

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.10
第41卷 第10期

目次

青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析	方天歌, 姚小红, 孟赫, 陈春强 (4345)
基于在线观测的天津市 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 元洁, 唐邈, 杨宁, 郑乃源, 陈魁 (4355)
2017~2018年北京大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李欢, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4364)
北京南部城区 PM _{2.5} 中碳质组分特征	董贵明, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4374)
成都市冬季3次灰霾污染过程特征及成因分析	冯小琼, 陈军辉, 尹寒梅, 徐雪梅, 熊文朋, 梅林德, 钱骏, 刘政 (4382)
南京北郊黑碳气溶胶分布特征及来源	谢锋, 林煜棋, 宋文怀, 鲍孟盈, 章炎麟 (4392)
2019年10~12月京津冀及周边“2+26”城市重污染减排效果评估	朱媛媛, 高愈霄, 汪巍, 鲁宁, 许荣, 刘冰, 李健军 (4402)
保定市大气污染变化趋势及特征	苟银寅, 张凯, 李金娟, 吕文丽, 竹双, 黎洁, 何珊珊, 郑悦, 支敏康 (4413)
郑州市 VOCs 组分排放清单及其臭氧生成潜势	卢轩, 张瑞芹, 韩跃钢 (4426)
郑州市少数民族运动会期间 O ₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估	赵金帅, 于世杰, 王楠, 马双良, 王维思, 尹沙沙, 李一丹, 张栋, 张瑞芹 (4436)
我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征	柯云婷, 孙宇航, 成海荣, 刘锐源, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (4446)
典型脱硫工艺对燃煤锅炉烟气颗粒物的影响	张进生, 吴建会, 吕瑞鹤, 宋丹林, 黄凤霞, 张裕芬, 冯银厂 (4455)
不同居民燃煤炉具大气污染物排放差异性及减排分析	张熠晨, 薛陈利, 刘杰, 钟连红, 薛亦峰 (4462)
天津市 2017 年移动源高分时空分辨率排放清单	刘庚, 孙世达, 孙露娜, 金嘉欣, 房键旭, 宋鹏飞, 王婷, 吴琳, 毛洪钧 (4470)
四川省基于第二次污染源普查数据的人为源大气污染源排放清单及特征	徐晨曦, 陈军辉, 李媛, 何敏, 冯小琼, 韩丽, 刘政, 钱骏 (4482)
抗大气复合污染的城市森林植物初步筛选	李品, 卫妍妍, 冯兆忠 (4495)
宝鸡市绿植叶片重金属空间分布及污染特征	张军, 梁青芳, 高煜 (4504)
潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估	秀措, 王尘辰, 吕永龙, 陆轶峰, 王聪, 张梦, 曹祥会 (4514)
泉州山美水库及入库河流沉积物中多溴二苯醚的时空分异和降解分析	韩文亮, 刘豫, 冯凯文 (4525)
长江上游典型山地农业小流域浅层地下水硝态氮时空变异特征及影响因素	江南, 周明华, 李红, 李子阳, 章熙峰, 朱波 (4539)
沱江流域典型农业小流域氮和磷排放特征	王宏, 徐娅玲, 张奇, 林超文, 翟丽梅, 刘海涛, 蒲波 (4547)
基于 DPeRS 模型的海河流域面源污染潜在风险评估	冯爱萍, 王雪蕾, 徐逸, 黄莉, 吴传庆, 王昌佐, 王洪亮 (4555)
降水空间异质性对非点源关键源区识别面积变化的影响	高晓曦, 左德鹏, 马广文, 徐宗学, 胡小红, 李佩君 (4564)
硅藻群落指示的近 50 年来大理西湖湖泊生态系统演变规律	张晨雪, 徐敏, 董一凡, 王荣, 方凤满 (4572)
海陆交互带土壤及河流沉积物中镉含量及形态分布特征	王芳婷, 陈植华, 包科, 赵信文, 孟宪萌, 黄长生 (4581)
内蒙古河套灌区排水干沟微塑料赋存特征及质量估算	王志超, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 杨建林, 秦一鸣, 李河 (4590)
透水/不透水格局特征对汇水单元径流污染的影响	姜智绘, 廖云杰, 谢文霞, 李佳, 房志达, 赵洪涛, 李叙勇 (4599)
铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能	梁贺, 刘锐平, 安晓强, 刘会娟 (4607)
纳米 Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ 活化 PMS 降解对-硝基苯酚的协同反应机制	石清清, 蒲生彦, 杨犀 (4615)
紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制	余韵, 陆金鑫, 吕贞, 彭明国, 徐彬焜, 杜尔登, 郑璐 (4626)
污水生物处理工艺低温下微生物种群结构	尚越飞, 王申, 宗倪, 杜海洲, 张鑫, 齐嵘, 杨敏 (4636)
不同 DN 与 PN-ANAMMOX 耦合工艺处理中晚期垃圾渗滤液的微生物群落分析	陆明羽, 李祥, 黄勇, 殷记强, 方文烨 (4644)
全程自养颗粒污泥快速启动及混合营养型脱氮性能分析	齐泽坤, 王建芳, 钱飞跃, 刘雨馨, 乔伟, 李小蝶 (4653)
不同低碳氮比废水中好氧颗粒污泥的长期运行稳定性	袁强军, 张宏星, 陈芳媛 (4661)
潮土细菌及真菌群落对化肥减量配施有机肥和秸秆的响应	吴宪, 王蕊, 胡荷, 修伟明, 李刚, 赵建宁, 杨殿林, 王丽丽, 王欣奕 (4669)
不同轮作模式下作物根际土壤养分及真菌群落组成特征	孙倩, 吴宏亮, 陈阜, 康建宏 (4682)
酒糟生物炭短期施用对贵州黄壤氮素有效性及细菌群落结构多样性的影响	张萌, 刘彦伶, 魏全全, 苟久兰 (4690)
稻油不同轮作模式对农田甲烷和氧化亚氮排放的影响	陈友德, 赵杨, 高杜娟, 罗先富, 崔婷, 童中权, 吴家梅 (4701)
解淀粉芽孢杆菌生物有机肥防控土壤氨挥发	杨亚红, 薛莉霞, 孙波, 张宝, 庄绪亮, 庄国强, 白志辉 (4711)
外源磷对镉胁迫下水稻生长及镉累积转运的影响	霍洋, 仇银燕, 周航, 胡雨丹, 邓鹏辉, 魏宾斌, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (4719)
水稻不同生育期 As 胁迫下 As 累积关键生育期	邓鹏辉, 蔡雅琴, 周航, 刘雅, 杨文俊, 辜娇峰, 廖柏寒 (4726)
铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评价	周艳, 万金忠, 李群, 黄剑波, 张胜田, 龙涛, 邓绍坡 (4733)
浙江省台州市电子垃圾拆解地多溴联苯醚浓度水平分布特征和迁移趋势	魏抱楷, 柳晨, 王英, 金军 (4740)
重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析	王锐, 邓海, 严明书, 何忠库, 周皎, 梁绍标, 曾琴琴 (4749)
重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价	彭秋, 王卫中, 徐卫红 (4757)
《环境科学》征订启事 (4435)	
《环境科学》征稿简则 (4445)	
信息 (4606, 4625, 4732)	

浙江省台州市电子垃圾拆解地多溴联苯醚浓度水平分布特征和迁移趋势

魏抱楷¹, 柳晨¹, 王英¹, 金军^{1,2*}

(1. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081; 2. 北京市食品环境与健康工程技术研究中心, 北京 100081)

摘要: 本研究分析了浙江省台州市电子垃圾拆解地及其周边表层土壤和大气中多溴联苯醚(PBDEs)的浓度水平。结果表明, 台州市峰江和滨海的拆解园区、农田和居住区土壤中 $\sum_{12}$ PBDEs 含量(以 dw 计)范围分别为 21.8 ~ 1 310 ng·g⁻¹ 和 6.19 ~ 220 ng·g⁻¹, PBDEs 单体分布没有显著差异。峰江和滨海两地大气中 $\sum_{12}$ PBDEs 质量浓度范围分别为 262 ~ 3 240 pg·m⁻³ 和 840 ~ 2 990 pg·m⁻³, 浓度中值分别为 1 410 pg·m⁻³ 和 840 pg·m⁻³ (冬季)、1 590 pg·m⁻³ 和 1 960 pg·m⁻³ (夏季), 除去 BDE209 外的 11 种 PBDEs 单体分布在冬夏两季呈现显著性差异。通过土-气交换逸度分析发现峰江和滨海 PBDEs 在土-气分布迁移趋势上呈现一定的差异性。峰江 PBDEs 的迁移趋势主要以土壤挥发为主, 土壤是大气中 3 ~ 5 溴代 BDEs 的排放源, 温度的升高可以促进这一过程, 这说明峰江土壤中 PBDEs 已成为污染释放源, 建议应对峰江电子垃圾拆解园区土壤和附近农田开展土壤修复。滨海 PBDEs 的迁移趋势则主要以大气沉降为主, 土壤是 PBDEs 主要的汇, 说明滨海的拆解园成为 PBDEs 的新排放源。

