

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.12.2015092104

廖晓,肖滋成,伍平凡,等.典型烧结厂周边土壤多氯联苯的环境污染特征[J].环境化学,2015,34(12):2191-2197

LIAO Xiao, XIAO Zicheng, WU Pingfan, et al. Environmental pollution characteristics of polychlorinated biphenyls in the soil around a typical sintering plant[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2191-2197

典型烧结厂周边土壤多氯联苯的环境污染特征*

廖晓^{1,2} 肖滋成^{1**} 伍平凡¹ 李海凤² 韩莹²
王梦京² 陈学斌² 刘文彬²

(1. 湖北工业大学, 武汉, 430068; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘要 本文以唐山某典型烧结厂为研究对象,对铁矿石烧结厂排放的烟气及周边土壤样品进行采集,应用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱联用法(HRGC/HRMS)测定了多氯联苯(PCBs)的含量,并研究了PCBs的同类物分布特征.其中烟气样品中类二噁英PCBs(dl-PCBs)总浓度为1.04—1.77 ng·m⁻³,毒性当量值为8.99—19.32 pg·WHO-TEQ·m⁻³.烧结厂周边土壤样品中dl-PCBs的总浓度为8.81—403.59 pg·g⁻¹,毒性当量值为0.05—0.65 pg·WHO-TEQ·g⁻¹,是背景土壤样品的(0.035 pg·WHO-TEQ·g⁻¹)的1—19倍.可以看出,该烧结厂周边环境土壤受到了企业所排放PCBs等有毒污染物的影响.大部分土壤样品的同类物分布特征相似;CB-118对土壤dl-PCBs浓度贡献率最大,贡献率为31.74%.CB-401对土壤指示性PCBs浓度贡献率最大,贡献率为52.82%.将土壤样品和烟气样品的同类物分布进行比较发现二者略有不同.尽管都是以低氯代同类物为主,但是烟气样品中最高的同类物是TrCBs,且随着氯代数的增加,浓度呈现明显下降的趋势;而土壤样品PeCBs浓度最高,PeCBs前后都呈现逐级下降的趋势.唐山市此烧结厂周边土壤无论是TEQ值,指示性PCBs总浓度,PCBs总浓度与其它研究相比都处于较高水平.

关键词 多氯联苯,铁矿石烧结,钢铁冶炼,分布特征,土壤.

Environmental pollution characteristics of polychlorinated biphenyls in the soil around a typical sintering plant

LIAO Xiao^{1,2} XIAO Zicheng^{1**} WU Pingfan¹ LI Haifeng² HAN Ying²
WANG Mengjing² CHEN Xuebin² LIU Wenbin²

(1. Hubei University of Technology, Wuhan, 430068, China;

2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: A typical sintering plant in Tangshan was selected for the study. The stack gas samples emitted from the sintering plant and soil samples around the sintering plant were collected. We investigated the concentrations of polychlorinated biphenyls in the stack gas and soil samples by High Resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). Moreover, PCBs homologue profiles were analyzed. The total concentrations of dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) in the stack gas samples ranged from 1.04 to 1.77 ng·m⁻³, while the TEQ values ranged from 8.99 to 19.32 pg·WHO-TEQ·m⁻³. The total concentrations of dl-PCBs in the soil samples ranged from 8.81 to 403.59 pg·g⁻¹, while the TEQ values ranged from 0.05 to 0.65 pg·WHO-TEQ·g⁻¹, which were one to nineteen times as high as the background sample (0.035 pg·WHO-TEQ·m⁻³). Comparing this study with other studies worldwide suggests that PCBs

2015年9月21日收稿.

* 国家973计划(2015CB453103);中国科学院战略性先导科技专项(XDB14020100);国家自然科学基金(21477150,21321004)资助.

