

典型工业过程中产生的多氯萘与二噁英类的相关性



刘国瑞, 郑明辉*, 胡吉成, 刘文彬, 王美, 姜晓旭, 高丽荣, 聂志强

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

* 联系人, E-mail: zhengmh@rcees.ac.cn

2013-01-26 收稿, 2013-03-22 接受, 2013-06-28 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2009CB421606, 2011CB201500)和国家自然科学基金(21107123, 21007084)资助

摘要 多氯萘(PCNs)和二噁英类(PCDD/Fs)化合物可在工业热过程中非故意产生和排放, 对PCNs和PCDD/Fs的相关性分析可为PCNs和PCDD/Fs的协同控制提供理论依据. 本研究对废弃物焚烧和金属冶炼产生的飞灰中的PCNs和PCDD/Fs进行了相关性分析. 对PCDDs, PCDFs和PCNs同系物的皮尔森相关性分析发现, 3类污染物的共性规律是: 相邻同系物间的相关性系数明显高于非相邻同系物间的相关性系数, 说明低氯代同系物的氯化可能是高氯代同系物生成的一类重要途径; 不同的规律是: 对于PCNs, 非相邻同系物间的相关性也相对较好; 但对于PCDD/Fs, 非相邻同系物间的相关性系数相对较低. 对PCNs与PCDD/Fs同系物的线性相关性分析发现, TeCN, PeCN, HxCN与PeCDF, HxCDF和HxCDD的线性相关性较好(R^2 在0.58~0.89之间), 表明工业热过程中这些同系物的生成机制具有相似性.

关键词

多氯萘
二噁英类
生成特征
相关性分析
生成机理

多氯萘(PCNs)是萘分子上被氯取代的一类化合物, 由于其稳定性和绝缘特性, 该类化合物早期曾作为工业化学品批量生产并用于电容器等行业^[1]. 然而, 一些研究表明, 多氯萘具有和二噁英类(PCDD/Fs)相似的结构和毒性, 可在生物内蓄积和放大, 并且具有持久性和半挥发特性, 可在全球范围内传输和分布, 已在极地等区域发现PCNs的广泛存在, 说明PCNs是一类典型的持久性有机污染物(POPs)^[2-5].

PCNs已被欧盟提议列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《斯德哥尔摩公约》)的受控名单, 因此, 关于PCNs的来源、排放特征和控制原理研究已经引起广泛的关注^[6]. 早期作为化学品的人为生产和工业过程中的非故意产生和排放是PCNs的重要源^[1,7,8], 目前, PCNs作为工业化学品的人为生产和使用在很多国家和地区已经停止^[9], 因此, 工业过程中的非故意产生和排放可能成为当前PCNs的重要源.

目前, 国际上对废弃物焚烧和金属冶炼过程中PCDD/Fs的生成机理和控制技术有比较深入的认识^[10-13]. 但对PCNs生成机理和控制技术的研究尚不够深入. 本文的主要目的是通过对工业热过程中非故意产生的PCNs与PCDD/Fs的相关性分析, 来探讨协同控制PCNs与PCDD/Fs的可能性. 飞灰是工业热过程中PCNs和PCDD/Fs等POPs生成的重要催化基质^[7,14-16], 本文通过对工业热过程中产生的飞灰中PCNs和PCDD/Fs的数据分析, 讨论了PCNs与PCDD/Fs的生成特征和相关性, 有助于认识PCNs和PCDD/Fs产生的共性规律及探讨PCNs和PCDD/Fs协同控制的可能性.

1 实验

(i) 样品采集信息. 废弃物焚烧和金属冶炼是PCNs和PCDD/Fs产生和排放的重要源^[17-21], 尽管对于不同类别的源, 影响PCNs和PCDD/Fs产生和排放

引用格式: 刘国瑞, 郑明辉, 胡吉成, 等. 典型工业过程中产生的多氯萘与二噁英类的相关性. 科学通报, 2013, 58: 2657-2663

Liu G R, Zheng M H, Hu J C, et al. Correlation analysis of unintentional polychlorinated naphthalenes with polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans produced during industrial processes (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 2657-2663, doi: 10.1360/972013-114

