

多氯萘的研究*

郭 丽 巴 特 郑明辉**

(中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室 北京 100085)

摘 要 多氯萘(polychlorinated naphthalenes, PCNs)是一类理化性质相似的持久性有机污染物,共有 75 个同类物。从 20 世纪 70 年代起,在全球范围内已陆续停止了 PCNs 的生产和使用,目前环境中 PCNs 的污染主要来自历史上生产和使用 PCNs 以及现有废弃物焚烧、金属冶炼及其它类似过程的废气排放。PCNs 广泛分布于各类环境介质中,其造成的环境污染已有所显现,PCNs 的相关研究成为近年来环境科学研究的一个热点,PCNs 的污染控制已成为一些国家和地区环境管理的新任务。本文重点介绍了 PCNs 的特性、环境中 PCNs 的来源、分析检测方法、环境污染水平、环境化学行为与环境归宿。同时还讨论了我国有关 PCNs 研究的一些初步结果,展望了有关多氯萘的研究发展趋势。

关键词 多氯萘 持久性有机污染物 环境行为 检测方法

中图分类号: X131; X783; O625.23 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2009)02/3-0377-12

Study of Sources and Distribution Characteristics of Polychlorinated Naphthalenes

Guo Li Ba Te Zheng Minghui**

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Polychlorinated naphthalenes (PCNs) are ubiquitous contaminants in the global environment. Due to their potential for toxicity, bioaccumulation and persistence similar to polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), PCNs have been listed as Additional POPs Candidates to the Stockholm Convention by some countries and international organizations. PCNs were in use as dielectric (insulating) fluids in electrical equipments and as heat-transfer fluids and plasticisers. Stockpiles may still exist. Putting these chemicals under global control could help to ensure their proper disposal. PCNs can be also formed as unintentional produced persistent organic pollutants. PCNs release to the environment from stack gas and solid waste in thermal processes. The character of PCNs, the source identification, analytical methods, environment level, environment transportation and sink are reviewed in this paper. Primary studies on PCNs in China are also mentioned. The trends of research and environment management countermeasure on PCNs are also discussed.

Key words PCNs; POPs; environmental behavior; analytical methods

收稿: 2008 年 10 月

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(No. KZCX2-YW-420)、国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2009CB421606)和国家自然科学基金项目(No. 20677070, 20621703)资助

** 通讯联系人 E-mail: zhengmh@mail.mcces.ac.cn Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Contents

- 1 Introduction
- 2 The character of PCNs
 - 2.1 Physical-chemical properties of PCNs
 - 2.2 Toxicity and bioaccumulation
- 3 The sources identification
 - 3.1 The application in the early years
 - 3.2 Incineration and other thermal processes
- 4 Analytical methods for PCNs
 - 4.1 Sampling and extraction
 - 4.2 Purification
 - 4.3 Instrument analysis
- 5 The situation of PCNs pollution in the environment
 - 5.1 Atmosphere
 - 5.2 Soil and sediment
 - 5.3 Breast milk, food and other bio-samples
- 6 Environment transportation and sink
 - 6.1 Degradation
 - 6.2 Migration
 - 6.3 Long-distance transportation
- 7 Primary studies on PCNs in China
- 8 Perspective

1 引言

多氯萘 (polychlorinated naphthalenes, 简称 PCNs) 是一类基于萘环上的氢原子被氯原子所取代的化合物的总称, 在 20 世纪 80 年代以前主要用于电力行业, 如电容器或变压器中的绝缘油、电缆绝缘体、阻燃剂等。除历史上工业生产 PCNs 外, 在垃圾焚烧、金属冶炼、化工生产等过程还会无意产生 PCNs, 这是目前全球 PCNs 的重要污染源。近年来的研究表明, PCNs 是全球环境中普遍存在的一类持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 具有类似于二英类的毒性、生物富集性, 难降解, 并能通过大气进行远距离传输, 因此多氯萘已被联合国欧洲经济委员会 (United Nations Economic Commission for Europe, 简称 UNECE)、世界野生动物保护基金会 (WWF) 推荐列入“关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约”优先控制持久性有机污染物的候补名单中, PCNs 造成的环境污染已成为环境科学研究的一大热点。我国对于 PCNs 的研究刚刚起步, PCNs 的基础数据十分匮乏, 了解国际上有关 PCNs 的研究动态对我国相关研究会有借鉴, 同时对我国制定

PCNs 污染控制对策也有重要作用。

2 多氯萘的特性

2.1 物理化学性质

PCNs 的化学通式为 $C_{10}H_{(0-8)}Cl_{(0-8)}$, 化合物的结构式如图 1 所示。根据氯原子取代的数目和位置不同, 从一氯代到八氯代 PCNs 共有 75 个同类物 (congener)。

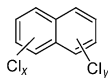


图 1 PCNs 结构式

Fig. 1 Structure of PCNs

PCNs 具有亲脂和共平面性, 化学惰性, 抗热性, 低蒸气压和绝缘性, 且水溶性较低, 具有较高的亲脂性。PCNs 在环境中很难降解, 有生物富集性和生物累积性。PCNs 各同类物与环境污染相关的重要的物理特性见表 1。

2.2 毒性和生物富集性

PCNs 是共平面异构体, 类似于毒性最强的 2, 3, 7, 8-四氯代二苯并-对二 (2, 3, 7, 8-TCDD), 其毒性机制如 EROD (ethoxyresorufin σ -deethylase) 和 AHH (aryl hydrocarbon hydroxylase) 等效应与 2, 3, 7, 8-TCDD 类似, 具有潜在的胚胎毒性、肝毒性、免疫毒性、皮肤损害、致畸毒性和致癌毒性等。有关介绍 PCN 同类物毒性的资料不多^[1-5]。Villeneuve 等^[2]通过在鱼体和大鼠肝肿瘤细胞的 PCNs 毒性测试发现, 毒性主要由五氯、六氯和七氯代同类物引起, 其中六氯萘同系物中 CN-63, 66/67 和 69 是主要的毒性来源, 这几种同类物的毒性当量因子 (TEF) 为 0.002。Sisman 和 Geyikoğlu 等^[3]选取 CN-50 和 CN-66 两种同类物对斑马鱼胚胎进行毒性试验, 发现 20ng/mL 的 PCN 同类物对胚胎没有影响, 但当胚胎在 30-50ng/mL 含量的 PCN 同类物中胚胎成活率有明显的降低。

从总体上看, 在 75 种 PCNs 同类物中, 取代位为 2, 3, 6, 7 位上有 3 个或 4 个被氯取代, 即 TeCN-48、PeCN-54、HxCN-66, 67, 68, 69, 70, 71 和 HpCN-73 等具有类似于二英类的毒性, 其中, HpCN-73 是相对毒性最强的一种同类物, 它的 TEF 为 0.003。实际上, 在所有的 75 种同类物中只有 23 种已被测试具有类二英毒性^[4]。表 2 列出了 PCNs 中具有类似于二英毒性的同类物的相对毒性数据。

表 1 PCN 同类物的物理性质^[101-104]Table 1 Physical characteristics of PCNs^[101-104]

