

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.02.2015080301

高占啟, 杨雪, 彭英. 新型有机污染物氯代多环芳烃分析方法及其污染现状研究进展[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 287-296

GAO Zhanqi, YANG Xue, PENG Ying. Analytical methods and pollution status of a new class of organic contaminants-chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(2): 287-296

新型有机污染物氯代多环芳烃分析方法 及其污染现状研究进展*

高占啟** 杨 雪 彭 英

(国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 江苏省环境监测中心, 南京, 210036)

摘 要 氯代多环芳烃(Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons, Cl-PAHs)作为多环芳烃的氯代衍生物, 具有类似二噁英的致癌、致畸、致突变毒性, 并且广泛存在于环境介质中, 对生态环境和人类健康具有一定的潜在威胁. 本文介绍了 Cl-PAHs 在不同环境介质中的分析方法、污染现状、迁移转化及其毒性效应, 最后对其未来研究方向进行了展望. 在今后, 应该加强污泥和沉积物等复杂环境基质中 Cl-PAHs 的分析方法研究; 系统研究 Cl-PAHs 在环境介质中的污染现状和迁移转化行为, 并开展 Cl-PAHs 的环境风险和人体健康风险研究.

关键词 氯代多环芳烃, 分析方法, 污染现状, 毒性效应.

Analytical methods and pollution status of a new class of organic contaminants-chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons

GAO Zhanqi** YANG Xue PENG Ying

(State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Environment Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing, 210036, China)

Abstract: Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (Cl-PAHs) are chlorinated derivatives of PAHs and have obvious carcinogenicity, teratogenicity and genetic toxicity. Cl-PAHs are widely present in environment and pose a potential threat to the ecological environment and human health. In this article, the analytical methods, pollution status, migration and transportation behavior, and toxicological effects of Cl-PAHs were introduced. Finally, the future research directions of Cl-PAHs were discussed. In the future, analytical methods of Cl-PAHs in complex samples such as sludge and sediment are needed. In addition, systematic studies on the pollution status, transportation and transformation of Cl-PAHs in the environment should be enhanced. Moreover, the risk assessment of Cl-PAHs to environment and human health should be conducted.

Keywords: chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons, pollution status, analytical methods, toxicity.

氯代多环芳烃(Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons, Cl-PAHs)是多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs, ≥ 3 环)的一个或多个氢原子被氯原子取代的芳香烃类化合物, 从结构上

2015 年 8 月 3 日收稿(Received: August 3, 2015).

* 江苏省环境监测基金(1413)资助.

Supported by the Environmental Monitoring Fund of Jiangsu Province (1413).

** 通讯联系人, Tel: 025-86575232; E-mail: gaozhanqi2005@163.com

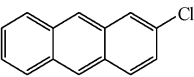
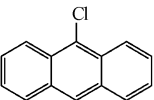
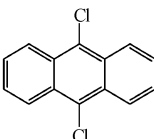
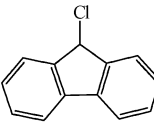
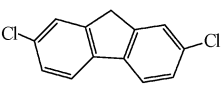
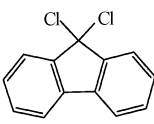
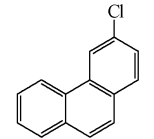
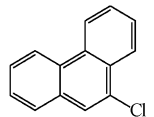
Corresponding author, Tel: 025-86575232, E-mail: gaozhanqi2005@163.com

可以看成二噁英与多环芳烃的杂交体^[1],其形成机理与二噁英、PAHs 相类似^[2].汽车尾气排放、固体废物焚烧、化石燃料燃烧、电子垃圾粗放式拆解以及其它含氯化学工业过程均可产生 Cl-PAHs.

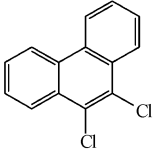
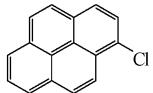
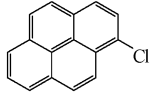
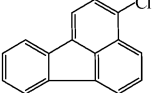
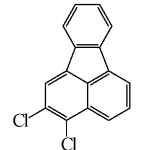
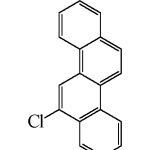
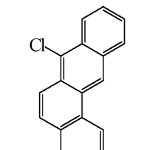
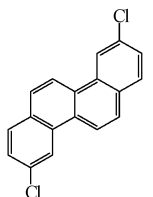
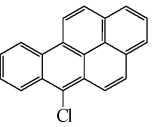
含有 2 个苯环的多氯萘(Polychlorinated naphthalenes, PCNs)也可以看做 Cl-PAHs 的一类,其结构、物理化学特性和用途与多氯联苯相似,具有亲脂性、共平面性等,关于 PCNs 的检测方法、持久性、生物累积性、毒性、环境污染水平以及人体暴露水平平均已有广泛的报道^[3-7].而 3 环及 3 环以上 Cl-PAHs 是人类无意识生产的副产物,研究还非常有限.3 环及 3 环以上 Cl-PAHs 在环境中非常稳定,并具有持久性,很容易在鱼类和哺乳动物的脂肪组织中形成生物累积,具有多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs),二噁英(Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, TCDD)类似的环境行为^[8].毒理研究初步表明,Cl-PAHs 具有类似二噁英的致癌、致畸、致突变毒性^[9-10],其毒性与母体相当甚至高于母体,成为一类新型的高风险有机污染物,对生态环境和人类健康具有一定的潜在威胁.表 1 列出了主要 Cl-PAHs 的物理化学参数.本文综述了近几年国内外对 Cl-PAHs 的分析方法和污染现状研究,并对其今后的相关研究发展趋势进行了展望.