** 通讯联系人, Tel: 027-59750475; E-mail: zichxiao@hotmail.com

emission from the sintering plant has a critical influence on PCBs concentrations in the surrounding soil. The PCBs homologue patterns were similar in most soil samples, CB-118 was the major congener of the dl-PCBs congeners, which contributed 31.74%. The predominant indicator PCB was CB-101 which contributed 52.82%. The homologue patterns in soil samples were slightly different from the stack gas homologue patterns. TrCBs were the highest congeners in the gas samples and the concentrations showed a clear declining trend with the increasing chlorination degrees. While PeCBs were the highest congeners in the soil samples, the concentrations decreased below or above 4 chlorine atoms. The TEQ values and the concentrations of indicator PCBs and total PCBs in the soil samples were relatively high as compared with those in other studies.

Keywords: polychlorinated biphenyls, iron ore sintering, iron and steel smelting, distribution, soil.

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是《关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约》(简称《POPs 公约》^[1-2]) 中规定的首批受控制的 12 种之一, PCBs 是联苯苯环上的氢原子被氯原子取代的化合物的总称, 每个苯环上可以被 5 个氯原子所取代. PCBs 理论上共有 209 种同类物, 具有低溶解性、高稳定性和半挥发性等特点, 能够长距离传输而造成全球性的环境污染. PCBs 最主要的污染源就是来自工业生产和使用过程中含有 PCBs 的工业废弃物如废气、废液、废渣的排放^[3-6], 以及原 PCBs 污染场地的 PCBs 经二次挥发进入大气, 随大气的干、湿沉降污染土壤和水体^[7-10]. 土壤是 PCBs 重要的汇, 而且在人类食物链中是一个关键的环境介质, 与人类的生活关系极为密切. 因此, 关于土壤的 PCBs 研究也越来越受到广泛关注.

近年来的研究表明, 钢铁生产是多氯联苯特别是 dl-PCBs 的排放源^[11-12]. 而中国作为钢铁大国, 据国家统计局统计数据 displays 2011 年全国粗钢总产量 6.83 亿吨, 河北省钢铁产量 1.65 亿吨, 占全国总量的 24%. 而全国粗钢产能高达 8.2 亿吨, 河北地区的产能在 2.4 亿吨左右, 占全国总产量的 29.3%. 面对如此大规模的钢铁生产, 开展烧结厂排放烟气 PCBs 及对周边土壤 PCBs 污染水平的研究^[13-19] 具有重要的意义. 据《中国钢铁工业年鉴 2012》显示, 河北唐山市内四十多家钢铁企业共有 144 座高炉, 产能 1.2 亿吨左右, 占河北省的 50% 左右, 占全国粗钢产能的 14.6% 左右.

本研究选择河北唐山市一家典型的铁矿石烧结厂, 对其排放的烟气及周边土壤样品进行采集, 研究其中 PCBs 的浓度水平和排放特征. 利用多种评价方法分析烧结厂对周围环境所造成的环境风险.

1 材料与方法

1.1 烟气样品采集

2014 年 7 月, 依据 EN Method 1948 方法应用等速采样技术器 (TCR TECORA, 意大利) 采集了 3 个烟道气样品. 等速采样技术器主要由 ISOSTACK BASIC SAMPLER 采样泵、ISOFROST 循环冷却装置、可加热的采样烟枪、可加热滤筒盒 (配有石英纤维滤筒) 和玻璃冷凝器 (含 XAD-2 树脂) 构成. XAD-2 树脂则用于吸附烟气中的气态污染物, 石英纤维滤筒主要用于捕集烟气中的颗粒物. 每个烟气样品的采集超过了 2 h, 体积大约是 2 m³. 采集的烟道气样品用铝箔包好, 装在 PE 袋中. 以在采样结束后, 所有的样品立刻转移到冰箱中, 并一直在冰箱保存直到分析之前.

