科学通报 2008 年 第 53 卷 第 2 期: 165 ~ 171
专 题
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

电子垃圾拆解地大气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚的污染水平及相分配规律

李英明, 江桂斌, 王亚辉, 王璞, 张庆华*

环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085
* 联系人, E-mail: qhzhang@rcees.ac.cn

2007-08-30 收稿, 2007-10-15 接受
国家自然科学基金项目(批准号: 20607025, 20777079)和国家自然科学基金重大项目(批准号: 20737003)资助

摘要 研究了浙江台州电子垃圾拆解地大气中二噁英(PCDD/Fs)、多氯联苯(PCBs)、多溴联苯醚(PBDEs)的污染水平、分布特征和相分配规律. 通过对 3 个采样点的研究发现, ΣPCDD/Fs 的浓度为 2.91~50.6 pg·m^{-3}, 其毒性当量为 0.20~3.45 pg (I-TEQ)·m^{-3}, ΣPCBs 的浓度和毒性当量分别为 4.23~11.35 ng·m^{-3}, 0.050~0.859 pg(TEQ)·m^{-3}, ΣPBDEs 的浓度为 92~3086 pg·m^{-3}, 此 3 类污染物的浓度高于一般城市地区. 研究结果显示二噁英主要分布在颗粒物相, 而多氯联苯主要分布于大气中的气相. 通过污染物的气(气相)-粒(颗粒物)分配系数(K_p)与蒸气压(P_L^0)的关系式评价了污染物的气-粒分配行为. 利用 Junge-Pankow 模型和 K_{oa} 吸附模型预测了 3 类污染物在大气中的气-粒分配, 并与实测值作了比较. 结果表明, Junge-Pankow 模型较好地预测了多氯联苯的气-粒分配, 但是该模型较低地预测了二噁英在颗粒物上的组分, 较高地预测了多溴联苯醚在颗粒物上的浓度. K_{oa} 吸附模型对于二噁英和多氯联苯的预测值与实测值较一致.

关键词
二噁英
多氯联苯
多溴联苯醚
大气
气-粒分配
电子垃圾

二噁英(PCDD/Fs)和多氯联苯(PCBs)是两类持久性有机污染物(POPs), 它们在环境中能够稳定存在, 在生物的脂肪中累积, 并且能随大气长距离迁移. 环境中的二噁英主要来源于各种燃烧过程和工业合成含氯化学品的副产物. 多氯联苯包括 209 种单体, 其中12 种共平面单体的毒性与二噁英相似, 被称为二噁英类多氯联苯. 作为变压器、电容器等的润滑剂, 多氯联苯于 20 世纪 70 年代已经被停止生产和使用, 环境中的多氯联苯主要来源于受其污染的废弃物的泄漏和挥发. 多溴联苯醚(PBDEs)是一类溴代阻燃剂, 广泛用于塑料、纺织、电子等行业. 商业用的多溴联苯醚主要包括 penta-BDE, octa-BDE 和 deca-BDE. 多溴联苯醚与 PCDD/Fs 和 PCBs 相比具有相似的化学性质和毒性, 被认为是一类新型的POPs. 由于这 3 类污染物对人类的潜在危害, 它们在环境中的分布特征和迁移转化行为受到人们持续的关注.

大气传输是环境污染物特别是POPs的主要迁移途径之一. 大气中的二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚以颗粒物和气态的形式存在, 掌握污染物在大气中的气(气相)-粒(颗粒物)分配行为有助于理解污染物的迁移途径、降解机理、沉降过程和污染物进入食物链的方式 [1]. 由于分析成本和分析方法的限制, 目前国际上同时分析大气中的二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚及其气-粒分配的报道还较少. 另外, 我国有关大气中POPs的研究工作还处于起步阶段 [2,3].

电子垃圾回收及拆解所造成的严重环境污染问题已经引起了人们的广泛关注. 浙江省台州市位于中国的东南沿海, 是我国典型的电子垃圾拆解地, 历史上该地区曾拆解过大量含多氯联苯变压器油的变压器. 直到现在, 大多数电子垃圾仍然是简单的拆解或者露天焚烧以去除PVC(聚氯乙烯)回收金属, 而这些拆解活动已经造成该地区严重的二噁英和多氯联苯的环境污染 [4,5]. 本工作针对该电子垃圾拆解地大气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚的污染水平、分

布特征和相分配规律开展研究, 并通过分析污染物的气-粒分配探讨 3 类污染物在大气中的迁移转化行为和规律.

1 实验

(ⅰ) 样品采集. 台州属于典型的亚热带季风气候. 年降雨量为 1480~1530 mm, 平均温度为 16.9~17.3℃. 共设置了3个采样点, 采样点A(121°21.731E, 28°32.724N) 和C (121°21.672E, 28°32.772N) 属于乡村地区, 分别位于小镇的两个自然村. 采样点 B (121°21.675E, 28°32.755N)属于电子垃圾拆解小镇的镇中心, 位于国道 104 路边.