关键词: 多溴联苯醚(PBDEs); 电子垃圾拆解地; 土壤; 大气; 土-气交换

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)10-4740-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202003188

Polybrominated Diphenyl Ether in E-waste Dismantling Sites in Taizhou City, Zhejiang Province: Concentration, Distribution, and Migration Trend

WEI Bao-kai¹, LIU Chen¹, WANG Ying¹, JIN Jun^{1,2,*}

(1. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China; 2. Engineering Research Center for Food Environment and Health, Beijing 100081, China)

Abstract: The concentration of polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in surface soil and atmosphere of e-waste dismantling sites in Taizhou city, Zhejiang Province was determined. The concentration ranges of $\sum_{12}$ PBDEs in surface soil of e-waste dismantling site, farmland, and resident areas in Fengjiang Town (FJ) and Binhai Town (BH) were 21.8-1 310 ng·g⁻¹ and 6.19-220 ng·g⁻¹, respectively. No significant difference was observed in the distribution of PBDEs between the FJ and BH soil. The concentration range of $\sum_{12}$ PBDEs in the atmosphere of FJ and BH were 262-3 240 pg·m⁻³ and 840-2 990 pg·m⁻³, respectively. The median levels of PBDEs in the atmosphere of FJ and BH were 1 410 pg·m⁻³ and 840 pg·m⁻³ in winter and 1 590 pg·m⁻³ and 1 960 pg·m⁻³ in summer, respectively. However, a significant difference was observed in the distribution of 11 PBDE congeners, except BDE-209, during winter and summer seasons. The migration trend analysis showed the differences between the soil and air of FJ and BH. The main migration trend of 3-5-BDEs was the volatilization from soil to atmosphere, and the increase in temperature promoted the volatilization of these PBDEs from soil to atmosphere in FJ. This indicated that the PBDEs in soil had become a major source of pollution emission and suggested that soil remediation should be carried out at the e-waste dismantling site and parts of farmland in FJ. Contrary to FJ, atmospheric deposition was the major migration trend of PBDEs and the soil was the main sink of PBDEs in BH. This indicated that e-waste dismantling site in BH could be a new source of PBDEs emission in this area.

Key words: polybrominated biphenyl ethers (PBDEs); e-waste dismantling sites; soil; atmosphere; soil-air exchange

多溴联苯醚(polybrominated biphenyl ethers, PBDEs)是一类广泛分布于环境介质中的持久性有机污染物^[1],目前已知的同系物共209种,因其持久性、毒性、致癌性和致突变性可对人类健康产生严重的影响^[2]。PBDEs等半挥发性有机污染物易通过挥发^[3]-沉降^[4]作用在环境中广泛分布。同时,受其理化性质、微生物降解、气候(温度、蒸气压等)和化学排放等因素的影响,环境中的PBDEs会在土壤和空气两种介质中不断迁移^[5~8]。

浙江省台州市属亚热带季风性气候,是我国重

要的电子垃圾拆解地,主要包括峰江再生金属加工园区和滨海金属资源再生产业基地。其中峰江于2002年底建成并投入使用,经调查现已废弃^[9];滨海金属资源再生产业基地则是近年来台州新规划的

收稿日期: 2020-03-17; 修订日期: 2020-04-05

基金项目: 中央民族大学民族发展合作创新中心项目(0910KYQN50); 中央民族大学基础研究基金项目(2015MDTD23C); 高等学校学科创新引智计划项目(B08044); 中央民族大学研究生自主科研项目(SSZZKY-2019104)

作者简介: 魏抱楷(1995~),男,硕士,主要研究方向为持久性有机污染物, E-mail: qinghuodanningdun@163.com

* 通信作者, E-mail: junjin3799@126.com

资源再生产业基地,目前正在投入使用,主要处理工艺包括分类、露天燃烧、填埋和酸洗等^[10,11].有研究表明^[3],电子垃圾拆解园区由于家庭作坊式的落后工艺可在处理过程中释放大量有机污染物,拆解地周边地区受 PBDEs 等有机污染物污染严重^[12~14].目前为止,有关台州地区电子垃圾拆解地的报道国内多集中在污染严重的峰江地区,对于近年来新增的滨海拆解园和附近农田及居住区中 PBDEs 浓度水平和分布趋势研究相对较少,并且在峰江废弃后,关于其环境中 PBDEs 迁移趋势的报道很有限;而 PBDEs 在环境中的迁移趋势很可能受外部条件和自身理化性质的影响而出现差异^[15].因此研究峰江和滨海地区 PBDEs 浓度水平分布特征以及探讨两地 PBDEs 土壤-大气间迁移趋势的差异,对于治理电子垃圾拆解地环境中 PBDEs 污染的季节变化和空间差异就具有重要意义.基于此,本研究以台州市新旧两个典型电子垃圾拆解园区及其周边农田和居住区为对象,分析 PBDEs 在表层土壤和大气中的水平分布特征和其在大气-土壤中迁移趋势,以期为进一步提出环境治理措施提供依据.

1 材料与方法

1.1 材料与标准物质

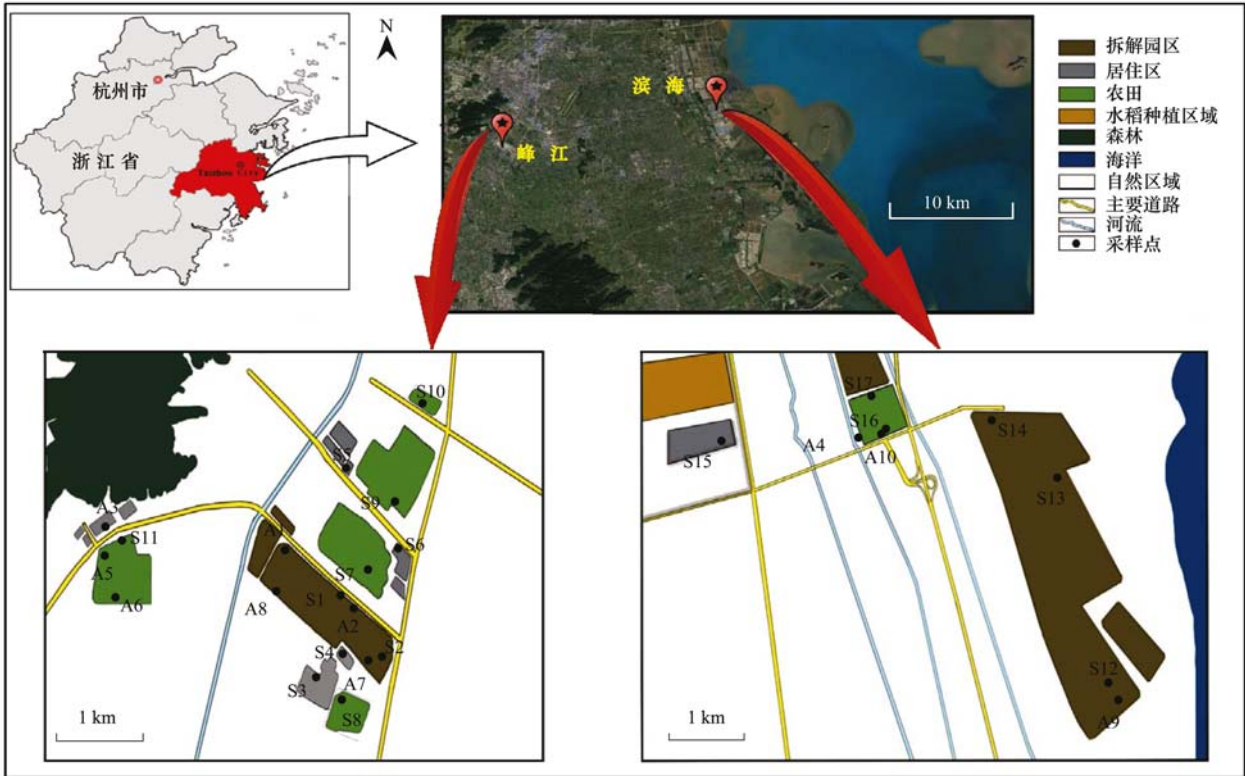
标准物质¹²C₁₂-BDE (-15、-28、-47、-66、-85、

-99、-100、-139、-153、-154、-183、-190)和同位素内标 ¹³C₁₂-BDE-139、¹³C₁₂-BDE-209 购置于美国 Cambridge Isotope Laboratories. 活性硅胶,将中性硅胶(农残级,德国 MERCK 公司)以 3 倍体积的二氯甲烷淋洗活化,180℃ 烘烤至少 1 h,冷却后充分振荡至无结块,保存于干燥器中;酸性硅胶:每 100.0 g 活性硅胶中加入 44.0 g 浓硫酸,充分振荡至无结块;碱性硅胶:每 100.0 g 活性硅胶中加入 30.0 g NaOH 溶液(1 mol·L⁻¹),充分振荡至无结块.无水硫酸钠(分析纯)450℃ 灼烧 5 h 脱除结晶水;丙酮、二氯甲烷和正己烷(农残级)购置于美国 J. B. Baker 公司.

