

# 短链氯化石蜡的污染现状及 管理控制研究

赵美姿<sup>1</sup>, 邹黎黎<sup>2</sup>, 高媛<sup>2\*</sup>, 许亮<sup>1</sup>

(1. 天津市环境监测中心, 天津 300191; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

**摘要:**持久性有机污染物(POPs)是有机污染物中最受关注和最为重要的一类,其中短链氯化石蜡(SCCPs)被列入 POPs 的新增候补清单,日渐受到关注。主要对短链氯化石蜡的污染特性、分析检测方法进行了总结归纳,并对其在我国的生产使用及污染情况进行了调查,总结了短链氯化石蜡在国内外的管理及污染控制情况。

**关键词:**持久性有机污染物;短链氯化石蜡;污染现状;管理控制

中图分类号:X592

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0005-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.002

## Pollution status and management control of short-chain chlorinated paraffins

ZHAO Mei-zi<sup>1</sup>, ZOU Li-li<sup>2</sup>, GAO Yuan<sup>2\*</sup>, XU Liang<sup>1</sup>

(1. Tianjin Environment Monitoring Center, Tianjin 300191, China;

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

**Abstract:** Persistent organic pollutants (POPs) are the most important class of organic pollutants and attract the worldwide attentions. Short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) have become a new candidate in the list of POPs due to their persistence, bioaccumulation, long-range transportation and toxicity. In this study, the pollution characteristics of SCCPs are analyzed. The current production, utilization and pollution situation of SCCPs in China are investigated. The management and pollution control of SCCPs at home and abroad are summarized as well.

**Key words:** persistent organic pollutants; short-chain chlorinated paraffin (SCCPs); pollution status; management controls

随着全球经济的高速增长,能源与材料消耗的不断增长,生态破坏和环境污染已经成为严重的区域性和全球性环境问题。在众多环境问题中,持久性有机污染物(POPs)是有机污染物中最受关注和最为重要的一类。其中短链氯化石蜡(SCCPs)被列入 POPs 的新增候补清单,具有环境持久性、远距离迁移能力及明显的生物累积性和毒性等 POPs 属性,因此开展有关 SCCPs 的污染情况调查研究,并针对生产、使用和处置过程中污染关键环节的污染控制技术进行研究,建立和规范复杂环境样品和工业产品中 SCCPs 稳定可靠的实验室分析方法,成为一项紧迫的任务,同时也对我国针对 SCCPs 的减排措施的实行和对生态及人类健康风险评估具有十分重要的意义。

## 1 氯化石蜡概况

### 1.1 污染特性

氯化石蜡是一组人工合成的正构烷烃氯衍生物,氯化程度通常为 30%~70% (以质量计)。一般

按碳链长度将氯化石蜡分为三类:短链氯化石蜡(SCCPs,  $C_{10-13}$ )、中链氯化石蜡(MCCPs,  $C_{14-17}$ )和长链氯化石蜡(LCCPs,  $C_{>18}$ )。氯化石蜡组分为极为复杂,物理化学性质和生物毒性效应差别很大,其中尤以 SCCPs 最受关注。SCCPs 在水中尚无足够的信息可以证明其持久性;在土壤和沉积物中部分低氯代 SCCPs 同系物可能发生缓慢生物降解,大多数其他 SCCPs 则不易发生生物降解,其在沉积物中的半衰期超过一年;SCCPs 在空气中具有较强的持久性,其半衰期为 1.9~7.2 d<sup>[1]</sup>。SCCPs 在环境介质中广泛存在,甚至在远离工业生产的偏远地区,如北极的大气、沉积物、哺乳动物和鱼类体内都能检测到 SCCPs 的存在,表明 SCCPs 具备远距离迁移的可能性。对于不同种类生物(包括哺乳动物、鱼类及一些无脊椎动物),SCCPs 表现出明显的生物累积性。对大鼠等啮齿动物的致癌性研究发现 SCCPs 具有致癌潜力,并且对水生无脊椎动物具有高毒性,其无可见有害影响剂量远低于 0.1 mg/L。根据以上研究报道,表明 SCCPs 具有环境持久性、远距离

收稿日期:2016-07-21

基金项目:国家自然科学基金项目(21307128)

