

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017032406

王会霞, 袁浩东, 李秋旭, 等. 我国西部地区树皮中类二噁英多氯联苯的水平及来源[J]. 环境化学, 2017, 36(11): 2434-2440.

WANG Huixia, YUAN Haodong, LI Qiuxu, et al. Levels and sources of dioxin-like polychlorinated biphenyls in the tree bark from the western areas of China[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(11): 2434-2440.

我国西部地区树皮中类二噁英多氯联苯的水平及来源^{*}

王会霞¹ 袁浩东² 李秋旭² 王 英² 金 军^{2,3**}

(1. 北京建工金源环保发展股份有限公司, 北京, 100176; 2. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京, 100081;
3. 北京市食品环境与健康工程技术研究中心, 北京, 100081)

摘 要 本研究通过分析采集自我国西部地区树皮样品中类二噁英多氯联苯(DL-PCBs)的含量及分布,研究了该区域环境中 DL-PCBs 的污染水平及来源,同时通过数学模型评估了该区域大气中 DL-PCBs 的水平.结果表明,我国西部地区树皮中 DL-PCBs 的浓度范围为 nd—1.81 ng·g⁻¹. PCB-118 是含量最高的 DL-PCBs 同族体,约占总浓度的 70%.主成分分析结果显示西部地区树皮中 DL-PCBs 主要来自于大气的远距离传输.同时,本研究利用 POPs 的树皮-大气分配模型对我国西部地区大气中的 DL-PCBs 进行了估算,大气中的 DL-PCBs 的水平范围为 0—0.79 pg·m⁻³.与国内外的研究相比较,我国西部地区大气中 DL-PCBs 的浓度处于较低水平.

关键词 树皮, 大气, POPs, DL-PCBs, 西部地区.

Levels and sources of dioxin-like polychlorinated biphenyls in the tree bark from the western areas of China

WANG Huixia¹ YUAN Haodong² LI Qiuxu² WANG Ying² JIN Jun^{2,3**}

(1. Beijing Construction Engineering Golden Sources Environmental Protection & Development Co., Ltd, Beijing, 100176, China;
2. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing, 100081, China;
3. Engineering Research Center of Food Environment and Public Health, Beijing, 100081, China)

Abstract: The pollution level and sources of dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) in local environment were investigated by analyzing the contents and distributions of DL-PCBs in the tree bark collected in western areas of china, and the levels of DL-PCBs in the local atmosphere were evaluated by mathematical model. The results indicated that the concentrations of DL-PCBs in bark were from no detected to 1.81 ng·g⁻¹. The predominant PCB congener was PCB-118, contributing to 70% of the total DL-PCB concentrations. The results of principal component analysis showed that DL-PCBs were mainly supplied by long-range atmospheric transport. DL-PCBs concentrations in atmosphere were also calculated by using bark-atmosphere distribution model of POPs. The results indicated that the concentrations of DL-PCBs in the atmosphere were from 0 to 0.79 pg·m⁻³. Compared with the domestic and foreign research results, the levels of DL-PCBs in the

2017 年 3 月 24 日收稿 (Received: March 24, 2017).

^{*} 中央高校基本科研专项 (0910KYQN50, 2015MDTD23C, YDZXXK201620) 和高等学校学科创新引智计划项目 (111 Program, B08044) 资助.

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (0910KYQN50, 2015MDTD23C, YDZXXK201620) and the Institution of Higher Education Innovation Talent Recruitment Program (111 Program, B08044).

^{**} 通讯联系人, Tel: 18910087635, E-mail: junjin3799@126.com

Corresponding author, Tel: 18910087635, E-mail: junjin3799@126.com

atmosphere of western China are at a low level.

Keywords: tree bark, atmosphere, persistent organic pollutants, dioxin-like polychlorinated biphenyls, western China.

