

短链氯化石蜡毒性效应及检测技术研究进展

杨立新^{1,2}, 刘印平¹, 王丽英¹, 路 杨¹, 张永茂^{1*}

(1. 河北省疾病预防控制中心, 石家庄 050021; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘 要: 链氯化石蜡(short chain chlorinated paraffins, SCCPs)是一类结构复杂的混合物, 在工业生产中用途广泛, 主要用作金属加工润滑剂、PVC 增塑剂、高分子材料阻燃剂、油漆、密封剂、粘合剂等。本文对短链氯化石蜡的毒性效应和环境污染现状进行了综述。研究了 SCCPs 对于哺乳动物、鱼类和两栖类、鸟类的毒理学效应, 指出了毒理学领域存在的问题及研究需求。文章还对 SCCPs 作为持久性有机污染物的特性(持久性、生物蓄积性及长距离迁移性)以及 SCCPs 在环境介质(水、土壤和底泥、大气、食品)中的污染状况和检测技术进行了阐述。并总结了 SCCPs 研究中存在的问题, 指出 SCCPs 的检测方法仍然是环境中 SCCPs 研究存在的突出问题。

关键词: 短链氯化石蜡; 毒性效应; 持久性; 污染状况

Research advances on toxic effect and detection technology of short chain chlorinated paraffins

YANG Li-Xin^{1,2}, LIU Yin-Ping¹, WANG Li-Ying¹, LU Yang¹, ZHANG Yong-Mao^{1*}

(1. Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China;

2. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

ABSTRACT: Short chain chlorinated paraffins (SCCPs) is a class of complex mixtures, which is widely used in industrial production, such as metal processing lubricants, PVC increase plasticizer, flame retardant polymeric materials agent, paint, sealants, adhesives and so on. In this paper, the toxic effect of SCCPs and its environmental pollution were summarized. The toxicological effects of SCCPs on mammals, fish, amphibians and birds were studied. As a class of persistent organic pollutants, the article also described the characteristics of persistence, bioaccumulation and long distance migration for SCCPs and its pollution in environmental media (water, soil and sediment, air, food) as well as its detection method. At last, we summarized the existing problems in SCCPs research, and pointed out that the detection method of SCCPs was still a prominent problem.

KEY WORDS: short chain chlorinated paraffins; toxic effect; persistence; pollution status

1 引言

氯化石蜡(chlorinated paraffins, CPs)又称氯化正构烷烃(polychlorinated n-alkanes, PCAs), 是一组人工合成的直链正构烷烃氯化衍生物, 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)^[1]。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 3 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),

*通讯作者: 张永茂, 副主任技师, 主要研究方向为预防医学与食品安全。E-mail: 18832185618@163.com

*Corresponding author: ZHANG Yong-Mao, Associate Professor, Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, No.97, Huaiaidonglu Road, Yuhua District, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: yanglixin241@163.com

20~30 个碳原子的为典型的长链氯化石蜡(LCCPs)^[2]。

短链氯化石蜡(SCCPs)是一类结构复杂的混合物,氯化程度约为 16%~78%,其分子式为: $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$, 其中 $x=10\sim13$, $y=1\sim13$ 。图 1 为 2 种短链氯化石蜡混合物($C_{10}H_{17}Cl_5$ 和 $C_{13}H_{22}Cl_6$)的结构,分子量在 320~500。由于氯原子取代位置、氯化程度等的不同,其同系物、对映及非对映异构体的数量巨大,保守估计其异构体数量为 6300。SCCPs 具有较低的蒸汽压,大约为 $2.8\times10^{-7}\sim0.5$ Pa,水中的最大溶解度为 $994\ \mu\text{g/L}$ ^[3],生物降解性很差,疏水作用很强^[4]。因此容易在底泥、土壤以及生物有机体中富集。作为重要的工业产品,其生产、使用及最终处理过程中被广泛释放到环境中。SCCPs 在植物、沉积物、大气、水体、生物体中广泛存在。根据碳原子数和氯原子数的不同,目前环境领域报道的 SCCPs 单体主要集中在 $C_{10}\sim C_{13}$,共 24 种同分异构体^[5]。

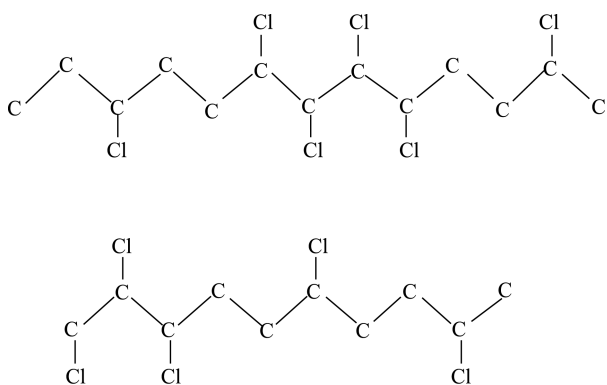


图 1 两种短链氯化石蜡混合物

Fig. 1 Two kinds of short chain chlorinated paraffin mixture

在工业应用领域,以润滑剂的添加剂为首,其次是作为一种加工助剂添加在塑料当中和用于阻燃剂的生产制造。我国为世界上主要 CPs 生产国与出口国之一,随着塑料制品工业的迅速发展,CPs 的发展也较快,总产量从 1963 年的 1859 t 到 1980 年达到 18000 t,到 2013 年底,年产量为 80 万吨/年。

2 短链氯化石蜡的毒理学研究

根据欧盟化学物质信息系统(ESIS)显示:SCCPs($C_{10}\sim C_{13}$)属于第三类致癌(R40)、长期接触可能引起皮肤干裂(R66)、并对水生生物有剧毒、可能对水生环境造成长期有害影响(R50/53)的物质,认为是具有 PBT(持久性、生物累积性、有毒物质)的一类新型化合物^[6]。氯化石蜡的毒性变化规律是碳链越短,毒性越强。