的主要因素(如原料、工艺技术和污控设施等)可能会有较大的差别,然而,PCNs和PCDD/Fs的产生机制在不同源中仍可能具有一定的共性规律.在本研究中,为了探讨不同工业源PCNs和PCDD/Fs产生的共性规律,本文以不同类别工业热过程产生的飞灰样品为对象,来探讨PCNs和PCDD/Fs的相关性.用于统计分析的样品包括废弃物焚烧和有色金属冶炼在内的26个工业设施的36个飞灰样品,其中废弃物焚烧为6个焚烧炉的6个飞灰样品.而有色金属冶炼工业则包括20个冶炼设施共30个飞灰样品,样品主要来自烟气尾端净化的布袋或旋风等除尘器.

(ii) 样品分析方法. 飞灰样品中PCDD/Fs的分析方法主要参考US EPA Method 8290, PCNs的分析方法在前期研究中有详细的报道^[22-24]. 样品预处理和分析的简要流程是: 首先,称量约5 g左右的样品,向样品中加入已知量的稀释的¹³C-标记的内标物质,PCDD/Fs定性定量所加的内标为¹³C-标记的1613 LCS标准溶液,而PCNs的内标则为¹³C-标记的ECN-5102标准溶液(Cambridge Isotope Laboratories, Inc.),该标准溶液包含6个¹³C-标记的PCNs单体,¹³C₁₀-1234-TeCN和¹³C₁₀-1357-TeCN为四氯代单体,五到八氯代的单体分别为¹³C₁₀-12357-PeCN,¹³C₁₀-123567-HxCN,¹³C₁₀-1234567-HpCN和¹³C₁₀-OCN.加标后的样品静置平衡约12 h,然后用1 mol L⁻¹的HCl浸泡,密封后于室温下震荡约3 h,然后将样品过滤,用蒸馏水洗涤飞灰至滤液pH接近7.然后将飞灰样品低温干燥,再用甲苯索氏提取16~24 h.过滤后的水相部分用正己烷溶剂分3次萃取,弃去水相部分,收集有机相.将正己烷萃取液与甲苯提取液旋转蒸发浓缩,并过酸性硅胶柱、复合硅胶柱和碱性氧化铝柱净化,最后通过旋转蒸发和氮气吹扫浓缩到约20 μL.进行仪器分析前,分别加入相应的进样内标以测定回收率,PCDD/Fs和PCNs所用的进样内标分别为1613 IS和ECN-5260(六氯代单体,¹³C₁₀-123457-HxCN).详细的柱色谱填充、洗脱溶剂以及色谱质谱的参数设置在前期的研究中有详细的描述^[22-24].

PCNs和PCDD/Fs单体的定性依据为:样品中目标单体的保留时间与对应的¹³C同位素内标单体的保留时间小于2 s,并保证两个监测离子的实际丰度比在理论比值的±15%范围内.¹³C-标记的PCDD/Fs内标物质的回收率在39%~97%,¹³C-标记的PCNs内标的回收率在36%~110%之间.

2 结果与讨论

2.1 二噁英类与多氯萘的生成特征

为了比较PCDDs, PCDFs和PCNs的生成特征,我们将同系物的浓度进行了归一化处理,PCDDs, PCDFs和PCNs的同系物特征如图1所示.可以看出,PCDDs, PCDFs和PCNs之间的同系物特征存在差异,对于PCDDs,四氯代同系物的含量最低,平均值约占总PCDDs的10%;其次是五氯代的同系物,平均值约占总PCDDs的15%;六、七和八氯代的同系物含量相当,约占总PCDDs的25%.至于PCDFs,四到八氯代的同系物含量相当,六氯代的同系物含量略高于其他同系物的含量,七和八氯代的同系物含量略低.而对于PCNs,随氯取代数目的增加,同系物含量呈现逐级降低的趋势,四氯代的含量最高,约占总PCNs的40%,八氯代的同系物含量最低,约为总PCNs的5%.