利用大流量空气采样器(GPS1 型, Thermo Environmental Instruments, Inc., Franklin, MA) 同时采集 3 个采样点的空气样品, 采样时间为 2005 年 10 月 28 日和 29 日, 采样间隔时间为 12 h, 分为每日昼夜两次采样. 采样过程依据 US EPA Method TO-9A 方法. 采样期间台州市平均温度和平均 PM10 分别为 16.9℃和 90 $\mu g \cdot m^{-3}$(数据由台州市气象局和环境保护局提供). 采样器采样头上部装有石英纤维滤膜用来捕集大气中的颗粒物, 下部装有玻璃杯, 杯中放置 PUF 柱(直径 6.3 cm, 长度 7.6 cm)用来采集气相中的污染物. 采样前, 石英纤维滤膜 (Whatman, 直径 10.16 cm)在 450℃烘烤 12 h 以去除有机残留物. PUF 先用丙酮索式提取 24 h, 再用正己烷索提 24 h. 提取完毕, 用铝箔包裹置于真空干燥器中使溶剂完全挥发, 保存于聚乙烯密封袋中. 采样初始流速设定为 0.25 $m^3 \cdot min^{-1}$. 采样结束后, 石英纤维滤膜和 PUF 分别用铝箔包裹放于密封袋中. 转移到实验室后, 样品保存于–20℃的冰箱中.

(ⅱ) 样品分析. 有机溶剂均为农残级, 购于 Fisher (Fair Lawn, NJ, USA). 硅胶购于 Merck (silica gel 60, Darmstadt, Germany). 碱性氧化铝购于 Aldrich (Brockmann I, standard grade, Milwaukee, USA). 弗罗里土购于 Riedel-deHaën (60~100 mesh, Seelze, Germany). 标准溶液均购于 Wellington Laboratories (Guelph, Canada).

提取前, 在纤维滤膜和PUF上添加 15 种 ^{13}C标记的二噁英净化内标, 27 种多氯联苯净化内标和 3 种多溴联苯醚的净化内标(^{13}C-BDE-47, 99 和 153). 以甲苯为溶剂索式提取24 h. 提取液经旋转蒸发浓缩并置换为正己烷, 分别过复合硅胶柱、碱性氧化铝柱和弗罗里土柱净化, 具体的净化步骤见参考文献 [6]. 样品氮吹浓缩后加入 ^{13}C标记的进样内标(二噁英: ^{13}C-1,2,3,4-TCDD和 ^{13}C-1,2,3,7,8,9-HxCDD; 多氯联苯: ^{13}C-PCB-9, 52, 101, 138 和 ^{13}C-PCB-194; 多溴联苯醚: ^{13}C-PCB-138), 涡轮混匀等待分析.

样品的测定采用高分辨气相色谱/高分辨质谱(AutoSpec Ultima, Waters)联用方法. 质谱的电离方式为电子轰击(EI), 电子能量为 35 eV, 采集方式为选择离子检测模式(SIR), 源温为 270℃, 载气(He)流速为 1.2 mL/min, 分辨率 $R \geq 10000$. 色谱柱为 DB-5MS (0.25 mm ID×0.25 μm film, 对于二噁英和多氯联苯, 柱长 60 m; 对于多溴联苯醚, 柱长 30 m). 无分流进样, 进样量为 1 μL. 气相色谱柱程序升温: 对于二噁英, 150℃(3 min)~230℃(18 min, 20℃/min), 230~235℃(10 min, 5℃/min), 235~320℃(3 min, 4℃/ min); 对于多氯联苯, 120℃(1 min)~150℃(30℃/min), 150~300℃(1 min, 2.5℃/min); 对于多溴联苯醚, 100℃(2 min)~230℃(15℃/min), 230~270℃(5℃/min), 270~330℃(8 min, 10℃/min).

(ⅲ) 质量保证与质量控制. 实验过程中平行分析 3 个现场空白和 3 个实验室空白, 结果表明, 现场空白和实验空白中 OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, PCB-28 和 BDE-47 是主要的背景干扰物, 但是其浓度均小于实际样品中相应单体浓度的 5%, 因此可以忽略. 增加分析了两个大气采样穿透验证样品, 结果显示未发生样品穿透. 实际样品中的二噁英, 除 ^{13}C-OCDD 的平均回收率为 58%(38%~98%)外, 其他 ^{13}C 标记净化内标的回收率为 55%~125%, 均符合 US EPA1613 的要求. ^{13}C 标记多氯联苯的回收率为 31%~120%, 符合 US EPA 1668 的要求. ^{13}C-BDE-47 的回收率为 41%~109%, ^{13}C-BDE-99 的回收率为 40%~117%, ^{13}C-BDE-153 的回收率为 35%~124%, 均符合 US EPA 1614 的要求. 实际样品中二噁英的检测限为 0.003~0.014 $pg \cdot m^{-3}$, 多氯联苯的检测限为 0.010~0.063 $pg \cdot m^{-3}$, 除 BDE-209 的检测限为 4.55 $pg \cdot m^{-3}$外, 多溴联苯醚的检测限为 0.014~0.148 $pg \cdot m^{-3}$.