作者简介:赵美姿(1981-),女,硕士,主要从事环境监测及污染物控制研究,022-87671743;高媛(1982-),女,博士,主要从事有机污染物污染控制研究,通讯联系人,0411-84379972,acyoyo@dicp.ac.cn。

迁移能力及明显的生物累积性和毒性等 POPs 属性<sup>[2]</sup>。

## 1.2 氯化石蜡的分析检测方法

氯化石蜡在生产过程中氯化位点选择特异性低、氯化比例不固定,正构烷烃氯化后产生大量氯化同系物、对映及非对映异构体,无法在分析色谱柱上实现完全分离,给 SCCPs 的准确定量带来极大困难<sup>[2]</sup>。近年来各国研究人员尝试多种方法对 SCCPs 进行分析检测,并取得了一定的成果。目前普遍采用气相色谱(GC)方法对 SCCPs 进行分离,但由于 SCCPs 成分复杂,无法达到各组分完全分离,大量的共流出物常使色谱峰呈现一个驼峰形状,对其定量分析产生极大影响。

为了解决大量共流出物对定量分析的困扰,许多研究工作者尝试对常规 GC 方法进行改进。Coelhan<sup>[3]</sup>采用缺少足够色谱分离能力的短柱气相色谱方法,使 SCCPs 作为一个峰流出色谱柱。此方法分析速度快,灵敏度较好,但无法避免 MCCPs 的干扰,且对环境样品的净化处理要求苛刻。随后, Korytár 等<sup>[4-6]</sup>采用全二维气相色谱方法分离氯化石蜡,通过改变色谱柱的极性优化分离效果。该方法分析组分单一的氯化石蜡样品时分离效果较好,而对于复杂样品,相邻色谱峰边界出现明显重叠,难以得到有效分离。尽管目前多数研究工作者用气相色谱法对 CPs 进行分离,也有文献报道采用高效液相色谱(HPLC)分析 CPs<sup>[7]</sup>,但是由于液相色谱柱分离能力有限,难以将 SCCPs 与 MCCPs 和其他干扰物

质分离,因此应用较少。

SCCPs 最常用检测手段是电子捕获负化学源(ECNI)-高/低分辨质谱(HRMS/LRMS)。经过近 15 年的研究,这一方法已基本完善。在 ECNI 电离模式下,CPs 在质谱中主要产生  $[M-Cl]^-$ 、 $[M-HCl]^-$ 、 $[M+Cl]^-$  以及  $[Cl_2]^-$  和  $[HCl_2]^-$  离子<sup>[8]</sup>,该方法可以获得 SCCPs 同系物组分分布及氯含量信息。其中 HRMS 检测灵敏度高,但无法避免其他有机氯化物如氯丹、毒杀芬、PCBs 等对 SCCPs 的干扰,且设备昂贵。LRMS 检测成本相对较低,但其缺点在于分辨率较低,分子量相近的同系物组分彼此存在干扰,如 SCCPs 的  $C_{10}H_{14}Cl_8$  和 MCCPs 的  $C_{15}H_{26}Cl_6$ ,因此需要选择干扰尽可能小的碎片离子进行定量分析,并且严格控制保留时间和同位素丰度比,避免定量结果偏高。另一方面,采用 LRMS 分析环境样品时,其他有机氯化物的干扰较 HRMS 更为严重,对前处理要求苛刻。但无论是 HRMS 还是 LRMS 都无法避免的问题就是 ECNI 模式下,SCCPs 的响应因子依赖氯原子的数量和其在碳链上的位置,甚至有些低氯代组分无法检测。当采用不同组成的 SCCPs 混合物做定量标样时会对分析结果造成相当大的偏离。为了减小氯原子个数及取代位置的影响,Zencak 等<sup>[9]</sup>采用甲烷/二氯甲烷作为反应气,该方法在 ECNI 模式下不同氯含量的 SCCPs 组分具有相似的响应因子,可检测到低氯代(3~5 个氯原子)组分。但在电离过程中容易形成炭黑残留物,导致离子源快速衰减,因此不适于作为常规分

(上接第 4 页)

则强调事后报告有毒物质与工艺相关的日常排放信息,从年度的生产量推算年度累积的排放量,通过信息公开,既加强了公众对化学品的理解,又达到了减排的效果。两项制度相互补充,共同构成了阻止有毒物质进入环境的防线。两项制度设计的理念和管理方法都为我国制订有关有毒化学物质防控的制度提供了借鉴。

## 参考文献

[1] U. S. Environmental Protection Agency, Federal Emergency Management Agency, U. S. Department of Transportation. Technical guidance for hazards analysis, emergency planning for extremely hazardous substances[M]. USA: December 1987.

