

造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险 评估

张佩萱^{1,2}, 高丽荣^{2*}, 宋世杰¹, 乔林², 徐驰², 黄帝², 王爽², 蒋思静^{2,3}, 郑明辉^{2,3}

(1. 西安科技大学地质与环境学院, 西安 710054; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085; 3. 江汉大学环境与健康研究院, 武汉 430056)

摘要: 短链氯化石蜡是一类新型持久性有机污染物, 氯化石蜡在造纸工业中常用作施胶剂, 为了评估造纸厂区土壤中短链及中链氯化石蜡 (SCCPs 及 MCCPs) 的污染状况及其潜在风险, 采集厂区表层和不同深度的土壤, 利用全二维气相色谱-电子捕获负化学离子源-质谱 (GC × GC-ECNI-MS) 测定土壤中短链及中链氯化石蜡 (SCCPs 及 MCCPs) 的含量及同类物分布特征. 结果表明, SCCPs 和 MCCPs 在厂区土壤中均有检出, 其含量分别为 42 ~ 3 853 ng·g⁻¹ 和 34 ~ 2 091 ng·g⁻¹, 氯含量分别为 59.9% ~ 61.9% 和 48.7% ~ 52.8%. 不同采样点土壤样品中 CPs (∑ SCCPs + ∑ MCCPs) 含量差异较大, 污水处理区及施胶区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 含量较高. 与其他地区相比, 厂区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 处于较高水平. C₁₀Cl₆₋₇ 及 C₁₄₋₁₅Cl₅ 是大部分土壤样品的主要同类物. 主成分分析表明, 厂区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 可能主要来自于 CP52 产品的生产和使用. 运用风险商值模型 (RQ) 评价 SCCPs 及 MCCPs 在造纸厂区土壤中的潜在风险, 发现厂区土壤中 SCCPs 风险商范围为 0.01 ~ 0.73, 处于中等风险范围, MCCPs 风险商范围为 0 ~ 0.07, 处于低等风险范围. 儿童和成人人体暴露值低于 TDI [10 μg·(kg·d)⁻¹], 造纸厂区非饮食暴露导致的健康风险较低.

关键词: 短链氯化石蜡 (SCCPs); 中链氯化石蜡 (MCCPs); 土壤; 造纸厂; 风险评估

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1131-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202011004

Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area

ZHANG Pei-xuan^{1,2}, GAO Li-rong^{2*}, SONG Shi-jie¹, QIAO Lin², XU Chi², HUANG Di², WANG Shuang², JIANG Si-jing^{2,3}, ZHENG Ming-hui^{2,3}

(1. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Institute of Environment and Health, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: Short-chain chlorinated paraffins are persistent organic pollutants, and chlorinated paraffins were widely used as sizing agent in the paper industry. In order to investigate the levels and risk assessment of short-chain and medium-chain chlorinated paraffins in the paper mill plant, the surface soil and soil of different depths were collected. The concentrations, congener group profiles of short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) and medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs) in soil were determined by two-dimensional gas chromatography coupled with electron capture-negative ion mass spectrometry. The SCCPs and MCCPs concentrations were 42–3 853 ng·g⁻¹ and 34–2 091 ng·g⁻¹. The chlorine contents were 59.9%–61.9% and 48.7%–52.8%. The concentrations of SCCPs and MCCPs were different in the soil collected in different sampling site. The concentration of SCCPs and MCCPs were relatively higher in soil of sewage treatment area and coating area. The CP levels in soil from the paper mill plant were at a high level compared with those in other regions. C₁₀Cl₆₋₇ and C₁₄₋₁₅Cl₅ were the main congener groups in most soil samples. The results of principal component analysis showed that the CP52 commercial products may be sources of SCCPs and MCCPs in the soil. The risk quotient (RQ) for SCCPs and MCCPs were assessed in soil of paper mill plant. The results showed that the RQ values for SCCPs in soil ranged from 0.01 to 0.73 which are the medium risk, and the RQ values for MCCPs in soil ranged from 0 to 0.07, which are the low risk. The human exposure values of children and adults are lower than TDI [10 μg·(kg·d)⁻¹] in both cases. The health risks caused by non-dietary exposure under paper mill area are low.

Key words: short-chain chlorinated paraffins (SCCPs); medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs); soil; paper mill plant; risk assessment

氯化石蜡 (chlorinated paraffins, CPs), 也称多氯代饱和烷烃 (polychlorinated *n*-alkanes, PCAs), 是由链长和氯化程度 (质量 40% ~ 70%) 不同的烷烃组成的工业混合产品^[1]. 根据碳链长度不同, 氯化石蜡可以分为 3 种, 短链氯化石蜡 (short-chain

收稿日期: 2020-11-01; 修订日期: 2020-12-03

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1804705, 2018YFC1801601)

作者简介: 张佩萱 (1996 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为 POPs 环境行为. E-mail: pxzhang1910@163.com

* 通信作者 E-mail: gaolr@cees.ac.cn

chlorinated paraffins, SCCPs) 含有 10 ~ 13 个碳原子, 中链氯化石蜡 (medium-chain chlorinated paraffins, MCCPs) 含有 14 ~ 17 个碳原子和长链氯化石蜡 (long-chain chlorinated paraffins, LCCPs) 含有 18 ~ 30 个碳原子^[2]. SCCPs 因其持久性、半挥发性、毒性和生物蓄积性, 能够长距离迁移, 于 2017 年 5 月被正式列入到持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约的附件 A 受控名单, 作为替代品 MCCPs 的产量因此有所增加^[3, 4]. 20 世纪 50 年代末, 我国为了平衡氯碱企业产生的氯气开始生产 CPs, 自此之后 CPs 工业品的总产量连续几年不断增长^[5]. 到 2015 年, 我国 CPs 产量已达 100 万 t·a⁻¹, 是世界上最大的 CPs 生产国和主要出口国^[6, 7]. 随着 CPs 大规模的生产和广泛地应用, SCCPs 和 MCCPs 会在其生产、存储、运输和使用等过程中释放到环境. 目前, 很多环境介质中已检测到 CPs, 包括土壤^[8~10]、大气^[11~13]、灰尘^[14~16]、水^[9, 17, 18]、沉积物^[19~21]以及生物体^[22, 23]等. 土壤是许多持久性有机污染物的重要环境受体^[24~26]. 根据 III 级逸度模型的预测, 释放到环境中的 CPs 大部分将分布在土壤和沉积物中^[27]. 因此土壤中 CPs 的污染应该引起关注.