1.2 土壤样品采集

河北省唐山市某典型铁矿石烧结厂, 烧结床尺寸为 180 m². 烧结厂采用半干法烟气脱硫进行大气污染控制, 日烧结产量为 8571 t, 年运作时间为 8430 h.

围绕着该烧结厂 1000 m 范围左右采集了 8 个土壤样品和离烧结厂 50 km 以外的 1 个背景土壤样本. 采样点分布图如图 1. 每个样品点均采用梅花布点法进行采集, 在 5 m × 5 m 范围内采集 5 个等体积小样, 均匀混合成 1 个样品. 样品采集自表层土壤 (0—10 cm), 去除其中的植物和沙砾, 封存于聚乙烯袋内, 每个样品重约 2 kg. 而后将其放入聚乙烯密封袋中带回实验室并于 -4 °C 下保存. 采样点的具体位置由便携式 GPS 设备记录. 将采集回的样品置于冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h 左右, 然后研磨过筛

(60 目) 装入干净的棕色玻璃瓶中,于干燥器内保存.



图 1 土壤样品分布示意

Fig.1 The distribution of soil sampling sites

1.3 样品分析

PCBs 的样品分析依据 EPA-1668 方法,采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱联用法 (HRGC/HRMS) [20] 对样品进行分析. 对烟气和土壤样品的提取均采用索氏提取法. 样品提取前加入 $1 \text{ ng } ^{13}\text{C}_{12}$ 标记 PCBs 净化内标 ($^{13}\text{C}_{12}$ -CB-1、3、4、15、19、37、54、77、81、104、105、114、118、123、126、155、156、157、167、169、188、189、202、205、206、208、209). 混合标准溶液平衡至少 2 h 之后用 250 mL 农残级甲苯溶剂提取约 24 h. 烟气样品将树脂桶等放入索氏提取器直接提取; 土壤样品经冷冻干燥后,研磨过筛,称取 10 g 左右土壤置于烧杯中,与 1/3—1/4 比例的硅藻土充分混合,转入滤筒中,加上 5 g 无水硫酸钠进行索氏提取.

提取液经旋转蒸发浓缩,依次过复合硅胶柱、碱性氧化铝柱净化分离. 样品氮吹浓缩至 20 mL 后转移至进样小瓶,并加入 1 ng 的 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的 PCBs 进样内标 ($^{13}\text{C}_{12}$ -CB-9、52、101、138、194).

PCBs 样品的测定采用高分辨气相色谱/高分辨质谱联用方法. 定量分析测定 12 种二噁英 PCBs (CB-77、81、105、114、118、123、126、156、157、167、169、189) 和 7 种指示性 PCBs (CB-28、52、101、118、153、138、180) 含量. 空白样品中主要检出的多氯联苯同族体为 CB-101,但是其浓度低于实际样品含量的 5%,因此可以忽略不计. 土壤样品中多氯联苯的回收率为 40%—140% 符合 EPA-1668 的要求.

2 结果与讨论

2.1 烟气样品中 PCBs 浓度

12 种 dl-PCBs 同类物和 7 种指示性 PCBs 同类物的浓度分析结果如图 2 所示.

