

环境中氯化石蜡的研究进展

王琰¹,朱浩霖^{1,2},李琦路¹,郑芊^{1,3},黄娟⁴

1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室,广州 510640
2. 南京农业大学生命科学院,南京 210095
3. 中国科学院大学,北京 100049
4. 北京水保生态工程咨询有限公司,北京 100055

摘要 氯化石蜡是一类具有持久性、生物毒性、生物富集性和长距离迁移性的有机污染物,普遍存在于环境当中。工业上氯化石蜡被广泛用于金属加工润滑油、密封胶添加剂、阻燃剂、聚氯乙烯增塑剂等。作为一类新型污染物,短链氯化石蜡已经被列入斯德哥尔摩公约持久性有机污染物审查范围内,并引起全球的关注。中国是全球氯化石蜡第一大生产国和出口国,但对氯化石蜡的环境研究还处于起步阶段。本文着重综述了国内外大气、土壤、水体、沉积物、生物体等不同环境介质中氯化石蜡的来源、归趋及浓度水平,并对国内氯化石蜡的研究前景进行展望。

关键词 氯化石蜡;来源;归趋;污染状况;研究前景

中图分类号 X5

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.22.010

Overview of Chlorinated Paraffins in the Environment

WANG Yan¹, ZHU Haolin^{1,2}, LI Qilu¹, ZHENG Qian^{1,3}, HUANG Juan⁴

1. Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. College of Life Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
4. Beijing Soil and Water Conservation Ecological Engineering Consulting Limited Company, Beijing 100055, China

Abstract As a class of persistent, toxic, and bioaccumulated compounds, the chlorinated paraffins (CPs) can undergo a long-range atmospheric transport and be routinely detected in the various environment matrices. They are applied widely in industries as additives in lubricants and metal-working fluids, as flame retardants in plastics and sealants, and as plasticizers in polyvinyl chloride (PVC). The CPs, especially, the short-chain chlorinated paraffins (SCCPs), which are under review by the Stockholm Convention, represent a potential 'new' category of POPs and have attracted the global concern. China is the largest producer and exporter of the CPs, but the environmental studies on the CPs are extremely scarce. The sources, the levels, the distributions, and the fate of the CPs in different environmental media are reviewed in this paper, as well as the research prospect of the CPs in China.

Keywords chlorinated paraffins; source; fate; contamination level; research prospect

0 引言

氯化石蜡(Chlorinated Paraffins, CPs),又称为氯代饱和烃(Polychlorinated n-alkanes, PCAs),化学通式为 $C_mH_{2m+2-n}Cl_n$,氯含量在 30%—72%之间。根据碳链长度,CPs 可分为短链(C_{10} — C_{13} , Short Chain Chlorinated Paraffins, SCCPs)、中链

(C_{14} — C_{17} , Medium Chain Chlorinated Paraffins, MCCPs)和长链(C_{18} — C_{30} , Long Chain Chlorinated Paraffins, LCCPs)。由于氯原子数目和取代位置的不同,CPs 组分极为复杂,物理化学性质差别很大^[1-3]。假设每个碳原子上最多被一个氯取代, MCCPs 理论上 有 122161 种组分^[4]。碳链越短,CPs 的毒性越强。研究

收稿日期:2012-06-25;修回日期:2012-07-04

基金项目:中国博士后科学基金资助项目(2012M511844)

作者简介:王琰,博士后,研究方向为持久性有机污染物环境地球化学,电子信箱:wangyan9912345@163.com

表明 SCCPs 具有生物毒性^[5]、生物富集性^[6]和致癌性^[7-8],其生态风险已引起环境学者的高度重视^[9],已被美国环保署、加拿大环保署、欧盟水框架指令、欧洲化学品管理署列入优先控制化合物名单,同时 SCCPs 已作为候选物质列入斯德哥尔摩公约优先控制持久性有机污染物(POPs)的审查范围内。