CPs 由于具有电绝缘性、化学稳定性、阻燃性、黏性和生产成本低的特点, 可以作为良好的施胶剂、阻燃剂、增塑剂和润滑剂应用于造纸行业、PVC 行业以及金属加工行业等^[28]. CPs 是我国造纸工业中常用的施胶剂, 用于制造介电溶液和电绝缘材料^[29]. 有研究表明, CPs 在造纸工业、皮革加脂剂和氯化橡胶漆等方面的消费约占 CPs 消费量的 6%^[30]. 施胶剂中含有的 CPs 会在造纸生产、存储以及运输过程中释放到环境. 释放出来的 CPs 能吸附空气中的颗粒物, 通过大气沉降进入土壤并在土壤中积累^[31]. 目前, 有研究报道的大连 CPs 生产厂厂区土壤中 SCCPs 和 MCCPs 的总含量 (以干重计, 下同) 为 3 093.2 ~ 3 870.4 ng·g⁻¹, 与生产厂区的距离影响该地区土壤中 CPs 的空间分布^[32]; 台州电子垃圾拆解区土壤中 SCCPs 和 MCCPs 含量分别为 68.5 ~ 2.20 × 10⁵ ng·g⁻¹ 和 507 ~ 4.40 × 10⁶ ng·g⁻¹^[33]. 电子垃圾所含的 CPs 可能在拆解过程中随废液废渣进入周围土壤; 污水灌溉的表层土壤中 SCCPs 含量为 305 ~ 1 450 ng·g⁻¹ (平均值: 702 ng·g⁻¹)^[34]. 污水灌溉对周围土壤中 CPs 水平有影响; 洋口化工园区土壤中 SCCPs 和 MCCPs 的含量分别为 37.5 ~ 995.7 ng·g⁻¹ 和 15.1 ~ 739.6 ng·g⁻¹, CPs 的空间分布可能与工业加工、人类活动和周边环境有关^[4], 而关于造纸厂区土壤中 CPs 的含量还未见报道. 因此有必要开展造纸厂区土壤中

CPs 的研究. 本文选取造纸大省之一的浙江省某造纸厂作为研究对象, 通过测定厂区土壤中 SCCPs 和 MCCPs, 分析该厂区的污染现状, 以期为该地区的风险评估提供依据.

1 材料与方 法

1.1 样品采集

根据该造纸厂区生产布局的基本情况, 确定研究区域的采样点. 本研究共采集 6 个表层土壤样品 (0 ~ 20 cm), 位于厂区内的办公区 (S1)、生活区 (S2)、造纸设备存放区 (S3)、施胶区 (S4)、污水处理区 (S5) 以及原材料存放区 (S6). 为探究 CPs 在土壤中的垂直变化情况, 在 S5 采样点还采集了 2 个不同深度的土壤样品, 分别为中层土壤样品 (20 ~ 40 cm, S7) 及深层土壤样品 (40 ~ 60 cm, S9); 在 S6 采样点还采集了 2 个不同深度的土壤样品, 分别为中层土壤样品 (20 ~ 40 cm, S8) 及深层土壤样品 (40 ~ 60 cm, S10). 为使样品具有代表性, 在采样点周围 5 m 内, 依据梅花布点法采集 5 份等量的子样, 再将 5 份子样混合均匀形成一个样品. 每个样品用铝箔包裹, 装入密封的聚乙烯袋中, 然后转移到实验室. 收集的土壤样品在室温下干燥, 过 60 目筛, 去除杂草、草根和砾石等, 然后将土壤样品存放在棕色玻璃瓶中, 在 -20℃ 保存直至分析.

1.2 试剂与材料

农残级的二氯甲烷、正己烷及环己烷均购自美国 Avantor Performance Materials 公司. 氯含量分别为 51.5%、55.5% 和 63.0% 3 种 SCCPs 标准混合物 (100 μg·mL⁻¹, 环己烷), 氯含量分别为 42.0%、52.0% 和 57.0% 3 种 MCCPs 标准混合物 (100 μg·mL⁻¹, 环己烷), 均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司. 将氯含量为 51.5% 和 55.5% 标准混合物等体积混合制备氯含量为 53.5% 的 SCCPs 标准混合物, 将氯含量为 55.5% 和 63% SCCPs 标准混合物等体积混合制备氯含量为 59.25% 的 SCCPs 标准混合物. 将氯含量为 55.5% 和 63% SCCPs 标准混合物分别以体积比为 9:1 和 7:3 制备氯含量为 56.25% 和 57.75% 的 SCCPs 标准混合物. 将氯含量为 42% 和 52% 标准混合物等体积混合制备氯含量为 47% 的 MCCPs 标准混合物, 将氯含量为 42% 和 57% 标准混合物等体积混合制备氯含量为 49.5% 的 MCCPs 标准混合物. 将氯含量为 42% 和 52% MCCPs 标准混合物分别以体积比为 8:2 和 4:6 制备氯含量为 44% 和 48% MCCPs 的标准混合物. 标准品 ε-六氯环己烷 (ε-HCH, 10 ng·μL⁻¹, 溶解于环己烷) 购买自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司. 标准品 ¹³C₁₀-反式氯丹 (¹³C₁₀-

trans-chlordanes, 100 ng·μL⁻¹, 溶解于壬烷) 购买自美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司。

优级纯 (GR) 的无水硫酸钠和浓硫酸购买自国药化学试剂公司。从美国 Merck 公司购买的硅胶 (63 ~ 100 目) 和弗罗里硅土 (63 ~ 100 目) 分别在使用前于 550℃ 活化 6.5 h 和 12 h, 无水硫酸钠在使用前于 660℃ 烘 6.5 h。将 100 g 活化硅胶与 43 mL 浓硫酸 (98%, 质量分数) 充分混合, 制得质量分数 44% 的酸性硅胶。

1.3 样品前处理

用加速溶剂萃取仪提取土壤样品, 称取 5 g 土壤样品并加入 2.5 ng 的 ¹³C₁₀-反式氯丹作为净化内标。采用正己烷/二氯甲烷 (1:1, 体积比) 作萃取溶剂。萃取条件为: 温度 100℃, 系统压力 1.03 × 10⁴ kPa (1 500 psi), 加热时间 5 min, 静态萃取时间 12 min, 循环 3 次, 冲洗体积 70%, 吹扫时间 60 s。提取的溶液通过旋转蒸发仪 (德国 Heidolph 公司) 浓缩至约 2 mL。

采用复合硅胶柱净化样品, 其由下到上依次由 3 g 弗罗里硅土、2 g 活化硅胶、5 g 酸性硅胶 (44%, 质量分数) 和 4 g 无水硫酸钠填充而成。硅胶柱在加样前, 先用 50 mL 正己烷预淋洗层析柱, 接着将样品添加至复合硅胶柱中, 用 40 mL 正己烷洗脱柱子, 并弃去流出液, 然后用 100 mL 二氯甲烷/正己烷 (1:1, 体积比) 混合溶剂洗脱目标物, 收集洗脱液并旋转蒸发至约 2 mL。最后, 将样品氮吹浓缩至近干, 加入 2.5 ng ε-HCH 和环己烷定容至 50 μL。

1.4 仪器分析

在本研究中, 利用全二位气相色谱-电子捕获负化学离子源-质谱 (GC × GC-ECNI-MS) 分析造纸厂土壤中的 SCCPs (C₁₀₋₁₃ Cl₅₋₁₀) 和 MCCPs (C₁₄₋₁₇ Cl₅₋₁₀)。使用的 GC × GC-ECNI-MS 仪器分析系统由 Agilent 7890 气相色谱仪 (美国 Agilent Technologies 公司)、环形调制器 ZX2004 (美国 Zoex Corporation 公司) 和 Agilent 5975 质谱仪组成 (美国 Agilent Technologies 公司), 离子源使用电子捕获负化学电离源 (ECNI) 模式。以非极性的 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 Agilent Technologies 公司) 为第一维色谱柱, 中等极性的 BPX-50 (1 m × 0.10 mm × 0.10 μm, 美国 SGE 公司) 为第二维色谱柱。设置进样量为 1 μL, 以不分流模式进样分析, 进样口温度为 280℃, 载气氮气的流速为 0.8 mL·min⁻¹。柱箱的升温程序如下: 在初始温度 100℃ 下保持 1 min, 以 10℃·min⁻¹ 升到 140℃, 然后以 1.5℃·min⁻¹ 升至 310℃ 并保持 5 min。在 ECNI 源下进行检测, 甲烷气被用作反应气体, 离子源和传输线