2.1 SCCPs 对于哺乳动物的毒理学研究

SCCPs 对于哺乳动物的毒性较低,对动物具有较低的

剧毒性并且不会诱发机体突变。但是对于兔、鼠等都有潜在致癌风险,通过给大鼠喂食含有一定剂量 SCCPs 的食物,并观察其肝脏重量的变化,研究表明,肝脏的重量随着 SCCPs 服用剂量的增加而表现出增加的现象^[3]。并且剂量相当时,大鼠就会出现各种临床症状,如脊椎突出,呼吸异常,活动减少的现象;如果再增加服用剂量,雌性大鼠会发生死亡的现象。除此之外,SCCPs 还会使大鼠致癌。SCCPs 具有刺激皮肤的潜力,数据表明,短链氯化石蜡对于动物而言是一种低急性毒性的化合物。但是它们对于 F344/N 大鼠和 B6C3F1 小鼠的致癌性已经通过两年的经口暴露实验被证实。对实验老鼠的最高的无损害效应剂量可以达到 $10\ \text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 。接下来的去氯毒性实验也证明了 SCCPs 对肾,肝,甲状腺和甲状旁腺的毒性效应。大鼠和小鼠暴露于 SCCPs 的研究表明肝脏损伤与过氧化物酶体增殖相关联,而甲状腺效应与甲状腺激素状态以及和葡萄糖醛酸转移酶诱导效应有关^[4]。然而,所涉及的细胞生物学机制没有完全阐明。因此,短链氯化石蜡的潜在毒性机制仍然未知。Geng 等^[7]深入探讨了短链氯化石蜡的毒性反应机理。实验表明环境浓度的短链氯化石蜡(SCCPs)对于细胞活性具有明显的抑制作用。即使在 $1\ \mu\text{g/L}$ 的浓度水平下,48 h 的暴露比 24 h 的暴露时间具有更加明显的细胞活性抑制作用。短链氯化石蜡的暴露能改变细胞内氧化还原的状态,因此可以对新陈代谢形成明显的干扰。作为过氧化物酶体增殖,SCCPs 可以明显刺激不饱和脂肪酸和长链脂肪酸的过氧化物酶 β 内酰胺酶氧化。同时,短链氯化石蜡的暴露扰乱糖酵解和氨基酸代谢,导致谷氨酸代谢和尿素循环的增加。

2.2 SCCPs 对于鱼类和两栖类的毒理学研究

从一些文献资料来看,SCCPs 对鱼类的急性毒性阈值超过其在水中的溶解度。Fisk 等^[8]对几种短链氯化石蜡的毒理学效应做了系列研究。他们通过含 SCCPs($C_{12}H_{20}Cl_6$ 和 $C_{12}H_{16}Cl_{10}$)浓度为 $20\ \text{ng/g}$ 和 $200\ \text{ng/g}$ 的食物对虹鳟鱼进行暴露,但没有观察到显著的毒性效应。尽管该实验中 SCCPs 对虹鳟鱼的生物放大因子(bioconcentration factors, BCF)要比通过 Kow 值预测结果小得多,但是暴露得到的 BCF 值也大于 1。证明其可以在水生生态系统食物网中放大。通过暴露实验,并对 26 种氯化石蜡做了 QSARs 分析,认为 SCCPs 在虹鳟鱼体内的半衰期与 Kow、碳链长度呈正相关关系。而 BMF 则随 Kow 的增加而增加,随碳链长度的增加而减少。

此外, Fisk 等还研究了 SCCPs 对日本青鳞鱼(oryzias latipes)胚胎的毒理效应,在这个研究中 $9600\ \text{ng/mL}$ 的 $C_{10}H_{15.5}Cl_{6.5}$ 和 $7700\ \text{ng/mL}$ 的 $C_{10}H_{15.3}Cl_{6.7}$ 导致了青鳞鱼卵 100% 的死亡^[9]。但是在高浓度的 $C_{10}H_{15.5}Cl_{6.5}$ 、 $C_{12}H_{19.5}Cl_{6.5}$ 暴露下,没有观察到显著的死亡率和其他损伤。从高浓度暴露的鱼卵中孵化出来的幼鱼虽然存活,但是反应极度缓

慢。研究人员还将 SCCPs 的急性毒性与二噁英的急性毒性做了比较, SCCPs 的急性毒性大约为 TCDD 的 0.0001 到 0.000001。Medeley 在虹鳉鱼体内发现低于 60% 氯代的短链氯化石蜡更容易被氧化, 但是没有发现 SCCPs 对于鱼和鸟类的毒性^[5]。

Burýšková 等^[10]研究了 SCCPs(C12, 含氯 56%)对非洲爪蟾(*xenopus laevis*)胚胎的毒性效应, 该实验以未氯化的十二烷作为对照。在 500 mg/mL 的 SCCP 暴露下, 胚胎出现了 11% 的死亡。在存活的胚胎中, 5 mg/L 及以上的暴露浓度组都观察到了发育畸形现象, 在 500 mg/L 浓度下约有 50% 的畸形, 但在对照组中也出现了约 30% 的畸形。Burýšková 等^[10]研究了该类物质对青蛙卵的毒性效应。在该实验中, 以 C12 的正构烷烃进行了暴露 96 h 的胚胎畸变实验, 数据表明只有在 500 mg/L 的最高暴露浓度下, 才发生 11% 的死亡率。另外, 发现在 5 mg/L 及以上浓度时, 在实验组和对照组均发现了胚胎畸形和活动率降低的情况。除此之外, SCCPs 在 0.5 mg/L 的时候就能引发谷胱甘肽转移酶(GST)的升高。因此该类物质可能作为氯中毒效应的一个有效生物标记物。该实验是 SCCPs 具有胚胎毒性和致畸作用的有力研究证据。

2.3 SCCPs 对于鸟类的毒理学研究

研究人员在 SCCPs 对鸟类的毒理学性质研究方面开展了多方面的实验。Ueberschär 等^[11]分别对 SCCPs 对肉鸡和蛋鸡的毒理学性质开展了饲喂实验。其中对蛋鸡的饲喂试验持续了 8 周。实验结果表明, 从最低浓度到最高浓度都没有对蛋鸡的健康、有关的器官质量及行为表现(包括产蛋密度、蛋重量、饲料消费量等)产生明显的影响。而上述表现可能是由于最高饲喂浓度较低的原因, 在同样饲喂浓度下肉鸡的肝脏重量明显减少。而当经口摄入量达到 470~626 mg/kg 时, 会观察到生育能力减弱, 当摄入量达到 1000 mg/kg 时, 蛋壳的厚度会明显降低。而在更高浓度情况下, 在啮齿动物饲喂试验中, 14 d 后观察到了脾脏的肿大, 90 d 后观察到了肾脏和甲状腺的肿大。实验数据还表明, 各种器官中 SCCPs 的浓度都与饲喂浓度表现了很高的一致性。胆汁没有上述特点, 表明胆汁可能是 SCCPs 在蛋鸡体内的去除途径之一。