PCNs no.	position of chlorine substitution	melting point (°C)	boiling point (°C)	solubility (μg/L)	log K_{ow}	log P_L (25 °C)	log K_{oa} (25 °C)
CN-1	1	- 2.3	260	2 870	3.95	0.747	
CN-2	2	59.5-60	259	924	4.04	0.402	
CN-3	1, 2	37	295-298	137	4.47	- 0.521	6.75
CN-4	1, 3	61.5-62	291			- 0.460	6.68
CN-5	1, 4	71.5	287	312	4.78	- 0.453	6.67
CN-6	1, 5	107		396	4.67	- 0.453	6.67
CN-7	1, 6	48.5-49				- 0.453	6.67
CN-8	1, 7	63.5				- 0.453	6.67
CN-9	1, 8	89-89.5		450	4.30	- 0.703	6.99
CN-10	2, 3	120		474	4.61	- 0.478	6.70
CN-11	2, 6	137-138	285			- 0.463	6.68
CN-12	2, 7	115-116		240	4.81	- 0.463	6.68
CN-13	1, 2, 3	84				- 1.102	7.49
CN-14	1, 2, 4	92				- 1.054	7.43
CN-15	1, 2, 5	79				- 1.054	7.43
CN-16	1, 2, 6	92.5				- 1.045	7.42
CN-17	1, 2, 7	88				- 1.045	7.42
CN-18	1, 2, 8	83				- 1.169	7.58
CN-19	1, 3, 5	103				- 0.955	7.31
CN-20	1, 3, 6	81				- 0.943	7.29
CN-21	1, 3, 7	113	274	65	5.47	- 0.943	7.29
CN-22	1, 3, 8	85				- 1.069	7.45
CN-23	1, 4, 5	133				- 1.077	7.46
CN-24	1, 4, 6	68				- 0.955	7.31
CN-25	1, 6, 7	109				- 1.002	7.37
CN-26	2, 3, 6	91		17	5.12	- 1.093	7.48
CN-27	1, 2, 3, 4	198		4.2	5.87	- 1.790	8.37
CN-28	1, 2, 3, 5	141		3.7	5.77	- 1.688	8.24
CN-29	1, 2, 3, 6					- 1.688	8.24
CN-30	1, 2, 3, 7	115				- 1.688	8.24
CN-31	1, 2, 3, 8					- 1.967	8.60
CN-32	1, 2, 4, 5	—				- 1.796	8.38
CN-33	1, 2, 4, 6	111				- 1.504	8.01
CN-34	1, 2, 4, 7	144				- 1.504	8.01
CN-35	1, 2, 4, 8	—				- 1.796	8.38
CN-36	1, 2, 5, 6	164				- 1.622	8.16
CN-37	1, 2, 5, 7	114				- 1.504	8.01
CN-38	1, 2, 5, 8	—				- 1.796	8.38
CN-39	1, 2, 6, 7					- 1.688	8.24
CN-40	1, 2, 6, 8	125-127				- 1.807	8.39
CN-41	1, 2, 7, 8					- 1.917	8.53
CN-42	1, 3, 5, 7			4.1	6.29	- 1.382	7.85
CN-43	1, 3, 5, 8	131		8.2	5.86	- 1.682	8.23
CN-44	1, 3, 6, 7	120				- 1.572	8.09
CN-45	1, 3, 6, 8					- 1.695	8.25
CN-46	1, 4, 5, 8	183				- 1.959	8.59
CN-47	1, 4, 6, 7	139		8.1	5.81	- 1.558	8.08
CN-48	2, 3, 6, 7					- 1.752	8.32
CN-49	1, 2, 3, 4, 5	168.5				- 2.520	9.30
CN-50	1, 2, 3, 4, 6	147			7.00	- 2.260	8.97
CN-51	1, 2, 3, 5, 6					- 2.260	8.97
CN-52	1, 2, 3, 5, 7	171	313			- 2.098	8.76
CN-53	1, 2, 3, 5, 8	175			6.80	- 2.369	9.11

续表 1

PCNs no.	position of chlorine substitution	melting point (°C)	boiling point (°C)	solubility (µg/l)	log K_{ow}	log PL (25°C)	log K_{oa} (25°C)
CN-54	1, 2, 3, 6, 7					- 2 323	9.05
CN-55	1, 2, 3, 6, 8					- 2 411	9.16
CN-56	1, 2, 3, 7, 8					- 2 561	9.35
CN-57	1, 2, 4, 5, 6					- 2 350	9.09
CN-58	1, 2, 4, 5, 7					- 2 192	8.88
CN-59	1, 2, 4, 5, 8	151				- 2 456	9.22
CN-60	1, 2, 4, 6, 7					- 2 098	8.76
CN-61	1, 2, 4, 6, 8	135				- 2 192	8.88
CN-62	1, 2, 4, 7, 8					- 2 350	9.09
CN-63	1, 2, 3, 4, 5, 6	132				- 3 052	9.98
CN-64	1, 2, 3, 4, 5, 7	194	331			- 2 873	9.75
CN-65	1, 2, 3, 4, 5, 8	164				- 3 107	10.05
CN-66	1, 2, 3, 4, 6, 7	205—234			7.70	- 2 804	9.67
CN-67	1, 2, 3, 5, 6, 7					- 2 804	9.67
CN-68	1, 2, 3, 5, 6, 8					- 2 873	9.75
CN-69	1, 2, 3, 5, 7, 8				7.50	- 2 873	9.75
CN-70	1, 2, 3, 6, 7, 8					- 3 134	10.09
CN-71	1, 2, 4, 5, 6, 8					- 2 936	9.83
CN-72	1, 2, 4, 5, 7, 8					- 2 936	9.83
CN-73	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7				8.20	- 3 556	
CN-74	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8	194	348			- 3 609	
CN-75	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	198	365	0.08	7.77	- 4 165	

表 2 具有二 类毒性的 PCNs 同类物的相对毒性数据^[4]

Table 2 The 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin relative potency factors (RPFs) of CN congeners^[4]

congener	PCNs no.	H4 II-EROD	H4 II-EROD	H4 II-luc	H4 II-luc
2-CN	2	< 0.0000022			
1, 4-DiCN	5	0.000000051*			0.000002*
2, 7-DiCN	12	< 0.0000042			< 0.0000069
1, 2, 7-TriCN	17	< 0.0000084			
1, 2, 4, 7-TeCN	34	< 0.0000042			< 0.0000069
1, 2, 6, 8-TeCN	40				0.00016*
1, 3, 5, 7-TeCN	42	< 0.000042			< 0.000069
2, 3, 6, 7-TeCN	48	< 0.000035			
1, 2, 3, 5, 7-PeCN	52	0.000042			
1, 2, 3, 6, 7-PeCN	54	0.000092		< 0.00069	0.00017
1, 2, 3, 7, 8-PeCN	56	0.000024		0.00049	
1, 2, 4, 5, 6-PeCN	57	0.000017		0.000037	
1, 2, 4, 6, 7-PeCN	60	< 0.0000042			< 0.000028
1, 2, 4, 6, 8-PeCN	61	< 0.0000042			
1, 2, 3, 4, 5, 6-HxCN	63		0.002		
1, 2, 3, 4, 5, 7-HxCN	64		0.00002		
1, 2, 3, 4, 6, 7-HxCN	66	0.00061		0.0024	0.0039
1, 2, 3, 5, 6, 7-HxCN	67	0.00028	0.002		0.001
1, 2, 3, 5, 6, 8-HxCN	68		0.002		0.0015
1, 2, 3, 5, 7, 8-HxCN	69		0.002		
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCN	70	0.002		0.0095	0.00059
1, 2, 4, 5, (6, 7), 8-HxCN	71/ 72		0.000007*		
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-HpCN	73	0.0004	0.003	0.0006	0.001

* approximate

从表 1 中可以看到, PCNs 的 $\log K_{ow}$ 值在 3.9—10.37 范围内, 因此易于在食物链中被生物富集放大。一般情况下, 水生生物中 PCNs 的含量往往比周围水体中的含量高上百倍甚至千倍, 但由于代谢等原因, 每个 PCN 同类物的生物富集性也各不相同。总体上, TeCN-42、PeCN-52/60 和 HxCN-66/67 的生物富集性因子最大, 随着氯原子数的增加, 生物富集性增大^[5]。