温度分别为 200℃ 和 280℃。溶剂延迟时间和调制周期分别为 7 min 和 7 s。采用了 SIM 模式。

将 SCCPs 及 MCCPs 的 48 同类物组分为 12 组, 每组碳原子和氯原子总数相同。选取响应值最高的 [M-Cl]⁻ 离子作为定量离子, 响应值次高的 [M-Cl]⁻ 离子作为定性离子。建立 SCCPs 及 MCCPs 标准混合物的总响应因子与其实测含氯量之间的线性关系, 用于补偿样品和标准混合物对于不同氯含量的 CPs 响应因子的影响。采用 GC Image® R2.1 软件对数据进行分析。

1.5 质量保证与质量控制

为消除可能的背景干扰, 实验过程所用到的所有玻璃仪器均依次使用无水甲醇、丙酮和二氯甲烷润洗, 每种溶剂润洗 3 次。每 5 个土壤样品加入一个与土壤样品处理方法相同的程序空白, 以监测背景污染。随机选取 3 个土壤样品进行平行分析, 相对标准偏差小于 15%。通过与标准溶液中净化标 (¹³C₁₀-*trans*-chlordanes) 和进样标 (ε-HCH) 的比值进行比较, 计算实际样品分析时的回收率, 测得的回收率为 46.1% ~ 117.8%。通过测定空白样品获得方法检出限。SCCPs 和 MCCPs 的检测限分别为 4 ng·g⁻¹ 和 3 ng·g⁻¹。

1.6 风险评估

造纸厂区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的生态风险可以用风险熵值法 (RQ) 进行评估, RQ 值大小对应 SCCPs 和 MCCPs 在土壤环境中的生态风险大小^[35]。当 RQ < 0.01 为极低风险, 0.01 ≤ RQ < 0.1 为低风险, 0.1 ≤ RQ < 1 为中等风险, RQ ≥ 1 为高风险。具体计算公式如下:

$$RQ = MEC/PNEC \quad (1)$$

式中, MEC 表示环境实测含量 (μg·g⁻¹); PNEC 表示预测无效应含量 (μg·g⁻¹)。

人体通过摄取和皮肤吸收这两种暴露途径从造纸厂区土壤中得到的 CPs 每日暴露值通过式 (2) 和式 (3) 进行计算^[36, 37], 其中相关参数的定义及表述见表 1。

表 1 式 (2) 和式 (3) 中参数的定义、单位及取值

Table 1 Meanings, units, and values of the parameters in formulas (2) and (3)

符号	定义	取值	
		儿童	成人
R_{ing}	经口摄入速率/g·d ⁻¹	0.18 ^[38]	0.05 ^[38]
E_t	每日暴露时间占比 (小时比, %)	12/24 (50%)	8/24 (33.3%)
SA	肌肤表面积/m ²	0.115 ^[39]	0.215 ^[39]
AF	皮肤黏着系数/g·m ⁻²	2 ^[38]	7 ^[38]
ABS	吸收系数 (无量纲)	0.14 ^[40]	0.14 ^[40]
BW	平均体重/kg	15 ^[39]	58.6 ^[39]

$$E_{\text{ing}} = C_{\text{soil}} \times R_{\text{ing}} \times E_t / \text{BW} \quad (2)$$

$$E_{\text{derm}} = \frac{C_{\text{soil}} \times \text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS} \times E_t}{\text{BW}} \quad (3)$$

式中 E_{ing} 为摄取暴露值, $\mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; E_{derm} 为皮肤吸收暴露值, $\mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; C_{soil} 为土壤样品中 SCCPs 和 MCCPs 含量之和, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 造纸厂区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的含量

SCCPs 及 MCCPs 在 10 个土壤样品中均有检出, 如表 2 所示. 表层土壤样品中 SCCPs 含量为 42 ~ 3 853 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 1 043 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 氯含量为 59.9% ~ 61.7%. MCCPs 含量为 34 ~ 2 091 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 713 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 氯含量为 48.7% ~ 52.8%. 不同采样点样品间 SCCPs 及 MCCPs 含量差异较大, S4 和 S5 采样点样品中 SCCPs 含量较高, 分别为 2 078 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 3 853 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 其他采样点样品中 SCCPs 含量范围为 42 ~ 151 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$; S4 和 S5 采样点样品中 MCCPs 含量较高, 分别为 1 679 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 2 091 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 其他采样点样品中 MCCPs 含量范围为 34 ~ 209 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 这可能与造纸厂不同区域所从事的活动有关. 如表 3 所示, 厂区表层土壤样品中 SCCPs 含量低于台州电子垃圾拆解区^[33] (68.5 ~ 2.20 $\times 10^5 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、大连 CPs 生产厂区^[32] (1 018.4 ~ 1 824.4 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和山东 CPs 生产厂区内^[41] (2.8 $\times 10^4$ ~ 5.54 $\times 10^5 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 土壤中 SCCPs 的含量, 但高于农田^[42] (39 ~ 1 609 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、污水灌溉区 (305 ~ 1 450 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[20]、洋口化工园区^[4] (37.5 ~ 995.7

$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 及珠江三角洲地区^[12] (1.9 ~ 236 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 土壤中 SCCPs 负荷水平. 厂区表层土壤样品中 MCCPs 含量低于台州电子垃圾拆解区^[33] (507 ~ 4.40 $\times 10^6 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和大连 CPs 生产厂区内土壤中 MCCPs 含量^[32] (337.8 ~ 4 388.4 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 但高于农田 (127 ~ 1 969 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[42]、洋口化工园区^[4] (15.1 ~ 739.6 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和珠江三角洲地区^[12] (2.1 ~ 1 530 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 土壤中 MCCPs 含量. 已有研究报道的多个地区郊区/背景区土壤中 SCCPs 和 MCCPs 含量显著低于本研究的造纸厂土壤中的含量, 比如我国云南地区土壤中 SCCPs 含量水平为 79 ~ 948 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, MCCPs 含量水平为 20 ~ 1 206 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[43]; 上海地区不同功能区土壤中包括公园草地、绿化带、校园草地以及路边土壤的 SCCPs 含量水平为 ND ~ 615 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, MCCPs 含量水平为 1.95 ~ 188 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[44]; 广州郊区不同土地类型 (包括森林、稻田和蔬菜种植地) 土壤中 SCCPs 的含量水平为 7.00 ~ 541 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[6]; 崇明岛地区 (远离城市和工业地带) 的土壤中 SCCPs 的含量为 0.42 ~ 420 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 目前国外报道土壤中 SCCPs 和 MCCPs 含量也相对较低. 英国郊区 (草地和林地) 土壤中 SCCPs 含量水平为 < 0.9 ~ 317 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[45]; 挪威郊区 (草地和林地) 土壤中 SCCPs 含量水平为 < 0.8 ~ 417 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[45]; 瑞士不同土地利用类型 (针叶林、草地、蔬菜种植地、耕地和公园) 土壤中 SCCPs 含量水平为 3.0 ~ 35 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, MCCPs 含量水平为 5.1 ~ 160 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[46]. 总体而言, 造纸厂区表层土壤中 SCCPs 及 MCCPs 与其他地区相比处于较高水平, 因此应引起人们的关注.

