

广东东江流域多氯萘的大气沉降研究

王琰^{1,2} 李军¹ 刘向¹ 成志能^{1,2} 张瑞杰^{1,2,3} 张干^{1*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003)

摘要: 为考察多氯萘(PCNs)通过大气沉降作用对东江流域的影响,利用通用型大气沉降采样器,在东江流域广东省境内代表性地段布设 11 个采样点,于 2010 年冬季(1、2 月)和夏季(7、8 月)分别采集和分析了沉降样品中 PCNs 的总量及组成。结果表明,东江流域总 PCNs 日均沉降通量为 $828 \text{ pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 对应毒性当量(TEQ)为 $0.14 \text{ pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 由此估算东江流域广东境内 PCNs 年沉降总量为 8.5 kg, 相应 TEQ 年沉降总量为 1.3 g。地域上,广州和东莞地区沉降通量明显高于惠州,同时城镇采样点的沉降通量显著高于农村;季节上,各采样点总体呈现夏季高于冬季的特点;组成上,三氯萘(tri-CN)是主要的污染物,占总量的 50% 以上,但广州、东莞的 5~8 氯萘含量比惠州高。来源分析表明,东江流域 PCNs 的大气沉降可能受燃烧源与非燃烧源的共同影响;东莞大气沉降中 PCNs 多来自燃烧源,广州点大气沉降的 PCNs 以非燃烧源为主。

关键词: 多氯萘; 东江流域; 大气沉降; 来源; 日沉降通量

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0020-06

Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province

WANG Yan^{1,2}, LI Jun¹, LIU Xiang¹, CHENG Zhi-neng^{1,2}, ZHANG Rui-jie^{1,2,3}, ZHANG Gan¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

Abstract: Atmospheric deposition of polychlorinated naphthalenes (PCNs) was investigated at 11 sites in Dongjiang River basin of Guangdong Province during the winter (January and February) and summer (July and August) of 2010 to assess the effect of PCNs on those areas. The average daily deposition fluxes of total PCNs was $828 \text{ pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, and the corresponding TEQ was $0.14 \text{ pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. Based on these values, the presumed average annual deposition value of \sum PCNs was 8.5 kg for Dongjiang River basin within Guangdong province, while the corresponding TEQ was 1.3 g. Spatially, the average daily deposition fluxes of PCNs in Guangzhou and Dongguan were much higher than that in Huizhou, and the fluxes were higher in urban areas than those in rural areas. Seasonally, the fluxes were generally higher in summer than those in winter. Tri-CN dominated the deposition fluxes in all samples and contributed to more than 50% of total PCNs. In addition, higher contents of high chlorinated PCNs (penta-CN to octa-CN) were found in Guangzhou and Dongguan in comparison with Huizhou. Combustion and other sources may both contribute to the PCNs emission in the Dongjiang River basin. Combustion related source may be the main contributor of PCNs in Dongguan; while non-combustion related source may dominate the contribution to the site of Guangzhou.

Key words: polychlorinated naphthalenes(PCNs); Dongjiang River basin; atmospheric deposition; sources; daily deposition fluxes

多氯萘(polychlorinated naphthalenes, PCNs)是一类基于萘环上氢原子被氯原子取代的化合物的总称,其化学通式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{(8-n)}\text{Cl}_n$ ($1 \leq n \leq 8$)。由于其具有良好的稳定性、电绝缘性、阻燃性等,在 20 世纪 80 年代以前被广泛用于工业领域^[1]。PCNs 的商业产品以美国的 Halowax 系列应用最为广泛^[2]。PCNs 是共平面异构体,其结构与毒性类似于二噁英类物质,具有潜在的胚胎毒性、致癌性、致畸性等。虽然从 1977 年开始各国已陆续停止生产和使用 PCNs,但历史残留的 PCNs 仍不断被释放到环境中,同时残留的 PCB 工业品中也含有少量的 PCNs 副产物^[3,4];此外,焚烧、金属冶炼等热过程^[5-7]以及水

泥制造业等^[8]也是 PCNs 的重要来源。

PCNs 具有半挥发性和环境持久性^[9,10],可通过挥发进入大气,并随大气传输作用向远离污染源的地区扩散,同时通过大气干湿沉降作用进入土壤、水体和植被等环境介质中。目前已在大气^[11,12]、土壤^[13,14]、沉积物^[15-17]以及生物^[18-22]等多种环境介