3 PCNs 的污染来源

环境中 PCNs 的来源主要有历史上生产的含有 PCNs 产品未得到有效处理以及目前在焚烧、金属冶炼等热过程中产生并向环境释放。另外, 一些化工产品中还可能含有 PCNs 的杂质。

3.1 早期 PCNs 的工业生产及应用

PCNs 最早合成于 19 世纪 30 年代, 但直到 1910 年后才开始商品化, 在 1930s—1950s 期间得到广泛的应用。工业生产 PCNs 主要是熔融的萘在金属卤化物的催化作用下加热到一定的温度氯化而产生的。美国宾夕法尼亚州的 Koppers 公司是最大的 PCNs (halowax 系列) 生产厂家, 该公司于 1977 年自动停产, 其它的主要商品名称及生产厂有 Nibren waxes (Bayer, 德国), Seekay waxes (ICI, 英国) 和 Clonacire waxes (Proelec, 法国) 等, 这些厂商也在 20 世纪 80 年代停止生产。全球累计 PCNs 的生产量约为 15 万吨^[6]。由于含有 PCNs 的产品广泛分布及 PCNs 很难降解, 历史上所生产的 PCNs 至今仍是很多工业发达国家环境中 PCNs 的重要来源之一。

3.2 废弃物焚烧以及其它热处理过程

废弃物焚烧是环境中 PCNs 的重要来源之一, 其它一些热处理过程如金属冶炼、化石燃料燃烧等都可能产生 PCNs。研究表明多环芳烃 (PAHs)^[7]、二氯苯酚^[8]、聚氯乙烯^[9] 都可以作为 PCNs 的前体, 在热过程中生成 PCNs。尽管全球环境中 PCNs 的含量呈下降趋势, 但在焚烧等热处理过程中产生的某些 PCNs 同类物却呈上升趋势^[10]。Sinkkonen 等^[11] 对再生铝企业在有机卤代芳烃的研究发现再生铝冶炼炉的烟气中含有较高浓度的 PCNs。Imagawa 和 Lee^[12] 对日本 12 种生活垃圾焚烧飞灰样品中所产生的 PCNs 和 PCDD/Fs 之间的关系进行了研究, 分析结果表明, 与二英类生成机理类似, 飞灰表面的铜催化所发生的 de novo 合成反应是 PCNs 的重要生成途径。Schneider 等^[13] 模拟了飞灰产生 PCNs 的条件, 热处理实验条件为 300 °C 加热 2h, 与工业 Halowax 产

品中 PCNs 的同类物特征分布进行了比较。发现在焚烧飞灰中毒性较强的 PeCN-54 和 HxCN-67 的含量大大高于工业 Halowax 产品, 这可以作为源解析的一个重要特征。Iino 等^[7] 研究了 PAHs 生成 PCDD/Fs 和 PCNs 的初步机理。在 CuCl₂ 的催化作用下将 PAHs 加热到 400 °C, 2h 后就可以直接产生 PCNs。

最新文献报道了 PCDD/Fs、PCNs、氯酚、氯苯和 PAHs 等 in 生活垃圾焚烧时的产生机理及其之间的关系^[4], 通过实验结果进行聚类分析, 发现 PCNs 特别是低氯萘中的 MoCNs 和 DiCNs 以及高氯萘中的 OCN 与 PAHs 之间具有一定的相关性。除 PCNs 和 PAHs 之间的关系外^[7], 发现相邻氯取代的 PCNs 同系物之间也有很好的正相关性, 如萘和 MoCNs、DiCNs 之间有很强的正相关性, 并且随着氯原子取代数的增加而相关系数降低。

在煤、木材等燃料燃烧过程中也可能生成 PCNs。Lee 等^[15] 研究了几类持久性有机污染物在煤和木材燃烧时的排放因子 (EFs), 在模拟家庭燃煤和木材时的条件下, 对于 PCNs 和 PCDD/Fs, 其排放因子均为 100ng/kg, PCBs 为 1 000ng/kg。

4 PCNs 的分析方法研究进展

同二、多氯联苯 (PCBs) 类似, PCNs 在环境样品中的含量往往是痕量水平, 一般都在 pg/g 或 pg/L 甚至更低, 因此对分析方法要求有较高的灵敏度和选择性; 另一方面, 在样品净化时 PCNs 同 PCBs 和其它共平面化合物洗脱曲线相似, 难以完全分离。

4.1 样品的采集与提取

对于大气样品, 可以采用聚氨酯泡沫体 (PUF) 或 XAD-2 树脂吸附气相 PCNs 和玻璃纤维膜吸附颗粒相 PCNs。近来, 研究者们^[6] 采用 PUF 等对全球的大气样品进行被动采样, 用来检测全球范围内包括 PCNs 在内的 POPs。水相中的 PCNs 可以通过 SPE 萃取盘提取^[17], 也有文献报道^[18] 用半透膜装置 (SPMDs) 被动采集废水中的 PCNs。

同其它持久性有机污染物一样, 索氏萃取是从固体基质如土壤、沉积物以及生物样品中提取, 是 PCNs 一种最常用的萃取方法, 已经得到了广泛的应用。对于土壤、沉积物以及生物样品来说, 一般经冷冻干燥或风干后与无水硫酸钠混匀后进行索氏提取^[19-21]。与土壤和沉积物样品相似, PCNs 从生物样品中萃取出来也主要是采用二氯甲烷/正己烷或甲苯进行索氏提取^[22, 23]。

目前已有实验室应用新的萃取技术如加速溶剂

萃取(ASE)^[24-26]或微波萃取(MAE)^[18, 27]。这些技术的优点是有机溶剂的消耗量低,这使得长期运作费用降低而且对环境的污染小,并且减少了提取时间且容易实现高度自动化。样品提取方法的改进是提高分析速度、缩短分析周期的关键。尽管目前超临界流体萃取(SFE)的应用还较少,但已经有文献报道^[28]采用此法萃取了土壤中的PCNs。焚烧飞灰需要首先进行酸解然后用甲苯进行索氏提取^[12]。

4.2 样品的净化与分离

使用净化柱是目前PCNs分析最常用的样品净化分离方法。复合硅胶柱常用于去除沉积物和生物样品中的硫、脂肪等干扰物质^[29-31],另外,也可以直接加入铜粉除硫^[32]。对于生物样品除脂是前处理的关键,常用的除脂方法包括:凝胶渗透色谱柱(GPC),通过体积排阻按照分子的大小将脂肪去除,也可以用浓硫酸除脂^[33]。在PCNs的净化过程中,可以通过活性炭柱等方法进一步与其它物质分离。Krauss等^[25]对城市居民区和工业区的土壤样品中的PCNs、PCBs和PAHs的含量水平进行了分析,经过加速溶剂萃取后的样品通过氧化铝-硅胶柱进行净化,对PCBs和PCNs,需再经过复合硅胶柱纯化后进气相色谱-质谱仪分析。Hamer等^[34]报道了大气样品在经过索氏提取后通过复合硅胶柱分离净化,含有PCNs的组分继续通过活性炭微柱将PCNs和PCBs的主要同类物分离,含有多邻位及部分单邻位的PCBs成分由5ml 30%的二氯甲烷/环己烷淋洗出,含有非邻位及余下的单邻位PCBs组分和PCNs由5ml甲苯淋洗出。Schuhmacher等^[35]对城市/居民区以及未污染区土壤和甜菜中的PCDD/Fs、PCBs和PCNs的含量水平进行了分析。样品在进行索氏提取之后,依次经过多层硅胶柱净化和氧化铝柱分离。另外,对于甜菜样品,需再使用装填了70g BioBead-SX3的凝胶渗透色谱柱来进一步净化。Fernandes等^[36]通过改进的酸性硅胶柱和活性炭柱,在一次分析中同时净化和分离了PCNs、PCDD/Fs、超过50种的常见PCBs、三-六氯代的溴代二-英类、溴代联苯醚、溴代联苯和部分大分子PAHs。