[2] United States Environmental Protection Agency. Toxics in the community, national and local perspectives [M]. USA: EPA,

560491014, September, 1990.

[3] United States Environmental Protection Agency. Chemical accident prevention provisions[M]. USA: 40 CFR (Code of Federal Regulations), June, 20, 1996: 68.

[4] United States Environmental Protection Agency. Chemicals, the press, and the public: A journalist's guide to reporting on chemicals in the community, toxic chemical release inventory reporting forms and instructions (Revised 2011 Version) [M]. USA: EPA 260-R-10-001, December, 2011.

[5] United States Environmental Protection Agency. General guidance on risk management programs for chemical accident prevention (40 CFR Part 68) [M]. USA: EPA 555-B-04-001, March, 2009.

[6] United States Environmental Protection Agency. Risk management programs guidance for offsite consequence analysis [M]. USA: EPA 550B99009, March, 2009.

[7] U. S. Environmental Protection Agency. Guidance on the application of refined dispersion models for hazardous/toxic air release [M]. USA: EPA-454/R-93-002, May 1993. ■

析方法。此外,还有离子阱质谱、三重四级杆串联质谱等方法,可以获得氯化石蜡的总浓度,但缺乏各同系物组分分布信息,并且无法区分 SCCPs 和 MCCPs、LCCPs<sup>[10]</sup>。

近年来还发展了碳骨架气相色谱法,该方法将氯化石蜡经催化剂加氢脱氯还原,生成相应碳链长度的烷烃,通过测定烷烃间接分析样品中 SCCPs 的含量水平,避免了直接分析 SCCPs 所面临的色谱分离困难、同系物之间互相干扰、以及氯含量对响应因子的影响等难题。Koh 等<sup>[10]</sup>采用这种方法分析了金属切削液和密封材料中的氯化石蜡,该方法谱图清晰、定量准确、操作简单,可以提供准确的氯化石蜡碳链分布信息。我国商检标准 SN/T 2570—2010 也规定了针对皮革中 SCCPs 残留量检测的碳骨架气相色谱分析方法<sup>[11]</sup>。但是该方法应用于环境样品分析时,无法获得氯取代同系物分布信息和质量浓度,只能以物质的量浓度作为结果的表达方式。另一方面,该方法用于环境分析时缺少合适的内标物质,导致方法回收率及催化加氢转化率无法计算。因此该方法用于环境分析还需要一定的改进。

由于 SCCPs 组分复杂、分析方法较多,不同实验室之间的分析检测结果存在一定差异。到目前为止,一共进行了七次国际实验室分析比对,用以评估不同 SCCPs 分析方法和定量方法的准确性<sup>[8,12,13]</sup>。1999 年, Tomy 等组织 7 家机构分别采用气相色谱分离<sup>[12]</sup>, 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<sup>[8]</sup>。待分析土壤样品经加速溶剂提取、弗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, ECNI-LRMS 方法、EI-MS/MS 方法、原子发射检测器法(AED)检测,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 3 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<sup>[14]</sup>, 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%。随着净化方法的完善,定量标准的统一,采用相同分析方法的实验室间比对结果差异性正在逐渐降低(22%~34%)。

## 2 SCCPs 在我国的生产使用和污染情况

### 2.1 我国对氯化石蜡的生产和使用

氯化石蜡是一种优良的化工产品,广泛用于生产电缆料、地板料、软管、人造革、橡胶等制品以及应用于涂料、润滑油等的添加剂,在我国有较大的需求量和生产量。由于生产氯化石蜡的技术门槛低,投资成本少,目前氯化石蜡的生产以中小企业为主。这些中小企业技术力量薄弱,大多沿用五六十年代的生产工艺,氯化时间长、能耗大,形成了目前国内氯化石蜡生产厂家多而杂、产品质量参差不齐的局面,大部分企业对短链氯化石蜡可能造成的环境污染风险认识不足。因国家没有出台相关规定,国内生产需求量最大的氯化石蜡-52 的厂家对氯化石蜡产品中 SCCPs 含量也没有质量标准和要求,目前相关企业并不关注产品中短链氯化石蜡的含量、产生的原因及可能对环境的影响。大部分氯化石蜡生产厂家工艺技术落后或直接使用短链石蜡作为原料进行氯化,导致市场上氯化石蜡产品中 SCCPs 含量普遍较高。

