

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20151130017

白皓, 高媛, 朱秀华, 等. 环境空气中短链氯化石蜡研究进展[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 80-88

Bai H, Gao Y, Zhu X H, et al. Research progress of short chain chlorinated paraffins in environmental air [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 80-88 (in Chinese)

环境空气中短链氯化石蜡研究进展

白皓¹, 高媛², 朱秀华^{1,*}, 陈吉平^{2,#}, 耿柠波², 徐甲知², 马新东³

1. 大连交通大学 环境与化学工程学院, 大连 116028

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

3. 国家海洋环境监测中心, 大连 116023

收稿日期: 2015-11-30 录用日期: 2015-12-23

摘要: 短链氯化石蜡(SCCPs)是碳链长度为10至13个碳原子的正构烷烃氯代衍生物。SCCPs具有持久性、生物累积性、长距离迁移能力、以及毒性作用。SCCPs已被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》增列为持久性有机污染物审查范围内,引起了全球关注。SCCPs在环境各介质及生物体内均有检出,近年来,在室内空气和灰尘中也检出了大量SCCPs,其已成为人体暴露的一个重要来源。本文就大气环境及室内空气与灰尘中氯化石蜡(CPs)的采样与分析方法、污染水平与来源,及人体暴露概况进行了综合阐释,以期为我国大气和室内环境中CPs的研究工作提供参考。

关键词: 短链氯化石蜡;空气;灰尘;采样与分析方法;污染现状;人体暴露

文章编号: 1673-5897(2016)2-080-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Research Progress of Short Chain Chlorinated Paraffins in Environmental Air

Bai Hao¹, Gao Yuan², Zhu Xiuhua^{1,*}, Chen Jiping^{2,#}, Geng Ningbo², Xu Jiazhi², Ma Xindong³

1. School of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

3. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China

Received 30 November 2015 accepted 23 December 2015

Abstract: Short chain chlorinated paraffins (SCCPs), which are chlorinated derivatives of n-alkanes, are a complex mixtures that include 10 and 13 carbon atoms. SCCPs attract global attentions due to their persistence, bioaccumulation, long-distance transport ability, and toxicity. They have been listed as candidate persistent organic pollutants in the Stockholm Convention. SCCPs have been ubiquitously detected in various environmental matrices. In recent years, indoor air inhalation and dust ingestion have been demonstrated to act as an important source of human exposure to SCCPs. In this study, the current available methodologies on sampling and analytical techniques, contamination levels, possible sources, assessment for human exposure to chlorinated paraffins (CPs) in atmosphere and indoor environment are critically reviewed. It is hoped that the work can provide references for the further researches of CPs in environmental air in China.

基金项目: 国家自然科学基金 (21307128, 21337002, 21577009)

作者简介: 白皓(1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境分析化学, E-mail: baihao2001@hotmail.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: zhuxiuhua1@hotmail.com

共同通讯作者 (Co-corresponding author), E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

Keywords: short chain chlorinated paraffins; air; dust; sampling and analytical techniques; contamination levels; human exposure

氯化石蜡(chlorinated paraffins, CPs)是一组人工合成的正构烷烃氯代衍生物,其通用分子式为 $C_nH_{2n+2-m}Cl_m$,氯化程度通常在 30%~70% 之间(以质量计)。按照碳链长度不同,CPs 可分为短链氯化石蜡(short-chain CPs, SCCPs, C_{10-13}),中链氯化石蜡(medium-chain CPs, MCCPs, C_{14-17})和长链氯化石蜡(long-chain CPs, LCCPs, $C_{>17}$)^[1]。CPs 具有高稳定性和低挥发性等特点,因此被广泛应用于金属加工液、密封剂、橡胶和纺织品的阻燃剂、皮革加工以及涂料中^[2-3]。自然界中没有天然产生 CPs 的来源,环境介质中 CPs 主要来源于相关工业产品的生产和使用^[1,4]。

CPs 自 20 世纪 30 年代开始大量生产和使用,到 1985 年全球产量已经达到 30 万吨,到 20 世纪 90 年代末,SCCPs 的年产量约为 5 万吨^[5-6]。近年来,SCCPs 已陆续被美国、加拿大、欧盟和日本列为限制使用或禁止生产的化工产品^[4],SCCPs 产量随之降低,MCCPs 的产量相对提高^[7]。

我国是世界上最大的 CPs 生产国和使用国^[1,8],到 2011 年我国 CPs 生产总量达到 41 万吨^[9]。按照 CPs 的生产量计算,CPs 的环境存量远高于其他 POPs 物质。例如,多氯联苯(PCBs)的全球年产量在 1970 年达到最高,为 7.55 万吨^[10-11];2001 年多溴联苯醚(PBDEs)的全球年产量约为 6.7 万吨^[11-12],而当今 CPs 的年产量是二者总和的 6 倍以上^[11]。我国 CPs 产品以氯含量定义,产品中 SCCPs 的含量主要受原料和生产工艺影响。徐淳等^[9]估算 2011 年我国 SCCPs 排放总量接近 1 800 吨,平均增速达到 10% 以上,对大气排放量接近 500 吨。相对于其他氯代有机物,CPs 在环境中的水平和归宿的报道信息较少^[2,13-14],目前关于空气中 SCCPs 浓度的详细研究报道仅有欧洲^[15-17]、北美^[7,18]、亚洲^[19-23]、北极^[24-25]和南极^[26]几例。

SCCPs 由于具有持久性、生物累积性、长距离迁移能力和毒性,被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》增列为 POPs 候选物质^[1-4]。本文将对 CPs 在室外大气环境和室内环境中的采样与分析方法、污染水平与来源,及人体暴露概况进行综述报道。