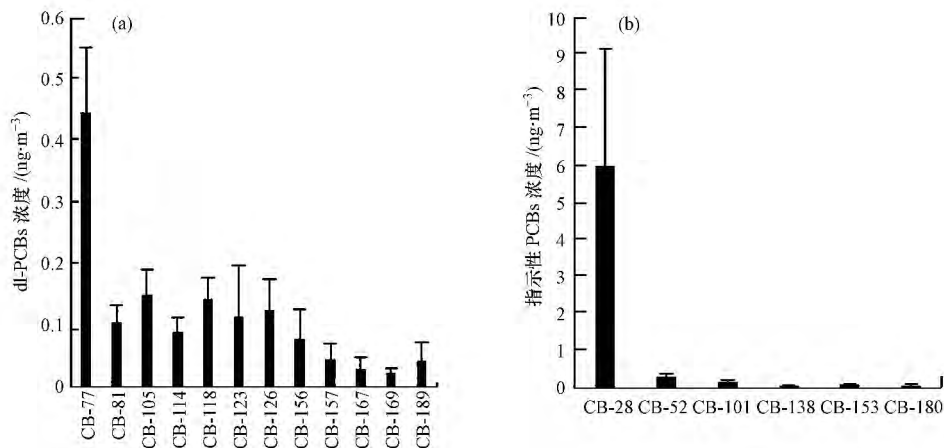


图 2 烟气样品中 dl-PCBs 和指示性 PCBs 分布

Fig.2 The concentrations of dl-PCBs and indicator PCBs in the stack gas samples

图 2(a) 是烧结厂烟气 dl-PCBs 含量图. dl-PCBs 总浓度为 1.04—1.77 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 1.41 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 毒性当量值为 8.99—19.32 $\text{pg}\cdot\text{WHO-TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 13.42 $\text{pg}\cdot\text{WHO-TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$. 而 Choi^[21] 等研究韩国南部某钢铁厂烟气浓度为 6.1—61.8 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 26.2 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 比本研究值略高. CB-77 是主要的贡献单体, CB-77 的浓度范围在 0.35—0.56 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 贡献率为 24.86%—39.31%, 平均值为 32.49%.

图 2(b) 中 7 种指示性 PCBs 总浓度为 3.27—9.90 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 6.74 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Růžičková^[22] 等对中南欧工业区烟气指示性 PCBs 为 0.08—1.35 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 比本研究值低. CB-28 是其最主要的贡献同类物, 贡献率为 84.55%—91.35%, 平均值为 88.18%.

2.2 土壤样品中 PCBs 污染水平

2.2.1 土壤中 dl-PCBs 的浓度和毒性当量值

烧结厂周边土壤 dl-PCBs 的总浓度为 8.81—403.59 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 125.67 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$; WHO-TEQs 为 0.05—0.65 $\text{pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 0.35 $\text{pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$. 背景土壤中 dl-PCBs 的总浓度为 4.72 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$, TEQ 值为 0.035 $\text{pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$. 烧结厂周边土壤 dl-PCBs 总浓度是背景土壤的 2—85 倍; 烧结厂周边土壤 TEQ 值是背景土壤 TEQ 值的 1—19 倍. 可以看出该烧结厂周边环境土壤很大程度上受到了它所排放 PCBs 等有毒污染物的影响.

dl-PCBs 同类物浓度分布特征如图 3. 从图 3(a) 可以明显地看出大部分土壤样品 dl-PCBs 的同类物分布特征相似, CB-118 均是最主要的贡献者, CB-118 的浓度为 2.59—51.76 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$, 贡献率为 26.71%—45.18%, 平均值为 31.74%; 其次是 CB-77 和 CB-105, 贡献率分别为 17.99% 和 17.55%. t1 土样 dl-PCBs 的总浓度最高且单体组成比例土样不同, 其中 CB-114 浓度为 222.4 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$, 贡献率最大, 其贡献率为 55.12%; 其次是 CB-118, 贡献率为 31.40%.

从图 3(b) 可以看出 t1 的 TEQ 值仅处于中间水平; 虽然 t1 土样 dl-PCBs 的总浓度最高, 而 CB-126 是 TEQ 的主要贡献单体, 贡献率高达 90%, 但其 CB-126 仅占 t1 的 0.31%.