PCDDs, PCDFs和PCNs的单体特征如图2所示,为了比较不同单体在相应同系物中所占的比例,本研究将单体浓度与相应的同系物浓度的比值作为单体特征的纵坐标.可以看出,1234678-HpCDD在七氯代PCDDs中的比例相对较高,约占HpCDD的40%,其他单体在相应同系物中的比例相对较低,约为相应同系物总量的5%.至于PCDFs,1234678-HpCDF在HpCDF中的比例较高,约为55%,而1234789-HpCDF的比例则低得多,约占10%.因此,工业热过程中1234678-HpCDF的产生量大概是1234789-HpCDF的5.5倍,表明工业热过程中1234678-HpCDF比1234789-HpCDF可能更易产生.至于PCNs,有研究

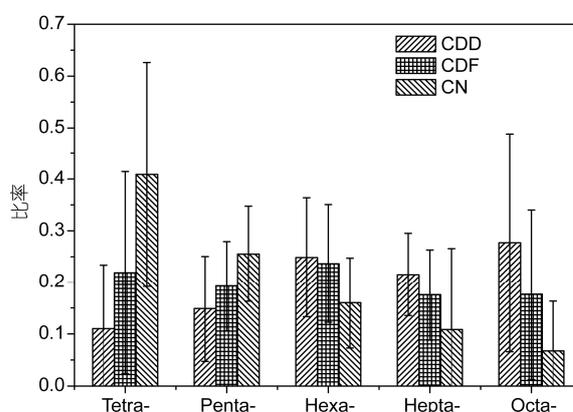


图1 PCDDs, PCDFs和PCNs的同系物特征

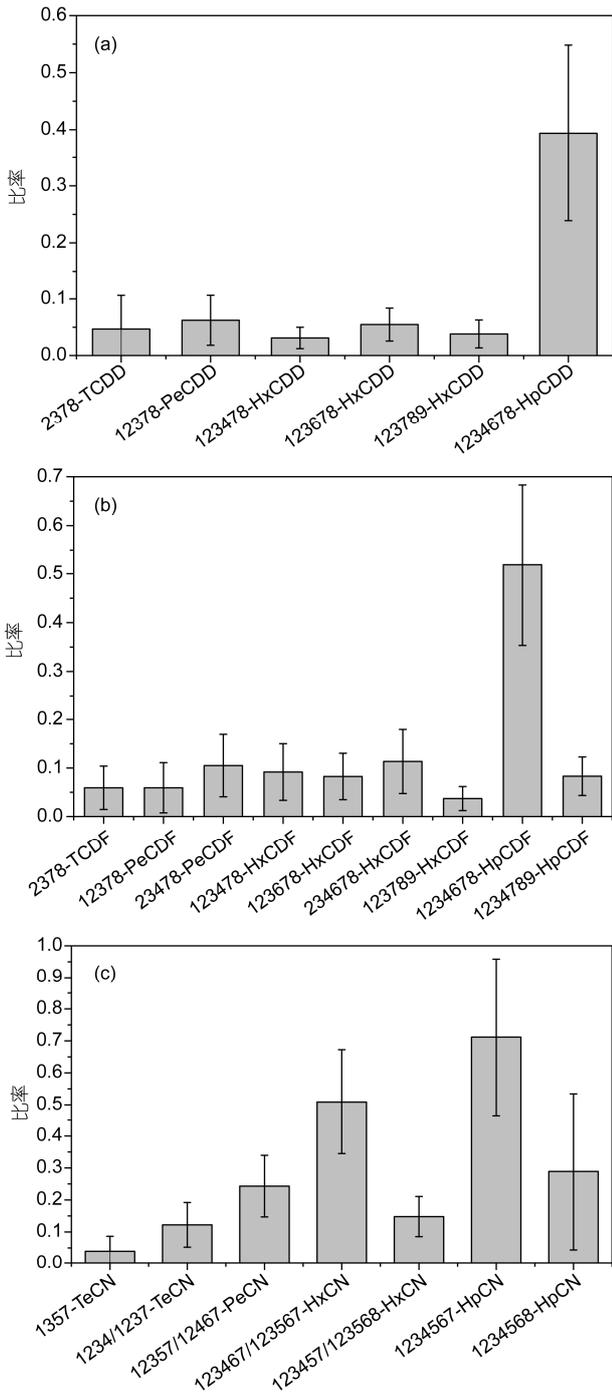


图2 PCDDs, PCDFs 和 PCNs 单体的生成特征

指出, 一些 PCNs 单体的含量在燃烧等工业热过程中的非故意产生与早期作为工业化学品的人为生产有很大差别^[15,25,26], 图 2(c)中主要包含了可用于指示燃烧等工业热过程特征的单体, 可以看出, 1234/1237-TeCN 的含量大概是 1357-TeCN 的 2 倍, 123467/