表 2 造纸厂区土壤中短链和中链氯化石蜡含量

Table 2 Concentrations of short and medium-chain chlorinated paraffins in the soil of the paper mill area

样品	Cl%-SCCPs /%	$\sum C_{10}$ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$\sum C_{11}$ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$\sum C_{12}$ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$\sum C_{13}$ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	\sum SCCPs / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	Cl%-MCCPs /%	$\sum C_{14}$ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$\sum C_{15}$ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$\sum C_{16}$ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$\sum C_{17}$ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	\sum MCCPs / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
S1	61.4	22	10	5	4	42	50.6	29	42	25	20	115
S2	61.2	44	18	8	4	73	49.4	9	23	10	6	48
S3	61.7	85	40	17	10	151	48.7	22	63	36	17	137
S4	60.6	981	442	326	329	2 078	51.8	511	608	328	232	1 679
S5	59.9	771	868	1 053	1 161	3 853	52.8	907	423	352	408	2 091
S6	61.4	28	15	9	6	58	50.5	50	89	42	28	209
S7	61.2	42	17	9	7	76	50.2	24	32	17	11	122
S8	61.1	58	26	16	12	112	50.6	11	13	7	4	84
S9	61.9	21	14	8	5	48	50.2	32	52	25	14	161
S10	61.3	31	14	7	4	56	49.1	35	68	37	22	34

为探究 SCCPs 及 MCCPs 在土壤中的垂直变化规律, 对 S5 及 S6 采样点表层 (0 ~ 20 cm)、中层 (20 ~ 40 cm) 及深层 (40 ~ 60 cm) 土壤中 CPs 的含量水平及同类物分布特征进行分析. 结果表明, SCCPs 及 MCCPs 含量在 S5 采样点的表层、中层及深层土壤中变化较大 (SCCPs: 48 ~ 3 853 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, MCCPs: 161

~ 2 091 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$), SCCPs 及 MCCPs 含量在 S6 采样点变化较小 (SCCPs: 56 ~ 112 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, MCCPs: 34 ~ 209 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$). S5 采样点中 SCCPs 及 MCCPs 的最高含量均出现在表层, 分别为 3 853 和 2 091 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 但随着深度的增加, SCCPs 及 MCCPs 的含量迅速递减, 表明 S5 表层土壤可能受到厂区 CPs 污染源的影响.

表3 不同地区土壤中 SCCPs 和 MCCPs 含量

Table 3 Concentrations of SCCPs and MCCPs in soil of different regions

样品类型	浓度范围/ng·g ⁻¹	地区或国家	文献
电子垃圾拆解区	SCCPs: 68.5 ~ 2.20 × 10 ⁵ MCCPs: 507 ~ 4.40 × 10 ⁶	台州, 中国	[33]
CPs 生产工厂	SCCPs: 1 018.4 ~ 1 824.4 MCCPs: 2 028.0 ~ 2 074.8	大连, 中国	[32]
CPs 生产工厂	SCCPs: 2.8 × 10 ⁴ ~ 5.54 × 10 ⁵	山东, 中国	[41]
农田	SCCPs: 39 ~ 1 609 MCCPs: 127 ~ 1 969	31 个省, 中国	[42]
污水灌溉区	SCCPs: 305 ~ 1 450	北京, 中国	[34]
化工园区	SCCPs: 37.5 ~ 995.7 MCCPs: 15.1 ~ 739.6	江苏, 中国	[4]
珠江三角洲	SCCPs: 1.9 ~ 236 MCCPs: 2.1 ~ 1 530	珠江三角洲, 中国	[12]
远郊	SCCPs: 79 ~ 948 MCCPs: 20 ~ 1 206	云南, 中国	[43]
不同土地利用类型	SCCPs: ND ~ 615 MCCPs: 1.95 ~ 188	上海, 中国	[44]
郊区	SCCPs: 7.00 ~ 541	广州, 中国	[6]
崇明岛	SCCPs: 0.42 ~ 420	崇明岛, 中国	[8]
郊区	SCCPs: <0.9 ~ 317(以有机质计)	英国	[45]
郊区	SCCPs: <0.8 ~ 417(以有机质计)	挪威	[45]
不同土地利用类型	SCCPs: 3.0 ~ 35 MCCPs: 5.1 ~ 160	瑞士	[46]

响。S6 采样点中 SCCPs 的最高含量出现在中层, 为 112 ng·g⁻¹, MCCPs 的最高含量出现在表层, 为 209 ng·g⁻¹, 表明部分 CPs 可能随大气沉降等方式进入原材料存放区域, 造成一定程度的污染。

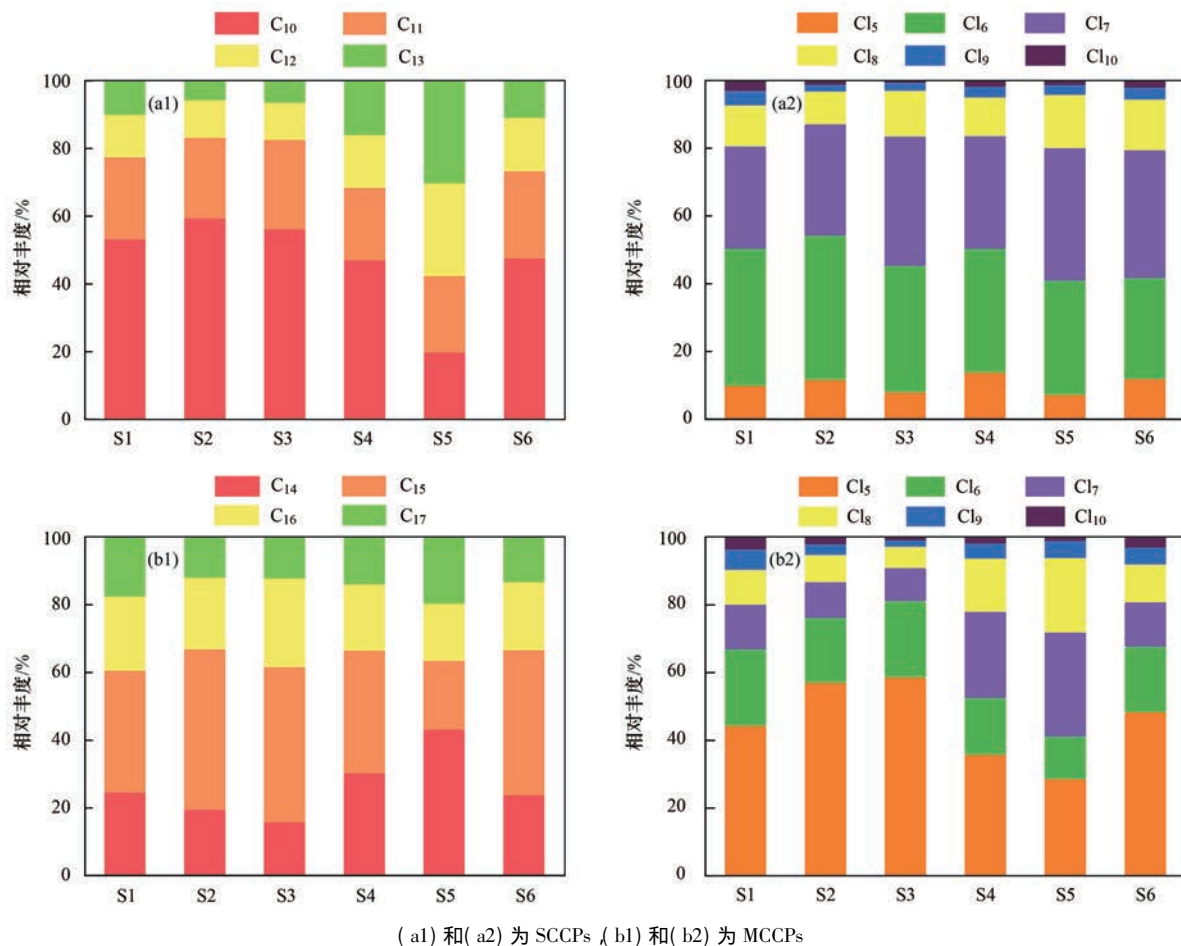
造纸厂区土壤样品中 MCCPs/SCCPs 的比值范围为 0.54 至 3.60, 其中多数 MCCPs/SCCPs 比值小于 1。近年来, 某些地区土壤中 MCCPs/SCCPs 比值大于 1^[9, 42, 44]。中国不同地区 CPs 工业产品中同类物组成特征差异较大, 可能导致不同地区土壤中 SCCPs 和 MCCPs 相对含量情况也存在差异。本研究结果显示多数样品中 SCCPs 含量高于 MCCPs, 可能因为该造纸厂区使用的 CPs 产品中 SCCPs 的相对含量较高。

