

我国短链氯化石蜡产业现状及环境行为研究

沈亮, 罗平*, 张宇峰

(1. 南京工业大学环境学院, 江苏南京 210009;
2. 环境保护部南京环境科学研究所, 江苏南京 210009)

摘要:短链氯化石蜡具有持久性有机污染物特性。作为氯化石蜡的最大生产国,我国对其环境研究仍处于起步阶段。本文从生产、使用及废弃物处置几个方面分析了我国短链氯化石蜡的行业现状与存在问题,并对国内针对短链氯化石蜡的研究进行了综述。

关键词:短链氯化石蜡;产业现状;环境行为

中图分类号:TQ209;X5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)03-0001-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.001

The industry situation and environment behaviours of short chain chlorinated paraffins

SHEN Liang, LUO Ping*, ZHANG Yu-feng

(College of Environment, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Short chain chlorinated paraffin has the characteristics of persistent organic pollutants. China is the largest producer of chlorinated paraffin. The relevant environmental research is still at the initial stage. In this paper, the current situation and existing problems of short chain chlorinated paraffin industry are analyzed from the aspects of the production, usage and disposal. The research progress of short chain chlorinated paraffins in China are also reviewed.

Key words: short chain chlorinated paraffins; present situation of industry; environment behaviour study

短链氯化石蜡(short-chain chlorinated paraffins, SCCPs)是氯化石蜡(chlorinated paraffins, CPs)的一种,是碳链长度为10~13个碳原子的烷烃经氯化衍生而成的复杂混合物。自1980年以来,欧洲联盟委员会、加拿大等国和世界卫生组织陆续开展了对氯化石蜡在环境中的环境行为、归趋及对人体健康风险的评价研究,结果显示SCCPs具有持久性、生物毒性、生物富集性和长距离迁移性等特性,是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》拟增列的持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)^[1-3]。

目前我国对短链氯化石蜡生产、使用及处置过程中环境污染状况的掌握不足,已成为阻碍短链氯化石蜡环境管理全面开展的一大障碍。本文总结了我国氯化石蜡行业的生产、使用现状,并介绍国内开展的短链氯化石蜡研究进展,以期对国内氯化石蜡行业有所帮助。

1 短链氯化石蜡在国内外生产使用现状

德国从1995年就开始停止生产SCCPs;美国

EPA根据《有毒物质管制法》(TSCA),对含短链氯化石蜡产品的生产、进口、加工、分销、出口及使用进行禁止或限制;日本、加拿大等均将SCCPs列入优先控制化学品名单;欧盟对氯化石蜡的销售和使用进行限制,将短链氯化石蜡列入REACH高关注物质名单,对氯化石蜡制定的物质统一性鉴别标准是:氯化石蜡中不得含有短链氯化石蜡^[4-5]。从全球范围来讲,对短链氯化石蜡的禁用极可能在不久的将来成为现实。

我国自2003年以来,氯化石蜡企业在平衡国内供需上起着举足轻重的作用,其生产和使用影响着整个我国石油化工行业^[6]。但是,国内氯化石蜡产品由于原料、工艺等方面的原因,是含有不同碳链长短氯化石蜡的混合物,不同程度的都含有短链氯化石蜡成分。

2 我国氯化石蜡行业主要问题

我国氯化石蜡产品的生产、使用与处置,以及污染状况和研究基础与其他国家相比具有一定的差异。

2.1 氯化石蜡生产情况

2.1.1 生产企业良莠不齐

据不完全统计,至2012年我国氯化石蜡生产厂家已达100多家,生产企业广泛分布在河南、河北、山东、黑龙江、江苏、辽宁、浙江、山西、广东、广西、福建省份,江苏省和河南省生产能力最大,两者约占全国总生产能力的40%。其中,泰州市新威化工厂有5万t/a的产能,是我国氯化石蜡产能最大的企业,但全国产能3万t/a以上的企业不足10家,大部分在1万t/a以下,且70%是民营企业,企业的设备状况及管理水平不一。