表 1 主要 Cl-PAHs 名称和理化性质

Table 1 Names and physic-chemical data of the common Cl-PAHs

化合物名称 Compounds	简写 Abbreviation	结构式 Structure	分子式 Formulae	分子量 MW	沸点/℃ Boiling point	lg K_{ow}	蒸汽压 Vp/ (mmHg)
2-monochloroanthracene	2-ClAnt		C ₁₄ H ₉ Cl	212.04	370.1	4.99	2.42×10 ⁻⁵
9-monochloroanthracene	9-ClAnt		C ₁₄ H ₉ Cl	212.04	370.1	4.99	2.42×10 ⁻⁵
9,10-dichloroanthracene	9,10-Cl ₂ Ant		C ₁₄ H ₈ Cl ₂	246.00	401.3	5.63	2.77×10 ⁻⁶
9-monochlorofluorene	9-ClFlu		C ₁₃ H ₉ Cl	200.04	322.1	4.99	5.37×10 ⁻⁴
2,7-dichlorofluorene	2,7-Cl ₂ Flu		C ₁₃ H ₈ Cl ₂	235.11	370.7	6.26	2.32×10 ⁻⁵
9,9-dichlorofluorene	9,9-Cl ₂ Flu		C ₁₃ H ₈ Cl ₂	235.11	325.8	4.2	4.28×10 ⁻⁴
3,9-dichlorophenanthrene	3,9-Cl ₂ Phe		C ₁₄ H ₈ Cl ₂	247.12	390.8	5.63	5.81×10 ⁻⁶
9-monochlorophenanthrene	9-ClPhe		C ₁₄ H ₉ Cl	212.67	370.1	4.99	2.42×10 ⁻⁵

续表1

化合物名称 Compounds	简写 Abbreviation	结构式 Structure	分子式 Formulae	分子量 MW	沸点/℃ Boiling point	$\lg K_{ow}$	蒸汽压 V _p / (mmHg)
9,10-dichlorophenanthrene	9,10- Cl ₂ Phe		C ₁₄ H ₈ Cl ₂	247.12	402.6	5.63	2.53×10 ⁻⁶
8-monochlorofluoranthene	8-ClFlr		C ₁₆ H ₉ Cl	236.7	403.6	5.58	2.34×10 ⁻⁶
1-monochloropyrene	1-ClPyr		C ₁₆ H ₉ Cl	236.7	403.6	5.58	2.34×10 ⁻⁶
3-chlorofluoranthene	3-ClFlr		C ₁₆ H ₉ Cl	236.7	403.6	5.58	2.34×10 ⁻⁶
2,3-dichlorofluoranthene	2,3-Cl ₂ Flr		C ₁₆ H ₈ Cl ₂	271.14	434.7	6.22	2.36×10 ⁻⁷
6-monochlorochrysene	6-ClChr		C ₁₈ H ₁₁ Cl	262.73	465.3	6.3	2.16×10 ⁻⁸
7-monochlorobenz[a]anthracene	7-ClB[a]A		C ₁₈ H ₁₁ Cl	465.3	465.3	6.17	2.16×10 ⁻⁸
3,9-dichlorochrysene	3,9-Cl ₂ Chr		C ₁₈ H ₁₀ Cl ₂	297.18	492.6	6.81	5.26×10 ⁻⁶
6-chlorobenzo[a]pyrene	6-ClB[a]P		C ₂₀ H ₁₁ Cl	286.69	495	6.75	1.87×10 ⁻⁹

1 Cl-PAHs 的分析方法

近年来,随着世界范围内关于多环芳烃的研究不断深入,国内外已开始关注其氯代衍生物的环境污

染问题,但目前环境介质中 Cl-PAHs 分析检测方法发展缓慢,主要基于以下原因:(1)Cl-PAHs 只有少量的纯商业标准品;(2)Cl-PAHs 具有较多同分异构体,定性和定量都有很大困难;(3)Cl-PAHs 往往和母体多环芳烃及其它有机氯共存,干扰物的影响较大;(4)环境基体复杂,Cl-PAHs 在环境中浓度水平低.因此,对 Cl-PAHs 的样品前处理和检测技术提出了挑战.下面分别对这两方面的研究进行总结介绍.

1.1 样品前处理方法

1.1.1 水体中 Cl-PAHs 的前处理技术

由于 Cl-PAHs 极性较小,在水体中的溶解度低,其在水环境中的赋存水平较低,因此关于水体中 Cl-PAHs 分析检测方法的研究比较少,且多基于传统的前处理技术.如 1985 年,Shiraishi 等^[11]采用液液萃取(Liquid-liquid extraction, LLE)技术,在 200 L 自来水中加入 0.15 L 正己烷进行萃取,目标物回收率在 76%—88% 范围.此外,载有吸附剂的吸附柱也用于 Cl-PAHs 的富集.Oyier 等^[12]在两个 7 mm×50 mm 的不锈钢柱分别填充 C-18 多孔微球硅胶(37—75 μm)、XAD-2(100 μm),并将填充好的柱子串联后,将含有 PAHs 的水溶液经氯化后经过上述吸附柱后,再用乙腈和二氯甲烷洗脱,在洗脱中可以检测到 PAHs 的氯化产物 Cl-PAHs.

传统的样品前处理技术操作繁琐,自动化程度低,且消耗大量有毒有害有机溶剂,易对环境造成二次污染,因而有必要开发简单、快速、高效、绿色环保的样品前处理术,如固相萃取(Solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取(Solid-phase microextraction, SPME)、液相微萃取(Liquid-phase microextraction, LPME)等技术,以促进水体中 Cl-PAHs 分析技术的发展.

1.1.2 固体样品中 Cl-PAHs 的前处理方法

Cl-PAHs 是憎水性物质,环境中的 Cl-PAHs 大多易吸附在悬浮颗粒物上.吸附有 Cl-PAHs 的悬浮颗粒,沉降到土壤中或者吸附在植物上并可以被植物吸收.固体样品中 Cl-PAHs 的分析过程主要包括萃取、净化及仪器分析等.