多氯联苯(polychlorinated biphenyls,PCBs)是指联苯分子上的氢原子被氯原子取代后生成的人工有机化合物的总称.由于其稳定的化学性质、优良的热传导性和绝缘性,PCBs 曾在电容器和变压器的热交换剂和绝缘油以及润滑剂、增塑剂和涂料添加剂等方面有着广泛的应用.类二噁英多氯联苯(dioxin-like polychlorinated biphenyls,DL-PCBs)是 PCBs 中毒性较大的一类物质,主要包括三氯联苯、四氯联苯、五氯联苯等.我国于 1965 年开始生产 PCBs,上世纪 80 年代逐渐停止生产,期间我国共生产了 PCBs 约 7000—10000 t^[1].随着含 PCBs 的产品的使用和废弃,PCBs 被逐渐释放到环境中.同时,由于 PCBs 具有环境持久性、远距离迁移性和生物蓄积性等性质,其将长久的存在于环境中并最终通过各种途径进入人体.因此,虽然我国很早以前便停止生产和使用 PCBs,但其在我国环境和居民身体中仍然广泛存在^[2-5].

目前,关于我国环境中 DL-PCBs 的水平和迁移转化规律已有较多的报道,但其主要集中在中部和东部等较为发达的地区,而对西部高海拔地区的研究较少^[6-8].因此,本研究利用树皮被动式采样器监测我国西部地区 7 个省市环境中 DL-PCBs 的水平和来源,并利用树皮与大气的交换模型估算我国西部地区大气中 12 种 DL-PCBs 的水平.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品的采集

于 2013 年 8 月在中国西部地区采集 15 个柳树(*Salix matsudana Koidz*)树皮混合样品,详细信息见表 1.其中包括 10 个乡村采样点和 5 个城市采样点.树皮样品采集时,用洁净不锈钢小刀割取 50 m 内的 3 棵柳树树皮样品,树皮采集位置距地面 1.5 m 高.所有柳树的直径均约等于 35 cm,以确保树皮已充分吸取环境中的污染物.将从 3 棵柳树上采集的样品混合,锡纸包裹后用干净密实袋密封,送至实验室置于-20 ℃超低温冰箱中保存.

表 1 树皮采样点详细信息
Table 1 Details of bark sampling sites

编号 No.	采样点 Sampling sites	地区 Province	纬度 Latitude(°N)	经度 Longitude(°E)	年平均温度 Annual mean temperature/℃	降水量 Precipitation/ mm	年平均 TSP annual average TSP/ (μg·m ⁻³)	类型 Types
1	门源	青海	37.38	101.62	1	520	133	乡村
2	民和	青海	36.32	102.83	8	350	137	城市
3	西宁	青海	36.62	101.78	5	446	163	城市
4	临潭	甘肃	34.69	103.35	3	518	60	乡村
5	平凉	甘肃	35.54	106.67	9	525	79	乡村
6	银川	宁夏	38.49	106.23	10	200	118	乡村
7	成都	四川	30.57	104.07	16	1003	153	城市
8	乐山	四川	29.55	103.77	18	753	176	城市
9	眉山	四川	30.08	103.85	17	1000	165	城市
10	资阳	四川	30.13	104.63	17	835	119	乡村
11	都均	贵州	26.26	107.52	15	1094	74	乡村
12	丹寨	贵州	26.2	107.79	16	917	74	乡村
13	普安	贵州	25.78	104.95	14	1395	67	乡村
14	兰坪	云南	26.45	99.42	12	1015	45	乡村
15	来宾	广西	23.75	109.22	22	1735	62	乡村

1.2 实验仪器及试剂

6890N-5975 气相色谱-质谱联用仪 (Agilent, USA); R-3 型旋转蒸发仪 (Buchi, Swiss); Aanti.J-25 高速离心机 (Beckman, USA); BF2000 氮气吹干仪 (北京八方世纪科技有限公司); AUX120 电子天平 (Shimadzu, Japan).

正己烷、二氯甲烷、丙酮 (农残级, J.T.Baker, USA); 硅胶 (75—150 μm , Mreck, Germany) 使用前用二氯甲烷洗涤后, 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤 12 h, 冷却后加入 5% (质量分数) 去离子水去活化; 无水硫酸钠 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 使用前于 450 $^{\circ}\text{C}$ 下烧 4 h; 高纯氮气、氦气、甲烷气 (北京诚为信公司); 超纯水 (自制, 美国 Millipore 公司超纯水处理系统). 标准物质: PCBs 标准样品 (PCB-81、77、123、118、114、105、126、167、156、157、169、189) 购自 Labor Dr. Ehrenstorfer; 内标混合液 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCBs (PCB-81、77、123、118、114、105、126、167、156、157、169、189) 购自 Cambridge Isotope Laboratories.