123567-HxCN 和 1234567-HpCN 则分别是六氯萘和七氯萘的主要单体, 在六氯萘中 123467/123567-HxCN 的生成量大概是 123457/123568-HxCN 的 3 倍, 对于七氯萘, 1234567-HpCN 是 1234568-HpCN 的 2 倍左右, 而早期作为工业化学品生产的 PCNs(如 Halowax 产品), 1234567-HpCN 的含量则远低于 1234568-HpCN 的含量, 1234567-HpCN 与 1234568-HpCN 的含量比值在 0.2~0.4 的范围内^[27], 因此, 1234567-HpCN 和 1234568-HpCN 的比值也通常用作识别工业热过程 PCNs 非故意排放和早期 PCNs 产品释放的重要判据之一。

氯化度可用于分析 PCDDs, PCDFs 和 PCNs 被氯化的整体程度, 在本研究中, 按如下公式(1)计算了 PCDDs, PCDFs 和 PCNs 的氯化度^[21,28], 结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出, PCDDs, PCDFs 和 PCNs 的氯化度呈逐渐下降的趋势, PCDDs 的氯化度比较高, 平均氯化度约为 6.5, PCDFs 的平均氯化度为 6, 而 PCNs 的平均氯化度约为 5, 说明工业热过程中 PCDD/Fs 的氯化程度略高于 PCNs.

$$\text{氯化度} = \sum \frac{\text{某类化合物的质量}}{\text{总质量}} \times \text{氯原子取代数目} \quad (1)$$

2.2 二噁英类与多氯萘的相关性分析

Imagawa 和 Lee 的研究表明^[29], 在废弃物焚烧过程中 PCDD/Fs 和 PCNs 的生成存在明显的相关性, 在本研究中, 我们将废弃物焚烧和金属冶炼过程产生的飞灰中的 PCDDs, PCDFs 与 PCNs 的浓度进行了相关性分析, 图 4 是 PCDDs 和 PCDFs 对 PCNs 浓度的散点图, 由图 4 可以看出, PCDDs 和 PCDFs 的浓度随

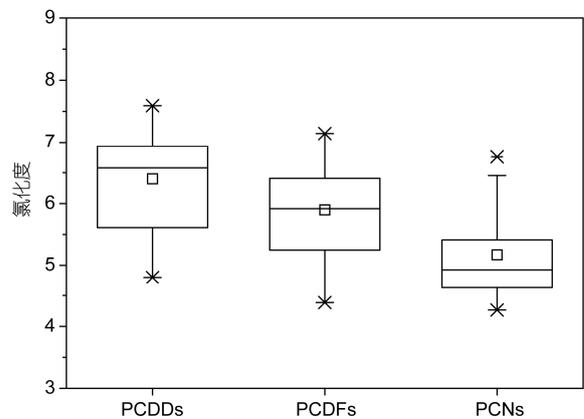


图3 PCDDs, PCDFs 和 PCNs 的氯化度

PCNs 浓度的增加而增加, 并且呈现较好的浓度正相关趋势.

一些研究将皮尔森相关性分析用于污染物间的相关性分析或机理推测^[28,30,31], 在本研究中, 我们也将 PCDDs, PCDFs 与 PCNs 同系物间的相关性进行了皮尔森相关分析, 结果如表 1 所示. 由表 1 可以看出, 对于 PCDDs, PCDFs 和 PCNs, 共性规律是相邻同系物间的相关性系数明显高于非相邻同系物间的相关性系数, 说明低氯代同系物的氯化可能是高氯代同系物生成的一类重要途径. 不同的规律是对于 PCNs,