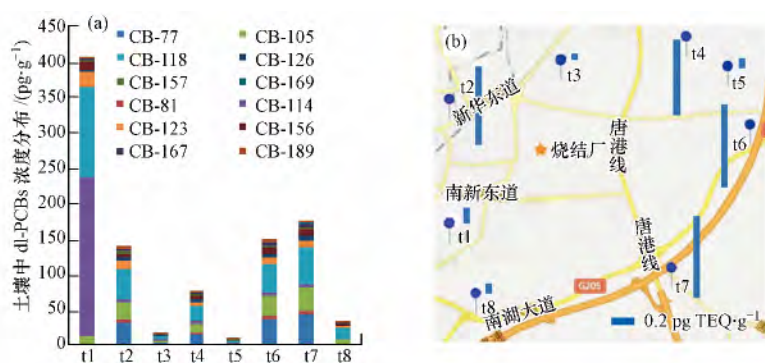


图 3 (a) 土壤中 dl-PCBs 的浓度分布 (b) 土壤样品的 TEQ 值

Fig.3 (a) The concentrations of dl-PCBs in the soil samples (b) TEQ values of the soil samples

2.2.2 土壤中指示性 PCBs 的浓度分布

烧结厂周边土壤样品中指示性 PCBs 的总浓度为 8.53—182.14 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 83.58 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 3 个烟气样品指示性 PCBs 的总浓度为 3.27—9.90 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 6.74 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 土壤和烟气样品中指示性 PCBs 同类物浓度分布特征如图 4. 可以看出, 在所有土壤样品中, CB-101 都是指示性 PCBs 最主要的浓度贡献单体. 在烧结厂周边土壤样品中, CB-101 贡献率为 46.76%—58.05%, 平均值为 52.82%; 其次是 CB-138 和 CB-153, 平均贡献率分别为 20.31% 和 11.80%. 在烟气样品中, CB-138 和 CB-153 总贡献率为 1.47%, 远低于土壤样品的 32.11%; 而烟气样品中 CB-28 的平均贡献率 88.18% 又远高于土壤样品的 0.36%.

2.3 土壤和烟气中 PCBs 同类物百分比分布

土壤和烟气样品中 PCBs 同类物分布特征见图 5.