索氏提取技术较广泛地应用于环境固体样品中 Cl-PAHs 的提取.Ma^[13]等在前人研究基础上,将环境中的土壤、灰尘等固体样品经 16 h 索氏萃取后,先经活化的硅胶柱进行分级分离,然后将分离液经活性碳和硅胶的混合柱净化与分离,浓缩净化后,用气相色谱-质谱(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析.Ieda 等^[14]采集日本一家氯碱厂附近土壤,以甲苯进行索氏提取后,不经净化,直接采用二维气相色谱-高分辨时间飞行质谱联用(Comprehensive two-dimensional gas chromatography-high resolution time-of-flight mass spectrometry, GC×GC-HRTOF-MS)测定土壤样品提取物中的卤代芳烃.孙建林等^[15]将冷冻干燥研磨后的表层沉积物样品,索氏抽提 24 h 后,将提取液浓缩至约 2 mL,用硅胶柱净化后,用 70 mL 二氯甲烷与正己烷的混合溶液(1:4, V/V)淋洗硅胶柱,收集淋洗液,浓缩定容至 500 μL 后进行分析,目标物在空白加标实验中的回收率为 75.1%—136.2%.索氏提取法虽然比较成熟,但是耗时、有机溶剂消耗量大.

与索氏提取法相比,超声波萃取(Ultrasound Extraction, UE)快速、高效、易于操作、可以批量处理样品.Kitazawa 等^[16]采用超声萃取技术提取大气颗粒物中的 Cl-PAHs.在样品中加入 50 mL 二氯甲烷,超声波萃取 20 min 后,加入内标,离心分离(10 min, 2000 r·min⁻¹),取 40 mL 上清液,浓缩至 1 mL 后,用装有 SiO₂的 SPE 柱净化,采用 10 mL 正己烷和二氯甲烷的混合溶液中(9:1, V/V)进行洗脱,洗脱溶液浓缩至 300 μL 后进行分析.该方法回收率为 90.1%—104.1%,方法检测限(Method detection limit, MDL)在 0.34—1.9 ng 之间,方法重现性在 15% 范围.Kakimoto 等^[17]采用超声萃取、SPE 净化的方法提取净化空气颗粒物中的 Cl-PAHs,每种 Cl-PAHs 的回收率均超过 90%,相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)≤16.8%,方法检测限为 0.05—0.39 pg·m⁻³.王丽等^[18]将冷冻干燥粉碎后的蔬菜样品,超声提取 10 min,在 4 °C 以 5000 r·min⁻¹ 高速离心后,取上清液 2 mL,加入 *N*-丙基乙二胺吸附剂和十八烷基键合硅胶(C18)吸附剂等分散固相萃取净化剂进行净化.该方法通过优化分散固相萃取净化剂的种类和用量,去除蔬菜基质中的色素等干扰,操作简单快速,避免了现有柱层析净化方法步骤繁琐,溶剂使用量大,耗时耗力的缺点.

加速溶剂萃取(Accelerated solvent extraction, ASE)技术是在同时提高温度和压力的条件下利用有机溶剂进行自动萃取的新型样品前处理技术,相比于传统的提取技术具有萃取时间短、溶剂用量少、萃

取效率高等优点.Ma 等^[19]采用 ASE 技术,在 100 °C、10 MPa 条件下,以二氯甲烷与正己烷(3:1,V/V)混合溶液萃取大气中的 PM₁₀和 PM_{2.5}颗粒物.萃取溶液用活化的硅胶柱及装有活性炭和硅胶的 SPE 净化后进行分析,该方法定量限为 0.11—0.26 pg·m⁻³.Fernando 等^[20]以二氯甲烷为萃取溶剂,采用 ASE 萃取土壤中 Cl-PAHs,萃取溶液用氧化铝吸附剂进行净化后进行分析,该方法回收率在 60%—94%之间.固体样品中 Cl-PAHs 的主要分析方法见表 2.

固体样品中 Cl-PAHs 前处理方法发展相对比较迅速,尤其是近年来发展了一些新兴的提取技术,主要通过优化温度和压力条件提高萃取效率,如 ASE 等.目前,虽然这些技术应用还不是很多,但是其在溶剂用量和萃取时间上都有很大的优势,将在今后 Cl-PAHs 的分析中得到广泛的应用.

表 2 固体样品中 Cl-PAHs 的分析方法

Table 2 Analytical methods of Cl-PAHs in solid samples

基质类型 Type of matrix	前处理方法 Pretreatment Method	检测方法 Detection method	回收率 Recovery/%	检测限 Detection limit	参考文献 Reference
土壤、灰尘、 植物样品	索氏提取+硅胶净化 +SPE	GC-MS	—	0.06—0.36 pg·g ⁻¹ dw	[13]
灰尘	索氏提取+硅胶净化	GC-MS	93—120	0.06—0.14 ng·g ⁻¹	[21]
土壤	索氏提取+硅胶净化 +双层碳可逆管柱	GC-QQQ-MS/MS	66—118	0.4—3.6 pg (仪器检测限)	[22]
沉积物	索氏提取+硅胶净化	GC-MS	75.1—136.2	—	[15]
植物样品	UE+分散固相萃取	GC-MS/MS	78.5—111.5	0.03—7.39 μg·kg ⁻¹	[18]
大气颗粒物	UE+SPE	GC-HRMS	90	0.05—0.39 pg·m ⁻³	[17]
灰尘、沉积物	UE+LLE+SPE+溶胶 凝胶色谱	GC-MS	31—93	1.7—23.3 pg·g ⁻¹	[23]
大气颗粒物	ASE+硅胶净化+SPE	GC-MS	—	0.11—0.26 pg·m ⁻³ (定量限)	[17]
土壤	ASE+SPE	GC × GC-HRTOF	60—94	—	[20]

1.1.3 Cl-PAHs 的仪器分析方法

GC-MS 兼具了气相色谱的高分离和质谱的高鉴别能力,能够减弱基质效应对定量过程的影响,同时选择性离子检测(Selected ion monitor, SIM)能够提供比较好的选择性,因此,GC-MS 适用于多组分混合物中 Cl-PAHs 的定量和定性分析.GC-MS 是目前 Cl-PAHs 研究中较早且采用最多的仪器检测方法^[11, 24-26].如 1985 年,Shiraishi 等^[11]就建立了 Cl-PAHs 的 GC-MS 分析方法,并用所建立的仪器方法,结合 LLE,证明了所检测自来水体中含有 Cl-PAHs.Horii 等^[27]建立了 Cl-PAHs 的高分辨气相-高分辨质谱(HRGC-HRMS)分析方法,并分析了沉积物中和海底生物中 Cl-PAHs 的浓度.Horii 等^[21]采用基于监测分子离子和同位素离子(M、[M+2]⁺、[M+4]⁺)的 GC-MS 方法检测飞灰中 Cl-PAHs 时,发现了目前尚无标准样品的高氯代多环芳烃.但是,在 GC-MS 一维分离中,高氯代 PAHs 与基质同时流出,而 GC-MS 中高氯代 PAHs 的 SIM 信息非常有限,因此,GC-MS 对高氯代 PAHs 选择性不足,不能分辨高氯代 PAHs.