1.3 样品前处理

用洁净的剪刀将 10.0 g 干燥过的树皮剪碎成大约 1 cm^2 左右碎片, 装入滤纸套中, 并加入 20.0 g 无水硫酸钠, 包好放入索氏提取器中, 加入内标物 (0.64 ng ^{13}C -PCBs) 后, 用 200 mL 正己烷/丙酮混合溶液 (1/1, V/V) 连续加热提取 20 h. 提取液浓缩至 4 mL 后离心去除树皮碎屑, 氮吹至近干, 之后使用电子天平用重量法称取脂重. 加入 4 mL 正己烷复溶, 混匀后用复合硅胶柱 (自下而上: 1 g 中性硅胶, 4 g 碱性硅胶, 1 g 中性硅胶, 8 g 酸性硅胶, 2 g 中性硅胶, 4 g 无水硫酸钠) 分离净化, 18.0 mL 正己烷预淋洗, 100.0 mL 正己烷/二氯甲烷 (97/3, V/V) 洗脱. 收集洗脱液, 氮吹定容至 100 μL , GC/MS 待测.

1.4 仪器分析

色谱柱采用 DB-5MS 柱 (30 $\text{m} \times 0.25$ mm i.d., 膜厚 0.1 μm ; J&W Scientific). 初始温度为 100 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 然后以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 250 $^{\circ}\text{C}$. 进样口, 离子源、四极杆的温度分别为 300 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 $^{\circ}\text{C}$. 载气流速为 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 采用不分流模式进样 1 μL . 用负化学电离源 (NCI), 选择离子模式 (SIM) 进行定量分析. PCB-81、77 的监测离子为 (m/z) 290 与 292, PCB-123、118、114、105 和 126 选择离子为 m/z 326 与 328, PCB-167、156、157、169 的选择离子为 (m/z) 360 与 362, 而 PCB-189 的监测离子为 m/z 394 和 396. ^{13}C -PCBs 内标物的选择离子 (m/z) 分别在其对应 $^{12}\text{C}_{12}$ -PCB 选择离子上加上 12.

1.5 质量控制

目标化合物的定量采用同位素内标法和五点稀释法, 各物质的校准曲线相关系数 r 值均大于 0.9990. 采用 3 倍信噪比定量, 仪器检出限为 0.05—2 pg, 方法检出限为 0.1—10 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以脂重计, lw). 实验过程中同时进行空白对照实验, 目标化合物均未在空白样本中检出, 样品中各内标物的回收率均大于 65% $\pm$ 7%.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 我国西部地区树皮中 DL-PCBs 的含量

如图 1 所示, 我国西部地区树皮 DL-PCBs 的含量 (以脂重计, 下同) 为 nd—1.81 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 其中最高点出现在四川眉山采样点, 而最低点出现在甘肃平凉和临潭. 平凉和临潭两个采样点树皮中 DL-PCBs 的水平均低于检出限. 这两个采样点类型均为乡村, PCBs 的使用可能较少, 从而导致当地环境中 DL-PCBs 的污染程度较低. 同时, 发现在本研究区域乡村采样点树皮样品中 DL-PCBs 的含量 (0.59 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 低于城市采样点树皮样品中的含量 (0.94 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 这与 He 等^[9]对我国黄河上游地区树皮中 DL-PCBs 的研究一致. 我国西部地区树皮中 DL-PCBs 的平均含量为 0.71 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 与我国黄河流域地区树皮中的 DL-PCBs 水平相当 (0.72 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[10], 但是低于欧洲的研究 (12.8 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[11], 更低于我国南方电子废弃物回收地附近树皮的研究 (48.2 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[12]. 总体上看, 我国西部地区树皮中 DL-PCBs 处于相对较低的水平. 值得注意的是这里所引用的文献中用于研究的树种并不完全一致, 但通过脂含量的标准化后, 树种差异对检测结果的影响在一定程度上可以忽略.