1 采样方法及采样材料准备 (Sampling methods and materials preparation)

气体样品采集是影响 SCCPs 分析准确性的重

要步骤。与其他 POPs 采样基本相同,常用的气体样品采样方法包括大体积主动采样技术(high-volume active sampler, HVAS)和被动采样方法(passive air sampler, PAS)。当主动和被动采样法使用聚氨酯泡沫(polyurethane foam, PUF)采集环境空气中 CPs 时,因多数 PUF 在生产中都加有不同量、不同种类的 CPs 阻燃剂,PUF 的预处理尤其重要,其处理效果好坏,对样品后续的定量分析影响显著。我们课题组采用大体积空气采样器采集室内外空气样品^[27],以玻璃纤维滤膜(glass fiber filter, GFF)采集大气颗粒物相中的 CPs;以 PUF 采集气相中的 CPs,考察了不同溶剂对 PUF 的预处理净化洗脱效率,采样前将 PUF 用正己烷/二氯甲烷(1:1, V:V)索氏提取(24 h),清洗 2 次,满足其本底空白值低于实际样品 5% 的要求。该方法重现性好,方法检出限(MDL)为 $0.34 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。Fridén 等^[28]采用小体积主动采样器(low volume active sampler, LVAS)采集空气样品,该采样器装有 4 个平行的电镀氧化铝样品采样架,每个采样装置包括 1 个 GFF(25 mm i.d.)和 2 个串联的 PUF(15 mm 长,15 mm 直径),使用蓄电池供电采样泵。使用前 GFF 在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下灼烧 48 h,PUF 先用水洗,然后依次以甲苯(24 h)和丙酮(48 h)索氏提取。采样时间 24 h,采样速度 $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。被动采样方法适合较长时间,大范围,多点位同时采集环境空气样品^[29]。CPs 的被动采样目前主要采用 PUF^[15,17,19-20,22]和松针^[30]。Diefenbacher 等^[17]采用 PUF(1.3 cm 厚度,14 cm 直径)被动采样器,监测了苏黎世(瑞士)空气中 SCCPs 污染水平,将其 PUF 置于不锈钢采样装置中,放置在地面上 1.5~3 m 高度,采样周期 29~42 d,PUF 采样前以正己烷/二氯甲烷(1:1, V:V)清洗。Nøst 等^[23]对孟加拉国吉大港大气 PAS 采样,PUF 采样前依次以甲苯(24 h),丙酮(8 h)和甲苯(8 h)索氏提取预处理;Li 等^[19]对东亚地区大气 PAS 采样,PUF 采样前是用二氯甲烷和丙酮预处理 48 h;Barber 等^[15]对英国兰卡斯特市大气 PAS 采样,采样前采用 Dionex 300 加速溶剂萃取仪($100 \text{ }^\circ\text{C}$, 110 atm)以二氯甲烷为萃取溶剂对 PUF 进行了净化处理;Chaemfa 等^[20]对印度和巴基斯坦大气 PAS 采样,PUF 采样前依次以甲醇(48 h),丙酮(24 h)和二氯甲烷(24 h)索氏提取预处理;Wang 等^[22]对

中国珠江三角洲地区大气 PAS 采样, PUF 采样前是用二氯甲烷和丙酮索氏提取预处理各 72 h。Iozza 等^[30]采用松针作为植物被动采样材料分析检测阿尔卑斯山脉 CPs 的垂直分布。灰尘样品主要是通过收集窗户玻璃^[31]、空调外挂机网以及地面灰尘^[11]获得。Hilger 等^[32]采用家庭真空吸尘器收集家庭环境及办公室中灰尘, 分析其 SCCPs 和 MCCPs 含量。

2 CPs 的分析方法 (Analysis methods of CPs)

由于碳链长度、氯原子数目和取代位置不同, CPs 是非常复杂的混合物。目前有多种分析方法, 但其同系物和同分异构体繁多, 大量的共流出物使其色谱峰呈现连续的“鼓包”样式, 因此, 不可能对所有的异构体进行定量, 最多只能对包括各种异构体的单一同系物定量, SCCPs 被称为分析方法最具有挑战性的物质^[13,33-34]。

目前大气及室内环境中 SCCPs 和 MCCPs 的定量分析主要依靠高分辨气相色谱(high resolution gas chromatography, HRGC)与电子捕获负化学源(electron capture negative ion, ECNI)低分辨(low resolution mass spectrometry, LRMS)或高分辨质谱(high resolution mass spectrometry, HRMS)。质谱在 ECNI 电离模式下, CPs 主要产生[M-Cl]、[M-HCl]、[M+Cl]以及[Cl₂]和[HCl₂]离子^[35], 其相对丰度受氯化石蜡的氯原子取代位、氯含量、进样量和离子源温度等因素影响^[36]。离子源温度升高, 生成的碎片离子中[M+Cl]和[M-Cl]丰度下降, 而[HCl₂]和[Cl₂]增加; 进样量增大会使[M+Cl]离子丰度增大, 对于分子两端都是 1, 2 位取代的同系物尤为显著^[36]。Froescheis 等^[37]比较了氯化十烷和氯化十二烷的 ECNI 谱图, 结果表明氯含量对其 ECNI 谱图的影响显著。氯含量较低的同系物主要生成[M+Cl]离子, 氯含量较高的组分主要生成[M-Cl]和[M-HCl]离子。该方法用于 CPs 分析具有灵敏度高, 选择性好等优点。Reth 和 Oehme^[38]采用 ECNI-LRMS 分析 SCCPs 和 MCCPs 的混合样品, 结果表明 CPs 同系物分子每增加 5 个碳原子且减少一个氯原子, 其分子量十分相近, 在 LRMS 上难以分开。如 SCCPs 的 C₁₀H₁₄Cl₈ 和 MCCPs 的 C₁₅H₂₆Cl₆, 二者的保留时间存在重叠, 在混合样品的分析中彼此存在一定的干扰。Tomy 等^[36]发展了 GC-ECNI-HRMS 检测方法, 该方法选择性扫描[M-Cl]离子, 灵敏度高、选择性好, 有效避免了其他有机氯化合物如氯丹、毒杀芬、PCBs 等对 CPs 的干扰, 以及复杂样品中 CPs 同系物之间的互