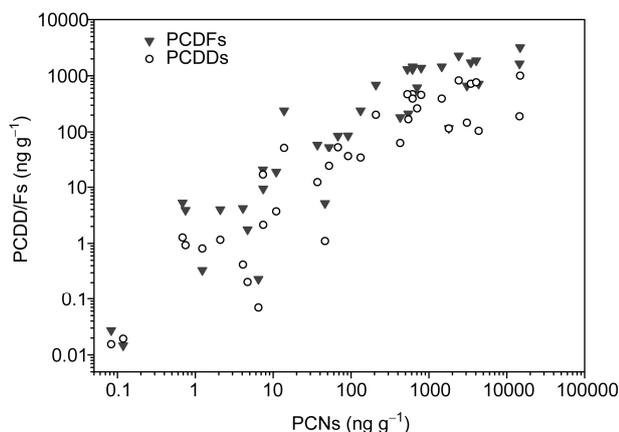


图 4 PCDDs, PCDFs 与 PCNs 的浓度散点图

非相邻同系物间的相关性也比较好, 但对于 PCDDs 和 PCDFs, 非相邻同系物间的相关性系数相对较低, 说明 PCNs 的氯化过程与 PCDDs 和 PCDFs 存在差别. TeCDD 同系物除了与 TeCDF 和 PeCDD 的相关性良好(皮尔森相关系数分别为 0.94 和 0.89), 与其他同系物间的相关性都非常低. TeCDF 则与 PeCDF, TeCDD 和 PeCDD 的相关性较好, 而与其他同系物间的相关性则相对较低. 而五、六和七氯代的 PCDDs, PCDFs 和 PCNs 同系物, 则与其他同系物间的相关性普遍较好.

通过皮尔森相关性分析可以看出, PCNs 的同系物与其他同系物之间的相关性相对较好, 为了深入解析 PCNs 与 PCDD/Fs 的相关性, 我们也将皮尔森相关性系数大于 0.75 的 PCNs 与 PCDD/Fs 同系物进行了线性相关性分析, 结果如图 5 所示, 可以看出, TeCN, PeCN, HxCN 与 PeCDF, HxCDF 和 HxCDD 的相关系数 R^2 在 0.58~0.89 之间, 线性相关性都非常好. 说明在工业热过程中, 适宜 TeCN, PeCN, HxCN 与 PeCDF, HxCDF 和 HxCDD 生成的条件和关键影响因素具有较大程度的相似性.

有研究建议^[29], 在焚烧等工业热过程中, *De novo* (从头生成)合成是 PCDD/Fs 和 PCNs 生成的重要途径, 提出 12378-PeCN 和 123789-HxCDF 是焚烧过程中 *De novo* 合成途径的指示单体, 并且发现 12378-

表 1 PCDDs, PCDFs 和 PCNs 同系物间的皮尔森相关性分析

	TeCDF	PeCDF	HxCDF	HpCDF	OCDF	TeCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD	OCDD	TeCN	PeCN	HxCN	HpCN	OCN
TeCDF	1														
PeCDF	0.51 ^{a)}	1													
HxCDF	0.23	0.83 ^{a)}	1												
HpCDF	0.11	0.50 ^{a)}	0.79 ^{a)}	1											
OCDF	0.05	0.21	0.41	0.86 ^{a)}	1										
TeCDD	0.94 ^{a)}	0.29	0.05	-0.04	-0.05	1									
PeCDD	0.93 ^{a)}	0.66 ^{a)}	0.43 ^{a)}	0.23	0.07	0.89 ^{a)}	1								
HxCDD	0.29	0.91 ^{a)}	0.91 ^{a)}	0.59 ^{a)}	0.21	0.13	0.53 ^{a)}	1							
HpCDD	0.15	0.63 ^{a)}	0.91 ^{a)}	0.90 ^{a)}	0.61 ^{a)}	0.02	0.35	0.80 ^{a)}	1						
OCDD	0.06	0.29	0.58 ^{a)}	0.93 ^{a)}	0.93 ^{a)}	-0.04	0.12	0.36	0.80 ^{a)}	1					
TeCN	0.34	0.92 ^{a)}	0.82 ^{a)}	0.45 ^{a)}	0.10	0.17	0.54 ^{a)}	0.90 ^{a)}	0.61 ^{a)}	0.19	1				
PeCN	0.28	0.94 ^{a)}	0.82 ^{a)}	0.44 ^{a)}	0.12	0.07	0.45 ^{a)}	0.88 ^{a)}	0.57 ^{a)}	0.20	0.96 ^{a)}	1			
HxCN	0.28	0.87 ^{a)}	0.81 ^{a)}	0.48 ^{a)}	0.15	0.05	0.40	0.76 ^{a)}	0.55 ^{a)}	0.24	0.87 ^{a)}	0.95 ^{a)}	1		
HpCN	0.38	0.60 ^{a)}	0.44 ^{a)}	0.20	0.01	0.09	0.30	0.37	0.19	0.03	0.49 ^{a)}	0.60 ^{a)}	0.69 ^{a)}	1	
OCN	0.27	0.59 ^{a)}	0.49 ^{a)}	0.27	0.07	0.07	0.25	0.35	0.20	0.08	0.55 ^{a)}	0.69 ^{a)}	0.86 ^{a)}	0.72 ^{a)}	1