2.1.2 产品标志与链长无关

氯化石蜡根据碳链的长短分为短链氯化石蜡($C_{10} \sim C_{13}$)、中链氯化石蜡($C_{14} \sim C_{17}$)和长链氯化石蜡($C_{18} \sim C_{30}$)。国内现行氯化石蜡产品关注的不是碳链的长短,而是氯的含量。故我国氯化石蜡产品只有通用牌号,如含氯量40%~42%的为氯化石蜡-42,含氯量48%~52%的为氯化石蜡-52,含氯量60%~65%的为氯化石蜡-60/65,含氯量70%的为氯化石蜡-70等。

由于我国行业产品命名和统计不是以链的长短进行,而是以含氯多少进行统计,因此很难从名称中辨别某种氯化石蜡是否为短链氯化石蜡。我国生产的氯化石蜡商品多是含有不同碳链长短的氯化石蜡的混合物,王亚韡的测定结果也证实,我国中长链氯化石蜡产品中含有一定量的短链氯化石蜡^[7]。据了解,我国氯化石蜡产品中短链含量普遍在6%以上,能控制在0.2%以内已算最高水平,多的甚至高达百分之十几^[8]。

2.1.3 原料蜡使用多样

生产氯化石蜡以蜡油为原料,蜡油的种类包括轻质蜡、重液蜡及固蜡。从理论上讲,原料石蜡中短链的多少基本上可以直接决定产品氯化石蜡中短链的含量^[8]。

一般而言,以液体精轻蜡(C_{12} 馏分,含 $C_{10} \sim C_{13}$ 烃)为原料的为短链氯化石蜡,以液体精重蜡(C_{15} 馏分,含 $C_{14} \sim C_{17}$ 烃)为原料的为中链氯化石蜡,以固体精白蜡(C_{24} 馏分,含 $C_{18} \sim C_{30}$ 烃)为原料的为长链氯化石蜡。但由于原料的来源和质量等问题,液体精重蜡和固体精白蜡中会含有短链烷烃,特别是液体精重蜡与液体精轻蜡的馏分很接近,其中的短链烷烃很难控制,致使以此为原料氯化产生的氯化石蜡多是混合物,很难确定碳链的长短。因此,2012年1月18日,工信部、科技部、财政部制定了《工业

清洁生产推行“十二五”规划》(工信部联规[2012]29号),决定开展有毒有害原料(产品)替代,其中包括严格控制氯化石蜡生产原料中的短链氯化石蜡含量。

2.1.4 生产工艺各异

氯化石蜡的工业生产方法主要有本体法、水相法和溶剂法。不管采用何种生产方法,各工艺一般都包括备料、氯化、中和、分离、干燥等单元操作。不同点主要在于设备的构造及联接方式、工艺条件和操作方式不同,这直接导致污染物排放情况不同。

在生产过程中会产生废水、废气及固体废弃物。短链氯化石蜡向水中释放可能会出现生产过程中的液体损耗、设备冲洗以及雨水冲刷等。氯化石蜡具有一定的挥发性,特别是碳链较短、氯化程度较低的短链氯化石蜡具有较强的挥发性,因此,废气排放也可能出现在气体吸收、高温干燥等单元操作中。此外,生产过程中产生的石蜡杂质等固体废弃物也会导致短链氯化石蜡流向环境。

2.2 我国短链氯化石蜡使用与废弃物处置情况

欧美等国家对于含有短链氯化石蜡产品的合成及使用情况均有统计数据。如欧盟地区氯化石蜡70%用于金属加工润滑剂,10%用于橡胶阻燃剂,9%用于油漆塑化剂及阻燃剂,5%用于密封胶及粘合剂,其他用于皮革加工及纺织品中^[9]。美国氯化石蜡的最大用途是用于金属切割和金属成形中的润滑剂和冷却剂,其次是用于助增塑剂及塑料,尤其是PVC阻燃剂^[10]。而我国对氯化石蜡的使用未见确切统计。有文献报道^[11],我国氯化石蜡产品的主要应用领域是PVC辅助增塑剂,其次是阻燃剂和润滑油添加剂,但并没有确切的数据。