收稿日期: 2011-01-18; 修订日期: 2011-04-06

基金项目: 中国科学院创新方向性项目(KZCX2-YW-Q02-01); 有机地球化学国家重点实验室科研项目(SKLOG2009A04); 国家自然科学基金青年基金项目(NSFC 40903045, NSFC 40821003)

作者简介: 王琰(1983-),男,博士,主要研究方向为持久性有机污染物环境监测, E-mail: wangyan9912345@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhanggan@gig.ac.cn

质中检测出较高含量的 PCNs. 因此研究 PCNs 的大气沉降作用在认识其对地表环境的影响方面显得尤为重要, 但到目前为止尚欠缺有关 PCNs 大气沉降通量的报道. 作为珠江三大水系之一的东江直接关系到广州、东莞、深圳以及香港等地近 4 000 万人口的用水问题. 考察东江流域 PCNs 大气沉降的状况, 揭示其沉降特征及规律, 提高认识其环境行为, 对控制该污染物在东江流域的扩散具有重要的指导意义.

1 材料与方法

1.1 样品采集

如图 1 所示, 在广东省东江流域布设 10 个沉降采样点, 同时在广州设置 1 个对照点. 通用的不锈钢桶式沉降采样器(直径 25 cm, 桶高 45 cm)均放置于 10 ~ 20 m 高的楼顶, 分别采集 2010 年 1 月、2 月、7 月、8 月共 4 个月的大气沉降样品. 采样前不锈钢桶分别经去污粉清洗、自来水和去离子水冲洗及二氯甲烷擦拭, 晾干后加入 2 L 或 4 L 纯水(冬季 4 L, 夏季 2 L)和少量灭藻剂. 每次月底采样, 到期时用干净的玻璃瓶收集桶内水样, 同时用经二氯甲烷抽提过的脱脂棉收集桶底及内壁颗粒物.



图 1 采样点位置示意

Fig. 1 Sampling locations in Dongjiang River Basin

1.2 样品分析

水样经玻璃纤维滤膜(GF/F, Whatman)过滤分离水相和颗粒物. 采集颗粒物的脱脂棉及收集有颗粒物的玻璃纤维滤膜合并后经二氯甲烷抽提 24 h; 过滤后的水样经 XAD-2 和 XAD-4 树脂收集溶解态 PCNs, 然后分别用甲醇、二氯甲烷各 150 mL 洗脱. 上述萃取液与颗粒相抽提液合并浓缩后转换溶剂为正己烷, 再分别经硫酸-硅胶去除脂类等干扰物, 硅藻土-硅胶-氧化铝柱净化, 浓缩后加入一定量的五

氯硝基苯(PCNB)作为定量内标并定容至 20 μL , 待测.

PCNs 分析通过 Agilent 7890-5975C GC-MSD 完成, 采用电子捕获负化学离子源(ECNI)和选择离子扫描模式(SIM)检测. 色谱柱为 DB-5ms(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 升温程序为: 80 $^{\circ}\text{C}$ 保留 0.5 min, 然后以 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$, 再以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$, 最后 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$ 并保留 10 min. 载气为高纯氮, 柱流速为 1.2 mL $\cdot\text{min}^{-1}$, 反应气为甲烷. 采用 Halowax1014 定量, 用单体的质量分数对结果进行校正. 分析目标化合物为 tri-CN: CN-19、-24、-14、-15、-16、-17/25、-23; tetra-CN: CN-42、-33/34/37、-47、-36/45、-28/43、-27/30、-39、-32、-35、-38/40、-46; penta-CN: CN-52/60、-58、-61、-50、-51、-54、-57、-62、-53、-59、-49、-56; hexa-CN: CN-66/67、-64/68、-69、-71/72、-63、-65; hepta-CN: CN-73、-74; octa-CN: CN-75.

1.3 质量控制与质量保证

质量控制包括分析程序空白、方法空白、加标回收率等. 空白中仅检出 CN-27/30、-51、-49 分别为 0.11、0.70、0.29 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$. 仪器检测限(IDL)范围: 0.0029 (CN-36/45) ~ 0.45 (CN-23) pg , 平均值 0.12 pg . 本实验流程回收率: PCB-30 在 71% ~ 102%, PCB-209 在 86% ~ 108%, 文中数据均经空白扣除, 未经回收率校正.