2.2 造纸厂区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的同类物组成特征

造纸厂区表层土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的同类物组成特征如图 1 所示。C₁₀-CPs 是 SCCPs 含量最高的同类物, 占 SCCPs 的 20.0% ~ 59.6%。主要的氯同类物是 Cl₆-CPs 和 Cl₇-CPs, 占 SCCPs 的 60.1% ~ 79.7%。对于 MCCPs, C₁₄-CPs 和 C₁₅-CPs 是主要的碳同系物, 占 MCCPs 的 36.3 ~ 90.8%。Cl₅-CPs 是主要的氯同类物, 占 MCCPs 的 28.7% ~ 58.7%。本研究土壤中 SCCPs 同类物组成与云南地区^[43]土壤样品中 SCCPs 的组成相似, 其主要的同类物为 C₁₀Cl₆₋₇。与洋口化工园区^[4]、广州^[12]、山东半岛^[47]和大连 CPs 加

工厂周边^[34]土壤中 SCCPs 的同类物组成不同。MCCPs 同类物组成特征和崇明岛土壤样品相似, C₁₄₋₁₅Cl₅ 是其主要的同源物^[8]。与上海^[9]和台州电子垃圾拆解区土壤样品^[33]中同类物组成不同, 二者主要同源物为 C₁₄₋₁₅Cl₇₋₈。与珠江三角洲地区土壤样品^[12]中 MCCPs 同类物组成也不同, 其主要同源物为 C₁₄Cl₆₋₈。这可能由于 CPs 同类物不同的物理化学性质导致他们不同的环境行为。已经发现, CPs 的蒸气压倾向于随着碳原子的增加而降低^[48]。随着碳链长度的增加, CPs 的对数辛醇-水分配系数(log K_{ow}) 几乎呈线性增加^[28]。因此, 具有低挥发性和高疏水性的较长碳链同类物更容易吸附到污染区附近的土壤中。同时, 由于较高的挥发性和水溶性, 较短的碳链同类物倾向于经由大气传输至更远的区域。由此可进一步说明, 大气迁移可能是 SCCPs 及 MCCPs 从造纸厂源头到受污染区域的一种主要途径。

不同深度土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的同类物分布特征如图 2 所示。从中可以看出, S5 采样点表层土壤中 SCCPs 不同碳链同类物所占比例相近, 分别为 C₁₀-CPs 占 20.0%、C₁₁-CPs 占 22.5%、C₁₂-CPs 占 27.3% 和 C₁₃-CPs 占 30.1%。中层及深层土壤中 SCCPs 的主要碳同类物为 C₁₀-CPs, 分别占 SCCPs 的 55.7% 和 43.4%。Cl₆-CPs 和 Cl₇-CPs 是 S5 采样点表层、中层及深层土壤中主要的氯同系物, 占 SCCPs 的 69.6% ~ 74.9%。S5 采样点不同深度土壤中



(a1) 和 (a2) 为 SCCPs (b1) 和 (b2) 为 MCCPs

图1 表层土壤中 SCCPs 和 MCCPs 同类物组成

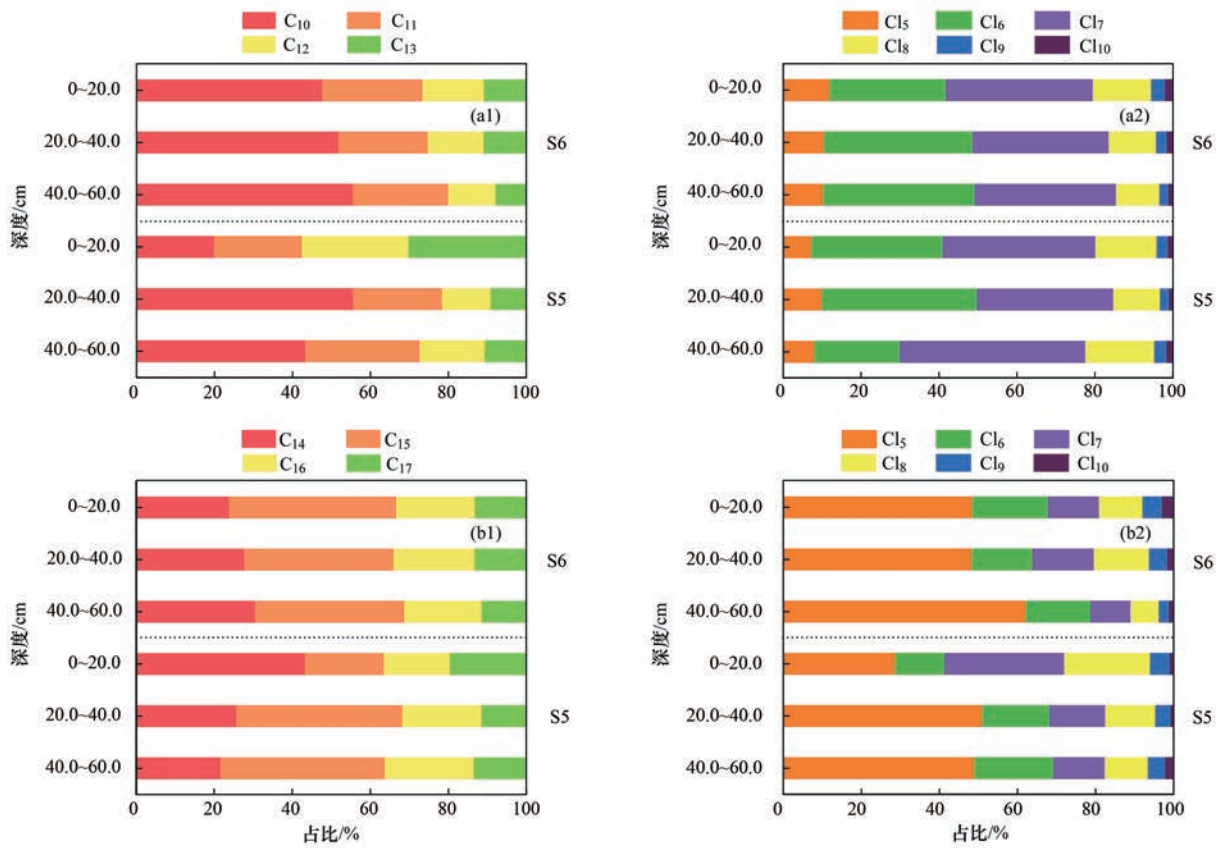
Fig. 1 Carbon and chlorine congener group profiles of SCCPs and MCCPs in surface soil samples