全二维气相色谱-时间飞行质谱(GC×GC-TOF-MS)把两支分离机理不同而又相互独立的色谱柱以串联方式结合成二维气相色谱,能够进行精确质量数计算和元素组分分析,通过高通量、高扫描速率、高灵敏度的飞行时间质谱技术进行质谱检测,比一维气相色谱质谱高几十到几百倍的灵敏度,大大地提高了复杂物质的全谱分析.Manzano 等^[28]使用 GC×GC-TOF-MS 分离了复杂的 PAHs、Cl-PAHs 和其他取代基 PAHs 的混合物.Ieda 等^[14]采用 GC×GC-HRTOF-MS 对环境样品中的 Cl-/Br-PAHs 进行了分析,结果以高匹配率在土壤提取液中检测出 30 种 Cl-/Br-PAHs 包括 10 种没有标准样品的高氯代 PAHs(如 5,6,7 代)和 Cl-/Br-PAHs.这是首次对环境样品中检测出高氯代的 PAHs.GC×GC-(HR)TOF-MS 为环境样品中未知 Cl-/Br-PAHs 的分析提供了详尽分析和强大识别技术^[14],但由于 GC×GC-(HR)TOF-MS 价格昂贵,限制了其广泛应用.

气相色谱-三重串联四极杆质谱联用仪(Gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, GC-QQQ-MS/MS)也用于 Cl-PAHs 的分析.与 GC×GC-HRTOF-MS、HRGC-HRMS 相比,GC-QQQ-MS/MS 硬件相对便宜,分析成本低;而相对于 GC-MS,三重四极杆串联质谱可通过多反应监测模式(Multiple reaction monitoring, MRM)对一级质谱无法区分的干扰离子进一步确认,同时排除基质干扰,提高目标化合物检测的选择性和灵敏度^[22].莫李桂等^[22]采用 GC-QQQ-MS/MS 建立了同时检测土壤样品中 19 种 Cl-PAHs 和 8 种溴代多环芳烃的方法,仪器检测限分别为 0.4—5.0 pg 和 0.6—3.6 pg.该方法的检测限与 HRGC-HRMS 和 GC×GC-HRTOF-MS 相当,远低于常规的 GC-MS 方法.可以预测,GC-QQQ-MS/MS 将在 Cl-PAHs 的分析中具有更好的应用前景.

2 Cl-PAHs 在环境中的赋存水平及迁移转化

到目前为止,世界范围内对环境介质中 Cl-PAHs 的来源分布及其残留情况的研究正逐步展开,主要的研究工作和成果集中在日本的 Ohura 教授研究团队和上海大学马静教授研究团队^[13, 17-18, 21, 23, 26, 29-31],他们对 Cl-PAHs 的人工合成、形成机理、来源、空气颗粒物中浓度水平进行了研究,并取得了一定的研究成果.目前,国内外对环境介质中 Cl-PAHs 的存在水平均有一定的研究成果,但数据非常有限,且主要集中在大气环境、土壤及沉积物介质方面.环境介质中主要 Cl-PAHs 的污染现状研究见表 3.此外,由于 Cl-PAHs 的商用标准品较少,且分析检测难度较大,一定程度上限制了对 Cl-PAHs 环境行为的研究,且已有研究主要集中在大气颗粒物 Cl-PAHs 的排放来源、季节变化和光降解等方面.