2 结果与讨论

2.1 污染物的浓度与分布特征

样品采集时间段内大气中二噁英的浓度和毒性当量见表 1. ΣPCDD/Fs 的浓度范围为 2.91~50.6 $pg \cdot m^{-3}$, 平均值为 14.3 $pg \cdot m^{-3}$. 图 1(a)是二噁英各单体的分布特征图. 其中, HxCDF, HpCDF 和 OCDD 是浓度较高的单体, 分别占总浓度的 20.6%, 20.5%和

表 1 大气中污染物的浓度(pg·m^{-3})、毒性当量(pg(TEQ)·m^{-3})和采样信息

样品编号	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
采样日期	28/10/05	28/10/05	29/10/05	29/10/05	28/10/05	28/10/05	29/10/05	29/10/05	28/10/05	28/10/05	29/10/05	29/10/05
白天或夜晚	白天	夜晚	白天	夜晚	白天	夜晚	白天	夜晚	白天	夜晚	白天	夜晚
采样体积/m^3	103	184	109	228	90	197	114	201	142	184	121	201
Σ PCDDs	5.55	0.90	1.55	8.86	1.99	3.02	4.07	2.84	2.26	0.77	1.20	24.3
Σ PCDFs	11.8	2.02	9.48	19.3	3.20	13.1	1.85	17.8	3.55	2.98	2.59	26.2
Σ PCDDs/ Σ PCDFs	0.47	0.44	0.16	0.46	0.62	0.23	2.20	0.16	0.64	0.26	0.46	0.93
Σ PCDD/Fs	17.3	2.91	11.0	28.2	5.19	16.1	5.91	20.6	5.81	3.75	3.80	50.6
I-TEQ (PCDD/Fs)	1.33	0.22	0.96	2.59	0.38	1.28	0.20	1.71	0.42	0.24	0.39	3.45
Σ PCBs	9906	5758	7603	6493	11352	6129	6459	7160	9452	4232	4762	7321
TEQ (PCBs)	0.195	0.064	0.116	0.347	0.178	0.206	0.078	0.243	0.108	0.05	0.069	0.859
TEQs (PCDD/Fs) +PCBs	1.53	0.29	1.08	2.93	0.56	1.48	0.28	1.95	0.52	0.29	0.46	4.31
Σ PBDEs	3086	224	92	702	728	243	445	2543	925	282	254	1201
BDE-209	3009	3079	415	1228	1308	59	1639	341	205	165	536	1231

17.3%. PCDDs的浓度随着取代氯原子个数的增加而增大, 与文献中报道的一般城市大气中二噁英的分布趋势相一致 [7]. 但是, 和文献报道有所不同的是, PCDFs的浓度没有随取代氯原子个数的增加而减少.

二噁英的毒性当量根据国际毒性当量因子(I-TEF)计算 1). 结果显示, 毒性当量为 0.20~3.45 pg(I-TEQ)·m^{-3}, 平均毒性当量为 1.10 pg(I-TEQ)·m^{-3}. 单体 2,3,4,7,8-PeCDF对于总毒性当量的贡献最大, 占到 46.2%. 其他主要单体分别为 2,3,4,6,7,8-HxCDF (约 9.7%), 1,2,3,6,7,8-HxCDF (约 7.5%), 1,2,3,4,7,8-HxCDF (约 6.5%), 1,2,3,7,8-PeCDD (约 5.0%). 一般而言, 偏远地区大气中的二噁英ΣTEQ <10 fg·m^{-3}, 乡村地区约 20~50 fg(TEQ)·m^{-3}, 城市地区约 100~400 fg(TEQ)·m^{-3}[8]. 相比而言, 该电子垃圾拆解地大气中二噁英的含量偏高.

ΣPCBs的浓度为 4.23~11.35 ng·m^{-3}, 平均值为 7.22 ng·m^{-3}. 多氯联苯的毒性当量根据世界卫生组织毒性当量因子(WHO-TEF)计算 [9]. 结果表明, 12 种共平面多氯联苯的毒性当量和为 0.050~0.859 pg(TEQ)·m^{-3}(平均值为 0.209 pg(TEQ)·m^{-3}), 与日本 [10] 和芝加哥 [11]大气中的多氯联苯浓度水平相比偏高. 图 1(b)是多氯联苯单体的分布图. 其中单体PCB-28的浓度最高, 占ΣPCBs总浓度的 76.8%. 在共平面的PCB单体中, PCB-118 的浓度最高. 但是, 毒性当量贡献最大的单体为PCB-126, 其平均贡献为 85.5%.