从生产环节来看,除去部分非正规生产企业本身主观采用碳链以 10-13 的正构烷烃进行生产外,其他正规生产企业生产出的氯化石蜡所含的短链成分是由于在以碳链 14-17 为主的正构烷烃中不可避免的含有短链成分而产生的 SCCPs,目前现有的技术尚不能确定可以完全避免此类 SCCPs 的产生。中国科学院大连化学物理研究所对氯化石蜡的工业生产技术进行了研究:对生产原料长链石蜡进行精制,从源头上控制来避免 SCCPs 的产生,利用催化氯化技术大大缩短氯化反应时间来避免长碳链断裂成短碳链,从而减少 SCCPs 在生产过程中的产生,

这两个措施都有明显的效果,能大大降低氯化石蜡产品中 SCCPs 的含量。由此可见,目前我国氯化石蜡生产过程中 SCCPs 的产生主要为两个途径:一是非正规生产企业出于降低成本等方面的意图主观故意的生产;二是正规生产企业在生产过程中因使用原材料的问题以及生产技术落后产生的短链氯化石蜡。

氯化石蜡作为商用工业产品,具有低挥发性、阻燃及电绝缘性良好、价廉等优点,通常被用于塑化剂、阻燃剂、密封剂和涂料中,工业过程中主要被用于金属加工液、冷却液等。CPs 是二战时期引入的工业化学品,平均年产量约为 30 万 t<sup>[2]</sup>,根据 Feo 等<sup>[15]</sup>的报道,CPs 的生产总量目前已超过 700 万 t。国外关于 SCCPs 的使用从上世纪 90 年代出现下降趋势,1994 年至 1998 年,欧盟范围内所有用途的 SCCPs 使用量从 13 208 t/a 降至 4 075 t/a,并且从 2002 年起,欧盟范围开始限制所有用于金属加工和皮革加脂剂的 SCCPs 的使用。1994 年瑞士境内的 SCCPs 使用量为 70 t,而现在的使用量已下降了 80%。1998 年至 2002 年期间,SCCPs 在澳大利亚金属加工行业中的使用量下降至约 25 t/a,比原有水平降低了 80%<sup>[1]</sup>。

我国是世界上主要的 CPs 生产国与出口国之一,总产量从 1963 年的 1 859 t 上升到 1980 年的 18 000 t,2003 年 CPs 的年产能已达到 15 万 t/a<sup>[16]</sup>,而 2007 年的年产能则增加到 60 万 t,已经成为世界上最大的 CPs 生产国和使用国。我国拥有众多的氯碱生产企业,目前的生产厂家已超过 100 家,并且主要集中在东部沿海地带。SCCPs 的产品主要包括 CP-42、CP-52 和 CP-70,其中 CP-52 产量约占总产量的 80% 以上<sup>[16]</sup>。

作为工业产品,短链氯化石蜡向环境中的释放可能发生在生产、存储、运输、使用以及后续的废物处置等过程<sup>[17]</sup>。不同碳链长度的 CPs 具体用途又可以细分为:SCCPs 主要用作金属加工液中的高压添加剂,MCCPs 主要用作二级 PVC (polyvinylchloride) 塑料的增塑剂,LCCPs 主要用作橡胶和纺织品的阻燃剂<sup>[2,10,18]</sup>。CPs 产品广泛存在于我们的日常生活中,目前市售 CPs 产品就多达 200 种以上。我国从 20 世纪 50 年代末开始生产 CPs,1963 年的总产量仅 1 859 t,1980 年达到 1.8 万 t<sup>[16]</sup>。近 15 年来我国 CPs 生产发展迅速,2003 年已达 15 万 t<sup>[1]</sup>,成为世界第一大 CPs 生产国<sup>[16,19]</sup>。到 2007 年,我国 CPs 产量约为 60 万 t。目前国内 CPs 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-42 和 CP-52 占 CPs 总产量的 80% 以上<sup>[16]</sup>。