表 3 环境介质中 Cl-PAHs 的污染现状研究

Table 3 Studies on the occurrence of Cl-PAHs in environment

化合物 Compounds	基质类型 Type of matrix	地点 Location	时间 Year	参考文献 Reference
chloronaphthalene、1-chlorodibenzo [b, d] furan、chlorofluoranthene、chloroxylyene、dichloronaphthalen	自来水	日本	1985	[11]
9-Cl-Phe、9、10- Cl ₂ Phe、3-Cl-Flr、Cl ₂ Flr、chlorofluorene、dichlorofluorene	水体	加拿大	1983	[12]
9-ClAnt、2-ClAnt、9、10-Cl ₂ Ant	大气颗粒物	中国	2015	[32]
1、4-Cl ₂ Ant、1、5-Cl ₂ Ant、2、3-Cl ₂ Ant、1、3、6、8-Cl ₄ Pyr	土壤	加拿大	2014	[20]
9-ClPhe、2-ClAnt、9-ClAnt、3、9-Cl ₂ Phe、9、10-Cl ₂ Ant、1、9-Cl ₂ Phe、9、10-Cl ₂ Phe、3-ClFlu、8-ClFlu、1-ClPyr、3、9、10-Cl ₃ Phe、1、3-Cl ₂ Flu、3、8-Cl ₂ Flu、3、4-Cl ₂ Flu、6-ClPyr、7-ClBaA、6、12-Cl ₂ Chr、7、12-Cl ₂ BaA、6-ClBaP	大气颗粒物	日本、韩国、中国	2010	[17]
2-ClAnt、9、10-Cl ₂ Ant	沉积物	日本	2012	[23]
9-ClPhe、9-ClPhe、3、9-Cl ₂ Phe、9、10-Cl ₂ Ant、2-ClAnt、9-ClAnt、3-ClFlu、8-ClFlu、3、4-Cl ₂ Flu、1-ClPyr、7-ClBaA、6-ClBaA	大气颗粒物	中国	2013	[19]
9-ClFlu、9-ClPhe、2-ClAnt、9-ClAnt、9、10-Cl ₂ Ant	蔬菜	中国	2013	[18]
2-ClAnt、9、10-Cl ₂ Ant、1-ClPyr	沉积物	日本	2009	[33]
9-ClPhe、2-ClAnt、9、10-Cl ₂ Ant	土壤,灰尘	中国	2010	[34]
9-ClPhe、2-ClAnt、9、10-Cl ₂ Ant	土壤	中国	2009—2010	[15]
3、9-Cl ₂ Phe、9、10-Cl ₂ Phe、3-ClFlu、8-ClFlu、1-ClPyr、3、9、10-Cl ₃ Phe、7-ClBaA、6-ClBaP	灰尘	中国	2012	[25]
9-ClFlu、9-ClPhe、2-ClAnt、9-ClAnt、9、10-Cl ₂ Ant、9、10-Cl ₂ Phe、3-ClFlu、8-ClFlu、1-ClPyr、3、9、10-Cl ₃ Phe、6-ClPyr、7-ClBaA、6、10-ClPyr、7、12-Cl ₂ BaA、6-ClBaP	大气颗粒物	日本	2005—2006	[35]
9-ClFlu、9-ClPhe、9-ClAnt、3、9-Cl ₂ Phe、9、10-Cl ₂ Ant、1、9-Cl ₂ Phe、9、10-Cl ₂ Phe、3-ClFlu、8-ClFlu、1-ClPyr、6-ClPyr、7-ClBaA、6-ClBaP	土壤	中国	2013	[22]
1-ClPyr、4-ClPyr、6-ClPyr	大气	瑞典	1993	[36]
9-ClFlu、9-ClPhe、2-ClAnt、9-ClAnt、3、9-Cl ₂ Phe、9、10-Cl ₂ Ant、1、9-Cl ₂ Phe、9、10-Cl ₂ Phe、3-ClFlu、8-ClFlu、1-ClPyr、3、9、10-Cl ₃ Phe、5、7-ClFlu、3、8-ClFlu、3、4-ClFlu、6-ClChr、7-ClBaA、6、12-ClChr、7、12-ClBaA、6-ClBaP	贝类肌肉	日本	2004	[27]

2.1 水体

水体作为一种重要的环境介质,与人类接触密切.虽然 Cl-PAHs 在水体中溶解度较少,水环境中的赋存水平较低,但由于 Cl-PAHs 的毒性和持久性,长期低水平的接触也将对人体健康产生影响.目前,关于水体中 Cl-PAHs 污染水平的研究还非常有限,且主要集中在国外.如 Shiraiishi 等^[11]在 Tsukuba 地区自来水中检出有低分子量的 Cl-PAHs(约 4 环)的存在,且其浓度在 10^{-1} — 10^{-2} ng L⁻¹ 范围.此外,在原地(湖水)中没有检测到 Cl-PAHs,表明自来水中的 Cl-PAHs 来自氯化消毒过程中 PAHs 与余氯的反应,且余氯与 PAHs 的接触时间和反应活性决定了氯化产物的种类和 PAHs 被氯化的速度.其中茈及氯代茈的浓度较高,这是因为当地使用了煤焦油涂层的供水管道.因此,城市的自来水供水管道也很可能是自来水中 Cl-PAHs 的潜在来源之一.目前,我国在水体中 Cl-PAHs 污染现状研究方面还处于空白阶段.

2.2 土壤和沉积物

马静等^[8]通过定量结构-活性关系(Quantitative structure-activity relationship, QSAR)和 Level III 多介质逸度模型,对 Cl-PAHs 进行了预测,结果发现,Cl-PAHs 在环境中更趋向富集于土壤和沉积物中.以 6-氯苯并[a]芘(6-ClBaP)为例,由固定源排入大气、水体、土壤、沉积物的 6-ClBaP 均为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 在 Level III 模型 EQC 标准环境条件下,6-ClBaP 在四相中互相迁移、反应,平衡后,在大气、水、土壤、沉积物中的分配百分比分别为 0.024%、1.240%、47.100% 和 51.800%.6-ClBaP 在土壤和沉积物中分配比例占据了绝大部分.此外,土壤和沉积物中的 Cl-PAHs 不易移动,并具有持久性.

Ishaq 等^[37]通过采集距离斯德哥尔摩市中心不同距离表层土样分析,结果表明,距离市中心越远所采集样品中所检测到的 Cl-PAHs 也越少.Ma 等^[13]通过对电子废弃物回收厂周围的车间尘埃、土壤、植物叶片、电子垃圾碎屑研究,测得其中 3—5 环 Cl-PAHs 的总浓度平均值分别为 103、26.8、87.5、59.1 ng·g⁻¹.在氯碱厂、燃煤型热电厂、焦化厂周边土壤中 Cl-PAHs 的浓度在 13.2—278 ng·g⁻¹ 之间,农业用土中 Cl-PAHs 低于 0.76 ng·g⁻¹,化工区的土壤中 Cl-PAHs 浓度约高于电子废弃物回收区 3 倍.研究结果表明电子垃圾的拆解回收,粗放型氯碱生产也是 Cl-PAHs 的重要潜在释放源之一.

由于 Cl-PAHs 的亲脂性,除很少一部分在水相中溶解度比较大的 Cl-PAHs 之外,大部分 Cl-PAHs 在底泥中浓度要高出水相中浓度好几个数量级.孙建林等^[15]对我国深圳茅洲河沉积物中 Cl-PAHs 含量测定,其浓度范围在 3.0—301 ng·g⁻¹ 之间.在所检测的 3 种 Cl-PAHs 中,9-氯菲(9-ClPhe)含量最高,2-氯蒎(2-ClAnt)次之,9,10-二氯蒎(9,10-Cl₂Ant)最低.其中 9,10-Cl₂Ant 和 9-ClPhe 表现出相同的分布趋势,表明其可能具有相同的污染来源(如工业和生活废弃物以及汽车尾气排放),而 2-ClAnt 具有不同的排放源(如农业收获以后的露天秸秆焚烧).该研究地区的 Cl-PAHs 的含量水平比美国 Saginaw 河流表层沉积物中 Cl-PAHs 的含量(0.049—2.49 ng·g⁻¹)和日本东京湾的沉积物中 Cl-PAHs 的含量(0.036—1.21 ng·g⁻¹)高 2—4 个数量级.