a) 在 0.01 水平上存在显著的正相关性

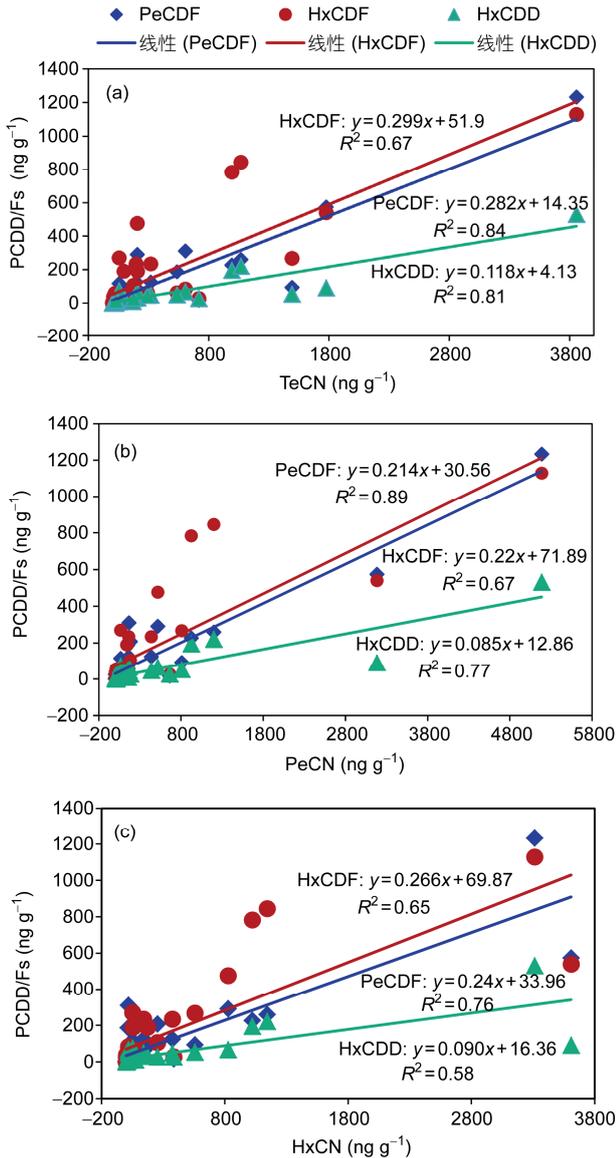


图 5 PCNs 同系物与 PCDD/Fs 同系物之间的线性相关性分析

PeCN 与 234678-HxCDF 的相关性也比较好. 在本研究中, 我们也将废弃物焚烧和金属冶炼过程中 12378-PeCN 与 123789-HxCDF 和 234678-HxCDF 的线性相