4.3 仪器分析与定量

早期PCNs研究时受仪器条件的限制,大多采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)、高效液相色谱(HPLC)测定,也有采用电化学、薄层色谱法测定某些异构体或者工业混合物^[37-39]。近年来随着分析仪器的快速发展,PCNs的分析方法也得到了改进。目前,PCNs分析应用最广泛的是气相色谱-低

分辨质谱(HRGC-LRMS)联用,随着后来气相色谱-高分辨质谱(HRGC-HRMS)的使用,PCNs的测定方法也逐渐成熟起来。在质谱应用中,电子轰击离子源(EI)^[40-43]与电子捕获负化学离子源(ECNI)^[34, 44]的质谱模式均有应用。使用高分辨质谱测定PCNs时分辨率一般设定为8 000—10 000^[45, 46]。近年来,气相色谱-离子阱质谱也有应用报道^[47]。另外,Horii等^[48]采用二维气相色谱/质谱(2DGC-G-IRMS)测定了PCNs,分离效果和定量精度都很好。

使用高效毛细管气相色谱柱将PCN同类物有效分离是准确定量分析的前提。在20世纪90年代,PCNs的分析方法就已经建立,Jönberg等^[49]研究了不同极性和结构的毛细管色谱柱,发现5%的苯基-二甲基聚硅氧烷色谱柱对PCNs的分离效果最佳,并公布了该类柱的保留时间数据,但是还有一些性质十分相似的同类物无法完全分离。其中,六氯代的化合物就有3对未分离(分别为CN-66/67-64/68和71/72),而HxCNs-66/67生物富集能力强,有分离定量的需求。Williams等^[50]采用PYE柱利用高效液相色谱将这几种异构体分离。Helm^[51]则采用Restek公司的Rt-βDEXcst色谱柱成功地将PeCNs、HxCNs和HpCNs中几种难分离的同类物完全分离,甚至将最难分离的CN-66和67也已分离,但分离时间略显长,达120min左右。

环境样品中PCNs含量水平的定量主要有两种方法:(1)选择个别的同类物标样代表相应的氯代萘,并且每一氯代萘采用相同的响应因子^[40, 42, 52];(2)选择一种合适的工业混合物作为参考计算出每个同类物的响应因子。Halowax 1014^[34, 51]以及其它的Halowax系列^[53]已经用GC-FID法测定并随后用来PCNs的定量^[34, 41, 54-56]。

5 环境中PCNs的污染水平

目前已经在大气、土壤、沉积物、水体、生物乃至母乳中都发现了PCNs的存在。

5.1 大气

许多研究者都对大气中PCNs的污染状况做过调查(见表3),在过去几年里,研究者们还在北极以及其它一些边远地区大气中发现了PCNs。在大气样品中TrCNs和TeCNs是主要组成部分,约为80%—95%。

1998年,Hamer等^[57]首次报道了北极地区大气中PCNs的含量,平均含量范围在0.84—40.4pg/m³之间,随后Helm等^[58]报道了在北极地区较冷的月

表 3 部分国家和地区大气样品中 PCNs 的含量分布

Table 3 PCNs concentrations in air samples from some countries and regions

sampling site	PCN homologue	analyzing method	internal standard	concentration (pm ³)	ref
Stockholm, Sweden	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	¹³ C-PCBs	39—56	84
Augsburg, Germany	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	¹³ C-PCBs	24—60	85
Barcelona, Spain	MoCNs-OCN	HRGC/HRMS	¹³ C-PCBs	289—622	62
Netherlands and South Africa	TrCNs+TeCNs	HRGC/LRMS	—	0.3—86	86
Lancaster, England	TrCNs+HpCNs	GC/ECD	—	73—223	87
Sweden	TeCNs+HxCNs	HRGC/HRMS	¹³ C-PCBs	1—10	88
Arctic region	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	¹³ C-PCBs	0.03—1.29	89
whole world	TrCNs-OCN	HRGC/LRMS	—	nd—32	16
Arctic region	DiCNs-OCN	GC/FID	—	0.3—49	57
the Great Lakes	TeCNs-OCN	HRGC/LRMS	—	0.87—11.5	90
Europe	TrCNs+PeCNs	HRGC/LRMS	—	0.03—34	91
Venice Lagoon	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	¹³ C-PCBs	0.19—3.4	61
Chicago	DiCNs+HpCNs	GC/FID	—	24—469	34
Ontario	DiCNs+HpCNs	GC/FID	—	12—22	34
United Kingdom	TrCNs-OCN	HRGC/LRMS	—	22—160	59
Toronto, Canada	TrCNs-OCN	HRGC/LRMS	—	7—84	60
Mace Head, Ireland	TrCNs-OCN	HRGC/LRMS	—	1.7—55	56
England	TrCNs-OCN	HRGC/LRMS	—	31—310	56
the Great Lakes	TrCNs-OCN	HRGC/LRMS	—	12—52	92
Norwegian Arctic	TrCNs-OCN	HRGC/LRMS	¹³ C-PCBs	9—48	93

份 PCNs 的含量较高。在北极大气中检测到 PCNs 充分说明了 PCNs 易于在大气中远距离传输。Hamer 等^[59]报道了英国大气样品中 PCNs 的含量水平,他们认为在英国和欧洲地区大气中 PCNs 的污染比 PCBs 的污染更为严重,这说明在英国 PCNs 的重要污染来源,在 1994 年的样品中, \sum PCNs 的平均值为 59pm/m³,而在 1998—1999 年的样品中城市采样点的含量为 138—160pm/m³,乡村采样点的含量降至 22—35pm/m³。

Helm 等^[60]报道了北美五大湖地区大气中 PCNs 的含量,在市区采样点中 PCNs 的平均总含量较高 (51pm/m³),在多伦多采样点相对较低 (28pm/m³)。Hamer 等^[34]发现在芝加哥一个采样点 \sum PCNs 的平均值为 68pm/m³,而在多伦多、安大略湖采样点中相对较低,分别为 12pm/m³和 22pm/m³,此含量水平比在英国所发现的 PCNs 含量 (138—160pm/m³) 较低。

Manodori 等^[61]研究了威尼斯环礁湖地区大气中的 PCNs,低氯萘含量占主要组成,总含量为 191—3415fg/m³,最低含量为海上的采样点,工业区和乡村采样点总含量并无显著差异,而且发现此地区 PCNs 的污染主要来自燃烧源。

近来, Mari 等^[62]研究了西班牙巴塞罗纳地区的工业区和背景区的大气样品中的 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 含量水平与分布特征,PCNs 的含量在 0.29—0.62ng/m³之间,其总含量高于 7 种指示性 PCBs 同类物的总量 (0.13—0.17ng/m³),同时也高出 PCDD/Fs

总量几个数量级。

5.2 土壤和沉积物

在对环境样品中持久性有机污染物的研究时,土壤和沉积物样品往往是研究的重点,因为土壤和沉积物是各类污染物的汇。表 4 中列出了不同国家和地区土壤、沉积物样品中 PCNs 的含量分布。

