

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023120501

CSTR:32061.14.hjhx.2023120501

于浩然, 高媛, 张海军, 等. 市售聚氯乙烯 (PVC) 塑料制品中短链及中链氯化石蜡含量分析及排放预测[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3678-3687.

YU Haoran, GAO Yuan, ZHANG Haijun, et al. Determination and emission estimation of short-chain and medium-chain chlorinated paraffins in PVC plastic products[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3678-3687.

市售聚氯乙烯 (PVC) 塑料制品中短链及中链氯化石蜡含量分析及排放预测*

于浩然^{1,2} 高媛^{1**} 张海军¹ 陈吉平¹

(1. 中国科学院分离分析化学重点实验室, 中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 氯化石蜡 (chlorinated paraffins, CPs) 是一系列正构烷烃氯代混合物, 常用作阻燃和塑化添加剂. 其中, 短链氯化石蜡 (SCCPs) 和中链氯化石蜡 (MCCPs) 具备典型持久性有机污染物属性. 作为聚氯乙烯 (PVC) 最大的生产和消费国, 我国约有 70%CPs 产品被添加到 PVC 塑料当中, 其添加 SCCPs 和 MCCPs 的含量水平和潜在排放暴露风险需要重点关注. 本研究采用气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱 (GC-Orbitrap-HRMS) 检测市售 5 类 25 种典型 PVC 塑料中 SCCPs 和 MCCPs 水平. 结果表明, 塑料中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度范围为 0.010—64.2 mg·g⁻¹ 和 0.002—50.9 mg·g⁻¹, 不同样品间的 SCCPs 和 MCCPs 的含量差异明显, 浓度水平依次为线缆>地毯/垫>地板革>硬管>布线槽. 不同材料中 SCCPs 同系物分布存在差异, 线缆护套和地毯/垫中 C₁₃-CPs 为 SCCPs 的主要同族体, 地板革中 SCCPs 以 C₁₀-CPs 为主, 硬管和布线槽中各碳同族体相对丰度无显著差异. MCCPs 在所有材料中分布模式相似, 均以 C₁₄-CPs 为主. SCCPs 以 Cl₇ 和 Cl₈ 为主, MCCPs 的氯分布更为集中, 以 Cl₈ 为主. 通过排放预测模型评估了 5 类 PVC 塑料中 SCCPs 和 MCCPs 向空气、地表水和土壤中的年最大排放量, 分别为 2.73 kt(空气)、0.82 kt(地表水) 以及 0.11 kt(土壤), 确定 PVC 塑料的生产及使用是环境中 SCCPs 和 MCCPs 的重要排放源.

关键词 气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱, 短链氯化石蜡, 中链氯化石蜡, PVC 塑料, 排放评估.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Determination and emission estimation of short-chain and medium-chain chlorinated paraffins in PVC plastic products

YU Haoran^{1,2} GAO Yuan^{1**} ZHANG Haijun¹ CHEN Jiping¹

(1. CAS Key Laboratory of Separation Sciences for Analytical Chemistry, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract Chlorinated paraffins (CPs) are a series of synthetic chlorinated n-alkanes, which are widely used as flame retardants and plasticizers. Among them, short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) and medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs) attract worldwide attentions due to their persistence, long range transportation, bioaccumulation and toxicity, which have been included as

2023 年 12 月 5 日收稿 (Received: December 5, 2023).

* 国家重点研发计划 (2022YFC3105500) 和国家自然科学基金 (21976174, 22276186) 资助.