中国作为世界上 CPs 最大的生产和消费国,2009 年 CPs 产量达到 100 万 t^[10],但对 CPs 环境污染状况的研究才刚刚起步,加强对其研究已经成为国内环境领域的重要任务。由于 SCCPs 的生物毒性比 MCCPs 和 LCCPs 强,因此目前的研究主要集中在 SCCPs。少量文献也分析了 MCCPs,而 LCCPs 鲜有报道。因此本文主要对 SCCPs 和 MCCPs 在环境中的来源、归趋及不同介质中的含量水平进行总结。

1 CPs 的主要来源

尚未发现 CPs 的天然源,尽管不排除其存在的可能性,但环境中的 CPs 主要来源于工业生产、储存、运输和使用过程中的排放。CPs 的工业产品种类繁多^[11],SCCPs 有 Hordalub 17、Hordalub 80、Cereclor 60L、Cereclor 70L、Hordalub 500、PCA-60、PCA-70、Paroil 1160 等;MCCPs 有 Chlorparaffin 40fl、Chlorparaffin 45fl、Cloparin 50、Cereclor S52、Hordalub 80 EM、Hordaflex SP、CP 30、CP 40、CP 52、CP 56 等。据估计 CPs 全球总产量 1964 年为 3—5 万 t,1985 年为 30 万 t,1989—1998 年间几乎保持每年 1% 的速度增长^[12],20 世纪 90 年代末全球 SCCPs 的年产量达到 50 万 t^[13]。1998 年,北美的 SCCPs、MCCPs、LCCPs 的年产量达到 0.79、1.78 和 1.27 万 t^[14];2005 年,欧盟地区 SCCPs 和 MCCPs 年产量分别在 1.5、4.5—16 万 t^[15];2007 年,国内 CPs 的年产量达到 60 万 t^[16],而 2009 年已超过 100 万 t^[10]。

自 20 世纪 30 年代首次合成以来,CPs 由于挥发性低、阻燃性和电绝缘性好、廉价易得等优点,被广泛用于金属加工润滑油、聚氯乙烯(PVC)添加剂、密封胶添加剂、辅助增塑剂、涂料涂层以及纺织品阻燃剂等^[9],还曾被用作 PCBs 的替代品。欧洲和北美地区金属加工润滑油和 PVC 添加剂是 SCCPs 的两大主要用途,占需求总量 80% 以上^[11];其中,欧盟地区金属加工润滑剂占 SCCPs 使用量的 70%,橡胶阻燃剂占 9%,染料可塑剂及阻燃剂占 10%,黏合剂和密封剂占 5%;而 80% 的 MCCPs 用于 PVC 添加剂,9% 用于金属加工润滑剂,5% 用于密封剂和黏合剂,另有 3% 作为阻燃剂^[14]。20 世纪 50 年代末国内开始生产 CPs,是氯碱工业用于平衡氯气的重要产品。由于国内各企业氯化石蜡产品没有区分碳链的长短,主要依赖于所能得到的原料,因此目前缺乏关于 SCCPs 和 MCCPs 生产及使用情况的统计数据^[16]。