Lundgren 等^[63]发现波罗的海北部表层沉积物中 PCNs (从 TeCNs 到 HpCNs) 的含量水平为 0.27—2.8ng/g (干重),并根据沉积速率等值估算在波罗的海沉积物中每年 PCNs 的沉积量大约为 91kg/年,这与欧洲地区其它地方的含量在同一水平上,而且与北美、日本等地方沉积物样品中的背景值也在同一水平上。Jönberg 等^[64]也测定了波罗的海地区沉积物样品中的 PCNs,含量在 0.14—7.6ng/g (干重)之间,瑞典西海岸地区的含量为 0.1—1.3ng/g (干重)。Kannan 等^[65]报道了密歇根湖沉积物中 PCNs 的含量为 0.3—0.8ng/g (干重)。在日本, Yamashita 等^[66]发现东京湾表层沉积物中 PCNs 的含量为 1.8ng/g (干重)。而在被污染地区,如德国的某工业区附近,PCNs 的总含量高达 2500ng/g (干重)^[67]。据目前所知,在美国一被氯碱工业污染的沉积物样品中,PCNs 的含量最高,PeCNs、HxCNs 和 HpCNs 的含量分别为 2.6、7.3 和 9.6μg/g^[41]。

Meijer 等^[10]在 2001 年研究了英国两个土壤采样点的 PCNs 含量水平、随时间变化趋势以及特征源等。在 Luddington 的土壤样品中,PCNs 的总含量从 1968 年的 6000ng/g (干重)下降到 1990 年的

表 4 部分国家和地区土壤、沉积物样品中 PCNs 的含量分布

Table 4 PCNs concentrations in soil and sediment samples from some countries and regions

sampling site	PCN homologue	analyzing method	intemal standard	concentration (ng/ g, dw)	ref
Poland	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	¹³ C-PCDD/Fs	0.36—1.1	69
Tarragona, Spain	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	¹³ C-PCDD/Fs	nd—372	30
Bayreuth, Germany	DiCNs-OCN	HRGC/LRMS	¹³ C-PCBs	< 0.1—15.4	68
Broadbalk, UK	TrCNs-HpCNs	HRGC/LRMS	—	0.32—16	10
Luddington, UK	TrCNs-HpCNs	HRGC/LRMS	—	0.42—6	10
Catabñia, Spain	TeCNs-OCN	HRGC/HRMS	¹³ C-PCDD/Fs	0.032—0.18	35
Baltic Sea	TeCNs-HpCNs	HRGC/LRMS	¹³ C-PCBs	0.14—7.6	64
Detroit and Rouge Rivers, USA	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	—	0.08—187	20
Detroit River, USA	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	¹³ C-PCDDs	1.23—8.200	21
Qingdao coastal sea, China	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	¹³ C-PCBs	0.2—1.2	94
Venice and Orbetello Lagoons, Italy	MoCNs-OCN	HRGC/HRMS	—	0.03—1.51	42
creek Spittelwasser, German	PeCNs-HpCNs	HRGC/HRMS	¹³ C-PCBs	2.540	67
northern Baltic Sea, Sweden	TeCNs-HpCNs	HRGC/HRMS	¹³ C-PCBs	0.27—2.8	63
dated lake, England	TrCNs-HpCNs	HRGC/LRMS	—	0.49—12.1	32
Sweden	TeCNs-HpCNs	HRGC/LRMS	—	—	33
Gdańsk Basin, Baltic Sea	TeCNs-HpCNs	HRGC/HRMS	¹³ C-PCBs	6.7	29
southeastern coastal Georgia	TrCNs-OCN	HRGC/LRMS	—	19.600—23.400	54
Tokyo Bay, Japan	TrCNs-HpCNs	HRGC/HRMS	—	0.2—4.4	66

420pg/g(干重);在 Broadbalk 的土壤样品中,在 1980 年的两个样品中,PCNs 的总含量最高,分别为 16 000 和 15 000pg/g(干重)。Schuhmacher 等^[35]报道了西班牙—石油化工厂附近土壤中的 PCNs 含量,他们采集了城市/住宅区附近的样品和假定未污染区的样品,发现土壤中 PCNs 的总含量从 32ng/kg(未污染样品)到 180ng/kg(城市/住宅区),这比 Maijer 等所发现的土壤样品中的含量低。在德国某城市和乡村的土壤样品中,35 种 PCNs 同类物的总含量分别为 100—15 400ng/kg 和 100—820ng/kg^[68]。最近的一篇文章

献^[69]报道了波兰某地区土壤中的 PCNs 总含量在 350—1 100pg/g(干重)之间,这可能与此地区工业多氯萘商品的使用有关。

5.3 生物和母乳样品

表 5 给出了不同国家和地区生物以及母乳样品中 PCNs 的含量分布。PCNs 尤其是高氯萘在生物样品中有一定的富集性。Helm 等^[44]首次报道了加拿大东部北极地区白鲸和环斑海豹中 PCNs 的含量,发现白鲸鲸脂的含量在 35.9—383pg/g(脂重)范围内,而在环斑海豹中的含量为 35.4—71.3pg/g(脂

表 5 部分国家和地区生物以及母乳样品中 PCNs 的含量分布

Table 5 PCNs concentrations in human milk and animal samples from some countries and regions

sampling site	matrix	PCN homologue	analyzing method	concentration(ng/g)	ref
Michigan	fish, shellfish	DiCNs-OCN	HRGC/HRMS	0.002—12.2 ^a	5
Sweden	human milk	TrCNs-OCN	HRGC/LRMS	0.48—3.1	95
Italy	fish, bird	DiCNs-OCN	HRGC/HRMS	nd—0.8 ^a	23
USA	bowel	4 PCNs	HRGC/LRMS	—	24
Spain	seafood	TeCNs-OCN	HRGC/HRMS	0.003—0.23	71
Gulf of Alaska	large seal	TrCNs-OCN	HRGC/LRMS	0.3—27	26
Pangnirtung	ringed seal	TrCNs-HpCNs	HRGC/LRMS	0.04—0.07	44
Pangnirtung	beluga	TrCNs-HpCNs	HRGC/LRMS	0.04—0.38	44
Baltic Sea	dolphin	TeCNs-HpCNs	HRGC/HRMS	1.7—2.8	43
Kattegatt, Sweden	dolphin	TeCNs-OCN	HRGC/HRMS	0.5—0.7	70
Alaska	polar bear	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	0.37±0.39 ^a	96
Terra Nova Bay, Italy	whale, seal	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	0.04—0.08 ^a	96
Poland	pine needle	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	0.17—0.92	69
Poland	ern	TeCNs-HpCNs	HRGC/HRMS	2.5—240	97
Michigan	bird egg	TrCNs-OCN	HRGC/HRMS	0.08—2.4 ^a	98
Catabñia, Spain	seafood	TeCNs-OCN	HRGC/HRMS	— 0.23	99
Baltic Sea	clupeoid	TeCNs-OCN	HRGC/HRMS	0.01—0.43	100

* ^a is concentration in wet weight, the other is concentration in lipid weight

重)。Ishaq 等^[70]对瑞典西海岸海豚的研究发现,在脂肪和肝脏中 PCNs 的含量最高,为 730pg/g。在肝脏中 HxCNs 对 TEQs 的贡献高达 50%,而在其它有机体中的贡献少于 20%。