2 结果与分析

2.1 大气沉降通量及组成

东江流域 \sum PCNs 的日沉降通量范围为 131 ~ 2 000 $\text{pg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均值 (828 \pm 503) $\text{pg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$. 根据 Noma 等^[2]总结的 PCNs 单体的 2,3,7,8-TCDD 相对效率因子(RPF)估算 PCNs 的毒理当量(TEQ)日沉降通量范围为 0.02 ~ 0.75 $\text{pg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均值 (0.14 \pm 0.13) $\text{pg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ (图 2). 根据广东境内东江流域的空间分布特征, 以石龙为界分为两部分: 石龙以上流域面积 23 540 km^2 , 若不考虑短期采样和采样点较少的影响, 以石水口以上 6 点的平均值作为平均沉降通量, 计算得到石龙以上流域的 \sum PCNs 年沉降量为 5.3 kg , 对应 TEQ 年沉降量 0.6 g ; 同理, 石龙以下流域面积 8 300 km^2 , 以石排以下 4 点(广州点除外)的平均值作为该地区平均沉降通量, 计算得到石龙以下流域的 \sum PCNs 年沉降量为 3.2 kg , 对应 TEQ 年沉降量

0.7 g; 因此, 广东省东江流域内大气 Σ PCNs 年沉降总量为 8.5 kg, TEQ 年沉降总量 1.3 g.

目前关于 PCNs 的大气沉降通量尚未有报道, Egeback 等^[23] 虽然报道了大气沉降中 PCNs 的组成, 但由于绝对量未知而并未给出具体通量, 因此无法进行比较. 鉴于 PCNs 和 PCBs 的性质相似, 因此将本研究中 PCNs 的 TEQ 沉降通量与类二噁英 PCBs 的 TEQ 沉降通量进行比较. Ogura 等^[24] 的研究显示: 日本 Kanto 地区的类二噁英 PCBs 的 TEQ 沉降通量均值为 $0.67 \text{ pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 刘耕耘等^[25] 通过对大气降尘样品的分析, 粗略估计北京市类二噁英 PCBs 的 TEQ 大气沉降通量为 $0.93 \text{ pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 任曼等^[26] 对广州类二噁英 PCBs 大气沉降通量的研究显示: TEQ 沉降通量 $1.5 \text{ pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 本研究 PCNs 的 TEQ 沉降通量 [均值 $0.14 \text{ pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$] 虽然低于广州大气类二噁英 PCBs 的 TEQ 沉降通量, 但是与北京及日本等地属同一水平; 说明东江流域大气中已存在一定程度的 PCNs 污染, 特别是具有类二噁英毒性的 PCNs, 同时也表明通过大气沉降作用进入地表的 PCNs 具有潜

在的危害性, 将对地表环境和生态系统产生重要的影响.

化合物组成上, 以 tri-CN 为主, 相对含量占总量的 50% 以上, 其它组分相对含量随着氯原子取代数的增加而逐渐减少, 依次是 tetra-CN、penta-CN、hexa-CN 以及 hepta-CN, 而 octa-CN 含量通常 < 1% (表 1). 这与 PCNs 组分的饱和蒸气压及辛醇-空气分配系数 (K_{OA}) 密切相关: 氯取代数越高, K_{OA} 越大, 越难于挥发和长距离迁移, 大气中含量也越低, 进而沉降样品中的含量也低, 反之亦然. Helm 等^[8] 在研究加拿大多伦多大气 PCNs 组成时也发现 tri-CN 是大气中 PCNs 的主要组分; Lee 等^[27] 对英国乡村大气 PCNs 的研究也有类似发现; Egeback 等^[23] 在对瑞典背景地区大气及沉降 PCNs 的研究中虽然未给出具体浓度, 但也指出大气及沉降样品中均以 tri-CN 为主, 相对含量占总量的 60% 以上. 不同地区 PCNs 组成上略有差异, 广州、东莞与惠州相比, 呈现出高氯代 PCNs (penta-CN ~ octa-CN) 相对含量略高, 而低氯取代 PCNs (tri-CN ~ tetra-CN) 相对含量略低的特征.