短链氯化石蜡的主要释放源很有可能是包含短链氯化石蜡产品的配置和生产过程,以及金属加工液的使用过程^[9]。欧盟等的风险评估报告显示^[9,12-13],用于金属加工液的氯化石蜡在生产过程中向空气和水中的排放系数分别为0.005%(质量分数,下同)和0.25%,在使用过程中氯化石蜡的损耗有18%进入废水,有3%以填埋方式处理。用于油漆、粘合剂和密封胶的氯化石蜡在生产过程中主要以固体废物形式出现,在使用过程中,中长链氯化石蜡在废水中的默认排放系数为0.1%。并且,氯化石蜡的损耗量与加工厂规模有关,以金属加工业为例,大、中、小型工厂切削液中氯化石蜡的年损耗量分别为48%、75%和100%,可见加工厂规模大小直接影响到短链氯化石蜡向环境的排放量。在我

国,中小企业众多,氯化石蜡的损耗量必将大大增加。同时,国内对于氯化石蜡在不同用途使用中的污染释放因子与损耗数据也是空白。

在对氯化石蜡产品末端处置的过程中,也会有短链氯化石蜡的产生。氯化石蜡聚合物可能在塑料回收、再生期间由于切割、粉碎被释放,存在于粉尘中的短链氯化石蜡可能由于较强的吸附作用被微粒吸附。金属加工或金属切屑液中的短链氯化石蜡也可能由于液桶废弃、粘附和废液进入水环境。Yuan等^[14]对以浙江台州的电子垃圾拆解工厂为中心的土壤中氯化石蜡进行浓度测定,发现电子垃圾土壤中短链氯化石蜡浓度值达到周边地区土壤中氯化石蜡浓度的3倍以上。Chen等^[15]在以电子垃圾回收厂为支柱产业的地区周边采样测定,同样发现,短链氯化石蜡最高浓度位于电子垃圾回收区域,在电子垃圾拆解中塑料的回收可能是氯化石蜡的主要来源。

3 我国短链氯化石蜡环境污染研究现状

长期以来,我国对氯化石蜡的研究多集中在其生产工艺、产品市场等方面。2008年,全宜昌等^[16]在“持久性有机污染物论坛2008暨第三届持久性有机污染物全国学术研讨会”上首次提出需要对我国短链氯化石蜡进行评估,探讨了我国氯化石蜡存在的一些问题并提出建议。2009年,Yuan等^[17]对我国某电子垃圾拆解地土壤中、短链氯化石蜡污染进行研究,并发表了国内环境介质中SCCPs研究的首批实验数据,此后,国内陆续开展了关于SCCPs的物化性质、环境污染及分析测定等方面的研究。关于短链氯化石蜡的环境污染状况主要集中在水体沉积物、污水处理厂的污泥和土壤中短链氯化石蜡残留检出情况。

3.1 水体沉积物中短链氯化石蜡研究

在所有被检测的我国水体沉积物中,都检出了短链氯化石蜡,而且浓度不低于多数发达国家的水体。

Zeng等^[18]研究了东海沉积物中的短链氯化石蜡,发现表层沉积物中的短链氯化石蜡总量为5.8~64.8 ng/g干重,平均为25.9 ng/g干重,并呈现离岸越远,浓度越低的趋势。研究同时发现,长江与钱塘江的输入是短链氯化石蜡的主要来源,短链氯化石蜡的浓度最高值出现在浙江沿岸,表明沉积物中短链氯化石蜡的浓度与地方经济发展密切相关。夏青^[19]对钱塘江底泥样品中短链氯化石蜡的

检出率为100%,平均浓度为212 ng/g,并呈现出上游与下游的浓度相对于中游河段与入海口段较高的现象,表明氯化石蜡浓度与工业布局、城市活动有关。Zhao等^[20]通过对长江三角洲以及浙江-福建沿海沉积物的分析,同样得出短链氯化石蜡主要来源于长江的输入,大部分沉积于在三角洲地区和东海岸内陆地区。短链氯化石蜡从三角洲和北部内陆地区向沿海和南方呈现增加蔓延趋势。Gao等^[21]研究了辽河流域沉积物中的短链氯化石蜡,发现短链氯化石蜡总量为39.8~480.3 ng/g干重,平均为212.2 ng/g干重,短链氯化石蜡中氯质量分数平均为57.7%~61.4%。珠江流域沉积物中的短链氯化石蜡则更要高出1~3个数量级,在Chen等^[22]对珠江流域沉积物中氯化石蜡的研究中,短链氯化石蜡和中链氯化石蜡的含量分别为320~6600 ng/g干重和880~38000 ng/g干重。