相干扰。但由于 HRMS 设备昂贵, 一般实验室的拥有量较少, 还不适合作为常规分析工具。目前环境样品分析较多采用 LRMS 方法, 并采用氯含量校正总响应因子^[39]。LRMS 可能会受到 CPs 同系物和其他有机氯化合物的干扰, 因此需要严格有效的前处理方法, 去除其他有机氯化合物以保证结果的准确性^[40-43], LRMS 的灵敏度虽然略差, 但是只要选择合适的样品净化方法, 也可以取得与 HRMS 相似的结果^[38,44]。此外, Zeng 等^[45]提出二元一次方程组计算, 通过数学计算减少 CPs 同系物之间的干扰, 可进一步保障 LRMS 结果的准确性。

到目前为止, 一共进行了 7 次国际实验室分析比对^[46-48], 不同实验室间测定结果偏差较大, 最大甚至相差 370 倍, 尤其是不同仪器方法, 取得的结果差异较大。不过随着净化方法的完善, 定量标准的统一, 采用相同仪器分析及定量计算方法的实验室间比对结果差异性降低(22%~34%)。从这 7 次对比实验可以得出, 目前的分析和定量水平还不能准确定量 SCCPs, 原因很多, 如标准物质的选择、分析方法和定量方法的差异, 都会对最终结果带来影响。此外缺乏规定纯度的 SCCPs 标准物质也是影响结果准确性的重要原因之一。SCCPs 的分析还有很多难题需要解决, 采用同一分析方法的环境分析结果才具有可比性。

3 SCCPs 的来源与污染现状 (Pollution status and possible sources of SCCPs)

目前没有资料显示 CPs 有自然来源的存在, 环境中 CPs 主要来自人类活动, 例如生产、存储、运输、工业排放和使用含有 SCCPs 的产品、废物丢弃和燃烧, 后续的废物处理等活动过程^[1]。

3.1 室外环境大气

SCCPs 具有长距离迁移能力, 在全球各地大气环境中均检测到 SCCPs 的存在(见表 1)。Li 等^[19]采用国际经合组织的特征迁移距离预测软件^[49]计算得出, SCCPs 在大气中的迁移距离大约在 500~900 km 范围之内, 但是在“蒸馏效应”的作用下, SCCPs 仍然可以到达比较偏远的极地地区^[7, 24-26]。1992 年在北极高纬度地区埃尔斯米尔岛北端的 Alert 观测站采集到的空气样本中检测出 SCCPs, 其浓度范围为 <1~8.5 pg·m⁻³^[7]。Borgen 等^[24]于 1999 年在挪威斯瓦尔巴德群岛齐伯林山采集的北极空气样本中也检测到 SCCPs, 浓度在 9.0~57 pg·m⁻³, 而斯瓦尔巴德群岛与挪威本土之间的熊岛采集到的空气样本中测得短链氯化石蜡浓度范围为 1.8~10.6 ng·m⁻³, 比北极地区要高 3 个

数量级^[25]。虽然极地地区 SCCPs 很大程度上由远距离大气传输带来,但这一结果表明当地一次排放源的排放也对大气中 SCCPs 具有重要贡献^[6]。马新东等^[26]于 2012 年在南极菲尔德斯半岛的格鲁吉亚王岛采集了大气样品并对气相和颗粒相中的 CPs 进行分析,大气中 SCCPs 和 MCCPs 水平分别介于 9.6~20.8 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 3.7~5.2 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间,平均浓度分别为 14.9 和 4.5 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,目前还处于较低水平。

随着工业的发展,添加 CPs 用品逐渐增多导致大气中 SCCPs 浓度增大。Nøst 等^[23]对孟加拉国吉大港大气测量表明,空气中 PAHs 与 SCCPs 量最高,而

PCBs、DDTs、氯丹、HCB 和 PBDEs 比 PAHs 与 SCCPs 要低几个数量级,并且城市 SCCPs 量最高,随着与城市距离的增大 SCCPs 量下降,他们推测 SCCPs 来源可能与城市使用金属加工润滑剂,密封胶,塑化剂和阻燃剂有关。Peters 等^[16,50]报道 1997 年在英国兰开斯特乡村地区采集的空气样本中 SCCPs 的浓度为 5.4~1 085 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,1997~1998 年的平均值为 99 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。Barber 等^[15]2003 年测得英国大气 SCCPs 和 MCCPs 的浓度分别为<185~3 430 (平均值 1 130) $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和<811~14 500 (平均值 3 040) $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,较 1997 年在同一地区的研究高出许多。研究表明,SCCPs 在空气中

表 1 不同国家和地区大气中短链氯化石蜡 (CPs) 浓度水平

Table 1 Concentrations of shortchain chlorinated paraffins (CPs) in the atmosphere of different countries and areas