2.3 大气

3 环以上 Cl-PAHs 具有较高的正辛醇/空气分配系数(Octanol-air partition coefficients, K_{oa})表明其更易吸附在大气颗粒物中^[8].目前,国内外学者已经在城市大气环境中检测到 Cl-PAHs. Ishaq 等^[37]分别于 1991 和 1996 年监测了斯德哥尔摩市大气中 Cl-PAHs 的浓度,结果表明含氯汽油的添加可能造成汽车尾气中 Cl-PAHs 的产生.这些研究可以间接证明汽车尾气是 Cl-PAHs 的来源之一. Kitazawa 等^[16]监测了 1992—2002 年日本静冈市的空气样品,结果显示空气样品中 6-氯苯并[a]芘浓度最高,均值为 $15 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,1-氯菲均浓度为 $5.2 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,7-氯苯并[a]荧蒎(7-ClBaA)均浓度为 $3.1 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,且母体 PAHs 呈现逐年下降趋势,而除了 6-ClBaP 之外,其他几种 Cl-PAHs 在大气中的含量却基本稳定.并且,大部分 Cl-PAHs 浓度呈现出冬季大于夏季的变化趋势. Ohura 等^[35]研究了 2005 年日本城市大气样环境(气态+颗粒物)总 Cl-PAH 浓度,发现其浓度在 18 — $330 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间. Ohura 等^[31]对日本静冈市大气颗粒物中的 1-氯芘(1-ClPyr)进行监测发现,夏天 1-ClPyr 的浓度为 $2.4 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,冬天浓度为 $18.9 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$.造成这种现象的原因是由于在冬季温度低、阳光较弱,1-ClPyr 不易从颗粒物中挥发出来,且其光解速率降低.另外,污染源季节性排放也会造成大气颗粒物中 1-ClPyr 浓度较高.马静等^[19]监测了上海某郊区从 2011 年 10 月至 2012 年 3 月 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中 Cl-PAHs 和母体 PAHs 的浓度.结果表明,Cl-PAHs 普遍存在于可吸入颗粒物中,PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 20 种 Cl-PAHs 浓度范围分别为 2.45 — $47.7 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ (均值为 $12.3 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$)、

1.34—22.3 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ (均值为 $9.06\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)。白天收集的颗粒物中总 Cl-PAH 浓度及特定同源物浓度,如 9-ClPhe、3-氯芘(3-ClFlu)、1-ClPyr、7-ClBaA 和 6-ClBaP, 低于晚上收集的颗粒物中的浓度,表明白天大气混合及光化学降解降低了颗粒物中 Cl-PAHs 的浓度。6-ClBaP、1-ClPyr 和 9-ClPhe 是 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要的 Cl-PAHs。此外,研究还发现,颗粒物中 Cl-PAHs 的浓度与母体 PAHs 的浓度、颗粒物质量和总有机碳含量呈显著的正相关关系,且暴露在含有 Cl-PAHs 的 $\text{PM}_{2.5}$ 中,将对人类健康产生不良影响。孙建林等^[32] 研究结果表明,深圳市大气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 总含量水平表现出冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的变化规律,温度、降水量和相对湿度等气象条件可能是影响大气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Cl-PAHs 含量水平的季节变化特征的重要因素。

此外,在城市生活垃圾焚烧厂烟气及飞灰中也检测到 Cl-PAHs。Horii 等^[21] 对 3 种不同类型垃圾焚烧炉中的飞灰和底灰分析表明 Cl-PAHs 的浓度为 $0.06\text{—}6990\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 飞灰中 Cl-PAHs 的浓度比底灰中的浓度要高,且不同类型的焚烧炉产生的 Cl-PAHs 的量也不同,推料式焚烧炉燃烧不完全,其产生的 Cl-PAHs 的量要多于固定式焚烧炉产生的量。研究结果也表明,Cl-PAHs 同二噁英一样也是有机物不完全燃烧的副产物,城市生活垃圾焚烧同样也是 Cl-PAHs 潜在的释放源。

Ohura 等^[38] 总结了现有文献报道的研究成果,发现 Cl-PAHs 不仅仅存在于市区空气中,而且进入市区环境系统,各城市区域可能存在较大差异,并在环境系统中发生迁移转化。Ohura 等^[26] 在模拟了 Cl-PAHs 的光解过程,发现 Cl-PAHs 光解稳定性随着氯原子取代数的增加而增强,且 Cl-PAHs 比相应的母体 PAHs 光稳定性更强。几种常见的 Cl-PAHs 耐光降解的能力 $6\text{-ClBaP} < 1\text{-ClPy} < 7\text{-ClBaA} < \text{ClPhe} < 3\text{-ClFlu}$, 其中 6-ClBaP 光降解速率约是 3-ClFlu 的 50 倍。

2.4 动物和植物

Horii 等^[27] 分析了 New Bedford 港贻贝类生物肌肉中 Cl-PAHs, 平均浓度为 $21\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂重), 其浓度低于母体 PAHs 的平均浓度的 3 个数量级。研究结果还发现海底底泥中 Cl-PAHs 的浓度远远高于贻贝类生物中的浓度,海底生物体内主要检测到低分子量 Cl-PAHs, 而大分子量的 Cl-PAHs 主要分布在底泥中,生物利用性较差。王丽等^[18] 对北京市售菠菜及萝卜两类 17 个样品中 16 种 PAHs 和 11 种卤代多环芳烃进行检测,结果表明所检测的 5 种 Cl-PAHs 在样品中均有检测,这是首列在蔬菜中检出 Cl-PAHs。