同时,沉积柱中短链氯化石蜡的分析结果可以显示短链氯化石蜡的生产及使用趋势。瑞士Thun湖的泥芯样品检测结果表明,短链氯化石蜡浓度在1986年达到最高值(33 ng/g干重)^[23],加拿大安大略湖短链氯化石蜡平均浓度为49 ng/g干重,浓度最大值出现在20世纪70年代的沉积物层^[24]。由此看出,发达国家随着近年对氯化石蜡的控制,环境中短链氯化石蜡的浓度随使用量的下降而下降。而我国则不同,我国近年来随着经济的发展,氯化石蜡使用量在增加,因此浅层的沉积物中短链氯化石蜡浓度高,深层沉积物中短链氯化石蜡浓度低。Chen等^[22]在对珠江流域的沉积柱中短链氯化石蜡的分析中发现,0~32 cm浅层沉积物中短链氯化石蜡浓度为670~1100 ng/g,36~68 cm深层沉积物中短链氯化石蜡浓度为290~680 ng/g,这与6~9年来该地区短链氯化石蜡使用量的增大相符,这也表明工业生产和排放的氯化石蜡是环境中高含量SCCPs的主要来源。

3.2 土壤、水体与大气中短链氯化石蜡研究

夏青^[19]的研究表明,浙江省土壤中SCCPs浓度介于ND~1736 ng/g,平均浓度为111 ng/g。其中台州电子垃圾拆解区、萧山工业区、莲都工业园区的SCCPs浓度较高,而且以长链高氯代同系物为主要成分;衢州、嘉兴、湖州的浓度较低,同系物以短链低氯组分为主。韩双等^[25]测定了24个广州土样中SCCPs的含量,得出其SCCPs的含量范围为6.8~541.2 ng/g,均值为79.6 ng/g。在对剖面土样的研究中发现,林地剖面样中表层土SCCPs的含量最

高,而果菜混合地可能由于经常翻耕导致中层土中 SCCPs 含量高于表层。Wang 等^[26]2011 年对上海市崇明岛的土壤样品采样分析,得出其短链氯化石蜡浓度为 0.42 ~ 420 ng/g,均值为 9.6 ng/g, C_{11} 和 C_{13} 为主要的碳链和氯原子同族体。由于崇明岛是远离都市与工业、以农业为主导的岛屿,因此,长距离的大气传播与土壤-大气交换是岛上短链氯化石蜡污染的主要原因。Wang 等^[27]的研究发现,0 ~ 5 cm 珠江三角洲表层土壤中短链氯化石蜡平均浓度为 18.3 ng/g,远低于大气干湿沉降中的平均浓度 5.0 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,并且对氯化石蜡的季节性研究显示,夏季大气中浓度高,冬季大气沉降中浓度高。

水体中短链氯化石蜡的浓度为痕量级,国内对水体中短链氯化石蜡的研究较少。但是,污水处理厂中活性污泥可以极大吸附短链氯化石蜡,成为 SCCPs 的汇^[28]。曾力希等^[29]收集了国内 13 个省/直辖市的 25 个城市的 52 个活性污泥样品,结果显示均含有短链氯化石蜡,浓度为 0.8 ~ 52.7 $\mu\text{g}/\text{g}$ 干重,平均为 10.7 $\mu\text{g}/\text{g}$ 干重,其中 C_{11} 和 $C_{7,8}$ 为主要的碳链和氯原子同族体。同时,Zeng 等^[30]还研究了在污水处理厂处理过程中短链氯化石蜡的行为与去除,质量衡算的结果显示,入流中的短链氯化石蜡只有 0.8% 随出水流出,26.6% 由污水治理过程中的生物降解或生物转化去除,而 72.6% 的绝大部分短链氯化石蜡会进入到剩余污泥中。尽管污水处理厂出水中短链氯化石蜡含量只占到入流的极小部分,但采用污水灌溉会引起土壤中短链氯化石蜡累积^[31],在所有 0 ~ 20 cm 表层土壤中都检测到了短链氯化石蜡的存在,浓度范围 159.9 ~ 1450 ng/g 干重,且愈靠近污水处理厂排口,短链氯化石蜡浓度愈高,但随土壤层深度增加,短链氯化石蜡浓度呈指数下降趋势。