国家/地区 Countries/areas	CPs	采样时间 Sampling time	采样方法 Sampling method	分析方法 Analytical techniques	浓度 Concentrations
北极/埃尔斯米尔岛 ^[7] Arctic/Ellesmere Island ^[7]	SCCPs	秋 autumn, 冬 winter,1992	HVAS/GFF+PUF	GC-ECNI-HRMS	<1~8.5 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$
加拿大/埃格伯特 ^[7] Canada/Egbert ^[7]	SCCPs	夏 summer, 1990	HVAS/GFF+PUF	GC-ECNI-HRMS	65~924 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$
挪威/斯瓦尔巴德群岛 ^[24] Norway/ Svalbard ^[24]	SCCPs	3-6, 1999	HVAS/GFF+PUF	GC-ECNI-HRMS	9.0~57 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$
挪威/熊岛 ^[25] Norway/Bear Island ^[25]	SCCPs	5-11, 2000	HVAS/GFF+PUF	GC-ECNI-HRMS	1.8~10.6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
英国/兰卡斯特 ^[16] UK/Lancaster ^[16]	SCCPs	4, 1997-5,1998	HVAS/GFF+PUF	GC-ECNI-HRMS	5.4~1 085 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$
英国/兰卡斯特 ^[50] UK/Lancaster ^[50]	SCCPs	5, 1997-1,1998	HVAS/GFF+PUF	GC-ECNI-HRMS	平均值 Average value; 99 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$
英国 ^[15] UK ^[15]	SCCPs MCCPs	4-5, 2003	PAS/PUF	GC-ECNI-HRMS	<185~3 430 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ <811~14 500 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$
中国/北京 ^[21] China/Beijing ^[21]	SCCPs	冬季 winter (29.01-21.02, 2011); 夏季 summer (25.06-30.07, 2011)	HVAS/GFF+PUF	GC-ENCI-LRMS	1.9~33.0 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 112~332 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
孟加拉国/吉大港 ^[23] Bangladesh/ Chittagong ^[23]	SCCPs	2-3, 2013	PAS/PUF	GC-ECNI-HRMS	0.28~19.5 $\mu\text{g}\cdot\text{sample}^{-1}$
印度 ^[20] India ^[20]	SCCPs MCCPs	冬季 winter, 2006	PAS/PUF	GC-ECNI-LRMS	SCCPs; n.d.* ~47.4 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ MCCPs: n.d.* ~38.2 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
巴基斯坦 ^[20] Pakistan ^[20]	SCCPs MCCPs	冬季 winter, 2011	PAS/PUF	GC-ECNI-LRMS	SCCPs: 0.37~14.2 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ MCCPs: 0.29~9.45 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
中国 ^[19] China ^[19]	SCCPs	8-10, 2008	PAS/PUF	GC-ECNI-LRMS	13.5~517 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
韩国 ^[19] Korea ^[19]	SCCPs	8-10, 2008	PAS/PUF	GC-ECNI-LRMS	0.60~8.96 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
日本 ^[19] Japan ^[19]	SCCPs	8-10, 2008	PAS/PUF	GC-ECNI-LRMS	0.28~14.2 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
中国/珠江三角洲 ^[22] China/Peal River Delta ^[22]	SCCPs MCCPs	12, 2009-9,2010	PAS/PUF	GC-ECNI-LRMS	0.28~31.2 $\mu\text{g}\cdot\text{sample}^{-1}$ 0.03~67.9 $\mu\text{g}\cdot\text{sample}^{-1}$

注: * n.d. 未检出

Note: * n.d. not detected.

的浓度还与季节相关, Wang 等^[21]2012年报道的我国北京地区大气中 SCCPs 的浓度冬季达到 1.85~33.0 ng·m⁻³, 而夏季则高达 112~332 ng·m⁻³。Chaemfa 等^[20]研究印度和巴基斯坦冬季大气中 SCCPs 的平均浓度分别为 10.2 和 5.13 ng·m⁻³, 印度的污染水平略高于巴基斯坦, SCCPs 同系物相对分布为 C₁₀>C₁₁>C₁₂≈C₁₃, 与中国类似。我国大气环境中 SCCPs 污染较重, 在一项针对中国、韩国和日本大气中 SCCPs 的浓度调查研究^[19]中发现, 中国、韩国和日本的浓度范围分别为 13.5~517 ng·m⁻³、0.60~8.96 ng·m⁻³和 0.28~14.2 ng·m⁻³, 我国东部地区大气中 SCCPs 浓度显著高于日韩。大气中 SCCPs 的含量水平呈现出城市>城郊/乡村地区>偏远地区的趋势。Peters 等^[16]研究了 SCCPs 的气固相分布规律, 发现大气中 95% 的 SCCPs 存在于气相中; Barber 等^[15]发现了同样的规律, 91% 的 SCCPs 存在于气相中, 9% 存在于颗粒相; MCCPs 的 92% 存于气相中, 8% 存在于颗粒相, 上述研究表明 SCCPs 在大气中更易于存在于气相中。Wang 等^[22]研究了珠江三角洲地区 SCCPs 的污染特征, 发现 SCCPs 在气相和颗粒相的分布特征跟季节有一定的关系, 夏季气相 SCCPs 污染水平较高, 冬季颗粒相 SCCPs 污染水平较高。复杂的环境过程, 如蒸发和沉降使 SCCPs 在不同的环境介质和采样地点有不同的同系物分布。此外, SCCPs 在气固两相的分配系数与其过冷液体蒸汽压