Supported by the National Key Research and Development Program (2022YFC3105500) and National Natural Science Foundation of China (21976174, 22276186).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 411-84379972, E-mail: acyoyo@dicp.ac.cn

persistent organic pollutants (POPs) and candidate POPs, respectively. China is the largest producer and consumer of polyvinyl chloride (PVC) products, in which approximately 70% of CP products have been applied. Therefore, the concentrations of SCCPs and MCCPs in commercial PVC products and their potential exposure risk should be a critical concern. In this study, chromatography-orbitrap-high-resolution mass spectrometry (GC-Orbitrap-HRMS) was adopted to determine the concentrations and congener pattern characteristics of SCCPs and MCCPs in 25 species in five PVC product categories. Their concentrations were in the range of 0.010—64.2 mg·g⁻¹ for SCCPs and 0.002—50.9 mg·g⁻¹ for MCCPs, respectively. It differed a lot among the individual samples, following cable>PVC mat>PVC flooring>pipe>groove. The C₁₃-CPs predominated in SCCP congener patterns in carpets/mats and cables, while the C₁₀-CPs exhibited the highest relative abundance in flooring. No significant differences of SCCP congener patterns were found in the pipe and groove. The congener patterns of MCCPs were similar in all the test products, with the C₁₄-CPs in majority. From the perspective of chlorine distribution characteristics, the abundances of Cl₇ and Cl₈ congeners of SCCPs were dominated while MCCPs was predominated by Cl₈ congeners. The annual emissions of SCCPs and MCCPs from these five PVC product categories were evaluated by the emission prediction mode, the maximum emissions of which were 2.73 kt (air), 0.82 kt (surface water) and 0.11 kt (soil), respectively. The production and use of PVC products was indicated as a potential source of SCCPs and MCCPs released to the environment.

Keywords gas chromatography-orbitrap-high-resolution mass spectrometry (GC-Orbitrap-HRMS), short-chain chlorinated paraffins (SCCPs), medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs), polyvinylchloride products, emission evaluation.

氯化石蜡(chlorinated paraffins, CPs)是一组人工合成的氯代烷烃混合物,其通式为 C_nH_{2n+2-m}Cl_m. 由于 CPs 化学性质稳定以及具有良好的阻燃性,其被广泛用作阻燃剂和增塑剂添加到塑料、革制品和纺织材料等产品中^[1-3]. CPs 按照碳链长度可分为短链氯化石蜡(SCCPs, C₁₀₋₁₃)、中链氯化石蜡(MCCPs, C₁₄₋₁₇)和长链氯化石蜡(LCCPs, >C₁₇). 其中, SCCPs 因其具有持久性、远距离迁移能力以及生物累积性等特性,在 2017 年被列为《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(POPs 公约)中的 A 类受控污染物^[4]. MCCPs 由于与 SCCPs 相似的环境行为及毒性效应,于 2023 年被建议将氯含量不低于 45% 的 MCCPs 列入 POPs 公约^[5]. 因此,我国面临 SCCPs 和 MCCPs 的双重履约重任,亟需对我国 SCCPs 和 MCCPs 的环境存量、排放清单开展深入系统研究.

2021 年,我国聚氯乙烯(PVC)塑料及其制品的生产量及消费量达到 21.3 Mt 和 19.9 Mt,需求旺盛^[6]. 同时,我国也是 CPs 主要的生产国和消费国,CPs 年产量约在 1 Mt 左右^[7-8]. 国内约 70% 的 CPs 产品主要作为塑化剂和阻燃剂被添加到 PVC 塑料中^[9]. 2019 年,我国约有 13.2—208.3 kt SCCPs 和 11.2—334.3 kt MCCPs 被用于 PVC 生产^[10]. 含 SCCPs 和 MCCPs 的 PVC 塑料被广泛应用于各行业将对人体健康暴露造成风险^[11-13].

我国和欧盟发布了皮革及玩具制品中氯化石蜡的检测方法标准,规定的检测仪器为气相色谱-负化学源质谱和液相色谱-二级串联质谱^[14-16]. 针对环境介质中氯化石蜡检测多采用色谱-负化学源低分辨质谱法^[17-19]. 采用常规低分辨质谱法时,CPs 同系物间难以在色谱上实现完全分离,且质谱上存在质量干扰而难以准确定量. 气相-静电场轨道阱高分辨质谱(GC-Orbitrap-HRMS)因其高灵敏度、高分辨率、高通量的优势,而广泛用于复杂基质新污染物的定性与定量分析^[20-21]. 近年来,已有报道基于超高效液相-静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-Orbitrap-HRMS)、高效液相-四极杆飞行时间质谱(HPLC-Q-TOF-MS)和四极杆飞行时间质谱(Q-TOF-MS)直接进样等测定环境等介质中氯化石蜡的赋存水平^[22-26],但对塑料产品中 CPs 研究尚在起步阶段^[27],罕有针对 PVC 塑料制品的超高分辨质谱定量分析方法. 本研究采用气相色谱-负化学源静电场轨道阱高分辨质谱(GC-NCI-Orbitrap-HRMS)定量分析 5 类典型 PVC 塑料中 SCCPs 和 MCCPs,采用全扫描方式对 64 种氯原子数为 5—12 的 SCCPs 和 MCCPs 同系物