2 CPs 的环境行为

CPs 具有环境持久性、生物富集性、长距离迁移性等特性,可能对生态系统存在潜在的风险。其环境行为主要包括光降解和生物降解、生物富集以及环境中的迁移。

2.1 降解

CPs 在环境中很难降解,研究发现:在可见光或紫外线照射下,CPs 都没有显著的光解、水解和氧化反应,只有存在氧化性基团时,才有间接的光解反应发生^[17-19]。CPs 的生物降解性与碳链长度及氯含量存在显著关系。在有适应性微生物的环境中,氯含量较低的 SCCPs 可缓慢降解,而大多数 SCCPs 无法降解。Madeley 等^[7]研究发现,氯含量小于 60% 的 SCCPs 较容易被微生物分解,大于 45% 的 MCCPs 和 LCCPs 的降解速率大大降低。Fisk 等^[2]将寡毛纲的带丝蚓科微生物(*Lumbriculus variegatus*)暴露到添加了 ¹⁴C 标记 CPs (C₁₂, 56% Cl, 69% Cl; C₁₆, 35% Cl, 69% Cl) 的沉积物中,发现 C₁₂ 的半衰期分别为 13d 和 30d, C₁₆ 的半衰期分别为 12d 和 58d,氯化程度越高,半衰期越长。英国环境局研究发现氯含量为 65% 的 ¹⁴C₁₀₋₁₃-SCCPs 有氧环境下在淡水和海洋沉积物中的半衰期分别为 1630d、450d,而厌氧条件下几乎没有变化^[20]。Iozza 等^[21]在 20 世纪 60 年代的沉积柱层中发现一定浓度的 SCCPs,说明湖底厌氧环境中 SCCPs 的持久性可长达 50a。

2.2 生物富集

辛醇-水分配系数(K_{ow})是物质能否生物富集和放大的重要参数。一般而言,lgK_{ow} 在 5 以上的有机物即被认为可以通过食物链富集放大。估算 SCCPs、MCCPs 和 LCCPs 的 lgK_{ow} 值分别为 4.39—8.69、5.5—8.2、7.3—12.8,说明 CPs 存在潜在的生物富集放大效应。Fisk 等^[2]的寡毛纲带丝蚓科微生物的 CPs 暴露试验显示:CPs 的生物富集效率显著受到碳链长度、氯含量及 K_{ow} 的影响,碳链短、氯含量低的 CPs 更易生物富集。Houde 等^[22]对北美安大略湖和密歇根湖食物链中 SCCPs 的生物富集和营养级放大的研究发现 SCCPs、MCCPs 鲑鱼的生物富集因子(lgBAFs)为 4.1—7.0、6.3—6.8,证明 CPs 能够通过食物链富集放大。此外,Thomas 等^[23]对英国伦敦和兰卡斯特母乳脂肪中 SCCPs 含量的检出率均在 50% 以上。目前关于 CPs 生物富集和生物放大的数据还十分欠缺,世界卫生组织(WHO)指出 CPs 进入人体最大的途径可能是通过食物^[24]。Lino 等^[25]分析了 75 种食物中 SCCPs 的含量,据此估算日本一岁男童 SCCPs 的摄入量是 680 ng·kg⁻¹·d⁻¹。目前还没有针对职业暴露人群的 CPs 研究报道。

2.3 迁移

CPs 具有一定挥发性,特别是碳链较短、氯化程度较低的 SCCPs 具有较强的挥发性,可进入大气并随大气长距离迁移(Long-Range Atmospheric Transport, LRAT)。加拿大^[26]、英国^[14,27]、挪威^[28]等多个国家的大气中均检测到相当浓度的 SCCPs。大气中的 CPs 在一定条件下可沉降进入土壤、水体、沉积物、生物体等环境介质,受全球分馏模式(Global Fractionation)的影响,通过反复的挥发-沉降作用,最终迁移至全球各地,甚至偏远的极地也出现 CPs 污染。北极地区的大气^[29]、苔藓^[30]、底泥^[31]、鱼类^[32]、鸟类^[33]和哺乳动物^[34]均检测出 SCCPs 的存在。Wania 等^[35]的研究指出 SCCPs 对北极区域污染的潜力与 4—7Cl 的 PCBs 类似。