和辛醇水分配系数也具有一定的相关性^[21,26]。

3.2 室内空气和灰尘

室内环境是人体 CPs 暴露的主要介质之一, 且室内环境中 CPs 的浓度水平普遍高于室外大气, 表明室内环境中存在 CPs 的潜在释放源^[28, 30-31, 51]。Fridén 等^[28]采集了冬季瑞典斯德哥尔摩城市公寓 44 个室内空气样品和 6 个灰尘样品, 并分析其中 SCCPs 和 MCCPs 的总含量和同系物分布。结果表明室内空气中 SCCPs 和 MCCPs 的总浓度范围在 <5~210 ng·m⁻³, SCCPs 的比例高于 MCCPs, 这可能是由于 SCCPs 具有更高的挥发性。灰尘样品中 SCCPs 和 MCCPs 的总浓度为 3.2~18 μg·g⁻¹, 长链组分在灰尘中的比例明显高于空气样品。一项有关法国家庭环境灰尘中 SCCPs 的调查研究显示^[53], 其中 SCCPs 的浓度相当高, 仅低于邻苯二甲酸酯, 平均值达到 45 μg·g⁻¹, 远高于多环芳烃、PBDEs、PCBs 等, 经计算获得 SCCPs 的经口服慢性毒性参考值为 10 μg·kg⁻¹·d⁻¹。Barber 等^[15]采用被动采样方法采集分析了英国 Lancaster 大学某机械加工厂、实验室、办公室和 Lancaster 市中心某家庭环境中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度水平, 采样周期约为 12 周。4 个采样点的浓度差异较大, 其中工厂空气中 SCCPs 的含量最高, 达到 17 000 ng·sample⁻¹, 这可能是由于该工厂曾经使用 CPs 作为切削液。最低是家庭环境, 其 SCCPs 含量为 220 ng·sample⁻¹。办公室和实验室

表 2 不同国家和地区室内空气与灰尘中 CPs 浓度水平

Table 2 Concentrations of CPs in indoor air and dust of different countries and areas

国家/地区 Countries/areas	类型 Type	采样时间 Sampling time	采样方法 Sampling method	分析方法 Analytical techniques	浓度 Concentrations
德国/巴伐利亚 ^[32] Germany/Bavaria ^[32]	灰尘 Dust	n.a.*	真空吸尘器 Household vacuum cleaner	GC-ECNI-LRMS	居家 household: SCCPs, 4~27 μg·g ⁻¹ ; MCCPs, 9~892 μg·g ⁻¹ ; 办公室 official building: SCCPs, 2 050 μg·g ⁻¹ ; MCCPs, n.d.**
英国/兰开斯特 ^[15] British/Lancaster ^[15]	室内空气 Indoor air	4-7, 2003	PAS/PUF	HRGC-ECNI-HRMS	SCCPs: 220~17 000 ng·sample ⁻¹ MCCPs: 450~19 000 ng·sample ⁻¹
中国/北京 ^[31] China/Beijing ^[31]	玻璃表面有机膜 organic films on window glass surfaces	11, 2013-2, 2014	-	HRGC-ECNI-LRMS	SCCPs: 337~114 360 ng·m ⁻²
瑞典/斯德哥尔摩 ^[28] Sweden/ Stockholm ^[28]	室内空气 Indoor air	10, 2006-2, 2007	LVAS/PUF	GC-EI-LRMS ² ; GC-ECNI-LRMS	SCCPs+MCCPs: <5~210 ng·m ⁻³
瑞典/斯德哥尔摩 ^[28] Sweden/Stockholm ^[28]	灰尘 Dust	10, 2006-2, 2007	真空吸尘器 vacuum cleaner	GC-EI-LRMS ² ; GC-ECNI-LRMS	3.2~18 μg·g ⁻¹

注: * n.a. 未注明; ** n.d. 未检出。

Note: * n.a. not available; ** n.d. not detected.

则分别为 1 600 和 5 500 $\text{ng} \cdot \text{sample}^{-1}$, 与附近室外 Hazelrigg 采样点大气中 SCCPs 测量值在 2 个数量级以内, 说明 Lancaster 大学楼房可能是局地空气中 SCCPs 释放源。MCCPs 与 SCCPs 相似(见表 2), 工厂中浓度最高($19\,000 \text{ ng} \cdot \text{sample}^{-1}$), 家庭环境中浓度最低($450 \text{ ng} \cdot \text{sample}^{-1}$), 但实验室($1\,600 \text{ ng} \cdot \text{sample}^{-1}$) 与办公室($3\,200 \text{ ng} \cdot \text{sample}^{-1}$) 中 MCCPs 的浓度水平比附近室外 Hazelrigg 采样点大气中 MCCPs 的浓度低 1 个数量级, 局地室外空气中 MCCPs 含量较高, 推测是由于附近建筑施工引起。Hilger 等^[32]比较了家庭和公共场所灰尘中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度水平差异。家庭环境中 MCCPs 的含量为 $9 \sim 892 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于 SCCPs 的浓度水平 ($4 \sim 27 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。而公共场所中 SCCPs 的浓度水平非常高, 达到 $2\,050 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 MCCPs 未检出。作者同时分析了办公室内混凝土及地板与墙间密封材料, 其 SCCPs 含量非常高, 超过 $50\,000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 MCCPs 未检出, 这也解释了 SCCPs 含量较高的可能原因。与同为阻燃剂的 PBDEs 相比, 在美国室内灰尘中 PBDEs 浓度远高于其他国家, 其中位浓度水平约为 $21 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[54-55], 而 SCCPs 和 MCCPs 的浓度水平远高于 PBDEs。我国有关室内环境中 CPs 的污染水平研究较少, 中国科学院生态环境研究中心一项针对北京建筑物玻璃内外有机膜中 SCCPs 的浓度水平调查研究结果表明人们日常生活中 SCCPs 暴露水平较高, SCCPs 浓度为 $337 \sim 114\,360 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$, 其中家庭环境玻璃外膜高于玻璃内膜, 而办公室环境相反, 推测可能是由于家庭装修日益要求健康环保, 而办公环境的装修材料以经济型为主^[31]。另外低分子量 SCCPs 组分易于累积在玻璃内膜, 而玻璃外膜大分子量 SCCPs 组分的相对含量更高。