徐淳等<sup>[20]</sup>通过对 CPs 生产和消费行业的调查研究,推测我国 2011 年 SCCPs 的总排放量为 1 788.67 t,排放量最大的是金属切削液的使用过程。

## 2.2 我国环境 SCCPs 污染状况

中国有关 SCCPs 的研究刚刚起步。在 Harada 等<sup>[21]</sup>对中国、韩国和日本食品中 SCCPs 的研究调查中,2009 年北京的食物样品中 SCCPs 的浓度范围在 8.5 ~ 28.0 ng/g 之间,比日本、韩国高 2 个数量级,北京居民饮食摄入 SCCPs 的日平均量为 390 ~ 1 000 ng/(kg 体重·d),远高于日本的 0 ~ 93 ng/(kg 体重·d)和韩国的 0 ~ 50 ng/(kg 体重·d),因此亟需大量系统的研究工作对我国 SCCPs 的环境存量、生态环境风险和人体健康风险进行调查和评估。Zeng 等<sup>[22]</sup>分析污染(水)处理厂附近污灌区土壤中 SCCPs 的浓度为 159.9 ~ 1 450.0 ng/g,明显高于辽河流域稻田土壤(56.9 ~ 171.1 ng/g)和旱地土壤(83.5 ~ 189.3 ng/g)中 SCCPs 的水平<sup>[23]</sup>,说明污水灌溉对 SCCPs 在土壤中的累积有一定影响,甚至通过地面作物的生物富集,通过食物链传递给人体进而带来健康风险。Gao 等<sup>[24]</sup>分析了大辽河及入海口沉积物的区域污染水平,研究结果表明 SCCPs 的污染水平与其他国家相比处于中等水平,最高浓度为 480.3 ng/g,城市附近 SCCPs 的浓度明显高于郊区和偏远地区,主要来源包括工业生产和市政生活污水及工业污水排放。Chen 等<sup>[25]</sup>对珠江三角洲河流沉积物进行调查也发现相似现象,发达地区 SCCPs 污染水平更高,例如电子垃圾回收场附近的池塘沉积物中 SCCPs 的浓度高达 2 800 ng/g,这与袁博等<sup>[26]</sup>对电子垃圾拆解地区土壤的分析结果相近(811 ~ 1 359 ng/g)。Wang 等<sup>[27]</sup>分析了辽东湾海域浮游动物、底栖动物和鱼类体内 SCCPs 的浓度(0.66 ~ 20.32 μg/(g·dw)),结果表明 SCCPs 在生物体内累积量较高,尤其是低氯代的 C<sub>10</sub>-CPs 和 C<sub>11</sub>-CPs 更易于被生物体累积。Zeng 等<sup>[28]</sup>对 SCCPs 在污水处理厂排水口湖中水生生物中沿食物链迁移行为进行研究,发现 SCCPs 随食物链进行生物放大,其生物累积因子(BAF)随着同系物组分中氯原子数增加而增大。

### 3 国内外管理及污染控制概况

#### 3.1 发达国家对 SCCPs 的管理

鉴于 SCCPs 的生物毒性及对人体的潜在健康风险,多个国家及公约组织对 SCCPs 的生产和使用出台法律法规进行限制和禁用。

1990 年国际癌症研究中心(International Agency for Research of Cancer, IARC)经研究表明,平均氯含量为 60% 的 SCCPs 可能对人体致癌,并将其归类为 group 2B<sup>[29]</sup>。随后多个旨在保护海洋的国际组织将 SCCPs 作为优先控制物质。1995 年东北大西洋环境保护委员会(OSPAR Commission)要求其成员国在 2004 年 12 月 31 日前逐步淘汰 SCCPs 作为增塑剂、阻燃剂、高温润滑油等应用于涂料、密封剂、塑料和金属加工业<sup>[30]</sup>。赫尔辛基委员会(Helsinki Commission)1998 年将 SCCPs 列入危险物质,并限制其排放,从 1994 年到 1997 年氯化石蜡的使用量减少了 70%<sup>[30]</sup>。