2.4 毒理学领域存在的问题及研究需求

目前对 SCCPs 的毒性效应研究还比较少, 根据现有资料, 短链氯化石蜡对哺乳动物的毒性比现有的持久性有机污染物(POPs)小, 其对哺乳动物的毒性较低。SCCPs 的环境水平与研究报告中能产生毒性作用的浓度水平相比差距甚远, 当前一些国家对饮食中的 SCCPs 做的风险评价, 也基本揭示了 SCCPs 尚未对人体健康产生风险。虽然 SCCPs 具有持久性、一定的毒性和生物蓄积性, 还有长距离迁移的能力, 但是由于其最低效应浓度相对于环境最高

浓度还要高很多, 故其对生态环境和人类健康可能影响有限, 需要进一步评价。

对于我国而言, 相应的环境介质中 SCCPs 检测方法还没有开发, 目前关于我国环境介质中 SCCPs 的浓度评价或健康风险评价的报道几乎没有。氯化石蜡产品中短链氯化石蜡的比例还不清楚。当前, 很少有研究评价 SCCPs 对我国造成的生态风险和健康影响, 更谈不上对 SCCPs 的环境风险管理。在未来的几年内, 有关 SCCPs 的毒理学研究、环境介质中的分析方法学、产品中短链氯化石蜡的赋存现状及分布情况、环境中转移规律以及包括人类在内的生物体内 SCCPs 的污染水平及潜在的健康风险评价都是需要迫切解决的问题。

3 SCCPs 的 POPs 特性

有机污染物在大气、水和土壤等环境介质中发生迁移转化的途径包括土壤中的吸附和解吸作用、大气中的挥发作用、在水中发生的水解作用和光解作用等理化作用和生物体内的富集和降解等生物作用。上世纪 90 年代以来, 随着短链氯化石蜡在多种环境介质和偏远地区不断被检出, 其作为持久性有机污染物的特性逐渐为人们所认识, 主要表现为持久性、生物蓄积性及长距离迁移性。

3.1 持久性

如使用 AOPWIN(v. 1.86)计算机程序默认的日光时段大气烃基浓度— 1.5×10^6 个分子/立方厘米, 根据短链氯化石蜡与烃基的反应情况, 短链氯化石蜡在大气中的半衰期估计为 0.81~10.5 d^[12]。经济合作与发展组织(OECD)订立了一系列持久性准则, 其中提到了有机物的降解性与分子式中碳原子和氯原子个数密切相关。在 SCCPs 中, 若某种单体的计重氯含量低于 50%, 则此种化合物在有适应性微生物存在的情况下很有可能会发生生物降解, 但是降解过程是缓慢的; 绝大多数 SCCPs 在此环境下无法完成降解, 包括生物的和非生物的降解作用。因此绝大多数 SCCPs 都能在环境中长时间稳定存在^[13,14]。

3.2 生物累积性

生物累积性是判断化合物是否为 POPs 的重要依据。SCCPs 有很强的脂溶性, 不易被生物降解, 易于通过各种途径进入并贮存在脂肪组织当中, 并且能够通过食物链传递并生物放大, 含量随着营养级的增加而增大。判断化合物生物累积性的主要根据是化合物的辛醇水分配系数, 通过上文对 SCCPs 理化性质的描述可以推断出, SCCPs 应该具有很强的生物蓄积性, 假定 SCCPs 在生物体内只有吸收作用而不发生各种代谢过程, 如果使用经验 Kow 数据, 则从鱼类的 Gobas BAF 模型中可以估计出所有 SCCPs 的生物积累系数(BAF)值, 且该值大于 5000。其生物浓缩潜力则因碳原子数和氯原子数目不同而异。短链氯化石蜡在鱼

类体内的生物浓缩系数很高。在鱼类中,如果碳原子数为10,而氯原子为7~10,生物浓缩系数则会达11000^[15]。现有的文献(实验室和现场)及模型数据都表明,短链氯化石蜡可以在生物体内蓄积。短链氯化石蜡被认为符合斯德哥尔摩公约附件D所列出的生物累积标准。

3.3 长距离迁移性

所谓长距离迁移性,是指物质能够随着大气的全球运动做长距离的、全球尺度的大规模迁移。SCCPs中氯化程度较低,碳链较短的组分具有挥发性,在室温下就能挥发进入大气或附着在大气中的颗粒物上,由于具有持久性,所以能在大气环境中远距离迁移而不会被全部降解。Borgen等^[16]在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到较高浓度的短链氯化石蜡(1800~10600 pg/m³)。由于周围环境介质的影响,SCCPs不会永久停留在大气中,会在一定条件下沉降进入各种环境介质,然后经过重复多次的挥发沉降导致SCCPs分布到各地,甚至导致极地地区出现SCCPs的污染^[17]。另外,在北极生物群,如环斑海豹、白鲸和海象^[18],以及红斑蛙和海鸟^[19]体内也测得了短链氯化石蜡。短链氯化石蜡在北极海洋哺乳动物中的分布表明,链长较短的同源物是最主要的短链氯化石蜡,这些数据均表明了SCCPs的远距离迁移能力

4 短链氯化石蜡检测方法

4.1 SCCPs的前处理技术

4.1.1 器皿、试剂及样品制备

检测SCCPs所用的试剂都应无色谱纯及以上级别的,以避免来自溶剂的潜在有机干扰物质,所有的玻璃容器应当用洗涤剂洗涤,最后用马弗炉烘干。玻璃容器、硅胶、弗罗里硅土等一般需要采取老化措施,以去除杂质。

