



短链氯化石蜡(SCCPs)的分析方法、环境行为及毒性效应研究进展

张海军^①, 高媛^①, 马新东^{②③}, 耿柠波^{①③}, 张亦弛^①, 陈吉平^{①*}

① 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

② 国家海洋环境监测中心, 大连 116023

③ 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

收稿日期: 2012-12-03; 接收日期: 2012-12-31; 网络版发表日期: 2013-01-25

doi: 10.1360/032013-5

摘要 短链氯化石蜡(SCCPs)组成复杂, 具有远距离环境迁移的能力、环境持久性、生物蓄积性和一定的生物毒性, 已被提议列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的附件A、B或C. 我国是氯化石蜡生产和使用最多的国家, 且尚未限制SCCPs的生产. 几个研究已揭示了SCCPs在我国的环境中存量较高, 因此应对其所引起的生态环境风险和人体健康风险给予关注. 本文重点评述了SCCPs的分析方法, 包括样品前处理、色谱分离、质谱检测、定量分析及国际实验室分析比对情况, 同时也对SCCPs的环境行为、生物累积和毒性效应进行了综述.

关键词

短链氯化石蜡
持久性有机污染物
分析方法
污染
生物累积
毒性效应

1 引言

氯化石蜡(CPs)是一组人工合成的直链正构烷烃氯代衍生物, 其碳链长度为10~38个碳原子, 氯代程度通常为30%~70%(以质量计算). 室温下, 除氯化程度为70%的氯化石蜡为白色固体外, 其余的氯化石蜡为无色或淡黄色液体. 一般按碳链长度将氯化石蜡分为三类: 碳链长度为10~13个碳原子的为短链氯化石蜡(SCCPs), 14~17个碳原子的为中链氯化石蜡(MCCPs), 长链氯化石蜡(LCCPs)的典型碳链长度为

20~30个碳原子. 由于氯原子数目和取代位置的不同, 氯化石蜡组分极为复杂, 物理化学性质差别很大, 其物理化学性质^[1]如表1所示.

不同碳链长度的氯化石蜡具体用途可以细分为: SCCPs主要用作金属加工液的添加剂, MCCPs主要用作二级PVC塑料的增塑剂, LCCPs主要用作橡胶、油漆和纺织品的阻燃剂^[1]. 氯化石蜡产品广泛分布在我们的日常生活中, 目前市售的产品就多达200种以上.

根据欧盟经济委员会(UNECE)关于持久性有机

表1 氯化石蜡的物理化学性质

氯化石蜡	溶解度($\mu\text{g/L}$)	蒸汽压(Pa)	亨利常数($\text{Pa m}^3/\text{mol}$)	$\log K_{ow}$
SCCPs	0.49~1260	2.8×10^{-7} ~0.066	0.34~14.67	5.06~8.12
MCCPs	0.029~14	1.7×10^{-8} ~2.5	0.01~51.3	6.83~8.96
LCCPs	1.6×10^{-6} ~0.086	6.3×10^{-15} ~ 7.9×10^{-7}	0.003~54.8	8.70~12.68

污染物(POPs)的筛选标准, SCCPs 为具有远距离环境迁移能力、毒性、持久性和生物蓄积性的 POPs 属性的物质, 因此, 欧洲共同体及《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(后简称《公约》)缔约方的成员国向联合国环境规划署 POPs 审查委员会提交了把 SCCPs 作为 POPs 列入《公约》附件 A、B 或 C 的提案. 2006 年 11 月在日内瓦召开的联合国环境规划署 POPs 审查委员会第 2 次会议上, 委员会认为 SCCPs 符合《公约》附件 D 的 POPs 筛选标准, 并于 2007 年依照《公约》附件 E 编制了相应的风险简介草案^[2]. 在 POPs 审查委员会第 3 至第 5 次会议上均对 SCCPs 是否被列为《公约》附件 A、B 或 C 进行讨论, 但并未获得通过. 事实上, 自从 20 世纪 90 年代起, SCCPs 已陆续被美国、加拿大、欧盟和日本列为限制或禁止生产的化工产品^[3]. 1995 年保护东北大西洋海洋公约委员会也通过了一项禁止在所有领域中使用 SCCPs 的决定(第 95/1 号决定). 2000 年欧洲共同体发布的水框架第 2000/60/EC 号指令将 SCCPs 列为水政策领域的首要危险物质.

我国有众多的氯碱生产企业, 生产氯化石蜡是平衡产生氯气的重要手段. 20 世纪 50 年代末我国开始生产氯化石蜡, 1963 年的总产量仅 1859 吨, 1980 年达到 1.8 万吨, 2003 年已达 15 万吨, 成为世界第一大氯化石蜡生产国^[4]. 到 2007 年, 我国氯化石蜡产量约为 60 万吨^[1]. 近 5 年, 由于国内和国际市场对氯化石蜡需求量的增大, 我国的氯化石蜡产量仍处于高位. 目前国内氯化石蜡生产厂家超过 100 家, 产品主要有 CP-42、CP-52 和 CP-70, 另外还有 CP-13、CP-30、CP-40、CP-45、CP-55 和 CP-60 等. 其中 CP-52 产量最大, 约占氯化石蜡总产量的 80%以上^[4]. 目前国内并没有禁止 SCCPs 的生产, 并且由于部分氯化石蜡的原产料正构烷烃中包含有碳链长度为 10~13 的正构烷烃, 我国的氯化石蜡产品中绝大部分包含 SCCPs, 尤其是 CP-42 和 CP-52. 一旦 SCCPs 被列为正式 POPs 名录, 影响最大的就是我国的氯化石蜡生产行业, 因此未雨绸缪是必要的. 更深远的影响是, 大量 SCCPs 的生产和使用可能会给我国的生态环境带来一定的风险, 并有可能威胁人体健康, 而我们目前对此知之甚少.

2 分析方法

SCCPs 是由成千上万的同族体和同分异构体所组成的混合物, 无法在分析色谱柱上实现完全分离. 尽管如此, 仍然有很多 SCCPs 的分析方法被建立并发展起来. 从分析对象来分, SCCPs 的分析可分为工业产品分析以及环境介质和生物质样品分析. 工业产品中 SCCPs 的分析分为总含量分析和氯含量分析, 由于分析干扰物少和基质干扰小, 对其进行准确的定量分析难度并不大. 为了研究 SCCPs 的环境存量、环境归趋、生物累积、食品污染水平、人体富集情况和毒性效应, 环境介质和生物质样品中 SCCPs 的分析需要同时关注其总含量、氯含量以及碳链长度的分布信息, 分析难度较高^[5, 6].