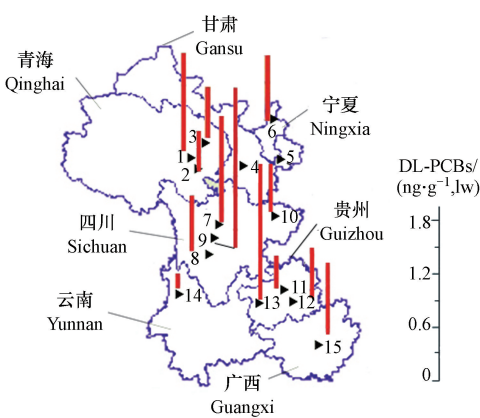


图 1 我国西部地区及其他地区树皮中 DL-PCBs 水平及分布

Fig.1 Concentrations and distributions of the polychlorinated biphenyls found in the tree bark samples from western areas of China

2.2 我国西部地区树皮中 DL-PCBs 的同族体分布与源解析

本研究树皮中一共检测出了 PCB-77、105、118、156、157、167 和 189 等 7 种 PCB 同族体.其中 PCB-118(73%) 是检出率与含量最高的同族体,其次是 PCB-105(11%) 和 PCB-77(5%).这与我国黄河上游地区树皮中 PCBs 的同族体分布一致,均以低氯代的三氯联苯和五氯联苯为主^[9].从 1965 年 PCBs 在我国开始生产至上世纪 80 年代被禁止,我国累积生产 PCBs 约 7000—10000 t,其主要用于电力变压器和电容器的生产^[1,13-14],而 PCB-77、PCB-105 和 PCB-118 正是这些变压器油中的 PCBs 主要的同族体^[15].同时,PCB-118 还是常用的商业 PCBs 混合物产品 Aroclor 1254 和 1260 的主要同族体^[16].因此,本研究树皮中 PCBs 同族体以 PCB-77、105 和 118 为主是不难理解的.为了进一步了解各采样点 PCBs 的来源,使用主成分分析法对各采样点树皮中 PCBs 的各同族体进行了分析,结果如图 2 所示.

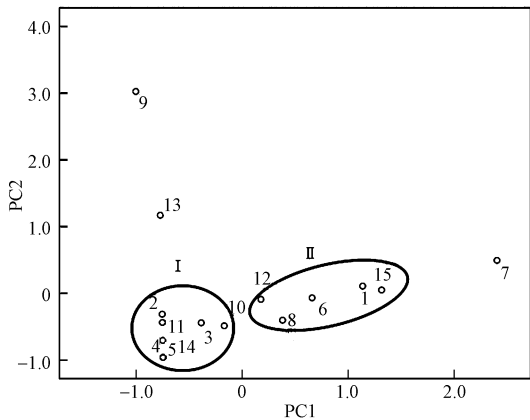


图 2 DL-PCBs 同族体主成分分析得分图

Fig.2 Principal component analysis scores plots for the polychlorinated biphenyls

从图 2 中可以发现,采样点 2、3、4、5、10、11 和 14 集中在区域 I 中,其同族体主要为 PCB-118.Wang 等^[17]研究发现,低氯代 PCBs 在长距离传输过程中可能发生降解,而高氯代 PCBs 由于挥发性较弱,会随颗粒物沉降从大气中被去除,但是中间氯代的 PCBs 具有更强的长距离迁移能力,因此这些采样点地区的 DL-PCBs 的来源很可能是大气的长距离传输.此外,区域 II 中集合了采样点 1、6、8、12 和 15,这些采样点树皮中检出 4—7 种 DL-PCBs 同族体(包括低氯代和高氯代),因此这些采样点中 DL-PCBs 的来源可能来自于大气的传输和本地的排放.采样点 7、9 和 13 是离散点,表明这几个地区有着特殊的 PCBs 的来源.其中采样点 7 为成都,其是我国西部重要的中心城市,同时也是我国重点建设的 3 个电子工业基地之一.因此,当地工业活动可能是该地区树皮中 DL-PCBs 的来源.该采样点树皮中较高的 DL-PCBs 含量(1.2 ng·g⁻¹)和特殊的同组体组成(既包括高氯代也包括低氯代)也证明了这一点.采样点 9 为四川省