4.1.2 提取技术

常用的提取技术包括索氏提取、加速溶剂萃取等。作为索氏提取的替代技术,加速溶剂萃取技术已经广泛应用于SCCPs各种样品的提取。例如土壤、底泥、生物样品、食品等。Wang等^[20]采用加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)结合气相色谱负化学离子源质谱检测海产品中的SCCPs,回收率在85%。Gao等^[21]采用PLE结合气相色谱负化学离子源质谱仪检测了渤海流域底泥中的SCCPs,回收率同样在90%左右,灵敏度在1 μg/kg。

4.1.3 净化技术

常用的净化技术包括凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)、固相萃取技术(solid phase extraction, SPE)、柱层析法。在SCCPs的检测过程中,GPC除了以上作用外,有报道还证明了其可以有效去除毒杀芬、有机氯农药的干扰。这也是在检测过程中应用GPC的一个重要原因^[22]。GPC技术也在不断更新和发展,从全手动的GPC填柱到全自动的GPC,再到全自动的GPC和浓缩、SPE等

前处理技术的串联分析,使得GPC技术得到了更加广泛的应用^[23]。作为目前一种通用的前处理技术,SPE已经被应用于SCCPs的检测。Castells等优化了SPE的洗脱溶液,洗脱体积。建立SPE-GC-NCI-MS方法的同时,比较了Bond Elut-C₁₈、Discovery DSC-18、Supelclean ENVI-18和Discovery DSC-18LT 4种固相萃取柱的差异,通过比较发现Discovery DSC-18LT的提取效率及为64%,Bond Elut-C₁₈的回收率最高可以达到96%,重现性也最好,相对标准偏差可以达到5%^[24]。实验证明Varian Bond Elut-C₁₈对于富集提取水中的SCCPs具有非常明显的效果^[25]。

层析柱法也是目前分析样品中SCCPs的主要净化方法,这里所使用的填充材料主要有SiO₂、Al₂O₃和Florisil等。高媛等使用SiO₂作为填充材料,在使用前于130℃在烘箱中活化10 h,然后在使用中性Al₂O₃作为填充材料的层析柱做进一步净化处理^[26]。Gao等比较了碱性Al₂O₃和中性Al₂O₃为填料的层析柱做进一步净化处理,实验发现进一步净化处理效果以碱性Al₂O₃作为填料的层析柱为佳^[13]。Chen等的研究采用GPC柱去除大分子物质,然后用130℃活化的SiO₂填料填充的SiO₂复合柱和以550℃活化的SiO₂和Florisil为填料填充的SiO₂-Florisil复合柱净化样品,取得了很好的效果^[27]。

4.2 SCCPs检测技术

4.2.1 短柱气相色谱检测技术

常用于SCCPs检测的技术包括气相色谱技术和液相色谱技术。在气相色谱方面,由于SCCPs本身极性不强,用于其分离的色谱柱极性也往往较弱。经常采用DB-5(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)或与之性质接近的色谱柱。

但是由于SCCPs本身同系物种类的复杂性,普通的HRGC色谱柱根本不可能实现SCCPs的分离,因此SCCPs的检测技术也没有要求必须使用高分辨率的气相色谱柱,一种短柱分离技术在SCCPs检测领域的应用也十分普遍^[28]。该类型的色谱柱基本起不到化合物色谱分离的效果,但可以改善SCCPs的色谱峰型,也进一步提高了化合物的灵敏度,SCCPs普通气相色谱图和典型的短柱色谱图如图2所示^[28]。

由于短柱色谱的低分辨率问题,对前处理技术提出了很高的要求,需要在前处理环节对样品处理的极为干净,以消除各种有机物对于SCCPs的干扰。

4.2.2 二维气相色谱检测技术

还有研究者使用二维气相色谱法改善SCCPs的分辨率,虽然SCCPs没有实现完全分离,但是极大地提高了SCCPs的分离效率。GC×GC的正交分离是通过线性程序升温方法和固定相极性的改变两者共同作用而实现的。仅仅依靠二维固定相极性的改变是不能保证二维完全不相关的,因为在恒温条件下,在非极性柱上保留强的物质在极性柱上也会保留强,高沸点的物质在第一维和第二维出峰