3 Cl-PAHs 的毒性

目前关于 Cl-PAHs 毒性的报道还比较有限,但现有的研究结果已表明 Cl-PAHs 具有潜在的生物毒性。Fu^[39] 的研究结果表明,Cl-PAHs 具有很强的致肿瘤性和致癌基因活性,对生态环境和人类健康构成潜在的威胁。此外,在对 Cl-PAHs 的生物效应研究中发现,Cl-PAHs 对鼠伤寒沙门氏菌 TA98、TA100 在 S9 活性酶代谢系统中有显著的诱导致畸效应,7-ClBaA、6-氯蒽(6-ClChr)及 9-氯蒽(9-ClAnt)表现出极强的直接致畸作用^[9-10]。Horii 等^[2] 采用基于酵母 YCM3 细胞的生物鉴定系统测定了 18 种 3—5 种 Cl-PAHs 及其母体 PAHs 的芳烃受体(AhR)活性,结果低于目前所有已知化合物中毒性最强的二噁英单体-2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英活性。基于苯并[a]芘的相对活性值表明,3,8-二氯蒽(3,8-Cl₂Flu)和 6-ClChr 的活性约是强致癌物 BaP 活性的 2.0 和 5.7 倍。在利用重组鼠肝肿瘤细胞的离体生物检测中首次得到了基于 2,3,7,8-TCDD 的 Cl-PAHs 的相对活性值,表明某些 Cl-PAHs 具有类二噁英毒性,其中 6-ClChr 和 7-ClBaA 的相对活性分别为 2.6×10^{-5} 和 6.3×10^{-6} 。Ohura 等^[40] 研究结果表明分子量小的 Cl-PAHs 的毒性随着碳骨架上的氯原子增加而增加。但对于多环(≥ 3)且分子量大的 Cl-PAHs 的毒性随着氯原子的增加反而减小,同时氯原子取代位置的不同也会对物质的毒性产生一定的影响。目前虽然关于 Cl-PAHs 的毒性研究不断在展开,但关于其毒性效应和机理的研究认识还不完善,相关毒理数据仍非常缺乏,尤其缺乏环境介质中 Cl-PAHs 对人类健康影响方面的研究数据。

4 结论与展望

近年来,国内外已开始关注 Cl-PAHs 的环境污染问题,相关研究逐渐展开。目前虽然关于 Cl-PAHs 的毒性研究不断深入,但是关于 Cl-PAHs 对人体健康影响的报道和数据较少。在环境介质中 Cl-PAHs 分析方法研究方面,传统的前处理技术虽然仍在普遍使用,但是它们存在着固有的缺陷而难以达到满意的

结果.新型的前处理技术具有快速、简便且溶剂使用量少等优点,但是在技术方法的使用上不够成熟,所以应用还不是很普遍,仍需与实际问题结合,进一步尝试与探索.此外,关于环境介质中 Cl-PAHs 的分布及残留情况、迁移转化、环境效应等方面尚不明确,尤其国内刚处于起步阶段.总结相关研究进展,今后应在以下几个方面进一步拓展和深入:(1)更多 Cl-PAHs 标准品的商业化,尤其是高氯代的 PAHs,以解决这些物质定性定量过程中的难题;(2)研究污泥、沉积物和动植物等复杂环境基质中多种 Cl-PAHs 的快速准确分析方法;(3)系统研究 Cl-PAHs 的环境污染水平,为环境污染现状和控制研究提供基础数据;(4)深入研究 Cl-PAHs 的环境过程、毒性效应以及生态健康风险评估等方面,也是今后 Cl-PAHs 研究面临的迫切问题.

参考文献 (References)

- [1] OHURA T, AMAGAI T, MAKINO M. Behavior and prediction of photochemical degradation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in cyclohexane[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(11): 2110-2117.
- [2] HORIL Y, KHIM J S, HIGLEY E B, et al. Relative potencies of individual chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons for induction of aryl hydrocarbon receptor-mediated responses[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6): 2159-2165.
- [3] KUCKLICK J R, HELM P A. Advances in the environmental analysis of polychlorinated naphthalenes and toxaphene[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(4): 819-836.
- [4] MAHMOODA, MALIK R N, LI J, et al. Congener specific analysis, spatial distribution and screening-level risk assessment of polychlorinated naphthalenes in water and sediments from two tributaries of the River Chenab, Pakistan [J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 485-486: 693-700.
- [5] KANNAN K, HILSCHEVA K, IMAGAWA T, et al. Polychlorinated naphthalenes, -biphenyls, -dibenzo-*p*-dioxins, and -dibenzofurans in double-crested cormorants and herring gulls from Michigan waters of the Great Lakes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(3): 441-447.
- [6] FALANDYSZ J. Polychlorinated naphthalenes: An environmental update[J]. *Environment Pollution*, 1998, 101(1): 77-90.
- [7] 杨永亮,潘静,朱晓华,等.四川省卧龙地区土壤中二噁英类化合物和多氯萘的海拔梯度分布及对牦牛的毒性风险评价[J]. *环境化学*, 2009, 28(2): 276-283.
- YANG Y L, PAN J, ZHU X H, LIU X D. Altitude gradient distributions of dioxin-like compounds and PCNs in soils from Wolong area and human health risk assessment for yak consumption[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(2): 276-283(in Chinese).
- [8] 马静,吴明红,徐刚,等.结构-活性关系对氯代多环芳烃性质的预测[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2010, 16(05): 536-540.
- MA J, WU M H, XU G, et al. Physical/chemical property estimation for Cl-PAHs congeners by quantitative structure activity relationship [J]. *Journal of Shanghai University*, 2010, 16(05): 536-540(in Chinese).
- [9] LOFROTH G, NILSSON L, AGURELL E, et al. Salmonella/microsome mutagenicity of monochloro derivatives of some di-, tri- and tetracyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Mutation research*, 1985, 155(3): 91-94.
- [10] COLMSJO A, RANNUG A, RANNUG U. Some chloro derivatives of polynuclear aromatic hydrocarbons are potent mutagens in Salmonella typhimurium[J]. *Mutation research*, 1984, 135(1): 21-29.
- [11] SHIRAIISHI H, PILKING N H, OTSUKI A, et al. Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water[J]. *Environ Sci Technol*, 1985, 19(7): 585-590.
- [12] OYIER A R, LIUKKONEN R J, LUKASEWYCZ M T, et al. Chlorine "Disinfection" chemistry of aromatic compounds. Polynuclear aromatic hydrocarbons: Rates, products, and mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, 17: 334-342.
- [13] MA J, HORIL Y, CHENG J, et al. Chlorinated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples from an electronic waste recycling facility and a chemical industrial complex in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3): 643-649.
- [14] IEDA T, OCHIAI N, MIYAWAKI T, et al. Environmental analysis of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(21): 3224-3232.
- [15] 孙建林,倪宏刚,丁超,等.深圳茅洲河表层沉积物卤代多环芳烃污染研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(9): 3089-3096.
- SUN J L, NI H G, DING C, et al. Halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Maozhou River, Shenzhen[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(09): 3089-3096(in Chinese).
- [16] KITAZAWA A, AMAGAI T, OHURA T. Temporal trends and relationships of particulate chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and their parent compounds in urban air[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(15): 4592-4598.
- [17] KAKIMOTO K, NAGAYOSHI H, KONISHI Y, et al. Atmospheric chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia [J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 40-46.
- [18] 王丽,金芬,李敏洁,等.分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中多环芳烃及卤代多环芳烃[J]. *分析化学*, 2013, 41(6): 869-875.