1.2 样品采集及保存

于 2016 年 10 月在浙江省台州市峰江再生金属加工园区和峰江以东距离 16 km 的滨海金属资源再生产业基地及其周边的农田、居住区采集 0~5 cm 表层土壤,采样点分布见图 1.在 1 m² 范围内 5 点取样,等量均匀混合后为一个土壤样品,共计采集 17 个土壤样品.其中,拆解厂园区内采集 5 份土壤样品(S1、S2 和 S12~S14),居住区域采集 5 份土壤样品(S3~S6 和 S15),农田采集 7 份土壤样品(S7~S11 和 S16、S17).土壤样品密封袋中密封保存,-4℃ 冷藏转运至实验室,-20℃ 冷冻保存至分析.

通过 PUF 被动式采样器采集土壤采样点附近



S 代表土壤样品,A 代表大气样品

图 1 浙江省台州市土壤和大气采样点分布情况

Fig. 1 Soil and air sampling sites in Taizhou City, Zhejiang Province

大气样品,采样时间分为冬夏两个阶段,共采集 10 个.冬季采集于 2016 年 10 月 24 日至 12 月 29 日(66 d; 大气样品 A1、A2、A3 和 A4)盛行西北风,夏季采集于 2017 年 7 月 19 日至 10 月 24 日(99 d; 大气样品 A5、A6、A7、A8、A9 和 A10)盛行东南风.冬季采样期间的平均温度为 17.1℃,夏季采样期间的平均温度为 24.8℃.

1.3 样品前处理

取适量均匀混合后的土壤样品真空冷冻干燥(−70℃),研磨过 60 目筛,称取 10.0 g; 将采集到 PUF 样品去除表面粗颗粒.分别向上述固体样品中依次加入 2.5 ng $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-139 和 25 ng $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209,在索氏提取器中用 300.0 mL 正己烷/丙酮混合溶液(1:1,体积比)连续提取 24 h.将提取液旋转蒸发至 4 mL,再以复合硅胶柱净化.复合硅胶柱自下而上分别装适量石英棉、1.0 g 活化硅胶、4.0 g 碱性硅胶、2.0 g 活化硅胶、8.0 g 酸性硅胶和 4.0 g 无水硫酸钠.以 50.0 mL 正己烷活化,注入样品,20.0 mL 正己烷预淋洗,再以 100 mL 正己烷/二氯甲烷混合溶液(97:3,体积比)洗脱.收集洗脱液,氮吹定容至 100 μL .

1.4 样品分析

样品采用 Agilent 6890N-5975 气相色谱-质谱联用仪分析.

色谱条件: BDE-15、BDE-28、BDE-47、BDE-66、BDE-100、BDE-99、BDE-85、BDE-154、BDE-153、BDE-183 和 BDE-190 采用 DB-5MS 柱(30 m $\times$ 0.25 mm i. d,膜厚 0.10 μm ; 美国 J&W Scientific); BDE-209 采用 DB-5MS 柱(15 m $\times$ 0.25 mm i. d,膜厚 0.10 μm ; 美国 J&W Scientific).载气为高纯氮气,流速为 1.0 mL $\cdot\text{min}^{-1}$.采用不分流模式进样,进样量 1.0 μL .

升温程序:除 BDE-209 外,初始温度 100℃,保持 3 min,之后以 4℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 300℃,保持 8 min; BDE-209 初始温度为 100℃,保持 3 min,之后以 10℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 300℃,保持 8 min.

质谱条件:进样口、离子源和四级杆的温度分别为 290、150 和 150℃.使用负化学电离源(NCI),反应气甲烷,以选择离子模式(SIM)定量分析.各目标化合物均采用同位素内标法及五点稀释法定量,标准曲线相关系数 $R^2 > 0.999 0$.

1.5 质量控制

定量限选用 10 倍信噪比,土壤、大气样品中 PBDEs(除 BDE-209)的方法检出限分别为 9.92 ~ 59.3 pg $\cdot\text{g}^{-1}$ (以干重 dw 计)、0.028 9 ~ 2.16 pg $\cdot\text{m}^{-3}$,BDE-209 的方法检出限为 0.992 ~ 1.19

ng $\cdot\text{g}^{-1}$ (以 dw 计)和 2.89 ~ 43.3 pg $\cdot\text{m}^{-3}$.每次实验均设置空白组,其均未检出目标化合物.内标物 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-139 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209 回收率分别为(91.4 $\pm$ 21.0)%和(86.2 $\pm$ 42.9)%.

1.6 统计分析方法

数据的统计分析使用 SPSS 20.0 软件(美国 SPSS).小于检出限(N. D.)的值,按检出限的 0.5 倍计算.数据通过非正态性检验后,使用 Spearman 相关性检验进行相关性分析, $P < 0.05$ 时表示相关性显著.使用非参数卡方检验进行独立样本间差异分析, $P < 0.05$ 时表示差异性显著.

2 结果与讨论

2.1 浙江省台州市电子垃圾拆解地区土壤中 PBDEs 的水平分布特征

浙江省台州市研究区域土壤中 $\sum_{12}$ PBDEs(包括 BDE-15、BDE-28、BDE-47、BDE-66、BDE-100、BDE-99、BDE-85、BDE-154、BDE-153、BDE-183、BDE-190 和 BDE-209)含量(以 dw 计)范围为 6.19 ~ 1 310 ng $\cdot\text{g}^{-1}$.其中,峰江土壤中 $\sum_{12}$ PBDEs 的含量范围为 21.8 ~ 1 310 ng $\cdot\text{g}^{-1}$,中值为 147 ng $\cdot\text{g}^{-1}$.滨海土壤中 $\sum_{12}$ PBDEs 的含量范围为 6.19 ~ 220 ng $\cdot\text{g}^{-1}$,中值是 47.2 ng $\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1).BDE-209 是土壤中主要单体,占比超过 65%,其中滨海土壤中 BDE-209 占比高于峰江,但是两地土壤在 12 种 PBDEs 单体构成上没有显著性差异($P = 0.06$).La 等^[16]的研究结果显示,含有十溴联苯醚的 Saytex 102E 和 Bromkal 82-0DE 是目前使用最广泛的 PBDEs 商业品,其中 BDE-209 的占比分别为 96.8% 和 91.6%,而目前 BDE-209 也是我国唯一没有被禁用的溴代阻燃剂,因此滨海土壤中 BDE-209 占比高于峰江这一现象可能与峰江拆解园已废弃而滨海拆解园正在使用有关^[9].除去 BDE-209 外的 11 种 PBDEs 中 BDE-99 为两地土壤中 PBDEs 主要单体(25% ~ 28%),BDE-47 次之,占比 20% ~ 25%.

按照采样地所在的功能区,除 BDE-209 外的 11 种 PBDEs($\sum_{11}$ PBDEs)的含量中值由高到低顺序为:峰江拆解园 > 峰江居住 > 峰江农田 > 滨海拆解园 > 滨海居住区 > 滨海农田,而 BDE-209 的含量中值由高到低顺序为:峰江拆解园 > 峰江居住区 > 滨海拆解园 > 峰江农田 > 滨海居住区 > 滨海农田,详见图 2 和表 1.峰江各功能区土壤中 PBDEs 的含量水平均显著高于对应的滨海各功能区,这与峰江历史上长期的电子垃圾拆解活动有关^[17,18].