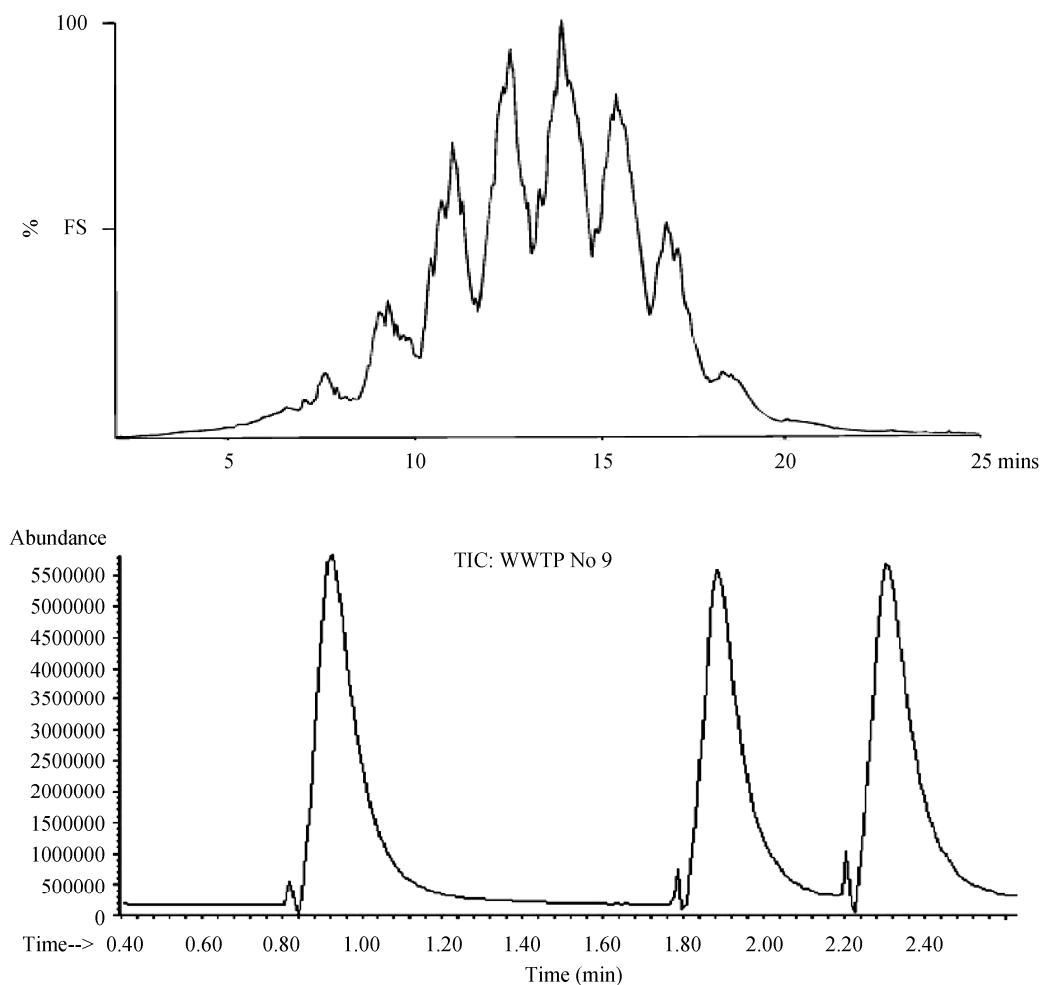


图 2 SCCPs 普通气相色谱图(上)和典型短柱色谱图(下)

Fig. 2 Common gas chromatogram (upper) and typical short column chromatogram of SCCPs (down)

都晚, 而低沸点物质则都早。如果结合使用线性程序升温的方法, 那么高沸点物质相对于低沸点的同类化合物进入第二柱晚但得到了温度补偿, 沸点越高温度补偿越大, 这样就可以消除两维相关, 实现真正的正交分离, 同时充分利用 GC×GC 的二维分离空间。根据化合物所属类型, GC×GC 谱图被明显分割成不同的区带, 每一区带代表特定的族, 同一族化合物在其区带内按照沸点大小不同进行分离, 如烷烃、环烷烃、单环芳烃和多环芳烃等分别分布在不同的区带内, 这就是 GC×GC 的族分离。Xia 等^[29]应用全二维气相色谱结合 ECD 开展了环境样品中 SCCPs 的检测, 取得了很好的实验效果, 该方法的应用为大幅简化前处理程序奠定了基础, 在分析方法灵敏度上该方法可以达到 5 pg/L, 远高于同等条件下的一维色谱。

气相色谱-负化学源-质谱 (gas chromatography negative chemical ionization mass spectrometry, GC-NCI-MS) 是目前应用最为广泛的 SCCPs 方法。该方法既有可靠的灵

敏度, 也能提供丰富的同系物及异构体的组成信息。目前, HRGC 与电子捕获负离子源(NCI)低分辨(~1000) (LRMS) 或高分辨(~12000)质谱(HRMS)联用是环境样品中氯化石蜡定量分析的常用工具。HRMS 极大提高了仪器的选择性和灵敏度, 排除了其他有机氯污染物以及具有相同质量数离子碎片的干扰, 但由于设备昂贵, 一般实验室的拥有量较少, 不适合作为常规分析工具。比较 LRMS 和 HRMS 的线性范围及检测限发现, LRMS 的灵敏度虽然逊色, 但只要结合足够的净化步骤, 也可以取得与 HRMS 相似的结果^[31]。相比于 EI 和正化学离子源(PCI), 氯化石蜡化合物在 ECNI 模式下的电离程度弱, 不会产生过多的碎片离子, 因此具有更好的选择性和更高的灵敏度^[32]。GC-ECNI-MS 虽然能够“定量”提供氯化石蜡(氯原子数>5)同系物的组成特征, 却有个致命的缺陷—其响应因子对样品含氯量的依赖性很大, 从而可以产生高达 100%以上, 甚至可以达到 1100%的定量偏差, 同时由于含氯量高的同系物有较高的

电子亲和力, 因此其响应因子也高, 而氯原子数目小于 5 的低氯代氯化石蜡则几乎没有响应^[33]。

4.2.3 液相色谱检测技术的发展

液相色谱由于分离效率比较差, 因此很少在 SCCPs 的实际检测工作中使用。有学者利用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)检测不同碳链 SCCPs 对日本青鳞晶胚的毒性^[9]。由于 SCCPs 的离子化效率太差, 运用传统的电喷雾源串联四极杆质谱不太适合在实际样品检测中应用。2004 年, Warnasuriya 等将液相色谱与质谱联用, 在 25 cm 的硅胶色谱柱上, 以 CHCl_3 对流动相做了改性, 分析了氯化石蜡, 检测限为 1~2 ng/ μL ^[34]。该研究中运用的源模式为 APCI 源。该类离子源已经比较成熟, 但是在实际工作中运用比较少。由于 APCI 的电离模式比较适合运用到离子化比较差的物质上, 因此其特点在 SCCPs 的检测工作中得到体现。随着 LC-MS/MS 的普遍推广, 该类方法具有了比较广阔的应用前景。最近, 一个新的快速测定环境样品中 CPs 的方法被刊登在了分析化学杂志上, 该方法以 APCI-QTOF-HRMS 作为分析设备, 采用不经色谱分离直接进样的方法检测 SCCPs。方法的灵敏度达到了 0.03~1.2 ng/ μg , 该方法的最大的特点是分析速度快, 一个样品的分析时间在 3 min 左右, 大大提高了分析方法的时间分辨率。

5 环境介质中 SCCPs 的污染状况

5.1 水环境中 SCCPs 污染状况研究

SCCPs 释放到环境中, 可以发生在商品的生产、储存、转移以及工业品的使用、处置或者焚烧等环节。释放到水里是 SCCPs 最终进入到环境当中的主要途径之一。因此城市污水处理厂一定程度上可以说是 SCCPs 的一个重要的汇总。

1999 年和 2000 年, 在安大略湖西部测得较低水平的溶解总(C10-13)短链氯化石蜡。1999 年的浓度介于 0.168~1.75 $\mu\text{g/L}$ 之间, 而 2000 年的浓度介于 0.074~0.77 ng/L 之间^[15]。