眉山市,该地区目前正在大力建设工业园区,可能在建设过程中造成了 DL-PCBs 的排放.采样点 13 为普安县.普安县具有较为发达的水电工程.有研究表明水电站中的电力设备是环境中 PCBs 的潜在排放源^[2].同时,发现作为水电变压器油中主要 PCB 同族体的 PCB-118 在该地区树皮样品中具有较高的含量(1.54 ng·g⁻¹),因此水电设备可能是该地区 PCBs 的源.

2.3 大气中 DL-PCBs 的评价

在得到各采样点树皮中 DL-PCBs 的含量后,结合各物质辛醇/空气分配系数、温度等因素,通过公式(1)换算得到树皮/大气分配系数(K_{BA}),根据 K_{BA} 可以得到大气中各目标物的浓度.

$$K_{BA}=\frac{C_B}{C_A}$$

(1)

式中, K_{BA} 为树皮/大气分配系数; C_B 为树皮中目标物的含量; C_A 为大气中目标物的含量.

通过诸多学者的研究, K_{BA} 也可以表示为式(2)所示形式^[18-20].

$$K_{BA}=\frac{2\times10^{-6}\cdot L^{1.67}\cdot K_{OA}^{0.542}\cdot e^{\frac{10^3}{R}(-0.964\cdot\Delta H_{vap}+3.130)}\cdot\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{302.05}\right)+210B\cdot S^{0.706}\cdot\left(\frac{P}{154}\right)^{-0.766}\cdot C_{TSP}\cdot K_{OA}}{1+B\cdot C_{TSP}\cdot K_{OA}}$$

(2)

式中, L 为树皮的脂肪含量(g·m⁻³), K_{OA} 为辛醇-大气分配系数, R 为理想气体常数(8.314 Pa·m³·(mo·K)⁻¹), ΔH_{vap} 为过冷液体蒸发焓(Pa·m³·mol⁻¹), T 为温度(K), B 为与化合物理化性质相关的常数(m³·μg⁻¹), S 为树皮的比表面积(m²·m⁻³), P 为当地的年降雨量(mm), C_{TSP} 为总悬浮颗粒物含量(μg·m⁻³).

B 、lg K_{OA} 和 ΔH_{vap} 的值如表 2 所示.此外,Zhao 等^[19]测定了柳树树皮的脂重、密度和比表面积分别为 3.94×10⁴ g·m⁻³、4.99×10⁵ g·m⁻³、8.88×10⁶ m²·m⁻³.温度、年降雨量和总悬浮颗粒物含量数据来源于当地统计年鉴.

表 2 各 DL-PCBs 同族体的物理化学常数
Table 2 Physico-chemical constants for the congeners of DL-PCBs

化合物	$B/(\text{m}^3\cdot\mu\text{g}^{-1})$	$\text{lg}K_{OA}(25\text{ }^{\circ}\text{C})$	$-\Delta H_{vap}/(\text{kPa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
PCB-77	2.27×10^{-12}	9.70	97.8
PCB-81	5.57×10^{-13}	9.88	95.8
PCB-105	1.62×10^{-13}	10.17	106.7
PCB-114	1.09×10^{-12}	9.62	107.1
PCB-118	2.65×10^{-13}	9.86	107.6
PCB-123	3.46×10^{-13}	9.83	104.4
PCB-126	3.61×10^{-14}	10.56	107.4
PCB-156	1.06×10^{-13}	10.36	112.1
PCB-157	3.00×10^{-13}	10.57	117.0
PCB-167	9.57×10^{-14}	10.59	112.2
PCB-189	3.60×10^{-14}	11.15	122.1

注:常数 B 数据来自 He 等的研究^[10]; K_{OA} 来自 Chen 等的研究^[21]; ΔH_{vap} 来自 Puri 和 Xiao 等的研究^[22-23].
Note: The constant B comes from the study of He, et al.^[10], K_{OA} comes from the study of Chen, et al.^[21], ΔH_{vap} comes from the study of Chen, et al.^[22-23].