MCCPs 的主要碳同类物为 C_{14} -CPs 和 C_{15} -CPs, 占 MCCPs 的 63.6% ~ 68.3%, Cl_7 -CPs 和 Cl_8 -CPs 是 S5 采样点表层土壤中 MCCPs 的主要氯同类物, 占 MCCPs 的 52.7%, 中层及深层土壤中 MCCPs 的主要氯同类物为 Cl_5 -CPs, 分别占 MCCPs 的 51.0% 和 48.9%。S6 采样点不同深度的土壤样品中 CPs 同类物分布趋于一致, C_{10} -CPs 为表层、中层及深层土壤中 SCCPs 主要碳同类物, 占 SCCPs 的 47.8% ~ 55.6%。主要的氯同类物是 Cl_6 -CPs 和 Cl_7 -CPs, 占 SCCPs 的 64.8% ~ 76.8%。对于 MCCPs, C_{14} -CPs 和 C_{15} -CPs 是表层、中层及深层土壤中主要的碳同类物, 占 MCCPs 的 66.1% ~ 68.8%。 Cl_5 -CPs 是主要的氯同类物, 占 MCCPs 的 48.3% ~ 62.1%。两个采样点不同深度土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的同类物分布特征不同, 这可能是由于 S5 位于污水处理区, 其同类物受到集中处理后的造纸厂污水中 SCCPs 及 MCCPs 分布的影响; S6 位于原材料存放区, 存放产品不包含施胶剂等含有氯化石蜡的产品, 具有较高蒸气压碳链短氯化度低的同类物可能更易于通过大气沉降等方式迁移进入该地区的表层土壤中。随着深度的增加, 不同采样点土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的

同类物分布趋于一致, 可能由于碳链短氯化度低的同类物具有较高的水溶性, 因此其更易于通过雨水径流等进入深层土壤。此外, 土壤中微生物的降解作用也可能对不同深度土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的分布产生影响^[49]。

2.3 造纸厂区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 来源解析

为进一步了解造纸厂区土壤中 SCCPs 和 MCCPs 的污染来源, 对土壤样品与用作施胶剂的 CP42、三类 CP52 (CP52 I、CP52 II、CP52 III) 及 CP70 产品^[50]进行主成分分析。取特征向量 > 1, 并提取前两个成分, 第一主成分和第二主成分 (PC1 和 PC2) 占总方差的 95.8%, 如图 3 所示。PC1 对总方差的贡献率为 82.4%, 其特征是除 S5 外, 其余采样点及 CP52 III 的负载量很高, 表明厂区土壤中 CPs 可能与施胶剂产品 CP52 III 的使用有关。PC2 对总方差的贡献率为 13.4%, S5 及 CP52 I 的负载量很高。厂区土壤样品均与施胶剂产品 CP52 的分布较为接近, 表明土壤中 SCCPs 及 MCCPs 可能主要来自于施胶剂产品 CP52 的生产和使用。但污水处理区样品与造纸厂污水的同类物分布有所差异, 表明污水处理区样品除受到造纸厂污水的影响外, 还受到其他因素



(a1) 和 (a2) 为 SCCPs (b1) 和 (b2) 为 MCCPs

图 2 表层、中层及深层土壤中 SCCPs 和 MCCPs 同类物组成

Fig. 2 Carbon and chlorine congener group profiles of SCCPs and MCCPs in surface, middle-layer, and deep-layer soil of the soil columns

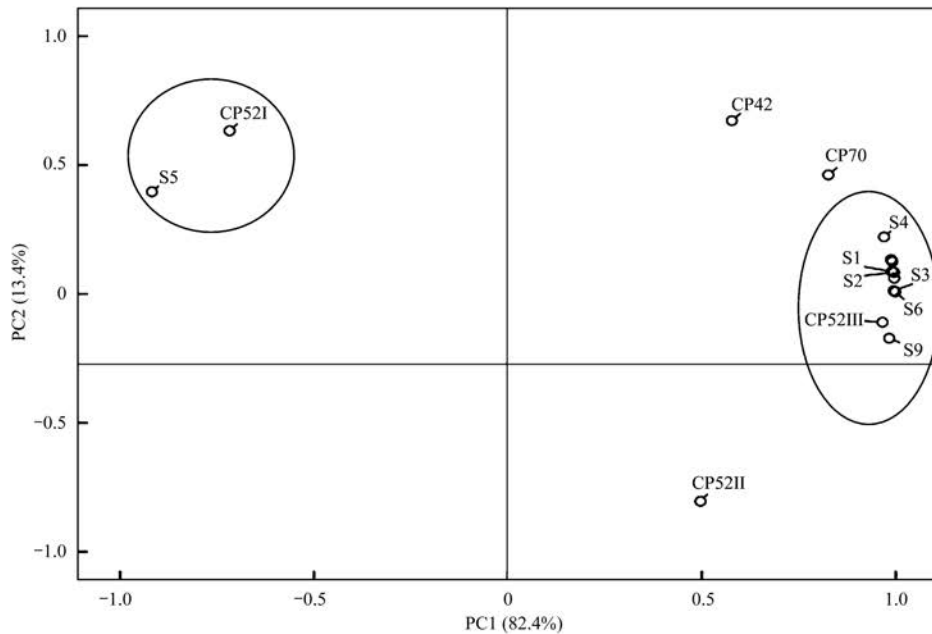


图 3 土壤样品中不同碳链长度 CPs 同类物的主成分分析因子载荷

Fig. 3 Principal component analysis factor loading diagram for eight carbon congener groups in the soil samples

的影响,有待进一步地分析.

2.4 造纸厂区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的风险评估
商值法是化学类污染物生态风险评价常用的方法之一,其以化学和生态毒理学为基础,可操作性强,且结论明确,一般在污染物生物毒性数据相对较

少的情况下使用^[51]. SCCPs 及 MCCPs 作为一类新兴的污染物毒性数据相对缺乏,故本研究采用商值法进行初步的风险评价.

SCCPs 和 MCCPs 对土壤生物的预测无效应含量(PNEC)分别为 $5.28 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $28 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[52, 53].