大气对短链氯化石蜡的远距离传输起到重要作用。Wang 等^[27]测得珠江三角洲地区大气中短链氯化石蜡平均浓度为 17.69 ng/m³,距污染源呈梯度分布。大气及大气中颗粒物的传输是氯化石蜡的主要来源,且短链同系物较长链同系物更易传播,因此长链、高氯的同系物多聚集在工业化地区的土壤中,而短链、低氯同系物在非工业地区大气污染物中,这导致边远地区同样处于氯化石蜡环境风险之中。Li 等^[32]对比了中国、日本与韩国大气中短链氯化石蜡浓度,中国大气中短链氯化石蜡浓度明显高于日本与韩国,且中国大气中短链氯化石蜡以 C_{10} 、 C_{15-6} 同系物为主,而日本与韩国大气中短链氯化石蜡以

C_{11} 、 C_{16-7} 同系物为主。

3.3 生物体中短链氯化石蜡研究

氯化石蜡可以在生物体内累积。王成等^[33]采集了渤海辽东湾海域的浮游动物、8 种底栖动物(虾、蟹、蛤、扇贝和螺)和 6 种鱼类,分析了其中的 SCCPs。结果表明,采集的水生动物体中 SCCPs 的含量变化范围为 0.66 ~ 20.32 $\mu\text{g}/\text{g}$ 干重,其含量水平位于世界已报道水生动物体中 SCCPs 含量变化范围的中高端,并且低氯取代(五氯和六氯)的 C_{10} -SCCPs 和 C_{11} -SCCPs 更易于被生物体累积。Yuan 等^[34]对渤海沿岸的 9 种软体动物进行分析,同样得出 C_{10} -SCCPs 和 C_{11} -SCCPs 为生物累积的优势组分。于国龙^[35]研究表明,与其他国家和地区相比,辽河口区域生物样中 SCCPs 的含量属于中高度浓度水平,其中,虾类、贝类和鱼类受 SCCPs 污染较重。高永飞^[36]的 8 种商品化氯化石蜡(CPs)暴露斑马鱼胚胎的实验结果表明,部分商品化 CPs 暴露会对斑马鱼幼鱼鱼鳔发育具有明显的致畸效应,且鱼鳔畸形率与暴露浓度存在着明显的剂量-效应关系。姜国^[37]在上海采集了消费量较大的 10 种食用鱼,在东江采集了 4 种野生食用鱼,测定其肌肉中 SCCPs 含量并分析,结果显示 SCCPs 在所有鱼样中均有检出,且测得的鱼肉中 SCCPs 含量在世界范围内处于中端水平,但 SCCPs 的分布模式与国内外的报道相似,均以低氯取代的 C_{10} -/ C_{11} -为主;并且养殖鱼肉中 SCCPs 的含量高于野生鱼肉中的含量,杂食性鱼类高于肉食性鱼类,草食性鱼类肉中含量最低。Zeng 等^[38]对污水处理厂接纳水体中生态系统研究表明,高氯短链氯化石蜡更易于累积,但生物累积性与短链氯化石蜡的碳含量没有显著线性关系。

4 结论

综上,我国氯化石蜡生产使用企业数量众多,原料使用情况复杂,产品中短链氯化石蜡含量目前尚不清楚。同时由于企业规模、管理水平的差异,其工艺选取、操作条件、三废处置等水平各有不同,因此短链氯化石蜡在生产、使用和处置过程中向环境中的环境释放和去向较难评估,目前也尚未有这方面的数据,这对我国从源头上控制短链氯化石蜡环境污染构成严重的障碍。

此外,国内对 SCCPs 的有限污染研究集中在环境分布、分析测定方面,而对 SCCPs 污染来源与归趋调查并无涉及,对于世界各国纷纷进行的短链氯化石蜡污染物或有毒物释放清单的环境统计更是匮

乏。这些导致目前我国短链氯化石蜡的排放情况未知,造成污染的重点源不明,重点源环境风险不清。因此,有必要探明 SCCPs 在工业生产、使用及处置过程的来源、归趋和重要的储存汇,以揭示短链氯化石蜡生产、使用和处置过程中的重点污染源,并为相关行业、企业提供污染防控指南,从而实现我国石化行业的长远发展,满足我国 SCCPs 环境管理的需要,提高我国在国际环保领域的话语权。