进行监测,有效避免同系物间质量干扰,提高定量结果准确性.同时开展 PVC 产品中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度水平分析并评估其年排放水平,对我国氯化石蜡管控以及为健康暴露风险提供数据基础具有重要意义.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器、实验试剂与材料

Q Exactive GC-Orbitrap 高分辨质谱仪(配备 AI1310 自动进样器和 TRACE 1310 气相色谱仪,赛默飞世尔科技公司);DC-12 氮吹浓缩仪(上海安谱公司);R-205 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司).

农残级二氯甲烷、正己烷和正壬烷购自 J.T. Baker (Phillipsburg, U.S.A.). 活性硅胶(63—100 μm , 德国 SUNCHROM 公司)和无水硫酸钠(分析纯,天津大茂)分别在 650 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 6 h 和 4 h 进行活化. 44% 酸化硅胶由浓硫酸(98%, 优级纯)和活性硅胶按 0.44 : 0.56 的质量比配置并搅拌均匀制得. SCCPs 和 MCCPs 标准品购自 Dr.Ehrenstorfer GmbH(Augsburg, Germany), 氯含量为 51.0%、55.5%、63.0% 和 42.0%、52.0%、57.0%(100 $\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ 环己烷). 提取内标 $^{13}\text{C}_6\text{-}\alpha\text{-HCH}$ 和回收率内标 $^{13}\text{C}_{10}\text{-反式氯丹}$ ($^{13}\text{C}_{10}\text{-transCD}$) 均购自剑桥同位素实验室(CIL, Andover, U.S.A.).

1.2 标准溶液的配制

将提取内标 $^{13}\text{C}_6\text{-}\alpha\text{-HCH}$ 和回收率内标 $^{13}\text{C}_{10}\text{-transCD}$ 分别用壬烷配制成质量浓度为 20 $\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ 和 5 $\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ 的储备液. 等体积混合 51.5% 和 55.5%SCCPs 标准溶液得到 53.5% 的 SCCPs 混合标准溶液; 等体积混合 55.5% 和 63.0%SCCPs 标准溶液得到 59.3% 的 SCCPs 混合标准溶液; 等体积混合 42.0% 和 52.0%MCCPs 标准溶液得到 47.0% 的 MCCPs 混合标准溶液; 等体积混合 52.0% 和 57.0%MCCPs 标准溶液得到 54.5% 的 MCCPs 混合标准溶液; 所有配置混合标准溶液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存备用.

1.3 样品的采集与前处理

1.3.1 样品采集

选择 5 类 PVC 塑料,包括线缆外护套(简称线缆)、PVC 地毯/垫、地板革、PVC 硬管和 PVC 布线槽,共计 25 种材料. 所有材料均购自当地建材市场.

1.3.2 样品前处理

将样品剪至 0.1 cm^2 左右的碎片,采用液氮研磨至完全破碎,过 80 目尼龙筛. 称取研磨过筛后样品 10 mg, 置于滤纸筒中,加入 10 μL $^{13}\text{C}_6\text{-}\alpha\text{-HCH}$ 作为提取内标,采用 260 mL 正己烷/二氯甲烷混合溶剂(1 : 1, V/V)索氏提取 16 h. 通过旋转蒸发器将提取液浓缩至 1—2 mL.