通过公式(2)估算,本研究中大气中 DL-PCBs 的水平范围为 0—0.79 pg·m⁻³,中值为水平为 0.01 pg·m⁻³(图 3).Holoubek 等^[24]测定了捷克共和国 Kosetice observatory 大气中 DL-PCBs 的平均浓度为 115 pg·m⁻³.Iacovidou 等^[25]于 2006 年测定了地中海一个背景采样点大气中 DL-PCBs 的浓度范围为 12—48 pg·m⁻³.Wu 等^[26]测定了我国 11 个背景采样点大气中 DL-PCBs 的浓度范围为 4—27 pg·m⁻³.与以上国内外研究相比,本研究区域大气中 DL-PCBs 的含量处于较低水平.

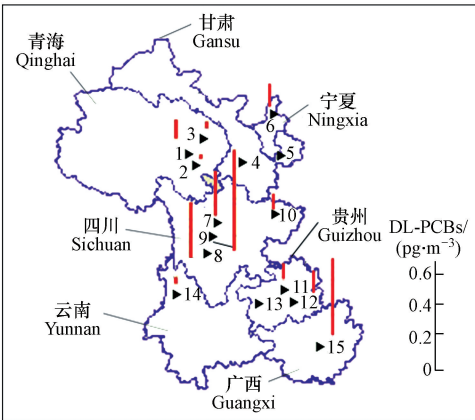


图 3 我国西部地区大气中 DL-PCBs 的估算水平

Fig.3 The estimated concentrations of DL-PCBs in air at the sampling sites in western areas of China

3 结论 (Conclusion)

总体上看,我国西部地区树皮中 DL-PCBs 的含量处于相对较低水平.大部分采样点树皮中 DL-PCBs 的同族体组成较为单一,主要以 PCB-118 为主,表明我国西部民族树皮中 DL-PCBs 的主要来自于大气的长距离输送,而部分的城市采样点 DL-PCBs 的同族体组成存在差异,可能有本地源的输入.通过树皮-大气模型估算,我国西部地区大气中 DL-PCBs 的浓度为 0—0.79 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$.相对国内外其它地区,我国西部地区大气中 DL-PCBs 的浓度处于较低水平.

参考文献 (References)

[1] 国家履行斯德哥尔摩公约工作协调组办公室. 中华人民共和国履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》国家实施计划 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.

Office of the National Coordination Group for Stockholm convention implementation. National implementation plan for the Stockholm convention on persistent organic pollutants implemented by the People's Republic of China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008 (in Chinese).

[2] 李光耀, 金军, 何畅, 等. 黄河表层沉积物中类二噁英多氯联苯水平分布 [J]. 环境科学, 2014, 35 (9) : 3358-3363.

LI G Y, JIN J, HE C, et al. Levels and distributions of the dioxin-Like polychlorinated biphenyls (PCBs) in the surface sediment of the Yellow River [J]. Environmental Science, 2014, 35 (9) : 3358-3363 (in Chinese).

[3] 马召辉, 金军, 元学奎, 等. 太湖沉积物中多溴联苯醚和类二噁英多氯联苯的水平垂直分布 [J]. 环境科学, 2013, 34 (3) : 1136-1141.

MA Z H, JIN J, QI X K, et al. Vertical distribution of PBDEs and DL-PCBs in sediments of Taihu Lake [J]. Environmental Science, 2013, 34 (3) : 1136-1141 (in Chinese).

[4] WANG P, SHANG H, LI H, et al. PBDEs, PCBs and PCDD/Fs in the sediments from seven major river basins in China: Occurrence, congener profile and spatial tendency [J]. Chemosphere, 2016, 144: 13-20.

[5] DIE Q, NIE Z, LIU F, et al. Seasonal variations in atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around industrial sites in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2015, 119: 220-227.

[6] WANG Y, LAM J C, SO M K, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in waterbird eggs of Hong Kong, China [J]. Chemosphere, 2012, 86 (3) : 242-247.