表 1 台州市电子垃圾拆解地周边土壤中 PBDEs 的含量¹⁾

Table 1 Concentration of polybrominated diphenyl ethers in soil from the e-waste dismantling sites in Taizhou City												
功能区 采样位置	检出率 /%	拆解地区域 (n=5)				居住区 (n=5)			农田 (n=7)			
		峰江 (n=2)		滨海 (n=3)		峰江 (n=4)		滨海 (n=1)	峰江 (n=5)		滨海 (n=2)	
		含量范围 /ng·g ⁻¹	中值 /ng·g ⁻¹	含量范围 /ng·g ⁻¹	中值 /ng·g ⁻¹	含量范围 /ng·g ⁻¹	中值 /ng·g ⁻¹	中值 /ng·g ⁻¹	含量范围 /ng·g ⁻¹	中值 /ng·g ⁻¹	含量范围 /ng·g ⁻¹	中值 /ng·g ⁻¹
BDE-15	11.8	N. D. ~8.03	4.02	N. D. ~0.457	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
BDE-28	82.4	9.73 ~61.3	35.5	0.136 ~3.08	0.799	0.567 ~2.73	1.46	N. D.	0.154 ~63.8	0.794	N. D.	N. D.
BDE-47	100	53.2 ~270	162	0.779 ~22.8	5.58	2.92 ~104	12	0.137	0.277 ~58.3	5.48	0.0813 ~0.162	0.122
BDE-66	76.5	14.0 ~99.7	56.8	0.309 ~4.49	1.36	0.805 ~4.95	2.43	N. D.	N. D. ~20.9	1.27	N. D.	N. D.
BDE-100	70.6	7.07 ~22.8	14.9	N. D. ~4.90	0.655	0.473 ~16.0	1.63	N. D.	N. D. ~5.29	1.16	N. D.	N. D.
BDE-99	94.1	73.8 ~327	200	0.86 ~37.7	6.56	3.97 ~137	16.2	1.38	0.286 ~88.5	7.97	N. D. ~0.198	0.102
BDE-85	82.4	9.62 ~43.8	26.7	N. D. ~7.59	1.1	1.18 ~6.73	3.02	0.502	0.181 ~29.3	1.52	N. D.	N. D.
BDE-154	70.6	3.15 ~13.9	8.54	N. D. ~1.80	0.313	0.248 ~5.10	0.86	N. D.	N. D. ~1.34	0.291	N. D.	N. D.
BDE-153	94.1	21.8 ~144	82.8	0.39 ~12.7	2.29	2.48 ~15.8	7.39	0.97	0.224 ~27.8	3.56	N. D. ~0.129	0.07
BDE-183	76.5	22.5 ~193	119	0.44 ~17.3	5.59	7.12 ~25.6	22.2	2.72	N. D. ~51.7	4.83	N. D.	N. D.
BDE-190	41.2	0.025 0 ~4.54	2.28	0.025 0 ~0.79	0.308	0.024 8 ~0.858	0.753	N. D.	N. D. ~0.327	0.03	N. D.	N. D.
BDE-209	100	113 ~125	119	53.9 ~105	102	87.5 ~113	106	33.8	20.3 ~117	94.2	6.02 ~13.7	9.88
∑ ₁₁ PBDEs		237 ~1 190	712	2.96 ~114	24.6	19.8 ~316	69.9	3.69	1.44 ~347	32.4	0.171 ~0.578	0.375
∑ ₁₂ PBDEs		350 ~1 310	831	56.9 ~216	129	121 ~428	169	37.5	21.8 ~464	132	6.19 ~14.3	10.3

1) N. D. 表示未检出

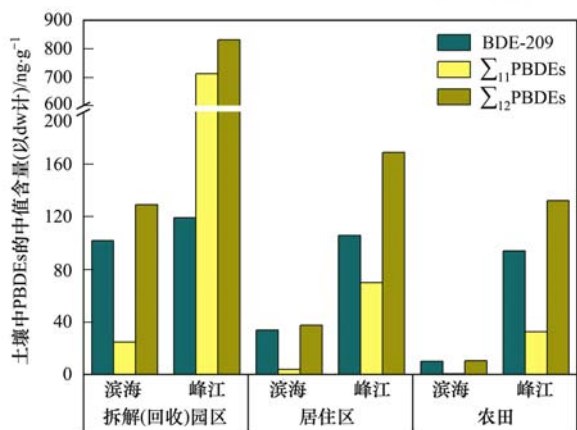


图 2 浙江省台州市电子垃圾拆解地周边土壤中 PBDEs 的中值含量

Fig. 2 Median concentrations of polybrominated diphenyl ethers in soil samples from the e-waste dismantling sites in Taizhou City, Zhejiang Province

峰江拆解园内土壤中总 PBDEs 的含量 ($\sum_{12}$ PBDEs : 350 ~ 1 310 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 低于浙江省温州市电子垃圾回收地区^[19]、广东省贵屿镇电子垃圾回收地区^[20]和龙塘镇电子垃圾拆解地区^[21]及越南兴安省某非法电子垃圾回收地区^[22],与广东省贵屿镇某电子垃圾露天焚烧场地^[23]的水平处于同一数量级,高于中国南部某电子垃圾回收地区^[24]含量水平. 滨海拆解园土壤中 PBDEs 的含量 ($\sum_{12}$ PBDEs : 56.9 ~ 220 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 皆低于上述已报道地点,但高于山西省太原市某工业区^[25]和加纳 Agbogbloshie 电子废料市场^[26]的水平. 从时间维度来看,本研究中峰江拆解园土壤中 PBDEs 的含量较

2007 年时 [$\sum_{10}$ PBDEs (除 BDE15 和 BDE190): 71.6 ~ 5 710 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$]^[27] 降低,其中 BDE-209 水平明显降低,而 3 ~ 5 溴代 BDEs (BDE-28、BDE-47 和 BDE-85 等)水平有所上升. Wang 等^[28]在浙江省台州市路桥区的调查结果也显示了拆解园土壤中 PBDEs 的平均含量从 2005 ~ 2011 年下降了近 20%.

峰江拆解园周边农田土壤中 PBDEs 的含量水平 ($\sum_{12}$ PBDEs : 21.8 ~ 460 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 高于广东省清远市^[29,30]电子拆解(回收)地附近农田和 2012 年台州市拆解地旁农田土壤的研究^[31],而滨海拆解园周边的农田中 PBDEs 水平 ($\sum_{12}$ PBDEs : 6.19 ~ 14.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 皆低于上述研究地点,但高于越南北部 Hung Yen 省电子垃圾回收地附近水稻田中的含量水平 ($\sum_{14}$ PBDEs : N. D. ~ 8.20 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[22]. 此外,本研究区域居住区土壤中 PBDEs 的含量水平 (峰江居住区 121 ~ 428 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,滨海居住区 37.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 低于我国广东省贵屿电子垃圾回收地^[32,33]和河北省文安废塑料回收地^[34]附近居住区的水平,并低于美国环境保护署 (EPA) 对居住区土壤中 PBDEs 的污染状况推荐的初步修复标准的建议限值 (Penta-BDEs: 120 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 Deca-BDEs: 610 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[35],但值得关注的是在峰江拆解园区的土壤超过了 EPA 推荐的居住区土壤的修复建议限值.

因此,鉴于峰江拆解园区周边有居民区,建议对该区域的土壤进行修复.

2.2 浙江省台州市电子垃圾拆解地区大气中 PBDEs 的水平分布特征

2.2.1 大气中 PBDEs 浓度计算

PUF 可以捕获大气中的目标污染物,且具有能耗低和大范围地长期监测的优点^[36]. 本研究中大气样品的采样时间未超过 100 d,大气中气相目标污染物与 PUF 被动采样器的交换可视为线性吸收^[37]. 大气中目标污染物的浓度水平以式(1)和式(2)计算^[36,38].

$$V_{\text{eff}} = K_A A_{\text{PUF}} t \quad (1)$$

$$c_{\text{air}} = M_{\text{PBDEs}} / V_{\text{eff}} \quad (2)$$

式中, V_{eff} 是有效采样体积(m^3); K_A 是空气传质系数($95 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$)^[5,6], A_{PUF} 是 PUF 盘的表面积(0.0365 m^2); t 是采样时间(d), M_{PBDEs} 是一个 PUF 盘上 PBDEs 的质量(ng); c_{air} 是大气中气相 PBDEs 的浓度($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$).