对西班牙卡塔卢尼亚市 14 种可食性海洋生物中 PCNs 的含量研究发现^[71],大马哈鱼中的含量最高(227ng/kg),然后是鲭鱼(95ng/kg),含量最低的为小虾(4.9ng/kg)和墨鱼(2.7ng/kg)。而且在大多数样品中,PeCNs 对 PCNs 总含量的贡献最大,大约为 60%,但调查结果并不能表明 PCNs 对人类在食用这些海产品时构成一定的风险。Domingo 等^[72,74]报道了 PCNs 在各种食品中的含量水平,首次估计 PCNs 的膳食摄入量。在该研究中,系统地测定了 108 个样品(包括蔬菜、块茎、水果、谷类、豆类、鱼和贝类、肉类和肉制品、蛋类、牛奶、日常食品、油和脂肪等,样品于 2000 年 7—8 月和 2006 年 3—6 月从西班牙的几个城市采集)中 PCNs 的含量。结果表明,在油和脂肪类中 PCNs 的总含量远高于其它样品,为 447 pg/g,除水果和豆类样品(HxCNs 占主要组分)外,其它样品中 TeCNs 的贡献最大。通过研究人群的膳食结构,Domínguez 等^[72,73]研究了不同人群 PCNs 的日摄入量。通过对 70kg 成年男子的研究估计总膳食摄入在 45.78ng/d(假定在没有检出时,ND=1/2 LOD),这个值相当于 0.65ng/kg d。对摄入贡献最大的是油类和脂肪,达到 40%,其次是谷类食品为 32%。考虑到 PCNs 各同类物的 TEFs 不能全部获得,还无法测定总的 TEQs。在 2006 年的样品中,鱼和海产品的含量最高(47ng/kg ww),油和脂肪类其次(22ng/kg ww),日常用品(12ng/kg ww)和烘焙食品较少(15ng/kg of wet weight)。在两次研究中牛奶(2000 年 0.4ng/kg ww 和 2006 年 0.8ng/kg ww)和蔬菜(2000 年 0.7ng/kg ww 和 2006 年 1.2ng/kg ww)的浓度都较低。

Norén 等^[74]报道了瑞典过去 20—30 年中人乳样品中 PCNs 的含量,从 1972 年的 3.08ng/g(脂重)持续下降到 1992 年的 0.48ng/g(脂重)。

6 PCNs 的迁移转化趋势

6.1 降解

Järnberg 等^[64]研究了厌氧微生物降解和太阳光照情况下(甲醇溶液)多氯萘工业混合物(Halowax 1014)中同类物分布的变化,发现生物降解没有明显的变化,但在太阳光照情况下有显著变化,表现为 28 天后一些低氯萘同类物的分布升高,这些同类物有 CN-35、-53、-62 和 69。在溶液中,当 PCNs 吸收

300 nm 的紫外线波长时会光降解为脱氯产物或生成二聚体^[75-77]。Ružo 等^[76]发现 MoCNs 到 TeCNs 在甲醇中的降解速率随着氯原子数的降低而降低,而 Gulan 等^[77]的研究发现高氯萘的降解速率要更高一些。Ružo 等^[76]认为这种差别的主要原因是由于高氯萘具有较大的消光系数,因此更易吸收入射辐射,或者是由于当混合物受辐射时一些低氯萘的同类物起了感光剂的作用。研究还发现“1,8”位取代或邻位取代的 PCN 同类物(如 1,8-DiCN 和 1,3,5,8-TeCN)较相同氯代的其它异构体的降解速率快。Järnberg 等^[64]的研究也观察到甲醇中的 Halowax 1014 混合物受到太阳光的照射时“1,8”位取代的 PCN 同类物含量降低。在对瑞典一湖泊沉积物的研究中也发现类似的现象。他们同时也指出 Halowax 1014 混合物中 PCN 同类物向低氯代转移。当正己烷中的 OCN 受紫外线照射时会在较短的时间内依次生成 HpCNs、HxCNs、PeCNs 和 TeCNs。

6.2 迁移

Hamer 等^[34,78]研究了 PCNs 在芝加哥城市大气中两相间的分布,发现高氯萘(HxCNs-OCN)主要存在于颗粒相中。在文献^[79]中还采用正辛醇-大气的分配吸附模型解释了 PCNs 在颗粒相中的分布。气-粒分配系数(K_p)常被用来描述半挥发性有机化合物的气-粒分配行为,即 $K_p = F/A/TSP$,其中 F 和 A 是化合物在颗粒物和气相中的浓度,TSP 是总悬浮颗粒物的浓度^[79]。

对 PCNs 在大气与蔬菜^[80]、牧草界面^[81]中迁移的研究中发现,蔬菜、牧草中的 PCNs 和 PCBs 在户外大气中的吸收速率十分相似,然而在叶子内部扩散时,相似的 K_{oa} 情况下,PCBs 的吸收似乎比 PCNs 的要快。他们认为这可能是在给定的 K_{oa} 情况下,由于共平面的程度、极性或者是氯化程度不同而不同。

6.3 远距离传输

PCNs 具有持久性,其在大气中的半衰期大于两天,能够通过大气进行远距离传输。欧洲的研究表明,英国城市中含有较高的 PCNs 含量^[59,87,91]。另外,波兰城市与工业区以及莫斯科的 PCNs 含量也较高,在爱尔兰、冰岛和挪威等偏远地区以及欧洲的北部和南部部分地区的 PCNs 检出量很低或者未检出。多氯萘从欧洲中部进行远距离迁移,导致了北极圈东部地区的大气^[57,93]、雪^[93]中检测到高浓度的 PCNs。在波罗的海地区,天气气温高时受 PCNs 从西南部或西部大气迁移的影响,因而检测到的 PCNs 含量最高,当气温降低并受东风影响北部地区的含

量最低^[88]。在捷克、俄罗斯和加拿大等偏远地区^[57, 89]以及加拿大亚北极地区^[89]也发现较低含量的 PCNs。另外从北极^[44, 96]以及南极生物^[89]中发现 PCNs 的存在也表明 PCNs 具有远距离迁移性。

7 我国 PCNs 环境污染特征及其研究现状

由于没有开展过全国层面的多氯萘的调查或研究工作,我国 PCNs 的环境污染状况还不清楚。据目前所了解,我国没有生产 PCNs,含有 PCNs 的物品也比较少。

杨永亮等^[81]对我国青岛近岸 5 个表层沉积物和 1 个贝类样品中的 31 种 PCNs 含量分布特征、毒性当量浓度及来源进行了研究。研究表明,∑PCNs 的最高含量出现在河口处,含量范围为 212—1 209 pg/g(干重),以 TeCNs 为主。局部地区 PCNs 的污染可能来自于垃圾焚烧、燃煤等热过程,除了在河口处受到城市污水污泥的影响外,大气沉降是青岛近海岸 PCNs 的重要来源。

另外,对我国广州和中山两个沿海城市的 26 种海产品(鱼类、蟹、虾类等)中的 PCNs 等持久性有机氯污染物的研究^[82]发现,PCNs 的总含量比 PCBs 低 10—1 000 倍,含量范围为 93.8—1 300 pg/g(脂重)。广州和中山两地鱼类样品的含量分别为 545 和 137 pg/g(脂重),这与 2002 年 Corsolini 等^[96]测定的北极地区鱼类样品中 PCNs 的含量(81.3—915 pg/g,脂重)在同一水平上,低于日本(190—3 300 pg/g,脂重)^[54]、美国(19—31 400 pg/g,脂重)^[41]等国家鱼类样品中的含量水平。除此之外,PCNs 同类物的分布特征也由于样品的不同而不同。在广州、中山的鱼类、虾类和双壳类动物中,TeCNs 和 PeCNs 为主要组分,对 ∑PCNs 的贡献超过 60%,但其污染来源还有待于进一步研究。

郭丽等^[83]采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱联用技术对北京市 8 个城市污水处理厂污泥中的 70 余种多氯萘(PCNs)进行了分析测定。污泥中 ∑PCNs 的污染水平在 1.48—28.21 ng/g(干重)之间,PCN-TEQs 的含量在 0.11—2.45 pg/g(干重)之间,远低于国外其它地区报道的污泥含量水平。样品中 PCNs 同类物的分布大体相同,均以二氯萘和三氯萘为主。