2.1 样品前处理

样品中 SCCPs 的提取方法与其他含卤素疏水性有机化合物的提取方法类似, 并无特殊要求, 主要包括索氏提取、液液萃取、加压流体萃取和固相萃取等^[7]. 环境和生物样品经提取后, 提取液中除了 SCCPs, 通常还包括其他有机氯化物, 如有机氯农药、多氯联苯(PCBs)等干扰物质. 由于 SCCPs 在色谱上的保留时间比较宽, 这些干扰物质的存在对 SCCPs 的分析检测可造成严重的干扰, 影响结果的准确性. 因此, 需要在样品提取之后进行合适的净化处理, 将干扰物质与 SCCPs 分离. 常用的净化方法有凝胶渗透色谱法(GPC)和层析柱色谱法.

生物样品中的脂肪和沉积物样品中的硫等会对气相色谱(GC)分析造成潜在的干扰, 可以采用 GPC 进行除脂除硫. 常用于 SCCPs 净化的 GPC 柱填料主要为聚苯乙烯二乙烯基苯共聚物, 洗脱溶剂包括二氯甲烷或正己烷/二氯甲烷混合溶剂. 更为重要的是, 采用 GPC 可以实现 SCCPs 和毒杀芬的分离^[8, 9]. 如果采用气质联用分析方法测定 SCCPs, 毒杀芬的存在可干扰 $C_{10}H_{15}C_{17}$ 、 $C_{10}H_{13}C_{19}$ 和 $C_{12}H_{19}C_{17}$ 三种 SCCPs 同系物的定量分析^[10], 因此在净化处理步骤去除毒杀芬是十分必要的. Coelhan^[8]发现可以采用 GPC 分离 SCCPs 和部分有机氯化物, 如氯丹、毒杀芬、DDT、硫丹等. 我们的研究发现, 采用 GPC 初步纯化样品提取液, 当采用二氯甲烷做流动相, 根据保留时间可实现 SCCPs 和毒杀芬的完全分离^[9].

样品中 SCCPs 的分离纯化主要是通过柱层析来

实现,所用的吸附材料包括佛罗里硅土、硅胶和氧化铝. Tomy 等^[10]采用佛罗里硅土纯化沉积物和生物样品中 SCCPs,随着洗脱溶剂极性的增强,达到 SCCPs 与其他有机氯化化合物的分离,如 PCBs、氯苯、DDT 及其降解产物和部分毒杀芬.但极性更强的环氧七氯和狄氏剂以及部分毒杀芬,会随着 SCCPs 一起被淋洗下来,因此有必要采取进一步的分离净化.

硅胶层析柱也难以将 SCCPs 与其分析干扰物全部分离. Coelhan 研究发现,采用含水量为 5%的硅胶柱分离纯化含 SCCPs 样品,其中氯丹、毒杀芬、DDD 以及硫丹盐等物质难以在硅胶层析柱上与 SCCPs 达到完全分离,还需要进一步净化处理^[8],如氧化铝层析柱^[9]或 GPC^[8]等. Marvin 等^[11]提出采用佛罗里硅土和活性氧化铝联用的净化方法,该方法内标物质的回收率达到 75%以上,但 SCCPs 的回收率并没有报道.然而, Parera 等^[12]发现采用纯二氯甲烷洗脱中性氧化铝上的 SCCPs,很难将其洗脱下来.此外, Rieger 和 Ballschmiter^[13]也认为氧化铝不适于 SCCPs 的分离,因为 SCCPs 会在吸附过程中可能发生脱氯化氢作用导致完全或部分降解.我们的研究发现,硅胶柱和碱性氧化铝柱可以联用,SCCPs 能够从碱性氧化铝柱上洗脱,两柱联用可有效去除 PCBs、毒杀芬和绝大多数有机氯化物等分析干扰物,SCCPs 的平均回收率可达 80%以上^[9].

除了 GPC 和层析柱法净化样品外,还可以通过光解方法净化生物样品. Friden 等^[14]的研究表明,使用高能汞灯照射产生的紫外线,六氯苯、*p,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDE 几乎瞬间被破坏,PCBs 在 6 min 内降解率达到 95%以上,毒杀芬和氯丹部分发生降解,而光解对氯化石蜡影响甚微,因此可以采用这种方法达到净化目的.

2.2 色谱分离

由于氯化石蜡在工业生产过程中氯化点位选择性低,因此 SCCPs 的组成复杂,大量的共流出物常使色谱峰呈现一个驼峰形状^[15].如果 SCCPs 在色谱上的保留时间窗口过宽,将无法准确判断 SCCPs 色谱峰的保留起止时间,或放大基线漂移对 SCCPs 色谱共流出峰积分面积计算的影响,从而使 SCCPs 的定量计算不准确.为解决此问题,普遍采用较短的气相色谱分析柱对 SCCPs 进行分析,以使 SCCPs 在尽可能短的时间内大量共流出.所采用的色谱分析柱通

常为非极性固定相色谱柱,如 HP-1、HP-5、DB-1 和 DB-5,柱长通常为 30 或 15 m.对于全二维气相色谱分析方法,其第一维色谱同样采用较短的非极性固定相色谱柱. Korytár 等^[16-18]用全二维气相色谱(GC×GC)与电子捕获负化学源(ECNI)快速扫描四极杆质谱(qTOF-MS)联用分析氯化石蜡,一维色谱柱为 30 m 长的 DB-1 色谱柱.通过改变第二维色谱的色谱柱极性,优化了氯化石蜡不同组分在二维气相色谱上的分离效果,二维色谱图中能够分辨出按照碳链长度和氯原子个数分布的色谱峰轮廓.