2.2.2 大气中浓度水平及分布特征

浙江省台州市电子拆解地区大气中

$\sum_{12}$ PBDEs 的浓度水平为 $26.0 \sim 3\,240 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 浓度中值为 $1\,250 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 如表 2 所示. 其中, 峰江大气中 $\sum_{12}$ PBDEs 的浓度水平为 $26.0 \sim 3\,240 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 浓度中值为 $1\,400 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$; 滨海大气中 $\sum_{12}$ PBDEs 的浓度水平 $837 \sim 2\,993 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 浓度中值为 $935 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$. 在冬季, 峰江大气中 $\sum_{12}$ PBDEs 的浓度水平高于滨海; 而在夏季, 两地大气中 PBDEs 浓度水平均有所提升, 同时滨海浓度略高于峰江, 通过夏季大气中两地 12 种 PBDE 单体构成比较, 滨海 BDE-209 占比 (99%) 高于峰江 (85%), 因此夏季浓度水平高于冬季及滨海夏季浓度高于峰江, 可能与两季的温度差异及峰江拆解园已废弃而滨海拆解园正在使用有关.

台州市电子垃圾拆解地区大气中 PBDEs 的浓度水平远高于中国南部某电子垃圾拆解地^[39]及越南某市电子拆解地^[40]大气中 PBDEs 浓度, 但低于天津子牙电子垃圾回收经济园^[41]、广东清远市电子拆解地^[42]和广东贵屿电子拆解地^[43]大气中 PBDEs

表 2 台州市电子垃圾拆解地大气中 PBDEs 含量¹⁾

Table 2 Concentrations of PBDEs in air from the e-waste dismantling sites in Taizhou City

位置	项目	检出率/%	中值 / $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$	最大值 / $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$	最小值 / $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$	平均值 / $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$
峰江	BDE-15	29	N. D.	16.5	N. D.	3.61
	BDE-28	71	3.12	14.0	N. D.	3.83
	BDE-47	71	6.26	40.0	N. D.	10.8
	BDE-66	71	2.39	10.5	N. D.	3.07
	BDE-100	71	1.04	7.39	N. D.	2.44
	BDE-99	71	6.76	50.8	N. D.	14.9
	BDE-154	14	N. D.	0.745	N. D.	0.106
	BDE-85	57	2.23	13.2	N. D.	3.65
	BDE-153	71	3.02	22.5	N. D.	5.87
	BDE-183	100	7.32	47.0	0.34	12.2
	BDE-190	29	N. D.	1.59	N. D.	0.324
	BDE-209	100	1 350	3 177	24.09	1 676
	$\sum_{11}$ PBDEs	/	44.0	205	0.341	60.2
	$\sum_{12}$ PBDEs	/	1 400	3 240	26.0	1 736
滨海	BDE-15	33	N. D.	1.97	N. D.	0.657
	BDE-28	67	1.99	5.45	N. D.	2.48
	BDE-47	100	4.13	71.8	1.98	26.0
	BDE-66	67	1.68	1.96	N. D.	1.21
	BDE-100	100	1.07	12.0	0.675	4.57
	BDE-99	100	4.94	80.7	2.23	29.3
	BDE-154	33	N. D.	0.684	N. D.	0.228
	BDE-85	67	1.39	9.68	N. D.	3.69
	BDE-153	100	2.03	13.7	0.924	5.53
	BDE-183	100	5.08	25.8	2.35	11.07
	BDE-190	0	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	BDE-209	100	913	2 965	634	1 504
	$\sum_{11}$ PBDEs	/	28.3	204	21.9	84.7
	$\sum_{12}$ PBDEs	/	935	2 993	837	1 588

1) N. D. 表示未检出

水平. 与台州地区大气的历史数据相对比, 本研究报道的大气中 PBDEs 的浓度略低于 Li 等^[44] 在 2008 年检测的台州电子拆解园区附近大气中 PBDEs 浓度, 但高于 Han 等^[45] 和 Zhang 等^[3] 分别在 2006 ~ 2007 年和 2010 ~ 2012 年调查的台州电子垃圾拆解地区大气中 PBDEs 的浓度水平, 表明近年来大气中 PBDEs 浓度水平没有明显下降, 可能仍存在 PBDEs 的排放源, 当地电子垃圾拆解活动造成的污染仍不容乐观, 值得进一步关注.

峰江和滨海冬夏两季大气 12 种 PBDEs 中 BDE-209 是主要单体, 占比超过 90%, 除去 BDE-209 剩余 11 种 PBDEs 单体分布在冬季差异性不显著 (卡方检验 $P=0.09$); 同时, 峰江、滨海冬季大气和

两地土壤中 11 种 PBDEs 单体构成没有显著性差异 (峰江: $P=0.06$; 滨海: $P=0.09$), BDE-99、BDE-47 和 BDE-183 是主要单体, 滨海冬季大气没有发现 BDE-28、BDE66 和 BDE-85, 而这些物质在滨海土壤中有较低的占比, BDE-47 占比和峰江冬季大气与滨海土壤相比有所提升, 如图 3 所示. 而在夏季, 峰江和滨海大气中 11 种 PBDEs 构成和冬季两地大气及土壤相比具有显著性差异 (峰江冬夏大气, $P=0.03$, 夏季大气和土壤, $P=0.03$; 滨海冬夏大气, $P=0.05$, 夏季大气和土壤 $P=0.03$), 峰江夏季 BDE-15 占比提升; 滨海夏季 BDE-15、BDE-28、BDE-66 和 BDE-85 占比明显提升, 这可能与 PBDEs 在土壤-大气中的迁移趋势有关.

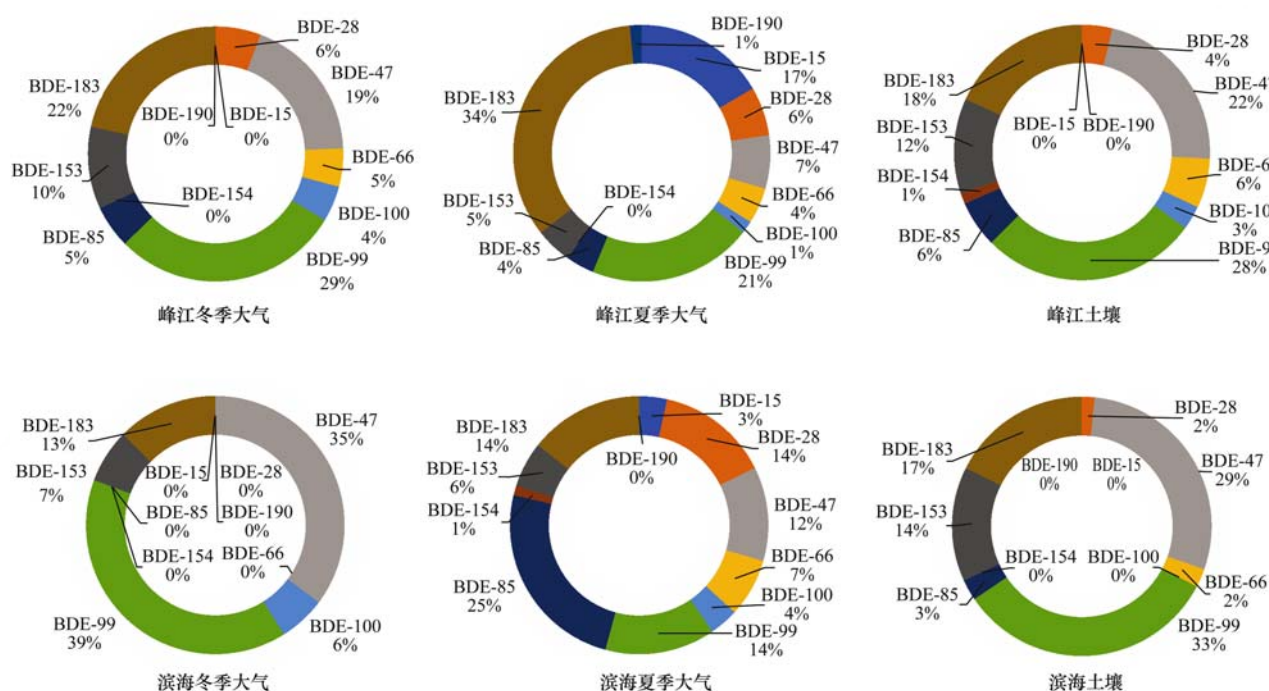


图3 浙江省台州市峰江和滨海冬夏两季大气和土壤中 11 种 PBDEs 组成成分

Fig. 3 Composition profiles of eleven PBDEs congener in soil and air during different seasons from FJ and BH in Taizhou City, Zhejiang Province