参考文献

- [1] UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). Summary of the independent track A technical peer reviews on short chlorinated paraffins (SCCPs) dossier submitted under the UNECE-LRTAP POPs Protocol[R]. Geneva: UNECE, 2007.
- [2] EC (European Commission). Risk profile and summary report for short-chained chlorinated paraffins (SCCPs). Dossier prepared from the UNECE convention on long-range transboundary air pollution, protocol on persistent organic pollutants[R]. Luxembourg: DG Environment, 2005.
- [3] Environment Canada. 2003b. Short chain chlorinated paraffins (SCCPs) substance dossier. Final draft II [R]. Ottawa: Prepared for United Nations Economic Commission for Europe Ad hoc Expert Group on persistent Organic Pollutants, 2003.
- [4] ECHA (European Chemicals Agency). 2008a. 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]. Geneva: European Chemicals Agency, 2008.
- [5] Ministry of the Environment (Japan). Chemicals in the environment; Report on environmental survey monitoring of chemicals in FY 2005 [R]. Tokyo: Environmental Health Departmental, Ministry of the Environment, Ministry of Japan, 2006.
- [6] 全宣昌, 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, 500.
- [7] 王亚鞅, 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.
- [8] 吕海波. “短链”要氯化石蜡的命[N]. 中国化工报, 2010-02-24.
- [9] EC (European Commission). European Union risk assessment report. 1st Priority List Vol. 4: Alkanes, C10-13, chloro-[R]. Luxembourg: European Chemicals Bureau, 2000.
- [10] EPA (U. S. Environmental Protection Agency). Short-chain chlorinated paraffins and other chlorinated paraffins action plan [R]. Washington, D. C.: Office of Pollution and Prevention of Toxics, 2009.
- [11] 孙亚君, 王旭光, 李健, 等. 氯化石蜡的现状与发展前景[J]. 氯碱工业, 2005, 6: 26-27, 29.
- [12] U. K. Environmental Agency. 2003a. Risk assessment of alkanes, C14-17, chloro. Draft document [R]. London: Prepared by building research establishment Ltd. For chemical assessment section, U. K. Environmental Agency, Wallingford, Oxfordshire, 2003.
- [13] U. K. Environmental Agency. 2003b. Updated risk assessment of alkanes, C10-13, chloro. Environmental draft [R]. London: Prepared by building research establishment Ltd. For chemical assessment section, U. K. Environmental Agency, Wallingford, Oxfordshire, 2003.
- [14] Yuan B, Wang Y W, Fu J J, *et al.* An analytical method for chlorinated paraffins and their determination in soil samples [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(22): 2396-2402.
- [15] 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: 9936-9943.
- [16] 全宣昌, 胡建信, 刘建国, 等. 中国短链氯化石蜡的履约形势和初步评估 [A]. 见: 持久性有机污染物论坛 2008 暨第三届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集 [C]. 北京: 中国化学会, 2008: 251-252.
- [17] 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.
- [18] Zeng L X, Zhao Z S, Li H J, *et al.* Distribution of short chain chlorinated paraffins in marine sediments of the East China Sea: Influencing factors, transport and implications [J]. Environmental Science Technology, 2012, 46: 9898-9906.
- [19] 夏青. 浙江省土壤与底泥中短链氯化石蜡环境浓度水平研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
- [20] Zhao Z S, Li H J, Wang Y W, *et al.* Source and migration of short-chain chlorinated paraffins in coastal East China Sea using multiproxies of marine organic geochemistry [J]. Environmental Science Technology, 2013, 46: 5013-5022.
- [21] Gao Y, Zhang H J, Su F, *et al.* 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: 3771-3778.
- [22] 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: 9936-9943.
- [23] Iozza S, Müller 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, 2009, 42: 1045-1050.
- [24] 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: 4561-4568.
- [25] 韩双, 黄玉妹, 陈来国, 等. 广州土壤中短链氯化石蜡的含量水平和分布特征 [J]. 四川环境, 2012, 31(4): 56-60.
- [26] Wang X T, Zhang Y, Miao Y. Short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in surface soil from a background area in China: Occurrence, distribution, and congener profiles [J]. Environmental Science Pollution Research, 2013, 20: 4742-4749.