工业产品中 SCCPs 的分析通常采用碳骨架反应气相色谱分析方法,即首先用催化剂在高温氢气吹扫条件下使 SCCPs 脱氯加氢转化为相应的烷烃,然后用气相色谱-氢火焰检测器(GC-FID)检测产生的相应烷烃含量.催化剂普遍采用 PdCl₂,将其负载在玻璃珠后装入色谱进样口衬管中.目前,国际通标标准(SGS)检测工业产品中的 SCCPs 采用碳骨架反应气相色谱分析方法,我国的商检标准 SN/T 2570-2010 也规定了针对皮革中 SCCPs 残留量检测的碳骨架反应气相色谱分析方法^[19].2002 年, Koh 等^[20]采用碳骨架反应气相色谱分析方法分析了几种金属切削液和密封材料中的氯化石蜡.最近,我们研究小组进一步发展了 SCCPs 的碳骨架反应气相色谱分析方法,研制出 SCCPs 在线催化脱氯加氢装置^[21],并采用氯代 2-甲基十一烷(可与 SCCPs 在样品净化分离过程中同步分离)作为提取内标,98%以上的 SCCPs 可被转化为相应的烷烃^[22].此方法不仅可用于工业产品中 SCCPs 的分析,同时也可用于环境介质和生物样品中 SCCPs 的分析,可提供准确的 SCCPs 碳链分布信息.

尽管目前多数研究工作者用气相色谱法对氯化石蜡进行分离,也有文献报道采用高效液相色谱(HPLC)结合氯增强大气压化学电离(CI-APCI)离子阱质谱分析氯化石蜡. Zencak 和 Oehme^[23]采用这种方法,以氯仿作为流动相,在非极性液相色谱柱上进行分离,分析工业氯化石蜡产品、家庭日用品和涂料中的 SCCPs.但由于液相色谱柱的分离能力有限,氯化石蜡在色谱图上作为一个峰而无法获得不同组分的信息.此外,其他分析干扰物也会对计算结果产生较大影响,因此,这种方法对前处理要求较高,需要尽可能的去除分析干扰物.

2.3 质谱检测

SCCPs 的最常用检测手段是 ECNI-高/低分辨质谱. 在 ECNI 电离模式下, 氯化石蜡主要产生 $[M-Cl]^-$ 、 $[M-HCl]^-$ 、 $[M+Cl]^-$ 以及 $[Cl_2]^-$ 和 $[HCl_2]^-$ 离子^[6], 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^[10]. 离子源温度升高, 生成的碎片离子中 $[M+Cl]^-$ 和 $[M-Cl]^-$ 离子丰度下降, 而 $[HCl_2]^-$ 和 $[Cl_2]^-$ 增加; 进样量增大会使 $[M+Cl]^-$ 离子丰度增大^[10]. Froescheis 等^[24]比较了氯化癸烷和氯化十二烷的 ECNI 源质谱谱图, 结果表明, 氯含量较低的组分主要生成 $[M+Cl]^-$ 离子, 氯含量较高的组分主要生成 $[M-Cl]^-$ 和 $[M-HCl]^-$ 离子.

ECNI 电离模式存在的缺点是其响应因子依赖于氯原子的数量和其在碳链上的位置. 由于高氯代组分的亲电能力高, 响应因子高, 低氯代组分亲电能力低, 响应因子低, 因而在用不同的氯化石蜡混合物做定量标样时会导致分析结果有相当大的偏离^[25]. 另外, SCCPs 的 ECNI-质谱检测可受到 MCCPs、LCCPs 和其他有机氯化物(毒杀芬和多氯联苯等)的干扰, 即使采用高分辨质谱(HRMS)^[10].

由于 HRMS 设备昂贵, 不适于常规分析, 因此目前检测 SCCPs 多采用低分辨质谱(LRMS). 但由于 LRMS 分辨率相对较低, SCCPs 分析受到 MCCPs、LCCPs 和其他有机氯化物的干扰会更大. Reth 和 Oehme 采用 HRGC-ECNI/LRMS 分析了 SCCPs 和 MCCPs 的混合样品, 结果表明, 某一固定碳链长度和氯取代度的氯化石蜡与比其多 5 个碳原子且少 1 个氯原子的氯化石蜡, 在质谱上有相同的特征离子峰, 并且二者在色谱上的保留时间存在重叠, 因此即使使用选择性离子扫描模式也无法避免 MCCPs 对 SCCPs 定量分析的干扰^[26]. Castells 等^[27, 28]和 Nicholls 等^[29]分别采用离子阱质谱在 ECNI 模式下选择性检测 $[Cl_2]^-$ 和 $[HCl_2]^-$ 离子分析氯化石蜡, 可以获得氯化石蜡的总浓度, 但缺乏各同系物的组分分布信息, 并且对净化处理的要求较高.

为了降低在 ECNI 模式下氯原子取代个数对氯化石蜡响应因子的影响, Zencak 等^[30, 31]采用甲烷/二氯甲烷(80:20)混合气作为反应气, 在 ECNI 下不同氯含量的氯化石蜡组分具有相似的响应因子, 可以检测到低氯代(3~5 氯原子取代)氯化石蜡, 并且只产生 $[M+Cl]^-$ 离子, 有效避免了氯化石蜡同系物之间的互

相干扰. 但由于该方法使用甲烷/二氯甲烷混合气, 电离过程中易形成炭黑残留物并覆盖在离子源上, 连续分析 72 h 就会导致离子化效率衰减, 因此不适于作为常规分析方法.

在电子轰击(EI)电离模式下, 氯化石蜡可以产生大量的离子碎片, 质谱图比较杂乱, 难以获取氯化石蜡不同组分的有效信息, 但对于氯化石蜡的总量分析仍然是可行的. 袁博等建立了土壤中氯化石蜡总量的 GC-EI-MS/MS 分析方法, 定量离子选择为 m/z 91-53, 定性离子为 m/z 102-65, 但该方法能否测定到 LCCPs 还需要进一步探讨^[32]. 在正化学电离(PICI)模式下, 氯化石蜡可不断脱掉 Cl 和 HCl 形成一系列的相对丰度较低的离子碎片, 但缺乏分子离子峰, 难以定性^[28]. 另外, Moore 等^[33]建立了高分辨气相色谱-亚稳原子轰击-高分辨质谱(HRGC-MAB-HRMS)法分析氯化石蜡的方法, 其质谱图主要是由 $[M-HCl]^+$ 离子和不断脱去 Cl 和 HCl 的碎片离子组成, 通过选择性检测 $[M-HCl]^+$ 离子, 可以测定不同氯含量的氯化石蜡同系物, 低至三氯取代氯化石蜡也可检出. 此方法检出限与 ENCI-HRMS 接近, 但是成本较高, 对于大多数实验室来说过于昂贵.