2.3 PBDEs 在峰江和滨海地区土壤-大气迁移趋势

2.3.1 土壤-大气逸度模型的计算

逸度系数 (fugacity fraction, f) 常用于描述半挥发性污染物在土壤与空气之间的交换状态^[46,47]. 本研究中, 土壤逸度 (f_s) 和大气逸度 (f_a) 根据下式分别计算^[46]:

$$f_s = C_{\text{soil}} R T' / 0.411 \varphi'_{\text{SOM}} K_{\text{oa}} \quad (3)$$

$$f_a = c_{\text{air}} R T' \quad (4)$$

式中, C_{soil} 是土壤中 PBDEs 的含量 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$), c_{air} 是大气中气相 PBDEs 的浓度 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$), R 是气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], T' 是温度 (K), φ'_{SOM} 是土壤有机质的含量 (本文取 $0.01 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)^[48], K_{oa} 是辛

醇水分配系数 (以美国环保署 Suite 软件计算).

f 的值定义为土壤逸度与总逸度的比值, 详见式 (5):

$$f = f_s / (f_s + f_a) \\ = C_{\text{soil}} / (C_{\text{soil}} + 0.411 K_{\text{oa}} c_{\text{air}} \varphi'_{\text{SOM}}) \quad (5)$$

当 f 接近 0.5 时, 半挥发性污染物在土壤与空气中分布平衡; $f > 0.5$ 时, 半挥发性污染物从土壤向空气挥发; $f < 0.5$ 时, 半挥发性污染物从空气向土壤沉降^[12]. 考虑到 f 的不确定性和潜在误差, 实践中常取 f 大于 0.7 时表示半挥发性污染物从土壤向空气挥发, f 值小于 0.3 时表示半挥发性污染物从空气向土壤沉降^[4,47].

2.3.2 峰江和滨海 PBDEs 土壤-大气迁移趋势的比较

排除检出率较低的 PBDEs (BDE-15、BDE-154 和 BDE-190) 后, 利用公式 (3) ~ (5) 计算土壤和大气中 PBDEs 各单体的逸度系数 f 。如图 4 所示, 峰江拆解园和部分农田冬夏两季 BDE-28、BDE-47、BDE-66、BDE-85 和 BDE-99 等 3~5 溴代 BDEs 的 f 值多大于 0.7, 环境中 BDEs 同系物的 f 值在冬、夏两季具有一定差异, 夏季明显高于冬季。这说明在峰江的 BDE-28、BDE-47、BDE-66、BDE-85 和 BDE-99 等 3~5 溴代 BDEs 的土气迁移趋势主要以土壤向大气挥发为主, 同时温度的升高会促进 PBDEs 从土壤向大气的挥发行为。而 BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 等 7~10 溴代 BDEs 的 f 值在冬季则多小于 0.3, 尽管夏季的 f 值略高于冬季, 但大多小于 0.7; 说明峰江的 BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 等 7~10 溴代 BDEs 不易从土壤迁移至大气。以上分析表明, 峰江拆解园区在废弃后, 拆解园和部分农田的土壤已成为大气中 PBDEs 的释放源, 其中 3~5 溴代 BDEs 更容易迁移至大气, 这一趋势在夏季更为明显。由于台州市夏季风向以东南风为主, 挥发到大

气中的 PBDEs 对峰江拆解园区下风向的居住区会造成较大的影响 (图 1)。

在滨海农田和居住区, 冬季 BDE-15、BDE-47、BDE-99、BDE-100 等 3~5 溴代 BDEs 的 f 值多数介于 0.3~0.7 之间, BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 等 7~10 溴代 BDEs 的 f 值小于 0.3, 这说明在滨海冬季 PBDEs 的土气交换趋势主要以大气沉降为主。夏季的 f 值受温度影响要略高于冬季, 其中滨海拆解园区 3~5 溴代 BDEs 的 f 值变化较明显, BDE-99 和 BDE-153 的 f 值多大于 0.7。夏季大气检出了 BDE-28、BDE-66 和 BDE-85 等冬季未检出的物质, 而这些 PBDEs 单体在夏季的峰江更容易从土壤中挥发, 这说明夏季随着温度的升高不仅滨海拆解园区土壤中 3~5 溴代 BDEs 单体更容易迁移至大气, 而且夏季更容易受到峰江电子垃圾拆解地土壤释放 3~5 溴代 BDEs 的影响。但总体上看, 滨海地区冬夏两季的 f 值并不具有显著性差异, 大部分 f 值仍然小于 0.7, 这表明在滨海地区 PBDEs 的土气交换趋势主要以大气沉降为主。因此, 滨海地区正在进行的电子垃圾拆解活动是该地区 PBDEs 主要的来源。

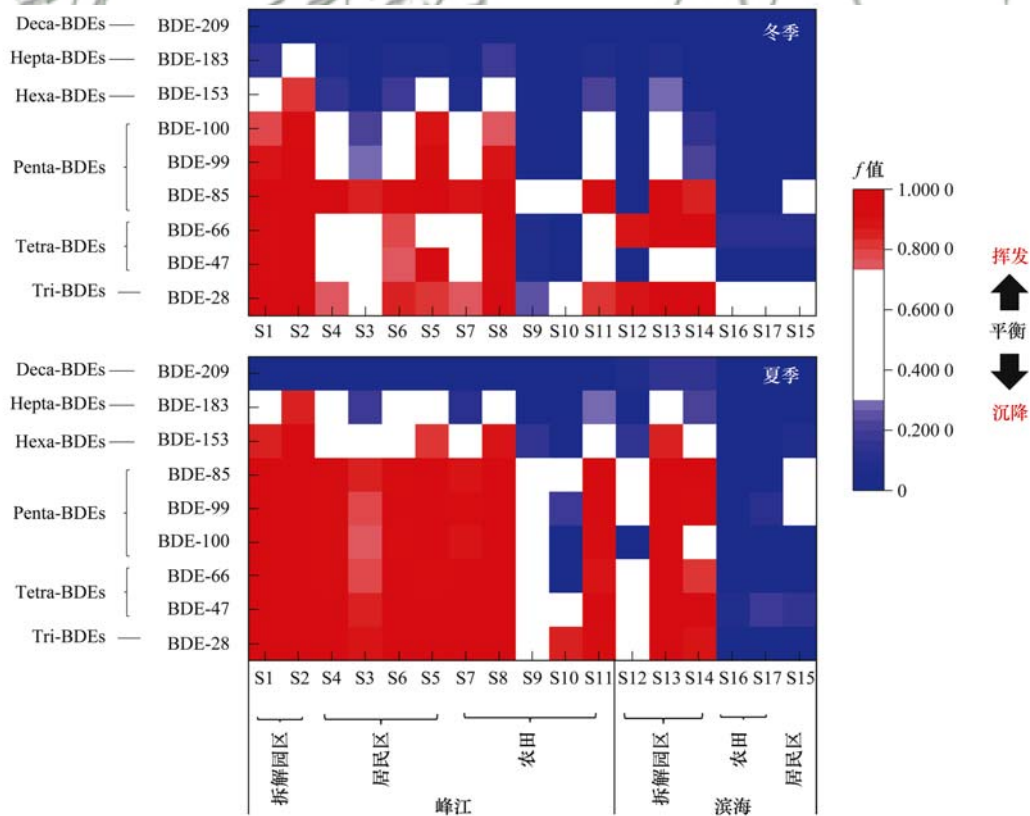


图 4 浙江省台州市 PBDEs 土-气交换土壤逸度与总逸度的比值 (f)

Fig. 4 Fugacity fractions of PBDEs soil-air exchange in Taizhou City, Zhejiang Province

3 结论

本研究结果显示, 现已废弃的台州市峰江电子

垃圾拆解园土壤中 $\sum_{12}$ PBDEs 含量水平近年来有所下降, 但依然高于新建的滨海拆解园土壤的水平。

台州市电子垃圾拆解地大气中 $\sum_{12}$ PBDEs 浓度水平近年来没有明显下降, 对比冬夏两季浓度和水平分布, 峰江和滨海夏季大气中 PBDEs 浓度水平要高于冬季, 且 PBDEs 单体分布呈现显著性差异。土壤-大气交换逸度分析结果表明, 峰江和滨海两地 PBDEs 在土气迁移趋势上呈现出差异。峰江 PBDEs 的迁移趋势主要以土壤挥发为主, 3~5 溴代 BDEs 更容易通过挥发从土壤迁移至大气中, 温度的升高可以促进这一过程。峰江土壤的污染较严重, 在拆解园区废弃后拆解园区土壤和附近农田土壤依然是台州地区大气中 3~5 溴代 BDEs 的排放源, 因此建议对峰江电子垃圾拆解园区内土壤和附近农田开展土壤修复。而滨海 PBDEs 迁移趋势主要以大气沉降为主, 土壤是 PBDEs 主要的汇, 说明位于滨海的拆解园正成为 PBDEs 的排放新源。