3 环境中 CPs 的研究现状

由于 CPs 的成分极其复杂,这给样品的前处理、分离鉴定、分析检测带来巨大困难,因此目前 CPs 的研究报道较少。

3.1 大气

大气在有机污染物的长距离迁移中具有重要作用。Tomy 等^[66]测得加拿大艾大略湖南部 Egbert 大气 SCCPs 平均含量为 $540\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。Peters 等^[26]测得北美艾大略湖、加拿大 Alert 以及英国兰卡斯特大气中 SCCPs 的浓度分别为 $543\pm 318, 20\pm 32, 99\pm 101\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$;1997 年对英国兰卡斯特大气中 SCCPs 为期一年的检测显示均值为 $320\pm 320\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,最高值达 $1100\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。Barber 等^[44]测得英国大气 SCCPs 和 MCCPs 的浓度分别为 $<185-3430$ (均值 1130)、 $<811-14500$ (均值 3040) $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,较之先前在同一地区的研究^[77]高出许多。Borgen 等^[29]测得挪威北极地区 Svalbard 大气 SCCPs 浓度为 $9-57\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$;熊岛 (Bear Island) 大气 SCCPs 浓度为 $1800-10600\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。Friden 等^[15]对瑞典斯德哥尔摩室内空气的研究显示 CPs 浓度为 $<5000-210000\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。本人利用大流量主动采样测得广州大气 SCCPs 和 MCCPs 浓度分别为 $16500-52700, 8050-39600\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

除主动采样监测外,Barber 等^[44]还利用聚氨酯泡沫被动采样器 (PUF) 对英国兰卡斯特大气 CPs 含量进行了研究,结果显示:12 周的采样时间内每个 PUF 中 SCCPs 含量为 $220-9100\text{ng}\cdot\text{sampler}^{-1}$,MCCPs 含量 $560-2900\text{ng}\cdot\text{sampler}^{-1}$ 。由于 PUF 对 CPs 的采样速率未知,因此目前利用 PUF 研究大气 CPs 含量的报道较少。此外,Iozza 等^[77]还利用云杉松针 (Spruce Needles) 作为被动采样介质对阿尔卑斯山大气中 CPs 的含量进行测定。

3.2 土壤

土壤在有机污染物的全球循环和转移过程中扮演重要角色,但目前针对土壤中 CPs 含量的研究为数不多。Nicholls 等^[38]测得英格兰及威尔士工业区周边土壤中 SCCPs 和 MCCPs 的总浓度均小于 $100\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。江桂斌等对土壤中 SCCPs 和 MCCPs 总浓度的报道:电子垃圾土壤 $1095-4985\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,周边地区土壤 $1031-1579\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,对照区土壤 $203\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;电子垃圾土壤 $911-4726\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,周边地区土壤 $811-1359\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,对照区土壤 $192\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;通州污灌区土壤 $159.9-1450\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Friden 等^[15]测得瑞典斯德哥尔摩室内灰尘的 CPs 含量 $3200-18000\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。本人对广东省东江流域 90 个不同利用类型的表层土壤 CPs 浓度的调查显示:SCCPs 为 $\text{n.d.}-236\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,MCCPs 为 $\text{n.d.}-1530\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3.3 水体

尽管 CPs 溶解度不高,但在水体中也被检出。英格兰和威尔士工业区河水 SCCPs 和 MCCPs 总浓度为 $<100-1700\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[38],西班牙河水的 SCCPs 浓度为 $300-1100\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[42],加拿大圣劳伦斯河为 $15.74-59.57\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[43],日本为 $7.6-31\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[44]。Houde 等^[22]的研究结果显示 SCCPs 艾大略湖为 $0.3-1.2\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,密歇根湖 $<0.1\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;两者 MCCPs 均小于 $0.02\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,与 Muir 等^[45]的研究相似。此外,Castells 等^[42]对西班牙污水处理厂进出

水样品的检测发现:进水水质 SCCPs 浓度为 $310-620\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;出水水质 SCCPs 未检出。Zeng 等^[46]测得北京高碑店污水处理厂 SCCPs 浓度:进水 $4200-4700\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,出水 $364-416\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,高碑店湖水 $162-176\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。关于海水中 CPs 的浓度未有报道,可能由于溶解度较低,海水中浓度低于检测限。