2.4 定量计算方法

如前所述, 碳骨架反应气相色谱分析方法已成为工业产品中 SCCPs 的标准分析方法. 其采用内标法进行定量, 内标化合物可以为 1,2,4-三甲基苯或氯化支链烷烃^[19, 22]. 该方法通常首先测试 SCCPs 转化为相应烷烃的转化因子, 通过 GC-FID 分析获得进样样品中烷烃的质量浓度, 然后基于分析样品质量、分取倍数、转化因子、内标回收率和氯含量等信息, 折算成相应的 SCCPs 的含量. 氯化石蜡氯含量的测定方法通常首先采用灰化的方法将氯化石蜡灰化成氯盐, 然后采用汞量法、离子色谱法或火焰原子吸光光谱法等间接测定氯离子含量^[34, 35]. 由于灰化过程中氯离子可能损失, 因此这类方法会导致测定的氯含量值偏低.

目前, 环境介质和生物质中 SCCPs 的已有定量分析数据绝大部分来源于 GC-ECNI-LRMS 分析方法. 该方法本质上是一种外标定量分析法, 其定量计算方法是基于待测样品中 SCCPs 的同系物分布与非同位素标记 SCCPs 标样同系物分布的比对, 前提条件是二者同系物分布模式相同或相近. 但是由于环境

介质中 SCCPs 的同系物分布模式可能多种多样, 并可能与人工合成 SCCPs 标样存在一定差异, 因此会在一定程度上影响定量结果的准确性. Coelhan 等^[36]研究发现, 采用 GC-ECNI-LRMS 分析方法用高氯代 SCCPs 标样定量待分析样品中低氯代 SCCPs 时, 由于氯含量造成的结果差异甚至能达到 11 倍, 反之也能造成 2 倍左右偏差. 为解决此问题, Tomy 等通过混合不同氯含量的 SCCPs 标样获得与待分析样品相似的 SCCPs 同系物分布模式^[10]. Reth 等^[37]提出采用氯含量校正响应因子, 消除样品中 SCCPs 和标样中 SCCPs 的氯含量差异引起的定量偏差. 该方法采用 ECNI-LRMS 分析一系列不同氯含量的 SCCPs 标准参考物质, 通过计算总响应因子和氯含量, 对二者进行线性回归分析, 获得回归方程, 然后用此方程定量计算待分析样品中 SCCPs 含量. 但是该方法适用的氯含量范围有限, 对于低氯含量的 SCCPs 样品不适用, 主要是因为低氯代组分在 ECNI 上的响应因子较低, 无法有效检测. 另外, 为解决 ECNI-LRMS 分析环境样品时 MCCPs 干扰 SCCPs 的定量结果这一问题, Zeng 等^[38]提出了一种通过解二元一次方程组消除干扰的一种数学计算方法. 该方法通过计算氯化石蜡干扰组分检测离子碎片的同位素丰度, 将干扰组分的真实响应信号以未知量代入方程组中, 通过求解获得其真实相应信号值.

2.5 国际实验室分析比对

到目前为止, 一共进行了 3 次国际实验室分析比对. 1999 年, Tomy 等^[39]组织 7 家机构分别采用气相色谱分离, ECNI-LRMS、ECNI-HRMS 和 ECD 三种检测方法分析了 2 个 SCCPs 标准溶液和 2 个净化处理后的鱼类提取物. 7 家实验室的分析结果普遍高于实际值 2~4 倍.

2009 年, 由 Pellizzato 等^[40]组织了 6 家不同机构对 SCCPs 的不同分析方法进行比对实验, 用以评估不同 SCCPs 分析方法和定量方法的准确性. 待分析土壤样品经加速溶剂提取、佛罗里硅土净化处理后交由不同机构分析样品中 SCCPs 的总量. 采用气相色谱分离, 检测方法有 ECNI-LRMS 方法、EI-MS/MS 方法、原子发射检测器法(AED), 以及碳骨架反应气相色谱分析方法. 定量方法主要采用多元线性回归、选择与样品氯含量最接近的 SCCPs 标准样品和氯含量校正的响应因子曲线对 SCCPs 进行定量, 碳骨架

反应气相色谱法采用内标法标准曲线定量, AED 方法针对不同氯含量标样采用 4 个浓度水平的标准曲线进行定量. 其中, 4 家实验室结果较为接近, 4 号实验室的结果略高, 但和其他 4 家的分析结果处于相同数量级. 可能是由于 AED 无法分辨 SCCPs 和其他含氯化合物, 使得 SCCPs 含量被高估. 1 号实验室的结果与其他实验室的分析结果差异较大, 最大甚至相差 370 倍.

2010 年, 欧洲海洋环境监测信息的质量保证 (QUASMEME) 项目组织比利时的工作小组开展了氯化石蜡的实验室间分析比对研究, 参加单位被要求分析异辛烷溶剂中氯化石蜡的总浓度和 3 种单体氯化石蜡标样的浓度. 结果表明, 绝大多数参加单位对单体氯化石蜡标样的分析结果是令人满意的, 3 种单体氯化石蜡浓度的分析结果变异系数为 22%~46%, 变异系数对氯化石蜡总浓度分析结果是 56%.

3 环境行为与生物累积效应

很多研究报道了 SCCPs 在不同环境介质中的存量^[41, 42], 但由于分析方法的不同, 以及缺乏不同实验室间的数据比对分析, 对不同实验室获得的不同地域 SCCPs 污染水平进行比对仍不具有可行性. 然而, 在同一个研究中, 由于分析在同一实验室进行, 并且分析方法相同, 获得的关于 SCCPs 环境行为的研究结论是相对可靠的.

SCCPs 的物理化学性质决定了其环境行为. 在常温下, SCCPs 水解、可见光或紫外光照下的光解速度都非常缓慢^[43, 44], 其在水相中的加氢降解和氧化分解可忽略不计^[45, 46]. SCCPs 的蒸汽压和亨利常数分别在 $2.8 \times 10^{-7} \sim 0.066$ Pa 和 0.34~14.67 Pa m^3/mol , 说明 SCCPs 可以从水相向大气相进行迁移^[47~49]. SCCPs 的水溶解度为 0.49~1260 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[50, 51]. SCCPs 的疏水性较强, 其辛醇-水分配系数($\log K_{\text{OW}}$) 在 5.06~8.12 之间^[52, 53], 说明 SCCPs 可在生物体内富集.