ΣPBDEs的浓度为 92~3086 pg·m^{-3}, 平均值为 894 pg·m^{-3}. BDE-209 的浓度为 59~3079 pg·m^{-3} (平均值为 1101 pg·m^{-3}). 该地区大气中的多溴联苯醚的浓度与广州某工业地区大气的浓度相当, 但是明显高于美国中东部一些城市大气中的浓度 [3,12]. 多溴联苯醚单体的分布见图 1(c). BDE-209 是浓度最高的单体, 其他浓度较高的单体是BDE-47 和BDE-99, 分别占ΣPBDEs总浓度的 24.4%和 29.4%, 这与广州某工业地区的结果一致 [3].

2.2 污染物在气相和颗粒物上的分配

图 2 是二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚各单体在气相-颗粒物上的相对分布图. 结果表明二噁英主要分布在颗粒物相中, 其在颗粒物相的平均浓度为 13.67 pg·m^{-3}, 在气相中的平均浓度为 0.94 pg·m^{-3}. 分子量较大的二噁英单体更多地分布于颗粒物上, 分子量较小的单体则更多分布于气相中. 这与美国休斯顿大气中的二噁英结果一致 [13].

与二噁英有所不同, 多氯联苯在气相中的浓度(平均值为 6932 pg·m^{-3})远远高于在颗粒物相的浓度(平均值为 287 pg·m^{-3}). 但是, 多氯联苯各单体的气-粒分配也随分子量大小不同而改变, 分子量较大的多氯联苯单体更多地分布于颗粒物上. 例如三氯代的 PCB-28, 四氯代的 PCB-52 主要分布在气相(分别占 99.2%和 98.9%), 而十氯代的 PCB-209 主要分布在颗粒物上(占 91.9%).

1) NATO/CCMS. International toxicity equivalency (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds. Report No. 176, 1988

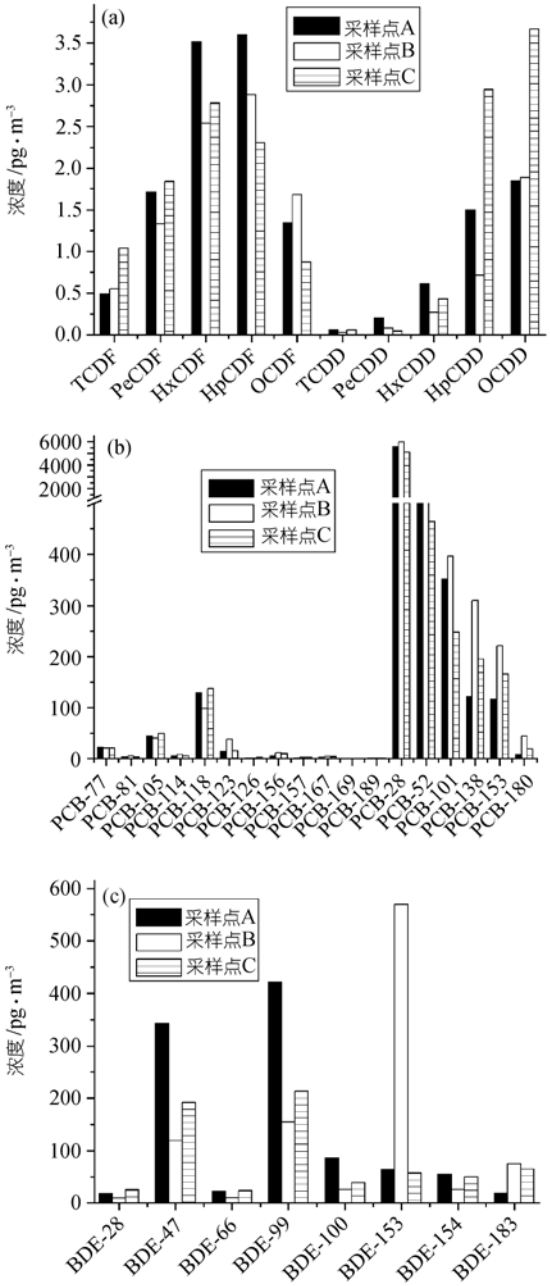


图 1 二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚的单体分布图

ΣPBDEs 在气相中的平均浓度为 505 pg·m^{-3}, 在颗粒物相的平均浓度为 389 pg·m^{-3}. 而 BDE-209 在气相中的平均浓度为 51 pg·m^{-3}, 在颗粒物相中则达到 1054 pg·m^{-3}. 与二噁英和多氯联苯单体分布规律相同的是, 低溴代的多溴联苯醚更多地分布在气相(例如 BDE-28, BDE-47, BDE-99), 而高溴代的单体更多地分布在颗粒物相(例如 BDE-183, BDE-209).