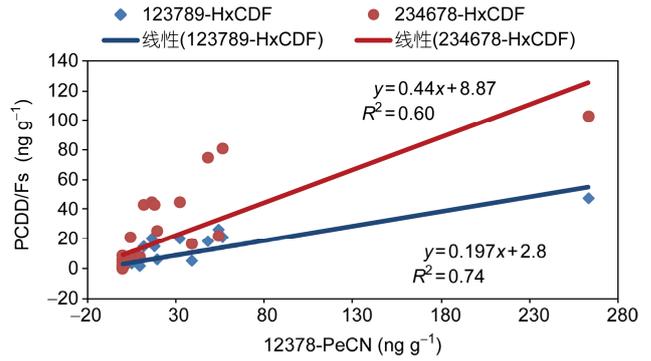


图 6 12378-PeCN 与 123789-HxCDF 和 234678-HxCDF 的相关性分析

关性进行了分析, 结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 12378-PeCN 与 123789-HxCDF 和 234678-HxCDF 的相关性也比较好, 相关系数(R^2)分别为 0.74 和 0.60, 说明在废弃物焚烧和金属冶炼等工业热过程中, PCNs 与 PCDFs 的生成途径具有较好的相似性. 同时, 在本研究中我们也分析了 PCDFs 与 PCDDs 的相对含量, PCDFs 与 PCDDs 的平均比值为 3.7, 表明 *De novo* 生成是废弃物焚烧和金属冶炼等工业热过程中 PCDD/Fs 生成的一类重要机理^[32], 考虑到 PCNs 与 PCDD/Fs 的良好相关性, 推断 *De novo* 合成也是废弃物焚烧和金属冶炼过程中 PCNs 生成的一类重要机制.

3 结论

本研究对工业热过程产生的飞灰样品中的 PCNs 与 PCDD/Fs 的相关性进行了初步分析, PCNs 与 PCDD/Fs 的浓度呈现较好的正相关趋势. PCNs 与 PCDD/Fs 同系物间的皮尔森相关性分析表明, 相邻同系物间的相关性系数明显高于非相邻同系物间的相关性系数, 推断低氯代同系物的氯化可能是高氯代同系物生成的一类重要途径. 对 PCNs 与 PCDD/Fs 同系物的线性相关性分析发现, TeCN, PeCN, HxCN 与 PeCDF, HxCDF 和 HxCDD 的线性相关性较好, 推测在工业热过程中这些同系物的生成机制具有相似性.

参考文献

- 1 Falandysz J, Kawano M, Ueda M, et al. Composition of chloronaphthalene congeners in technical chloronaphthalene formulations of the Halowax series. *J Environ Sci Heal A*, 2000, 35: 281-298
- 2 Bidleman T F, Helm P A, Braune B M, et al. Polychlorinated naphthalenes in polar environments—A review. *Sci Total Environ*, 2010, 408: 2919-2935