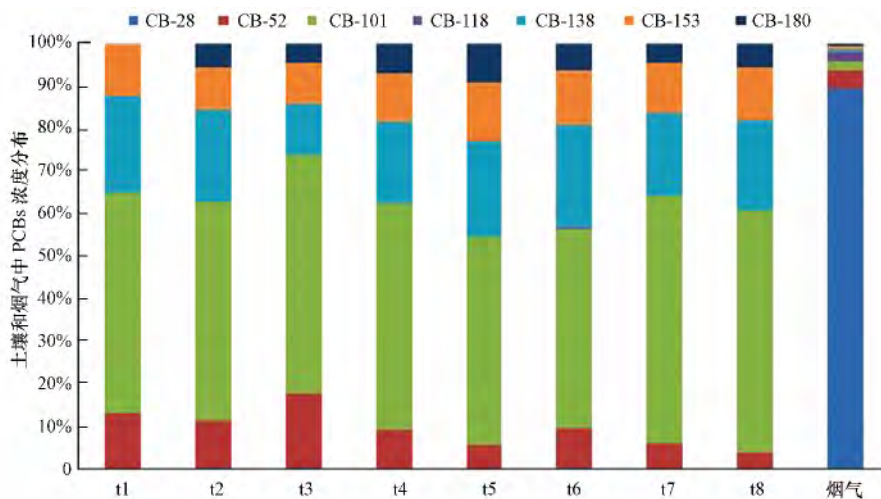


图 4 土壤和烟气样品中指示性 PCBs 的浓度分布

Fig.4 The concentrations of indicator PCBs in the stack gas and soil samples

从图 5 中可以看出,大部分土壤样品的同系物分布特征相似,其中低氯代同类物(TrCBs、TeCBs、PeCBs、HxCBs)的浓度要远高于高氯代同类物(HpCBs、OcCBs、NoCBs、DeCBs)。4 种低氯代同类物的平均贡献率为 90.16%—95.45%,平均值为 93.61%。其中最高的同类物是 PeCBs,贡献率为 45.86%—57.28%,平均值为 51.86%。将土壤样品和烟气样品的同类物分布进行比较发现二者略有不同。尽管都是以低氯代同类物为主,但是烟气样品中最高同类物是 TrCBs,占到了烟气样品 61.34%,且随着氯代数的增加,浓度呈现明显下降的趋势;而土壤样品 PeCBs 浓度最高,PeCBs 前后都呈现逐级下降的趋势。这可能是因为低氯代 PCBs 具有更低的沸点和较高的挥发性,烟气中排放的低氯代 PCBs 更易输送到较远距离,且与高氯代相比也更容易被化学和生物降解的原因^[23-24]。

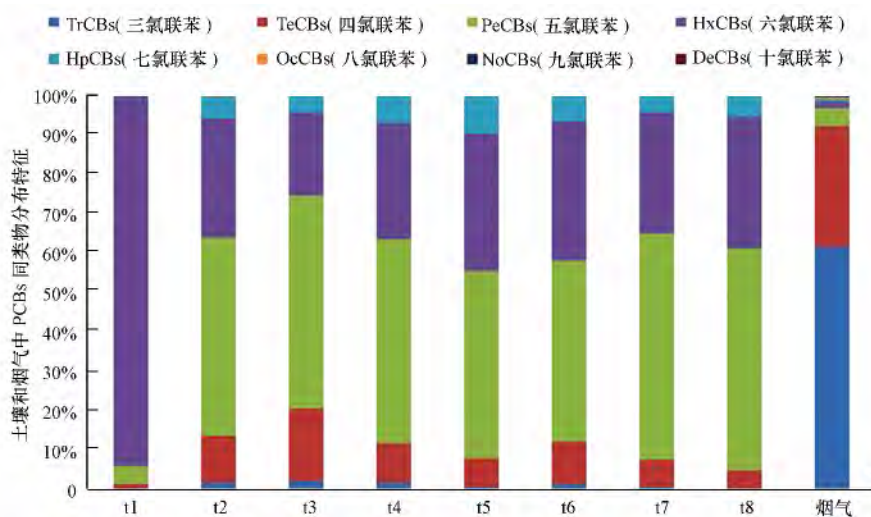


图 5 土壤和烟气样品中 PCBs 同类物分布特征图

Fig.5 PCBs homologue patterns in the soil and stack gas samples

而 t1 与其它土壤样品的分布明显不同,这可能与该采样点附近有其它源的干扰造成。此外从采样图中可以明显看出,该采样区域企业密布,除本研究的烧结厂是一个 PCBs 的排放源外,其它企业的排放也会影响土壤环境中 PCBs 的浓度和分布。

2.4 国内外土壤 PCBs 的污染水平

烧结厂周边土壤样品中 dl-PCBs 和指示性 PCBs 的总浓度为 8.54—182.42 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 83.67 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。表 1 列举了国内外土壤毒性当量值和 PCBs 浓度的研究结果^[25-29]。

表 1 土壤中毒性当量值和 PCBs 浓度与其它研究比较

Table 1 Comparison of TEQ values and PCBs concentrations of this study with other studies worldwide

国家和地区	范围/平均值			参考文献
	TEQ/(pg·TEQ·g ⁻¹)	C _{∑PCBs} /(ng·g ⁻¹)	C _{指示性PCBs} /(ng·g ⁻¹)	
本研究	0.05—0.65	8.54—182.42	8.53—182.14	—
中南欧工业区周边土壤	—	—	0.7—68.4	Růžicková Petra ^[22]
土耳其钢铁厂周边土壤	—	—	7.1	Odabasi Mustafa ^[25]
东北钢铁厂周边土壤	0.0060—0.33	0.27—3.54	0.049—0.955	李英明 ^[26]
垃圾焚烧厂周边土壤	0.02—0.18	0.028—0.26	—	Liu Wenbin ^[27]
固体废弃物填埋场周边土壤	—	—	2.5—12	Melnyk A ^[28]
马塔罗垃圾焚烧厂周边土壤	—	—	1.73—2.59	Rovira Joaquim ^[29]