气-粒分配系数(K_p)常被用来描述半挥发性有机化合物的气-粒分配行为, 即$K_p = F/A/\mathrm{TSP}$. 其中F和A是化合物在颗粒物和气相中的浓度, TSP是总悬浮颗粒物的浓度 [14]. 气-粒分配过程存在两种机理, 即污染物吸附到颗粒物的表面和污染物吸附到颗粒物的有机质中. 对于两种分配机理, 理论上存在如下的线性关系$\log K_p = m_r \log P_L^0 + b_r$. 气-粒分配过程达到平衡状态时, 公式中的斜率等于–1, 而截距反映了颗粒物的类型和性质 [15].

表 2 显示了二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚$\log K_p$对$\log P_L^0$ 的线性关系. 通过气相色谱保留指数 (RI)与化合物的过冷液体蒸气压的关系可以计算不同温度下二噁英的蒸气压, 即$\log P_L^0 = -1.34RI/T + 1.67 \times 10^{-3} RI - 1320/T$ [16~18]. 不同温度下多溴联苯醚的蒸气压可以通过Clausius-Clapeyron方程获得, 即$\log P_L^0 = B/T + A$[19]. 多氯联苯在不同温度下的蒸气压也可以通过蒸气压与温度倒数的线性关系获得 [20]. 本文应用以上的计算方法获得采样平均温度 17℃下 3 类化合物的蒸气压. 表 2 显示采样点A大气中的多氯联苯已经达到了气-粒分配平衡状态, 而其他采样点和化合物的斜率都大于–1, 表明处于非平衡状态. 相对来说, 多氯联苯比二噁英和多溴联苯醚更接近气-粒分配平衡状态, 这是由于多氯联苯与其他两类污染物的气-粒分配行为不同所造成的. 采样点A和C的二噁英和多溴联苯醚比采样点B更接近于平衡状态, 这可能是因为采样点B位于镇上中心地带, 受居民活动、交通等因素的干扰较大造成.

表 2 二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚 $\log K_p$ 对 $\log P_L^0$ 的线性关系

	斜率 m	截距 b	相关系数 R^2	显著性水平 P
		二噁英		
采样点 A	–0.62	–5.02	0.60	< 0.0001
采样点 B	–0.46	–4.73	0.36	< 0.0001
采样点 C	–0.64	–5.11	0.45	< 0.0001
		多氯联苯		
采样点 A	–0.97	–6.05	0.81	< 0.0001
采样点 B	–0.76	–5.28	0.74	< 0.0001
采样点 C	–0.75	–5.51	0.74	< 0.0001
		多溴联苯醚		
采样点 A	–0.56	–6.14	0.36	2.86×10^{-4}
采样点 B	–0.44	–5.99	0.17	0.019
采样点 C	–0.64	–6.53	0.39	1.34×10^{-4}