3.4 沉积物

沉积物是污染物的重要归趋地。北极地区沉积物中检出了 SCCPs,说明 CPs 污染已趋于向全球扩散。加拿大北极地区的 3 个偏远湖泊沉积物中的 SCCPs 浓度介于 $1.6-17.6\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[31]。艾大略湖港口沉积物的 SCCPs 浓度为 $5.9-290\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,最高浓度出现在工业化水平最高的地区^[47];而艾大略湖工业区附近沉积物 SCCPs 浓度为 $410\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[31]。捷克工业区附近河流沉积物中 SCCPs 浓度为 $\text{n.d.}-347.4\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[48]。巴塞罗那工业区河流沉积物中 SCCPs 的浓度为 $210-2090\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[49]。挪威机械加工和造船工业垃圾附近河流沉积物中检测出非常高的 SCCPs ($19400\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ww}$, wet weight) 和 MCCPs ($11400\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ww}$)^[30]。Iozza 等^[21]对瑞士图恩湖沉积物的检测显示:SCCPs 浓度在 1986 年达到最高值 $33\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,而 MCCPs 呈持续上升趋势,表层沉积物 MCCPs 浓度最高 $26\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。陈满英等^[50]测得珠江三角洲河流沉积物的 SCCPs 浓度 $320-6600\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,MCCPs 浓度 $880-38000\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;其中电子垃圾污染区沉积物污染最高,说明电子垃圾拆解过程可能释放出大量 CPs。同时他们还发现随沉积物深度增加,CPs 氯含量显著降低,说明沉降过程中高氯代 CPs 可能发生脱氯转化。高媛等^[51]对辽河沉积物的研究发现 SCCPs 浓度 $39.8-480.3\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,估算辽河沉积物中的 SCCPs 储量为 30.82t 。海洋沉积物的 CPs 报道较少,Kemmlein 等^[52]发现受到 LCCPs 生产工厂影响的海洋沉积物 MCCPs 含量高达 $2139-18872\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;Huttig 和 Oehme^[53]测得北海和波罗的海沉积物中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度分别为 $5-377, 5-449\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

此外,污水处理厂活性污泥中 CPs 含量的研究显示:英国工业污泥中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度高达 $7-200, 30-9700\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[54],这也是目前关于 CPs 浓度的最高报道。Zeng 等^[55]对国内 25 个城市 52 家市政污水厂活性污泥的检测结果显示 SCCPs 浓度 $0.8-52.7\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,说明 SCCPs 污染在中国已经相当普遍。

3.5 生物体

由于 CPs 具有生物富集性,因此在生物体甚至人体都检测到不同浓度的 CPs。Borgen 等^[30]测得挪威苔藓中 SCCPs 浓度为 $3-100\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ww}$ 。Iozza 等^[37]测得阿尔卑斯山云杉松针中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度分别为 $5.4-44, 5.2-95\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ww}$ 。Nicholls 等^[38]测定英国蚯蚓中 CPs 的浓度 $<100-1700\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ww}$ 。Tomy 等^[34]测得北极地区白鲸、环斑海豹和海象等海洋哺乳动物 SCCPs 浓度为 $95-626\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ww}$ 。Borgen 等^[56]测得紫贻贝和鲑鱼肝脏中 SCCPs 浓度分别为 $14-130, 23-750\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ww}$ 。Reth 等^[33]报道了欧洲熊岛水鸟体内 SCCPs 和 MCCPs 的浓度分别为 $5-88, 5-55\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ww}$ 。Houde 等^[22]测得密歇根湖和安

大略湖浮游生物 SCCPs 浓度分别为 $23 \pm 16, 1.02 \pm 0.33 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ ww}$, MCCPs 均未检出, 鱼类体中 SCCPs 浓度分别为 17—123, 19—31 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ ww}$, MCCPs 的浓度分别为 n.d.—5.6, 24—109 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ ww}$ 。针对人体的研究较少, Thomas 等^[23]测得母乳脂肪中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度分别为 49—820 和 6.2—320 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ fat}$ 。