- WANG L, JIN F, LI M J, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and halogenated polycyclic hydrocarbons in vegetable by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(6): 869-875 (in Chinese).
- [19] MA J, CHEN Z, WU M, et al. Airborne PM_{2.5}/PM₁₀-associated chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and their parent compounds in a suburban area in Shanghai, China [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(14): 7615-7623.
- [20] FERNANDO S, JOBST K J, TAGUCHI V Y, et al. Identification of the halogenated compounds resulting from the 1997 Plastimet Inc. Fire in Hamilton, Ontario, using comprehensive two-dimensional gas chromatography and (ultra) high resolution mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(18): 10656-10663.
- [21] HORII Y, OK G, OHURA T, et al. Occurrence and profiles of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in waste incinerators [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(6): 1904-1909.
- [22] 莫李桂, 马盛韬, 李会茹, 等. 气相色谱/三重四极杆串联质谱法检测土壤中氯代多环芳烃和溴代多环芳烃 [J]. 分析化学, 2013, 41(12): 1825-1830.
- MO L G, MA S T, LI H R, et al. Determination of chlorinated-and brominated- polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples by gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(12): 1825-1830 (in Chinese).
- [23] SANKODA K, KURIBAYASHI T, NOMIYAMA K, et al. Occurrence and source of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (Cl-PAHs) in tidal flats of the Ariake Bay, Japan [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47: 7037-7044.
- [24] FUJIMA S, OHURA T, AMAGAI T. Simultaneous determination of gaseous and particulate chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in emissions from the scorching of polyvinylidene chloride film [J]. Chemosphere, 2006, 65(11): 1983-1989.
- [25] 郑继三, 马静, Horii Yuichi, 等. 固相萃取/气相色谱质谱法测定灰尘中的氯代多环芳烃 [J]. 环境化学, 2012, 31(7): 1101-1107.
- ZHENG J, MA J, YUICHI H, et al. Determination of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in dust by solid-phase extract (SPE) and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(7): 1101-1107 (in Chinese).
- [26] OHURA T, KITAZAWA A, AMAGAI T, et al. Occurrence, profiles, and photostabilities of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulates in urban air [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(1): 85-91.
- [27] HORII Y, OHURA T, YAMASHITA N, et al. Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from industrial areas in Japan and the United States [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 57(4): 651-660.
- [28] MANZANO C, HOH E, SIMONICH S L M. Improved separation of complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures using novel column combinations in GC × GC/ToF-MS [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(14): 7677-7684.
- [29] OHURA T, HORII Y, KOJIMA M, et al. Diurnal variability of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air, Japan [J]. Atmospheric Environment, 2013, 81: 84-91.
- [30] OHURA T, SAWADA K, AMAGAI T, et al. Discovery of novel halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matters: Occurrence, photostability, and AhR activity [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7): 2269-2275.
- [31] OHURA T, KITAZAWA A, AMAGAI T. Seasonal variability of 1-chloropyrene on atmospheric particles and photostability in toluene [J]. Chemosphere, 2004, 57(8): 831-837.
- [32] 孙建林, 常文静, 陈正侠, 等. 深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究 [J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1513-1522.
- SUN J L, CHANG W J, CHEN Z X, et al. Pollution of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matters of Shenzhen [J]. Environment Science, 2015, 36(5): 1513-1522 (in Chinese).
- [33] SANKODA K, NOMIYAMA K, YONHARA T, et al. Evidence for in situ production of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons on tidal flats: Environmental monitoring and laboratory scale experiment [J]. Chemosphere, 2012, 88(5): 542-547.
- [34] NI H, ZENG E Y. Environmental and human exposure to soil chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized region [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, 31(7): 1494-1500.
- [35] OHURA T, FUJIMA S, AMAGAI T, et al. Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Seasonal levels, gas-particle partitioning, and origin [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(9): 3296-3302.
- [36] NILSSON U L, OESTMAN C E. Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons: Method of analysis and their occurrence in urban air [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(9): 1826-1831.
- [37] ISHAQ R, NAF C, ZEBUHR Y, et al. PCBs, PCNs, PCDD/Fs, PAHs and Cl-PAHs in air and water particulate samples--patterns and variations [J]. Chemosphere, 2003, 50(9): 1131-1150.
- [38] OHURA T. Environmental behavior, sources, and effects of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. The Scientific World Journal, 2007, 7: 372-380.
- [39] FU P, Von TUNGLN L, CHIU L, et al. Halogenated-polycyclic aromatic hydrocarbons: A class of genotoxic environmental pollutants [J]. Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews-Part C of Journal of Environmental Science and Health, 1999, 17(2): 71-109.
- [40] OHURA T, MORITAM, MAKINO M, et al. Aryl Hydrocarbon receptor-mediated effects of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Chemical Research in Toxicology, 2007, 20(9): 1237-1241.