在欧洲,SCCPs 被列为水环境首要危险物质,并被收录在该水框架指令中。欧盟议会和理事会将 SCCPs 划为对环境危险物质,并号召各成员国限制 SCCPs 及其配制品的使用,以保护水环境。尤其是在金属加工液和皮革加工产品中的应用(欧盟 SCCPs 两大主要用途)其含量不超过 1%;针对其他行业氯化石蜡的使用,将依据进一步的调查研究,尤其是对氯化石蜡排放清单的调查研究,制定相应的法规以减少使用量<sup>[26]</sup>。2005 年欧盟提议将 SCCPs 列入欧洲经济共同体长距离跨国界大气污染物质(LRTAP)清单,并作为 POPs 候选物质<sup>[31]</sup>。

在加拿大,SCCPs 已经停产,但仍在进口并且用于橡胶制造、金属加工液的配方(如切削液、高压润滑油),其他用途包括各种塑料和化工产品(如粘合剂、油漆和密封剂)中的增塑剂、阻燃剂。对 SCCPs 的风险管理法案已经启动,尽管在加拿大国内不再进行商业生产,在 2012 年将 SCCPs 加入《部分有毒物质禁用法规》2012 版中,禁止 SCCPs 在加拿大境内的生产、使用、销售和进口。

在美国,SCCPs 的生产、进口、工业使用仍在持续,美国环保部没有 SCCPs 和其他氯化石蜡法案,有毒物质排放清单(TRI)要求部分涉及 SCCPs 生产和使用的企业汇报环境释放。有毒物质控制法案(TSCA)基于 SCCPs 在人体中的检出、持久性、生物累积性和毒性,以及在消费品中的使用和生产产量等将 SCCPs 列入第一批受控物质。目前美国 EPA

正在准备针对 SCCPs 的生产、进口、加工和产品中 SCCPs 含量、出口、SCCPs 的使用进行限制或制定相关法律法规,针对未列入 TSCA 清单中的 SCCPs、MCCPs、LCCPs,要求氯化石蜡生产厂家和进口企业按照 TSCA 要求提交“生产前声明”(pre-manufacture notices)。到 2012 年 2 月,EPA 公布一份联邦强制执行法案,要求美国国内仅剩的一家氯化石蜡生产厂商 Dover Chemical 公司支付 140 万美元,并且终止 SCCPs 的生产,对于 MCCPs 和 LCCPs 提交“生产前声明”。2012 年 3 月 EPA 发布了关于部分 SCCPs 重要新用途规则(SNUR)。该规则要求相关企业通知 EPA 生产、进口或加工计划,EPA 根据报告内容制定新用途和实施方案。2012 年 8 月,针对进口氯化石蜡的生产企业提出缴费,并终止 SCCPs 的进口,提交 MCCPs 和 LCCPs 进口的“生产前声明”,建立进口限制。

#### 3.2 国内氯化石蜡的研究进展

中国作为世界最大的 CPs 生产国家,目前对 SCCPs 的研究还十分缺乏,难以对 CPs 的生产使用制定合理的限制生产或减排措施,亟需对 SCCPs 的环境存量和在工业产品中的分布模式进行系统的分析,并制定相应的法律法规。

我国有关氯化石蜡的标准 HG 2091—91 氯化石蜡-42、HG 2092—92 氯化石蜡-52、HG 3643—1999 氯化石蜡-70 仅对氯化石蜡外观、物理指标和相应的物理测试方法做了规定和分类,并未对短链氯化石蜡的含量进行相关的规定。我国至今尚未制定和颁布有关 SCCPs 环境管理的法律法规。

### 4 结语

我国是氯化石蜡生产第一大国,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。由于 SCCPs 同系物和同分异构体繁多,目前还没有一种理想的方法能将其完全分离并准确定量,这种情况严重地限制了对 SCCPs 的相关研究和调查。目前国内几家科研机构已经开展了 SCCPs 检测方法、环境存量和环境行为的研究,但获得的数据有限,远远不能满足环境管理的需求。对我国短链氯化石蜡生产、使用、废弃处置等重点源污染现状进行调查,并针对生产、使用和处置过程中污染关键环节的污染控制技术进行研究,是我们国家一项紧迫的任务,也对我国针对 SCCPs 的减排措施的实行和对生态及人类健康风险评估具有十分重要的意义。