5.2 土壤和底泥中 SCCPs 的污染状况研究

土壤和底泥是我国 SCCPs 研究领域较多的研究方向, Zeng 等分析了我国渤海和黄海水域的 117 个表层泥样和 2 个土心样品, 研究表明, 表层泥土中 SCCPs 的干重在 14.5~85.2 ng/g 之间, 平均浓度为 38.4 ng/g。氯化程度在 59%到 61.9%之间。该浓度水平普遍低于紧邻的外海——东海的检测浓度, 5.8~64.8 ng/g 之间, 平均浓度在 25.9 ng/g。这可能是由于东海直接与外海相连, 与外海海水交换频繁的原因^[34]。另外该污染水平比中国内陆辽河流域底泥中 SCCPs 浓度要同水平稍低一些(39.8~480.3 ng/g, 平均浓度为 212 ng/g)^[23], 比中国东海珠江地区污染水平要低 1~2 个数量级(320~6600 ng/g)^[27]。监测过程中发现, 高浓度

的污染水平出现在山东附近海域和珠三角附近海域。并且随着离海岸越来越远呈逐渐下降趋势。文献中还采用同位素分析方法分析了两个泥心中 SCCPs 的浓度水平, 发现泥心中 SCCPs 的分布水平与对应年代我国 SCCPs 生产情况呈高度的相关性和一致性。该方法的应用, 为研究历史上我国底泥中 SCCPs 的生产和排放数据提供了一个新的思路。

5.3 大气环境中 SCCPs 的污染状况研究

Wang 等^[35]采用 GC-ENCI-MS 分析了北京 2011 年冬天和夏天空气中气相和颗粒相中 SCCPs 含量。研究发现冬季空气中 SCCPs 的含量分布 1.9~33.0 ng/ m^3 , 而夏季空气中 SCCPs 的含量分布区间是 112~332 ng/ m^3 。夏季测量时间的平均气温是 26 $^{\circ}\text{C}$, 冬季测量气温的平均温度是 -1.9 $^{\circ}\text{C}$, 因此推测, 由于夏季温度较高可以导致更多的 SCCPs 从各种环境介质中挥发到空气中。北京夏天的含量水平已经远高于英国^[30]、挪威^[36]的空气中 SCCPs 含量。另外, 夏季颗粒相中 SCCPs 的含量占空气中总含量的 6%, 而冬季则高达 67%。该研究中冬季颗粒相所占比例与 Barber2005 年报道的春天的比例相似^[36]。同时研究显示, 冬季空气中 SCCPs 的含量与 TSP 的含量呈明显的正相关关系, 而夏季则没有发现相关现象。研究 SCCPs 在颗粒相-气相两相间的分布规律及在不同季节的变化规律对于研究空气中 SCCPs 的运移规律、轨迹及人体的暴露量的变化具有重要意义。

5.4 生物体内 SCCPs 的污染状况研究

Wang 等^[37]研究了我国渤海水域的海岸水生软体动物中 SCCPs 的含量。数据表明我国渤海沿岸软体动物中 SCCPs 含量在 64.9~5510 ng/g(干重)之间, 平均氯含量为 61.1%, C_{10-11} 是主要的同系物组分, Cl_{6-7} 的化合物是按氯原子数分类中的 SCCPs 重要的组成成分。不同采样地点软体动物中 SCCPs 浓度标明在图中, 发现 SCCPs 浓度与脂肪含量呈明显的正相关性, SCCPs 浓度的脂溶性随着碳链长度的增加而增加, 随着氯含量的增加呈倒二次曲线的关系。这与前面的有些研究成果不是十分的相符。有些研究证明随着碳链长度的增加, SCCPs 一般脂溶性应该有所降低。Wang 等还研究了营养级扩大系数, 研究表明随着营养层级的增加, 生物体内 SCCPs 含量有所降低, 营养级扩大系数随着 C 原子数的增多而增多, 营养剂扩大系数随着 Cl 增加而呈二次曲线的关系。

Ma 等采集的生物样品包括青蛤(CS)、蛤蜊(MV)、和菲律宾蛤仔(RP)3 类, 也分别来自对应的沿海城市。研究结果表明底泥中 SCCPs 的含量在 97.4~1756.7 ng/g 之间(干重), 平均含量为 650.7 ng/g。测试的生物样品中氯含量在 60.8%~62.3%之间, 浓度水平在 476.4~3269.5 ng/g 之间。平均浓度为 1710.5 ng/kg(干重), 3 类测试生物样品虽然在同一数量级上, 但是浓度水平略有不同, 干浓度青蛤

(2096.5 ng/g)>蛤蜊(1625.4 ng/g)>菲律宾蛤仔(1409.5 ng/g)。该研究中 SCCPs 的浓度水平比挪威海中水生生物(14~130 $\mu\text{g/kg}$)的有关报道要高一到两个数量级^[30]。

5.5 人类母乳和食品

英国人的母乳样品中也检出了 SCCPs, 在凯特兰地区的 8 个样品中有 8 个样品发现了 SCCPs, 其脂重浓度为 4.6~110 $\mu\text{g/kg}$; 来自伦敦地区的 14 个样本中有 7 个样品发现了 SCCPs, 其脂重浓度为 4.5~43 $\mu\text{g/kg}$, 平均水平为 20~30 $\mu\text{g/kg}$ ^[39]。

在食品中也检出了 SCCPs。Thomas 和 Jones 在一份牛奶样品和来自欧洲多个地区(包括丹麦、威尔士、诺曼底、巴伐利亚、爱尔兰和意大利)的黄油样品中检出了 SCCPs, 丹麦样品中 SCCPs 的浓度为 1.2 $\mu\text{g/kg}$, 爱尔兰的样品为 2.7 $\mu\text{g/kg}$ 的样品为来^[38]。

Harada 等检测了中国、日本和韩国的 1993 年到 2007 年间的 60 个膳食样本^[39]。在日本的 20 个 90 年代的膳食样品中发现 13 个 SCCPs 阳性样品, 20 个 2009 年的样品中发现 14 个 SCCPs 的阳性样品。中国的膳食样品中 2009 年的最高浓度达到了 28000 pg/g 。在首尔的膳食样品中 1993 年的膳食样品没有发现 SCCPs 阳性样品。只有 2003 年的膳食样品中发现了痕量 SCCPs 的存在。国膳食样品中 SCCPs 的污染状况见图 3^[39]。