基于本研究区域土壤中 SCCPs 及 MCCPs 含量和报告毒理学阈值进行初步风险评估,结果表明,以 SCCPs 为评估对象时,厂区内除污水处理区及施胶区表层土壤 RQ 值 > 0.1,处于中等风险等级外,其他地区土壤 RQ 范围为 0.01 ~ 0.03,均表现为低风险.以 MCCPs 为评估对象时,污水处理区表层土壤,施胶区的表层及深层土壤及原材料存放区的表层土壤中 MCCPs 的 RQ 值 ≥ 0.01 ,处于低风险等级,其他地区土壤均无明显风险.

土壤暴露是一种人体暴露和环境化学品中的重要途径.土壤中的 SCCPs 和 MCCPs 暴露于人体主要有两个途径:土壤摄取和皮肤吸收,人类从食物和其他来源摄入少量土壤,包括摄入从上呼吸道区域清除的吸入颗粒.此外,小孩可能会在儿童时期作为正常行为或因异食癖而直接摄入土壤^[38].根据所测的 SCCPs 和 MCCPs 在土壤中的含量,结合人体暴露模

型计算得到造纸厂区不同位置人体暴露值如表 4 所示.根据成人和儿童的口径摄入和皮肤吸收暴露计算发现,不同位置成人的土壤摄入量均小于儿童,成人通过皮肤吸收污染土壤的每日暴露值与儿童相近.成人通过土壤摄取的 CPs 每日暴露值均小于儿童,这主要是因为儿童玩耍时更容易摄入土壤并且儿童相比于成人具有较轻的体重.另一方面,成人与儿童通过皮肤吸收受污染土壤的每日暴露值相近,这主要是因为成人暴露于外界的皮肤面积较多.污水处理区与施胶区的成人和儿童的总暴露值 [$\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]分别为 8.81×10^{-3} 、 4.21×10^{-2} 和 5.57×10^{-3} 、 2.65×10^{-2} .这可能与污水处理区和施胶区表层土壤中 CPs 含量较高有关.总的来说,儿童和成人人体暴露值低于 TDI [$10 \mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$],说明造纸厂区非饮食暴露导致的健康风险较低.

表 4 造纸厂区土壤中 CPs 的人体暴露评估/ $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$

Table 4 Human exposure assessment of CPs in soil of paper mill plant/ $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$

项目	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
$E_{\text{ing-成人}}$	4.47×10^{-5}	3.46×10^{-5}	8.19×10^{-5}	1.07×10^{-3}	1.69×10^{-3}	7.58×10^{-5}	5.64×10^{-5}	5.59×10^{-5}	5.94×10^{-5}	2.58×10^{-5}
$E_{\text{ing-儿童}}$	9.43×10^{-4}	7.29×10^{-4}	1.73×10^{-3}	2.25×10^{-2}	3.57×10^{-2}	1.60×10^{-3}	1.19×10^{-3}	1.18×10^{-3}	1.25×10^{-3}	5.44×10^{-4}
$E_{\text{derm-成人}}$	1.88×10^{-5}	1.46×10^{-5}	3.45×10^{-5}	4.50×10^{-3}	7.12×10^{-3}	3.19×10^{-5}	2.38×10^{-5}	2.35×10^{-5}	2.50×10^{-5}	1.09×10^{-5}
$E_{\text{derm-儿童}}$	1.69×10^{-4}	1.30×10^{-4}	3.09×10^{-4}	4.03×10^{-3}	6.38×10^{-3}	2.86×10^{-4}	2.13×10^{-4}	2.11×10^{-4}	2.24×10^{-4}	9.73×10^{-5}

3 结论

本研究利用全二维气相色谱-电子捕获负化学离子源-质谱仪器检测造纸厂区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的含量水平.厂区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 的含量高于化工园区及珠江三角洲地区土壤,处于较高的水平. $C_{10}Cl_{6-7}$ 及 $C_{14-15}Cl_5$ 是大部分土壤样品的主要同类物.不同采样点剖面土壤中 SCCPs 及 MCCPs 含量及同类物变化不同,可能是由于所受 CPs 影响不同.主成分分析结果表明,厂区土壤中 SCCPs 及 MCCPs 可能主要来自于 CP52 产品的生产和使用.初步的风险评价表明,厂区土壤中 CPs 对土壤生物及人体健康未构成明显风险.但我国未限制 CPs 的生产及使用,因此其引起的生态及健康风险应进一步关注.

参考文献:

- [1] De Boer J, El Sayed A T, Fiedler H, *et al.* The handbook of environmental chemistry [M]. Berlin: Springer Verlag, 2010.
- [2] Tomy G T, Fisk A T, Westmore J B, *et al.* Environmental chemistry and toxicology of polychlorinated *n*-alkanes [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1998, **158**: 53-128.
- [3] 王坤然. 氯化石蜡的检测技术及其环境行为研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.
- [4] Huang D, Gao L R, Qiao L, *et al.* Concentrations of and risks posed by short-chain and medium-chain chlorinated paraffins in

soil at a chemical industrial park on the southeast coast of China [J]. Environmental Pollution, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113704.

- [5] 黄慧婷. 短链和中链氯化石蜡的人体外暴露水平研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [6] Chen L G, Huang Y M, 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]. Journal of Chromatography A, 2013, **1274**: 36-43.
- [7] Zeng L X, 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**: 88-94.
- [8] Wang X T, 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]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(7): 4742-4749.
- [9] Wang X T, Xu S Y, Wang X K, *et al.* Occurrence, homologue patterns and source apportionment of short-and medium-chain chlorinated paraffins in suburban soils of Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2017, **180**: 302-311.
- [10] Huang Y M, Chen L G, Feng Y B, *et al.* Short-chain chlorinated paraffins in the soils of two different Chinese cities: Occurrence, homologue patterns and vertical migration [J]. Science of the Total Environment, 2016, **557-558**: 644-651.
- [11] Wang T, Han S L, Yuan B, *et al.* Summer-winter concentrations and gas-particle partitioning of short chain chlorinated paraffins in the atmosphere of an urban setting [J]. Environmental Pollution, 2012, **171**: 38-45.