4 环境空气中 SCCPs 人体暴露风险 (Exposure risk of SCCPs in environmental air for human)

人体暴露于 SCCPs 的途径多样, 对于成人来说, 主要通过饮食摄取、呼吸暴露、灰尘摄入、皮肤直接接触等途径摄取 SCCPs。其中有关饮食暴露, Iino 等^[55]报道了日本 11 类食物中 SCCPs 含量水平, 并估算日本成年人(25 岁, 男性, 体重 60 kg)通过饮食摄入 SCCPs 为 $6 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$, 幼儿摄入量为 $3.6 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ (1 岁, 体重 10 kg)。2011 年一个关于中日韩三国的饮食摄入调查表明^[56], 从 1993 年到 2009 年, 北京人群 SCCPs 摄入量增加了 10 倍左右, 到 2009 年平均摄入水平为 $620 \text{ ng} \cdot \text{kg} \text{ bw}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 比日本和首尔同期

高 1~2 个数量级。由于人们在室内停留时间较长, 室内环境被认为是潜在的重要暴露源, 尤其是寒冷地区冬季, 人类室内活动时间近于 100%, Fridén 等^[28]对瑞典斯德哥尔摩冬季室内环境人体 CPs 暴露水平进行评估, 其中成年人(25 岁, 男性)的主要暴露途径是通过呼吸, 平均暴露量为 $0.97 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$; 通过灰尘摄入的暴露量为 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$, 当灰尘污染较重时, 可以达到 $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ 。对于幼儿(1~2 岁)来说, 呼吸暴露和灰尘摄入的暴露量分别为 0.52 和 $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$, 当灰尘污染较重时, 其灰尘摄入暴露可以达到 $1.1 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$, 因此幼儿主要暴露途径是灰尘的摄入, 明显较成人受到的危害更大。欧盟有关 SCCPs 的风险评估报告给出其环境暴露无可见不良效应水平 (no-observed-adverse-effect-level, NOAEL) 为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 据此来看, 瑞典斯德哥尔摩室内环境人体 SCCPs 暴露并没有引起健康风险。但室内环境是 SCCPs 的一个长期的潜在污染源, 考虑到暴露的长期性和 SCCPs 的毒性效应, 室内环境暴露还需要更多的研究和探索。综上可知, 饮食、呼吸及灰尘的摄入都可能是人体 SCCPs 暴露的主要途径。

5 SCCPs 研究展望 (Research prospect of SCCPs)

SCCPs 在环境中相对稳定, 不易降解, 在某些特定环境下能长期存在, 具有持久性, 一定的毒性和生物蓄积性, 作为一类新型持久性有机污染物, 其环境与健康风险问题已引起全世界环境工作者的广泛关注。虽然世界范围内 CPs 年生产估计已超过 90 万吨, 但有关其环境行为与归宿的数据报道较其他有机氯化物比十分有限^[11]。我国为全球最大的 CPs 生产和使用国, 我国的 CPs 产品没有区分氯化碳链的长短, 大多数工业产品中混有 SCCPs, 我国对于这一现状还没有提出具体的应对措施, 因此, 未来需要对 SCCPs 在不同区域环境空气中的污染水平现状进行监测与评估, 并对其可能引发的健康风险给予关注。目前有关大气环境和室内空气中 SCCPs 的污染研究较少, 这主要是因为其成分的复杂性, 仪器分析方法还面临巨大的挑战, 分析方法已成为进一步研究 SCCPs 的环境存在、降解途径以及毒性等的瓶颈, 且由于分析方法的差异, 导致不同实验室间的结果难以进行准确比较, 因此提高分析方法准确性, 建立标准的 SCCPs 分析方法对开展后续研究具有重要意义。其次, 室内环境中 SCCPs 的来源还不确定, 缺乏有关于消费产品与室内空气中 SCCPs 浓度水平的相关研究, 需要深入开展室内环境中 SCCPs

的相关研究,全面分析我国室内空气和灰尘中 SC-CPs 的污染水平及污染来源。

通讯作者简介:朱秀华(1965—),女,分析化学博士,教授,主要研究方向环境化学,发表学术论文 100 余篇。

共同通讯作者简介:陈吉平(1964—),男,分析化学博士,教授,主要研究方向环境与分析化学,发表学术论文 200 余篇。

参考文献 (References) :