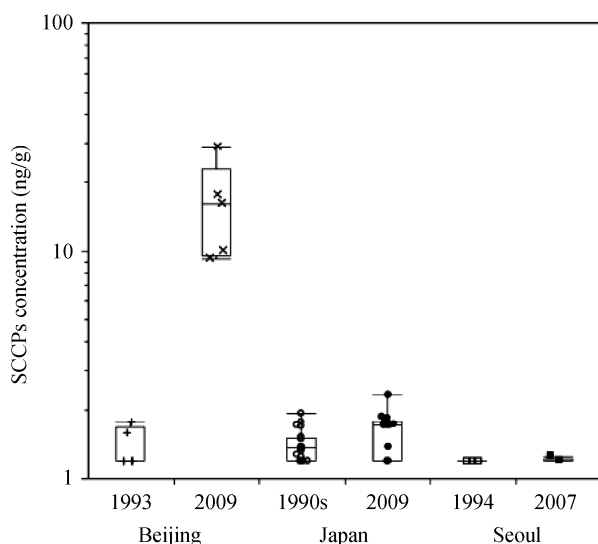


图 3 中、日和韩国膳食样品中 SCCPs 污染状况图

Fig. 3 SCCPs pollution status of dietary samples in China, Japan and South Korea

6 SCCPs 研究存在的问题

6.1 检测本底的控制

SCCPs 的检测方法仍然是环境中 SCCPs 研究存在的

突出问题和瓶颈问题。虽然已经有许多关于 SCCPs 的检测方法, 但是总的来说, 存在方法的重现性较差, 结果的标准偏差太大, 前处理过于复杂, 实验过程空白控制难度太大等问题。另外 SCCPs 缺乏一对一的标准品以及足够分辨率和灵敏度的仪器设备来实现 SCCPs 的准确测定。开发出灵敏度高、准确性好、特异性强的检测技术对于 SCCPs 的研究显得紧迫而必要。

6.2 毒理机制的研究及普查数据缺乏

关于 SCCPs 的毒理学研究仍然比较薄弱。虽然已经有关于 SCCPs 对于植物、鱼类、细菌、两栖类、鸟类等多物种的毒理学实验报道。但是文献报道多仅限于对产生的毒性现象进行描述, 如器官观感改变、生物活动能力改变及性状改变。对于 SCCPs 在生物体内的代谢转化机理, 参与生命活动的生化反应过程及其代谢生物标志物等均缺乏比较系统的研究。

SCCPs 的环境归趋以及运移规律研究仍然不足, 对于 SCCPs 在水体、土壤、底泥及生物体中的残留状况报道较多。也有文献报道了 SCCPs 在污水处理厂、局部地区等范围内的运移规律。但是缺乏对于多相反应中 SCCPs 的迁移转化规律的研究, 缺乏全球尺度的 SCCPs 的运动转移规律的研究, 由于实验数据较少, 对于模型模拟的 SCCPs 的运移规律缺乏相应的印证数据, 使得模型模拟结果可信度不高。

6.3 流行病学调查

缺乏人体暴露研究, 仅有少量文献以母乳为标志物报道了 SCCPs 的内暴露状况, 并且年代比较久远, 对于发展中国家, 目前 SCCPs 主要产生地区, 以及重点敏感人群的内暴露状况均缺乏文献报道。对于评估 SCCPs 污染对人体健康带来的负面影响及其长期危害缺乏必要的的数据支持。

参考文献

- [1] Allpress JD, Gowland PC. Biodegradation of chlorinated paraffins and long-chain chloroalkanes by *Rhodococcus* S45-1 [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 1999, 43: 173-179.
- [2] 沈平. 《斯德哥尔摩公约》与持久性有机污染物 (POPs)[J]. *化学教育*, 2005, 6: 6-10.
Shen P. Stockholm convention and persistent organic pollutants (POPs) [J]. *JChemEduc*, 2005, 6: 6-10.
- [3] 姜国. 食用鱼中短链氯化石蜡污染特征与暴露风险初步研究[D]. 太原: 太原科技大学, 2014.
Jiang G. The contamination characteristic of short-chain chlorinated paraffins in edible fish and preliminary study on their risk exposure [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2014.
- [4] Drouillard KG, Hiebert T, Tran P, *et al*. Estimating the aqueous solubilities of individual chlorinated n-alkanes (C10-C12) from measurements of chlorinated alkane mixtures[J]. *Toxicol Chem*, 1998, 17:1261-1267.
- [5] Madeley JR, Windeatt AJ, Street JR. Assessment of the toxicity of a chlorinated paraffin to the anaerobic sludge digestion product [Z]. Imperial Chemical Industries Ltd., Brixham Laboratory, Devon, U.K. 1983, 25 pp.