SCCPs 具有很强的环境持久性. 英国 Brixham 环境研究实验室的研究结果表明^[54], 氯含量为 65% 的 SCCPs 在淡水和海水沉积物中的半衰期分别可达 1630 d 和 450 d. Madeley 等^[55]研究发现, 随着氯化石蜡氯含量的增加, 微生物降解速率变慢, 尽管 SCCPs 易于被微生物降解, 但 45% 氯含量的 LCCPs 微生物

降解较慢。

SCCPs 具有长距离迁移能力。在加拿大的偏远地区以及北极的空气、生物圈和湖底沉积物中均发现了 SCCPs 同族体^[51, 56]。由于这些地区并没有明显的 SCCPs 源, 说明 SCCPs 发生了远距离的环境迁移。但目前还没有研究探讨洋流对 SCCPs 向极地地区扩散的贡献。

我国是氯化石蜡的第一生产大国。研究表明, 中国东部区域空气中 SCCPs 的污染水平大幅高于韩国和日本^[57]。最近关于中日韩三国的饮食摄入调查表明, 2009年北京的短链氯化石蜡人体摄入水平比日本和首尔高 1~2 个数量级^[58]。近 3 年来我国有关珠江、辽河、渤海和东海地区 SCCPs 的污染调查也证实了 SCCPs 在我国环境中的显著存在^[59-62]。中国科学院生态环境研究中心关注了污水处理厂 SCCPs 的释放及其向下游的污染扩散, 以及污水灌溉所引起的农田 SCCPs 污染, 发现河流沉积物中累积的 SCCPs 可发生自然脱氯降解, 并且低氯取代(CI₅₋₆)短链(C₁₀₋₁₂)的氯化石蜡更易向深层土壤迁移^[38, 63]。针对珠江流域和辽河流域的研究结果表明, 区域的 SCCPs 污染主要来源于当地的工业活动, 污染从城市向乡村扩散, 大气传输是 SCCPs 污染扩散的主要途径^[59, 60]。

众多的研究报告和研究论文提供了 SCCPs 的生物累积数据^[41, 42]。Fisk 等^[64-66]研究了成年虹鳟鱼对不同碳链长度氯化石蜡的累积作用, 发现所有氯化石蜡吸收效率都较高, 能很快在鱼体内累积, 生物放大因子达到 2.1。同时, Fisk 等^[67]研究了贫毛纲蠕虫对沉积物中氯化石蜡的生物累积, 发现贫毛纲蠕虫对 SCCPs 的生物-沉积物累积因子(BSAF)大于 1。另外, Houde 等^[68]在对北美安大略湖和密歇根湖无脊椎动物-草食鱼-鲈鱼食物网的研究发现, SCCPs 的营养级放大系数(TMf)在 0.41~2.4 之间。这些结果证明 SCCPs 在食物链中具有营养级放大的可能性。

4 毒性效应

SCCPs 对水生动物的毒性较大。研究表明, 对无脊椎动物和鱼类, 短链氯化石蜡在 $\mu\text{g/L}$ 浓度水平就具有慢性毒性效应。对虹鳟鱼的慢性毒性主要表现为肝组织损伤^[69, 70]; 对水蚤的急性毒性较高, 24 小时半数致死浓度为 0.3~1.1 mg/L ^[69]。

在对啮齿动物的毒性研究中, 人们发现短链氯

化石蜡能导致肝肥大, 使肝细胞中过氧化物酶体增殖, 同时使肝细胞中尿苷二磷酸葡萄糖醛酸基(UDPG)转移酶的活性增加, 最终导致血浆中甲状腺激素增加^[71, 72]; 短链氯化石蜡可导致雄鼠肝内 RLvMc P45054 和 RLvMc P45050 微粒体的增加, 并诱导细胞色素 P450 酶系中环氧化物水解酶和谷胱甘肽 S-转移酶活性的增加^[71, 73, 74]。另外, 短链氯化石蜡也可增加雄鼠肾的重量, 使肾管状嗜曙红细胞(嗜酸细胞)增多^[71]。在致癌性研究中, 人们发现增加短链氯化石蜡剂量可增加鼠类肝、甲状腺、肾的腺瘤和癌的发病率^[71, 75]。目前, 还缺乏人类暴露于短链氯化石蜡的潜在健康风险研究; 同时, 也缺乏短链氯化石蜡毒性与其碳链长度和氯取代度关系的研究。

有关短链氯化石蜡毒代动力学的研究十分有限。仅几个研究以鱼和母鸡为供试动物, 揭示了短链氯化石蜡在动物体内的组织分布、半衰期、累积和清除动力学, 以及生物蓄积性与化合物链长和氯取代度的关系^[65, 66, 76]。结果表明, 超过 60%的短链氯化石蜡可被虹鳟鱼吸收, 其半衰期为 7~30 天^[65, 66], 母鸡经短链氯化石蜡喂饲后, 身体吸收的短链氯化石蜡可优先到达肝脏, 并且其中的绝大部分将被分配进入蛋黄^[76]。另外, 目前仍没有研究鉴定出短链氯化石蜡的代谢降解产物, 尽管有研究表明细胞色素 P450 酶系可降解短链氯化石蜡为 CO_2 ^[71]。

5 结论与展望

我国的氯化石蜡生产和使用量巨大, 对其所引发的生态环境风险和人体健康风险必须给予关注。首先是建立完善的或数据可比較的 SCCPs 分析方法。碳骨架反应气相色谱分析方法已成为工业产品中 SCCPs 的定量分析标准方法, 可准确定量分析 SCCPs 含量。GC-ECNI-LRMS 分析方法最有可能成为环境介质和生物质样品中 SCCPs 的实验室常规分析方法。但此方法仍存在以下问题: (1) 需要严格的样品前处理过程, 以分离去除有机氯农药和多氯联苯等分析干扰物; (2) 无法获得氯取代度低于 5 的 SCCPs 的信息; (3) 缺乏足够多的 SCCPs 标样, 尤其是同位素标记的 SCCPs 标样。可以尝试将碳骨架反应气相色谱分析方法与 GC-ECNI-LRMS 分析方法结合起来, 两种方法互相印证, 可获得更为精确可靠的 SCCPs 的总量、氯含量、碳链分布和同系物分布信息。