- [1] De Boer J, El-Sayed A T, Fiedler H, et al. Chlorinated paraffins [M]// The Handbook of Environmental Chemistry. Berlin: Springer, 2010
- [2] Bayen S, Obbard J P, Thomas G O. Chlorinated paraffins. A review of analysis and environmental occurrence [J]. Environment International, 2006, 32(7): 915-929
- [3] 王亚韡, 王宝盛, 傅建捷, 等. 新型有机污染物研究进展[J]. 化学通报, 2013, 76(1): 3-14
Wang Y W, Wang T, Fu J J, et al. Recent research progresses of emerging organic pollutants [J]. Chemistry Online, 2013, 76(1): 3-14 (in Chinese)
- [4] United Nations Environmental Programme (UNEP). Short-chained Chlorinated Paraffins: Revised Draft Risk Profile UNEP/POP/PORC.8/6. [R]. Geneva: UNEP, 2012
- [5] Muir D, Bennie D, Teixeira C, et al. Short Chain Chlorinated Paraffins: Are They Persistent and Bioaccumulative? [M]// Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Chemicals II. Washington, DC: American Chemical Society, 2000
- [6] BRE. Data on Manufacture, Import, Export, Uses and Releases of Alkanes, C10-13, Chloro (SCCPs) as well as Information on Potential Alternatives to Its Use [R/OL]. [2013-05-11]. Watford: BRE, 2008. http://echa.europa.eu/documents/10162/13640/tech_rep_alkanes_chloro_en.pdf.
- [7] Stern G A, Tomy G T. An overview of the environmental levels and distribution of polychlorinated paraffins [J]. Organohalogen Compounds, 2000, 47: 135-138
- [8] Sverko E, Tomy G T, Marvin C H, et al. Improving the quality of environmental measurements on short chain chlorinated paraffins to support global regulatory efforts [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46: 4697-4698
- [9] 徐淳, 徐建华, 张剑波. 中国短链氯化石蜡排放清单和预测[J]. 北京大学学报, 2014, 50(2): 369-378
Xu C, Xu J H, Zhang J B. Emission inventory prediction of short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in China [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2014, 50(2): 369-378 (in Chinese)
- [10] Breivik K, Sweetman A, Pacyna J M, et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-A mass balance approach. 1. Global production and consumption [J]. Science of the Total Environment, 2002, 290: 181-198
- [11] Coelhan M, Hilger B. Chlorinated paraffins in indoor dust samples: A review [J]. Current Organic Chemistry, 2014, 18: 2209-2217
- [12] Hites R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 945-956
- [13] Feo M L, Eljarrat E, Barceló D. Occurrence, fate and analysis of polychlorinated n-alkanes in the environment [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2009, 28(6): 778-791
- [14] Muir D C G. Environmental levels and fate [M]// The Handbook of Environmental Chemistry-Chlorinated Paraffins. Berlin: Springer, 2010, 10: 107-133
- [15] Barber J L, Sweetman A, Thomas G O, et al. Spatial and temporal variability in air concentrations of short-chain (C₁₀-C₁₃) and medium-chain (C₁₄-C₁₇) chlorinated n-alkanes measured in the U. K. atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 4407-4415
- [16] Peters A J, Tomy G T, Jones K C, et al. Occurrence of C10-C13 polychlorinated n-alkanes in the atmosphere of the United Kingdom [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 3085-3090
- [17] Diefenbacher P S, Bogdal C, Gerecke A C, et al. Short-chain chlorinated paraffins in Zurich, Switzerland-atmospheric concentrations and emissions [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(16): 9778-9786
- [18] Tomy G T. The mass spectrometric characterization of polychlorinated n-alkanes and the methodology for their analysis in the environment [D]. University of Manitoba, 1997
- [19] Li Q, Li J, Wang Y, et al. Atmospheric short-chain chlorinated paraffins in China, Japan, and South Korea [J]. Environment Science & Technology, 2012, 46(21): 11948-11954
- [20] Chaemfa C, Xu Y, Li J, et al. Screening of atmospheric short- and medium-chain chlorinated paraffins in India and Pakistan using polyurethane foam based passive air sampler [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(9): 4799-4808
- [21] Wang T, Han S, Yuan B, et al. Summer-winter concentrations and gas-particle partitioning of short chain chlorinated paraffins in the atmosphere of an urban setting [J].