1.3.3 浓缩液净化

采用复合硅胶柱进行净化处理,从下至上依次为: 2 g 无水硫酸钠、2 g 活性硅胶、5 g 44% 酸化硅胶和 6 g 无水硫酸钠. 先用 20 mL 二氯甲烷淋洗复合硅胶柱,再用 20 mL 正己烷活化. 然后将样品转移至柱头,依次用 50 mL 正己烷/二氯甲烷混合溶剂(1 : 1, V/V)和 80 mL 正己烷/二氯甲烷混合溶剂(1 : 2, V/V)洗脱,将洗脱液旋转蒸发至 1—2 mL,转移至微量管中氮吹至近干,加入 $^{13}\text{C}_{10}\text{-transCD}$ 定容至 10 μL .

1.4 色谱-质谱条件

气相色谱柱采用 DB-5(15 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)柱; 不分流进样,进样量为 1 μL ; 进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$; 柱程序升温控制如下: 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min, 最终以 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 310 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min.

GC-Orbitrap-HRMS 使用负化学源(NCI), 监测离子为 $[\text{M}-\text{Cl}]^{-}$; 传输线及离子源温度分别为 260 $^{\circ}\text{C}$ 和 220 $^{\circ}\text{C}$; 全扫描模式下,质量范围 m/z 在 200—1000 之间; 载气采用高纯氦气(99.999%, 流速 1.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 反应气为甲烷(99.99%, 流速 1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$); 质量分辨率保持在 60000 以上(m/z 219). 选择 32 个 SCCPs 和 32 个 MCCPs 同系物,监测丰度最高的两个碎片离子作为定量离子和定性离子.

1.5 定量分析方法

本研究采用 Reth 等建立的氯化石蜡定量方法,依据总响应因子与计算氯含量的回归关系进行定

量计算^[28]. 利用已配置的混合标准溶液, 经质谱数据采集后, 按如下公式计算获得标准物中 SCCPs 或 MCCPs 的总响应因子和计算氯含量.

$$\text{Total response factor} = \frac{\sum_{n,m} A(C_n H_{2n+2-m} Cl_m)}{A(\text{ISTD}) \times \text{amount CPs}} \quad (1)$$

$$\text{Chlorine content(cal.)} = \sum_{n,m} \frac{A(C_n H_{2n+2-m} Cl_m) \times \text{Chlorine content}(C_n H_{2n+2-m} Cl_m)}{\sum_{n,m} A(C_n H_{2n+2-m} Cl_m)} \quad (2)$$

式中, A 为监测离子的峰面积; n 和 m 的范围分别为 $n = 10—13$ (SCCPs) 或 $14—17$ (MCCPs) 和 $m = 5—12$; ISTD 为回收率内标; amount CPs 为混合标准溶液中 SCCPs 或 MCCPs 的总质量 (ng). 最终按总响应因子与计算氯含量的回归关系分别制作 SCCPs 和 MCCPs 的回归曲线并计算样品中 SCCPs 和 MCCPs 的总质量. SCCPs 和 MCCPs 回归曲线的 R^2 分别为 0.978 和 0.944.

计算实际样品时, 先依据式(2)分别获得样品中 SCCPs 和 MCCPs 的计算氯含量, 再按回归曲线获得实际样品的总响应因子, 最后按式(1)计算 SCCPs 和 MCCPs 的总质量.

1.6 质量控制及质量保证

所有玻璃器皿使用专用洗涤液进行清洗, 然后用超纯水冲洗 3 次, 在使用前用正己烷润洗 3 次. 向石英砂中分别加入 10 μL 浓度为 100 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ SCCPs (55.5%Cl) 和 MCCPs (52.0%Cl) 标准溶液并混匀, 随后将石英砂装入滤纸筒, 其提取净化步骤同上. SCCPs 和 MCCPs 的质量加标回收率分别为 100.7% \pm 6.4% 和 90.9% \pm 6.1% ($n=6$), 方法检出限分别为: 9.6 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 9.0 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($n=6$); 空白对照组采用滤纸筒按上述提取和净化流程进行样品前处理及仪器分析, SCCPs 和 MCCPs 的空白分别为 2.5—4.4 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($n=4$, 平均值 3.4 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 0.18—0.46 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($n=4$, 平均值 0.3 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 空白对照实验的 SCCPs 和 MCCPs 浓度均低于方法检出限. 每 6 个样品之间编入一个空白样品, 以监测可能的实验过程污染. 所有样品提取内标的回收率为 42.6%—124% (平均为 88.9% \pm 23.5%), 所有样品中 CPs 含量均已经过回收率校正处理. 使用高分辨质谱检测的方法检出限与其它研究对比如表 1 所示.