国内生物体及人体 CPs 浓度未见报道。但日本学者的研究^[57]显示日本及韩国首尔 SCCPs 饮食暴露 (Dietary Exposure) 在 1990s—2009 年间变化不大, 而北京地区 SCCPs 饮食暴露在此期间增加了 2 个数量级, 说明过去 10 年国内 SCCPs 食品污染日益严重, 由此引发的人体健康风险也随之加剧。

4 结论与展望

CPs 成分复杂, 性质多样, 这给环境监测和污染控制带来巨大的困难。同时 CPs 具有持久性、生物毒性、生物富集性和长距离迁移性等特性, 对生态环境及人体健康存在潜在的风险, 具有研究的必要性。中国关于 CPs 在不同环境介质中的含量水平及其来源与归趋的报道还相对较少。作为全球最大的 CPs 生产国和出口国, 各企业 CPs 产品没有严格区分碳链长度, 大多数产品中混有 SCCPs, 因此一旦 SCCPs 列入斯德哥尔摩公约受控 POPs 清单, 将给整个 CPs 行业带来巨大经济损失。作为公约的缔约国, 国内应尽快掌握 CPs 的环境浓度、分布、来源及排放等基础资料, 为应对 SCCPs 成为受控 POPs 做准备。加大国内 CPs 的研究力度, 对控制污染、保护环境具有深远的意义, 同时也对弥补国内 CPs 环境研究的匮乏以及为全球分配研究提供基础数据具有重要意义。

参考文献 (References)

- [1] Drouillard K G, Hiebert T, Tran P, *et al.* Estimating the aqueous solubilities of individual chlorinated n-alkanes (C_{10} – C_{12}) from measurements of chlorinated alkane mixtures [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(7): 1261–1267.
- [2] Drouillard K G, Tomy G T, Muir D C G, *et al.* Volatility of chlorinated n-alkanes (C_{10} – C_{12}): Vapor pressures and Henry's law constants [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(7): 1252–1260.
- [3] Fisk A T, Wiens S C, Webster G R B, *et al.* Accumulation and depuration of sediment-sorbed C_{12} - and C_{16} -polychlorinated alkanes by oligochaetes (*Lumbricus variegatus*) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(10): 2019–2026.
- [4] 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.
- [5] Fisk A T, Tomy G T, Muir D C G. Toxicity of C_{10} -, C_{11} -, C_{12} -, and C_{14} -polychlorinated alkanes to Japanese medaka (*Oryzias latipes*) embryos [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18(12): 2894–2902.
- [6] Kelly B C, Ikonou M G, Blair J D, *et al.* Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants [J]. *Science*, 2007, 317(5835): 236–239.
- [7] Madeley J R, Birtley R D N. Chlorinated Paraffins and the Environment 2: Aquatic and Avian Toxicology [J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14(10): 1215–1221.