8 研究展望

PCNs 的环境污染问题早在 20 世纪 70 年代就

已经引起注意^[37],然而由于当时检测技术的制约,PCNs 的相关研究进展不大。20 世纪 80—90 年代人们更多关注二 英类的环境污染问题,在很大程度上忽视了 PCNs 环境污染的影响。近几年来,在关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约的推动下,加快了痕量 PCNs 检测技术的进步,从而带动了 PCNs 研究更深入的发展,有关 PCNs 的研究已成为持久性有机污染物研究领域的一个新热点。尽管全球普遍停止生产和使用 PCNs,环境介质中 PCNs 含量有所降低,但一些无意产生的 PCNs 污染源如废弃物焚烧、金属冶炼等过程仍然在向环境输入 PCNs。与二 英类研究相比,国际上对无意产生 PCNs 污染源的认识还处于起步阶段,对除废弃物焚烧之外的无意产生 PCNs 污染源还很少涉及,对各种热过程所产生 PCNs 的分布特征、影响 PCNs 生成的各种因素还没有定论。

尽管我国开展 PCNs 的研究起步较晚,但起点较高,在 PCNs 的检测技术上已掌握了国际上先进的同位素稀释-高分辨质谱测定 PCNs 的方法,具备了开展 PCNs 研究的基础。据现有资料调查显示,我国目前 PCNs 的环境污染主要来源于历史上进口含 PCNs 的产品及众多无意产生 PCNs 的污染源。初步分析,废弃物焚烧和钢铁冶炼有可能是 PCNs 重要的污染源。识别并定量表征我国典型工业过程 PCNs 的排放特性,评估我国 PCNs 环境污染状况,认识 PCNs 在我国典型环境中的迁移转化及环境归宿,不仅是环境科学研究的重要课题,同时也能为我国环境管理部门制定包括 PCNs 在内的持久性有机污染物污染控制对策,履行斯德哥尔摩公约提供必要的科技支撑。

参 考 文 献

- [1] Olivero-Verbel J, Vivas-Reyesa R, Pacheco-Londoño L, Johnson-Resrepo B, Kannan K. J. Mol. Struct. (Theochem), 2004, 678: 157—161
- [2] Villeneuve D L, Kamran K, Khim J S, Falandysz J, Nikiforov V A, Blankenship A L, Giesy J P. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2000, 39: 273—281
- [3] Şişman T, Geyikoğlu F. Environ. Toxicol. Pharmacol., 2008, 25: 83—88
- [4] Falandysz J. Food Addit. Contam., 2003, 20: 995—1014
- [5] Hanani N, Kannan K, Horii Y. Arch. Environ. Contamin. Toxicol., 2004, 47: 84—93
- [6] Brinkman U A T, Reymer H G M. J. Chromatogr., 1976, 127: 203—243
- [7] Iino F, Imagawa T, Takeuchi M, Sakakata M. Environ. Sci.

- Technol., 1999, 33: 1038—1043
- [8] Kim D H, Mulholland J A, Ryu J Y. *Chemosphere.*, 2007, 67: S135—S143
- [9] Wang D, Xu X, Chu S, Li Q J. *Hazard. Mater.*, 2006, 138: 273—277
- [10] Meijer S N, Harner T, Helm P A, Halsall C J, Johnston A E, Jones J C. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 4205—4213
- [11] Sinkkonen S, Paasivirta J, Lahtiperä M, Vattulainen A. *Environ. Int.*, 2004, 30: 363—366
- [12] Imagawa T, Lee C W. *Chemosphere.*, 2001, 44: 1511—1520
- [13] Schneider M, Stieglitz L, Will R, Zwick G. *Chemosphere.*, 1998, 37: 2055—2070
- [14] Oh J E, Gullett B, Ryan S, Touati A. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41: 4705—4710
- [15] Lee R G M, Coleman P, Jones J L, Jones K C, Lohmann R. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 1436—1447
- [16] Lee S C, Harner T, Pozo K, Shoen M, Wania F, Muir D C G, Barerie L A, Jones K C. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41: 2680—2687
- [17] Espadaler I, Eljarrat E, Caixach J, Rivera J, Martí I, Ventura F. *Rapid. Commun. Mass. Sp.*, 1997, 11: 410—414
- [18] Yus V, Pastor A, de la Guardia M. *Anal. Chim. Acta.*, 2006, 565: 103—111
- [19] Kannan K, Kawano M, Kashima Y, Matsui M, Giesy J P. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33(7): 1004—1008
- [20] Kannan K, Kober J L, Kang Y S, Masunaga S, Nakanishi J, Ostaszewski A, Giesy J P. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, 20: 1878—1889
- [21] Marvin C, Alae M, Painter S, Charlton M, Kauss P, Kolic T, MacPherson K, Takeuchi D, Reiner E. *Chemosphere.*, 2002, 49: 111—120
- [22] Isosaari P, Hallikainen A, Kiviranta H, Vuorinen P J, Pamanne R, Koistinen J, Vartiainen T. *Environ. Pollut.*, 2006, 141: 213—225
- [23] Kannan K, Consolini S, Imagawa T, Focardi S, Giesy J P. *Ambio.*, 2002, 31: 207—211
- [24] Saito K, Słdin A, Sandau C D, Davis M D, Nakazawa H, Matsuk Y, Patterson D G. *Chemosphere.*, 2004, 57: 373—381
- [25] Krauss M, Wilcke W. *Environ. Pollut.*, 2003, 122: 75—89
- [26] Wang D, Atkinson S, Hoover-Miller A, Li Q X. *Chemosphere.*, 2007, 67: 2044—2057
- [27] Yus V, Pardo O, Pastor A, de la Guardia M. *Anal. Chim. Acta.*, 2006, 557: 304—313
- [28] Wiater Protas I, van Bavel B, Parczewski A. *Chem. Anal.*, 2002, 47: 659—667
- [29] Falandysz J, Strandberg L, Bergqvist P A, Kulp S E, Strandberg B, Rappe C. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 3266—3274
- [30] Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J L. *Chemosphere.*, 2007, 66: 267—276
- [31] Falandysz J, Strandberg L, Strandberg B, Rappe C. *Chemosphere.*, 1998, 37: 2473—2487
- [32] Gevaio B, Harner T, Jones K C. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 33—38
- [33] Jämsberg U, Asplund L, de Wit C, Grafstroem A K, Haglund P, Jansson B, Lexen K, Strandell M, Olsson M, Jonsson B. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27: 1364—1374
- [34] Harner T, Bidleman T F. *Atmos. Environ.*, 1997, 31: 4009—4016
- [35] Schuhmacher M, Nadal M, Domingo J L. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 1960—1969
- [36] Fernandes A, Panton S, Petch S, Rose M, Smith F, White S. *Organohalogen Compounds.*, 2008, 70: 1861—1865
- [37] Brinkman U A Th, de Kok A, Reymer H G M, de Vries G. *J. Chromatogr.*, 1976, 129: 193—209
- [38] Brinkman U A Th, de Vries G, de Kok A, de Jonge A L. *J. Chromatogr.*, 1978, 152: 97—104
- [39] Auger P, Malalyandl M, Wightman R H. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27: 1673—1680
- [40] Jämsberg U, Asplund L, de Wit C, Egeback A L, et al. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1997, 32: 232—245
- [41] Kannan K, Imagawa T, Blankenship A L, Giesy J P. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 2507—2514
- [42] Eljarrat E, Caixach J, Jimenez B, Gonzalez M J, Rivera J. *Chemosphere.*, 1999, 38: 1901—1912
- [43] Falandysz J, Rappe C. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 3362—3370
- [44] Helm P A, Bidleman T F, Stern G A, Koczanski K. *Environ. Pollut.*, 2002, 119: 69—78
- [45] Harner T, Kucklick J. *Chemosphere.*, 2002, 51(7): 555—562
- [46] Kucklick J R, Hamer T. *Organohalogen Compds.*, 2005, 67: 712—714
- [47] Malavia J, Santos F J, Galceran M T. *J. Chromatogr. A.*, 2004, 1056: 171—178
- [48] Horii Y, Kannan K, Petrick G, Gamo T, Falandysz J, Yamashita N. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 4206—4212
- [49] Jämsberg U, Asplund L, Jakobsson E. *J. Chromatogr. A.*, 1994, 683: 385—396
- [50] Williams D T, Kennedy B, Lebel G L. *Chemosphere.*, 1993, 27: 795—806
- [51] Helm P A. *J. High. Resol. Chromatogr.*, 1999, 22: 639—643
- [52] Lundgren K, Tysklind M, Ishaq R, Broman D, van Bavel B. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 5005—5013
- [53] Falandysz J, Kawano M, Ueda M, Matsuda M, Kannan K, Giesy J P, Wakimoto T J. *Environ. Sci. Health.*, 2000, A35: 281—298
- [54] Guruge K S, Seike N, Yamanaka N, Miyazaki S. *J. Environ. Monitor.*, 2004, 6: 753—757
- [55] Horii Y, Falandysz J, Hanari N, Roskowski P, Puzyn T, Okada M, Amano K, Naya T, Taniyasu S, Yamashita N. *J. Environ. Sci. Health, Part A.*, 2004, A39: 587—609
- [56] Lee R G M, Thomas G O, Jones K C. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 4729—4738
- [57] Harner T, Kylin H, Bidleman T F, Halsall C, Strachan W M J, Barrie L A, Fellin P. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 3257—3265
- [58] Helm P A, Bidleman T F, Sem G A, Fellin P. *Organohalogen Compds.*, 2000, 47: 182—185
- [59] Harner T, Lee R G M, Jones K C. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 3137—3142