表 1 不同塑料制品中 SCCPs 和 MCCPs 分析方法对照

Table 1 Comparison of analysis of SCCPs and MCCPs in plastic products

样品 Sample type	检测仪器 Instrument	离子源 Ion source	方法检出限 Method detection limit	参考文献 Reference
PVC塑料	GC-Orbitrap-HRMS	NCI	SCCPs: 9.6 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ MCCPs: 9.0 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	本研究
PVC、PET、PP和PE等	GC-Q-TOF-MS	NCI	SCCPs: 7.2 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ MCCPs: 19.4 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	[29]
塑料玩具	GC-LRMS	NCI	SCCPs: 36 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	[30]
PVC、橡胶和皮革等	GC-LRMS	NCI	SCCPs: 50 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ MCCPs: 50 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	[10]
PVC	LC-MS/MS	ESI	CPs同系物: 1—10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	[31]
背包	GC-LRMS	NCI	SCCPs: 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[32]

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 PVC 塑料中短链及中链氯化石蜡

25 种材料中均检出 SCCPs 和 MCCPs, 质量浓度为 0.010—64.2 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.002—50.9 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (表 2). 不同种类样品间 SCCPs 和 MCCPs 含量差异显著, 其中, 线缆中氯化石蜡含量最高, 其次为地毯>地板革>硬管>布线槽. SCCPs 计算氯含量为 60.9%—64.8%, MCCPs 的计算氯含量略低于 SCCPs, 在 58.0%—61.0% 之间.

已有报道表明线缆中氯化石蜡存量较高. 欧盟在关于含 SCCPs 的废物无害化管理草案中指出线缆中 SCCPs 含量水平在 11.0—45.7 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间^[33]. Chen 等^[10] 报道国内线缆中 SCCPs 和 MCCPs 含量分别为 0.2—51.8 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.1—94.1 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Wang 等^[29] 调研了北京当地市场中聚乙烯对苯二甲酸酯 (PET)、聚丙烯 (PP) 和 PVC 等 6 类高分子材料共 108 个样品, 发现 PVC 塑料中 CPs 含量远高于其它

材料,尤其是线缆中 SCCPs 和 MCCPs 存量较高,达到 25.5—191 mg·g⁻¹ 和 31.4—145 mg·g⁻¹,略高于本研究的线缆中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度水平(SCCPs: 6.01—64.2 mg·g⁻¹, MCCPs: 6.22—50.9 mg·g⁻¹).

表 2 PVC 塑料中 SCCPs 和 MCCPs 质量浓度及氯含量

Table 2 Mass concentration and chlorine content of SCCPs and MCCPs in PVC products

样品编号 Sample ID	SCCPs		MCCPs	
	浓度/(mg·g ⁻¹) Concentration	氯含量/(%Cl) Chlorine content	浓度/(mg·g ⁻¹) Concentration	氯含量/(%Cl) Chlorine content
PVC 线缆 PVC Cable				
C1	34.8	63.4	21.0	60.6
C2	29.5	63.3	11.6	60.2
C3	35.3	63.4	15.8	59.6
C4	64.2	63.8	50.9	60.9
C5	30.2	62.2	25.2	58.7
C6	20.2	63.5	20.5	59.9
C7	6.01	62.8	6.22	59.0
PVC 地毯 PVC Mat				
M1	0.524	61.3	20.2	59.6
M2	15.1	63.0	7.22	59.6
M3	0.042	62.7	0.115	58.0
M4	6.59	60.9	21.5	58.5
M5	10.2	64.3	5.10	60.6
M6	0.105	63.0	0.029	59.1
PVC 地板革 PVC Flooring				
F1	0.010	63.0	0.002	58.4
F2	3.45	64.8	2.30	60.7
F3	0.020	62.9	0.035	58.5
F4	2.40	64.6	1.71	60.8
F5	0.957	63.4	0.496	59.2
F6	0.039	63.9	0.014	59.6
PVC 硬管 PVC Pipe				
P1	0.056	62.9	0.026	58.9
P2	1.76	63.1	0.614	59.1
P3	0.874	63.6	0.601	59.2
PVC 布线槽 PVC Groove				
T1	0.012	62.8	0.015	59.4
T2	0.011	62.7	0.003	58.7
T3	0.010	62.8	0.003	58.8