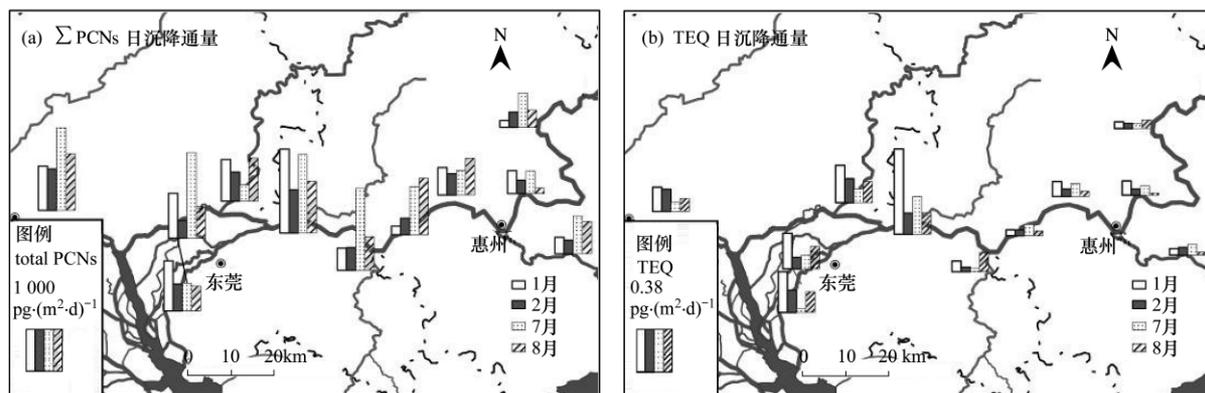


图 2 东江流域 Σ PCNs 及 TEQ 日沉降通量分布

Fig. 2 Distribution of the Σ PCNs and TEQ daily deposition fluxes

2.2 大气沉降的空间分布

Σ PCNs 沉降通量的空间分布如图 2(a) 所示. 白鹭 7 月沉降通量最大, 下围 8 月沉降通量最小. 4 次沉降通量均值石排最高, 广州次之, 下围最低. TEQ 日沉降通量空间分布如图 2(b) 所示, 最高值来源于石排 1 月样品, 而最低值仍来自下围 8 月样品. 东江流域各采样点间 Σ PCNs 及对应 TEQ 沉降通量差异显著, 其中沉降通量较高的点 (广州、元洲、白鹭、南五、石排、石水口) 集中分布于广州、东莞境

内. 按所在地区的均值, Σ PCNs 及 TEQ 日沉降通量均以东莞地区最高, 广州次之, 惠州最低 (表 1). 由于东莞和广州城市化和工业化较惠州更为发达, 人口及工业区更为稠密, 可能的 PCNs 污染来源更为复杂多样, 包括: 历史上残留 PCNs 工业品的释放、金属冶炼等热过程、固体废弃物焚烧等燃烧源, 因此 PCNs 的污染更为严重. 王俊等^[28, 29] 在监测珠江三角洲大气中 PCBs 和 PBDEs 的时候也发现广州、东莞的含量普遍高于惠州. 按城乡类型分类, 城

表 1 各地 PCNs 及 TEQ 的日沉降通量/ $\text{pg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$
Table 1 Average daily deposition fluxes of PCNs and TEQ in different sampling areas/ $\text{pg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$

日沉降通量	广州 (广州、元洲)			东莞 (白鹭、南五、石排、石水口)			惠州 (岗里、浪头、雷公、下围、平潭)		
	1、2月 均值	7、8月 均值	总均值 ($\omega/\%$)	1、2月 均值	7、8月 均值	总均值 ($\omega/\%$)	1、2月 均值	7、8月 均值	总均值 ($\omega/\%$)
tri-CN _s	464	812	638 (62%)	423	852	638 (59%)	241	526	384 (69%)
tetra-CN _s	136	109	123 (12%)	163	116	140 (13%)	55	85	70 (13%)
penta-CN _s	165	112	138 (13%)	195	115	155 (14%)	20	59	40 (7%)
hexa-CN _s	96	46	72 (7%)	108	87	97 (9%)	47	47	47 (8%)
hepta-CN _s	48	79	64 (6%)	47	41	44 (4%)	15	18	16 (3%)
octa-CN	2.5	3.1	2.8 (<1%)	4.6	1.2	2.9 (<1%)	0.10	0.20	0.15 (<1%)
\sum PCNs	912	1 160	1 040	941	1 210	1 080	378	735	557
TEQ	0.13	0.09	0.11	0.31	0.17	0.24	0.07	0.07	0.07