另外, 采用二维气相色谱-电子捕获负化学离子化/质谱(GC×GC-ECNI-MS)分析氯化石蜡, 可获得更为准确详细的碳链长度和氯原子个数分布的信息, 这对SCCPs的环境行为和毒性效应研究很有帮助。

鉴于不同实验室对同一种SCCPs样品分析结果的巨大差异, 开展国际实验室分析比对研究是必要的。目前, QUASMEME项目正在组织挪威的一个工作小组开展第4次SCCPs国际实验室分析比对研究, 我国也将有研究机构参加此次国际实验室分析比对研究。

诸多研究报道了SCCPs在不同环境介质和生物样品中的存量, 但由于分析方法的不同, 以及缺乏不同实验室间的数据比对分析, 对不同地域间SCCPs污染水平进行比对仍缺乏可行性。关于SCCPs环境行为和生物累积效应的研究仍有待加强, 以为生态环境风险和人体健康风险提供必要的参数和数据, 尤其要加强环境持久性的研究。同时, 有关SCCPs毒性效应和致毒机制的研究仍比较粗浅, 对其致毒效应的机制和分子机理的研究仍需加强。

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见! 感谢科技部国家重点基础研究发展计划项目(973计划, 2009CB421602)和国家自然科学基金面上项目(21077102)的支持!

参考文献

- de Boer J, El-Sayed AT, Fiedler H, Legler J, Muir DC, Nikiforov VA, Tomy GT, Tsunemi K. *Chlorinated Paraffins*. In *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 10. de Boer J, Ed.; Springer-Verlag Berlin: Berlin/Heidelberg, 2010
- 联合国环境规划署(UNEP), 关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约缔约方大会第三届会议, 审议风险简介草案: 短链氯化石蜡, UNEP/POPS/POPRC.3/16, 2008
- 全宣昌, 胡建信, 刘建国, 万丹, 程爱雷, 孙学志, 万婷婷. 我国短链氯化石蜡的环境暴露与风险分析. *环境科学与技术*, 2009, 32: 438-441
- 唐恩涛, 姚丽芹. 氯化石蜡行业现状及发展趋势. *中国氯碱*, 2005, 2: 1-3
- Bayen S, Obbard JP, Thomas GO. Chlorinated paraffins: A review of analysis and environmental occurrence. *Environ Int*, 2006, 32: 915-929
- Zencak Z, Oehme M. Recent developments in the analysis of chlorinated paraffins. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2006, 25: 310-317
- 马玲玲, 徐殿斗, 陈扬, 柴之芳. 短链氯化石蜡分析方法. *化学进展*, 2010, 22: 720-726
- Coelhan M. Determination of short-chain polychlorinated paraffins in fish samples by short-column GC/ECNI-MS. *Anal Chem*, 1999, 71: 4498-4505
- Gao Y, Zhang H, Chen J, Zhang Q, Tian Y, Qi P, Yu Z. 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. *Anal Chim Acta*, 2011, 703: 187-193
- Tomy GT, Stern GA, Muir DCG, Fisk AT, Cymbalisty CD, Westmore JB. Quantifying C₁₀-C₁₃ polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. *Anal Chem*, 1997, 69: 2762-2771
- Marvin CH, Painter S, Tomy GT, Stern GA, Braekevelt E, Muir DCG. Spatial and temporal trends in short-chain chlorinated paraffins in Lake Ontario sediments. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4561-4568
- Parera J, Santos FJ, Galceran MT. Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction for the analysis of short-chain chlorinated alkanes in sediments. *J Chromatogr A*, 2004, 1046: 19-26
- Reiger R, Ballschmitter K. Semivolatile organic compounds-polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF), biphenyls (PCB), hexachlorobenzene (HCB), 4,4'-DDE and chlorinated paraffins (CP)-as markers in sewer films. *Fresenius J Anal Chem*, 1995, 352: 715-724
- Fridén U, Jansson B, Parlar H. Photolytic clean-up of biological samples for gas chromatographic analysis of chlorinated paraffins. *Chemosphere*, 2004, 54: 1079-1083
- de Boer J. Capillary gas chromatography for the determination of halogenated micro-contaminants. *J Chromatogr A*, 1999, 843: 179-198
- Korytár P, Leonards PEG, de Boer J, Brinkman UAT. Group separation of organohalogenated compounds by means of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J Chromatogr A*, 2005, 1086: 29-44
- Korytár P, Leonards PEG, de Boer J, Brinkman UAT. Quadrupole mass spectrometer operating in the electron-capture negative ion mode as detector for comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J Chromatogr A*, 2005, 1067: 255-264