- (Report No. BL/B/2253).
- [6] 白利. 欧盟 REACH 法规对阻燃剂行业的影响及最新进展[J]. 中国阻燃, 2010, 3: 2–4.
- Bai L. The influence of the EU REACH regulation on flame retardants industry and the recent development [J]. J Chin Flame Ret, 2010, 3:2–4.
- [7] Geng NB, Zhang HJ, Zhang BQ, *et al.* Effects of short-chain chlorinated paraffins exposure on the viability and metabolism of human hepatoma HepG2 cells [J]. Environ Sci Technol, 2015, 39, 859–866.
- [8] Fisk AT, Wiens SC, Webster GRB, *et al.* Accumulation and depuration of sediment-sorbed C12 and C16 Polychlorinated alkanes by oligochaetes (*Lumbriculus variegatus*) [J]. Environ Toxicol Chem, 1998, 17:2019–2026.
- [9] Fisk AT, Tomy GT. The toxicity of C10, C12 and C14 polychlorinated alkanes to Japanese Medaka (*Orizias latipes*) Embryos [J]. Environ Toxicol Chem, 1999, 18:2894–2902.
- [10] Burýšková B, Bláha L, Vrškova D, *et al.* Sublethal toxic effects and induction of glutathione S-transferase by short chain chlorinated paraffins (SCCPs) and C-12 alkane (dodecane) in *Xenopus laevis* frog embryos [J]. Acta Vet Brno, 2006, 75: 115–122.
- [11] Ueberschär KH, Dänicke 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 [J]. Mol Nutr Food Res, 2007, 51(2):248–54.
- [12] Warnasuriya GD, Elcombe BM, Foster JR, *et al.* A Mechanism for the induction of renal tumors in male Fischer 344 rats by short-chain chlorinated paraffins [J]. Arch Toxicol, 2010, 84: 233–243.
- [13] IPCS (International Programme on Chemical Safety). Lindane [Z]. World Health Organization, Geneva (Environmental Health Criteria 124), 1991.
- [14] IPCS (International Programme on Chemical Safety). Chlorinated paraffins [Z]. World Health Organization, Geneva. 181 pp. (Environmental Health Criteria 181), 1996.
- [15] Reth M, Zencak Z, Oehme M. First study of congener group patterns and concentration of short- and medium-chain chlorinated in fish from the north and Baltic Sea [J]. Chemosphere, 2005, 58: 847–854.
- [16] Borgen AR, Schlabach M, Kallenborn R, *et al.* Polychlorinated alkanes in ambient air from Bear Island [J]. Organ Compd, 2002, 59: 303–306.
- [17] Peters AJ, Tomy GT, Jones KC, *et al.* Occurrence of C10–C13 polychlorinated n-alkanes in the atmosphere of the United Kingdom [J]. Atmos Environ, 2000, 34: 3085–3090.
- [18] Tomy GT, Muir DCG, Stern GA. Levels of C10–C13 polychloro-n-alkanes in marine mammals from the Arctic and the St. Lawrence River Estuary [J]. Environ Sci Technol, 2000, 4(9):1615–1619.
- [19] Reth M, Zencak Z, Oehme M. First study of congener group patterns and concentration of short- and medium-chain chlorinated in fish from the north and Baltic Sea [J]. Chemosphere, 2005, 58: 847–854.
- [20] Wang XT, Zhang Y, Miao Y, *et al.* Short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) in surface soil from a background area in China: occurrence, distribution, and congener profiles [J]. Environ Sci Pollut Res, 2013, 20, 4742–4749.
- [21] Gao Y, Zhang HJ, Chen JP. 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]. Anal Chim Acta, 2011, 703:187–193.
- [22] Chen LG, Huang YM, 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]. J Chromatogr A, 2013, 1274: 36–43.
- [23] Gao Y, Zhang HJ, Su F, *et al.* Environmental occurrence and distribution of short chain chlorinated paraffins in sediments and soils from the Liaohe River Basin, PR China [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46: 3771–3772.
- [24] 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 mass spectrum [J]. J Chromatogr A, 2004, 18:529–536.
- [25] Castells P, Parera J, Santos FJ, *et al.* Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain) [J]. Chemosphere, 2008, 70:1552–1562.
- [26] 高媛, 王成, 张海军. HRGC/ECNI-LRMS 测定大辽河入海口表层沉积物中短链氯化石蜡 [J]. 环境科学, 2010, 31:1904–1908.
- Gao Y, Wang C, Zhang HJ. Analysis of short-chain chlorinated paraffins in sediments samples from the Mouth of the Daliao River by HRGC/ECNI-LRMS [J]. Environ Sci, 2010, 31:1904–1908.
- [27] Chen MY, Luo XJ, Zhang XL, *et al.* Chlorinated paraffins in sediments from the Pearl River delta, south China: spatial and temporal distributions and implication for processes [J]. Environ Sci Technol, 2012, 45: 9936–9943.
- [28] Stejnarova P, Coelhan M, Kostrohounova R, *et al.* Analysis of short chain chlorinated paraffins in sediment samples from the Czech Republic by short-column GC/ECNI-MS [J]. Chemosphere, 2005, 58: 253–262.
- [29] Xia D, Gao LR, Zhu S, *et al.* Separation and screening of short-chain chlorinated paraffins in environmental samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography with micro electron capture detection [J]. Anal Bioanal Chem, 2014, 406:7561–7570.
- [30] Pellizzato F, Ricci M, Held A, *et al.* Analysis of short-chain chlorinated paraffins: a discussion paper [J]. J Environ Monit, 2007, 9: 924–930.
- [31] Peter L, Bruce B, Georg H, *et al.* Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive [J]. J Chromatogr, 2009, 1216:302–315.
- [32] Wang X, Zhang Y, Miao Y, *et al.* Short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) in surface soil from a background area in China: occurrence, distribution, and congener profiles [J]. Environ Sci Pollut Res, 2013, 20:4742–4749.
- [33] Warnasuriya GD, Elcombe BM, Foster JR, *et al.* A Mechanism for the induction of renal tumors in male Fischer 344 rats by short-chain chlorinated paraffins [J]. Arch Toxicol, 2010, 84: 233–243.
- [34] Zeng LX, Li HJ, Wang T, *et al.* Behavior, Fate, and Mass Loading of short chain chlorinated paraffins in an advanced municipal sewage treatment plant [J]. Environ Sci Technol, 2012, 47: 732–740.
- [35] Wang Y, Li J, Cheng ZN, *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]. Environ Sci Technol, 2012, 47: 2679–2687.
- [36] Barber JL, Sweetman AJ, Thomas GO, *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]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 4407–4415.

- [37] 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]. Environ Pollut, 2012, 171: 38–45.
- [38] Thomas GO, Jones KC. Chlorinated paraffins in human and bovine milk-fat [R]. A report on a research project funded by the Euro Chlor Chlorinated Paraffins sector. Departmental Sciences, Lancaster University, Lancaster, U.K. 2002.
- [39] Harada KH, Takasuga T, Hitomi T, *et al.* Dietary Exposure to Short-Chain Chlorinated Paraffins Has Increased in Beijing, China [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45: 7019–7027.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



杨立新, 博士研究生, 中级技师, 主要研究方向为环境监测及食品安全。
E-mail: yanglixin241@163.com



张永茂, 副主任技师, 主要研究方向为预防医学与食品安全。
E-mail: 18832185618@163.com