- Environmental Pollution, 2012, 171: 38-45
- [22] Wang Y, Li J, Cheng Z N, et al. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in air and soil of subtropical terrestrial environment in the Pearl River Delta, South China: Distribution, composition, atmospheric deposition fluxes, and environmental fate [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(6): 2679-2687
- [23] Nøst T H, Halse A K, Randall S, et al. High concentrations of organic contaminants in air from ship Breaking activities in Chittagong, Bangladesh [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49: 11372-11380
- [24] Borgen A R, Schlabach M, Gundersen H. Polychlorinated alkanes in arctic air [J]. Organohalogen Compounds, 2000, 47: 272-274
- [25] Borgen A R, Schlabach M, Kallenborn R, et al. Polychlorinated alkanes in ambient air from bear Island [J]. Organohalogen Compounds, 2002, 59: 303-306
- [26] Ma X D, Zhang H J, Zhou H Q, et al. Occurrence and gas/particle partitioning of short- and medium-chain chlorinated paraffins in the atmosphere of Fildes Peninsula of Antarctica [J]. Atmospheric Environment, 2014, 90: 10-15
- [27] 史蕾蒙, 高媛, 侯晓虹, 等. 大体积采样结合高分辨气相色谱-电子捕获负化学源-低分辨质谱法测定空气中的短链氯化石蜡[J]. 色谱, 2016, 34(2): 202-208
- Shi L M, Gao Y, Hou X H. Determination of short-chain chlorinated paraffins in ambient air using high-volume sampling and combined with high resolution gas chromatography-electron capture negative ion-low resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(2): 202-208 (in Chinese)
- [28] Fridén U E, McLachlan M S, Berger U. Chlorinated paraffins in indoor air and dust: Concentrations, congener patterns, and human exposure [J]. Environment International, 2011, 37(7): 1169-1174
- [29] 朱秀华, 王鹏远, 施泰安, 等. 持久性有机污染物的环境大气被动采样技术[J]. 环境化学, 2013, 32(10): 1956-1969
- Zhu X, Wang P, Shi T, et al. Ambient passive sampling technology for persistent organic pollutant [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(10): 1956-1969 (in Chinese)
- [30] Iozza S, Schmid P, Oehme M, et al. Altitude profiles of total chlorinated paraffins in humus and spruce needles from the Alps (MONARPOP) [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(12): 3225-3231
- [31] Gao W, Wu J, Wang Y W, et al. Distribution and congener profiles of short-chain chlorinated paraffins in indoor/outdoor glass window surface films and their film-air partitioning in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2016, 144: 1327-1333
- [32] Hilger B, Fromme H, Voelkel W, et al. Occurrence of chlorinated paraffins in house dust samples from Bavaria Germany [J]. Environmental Pollution, 2013, 175: 16-21
- [33] Pellizzato F, Ricci M, Held A, et al. Analysis of short-chain chlorinated paraffins: A discussion paper [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2007, 9: 924-930
- [34] Eljarrat E, Barceló D. Quantitative analysis of polychlorinated n-alkanes in environmental samples [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25: 421-434
- [35] Zencak Z, Oehme M. Recent developments in the analysis of chlorinated paraffins [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25: 310-317
- [36] Tomy G T, Stern G A, Muir D C G, et al. Quantifying C₁₀-C₁₃ polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1997, 69: 2762-2771
- [37] Froescheis O, Ballschmiter K. Electron capture negative ion (ECNI) mass spectrometry of complex mixtures of chlorinated decanes and dodecanes: An approach to ECNI mass spectra of chlorinated paraffins in technical mixtures [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1998, 361(8): 784-790
- [38] Reth M, Oehme M. Limitations of low resolution mass spectrometry in the electron capture negative ionization mode for the analysis of short- and medium-chain chlorinated paraffins [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378(7): 1741-1747
- [39] Reth M, Zencak Z, Oehme M. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1081: 225-231
- [40] Parera J, Santos F J, Galceran M T. Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction for the analysis of short-chain chlorinated alkanes in sediments [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1046: 19-26
- [41] Gao Y, Zhang H J, Chen J P, et al. Optimized cleanup method for the determination of short chain polychlorinated n-alkanes in sediments by high resolution gas chromatography/electron capture negative ion-low resolution mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 703: 187-193
- [42] 韩双, 黄玉妹, 陈来国, 等. 土壤中短链氯化石蜡的气相色谱-电子捕获负化学源-质谱分析方法[J]. 环境化学, 2012, 31(12): 1916-1922
- Han S, Huang Y M, Chen L G, et al. Quantification of short-chain chlorinated paraffins in soil sample using GC-

- ECNI-LRMS [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(12): 1916-1922 (in Chinese)
- [43] Chen L, Huang Y, Han S, et al. Sample pretreatment optimization for the analysis of short chain chlorinated paraffins in soil with gas chromatography-electron capture negative ion-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1274: 36-43
- [44] Tomy G T, Stern G A. Analysis of C₁₄-C₁₇ polychloro-*n*-alkanes in environmental matrixes by accelerated solvent extraction-high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71: 4860-4865
- [45] Zeng L X, Wang T, Han W Y, et al. Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soils from wastewater irrigated farmlands [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2100-2106
- [46] Tomy G T, Westmore J B, Stern G A, et al. Interlaboratory study on quantitative methods of analysis of C₁₀-C₁₃ polychloro-*n*-alkanes [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71: 446-451
- [47] Pellizzato F, Ricci M, Held A E, et al. Laboratory inter-comparison study on the analysis of short-chain chlorinated paraffins in an extract of industrial soil [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28(8): 1029-1035
- [48] van Mourik L M, Leonards P E G, Gaus C, et al. Recent developments in capabilities for analyzing chlorinated paraffins in environmental matrices: A review [J]. *Chemosphere*, 2015, 136: 259-272
- [49] Wegmann F, Cavin L, Macleod M, et al. The OECD software tool for screening chemicals for persistence and long-range transport potential [J]. *Environmental Modelling & Software*, 2009, 24: 228-237
- [50] Peters A J, Tomy G T, Stern G A, et al. Polychlorinated alkanes in the atmosphere of the United Kingdom and Canada-analytical methodology and evidence of the potential for long range transport [J]. *Organohalogen Compounds*, 1998, 35: 439-442
- [51] 赵洋洋, 姚义鸣, 常帅, 等. 室内空气和灰尘中全(多)氟烷基化合物的研究进展 [J]. *环境化学*, 2015, 34(4): 656-662
- Zhao Y Y, Yao Y M, Chang S, et al. Per(poly)fluoroalkyl substances in indoor air and dust [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(4): 656-662 (in Chinese)
- [52] Bonvallet N, Mandin C, Mercier F. Health ranking of ingested semi-volatile organic compounds in house dust: An application to France [J]. *Indoor Air*, 2010, 20: 458-472
- [53] Batterman S, Chernyak S, Jia C, et al. Concentrations and emissions of polybrominated diphenyl ethers from U.S. houses and garages [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 2693-2700
- [54] Besis A, Samara C. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments - A review on occurrence and human exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 169: 217-229
- [55] Iino F, Takasuga T, Senthilkumar K, et al. Risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in Japan based on the first market basket study and species sensitivity distributions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(3): 859-866
- [56] Harada K H, Takasuga T, Hitomi T, et al. Dietary exposure to short-chain chlorinated paraffins has increased in Beijing, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(16): 7019-7027
- ◆