- 18 Korytár P, Parera J, Leonards PEG, Santos FJ, de Boer J, Brinkman UAT. Characterization of polychlorinated *n*-alkanes using comprehensive two-dimensional gas chromatography-electron-capture negative ionization time-of-flight mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2005, 1086: 71–82
- 19 国家质量监督检验检疫总局. 皮革中短链氯化石蜡残留量检测方法. 气相色谱法. SN/T 2570-2010
- 20 Koh IO, Rotard W, Thiemann WHP. Analysis of chlorinated paraffins in cutting fluids and sealing materials by carbon skeleton reaction gas chromatography. *Chemosphere*, 2002, 47: 219–227
- 21 袁和平, 马潇阳, 高媛, 陈吉平, 张海军. 与气相色谱仪联用的短链氯化石蜡在线催化脱氯加氢装置及其使用方法, 申请号: 20121048931.4
- 22 高媛, 陈吉平, 张海军, 袁和平, 田玉增. 氯化石蜡产品中短链氯化石蜡含量的检测方法, 申请号: 20121048955.X
- 23 Zencak Z, Oehme M. Chloride-enhanced atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of polychlorinated *n*-alkanes. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2004, 18: 2235–2240
- 24 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. *Fresenius J Anal Chem*, 1998, 361(8): 784–790
- 25 Eljarrat E, Barceló D. Quantitative analysis of polychlorinated *n*-alkanes in environmental samples. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2006, 25: 421–434
- 26 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. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 378: 1741–1747
- 27 Castells P, Santos FJ, Galceran MT. Solid-phase extraction versus solid-phase microextraction for the determination of chlorinated paraffins in water using gas chromatography-negative chemical ionisation mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2004, 1025: 157–162
- 28 Castells P, Santos FJ, Galceran MT. Evaluation of three ionisation modes for the analysis of chlorinated paraffins by gas chromatography/ion-trap mass spectrometry. *Rapid Comm Mass Spectrom*, 2004, 18: 529–536
- 29 Nicholls CR, Allchin CR, Law RJ. Levels of short and medium chain length polychlorinated *n*-alkanes in environmental samples from selected industrial areas in England and Wales. *Environ Pollut*, 2001, 114: 415–430
- 30 Zencak Z, Borgen A, Reth M, Oehme M. Evaluation of four mass spectrometric methods for the gas chromatographic analysis of polychlorinated *n*-alkanes. *J Chromatogr A*, 2005, 1067: 295–301
- 31 Zencak Z, Reth M, Oehme M. Dichloromethane-enhanced negative ion chemical ionization for the determination of polychlorinated *n*-alkanes. *Anal Chem*, 2003, 75: 2487–2492
- 32 袁博, 王亚韡, 傅建捷, 张庆华. 江桂斌氯化石蜡分析方法的研究及土壤样品中氯化石蜡的测定. 科学通报, 2010, 55: 1879–1885
- 33 Moore S, Vromet L, Rondeau B. Comparison of metastable atom bombardment and electron capture negative ionization for the analysis of polychloroalkanes. *Chemosphere*, 2004, 54: 453–459
- 34 刘立行, 江松林. 火焰原子吸收光谱法间接测定氯化石蜡中氯. 冶金分析, 2006, 26: 65–66
- 35 张凡, 林瑛. 离子色谱法测定氯化石蜡中的总氯量. 广州化学, 2009, 34: 42–45
- 36 Coelhan M, Saraci M, Lahaniatis ES, Lachermeier C, Koske G, Nitz S, Leupold G, Parlar H. Contribution to the quantification of C10-chloroparaffines: Part 1. First time quantification of C10-chloroparaffines with purely synthesized chloroalkanes as standards. *Fresen Environ Bull*, 1998, 7: 353–360
- 37 Reth M, Zencak Z, Oehme M. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2005, 1081: 225–231
- 38 Zeng L, Wang T, Han W, Yuan B, Liu Q, Wang Y, Jiang G. Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soils from wastewater irrigated farmlands. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2100–2106
- 39 Tomy GT, Westmore JB, Stern GA, Muir DCG, Fisk AT. Interlaboratory study on quantitative methods of analysis of C10–C13 polychloro-*n*-alkanes. *Anal Chem*, 1999, 71: 446–451
- 40 Pellizzato F, Ricci M, Held A, Emons H, Böhmer W, Geiss S, Iozza S, Mais S, Petersen M, Lepom P. Laboratory intercomparison study on the analysis of short-chain chlorinated paraffins in an extract of industrial soil. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2009, 28: 1029–1035
- 41 王亚韡, 傅建捷, 江桂斌. 短链氯化石蜡及其环境污染现状与毒性效应研究. 环境化学, 2009, 28: 1–9
- 42 王琰, 朱浩霖, 李琦路, 郑芊, 黄娟. 环境中氯化石蜡的研究进展. 科技导报, 2012, 30: 68–72
- 43 Fridén U, Jansson B, Parlar H. Photolytic clean-up of biological samples for gas chromatographic analysis of chlorinated paraffins. *Chemosphere*, 2004, 54: 1079–1083
- 44 Koh I, Thiemann W. Study of photochemical oxidation of standard chlorinated paraffins and identification of degradation products. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2001, 139: 205–215