镇采样点 \sum PCNs 日沉降通量均值 [$(1\ 120 \pm 548) \text{pg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] 普遍高于乡村 [$(591 \pm 317) \text{pg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] ,说明城镇比之乡村大气中 PCNs 含量更高,这也暗示城市中存在更多 PCNs 的排放源。

2.3 大气沉降的季节变化

图 2 及表 1 显示: \sum PCNs 日沉降通量夏季高于冬季,而对应 TEQ 恰好相反;且同一季节各月间沉降通量也差别显著。PCNs 的沉降通量与降雨量及温度有关。降雨可以直接冲刷空气中气态的 PCNs,同时还可以通过冲刷空气中的悬浮颗粒物,提高吸附在颗粒物上的有机污染物(如 PCNs)的沉降量。夏季温度高有利于 PCNs 的挥发,空气中 PCNs 浓度相对更高,加之雨水的频繁冲刷,因此夏季 \sum PCNs 的沉降通量也高。具有类二噁英毒性的 PCN 单体主要是 penta-CN_s ~ hexa-CN_s,且以 hexa-CN_s 的毒性更强。而 Helm 等^[11]研究 PCNs 在大气气态与颗粒态上分配时发现:80% 以上的 hexa-CN_s 位于颗粒物上;Kaupp 等^[30]的研究也显示:焚烧产生的难挥发或半挥发性的有机物(如二噁英)主要分布在细颗粒物上,因此颗粒物的沉降可能控制 TEQ 的沉降通量。冬季降雨量少,PCNs 的沉降以干沉降为主;夏季由于雨水冲刷作用,大气颗粒物浓度较低,使得颗粒物沉降总量少于冬季,依附颗粒物沉降的具有类二噁英毒性的 PCNs 也随之减少,致使 TEQ 低于冬季。任曼等^[26]对广州地区 PCBs 及其对应 TEQ 的研究结果发现 PCBs 及对应 TEQ 均为湿季(2~3月)高于干季(11~1月),与本研究不同。采样时间及化合物性质的不同可能是导致结果差异的主要原因。

2.4 大气沉降中 PCNs 的来源分析

PCNs 早在 20 世纪 80 年代以前就已停止生产,目前环境中的 PCNs 主要来源于历史残留工业品的

释放和焚烧等热处理过程。已有文献报道,多种 PCNs 是焚烧等热处理过程的副产物^[13]。这些 PCN 单体可以作为探索大气中 PCNs 燃烧来源的指示物(combustion marker)。Järnberg 等^[31]发现 CN-52/60, -66/67, -73 在飞灰样品中质量分数较其他单体有所增加;同时还发现一些单体(CN-39、-44、-48、-54、-60、-70)在飞灰中含量较工业品 PCB 和 PCN 高出很多,可以作为燃烧来源的指示物。Schneider 等^[32]将飞灰的组成与工业用 Halowax 系列比较发现 CN-44、-45/36、-39、-38/48、-51、-54、-66/67、-73 并不存在于 PCNs 工业品 Halowax 里,因此可以作为燃烧源的指示物。虽然关于 PCNs 燃烧源的研究不少,但各文献所选 PCN 单体略有不同,本文选取应用较多的 CN-54、-66/67 作为燃烧来源指示物。富集系数(enrichment factor, EF)作为一种源解析的手段,可以被用来评估燃烧源 PCNs 的贡献值^[12]。采样点 PCN 单体的相对含量与所有样点该单体相对含量均值的比即为富集系数[公式(1)]。各采样点 CN-54、-66/67 的富集系数(EF)如图 3 所示。元洲、白鹭、南五、石排 4 点 CN-54、-66/67 的 EF 值均高于 1,说明这 4 点所在区域 PCNs 主要来自焚烧等热过程。沉降通量较高的地区可能为 PCNs 的源区,同时随大气迁移的能力较弱的高氯代 PCNs 相对含量较高的地方也可能是源区,由此推断:广州(广州、元洲)和东莞(白鹭、南五、石排)可能为 PCNs 的源区。但是由于广州点燃烧源相关 PCNs 的 EF 值 < 1,说明其 PCNs 并非主要来自焚烧等热过程,历史残留 PCNs 的释放可能是其主要的来源。

$$EF_i = \frac{\omega_i\%}{\bar{\omega}_i\%} \quad (1)$$

式中, EF_i 为 PCN 单体 i 的富集系数; $\omega_i\%$ 为 PCN 单体 i 的相对含量; $\bar{\omega}_i\%$ 为各点 PCN 单体 i 相对含

