6476-6480.
- SALAMOVA A, HERMANSON M H and HITES R A. 2014. Organophosphate and halogenated flame retardants in atmospheric particles from a European Arctic site [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(11): 6133-6140.
- SHOEIB M, HARNER T, IKONOMOU M, et al. 2004. Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(5): 1313-1320.
- SUN Y L, WANG Z F, FU P Q, et al. 2013. Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9): 4577-4592.
- TAN J H, GUO S J, MA Y L, et al. 2011. Characteristics of particulate PAHs during a typical haze episode in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 102(1-2): 91-98.
- TIAN M, CHEN S J, WANG J, et al. 2011. Brominated flame retardants in the atmosphere of E-waste and rural sites in southern China: seasonal variation, temperature dependence, and gas-particle partitioning [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(20): 8819-25.
- VETTER W, GALLISTL C, SCHLIENZ A, et al. 2017. Brominated flame retardants (BFRs) in eggs from birds of prey from Southern Germany, 2014 [J]. *Environmental Pollution*, 231(Pt 1): 569-577.
- WANG D G, YANG M, QI H, et al. 2010. An Asia-specific source of dechlorane plus: concentration, isomer profiles, and other related compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(17): 6608-6613.
- WANG G, PENG J, HAO T, et al. 2017. Effects of terrestrial and marine organic matters on deposition of dechlorane plus (DP) in marine sediments from the Southern Yellow Sea, China: Evidence from multiple biomarkers [J]. *Environmental Pollution*, 230: 153-162.
- WANG P, ZHANG Q, ZHANG H, et al. 2016. Sources and environmental behaviors of Dechlorane Plus and related compounds - A review [J]. *Environment International*, 88: 206-220.

- WANG Q Z, ZHUANG G H, HUANG K, et al. 2015. Probing the severe haze pollution in three typical regions of China: Characteristics, sources and regional impacts [J]. *Atmospheric Environment*, 120: 76-88.
- WANG Y C, HUANG R J, NI H Y, et al. 2017. Chemical composition, sources and secondary processes of aerosols in Baoji city of northwest China [J]. *Atmospheric Environment*, 158: 128-137.
- WU X, WANG Y, HOU M, et al. 2017. Atmospheric deposition of PBDEs and DP in Dongjiang River Basin, South China [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 24(4): 3882-3889.
- XIAO H, SHEN L, SU Y S, et al. 2012. Atmospheric concentrations of halogenated flame retardants at two remote locations: the Canadian High Arctic and the Tibetan Plateau [J]. *Environmental Pollution*, 161: 154-61.
- YANG M, JIA H L, MA W L, et al. 2012. Levels, compositions, and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers and dechlorane plus in air in a Chinese northeastern city [J]. *Atmospheric Environment*, 55: 73-79.
- YU Z Q, CHEN L G, MAI B X, et al. 2008. Diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane in the atmosphere of an urban city in south China [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(11): 3996-4001.
- YUAN G L, WU H Z, FU S, et al. 2014. Persistent organic pollutants (POPs) in the topsoil of typical urban renewal area in Beijing, China: Status, sources and potential risk [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 138: 94-103.
- ZENG Y H, LUO X J, TANG B, et al. 2016. Habitat- and species-dependent accumulation of organohalogen pollutants in home-produced eggs from an electronic waste recycling site in South China: Levels, profiles, and human dietary exposure [J]. *Environmental Pollution*, 216: 64-70.
- ZHUANG X, WANG Y, HE H, et al. 2014. Haze insights and mitigation in China: An overview [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 26(1): 2-12.
- 陈征, 张劲, 季雯, 等. 2017. 上海大气颗粒物中六溴环十二烷的污染特征及人体呼吸暴露水平[J]. *环境科学学报*, 37(2): 477-484.
- 何畅, 金军, 马召辉, 等. 2013. 青海省西宁市与天峻县大气中得克隆与十溴联苯醚的水平与来源[J]. *环境科学*, 34(3): 1129-1134.
- 花丛, 张恒德, 张碧辉. 2016. 2013—2014冬半年北京重污染天气气象传输条件分析及预报指数初建[J]. *气象*, 42(3): 314-321.
- 焦杏春, 路国慧, 王晓春, 等. 2012. 环境中溴系阻燃剂六溴环十二烷的水平及分析进展[J]. *岩矿测试*, 31(2): 210-217.
- 金军, 胡吉成, 王英, 等. 2009. 北京市春季大气中的多溴联苯醚[J]. *环境化学*, 28(5): 711-715.
- 廖晓农, 张小玲, 王迎春, 等. 2014. 北京地区冬夏季持续性雾-霾发生的环境气象条件对比分析[J]. *环境科学*, 35(6): 2031-2044.
- 刘瑞婷, 韩志伟, 李嘉伟. 2014. 北京冬季雾霾事件的气象特征分析[J]. *气候与环境研究*, 19(2): 164-172.
- 姚青, 韩素芹, 蔡子颖. 2012. 天津一次持续低能见度事件的影响因素分析[J]. *气象*, 36(6): 688-694.
- 中国气象局. 2010. 霾的观测和预报等级[S]. 北京: 气象出版社.

## Pollution Characteristics of Hexabromocyclododecanes (HBCDs) and Dechlorane Plus (DPs) in Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) in Beijing Suburb in Winter

WANG Ting<sup>1,2</sup>, DING Nan<sup>1,2</sup>, WANG Tao<sup>1,2</sup>, ZENG Yuan<sup>1,2</sup>, CHEN Shejun<sup>1\*</sup>, MAI Bixian<sup>1</sup>

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Haze-fog pollution is a prominent environmental problem in China. However, few efforts have been made to elucidate the influence of weather conditions (haze-fog and clear day) on the behavior and fate of persistent organic pollutants (POPs). Here daily fine particulate matters (PM<sub>2.5</sub>) samples, which were collected in a suburban region in northern Beijing in winter, were analyzed for two halogenated flame retardants (HFRs), hexabromocyclododecanes (HBCDs) and dechlorane plus (DPs). We aimed to understand the pollution characteristics, isomer compositions and regional atmospheric transport. The average concentrations of HBCDs and DPs were 50.3 pg·m<sup>-3</sup> and 2.45 pg·m<sup>-3</sup>, respectively, which were amongst the median concentrations reported in the atmosphere in other regions in the world. The concentrations of HBCD and DP during haze-fog days were significantly higher (3-6 times) than those during clear days. This could be due to increased emissions and/or reduced wind speed and stable boundary layer that didn't favor the spread of pollutants. The HFR concentrations were significantly related to relative humidity. The likely explanation is that humidity promoted the adsorption of pollutants to particles through gas-particle partitioning. The fractions of *anti*-DP isomer ( $f_{anti}$ ) in PM<sub>2.5</sub> was 0.77±0.07 on average, which was similar to that of technical DP products. The variation of  $f_{anti}$  was small during the sampling period, indicating that DPs were mainly from local emissions or short-range transport. The compositions of HBCDs, dominated by  $\alpha$ -HBCD in the air, were different from those in commercial technical products (dominated by  $\gamma$ -HBCD). Our results showed that weather conditions had a little influence on the compositions of the two HFRs. The potential source contribution function (PSCF) model indicated that southern and eastern Beijing downtown areas with high population density and industrial cities in Hebei Province were the major source regions of the HFRs. The change in the compositions of HBCDs was related to the regional transport as well.

**Key words:** halogenated flame retardants (HFRs); PM<sub>2.5</sub>; haze-fog; regional transport; potential source contribution function (PSCF)