注: C_{∑PCBs} 为 dl-PCBs 和指示性 PCBs 的总浓度。

由此可见,唐山市此烧结厂周边土壤无论是 TEQ 值,指示性 PCBs 总浓度,还是 PCBs 总浓度与其它地区相比都处于较高水平。PCBs 具有低水溶性、高脂溶性的特征,因而能够在脂肪组织中发生生物蓄积,从而使 PCBs 从土壤中富集到生物体内,并通过食物链的生物放大作用达到中毒的浓度水平。PCBs 还能够从土壤中以蒸汽形式进入大气或吸附在大气颗粒物上,在大气环境中远距离迁移;同时这一挥发又使得它们不会永久停留在大气中,进而能重新沉降到地球上。因此唐山市此烧结厂周边土壤与其它研究相比具有较高的环境风险。

3 结论

烧结厂周边土壤 dl-PCBs 总浓度是背景土壤的 2—85 倍,TEQ 值是背景土壤的 1—19 倍,可以看出该烧结厂周边环境土壤很大程度上受到了它所排放 PCBs 等有毒污染物的影响。

烧结厂周边土壤样品中 dl-PCBs 和指示性 PCBs 的总浓度为 8.54—182.42 ng·g⁻¹,大部分土壤样品 dl-PCBs 的同类物分布特征相似,CB-118 均是最主要的贡献者,在所有土壤样品中,CB-101 都是指示性 PCBs 最主要的浓度贡献单体。

将土壤样品和烟气样品的同类物分布进行比较发现二者略有不同。尽管都是以低氯代同类物为主,但是烟气样品中最高的同类物是 TrCBs,且随着氯代数的增加,浓度呈现明显下降的趋势;而土壤样品 PeCBs 浓度最高,PeCBs 前后都呈现逐级下降的趋势。

唐山市此烧结厂周边土壤无论是 TEQ 值,指示性 PCBs 总浓度,PCBs 总浓度与其它研究相比都处于较高水平。

参 考 文 献

- [1] 苏丽,敏袁星.持久性有机污染物 (POPs) 及其生态毒性的研究现状与展望[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(9): 62-64
- [2] 王亚韩,蔡亚岐,江桂斌.斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2010, 76(1): 3-14
- [3] Guo L, Zhang B, Xiao K, et al. Levels and distributions of polychlorinated biphenyls in sewage sludge of urban wastewater treatment plants [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(4): 468-473
- [4] Nie Z Q, Liu G R, Liu W B, et al. Characterization and quantification of unintentional POP emissions from primary and secondary copper metallurgical processes in China [J]. Atmospheric Environment, 2012, 57: 109-115
- [5] Nie Z Q, Zheng M H, Liu G R, et al. A preliminary investigation of unintentional POP emissions from thermal wire reclamation at industrial scrap metal recycling parks in China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 215-216: 259-265
- [6] Lv P, Zheng M H, Liu W B, et al. Estimation of emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls from Chinese hot dip galvanizing industries [J]. Environmental Engineering Science, 2011, 28(9): 671-676
- [7] 孟庆昱,储少岗,徐晓白.多氯联苯的环境吸附行为研究进展[J]. 科学通报, 2000, 45(15): 1572-1583
- [8] 王莎莎,高丽荣,田益玲,等.渤海湾海域 10 种鱼类中二噁英类及指示性多氯联苯的污染特征研究及风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2281-2286
- [9] Lee K T, Tanabe S, Koh C H. Contamination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, 42(4): 273-279