油、煤油、柴油、PTA、乙烯、聚乙烯、聚丙烯等。选择3个不同的工艺废气排口和厂界环境进行采样检测,采样点信息如下:

①硫磺回收装置废气排口。该装置以上游溶剂再生装置、气体分馏装置脱硫单元及污水汽提装置来的酸性气为原料,采用CLAUS+RAR工艺制硫并净化气体,处理后尾气经热焚烧处理排放。②PX装置工艺加热炉废气排口。该装置为甲苯歧化-烷基转移单元提供高温条件,废气来源于燃料燃烧。③石化厂区污水处理废气排口,污水处理废水主要来自于冷却水、洗涤水等,其中溶解有部分VOCs物质,废水经鼓风、曝气将溶解物释放,通过生物除臭系统处理排放^[12]。④厂界环境,石油化工行业工艺



图1 厂界环境采样点位布设

装置复杂,涉及众多设备、储罐及管线组件,存在不同程度的泄漏和逸散,为此,设置环境采样点考量无组织排放情况。厂界环境采样,在厂区上风向设置1个参照点,下风向扇形设置4个采样点位,具体点位布设信息见图1。

1.2 样品采集

参照GB 21902—2008《合成革与人造革工业污染物排放标准》VOCs监测技术导则中吸附管采样法,进行样品采集。吸附管采用EPA TO-17组合3吸附管:13 mm CarbpacTM C 60/80、25 mm CarbpacTM B 60/80、13 mm CarbosieveTM S III 60/80,采样之前老化处理。在硫磺回收、PX工艺加热炉及厂区污水厂分别采集3组样品,结果取平均值;每个点位3组样品,各点位结果为扣除背景值后取平均,本研究中应用数据为5个点位的平均值。

1.3 检测方法

VOCs的定量分析采用美国Agilent GC 6890N/MSD 5975B型气质联用仪,参照《固定污染源废气挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》方法,色谱柱为HP-VOC(60 m×0.2 mm×1.12 μm)。

进样口温度:200℃;柱流量:1.0 mL/min;程序升温:初始温度35℃,维持5 min,以4℃/min升温到120℃,再以8℃/min升温到220℃,维持5 min;质谱条件:全扫描模式:33~300 amu;离子源:电子

(上接第5页)

[27] Wang Y, Li J, Cheng Z. 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 fare [J]. *Environmental Science Technology*, 2013, 47: 2679 - 2687.

[28] Stevens J L, Northcott G L, Stern G A, *et al.* PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated *n*-alkanes in U. K. sewage sludge: Survey results and implications [J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37: 462 - 467.

[29] 曾力希, 王亚韡, 江桂斌. 活性污泥中短链氯化石蜡的环境分布 [A]. 见: 第六届全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会摘要集 [C]. 北京: 中国化学会, 2011: 623 - 624.

[30] Zeng L X, Li H J, Wang T, *et al.* Behavior, fate, and mass loading of short chain chlorinated paraffins in an advanced municipal sewage treatment plant [J]. *Environmental Science Technology*, 2013, 47: 732 - 740.

[31] Zeng L X, Wang T, Hang W Y, *et al.* Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soil from wastewater irrigated farmlands [J]. *Environmental Science Technology*, 2011, 45:

2100 - 2106.

[32] Li Q L, Li J, Wang Y, *et al.* Atmospheric short-chain chlorinated paraffins in China, Japan, and South Korea [J]. *Environmental Science Technology*, 2012, 46: 11948 - 11954.

[33] 王成, 高媛, 张海军, 等. 辽东湾海域短链氯化石蜡的生物累积特征 [J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 44 - 49.

[34] Yuan B, Wang T H, Zhu N L, *et al.* Short chain chlorinated paraffins in mollusks from coastal waters in the Chinese Bohai Sea [J]. *Environmental Science Technology*, 2012, 46: 6489 - 6496.

[35] 于国龙. 海洋环境短链氯化石蜡分析方法及应用研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2012.

[36] 高永飞. 氯化石蜡 (CPs) 和六溴环十二烷 (HBCD) 暴露对斑马鱼胚胎发育的毒性效应研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2012.

[37] 姜国. 食用鱼中短链氯化石蜡污染特征与暴露风险初步评价 [D]. 太原: 太原科技大学, 2013.

[38] 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: 5529 - 5535. ■