2.3 分配模型的比较

两种吸附模型可以应用于预测大气中半挥发性有机化合物的气-粒分配行为. 其中, Junge-Pankow 模

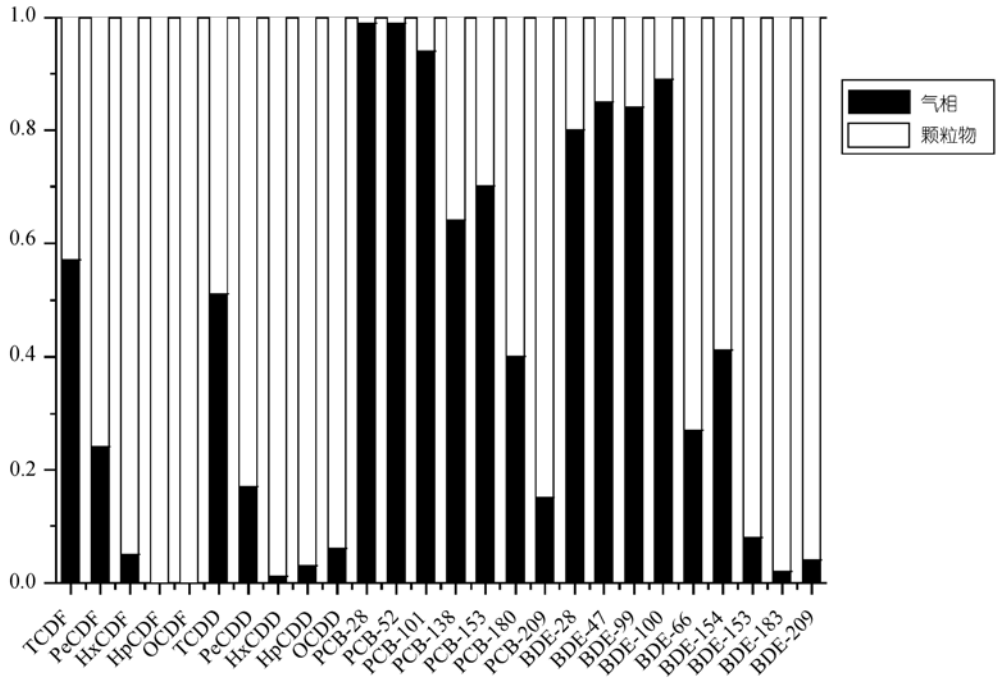


图 2　二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚在气相、颗粒物上的相对分布

型基于 Langmuir 吸附方程建立. 在该模型中, 化合物在颗粒物上的组分与化合物的蒸气压以及颗粒物的表面积相关联, 即

$$\varphi = \frac{c\theta}{P_{\mathrm{L}}^{0} + c\theta}, \qquad (1)$$

其中, φ是化合物吸附在颗粒物上的大气浓度. c是基于化合物在颗粒物表面的解吸热、挥发热以及化合物在颗粒物表面的摩尔吸附点的常数 [21,22]. 虽然c可能会随不同的化合物种类变化, 但是通常使用经验值 0.172 Pa·m. θ是颗粒物的表面积, 对于干净的背景地区, 其值为 4.2×10^{-5} $\mathrm{cm^2\cdot cm^{-3}}$, 对于乡村地区为 1.5×10^{-4} $\mathrm{cm^2\cdot cm^{-3}}$, 对于城市地区为 1.1×10^{-3} $\mathrm{cm^2\cdot cm^{-3}}$ [23].

图 3 比较了二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚的实测值与Junge-Pankow模型所得的预测值. 如图 3(a)所示, 虽然二噁英的φ实测值与城市地区的预测曲线较一致, 但是Junge-Pankow模型总体上较低地预测了二噁英在颗粒物上的组分, 这个结果与文献 [7]中的报道相反. 预测曲线与多氯联苯在采样点A和C的实测值相一致, 而该曲线较低地预测了多氯联苯在采样点B的浓度值, 这也可能是与采样点B受周围环境较多因素的扰动有关. 图 3(c)显示Junge-Pankow模型过高地预测了多溴联苯醚在颗粒物上的组分. 模型预测值与实测值的偏差还可能是因为模型的参数值不合适. 模型中的经验参数值没有考虑不同种类化合物的影响和不同地区的差别 [7].

另一种分配模型是K_{oa}吸附模型 [24]. 该模型需要的参数是化合物的辛醇-大气分配系数K_{oa}和颗粒物的有机质含量(f_{om}), 即: $\log K_{\mathrm{p}} = \log K_{\mathrm{oa}} + \log f_{\mathrm{om}} - 1191$, 化合物在颗粒物上所占的比例$\varphi$可以计算如下:

$$\varphi = \frac{K_{\mathrm{p}}\mathrm{PM10}}{1 + K_{\mathrm{p}}\mathrm{PM10}}, \qquad (2)$$

其中PM10 是可吸入颗粒物. 图 4 是污染物的实测值与有机质含量分别为 10%, 20%和 30%的K_{oa}吸附模型所得预测值的比较. 采样平均温度下二噁英的K_{oa}是根据K_{oa}与色谱保留指数的关系计算而得, 即$\log K_{\mathrm{oa}} = a + b\ (\mathrm{RTI})$[25]. 多氯联苯的$K_{\mathrm{oa}}$根据其$\log K_{\mathrm{oa}}$与$\log P_{\mathrm{L}}^{0}$的关系获得 [26]. 多溴联苯醚的$K_{\mathrm{oa}}$根据其$\log K_{\mathrm{oa}}$与温度的倒数关系获得 [27]. 图4(a)显示模型较好地预测了二噁英在颗粒物上的吸附. 低氯代的二噁英单体与10%有机质含量的预测曲线较一致, 而高氯代的二噁英单体则与有机质含量 20%~30%的预测曲线相一致. 图 4(b)表明多氯联苯在采样点A和C的实测值分布在有机质含量 10%, 20%的两条预测曲线之间, 而多氯联苯在采样点B的实测值则更接近于有机质含量 10%的预测曲线. 图 4(c)显示K_{oa}吸附模型过高地