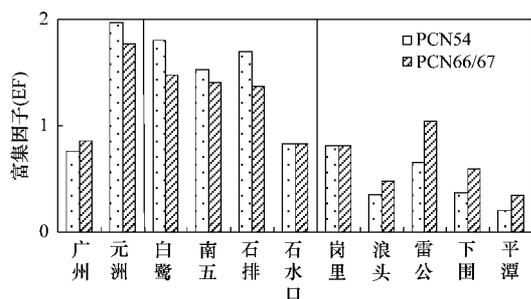


图3 各采样点燃烧源指示物 CN54, -66/67 的富集系数

Fig. 3 Enrichment factor of combustion marker CN54, -66/67 at each sampling site

量的平均值.

3 结论

(1) 广东境内东江流域大气 Σ PCNs 的日沉降通量均值 $828 \text{ pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; 对应 TEQ $0.14 \text{ pg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 据此估算东江流域广东境内 PCNs 年沉降总量为 8.5 kg 相应 TEQ 年沉降量 1.3 g . 由此说明东江流域大气中已存在一定程度的 PCNs 污染, 且通过大气沉降作用进入地表的 PCNs 将对地表环境和生态系统产生潜在的危害.

(2) 化合物组成以 tri-CN_s 为主. 广州、东莞两地与惠州相比呈现高氯代 PCNs 相对含量较高的特征.

(3) 石排 4 次沉降通量的均值最高; 空间分布以东莞地区采样点 PCNs 沉降通量最高, 广州次之, 惠州最低.

(4) Σ PCNs 日沉降通量呈现夏季高冬季低的特点, 对应 TEQ 恰好相反, 说明季节交替所带来的降雨量、温度的变化显著影响 PCNs 的沉降通量与组成.

(5) 来源分析显示: 元洲、白鹭、南五、石排 4 点 PCNs 主要来源于燃烧等热过程; 广州点 PCNs 可能更多地来自非燃烧源的贡献.

参考文献:

[1] Falandysz J. Polychlorinated naphthalenes: an environmental update [J]. *Environmental Pollution*, 1998, **101**(1): 77-90.

[2] Noma Y, Yamamoto T, Sakai S I. Congener-specific composition of polychlorinated naphthalenes, coplanar PCBs, dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans in the Halowax series [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(6): 1675-1680.

[3] Taniyasu S, Kannan K, Holoubek I, *et al.* Isomer-specific analysis of chlorinated biphenyls, naphthalenes and dibenzofurans in Delor: Polychlorinated biphenyl preparations from the former

Czechoslovakia [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **126**(2): 169-178.

- [4] Yamashita N, Kannan K, Imagawa T, *et al.* Concentrations and profiles of polychlorinated naphthalene congeners in eighteen technical polychlorinated biphenyl preparations [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(19): 4236-4241.
- [5] Oh J E, Gullett B, Ryan S, *et al.* Mechanistic relationships among PCDDs/Fs, PCNs, PAHs, CIPhs, and CIBzs in municipal waste incineration [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(13): 4705-4710.
- [6] Jansson S, Fick J, Marklund S. Formation and chlorination of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the post-combustion zone during MSW combustion [J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(8): 1138-1144.
- [7] Ba T, Zheng M H, Zhang B, *et al.* Estimation and congener-specific characterization of polychlorinated naphthalene emissions from secondary nonferrous metallurgical facilities in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(7): 2441-2446.
- [8] Helm P A, Bidleman T F. Current combustion-related sources contribute to polychlorinated naphthalene and dioxin-like polychlorinated biphenyl levels and profiles in air in Toronto, Canada [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(6): 1075-1082.
- [9] Lerche D, Van de Plassche E, Schwegler A, *et al.* Selecting chemical substances for the UN-ECE POP protocol [J]. *Chemosphere*, 2002, **47**(6): 617-630.
- [10] Helm P A, Bidleman T F, Li H H, *et al.* Seasonal and spatial variation of polychlorinated naphthalenes and non-/mono-*ortho*-substituted polychlorinated biphenyls in arctic air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(21): 5514-5521.
- [11] Helm P A, Bidleman T F. Gas-particle partitioning of polychlorinated naphthalenes and non- and mono-*ortho*-substituted polychlorinated biphenyls in arctic air [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **342**(1-3): 161-173.
- [12] Harner T, Shoeib M, Gouin T, *et al.* Polychlorinated naphthalenes in Great Lakes air: assessing spatial trends and combustion inputs using PUF disk passive air samplers [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(17): 5333-5339.
- [13] Meijer S N, Harner T, Helm P A, *et al.* Polychlorinated naphthalenes in UK soils: Time trends, markers of source, and equilibrium status [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(21): 4205-4213.
- [14] Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J L. Levels of metals, PCBs, PCNs and PAHs in soils of a highly industrialized chemical/petrochemical area: Temporal trend [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(2): 267-276.
- [15] Gevaio B, Harner T, Jones K C. Sedimentary record of polychlorinated naphthalene concentrations and deposition fluxes