- 3 Domingo J L. Polychlorinated naphthalenes in animal aquatic species and human exposure through the diet: A review. *J Chromatogr A*, 2004, 1054: 327–334
- 4 Blankenship A L, Kannan K, Villalobos S A, et al. Relative potencies of individual polychlorinated naphthalenes and halowax mixtures to induce Ah receptor-mediated responses. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 3153–3158
- 5 Lerche D, van de Plassche E, Schwegler A, et al. Selecting chemical substances for the UN-ECE POP protocol. *Chemosphere*, 2002, 47: 617–630
- 6 Liu G R, Zheng M H, Du B, et al. Identification and characterization of the atmospheric emission of polychlorinated naphthalenes from electric arc furnaces. *Environ Sci Pollut Res*, 2012, 19: 3645–3650
- 7 Falandysz J. Polychlorinated naphthalenes: An environmental update. *Environ Pollut*, 1998, 101: 77–90
- 8 Yamashita N, Kannan K, Imagawa T, et al. Concentrations and profiles of polychlorinated naphthalene congeners in eighteen technical polychlorinated biphenyl preparations. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 4236–4241
- 9 Hogarh J N, Seike N, Kobara Y, et al. Atmospheric Polychlorinated Naphthalenes in Ghana. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 2600–2606
- 10 McKay G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review. *Chem Eng J*, 2002, 86: 343–368
- 11 Richter S, Steinhäuser K G. BAT and BEP as instruments for reducing emissions of unintentionally produced POPs and development of guidelines under the Stockholm convention. *Environ Sci Pollut Res*, 2003, 10: 265–270
- 12 Tuppurainen K, Halonen I, Ruokojärvi P, et al. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review. *Chemosphere*, 1998, 36: 1493–1511
- 13 Xhrouet C, De Pauw E. Formation of PCDD/Fs in the sintering process: Influence of the raw materials. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 4222–4226
- 14 Abad E, Caixach J, Rivera J. Dioxin like compounds from municipal waste incinerator emissions: Assessment of the presence of polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere*, 1999, 38: 109–120
- 15 Schneider M, Stieglitz L, Will R, et al. Formation of polychlorinated naphthalenes on fly ash. *Chemosphere*, 1998, 37: 2055–2070
- 16 Huang H, Buekens A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere*, 1995, 31: 4099–4117
- 17 Ba T, Zheng M H, Zhang B, et al. Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China. *Chemosphere*, 2009, 75: 1173–1178
- 18 Fiedler H. National PCDD/PCDF release inventories under the Stockholm convention on persistent organic pollutants. *Chemosphere*, 2007, 67: S96–S108
- 19 Hu J, Zheng M, Liu W, et al. Characterization of polychlorinated naphthalenes in stack gas emissions from waste incinerators. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, doi: 10.1007/s11356-11012-11218-11350
- 20 Hu J, Zheng M, Nie Z, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran and polychlorinated biphenyl emissions from different smelting stages in secondary copper metallurgy. *Chemosphere*, 2013, 90: 89–94
- 21 Jansson S, Fick J, Marklund S. Formation and chlorination of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the post-combustion zone during MSW combustion. *Chemosphere*, 2008, 72: 1138–1144
- 22 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. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 2441–2446
- 23 Nie Z Q, Liu G R, Liu W B, et al. Characterization and quantification of unintentional POP emissions from primary and secondary copper metallurgical processes in China. *Atmos Environ*, 2012, 57: 109–115
- 24 Guo L, Zhang B, Xiao K, et al. Levels and distributions of polychlorinated naphthalenes in sewage sludge of urban wastewater treatment plants. *Chin Sci Bull*, 2008, 53: 508–513
- 25 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. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 1075–1082
- 26 Meijer S N, Harner T, Helm P A, et al. Polychlorinated naphthalenes in UK soils: Time trends, markers of source, and equilibrium status. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4205–4213
- 27 Noma Y, Yamamoto T, Sakai S I. Congener-specific composition of polychlorinated naphthalenes, coplanar PCBs, dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans in the halowax series. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 1675–1680
- 28 Liu G R, Zheng M H, Lv P, et al. Estimation and characterization of polychlorinated naphthalene emission from coking industries. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 8156–8161
- 29 Imagawa T, Lee C W. Correlation of polychlorinated naphthalenes with polychlorinated dibenzofurans formed from waste incineration. *Chemosphere*, 2001, 44: 1511–1520
- 30 Oh J E, Gullett B, Ryan S, et al. Mechanistic relationships among PCDDs/Fs, PCNs, PAHs, CIPhs, and CIBzs in municipal waste incineration. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 4705–4710

- 31 Li Y M, Zhang Q H, Ji D S, et al. Levels and vertical distributions of PCBs, PBDEs, and OCPs in the atmospheric boundary layer: Observation from the Beijing 325-m meteorological tower. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 1030–1035
- 32 Everaert K, Baeyens J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes. *Chemosphere*, 2002, 46: 439–448

Correlation analysis of unintentional polychlorinated naphthalenes with polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans produced during industrial processes

LIU GuoRui, ZHENG MingHui, HU JiCheng, LIU WenBin, WANG Mei, JIANG XiaoXu, GAO LiRong & NIE ZhiQiang

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

Polychlorinated naphthalenes (PCNs) and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) could be unintentionally produced and released during industrial thermal processes. The correlation analysis of PCNs with PCDD/Fs might provide helpful information for developing the techniques for controlling the release of PCNs and PCDD/Fs. In this study, the concentration relationships of PCDDs, PCDFs and PCNs homologues in fly ash samples from waste incinerations and metallurgical processes were analyzed by Pearson correlation analysis. For PCDDs, PCDFs and PCNs, the common characteristic was that the correlation coefficients between adjacent homologues were obvious higher than that of non-adjacent homologues, indicating the formation of higher chlorinated homologues possibly through the chlorination of low chlorinated homologues. For non-adjacent homologues, the correlation coefficients were higher for PCNs than that of PCDD/Fs. The linear correlation analysis was also performed for PCN and PCDD/F homologues, and the results indicated that tetra-, penta- and hexa- chlorinated homologues were closely correlated with PetanCDF, HexaCDF, and HxCDD (R^2 : 0.58–0.89), indicating similar formation pathway of these homologues during industrial thermal processes.

polychlorinated naphthalenes, dioxins, formation characteristics, correlation analysis, formation mechanism

doi: 10.1360/972013-114