- [8] Wamasuriya G D, Elcombe B M, Foster J R, *et al.* A Mechanism for the induction of renal tumours in male Fischer 344 rats by short-chain chlorinated paraffins [J]. *Archives of Toxicology*, 2010, 84(3): 233–243.
- [9] Tomy G T, Fisk A T, Westmore J B, *et al.* Environmental chemistry and toxicology of polychlorinated n-alkanes [J]. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, 1998, 158: 53–128.
- [10] 全宜昌, 胡建信, 刘建国, 等. 我国短链氯化石蜡的环境暴露与风险分析 [J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(6C): 438–441. Tong Xuanchang, Hu Jianxin, Liu Jianguo, *et al.* *Chinese Environmental Science & Technology*, 2009, 32(6C): 438–441.
- [11] Feo M L, Eljarrat E, Barcelo D. Occurrence, fate and analysis of polychlorinated n-alkanes in the environment [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28(6): 778–791.
- [12] Lahaniatis M R, Coelhan M, Parlar H. Clean-up and quantification of short and medium chain polychlorinated n-alkanes in fish, fish oil and fish feed [J]. *Organohalogen Compounds*, 2000, 47: 276–279.
- [13] Marvin C H, Painter S, Tomy G T, *et al.* Spatial and temporal trends in short-chain chlorinated paraffins in Lake Ontario sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4561–4568.
- [14] Barber J L, Sweetman A J, Thomas G O, *et al.* Spatial and temporal variability in air concentrations of short-chain (C_{10} – C_{13}) and medium-chain (C_{14} – C_{17}) chlorinated n-alkanes measured in the UK atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12): 4407–4415.
- [15] Friden 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.
- [16] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(2): 99–123. Wang Yawei, Cai Yaqi, Jiang Guibin. *Scientia Sinica: Chimica*, 2010, 40(2): 99–123.
- [17] Mukherjee A B. National board of waters and environment [R]. Helsinki, Finland, 1990.
- [18] Willis B, Crookes M J, Diment J, *et al.* Environmental hazard assessment: Chlorinated paraffins, toxic substances division [R]. London: Department of Environment, 1994.
- [19] Koh I O, Thiemann W. Study of photochemical oxidation of standard chlorinated paraffins and identification of degradation products [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2001, 139(2–3): 205–215.
- [20] Thompsom R S, Noble H. Short-Chain Chlorinated Paraffins (C_{10} – C_{13} , 65% Chlorinated): Aerobic and Anaerobic Transformation in Marine and Freshwater Sediment Systems [D]. AstraZeneca: Brixham Environmental Laboratory, 2007.
- [21] Iozza S, Muller C E, Schmid P, *et al.* Historical profiles of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in a dated sediment core from Lake Thun (Switzerland) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4): 1045–1050.
- [22] Houde M, Muir D C G, Tomy G T, *et al.* Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(10): 3893–3899.
- [23] Thomas G O, Farrar D, Braekevelt E, *et al.* Short and medium chain length chlorinated paraffins in UK human milk fat [J]. *Environment International*, 2006, 32(1): 34–40.
- [24] WHO. Environmental Health Criteria 181: Chlorinated Paraffins, in International programme on chemical safety [R]. Switzerland: World Health Organization, 1996.
- [25] 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.
- [26] Peter 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.
- [27] 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(19): 3085–3090.
- [28] Borgen A R, Schlabach M, Kallenborn R, *et al.* Polychlorinated alkanes in ambient air from Bear Island [J]. *Organohalogen Compounds*, 2002, 59: 303–306.
- [29] Borgen A R, Schlabach M, Gundersen H. Polychlorinated alkanes in arctic air[J]. *Organohalogen Compounds*, 2000, 47: 272–274.
- [30] Borgen A R, Schlabach M, Mariussen E. Screening of chlorinated paraffins in Norway[J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 60: 331–334.
- [31] Tomy G T, Stern G A, Lockhart W L, *et al.* Occurrence of C₁₀–C₁₃ polychlorinated n–alkanes in Canadian midlatitude and arctic lake sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33 (17): 2858–2863.
- [32] Corsolini S, Kannan K, Imagawa T, *et al.* Polychloronaphthalenes and other dioxin–like compounds in Arctic and Antarctic marine food webs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(16): 3490–3496.
- [33] Reth M, Ciric A, Christensen G N, *et al.* Short– and medium–chain chlorinated paraffins in biota from the European Arctic – differences in homologue group patterns [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 367(1): 252–260.
- [34] Tomy G T, Muir D C G, Stern G A, *et al.* Levels of C₁₀–C₁₃ polychlorinated n–alkanes in marine mammals from the Arctic and the St. Lawrence River estuary [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34 (9): 1615–1619.