- in a dated lake core [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(1): 33-38.
- [16] Kannan K, Kober J L, Kang Y S, *et al.* Polychlorinated naphthalenes, biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans as well as polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment from the Detroit and Rouge Rivers, Michigan, USA [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, **20**(9): 1878-1889.
- [17] Brack W, Blaha L, Giesy J P, *et al.* Polychlorinated naphthalenes and other dioxin-like compounds in Elbe River sediments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(3): 519-528.
- [18] Evenset A, Christensen G N, Kallenborn R. Selected chlorobornanes, polychlorinated naphthalenes and brominated flame retardants in Bjørnøya (Bear Island) freshwater biota [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **136**(3): 419-430.
- [19] Llobet J M, Falco G, Bocio A, *et al.* Human exposure to polychlorinated naphthalenes through the consumption of edible marine species [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(6): 1107-1113.
- [20] Park H, Kang J H, Baek S Y, *et al.* Relative importance of polychlorinated naphthalenes compared to dioxins, and polychlorinated biphenyls in human serum from Korea: Contribution to TEQs and potential sources [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1420-1427.
- [21] Horii Y, Jiang Q T, Hanari N, *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and naphthalenes in plasma of workers deployed at the World Trade Center after the collapse [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(13): 5188-5194.
- [22] Wyrzykowska B, Hanari N, Orlikowska A, *et al.* Polychlorinated biphenyls and -naphthalenes in pine needles and soil from Poland-Concentrations and patterns in view of long-term environmental monitoring [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(9): 1877-1886.
- [23] Egeback A L, Wideqvist U, Järnberg U, *et al.* Polychlorinated naphthalenes in Swedish background air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(19): 4913-4920.
- [24] Ogura I, Masunaga S, Nakanishi J. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan [J]. *Chemosphere*, 2001, **44**(6): 1473-1487.
- [25] 刘耕耘, 陈左生, 史焯弘, 等. 北京大气沉降样品中的 PCBs [J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(1): 40-44.
- [26] 任曼, 陈德翼, 陈佩, 等. 广州市类二噁英-多氯联苯大气沉降通量和组成 [J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(1): 198-203.
- [27] Lee R G M, Thomas G O, Jones K C. A detailed study of factors controlling atmospheric concentrations of PCNs [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(13): 4729-4738.
- [28] 王俊, 张干, 李向东, 等. 利用 PUF 被动采样技术监测珠江三角洲地区大气中多氯联苯分布 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 478-481.
- [29] 王俊, 张干, 李向东, 等. 珠江三角洲地区大气中多溴联苯醚的被动采样观测 [J]. *中国环境科学*, 2007, **27**(1): 10-13.
- [30] Kaupp H, McLachlan M S. Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(1): 85-95.
- [31] Järnberg U, Asplund L, De Wit C, *et al.* Distribution of polychlorinated naphthalene congeners in environmental and source-related samples [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997, **32**(3): 232-245.
- [32] Schneider M, Stieglitz L, Will R, *et al.* Formation of polychlorinated naphthalenes on fly ash [J]. *Chemosphere*, 1998, **37**(9-12): 2055-2070.