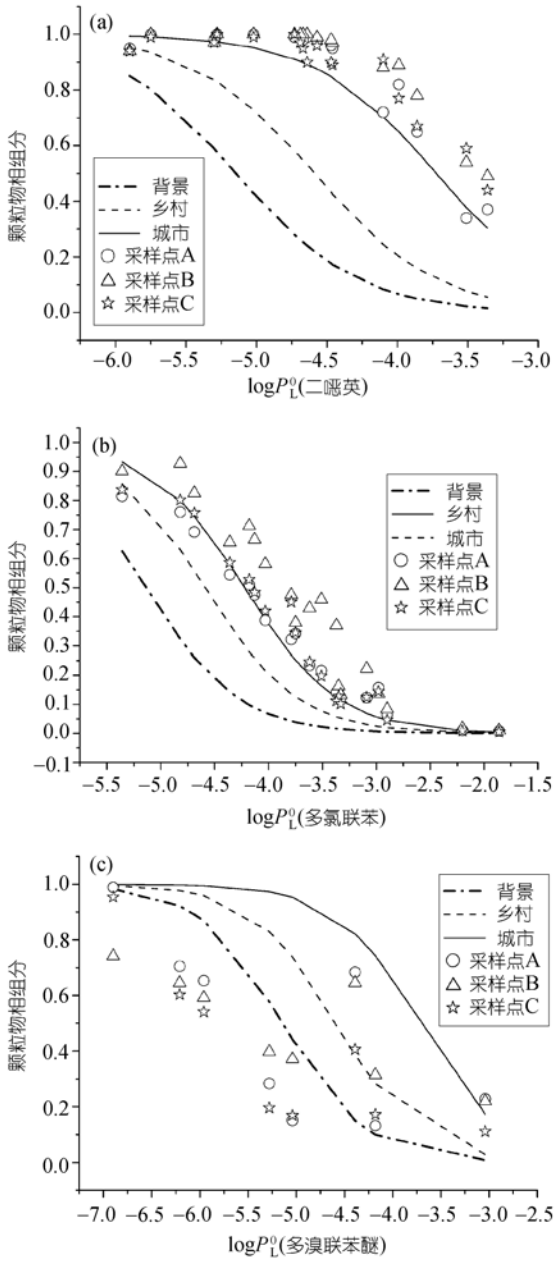


图 3 Junge-Pankow 模型预测结果与实测值比较

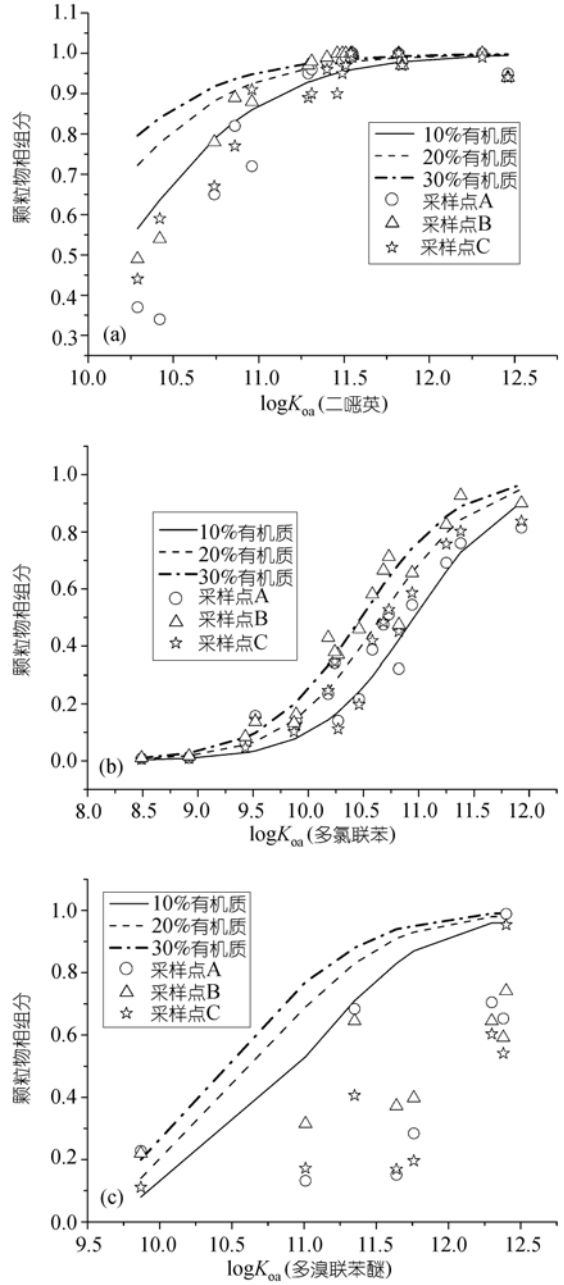


图 4 K_{oa} 吸附模型预测结果与实测值比较

预测了多溴联苯醚在颗粒物上的组分，具体原因还需要作进一步研究.