- [35] Wania F. Assessing the potential of persistent organic chemicals for long –range transport and accumulation in Polar Regions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(7): 1344–1351.
- [36] Tomy G T. The mass spectrometric characterization of polychlorinated n–alkanes and the methodology for their analysis in the environment[D]. Canada: University of Manitoba, 1997.
- [37] Iozza S, Schmid P, Oehme M. Development of a comprehensive analytical method for the determination of chlorinated paraffins in spruce needles applied in passive air sampling [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(12): 3218–3224.
- [38] Nicholls C R, Allchin C R, Law R J. Levels of short and medium chain length polychlorinated n –alkanes in environmental samples from selected industrial areas in England and Wales [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(3): 415–430.
- [39] Yuan B, Wang Y W, Fu J J, *et al.* Evaluation of the pollution levels of short chain chlorinated paraffins in soil collected from an e–waste dismantling area in China [J]. *Organohalogen Compounds*, 2009, 71: 3079–3081.
- [40] 袁博, 王亚辉, 傅建捷, 等. 氯化石蜡分析方法的研究及土壤样品中氯化石蜡的测定[J]. *科学通报*, 2010, 55(19): 1879–1885.
Yuan Bo, Wang Yawei, Fu Jianjie, *et al.* *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(19): 1879–1885.
- [41] Zeng L, Wang T, Han W, *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.
- [42] Castells P, Santos F J, Galceran M T. Solid–phase extraction versus solid –phase microextraction for the determination of chlorinated paraffins in water using gas chromatography – negative chemical ionisation mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1025(2): 157–162.
- [43] Moore S, Vromet L, Rondeau B. Comparison of metastable atom bombardment and electron capture negative ionization for the analysis of polychloroalkanes[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(4): 453–459.
- [44] Takasuga T, Ha yashi A, Yamashita M, *et al.* Preliminary study of polychlorinated n–alkanes in standard mixtures, river water samples from Japan by HRC–HRMS with negative ion chemical ionization[J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 60: 424–427.
- [45] Muir D, Braekvelt E, Tomy G, *et al.* Medium chain chlorinated paraffins in Great Lakes food webs[J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 64: 166–169.
- [46] Zeng L X, Wang T, Wang P, *et al.* Distribution and trophic transfer of short –chain chlorinated paraffins in an aquatic ecosystem receiving effluents from a sewage treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5529–5535.
- [47] Muir D C G, Tomy G, Teixeira C, *et al.* Accumulation of short chain chlorinated paraffins in water, sediments and fish from Lake Ontario[C]. 44th Conference on Great Lakes Research, June 10–14, 2001.
- [48] Pribylova P, Klanova J, Holoubek I. Screening of short– and medium–chain chlorinated paraffins in selected riverine sediments and sludge from the Czech Republic [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1): 248–254.
- [49] Castells P, Parera J, Santos F J, *et al.* Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short –chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain)[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(9): 1552–1562.
- [50] Chen M Y, Luo X J, Zhang X L, *et al.* Chlorinated Paraffins in Sediments from the Pearl River Delta, South China: Spatial and Temporal Distributions and Implication for Processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 9936–9943.
- [51] Gao Y, Zhang H, Su F, *et al.* Environmental Occurrence and Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Sediments and Soils from the Liaohe River Basin, P. R. China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 3771–3778.
- [52] Kemmlin S, Hermeneit A, Rotard W. Carbon skeleton analysis of chloroparaffins in sediment, mussels and crabs [J]. *Organohalogen Compounds*, 2002, 59: 279–282.
- [53] Huttig J, Oehme M. Presence of chlorinated paraffins in sediments from the North and Baltic Seas [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 49(4): 449–456.
- [54] Stevens J L, Northcott G L, Stern G A, *et al.* PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n –alkanes in UK sewage sludge: Survey results and implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(3): 462–467.
- [55] Zeng L, Wang T, Ruan T, *et al.* Levels and distribution patterns of short chain chlorinated paraffins in sewage sludge of wastewater treatment plants in China[J]. *Environmental pollution*, 2012, 160(1): 88–94.
- [56] Borgen A R, Schlabach M, Kallenborn R, *et al.* Polychlorinated alkanes in fish from Norwegian freshwater [J]. *Scientific World Journal*, 2002, 2: 136–140.
- [57] 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.

(责任编辑 刘志远)