- [60] Helm P A, Bidleman T F. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 1075—1082
- [61] Manodori L, Gambaro A, Zangrando R, Turetta C, Cescon P. *Atmos. Environ.*, 2006, 40: 2020—2029
- [62] Mari M, Schuhmacher M, Feliuhadal J, Domingo J L. *Chemosphere*, 2008, 70: 1637—1643
- [63] Lundgren K, Tysklind M, Ishaq R, Broman D, van Bavel B. *Environ. Pollut.*, 2003, 126: 93—105
- [64] Järnberg U, Asplund L, Egeback A L, Jarsson B, Unger M, Wideqvist U. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 1—6
- [65] Kannan K, Imagawa T, Yamashita N, et al. *Organohalogen Compds.*, 2000, 47: 13—16
- [66] Yamashita N, Kannan K, Imagawa T, Villeneuve D L, Hashimoto S, Miyazaki A, Giesy J P. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 3560—3567
- [67] Brack W, Kind T, Schrader S, Müller M, Schramm G. *Environ. Pollut.*, 2003, 121: 81—85
- [68] Krauss M, Willeke W. *Environ. Pollut.*, 2003, 122: 75—89
- [69] Wyrzykowska B, Hanari N, Orlikowska A, Bocherin I, Rostkowski P, Falandysz J, Taniyasu S, Horii Y, Jiang Q, Yamashita N. *Chemosphere*, 2007, 67: 1877—1886
- [70] Ishaq R, Karlson K, Naf C. *Chemosphere*, 2000, 41: 1913—1925
- [71] Llobet J M, Falco G. *Chemosphere*, 2007, 66: 1107—1113
- [72] Domingo J L, Falco G, Llobet J M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 2332—2335
- [73] Llobet J M, Mart-Cid R, Domingo J L. *Organohalogen Compounds*, 2008, 70: 574—577
- [74] Nor n K, Meironyt D. *Chemosphere*, 2000, 40: 1111—1123
- [75] Keum Y S, Li Q X. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2004, 72: 999—1005
- [76] Ruzo L O, Bunce N J, Safe S. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1975, 14: 341—345
- [77] Gulan M P, Bills D D, Putnam T B. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1974, 11: 438—441
- [78] Hamer T, Bidleman T F. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 1494—1502
- [79] Finzio A, Mackay D, Bidleman T. *Atmos. Environ.*, 1997, 31: 2289—2296
- [80] Barber J L, Thomas G O, Bailey R, Kerstiens G, Jones K C. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 3892—3900
- [81] 杨永亮(Yang Y L), 潘静(Pan J), 李悦(Li Y)等. *科学通报* (Chinese Science Bulletin), 2003, 48 (21): 2244—2251
- [82] Jiang Q, Hanari N, Miyake Y, Okazawa T, Lau R K F, Chen K, Wyrzykowska B, So M K, Yamashita N, Lam P K S. *Environ. Pollut.*, 2007, 148: 31—39
- [83] 郭丽(Guo L), 张兵(Zheng B), 肖珂(Xiao K), 张庆华(Zhang Q H), 郑明辉(Zheng M H). *科学通报* (Chinese Science Bulletin), 2008, 53: 153—158
- [84] Ishaq R, Naf C, Zehr Y, Broman D, Järnberg U. *Chemosphere*, 2003, 50: 1131—1150
- [85] Dier G, Hippelein M, Hutzinger O. *Chemosphere*, 1996, 33: 1563—1568
- [86] Jaward F M, Barber J L, Booij K, Jones K C. *Environ. Pollut.*, 2004, 132: 173—181
- [87] Lee R G M, Bumett V, Harner T, Jones K C. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 393—398
- [88] Egeback A L, Wideqvist U, Jarnberg U, Asplund L. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 4913—4920
- [89] Helm P A, Bidleman T F, Li H H, Fellin P. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 5514—5521
- [90] Helm P A, Jantunen L M, Ridal J, Bidleman T F. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2003, 22: 1937—1944
- [91] Jaward F M, Farrar N J, Harner T, Sweetman A J, Jones K C. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004, 23: 1355—1364
- [92] Harner T, Shoeib M, Gouin T, Blanchard P. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 5333—5339
- [93] Herbert B M J, Halsall C J, Villa S, Fitzpatrick L, Jones K C, Lee R G M, Kallenbom R. *Sci. Total Environ.*, 2005, 342: 145—160
- [94] Pan J, Yang Y L, Xu Q, Chen D Z, Xi D L. *Chemosphere*, 2007, 66: 1971—1982
- [95] Lund n Å, Nor n K. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1998, 34: 414—423
- [96] Corsolini S, Kannan K, Imagawa T, Focardi S, Giesy J P. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 3490—3496
- [97] Falandysz J, Strandberg L, Kulp S E, Strandberg B, Bergqvist P A, Rappe C. *Chemosphere*, 1996, 33: 51—69
- [98] Kannan K, Hilscherova K, Imagawa T, Yamashita N, Williams L L, Giesy J P. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 441—447
- [99] Mart-Cid R, Bocio A, Llobet J M, Domingo J L. *Food Chem. Toxicol.*, 2007, 45: 1968—1974
- [100] Pamanne R, Hallikainen A, Isosaari P, Kiviranta H, Koistinen J, Laine O, Rantakokko P, Vuorinen P J, Vartiainen T. *Mar. Pollut. Bull.*, 2006, 52: 149—161
- [101] ICNAS 2002. [2002-06-27]. http://www.nicnas.gov.au/publications/ca/other/S48_PCNs_July02.pdf
- [102] Puzyn T, Falandysz J. *Atmos. Environ.*, 2005, 39 (8): 1439—1446
- [103] Helm P A, Kannan K, Bidleman T F. *Hdb. Environ. Chem.*, 2006, 5: 267—306
- [104] Lei Y D, Wania F, Shiu W Y. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, 44: 577—582