- 45 Environment Canada, Priority Substances List Assessment Report: Chlorinated Paraffins, En 40 215/17E, Health and Welfare Canada, Ottawa, Ontario, 1993
- 46 Mukherjee A. The use of chlorinated paraffins and their possible effects in the environment. Helsinki: National Board of Waters and the Environment, 1990
- 47 Eljarrat E, Barceló D. Quantitative analysis of polychlorinated *n*-alkanes in environmental samples. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2006, 25: 421–434
- 48 Muir DCG, Stern GA, Tomy GT. *Chlorinated Paraffins*. In The Handbook of Environmental Chemistry, vol 3, part K. Paasivirta J (ed). Springer, Berlin Heidelberg New York, 2000, 203–236
- 49 Drouillard KG, Tomy GT, Muir DCG, Friesen KJ. Volatility of chlorinated *n*-alkanes (C₁₀–C₁₂): Vapor pressures and Henry's law constants. *Environ Toxicol Chem*, 1998, 17: 1252–1260
- 50 Tomy GT, Fisk AT, Westmore JB, Muir DCG. Environmental chemistry and toxicology of polychlorinated *n*-alkanes. *Rev Environ Contam Toxicol*, 1998, 158: 53–128
- 51 UNEP. Supporting Document for the Risk Profile on Short-Chain Chlorinated Paraffins. UNEP/POPS/POPRC.5/INF/18, 2009
- 52 Hilger B, Fromme H, Völkel W, Coelhan M. Effects of chain length, chlorination degree, and structure on the octanol-water partition coefficients of polychlorinated *n*-alkanes. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2842–2849
- 53 Sijm DTHM, Sinnige TL. Experimental octanol/water partition coefficients of chlorinated paraffins. *Chemosphere*, 1995, 31: 4427–4435
- 54 Thompsom RS, Noble H. Short-chain chlorinated paraffins (C₁₀–C₁₃, 65% chlorinated): Aerobic and anaerobic transformation in marine and freshwater sediment systems. PhD Dissertation, AstraZeneca: Brixham Environmental Laboratory, 2007
- 55 Madeley JR, Birtley RDN. Chlorinated paraffins and the environment 2: Aquatic and avian toxicology. *Environ Sci Technol*, 1980, 14: 1215–1221
- 56 Braune BM, Outridge PM, Fisk AT, Muir DCG, Helm PA, Hobbs K, Hoekstra PF, Kuzyk ZA, Kwan M, Letcher RJ, Lockhart WL, Norstrom RJ, Stern GA, Stirling I. Persistent organic pollutants and mercury in marine biota of the Canadian Arctic: An overview of spatial and temporal trends. *Sci Total Environ*, 2005, 351–352: 4–56
- 57 Li Q, Li J, Wang Y, Xu Y, Pan X, Zhang G, Luo C, Kobara Y, Nam J-J, Jones KC. Atmospheric short-chain chlorinated paraffins in China, Japan, and South Korea. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 11948–11954
- 58 Harada KH, Takasuga T, Hitomi T, Wang P, Matsukami H, Koizumi A. Dietary exposure to short-chain chlorinated paraffins has increased in Beijing, China. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 7019–7027
- 59 Chen MY, Luo XJ, Zhang XL, He MJ, Chen SJ, Mai BX. Chlorinated paraffins in sediments from the Pearl River Delta, South China: Spatial and temporal distributions and implication for processes. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 9936–9945
- 60 Gao Y, Zhang H, Su F, Tian Y, Chen J. Environmental occurrence and distribution of short chain polychlorinated *n*-alkanes in sediments and soils from Liaohe River, China. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 3771–3778
- 61 Yuan B, Wang T, Zhu N, Zhang K, Zeng L, Fu J, Wang Y, Jiang G. Short chain chlorinated paraffins in Mollusks from coastal waters in the Chinese Bohai Sea. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6489–6496
- 62 Zeng L, Zhao Z, Li H, Wang T, Liu Q, Xiao K, Du Y, Wang Y, Jiang G. Distribution of short chain chlorinated paraffins in marine sediments of the East China Sea: Influencing factors, transport and implications. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9898–9906
- 63 Zeng L, Wang T, Wang P, Liu Q, Han S, Yuan B, Zhu N, Wanf Y, Jiang G. Distribution and tropic transfer of short-chain chlorinated paraffins in an aquatic ecosystem receiving effluents from a sewage treatment plant. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5529–5535
- 64 Fisk AT, Bergman A, Cymbalisky CD, Muir DCG. Dietary accumulation of C₁₂- and C₁₆-chlorinated alkanes by juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Toxicol Chem*, 1996, 15: 1775–1782
- 65 Fisk AT, Cymbalisky CD, Tomy GT, Muir DCG. Dietary accumulation and depuration of C₁₀-, C₁₁- and C₁₄-polychlorinated alkanes by juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat Toxicol*, 1998, 43: 209–221
- 66 Fisk AT, Tomy GT, Cymbalisky CD, Muir DCG. Dietary accumulation and quantitative structure activity relationships for depuration and biotransformation of short, medium and long carbon chain polychlorinated alkanes by juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Toxicol Chem*, 2000, 19: 1508–1516
- 67 Fisk AT, Wiens SC, Webster GRB, Bergman A, Muir DCG. Accumulation and depuration of sediment-sorbed C₁₂- and C₁₆-polychlorinated alkanes by oligochaetes (*Lumbriculus variegatus*). *Environ Toxicol Chem*, 1998, 17: 2019–2026
- 68 Houde M, Muir DCG, Tomy GT, Whittle DM, Teixeira C, Moore S. Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 3893–3899
- 69 Environmet Canada. Short Chain Chlorinated Paraffins (SCCP) Substance Dossier (Final Draft II). Prepared for UNECE *ad hoc* Expert

Group on POPs, 2003

- 70 Cooley HM, Fisk AT, Wiens SC, Tomy GT, Evans RE, Muir DCG. Examination of the behavior and liver and thyroid histology of juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to high dietary concentrations of C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- and C₁₄-polychlorinated *n*-alkanes. *Aquatic Toxicol*, 2001, 54: 81–99
- 71 European Union Risk Assessment Report, Alkanes, C₁₀₋₁₃, chloro. CAS-No.: 85535-84-8, 1999
- 72 Wyatt I, Coutss CT, Elcombe CR. The effect of chlorinated paraffins on hepatic enzymes and thyroid hormones. *Toxicol*, 1993, 77: 81–90
- 73 Nilsen OG, Toftgard T, Glaumann H. Effects of chlorinated paraffins on rat liver microsomal activities and morphology. *Arch Toxicol*, 1981, 49: 1–13
- 74 Meijer J, Rundgren M, Aström A, DePierre JW, Sundvall A, Rannug U. Effects of chlorinated paraffins on some drug-metabolizing enzymes in rat liver and in the Ames test. *Adv Exp Med Biol*, 1981, 136: 821–828
- 75 Bucher JR, Alison RH, Montgomery CA, Huff J, Haseman JK, Farnell D, Thompson R, Prejean JD. Comparative toxicity and carcinogenicity of two chlorinated paraffins in F344/N rats and B6C3F1 mice. *Toxicol Sci*, 1987, 9: 454–468
- 76 Ueberschar KH, Danicke S, Matthes S. Dose-response feeding study of short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in laying hens: Effects on laying performance and tissue distribution, accumulation and elimination kinetics. *Mol Nutr Food Res*, 2007, 51: 248–254

Research advances in analytical methods, environmental behaviors and toxic effects of short chain chlorinated paraffins (SCCPs)

ZHANG HaiJun¹, GAO Yuan¹, MA XinDong^{2,3}, GENG NingBo^{1,3}, ZHANG YiChi¹, CHEN JiPing^{1*}

1 Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

2 National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China

3 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: chenjp@dicp.ac.cn)

Abstract: Short chain chlorinated paraffins (SCCPs) are a group of complex mixtures. They can undergo long-range transport and exist in the environmental matrix persistently. At the same time, they can be accumulated by organisms and then induce some toxic effects. Therefore, SCCPs have been proposed to be listed in Annexes A, B or C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. China is the largest producer and consumer of chlorinated paraffins. Nowadays, in China the production of SCCPs has not been prohibited. Several researches have indicated the high concentrations of SCCPs in Chinese environment. So the ecological risk and human health risk induced by SCCPs pollution should be concerned. In this paper, the analytical methods of SCCPs, including sample preparation, chromatography separation, mass spectrometric detection, quantification and interlaboratory study, were critically reviewed. Meanwhile, the environmental behaviors, bioaccumulation and toxic effects of SCCPs were summarized.

Keywords: short chain chlorinated paraffins, persistent organic pollutants, analytical method, pollution, bioaccumulation, toxic effects