参考文献:

- [1] D'Silva K, Fernandes A, Rose M. Brominated organic micropollutants—igniting the flame retardant issue[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2004, **34** (2): 141-207.
- [2] Cetin B, Odabasi M. Particle-phase dry deposition and air-soil gas-exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (14): 4986-4992.
- [3] Zhang T, Huang Y R, Chen S J, *et al.* PCDD/Fs, PBDD/Fs, and PBDEs in the air of an e-waste recycling area (Taizhou) in China: current levels, composition profiles, and potential cancer risks[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14** (12): 3156-3163.
- [4] Yadav I C, Devi N L, Li J, *et al.* Environmental concentration and atmospheric deposition of halogenated flame retardants in soil from Nepal: source apportionment and soil-air partitioning[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **233**: 642-654.
- [5] Park J S, Wade T L, Sweet S. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35** (19): 3241-3249.
- [6] Yue C Y, Li L Y. Filling the gap: estimating physicochemical properties of the full array of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **180**: 312-323.
- [7] Meijer S N, Steinnes E, Ockenden W A, *et al.* Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and U. K. soils: implications for global cycling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36** (10): 2146-2153.
- [8] Meijer S N, Shoeib M, Jantunen L M M, *et al.* Air-soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 1. Field measurements using a novel in situ sampling device[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37** (7): 1292-1299.
- [9] 陈菡, 顾培龙. 浙江省进口废物环境管理现状及对策研究[J]. *环境污染与防治*, 2008, **30** (12): 96-99.
Chen H, Gu P L. Situation and countermeasure study on environmental management of import waste in Zhejiang [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2008, **30** (12): 96-99.
- [10] Fu J J, Zhou Q F, Liu J M, *et al.* High levels of heavy metals in rice (*Oryza sativa* L.) from a typical E-waste recycling area in southeast China and its potential risk to human health [J]. *Chemosphere*, 2008, **71** (7): 1269-1275.
- [11] Zhao G F, Xu Y, Li W, *et al.* PCBs and OCPs in human milk and selected foods from Luqiao and Pingqiao in Zhejiang, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **378** (3): 281-292.
- [12] Zhao G F, Wang Z J, Dong M H, *et al.* PBBs, PBDEs, and PCBs levels in hair of residents around e-waste disassembly sites in Zhejiang Province, China, and their potential sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **397** (1-3): 46-57.
- [13] Luo X J, Liu J, Luo Y, *et al.* Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in free-range domestic fowl from an e-waste recycling site in South China: levels, profile and human dietary exposure [J]. *Environment International*, 2009, **35** (2): 253-258.
- [14] Zheng J, Chen K H, Luo X J, *et al.* Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in paired human hair and serum from e-waste recycling workers: source apportionment of hair PBDEs and relationship between hair and serum [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (1): 791-796.
- [15] Degrendele C, Audy O, Hofman J, *et al.* Diurnal variations of air-soil exchange of semivolatile organic compounds (PAHs, PCBs, OCPs, and PBDEs) in a central European receptor area [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (8): 4278-4288.
- [16] La Guardia M J, Hale R C, Harvey E. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (20): 6247-6254.
- [17] Fu J J, Wang Y W, Zhang A Q, *et al.* Spatial distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and Polybrominated Biphenyl Ethers (PBDEs) in an e-waste dismantling region in southeast China: use of apple snail (*Ampullariidae*) as a bioindicator [J]. *Chemosphere*, 2011, **82** (5): 648-655.
- [18] Chi X W, Wang M Y L, Reuter M A. E-waste collection channels and household recycling behaviors in Taizhou of China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, **80**: 87-95.
- [19] Tang X J, Zeng B, Hashmi M Z, *et al.* PBDEs and PCDD/Fs in surface soil taken from the Taizhou e-waste recycling area, China [J]. *Chemistry and Ecology*, 2014, **30** (3): 245-251.
- [20] Leung A O W, Luksemburg W J, Wong A S, *et al.* Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (8): 2730-2737.
- [21] Wang S, Zhang S Z, Huang H L, *et al.* Characterization of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and hydroxylated and methoxylated PBDEs in soils and plants from an e-waste area, China [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **184**: 405-413.
- [22] Matsukami H, Tue N M, Suzuki G, *et al.* Flame retardant emission from e-waste recycling operation in northern Vietnam: environmental occurrence of emerging organophosphorus esters used as alternatives for PBDEs [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **514**: 492-499.
- [23] Luo Q, Wong M H, Wang Z J, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in combusted residues and soils from an open burning site of electronic wastes [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013,

- 69(8): 2633-2641.
- [24] Liu H X, Zhou Q F, Wang Y W, *et al.* E-waste recycling induced polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzo-furans pollution in the ambient environment [J]. *Environment International*, 2008, **34**(1): 67-72.
- [25] Li K, Fu S, Yang Z Z, *et al.* Composition, distribution and characterization of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the soil in Taiyuan, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, **81**(6): 588-593.
- [26] Akortia E, Olukunle O I, Daso A P, *et al.* Soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and trace metals from an electronic waste dump site in the Greater Accra region, Ghana: implications for human exposure [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **137**: 247-255.
- [27] Ma J, Addink R, Yun S, *et al.* Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in soil, vegetation, workshop-floor dust, and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in eastern China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(19): 7350-7356.
- [28] Wang P, Zhang H D, Fu J J, *et al.* Temporal trends of PCBs, PCDD/Fs and PBDEs in soils from an e-waste dismantling area in east China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, **15**(10): 1897-1903.
- [29] Jiao X C, Tang Q F, Chen S, *et al.* Spatial distribution and temporal trends of farmland soil PBDEs: processes and crop rotation effects [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(13): 13137-13146.
- [30] Luo Y, Luo X J, Lin Z, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in road and farmland soils from an e-waste recycling region in Southern China: concentrations, source profiles, and potential dispersion and deposition [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(3): 1105-1113.
- [31] Dong Y, Li L, Bie P J, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in farmland soils: source characterization, deposition contribution and apportionment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **466-467**: 524-532.
- [32] Zhang S H, Xu X J, Wu Y S, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in residential and agricultural soils from an electronic waste polluted region in South China: distribution, compositional profile, and sources [J]. *Chemosphere*, 2014, **102**: 55-60.
- [33] Li N, Chen X W, Deng W J, *et al.* PBDEs and dechlorane plus in the environment of Guiyu, southeast China: a historical location for E-waste recycling (2004, 2014) [J]. *Chemosphere*, 2018, **199**: 603-611.
- [34] Tang Z W, Huang Q F, Cheng J L, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in soils, sediments, and human hair in a plastic waste recycling area: a neglected heavily polluted area [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(3): 1508-1516.
- [35] EPA-540-R-05-012, Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites [S].
- [36] Heo J, Lee G. Field-measured uptake rates of PCDDs/Fs and dl-PCBs using PUF-disk passive air samplers in Gyeonggi-do, South Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **491-492**: 42-50.
- [37] Pozo K, Harner T, Shoeib M, *et al.* Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(24): 6529-6537.
- [38] Herkert N J, Martinez A, Hornbuckle K C. A model using local weather data to determine the effective sampling volume for PCB congeners collected on passive air samplers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(13): 6690-6697.
- [39] 陈多宏, 李丽萍, 毕新慧, 等. 典型电子垃圾拆解区大气中多溴联苯醚的污染 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(8): 2105-2110.
- Chen D H, Li L P, Bi X H, *et al.* PBDEs pollution in the atmosphere of a typical E-waste dismantling region [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(8): 2105-2110.
- [40] Tue N M, Takahashi S, Suzuki G, *et al.* Contamination of indoor dust and air by polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants and relevance of non-dietary exposure in Vietnamese informal e-waste recycling sites [J]. *Environment International*, 2013, **51**: 160-167.
- [41] Hong W J, Jia H L, Ding Y S, *et al.* Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Halogenated Flame Retardants (HFRs) in multi-matrices from an electronic waste (e-waste) recycling site in Northern China [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2016, **20**(1): 80-90.
- [42] 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.
- [43] Chen D H, Bi X H, Liu M, *et al.* Phase partitioning, concentration variation and risk assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the atmosphere of an e-waste recycling site [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(9): 1246-1252.
- [44] Li Y M, Jiang G B, Wang Y W, *et al.* Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the ambient air of an E-waste dismantling area, southeast China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, **53**(4): 521-528.
- [45] Han W L, Feng J L, Gu Z P, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of Taizhou, a major e-waste dismantling area in China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **83**(6): 783-788.
- [46] Li Y F, Harner T, Liu L Y, *et al.* Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: distributions, air-soil exchange, and fractionation effect [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(8): 2784-2790.
- [47] Pokhrel B, Gong P, Wang X P, *et al.* Distribution, sources, and air-soil exchange of OCPs, PCBs and PAHs in urban soils of Nepal [J]. *Chemosphere*, 2018, **200**: 532-541.
- [48] HJ 25.3-2014, 污染场地风险评估技术导则 [S].
- HJ 25.3-2014, Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites [S].