[7] ZHENG J, YU L H, CHEN S J, et al. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in human hair and serum from E-waste recycling workers in southern China: Concentrations, chiral signatures, correlations, and source identification [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (3) : 1579-1586.

[8] ZHU Z C, CHEN S J, ZHENG J, et al. Occurrence of brominated flame retardants (BFRs), organochlorine pesticides (OCPs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils in a BFR-manufacturing region of North China [J]. Science of the Total Environment, 2014, 481: 47-54.

[9] HE C, JIN J, WANG Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers, dechlorane plus, and polychlorinated biphenyls in tree bark near the upper

- Yellow River, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(8): 1732-1738.
- [10] HE C, JIN J, LI G, et al. Exchange of organohalogen compounds between air and tree bark in the Yellow River region [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 478-484.
- [11] GUEGUEN F, STILLE P, MILLET M. Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(2): 195-202.
- [12] WEN S, YANG F, LI J G, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofurans (PCDD/Fs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) monitored by tree bark in an E-waste recycling area [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(7): 981-987.
- [13] BREIVIK K, SWEETMAN A, PACYNA J M, et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach; 1. Global production and consumption [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 290(1-3): 181-198.
- [14] 郑明辉, 刘鹏岩, 包志成, 等. 二噁英的生成及降解研究进展 [J]. *科学通报*, 1999, 5(5): 455-464.
- ZHENG M H, LIU P Y, BAO Z C, et al. Research progress on the formation and degradation of Dioxins [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 5: (5): 455-464 (in Chinese).
- [15] 吴水平, 印红玲, 刘碧莲, 等. 废弃电容器封存点及旧工业场地多氯联苯的污染特征 [J]. *环境科学*, 2011, 32(11): 3277-3283.
- WU S P, YIN H L, LIU B L, et al. Characteristics of PCBs in a capacitor storage sites an industrial brownfield [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(11): 3277-3283 (in Chinese).
- [16] 聂明华, 杨毅, 刘敏, 等. 太湖流域水源地悬浮颗粒物中的 PAH、OCP 和 PCB [J]. *中国环境科学*, 2011, 31(8): 1347-1354.
- NIE M H, YANG Y, LIU M, et al. PAH, OCP and PCB in suspended particular matters (SPMs) in drinking water reservoir from the Taihu Lake basin. [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(8): 1347-1354 (in Chinese).
- [17] WANG X P, GONG P, YAO T D, et al. Passive air sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers across the tibetan plateau [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 2988-2993.
- [18] DOUCE D S, CLENCH M R, COOKE M, et al. Evidence for the adsorption of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by tree bark [J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 786(2): 275-283.
- [19] ZHAO Y L, YANG L M, WANG Q Q. Modeling persistent organic pollutant (POP) partitioning between tree bark and air and its application to spatial monitoring of atmospheric pops in mainland China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(16): 6046-6051.
- [20] AND L S, WANIA F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2005, 50(3): 742-768.
- [21] CHEN J, XUE X, SCHRAMM K W, et al. Quantitative structure-property relationships for octanol-air partition coefficients of polychlorinated biphenyls [J]. *Chemosphere*, 2002, 48(5): 535-544.
- [22] XIAO H, WANIA F. Is vapor pressure or the octanol-air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter? [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(20): 2867-2878.
- [23] PURI S, CHICKOS J S, WELSH W J. Three-dimensional quantitative structure-property relationship (3D-QSPR) models for prediction of thermodynamic properties of polychlorinated biphenyls (PCBs): Enthalpy of vaporization [J]. *Journal of Chemical Information & Computer Sciences*, 2002, 42(2): 299-304.
- [24] HOLOUBEK I, KL NOV J, JARKOVSK J, et al. Trends in background levels of persistent organic pollutants at Kosetice observatory, Czech Republic. Part I. Ambient air and wet deposition 1996-2005 [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9: 557-563.
- [25] IACOVIDOU E, MANDALAKIS M, STEPHANOU E G. Occurrence and diurnal variation of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the background atmosphere of Eastern Mediterranean [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(9): 1161-1167.
- [26] WU J, TENG M, GAO L, et al. Background air levels of polychlorinated biphenyls in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(10): 1818-1823.