## 参考文献

- [1] United National Environmental Programme. Short-chain chlorinated paraffins; Revised draft risk profile UNEP/POP/PORC. 8/6. [R]. Geneva, 2012.
- [2] De Boer J, El-Sayed Ali T, Fiedler H, *et al.* Chlorinated paraffins [A]. In: Handbook of Environmental Chemistry [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2010.
- [3] Coelhan M. Determination of short-chain polychlorinated paraffins in fish samples by short-column GC/ECNI-MS [J]. *Anal Chem*, 1999, 71: 4498 - 4505.
- [4] Korytár P, Leonards P E G, de Boer J, *et al.* Group separation of organohalogenated compounds by means of comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1086: 29 - 44.
- [5] Korytár P, Leonards P E G, de Boer J, *et al.* Quadrupole mass spectrometer operating in the electron-capture negative ion mode as detector for comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1067: 255 - 264.
- [6] Korytár P, Parera J, Leonards P E G, *et al.* Characterization of polychlorinated *n*-alkanes using comprehensive two-dimensional gas chromatography-electron-capture negative ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1086: 71 - 82.
- [7] Zencak Z, Oehme M. Chloride-enhanced atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of polychlorinated *n*-alkanes [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2004, 18: 2235 - 2240.
- [8] Pellizzato F, Ricci M, Held A, *et al.* Laboratory intercomparison study on the analysis of short-chain chlorinated paraffins in an extract of industrial soil [J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2009, 28: 1029 - 1035.
- [9] Zencak Z, Borgen A, Reth M, Oehme M. Evaluation of four mass spectrometric methods for the gas chromatographic analysis of polychlorinated *n*-alkanes [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1067: 295 - 301.
- [10] Bayen S, Obbard J P, Thomas G O. Chlorinated paraffins: A review of analysis and environmental occurrence [J]. *Environ Int*, 2006, 32: 915 - 929.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局. SN/T 2570—2010, 皮革中短链氯化石蜡残留量检测方法气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [12] Tomy G T, Westmore J B, Stern G A, *et al.* Interlaboratory study on quantitative methods of analysis of C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> polychloro-*n*-alkanes [J]. *Anal Chem*, 1999, 71: 446 - 451.
- [13] Van Mourik L M, Leonards P E G, Gaus C, *et al.* Recent developments in capabilities for analyzing chlorinated paraffins in environmental matrices: A review [J]. *Chemosphere*, 2015, 136: 259 - 272.
- [14] 张海军, 高媛, 马新东, 等. 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 [J]. *中国科学化学*, 2013, 43: 1 - 10.
- [15] Feo M L, Eljarrat E, Barcelo D, *et al.* Occurrence, fate and analysis of polychlorinated *n*-alkanes in the environment [J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2009, 28: 778 - 791.
- [16] 唐恩涛, 姚丽芹. 氯化石蜡行业现状及发展趋势 [J]. *中国氯碱*, 2005, 2: 1 - 3.
- [17] 全宣昌. 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: 438 - 441.
- [18] Stolzenberg H C. Risk reduction in Germany for chlorinated paraffins used in metal working fluids: Regulator's view on triggers, driving forces, perspectives [J]. *Organohalogen Compd*, 2000, 47: 131 - 134.
- [19] Yuan B, Wang Y, Fu 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 Compd*, 2009, 71: 3106 - 3109.
- [20] 徐淳, 徐建华, 张剑波. 中国短链氯化石蜡排放清单和预测 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2014, 50: 369 - 378.
- [21] Harada K H, 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.
- [22] Zeng L X, Wang T, Han W Y, *et al.* Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soils from wastewater irrigated farmlands [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2100 - 2106.
- [23] 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]. *Environ Sci Technol*, 2011, 46: 3771 - 3778.
- [24] 高媛, 王成, 张海军, 等. 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.
- [25] Chen M, Luo X, Zhang X, *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*, 2011, 45: 9936 - 9943.
- [26] 袁博, 王亚婵, 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: 1879 - 1885.
- [27] 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: 44 - 49.
- [28] 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]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5529 - 5535.
- [29] IARC International Agency for Research on Cancer. Some flame retardants and textile chemicals, and exposures in the textile manufacturing industry [A]. In: IARC Monograph on the evaluation of carcinogenic risks to human [M]. Lyon: IARC, 1990: 55 - 72.
- [30] OSPAR Commission. A background document on short chain chlorinated paraffins [R]. London, 2001.
- [31] European Community. Directive 2000/60/EC of the European parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy [R]. Luxembourg, 2000: 1 - 73. ■