3 结论

对台州电子垃圾拆解地区大气中的二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚进行了样品的采集和分析，结果表明这 3 类环境污染物的浓度均高于其他报道的一般城市地区大气中的污染水平. 3 类污染物在大气中的气相和颗粒物相的浓度分配有所不同，但是都随取代氯原子和溴原子个数的增加，污染物在颗粒物上的比例增加. 总体上 3 个采样点大气中的污染物没有达到气-粒分配平衡，多氯联苯比二噁英和多溴联苯醚更接近于平衡状态，这是由于多氯联苯与其他两类污染物的气-粒分配行为不同所致. 3 类污染物的具体来源及其在大气中的环境化学行为还需要进一步深入地研究.

参考文献

1 Kouimtzis T H, Samara C, Voutsa D, et al. PCDD/Fs and PCBs in air borne particulate matter of the greater Thessaloniki area, N. Greece. Chemosphere, 2002, 47(2): 193—205[doi]

2 Yu L P, Mai B X, Meng X Z, et al. Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China. Atmos Environ, 2006, 40(1): 96—108[doi]

3 Chen L G, Mai B X, Bi X H, et al. Concentration levels, compositional profiles, and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of an urban city in South China. Environ Sci Technol, 2006, 40(4): 1190—1196[doi]

4 储少刚, 童逸平. 多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为. 环境科学学报, 1995, 15(4): 423—432

5 骆永明, 滕应, 李清波, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 I. 典型污染区农田土壤中多氯代二苯并二噁英/呋喃(PCDD/Fs)组成和污染的初步研究. 土壤学报, 2005, 42(4): 570—576

6 Liu H X, Zhang Q H, Cai Z W, et al. Separation of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in environmental samples using silica gel and florisil fractionation chromatography. Anal Chim Acta, 2006, 557(1-2): 314—320[doi]

7 Lee R G, Jones K C. Gas-particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs: Measurements and observations on modeling. Environ Sci Technol, 1999, 33(20): 3596—3604[doi]

8 Lohmann R, Jones K C. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. The Sci Total Environ, 2000, 219(1): 53—81[doi]

9 van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld A T C, et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environ Health Perspect, 1998, 106: 775—792[doi]

10 Kim K S, Masunaga S. Behavior and source characteristic of PCBS in urban ambient air of Yokohama, Japan. Environ Pollut, 2005, 138(2): 290—298[doi]

11 Tasdemir Y, Vardar N, Odabasi M, et al. Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. Environ Pollut, 2004, 131(1): 35—44[doi]

12 Hoh E, Hites R A. Brominated flame retardants in the atmosphere of the East-Central United States. Environ Sci Technol, 2005, 39(20): 7794—7802[doi]

13 Correa O, Rifai H, Raun L, et al. Concentrations and vapor-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX. Atmos Environ, 2004, 38(39): 6687—6699[doi]

14 Finzio A, Mackay D, Bidleman T. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. Atmos Environ, 1997, 31(15): 2289—2296[doi]

15 Pankow J F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. Atmos Environ, 1994, 28(2): 185—188[doi]

16 Eitzer B D, Hites R A. Vapor pressures of chlorinated dioxins and dibenzofurans. Environ Sci Technol, 1988, 22(11): 1362—1364[doi]

17 Eitzer B D, Hites R A. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient atmosphere of Bloomington, Indiana. Environ Sci Technol, 1989, 23(11): 1389—1395[doi]

18 Hung H, Blanchard P, Poole G, et al. Measurement of particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Arctic air at Alert, Nunavut, Canada. Atmos Environ, 2002, 36(6): 1041—1050[doi]

19 Tittlemier S A, Halldorson T, Stern G A, et al. Vapor pressures, aqueous solubilities, and Henry's law constants of some brominated flame retardants. Environ Toxicol Chem, 2002, 21(9): 1804—1810[doi]

20 Falconer R L, Bidleman T F. Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of pcb congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitutuions. Atmos Environ, 1994, 28(3): 547—554[doi]

21 Junge C E. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. In: Suffet I H ed. Fate of Pollutants in the Air and Water Environments. Part I . New York: Wiley-Interscience, 1977. 7—26

22 Pankow J F. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. Atmos Environ, 1987, 21(11): 2275—2283 [doi]

23 Bidleman T F. Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds controlled by their vapor-particle partitioning. Environ Sci Technol, 1998, 22(4): 361—367[doi]

24 Harner T, Bidleman T F. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. Environ Sci Technol, 1998, 32(10): 1494—1502[doi]

25 Harner T, Green N L, Jones K C. Measurements of octanol-air partition coefficients for PCDD/Fs: A tool in assessing air-soil equilibrium status. Environ Sci Technol, 2000, 34(15): 3109—3114[doi]

26 Harner T, Bidleman T F. Measurements of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls. J Chem Eng Data, 1996, 41(4): 895—899[doi]

27 Harne T, Shoeib S. Measurements of octanol-air partition coefficients (K_{OA}) for ploybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Predicting partitioning in the environment. J Chem Eng Data, 2002, 47(2): 228—232[doi]