CONTENTS

Analysis of Pollution Characteristics and Primary, Secondary Contributions of Firework Burnings in Qingdao During the Spring Festival	FANG Tian-ge, YAO Xiao-hong, MENG He, <i>et al.</i> (4345)
Characterization and Source Apportionment of PM _{2.5} Based on the Online Observation in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Li-wei, <i>et al.</i> (4355)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Beijing During 2017-2018	LI Huan, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4364)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Southern Beijing	DONG Gui-ming, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4374)
Characteristics and Formation Mechanism of Three Haze Pollution Processes in Chengdu in Winter	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, YIN Han-mei, <i>et al.</i> (4382)
Distribution Characteristics and Source of Black Carbon Aerosols in the Northern Suburbs of Nanjing	XIE Feng, LIN Yu-chi, SONG Wen-huai, <i>et al.</i> (4392)
Assessment of Emergency Emission Reduction Effect During the Heavy Air Pollution Episodes in Beijing, Tianjin, Hebei, and Its Surrounding Area ("2+26" Cities) from October to December 2019	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, WANG Wei, <i>et al.</i> (4402)
Variational Trend and Characteristics of Air Pollution in Baoding City	GOU Yin-yin, ZHANG Kai, LI Jin-juan, <i>et al.</i> (4413)
Emission Inventory of VOCs Components in Zhengzhou and Their Ozone Formation Potential	LU Xuan, ZHANG Rui-qin, HAN Luo-kai (4426)
Evolution and Evaluation of O ₃ and VOCs in Zhengzhou During the National Traditional Games of Ethnic Minorities Period	ZHAO Jin-shuai, YU Shi-jie, WANG Nan, <i>et al.</i> (4436)
Characteristics of Volatile Organic Compounds in Wood Coatings and Automotive Coatings in China	KE Yun-ting, SUN Yu-hang, CHENG Hai-rong, <i>et al.</i> (4446)
Influence of Typical Desulfurization Process on Flue Gas Particulate Matter of Coal-fired Boilers	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, LÜ Rui-he, <i>et al.</i> (4455)
Investigation on the Emission Difference of Air Pollutants from Common Residential Coal Stoves and Suggestions for Emission Reduction	ZHANG Yi-chen, XUE Chen-li, LIU Jie, <i>et al.</i> (4462)
Mobile Source Emission Inventory with High Spatiotemporal Resolution in Tianjin in 2017	LIU Geng, SUN Shi-da, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (4470)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollution Sources Based on Second Pollution Source Census Data in Sichuan Province	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (4482)
Preliminary Screening for the Urban Forest Against Combined Air Pollution	LI Pin, WEI Yan-yan, FENG Zhao-zhong (4495)
Spatial Distribution and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Plant Leaves in Baoji City	ZHANG Jun, LIANG Qing-fang, GAO Yu (4504)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Aquatic Organisms in Chaoshan Coastal Area along the South China Sea	XIU Cuo, WANG Chen-chen, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (4514)
Spatiotemporal Differentiation and Degradation Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of Shanmei Reservoir and Its Inflowing River, Quanzhou, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, FENG Kai-wen (4525)
Spatial-temporal Variations and the Regulators of Nitrate Status in Shallow Groundwater of the Typical Mountainous Agricultural Watershed in the Upper Reaches of the Yangtze River	JIANG Nan, ZHOU Ming-hua, LI Hong, <i>et al.</i> (4539)
Emission Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Typical Agricultural Small Watershed in Tuojiang River Basin	WANG Hong, XU Ya-ling, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4547)
Assessment of Potential Risk of Diffuse Pollution in Haihe River Basin Based Using DPeRS Model	FENG Ai-ping, WANG Xue-lei, XU Yi, <i>et al.</i> (4555)
Impact of Spatial Heterogeneity of Precipitation on the Area Change in Critical Source Area of Non-point Sources Pollution	GAO Xiao-xi, ZUO De-peng, MA Guang-wen, <i>et al.</i> (4564)
Sedimentary Diatom Records Reveal the Succession of Ecosystem in Lake Xihu, Dali over the Past 50 Years	ZHANG Chen-xue, XU Min, DONG Yi-fan, <i>et al.</i> (4572)
Content and Distribution of Cadmium in Soil and Fluvial Sediments in the Sea-Land Interaction Zone	WANG Fang-ting, CHEN Zhi-hua, BAO Ke, <i>et al.</i> (4581)
Occurrence Characteristics and Quality Estimation of Microplastics in Drainage Ditches in Hetao Irrigation District of Inner Mongolia	WANG Zhi-chao, YANG Fan, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (4590)
Influence of Pervious/Impervious Pattern on Runoff and Pollution in Parcel-based Catchment	JIANG Zhi-hui, LIAO Yun-jie, XIE Wen-xia, <i>et al.</i> (4599)
Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101 (Fe, Cu) Toward H ₂ O ₂ for Degradation of Dyes	LIANG He, LIU Rui-ping, AN Xiao-qiang, <i>et al.</i> (4607)
Synergistic Reaction Mechanism of Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ Activated PMS for Degradation of <i>p</i> -nitrophenol	SHI Qing-qing, PU Sheng-yan, YANG Xi (4615)
Kinetics and Mechanism of Sucralose Degradation in Water Using UV-activated Persulfate Process	YU Yun, LU Jin-xin, LÜ Zhen, <i>et al.</i> (4626)
Microbial Community Structure for Sewage Wastewater Treatment Plants in Winter	SHANG Yue-fei, WANG Shen, ZONG Ni, <i>et al.</i> (4636)
Microbial Community Analysis of Different DN and PN-ANAMMOX Coupling Modes for Mature Landfill Leachate Treatment	LU Ming-yu, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4644)
Analysis of Rapid Start-up and Mixed Nutritional Nitrogen Removal Performance of Complete Autotrophic Granular Sludge	QI Ze-kun, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4653)
Long-term Stability of Aerobic Granular Sludge Under Low Carbon to Nitrogen Ratio	YUAN Qiang-jun, ZHANG Hong-xing, CHEN Fang-yuan (4661)
Response of Bacterial and Fungal Communities to Chemical Fertilizer Reduction Combined with Organic Fertilizer and Straw in Fluvio-aquic Soil	WU Xian, WANG Rui, HU He, <i>et al.</i> (4669)
Characteristics of Soil Nutrients and Fungal Community Composition in Crop Rhizosphere Under Different Rotation Patterns	SUN Qian, WU Hong-liang, CHEN Fu, <i>et al.</i> (4682)
Effects of Short-term Application of Moutai-flavor Vinasse Biochar on Nitrogen Availability and Bacterial Community Structure Diversity in Yellow Soil of Guizhou Province	ZHANG Meng, LIU Yan-ling, WEI Quan-quan, <i>et al.</i> (4690)
Effects of Different Rotation Patterns of Oil-Rice on Methane and Nitrous Oxide Emissions in Rice Fields	CHEN You-de, ZHAO Yang, GAO Du-juan, <i>et al.</i> (4701)
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> Biofertilizer Mitigating Soil Ammonia Volatilization	YANG Ya-hong, XUE Li-xia, SUN Bo, <i>et al.</i> (4711)
Effects of Exogenous Phosphorus on Rice Growth and Cadmium Accumulation and Transportation Under Cadmium Stress	HUO Yang, QIU Yin-yan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4719)
Key Stage of As Accumulation in Rice Under As Stress at Different Growth Stages	DENG Peng-hui, CAI Ya-qin, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4726)
Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment of Corn Grains from a Pb-Zn Mining Area	ZHOU Yan, WAN Jin-zhong, LI Qun, <i>et al.</i> (4733)
Polybrominated Diphenyl Ether in E-waste Dismantling Sites in Taizhou City, Zhejiang Province: Concentration, Distribution, and Migration Trend	WEI Bao-kai, LIU Chen, WANG Ying, <i>et al.</i> (4740)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils in Southern Youyang County, Chongqing	WANG Rui, DENG Hai, YAN Ming-shu, <i>et al.</i> (4749)
Ecological Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Livestock Manure and Vegetable Soil of Chongqing	PENG Qiu, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong (4757)