- [10] 洪维哲, 李英明, 张林楠, 等. 北京市大气中多氯联苯的污染水平和分布特征[J]. 环境化学, 2015, 34(3): 410-416
- [11] Aries E, Anderson D R, Fisher R, et al. PCDD/F and "dioxin-like" PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK [J]. Chemosphere 2006, 65(9): 1470-1480
- [12] Li S M, Zheng M H, Liu W B, et al. Estimation and characterization of unintentionally produced persistent organic pollutant emission from converter steelmaking processes [J]. Environmental Science and Pollution Research 2014, 21(12): 7361-7368
- [13] Nie Z Q, Zheng M H, Liu W B, et al. Estimation and characterization of PCDD/Fs, dl-PCBs, PCNs, HxCBz and PeCBz emissions from magnesium metallurgy facilities in China [J]. Chemosphere 2011, 85(11): 1707-1712
- [14] Lv P, Zheng M H, Liu G R, et al. Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from Chinese iron foundries [J]. Chemosphere 2011, 82(5): 759-763
- [15] Hu J C, Zheng M H, Nie Z Q, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran and polychlorinated biphenyl emissions from different smelting stages in secondary copper metallurgy [J]. Chemosphere 2013, 90(1): 89-94
- [16] Ba T, Zheng M H, Zhang B, et al. Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCB emission from secondary zinc and lead metallurgies in China [J]. Journal of Environmental Monitoring 2009, 11(4): 867-872
- [17] Liu W B, Tao F, Zhang W J, et al. Contamination and emission factors of PCDD/Fs, unintentional PCBs, HxCBz, PeCBz and polychlorophenols in chloranil in China [J]. Chemosphere 2012, 86(3): 248-251
- [18] Martinez A, Erdman N R, Rodenburg Z L, et al. Spatial distribution of chlordanes and PCB congeners in soil in Cedar Rapids, Iowa, USA [J]. Environmental Pollution 2012, 161: 222-228
- [19] 刘耕耘, 陈左生, 史焯弘, 等. 北京土壤中的 PCBs 含量与组成 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(12): 2013-2017
- [20] 朱国华, 巩宏平, 邵科, 等. 高分辨气相色谱-质谱法同时测定土壤及沉积物中二噁英、溴代二英、多氯联苯和多溴联苯醚 [J]. 环境化学, 2014, 33(1): 74-80
- [21] Choi S D, Baek S Y, Chang Y S. Atmospheric levels and distribution of dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the vicinity of an iron and steel making plant [J]. Atmospheric Environment 2008, 42(10): 2479-2488
- [22] Růžičková P, Klánová J, Čupr P, et al. An assessment of air-soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across central and southern Europe [J]. Environmental Science & Technology 2008, 42(1): 179-185
- [23] Borja J, Taleon D M, Aurensia J, et al. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(6): 1999-2013
- [24] Zhao X R, Zheng M H, Zhang B, et al. Evidence for the transfer of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans from soil into biota [J]. Science of the Total Environment 2006, 368(2-3): 744-752
- [25] Odabasi M, Bayram A, Elbir A, et al. Investigation of soil concentrations of persistent organic pollutants, trace elements, and anions due to iron-steel plant emissions in an industrial region in Turkey [J]. Water Air and Soil Pollution 2010, 213(1-4): 375-388
- [26] 李英明, 王璞, 丁磊, 等. 钢铁厂及其周围土壤中二噁英和多氯联苯污染物的分布规律研究 [J]. 中国环境监测, 2010, 26(2): 1-5
- [27] Liu W B, Li H F, Tian Z Y, et al. Spatial distribution of polychlorinated biphenyls in soil around a municipal solid waste incinerator [J]. Journal of Environmental Sciences 2013, 25(8): 1-7
- [28] Melnyk A, Dettlaff A, Kuklińska K, et al. Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill [J]. Science of the Total Environment 2015, 530: 18-27
- [29] Rovira J, Vilavert L, Nadal M, et al. Temporal trends in the levels of metals, PCDD/Fs and PCBs in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. preliminary assessment of human health risks [J]. Waste Management 2015, 43: 168-175