- [12] Wang Y, Li J, Cheng Z N, *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]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(6): 2679-2687.
- [13] Zhu X H, Bai H, Gao Y, *et al.* Concentrations and inhalation risk assessment of short-chain polychlorinated paraffins in the urban air of Dalian, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(26): 21203-21212.
- [14] Shang H T, Fan X H, Kubwabo C, *et al.* Short-chain and medium-chain chlorinated paraffins in Canadian house dust and NIST SRM 2585 [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(8): 7453-7462.
- [15] Chen H, Lam J C W, Zhu M S, *et al.* Combined effects of dust and dietary exposure of occupational workers and local residents to short- and medium-chain chlorinated paraffins in a mega e-waste recycling industrial park in South China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(20): 11510-11519.
- [16] Liu L H, Ma W L, Liu L Y, *et al.* Occurrence, sources and human exposure assessment of SCCPs in indoor dust of northeast China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **225**: 232-243.
- [17] 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.
- [18] Huang Y M, Chen L G, Jiang G, *et al.* Bioaccumulation and biomagnification of short-chain chlorinated paraffins in marine organisms from the Pearl River Estuary, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **671**: 262-269.
- [19] 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.
- [20] Zeng L X, Chen R, Zhao Z S, *et al.* Spatial distributions and deposition chronology of short chain chlorinated paraffins in marine sediments across the Chinese Bohai and Yellow Seas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(20): 11449-11456.
- [21] 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**(18): 9898-9906.
- [22] Luo X J, Sun Y X, Wu J P, *et al.* Short-chain chlorinated paraffins in terrestrial bird species inhabiting an e-waste recycling site in South China [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **198**: 41-46.
- [23] Sun R X, Luo X J, Tang B, *et al.* Short-chain chlorinated paraffins in marine organisms from the Pearl River Estuary in South China: residue levels and interspecies differences [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **553**: 196-203.
- [24] Ockenden W A, Breivik K, Meijer S N, *et al.* The global recycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **121**(1): 75-80.
- [25] Li J, Zhang G, Qi S H, *et al.* Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **372**(1): 215-224.
- [26] Gevaio B, Ghadban A N, Uddin S, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soils along a rural-urban-rural transect: sources, concentration gradients, and profiles [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(12): 3666-3672.
- [27] Environment Agency. Updated risk assessment of alkanes, C₁₄₋₁₇, chloro (medium-chain chlorinated paraffins) [EB/OL]. <https://echa.europa.eu/documents/10162/d317126f-75bc-4ba6-a8be-7ecaa2a96656>, 2019-06-06.
- [28] Hilger B, Fromme H, Völkel W, *et al.* Occurrence of chlorinated paraffins in house dust samples from Bavaria, Germany [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **175**: 16-21.
- [29] 王香爱, 王淑荣. 氯化石蜡-70 的生产应用及市场前景 [J]. *化工科技*, 2008, **16**(2): 56-59.
- Wang X A, Wang S R. Production and market prospects of chloroparaffin-70 [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2008, **16**(2): 56-59.
- [30] 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**(2): 369-378.
- Xu C, Xu J H, Zhang J B. Emission inventory prediction of short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in China [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2014, **50**(2): 369-378.
- [31] Feo M L, Eljarrat E, Barceló D, *et al.* Occurrence, fate and analysis of polychlorinated n-alkanes in the environment [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, **28**(6): 778-791.
- [32] Xu J Z, Gao Y, Zhang H J, *et al.* Dispersion of short- and medium-chain chlorinated paraffins (CPs) from a CP production plant to the surrounding surface soils and coniferous leaves [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(23): 12759-12766.
- [33] Xu C, Zhang Q, Gao L R, *et al.* Spatial distributions and transport implications of short- and medium-chain chlorinated paraffins in soils and sediments from an e-waste dismantling area in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **649**: 821-828.
- [34] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(6): 2100-2106.
- [35] Vragović N, Bažulić D, Njari B. Risk assessment of streptomycin and tetracycline residues in meat and milk on Croatian market [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2011, **49**(2): 352-355.
- [36] Yao Y M, Zhao Y Y, Sun H W, *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in indoor air and dust from homes and various microenvironments in China: Implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(5): 3156-3166.
- [37] Shi L M, Gao Y, Zhang H J, *et al.* Concentrations of short- and medium-chain chlorinated paraffins in indoor dusts from malls in China: implications for human exposure [J]. *Chemosphere*, 2017, **172**: 103-110.
- [38] 罗冬梅. 长三角典型城市土壤短链氯化石蜡 (SCCPs) 的赋存特征及风险评价 [D]. 上海: 华东师范大学, 2020.
- Luo D M. Occurrence characteristics and risk assessment of short chlorinated paraffins (SCCPs) in typical urban soils of Yangtze River Delta [D]. Shanghai: East China Normal University, 2020.
- [39] 李如忠, 周爱佳, 童芳, 等. 合肥市城区地表灰尘重金属分布特征及环境健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(9):

- 2661–2668.
Li R Z, Zhou A J, Tong F, *et al.* Distribution of metals in urban dusts of Hefei and health risk assessment [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(9): 2661–2668.
- [40] Wang X T, Zhou J, Lei B L, *et al.* Atmospheric occurrence, homologue patterns and source apportionment of short- and medium-chain chlorinated paraffins in Shanghai, China: Biomonitoring with Masson pine (*Pinus massoniana* L.) needles [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **560–561**: 92–100.
- [41] Wang P W, Zhao N, Cui Y, *et al.* Short-chain chlorinated paraffin (SCCP) pollution from a CP production plant in China: dispersion, congener patterns and health risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2018, **211**: 456–464.
- [42] Aamir M, Yin S S, Zhou Y T, *et al.* Congener-specific C₁₀–C₁₃ and C₁₄–C₁₇ chlorinated paraffins in Chinese agricultural soils: spatio-vertical distribution, homologue pattern and environmental behavior [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **245**: 789–798.
- [43] Wang K R, Gao L R, Zhu S, *et al.* Spatial distributions and homolog profiles of chlorinated nonane paraffins, and short and medium chain chlorinated paraffins in soils from Yunnan, China [J]. *Chemosphere*, 2020, **247**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.125855.
- [44] Wang X T, Wang X K, Zhang Y, *et al.* Short- and medium-chain chlorinated paraffins in urban soils of Shanghai: spatial distribution, homologue group patterns and ecological risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **490**: 144–152.
- [45] Halse A K, Schlabach M, Schuster J K, *et al.* Corrigendum to “Endosulfan, pentachlorobenzene and short-chain chlorinated paraffins in background soils from Western Europe” [Environ. Pollut. 196 (2015), 21–28] [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 1477–1479.
- [46] Bogdal C, Niggeler N, Glüge J, *et al.* Temporal trends of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in Swiss soils [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 891–899.
- [47] Zhao N, Cui Y, Wang P W, *et al.* Short-chain chlorinated paraffins in soil, sediment, and seawater in the intertidal zone of Shandong Peninsula, China: distribution and composition [J]. *Chemosphere*, 2019, **220**: 452–458.
- [48] Drouillard K G, Tomy G T, Muir D C G, *et al.* Volatility of chlorinated *n*-alkanes (C₁₀–C₁₂): vapor pressures and Henry’s law constants [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, **17**(7): 1252–1260.
- [49] Omori T, Kimura T, Kodama T. Bacterial cometabolic degradation of chlorinated paraffins [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1987, **25**(6): 553–557.
- [50] 张榆, 许鹏军, 赵虎, 等. 氯化石蜡产品中短链和中链同系物的指纹分布 [J]. *中国环境科学*, 2019, **3**(39): 1208–1216.
Zhang Y, Xu P J, Zhao H, *et al.* Fingerprint patterns of SCCP and MCCP homologues in chlorinated paraffin products [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(3): 1208–1216.
- [51] 勾倩倩. 近岸海域石油类和多环芳烃生态风险评价 [D]. 天津: 天津大学, 2016.
Gou Q Q. Ecological risk assessment on petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal waters [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [52] Bezchlebová J, Černohlávková J, Kobetičová K, *et al.* Effects of short-chain chlorinated paraffins on soil organisms [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, **67**(2): 206–211.
- [53] Glüge J, Schinkel L, Hungerbühler K, *et al.* Environmental risks of medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs): a review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(12): 6743–6760.