地毯/垫中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度分别为 0.042—15.1 mg·g⁻¹ 和 0.029—21.5 mg·g⁻¹. 报告显示, 2013—2017 年间欧盟国家市售的 96 种消费品中 SCCPs 含量为 0.71—100 mg·g⁻¹, 其中, 瑜伽垫商品中 SCCPs 的浓度水平在 2.30—69.0 mg·g⁻¹, 而防滑垫中 SCCPs 含量水平较低, 为 3.60—5.30 mg·g⁻¹[34]. 日本市售的防滑垫中 SCCPs 的含量为 0.016 mg·g⁻¹, 而 MCCPs 未检出, 低于本研究中的地毯/垫中 CPs 含量[31].

地板革中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度为 0.010—3.45 mg·g⁻¹ 和 0.002—2.30 mg·g⁻¹, 低于线缆和地

毯/垫,可能是由于它较低的 PVC 添加量,仅占材料总质量的 6% 左右^[9]. 家装 PVC 地板中 SCCPs 和 MCCPs 的质量浓度均值为 $2.52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 占材料总质量 0.43%^[29]. 地板革作为 PVC 塑料重要的用途之一,约占中国消费市场的 8.5%^[35]. 巨大的消费需求以及阻燃性能要求使得地板革中 CPs 的排放量及健康风险不容忽视. 研究表明, PVC 仅在 10 s 的短期热处理过程下,材料表面 SCCPs 快速挥发,达到添加 SCCPs 总量的 0.01%—0.13%^[9].

PVC 硬管与布线槽中 SCCPs 和 MCCPs 的含量最低. 其中,硬管中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度为 $0.056\text{—}1.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.026\text{—}0.614 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与福州市售 PVC 硬管中 SCCPs 含量相当^[36]. 布线槽中 SCCPs 和 MCCPs 的浓度均值是 $0.011 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.007 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

2.2 短链和中链氯化石蜡的同系物分布

5 类 PVC 塑料中 SCCPs 碳同族体分布如图 1 所示,线缆和地毯/垫中以 C_{13} -CPs 为主,其相对丰度均值为 38.2% 和 44.1%,其次为 C_{12} -CPs > C_{11} -CPs > C_{10} -CPs. 在地板革中, C_{10} -CPs 是最主要的同族体,占 15.7%—46.7%,其它 3 种同族体相对丰度接近. 硬管和布线槽样品中各同族体具有相似的分布模式,其范围为 12.5%—32.3%. 地毯/垫材料中 M4 样品碳同族体分布特征显著区别于其他样品, C_{13} -CPs 和 C_{12} -CPs 相对丰度总和占 95% 以上, C_{10} -CPs 相对丰度低于 1%,表明其添加的 CPs 与其它产品中 CPs 来源明显不同. SCCPs 氯同族体分布特征表明,所有样品中 Cl_7 和 Cl_8 同族体丰度较高,为 59.8%—76.4% (平均值 71.2%). 其中,线缆样品中 Cl_8 同族体相对丰度为 35.6%—41.1%,除 C6 样品外,其它样品中 Cl_6 同族体相对丰度均少于 7%. 地毯/垫和硬管样品中氯同族体分布具有相似的特征,均呈现出 $\text{Cl}_7 \approx \text{Cl}_8 > \text{Cl}_9 > \text{Cl}_6$ 的分布特征. 地板革和布线槽样品中 SCCPs 均以 Cl_7 同族体为主,其相对丰度为 24.0%—46.7%.

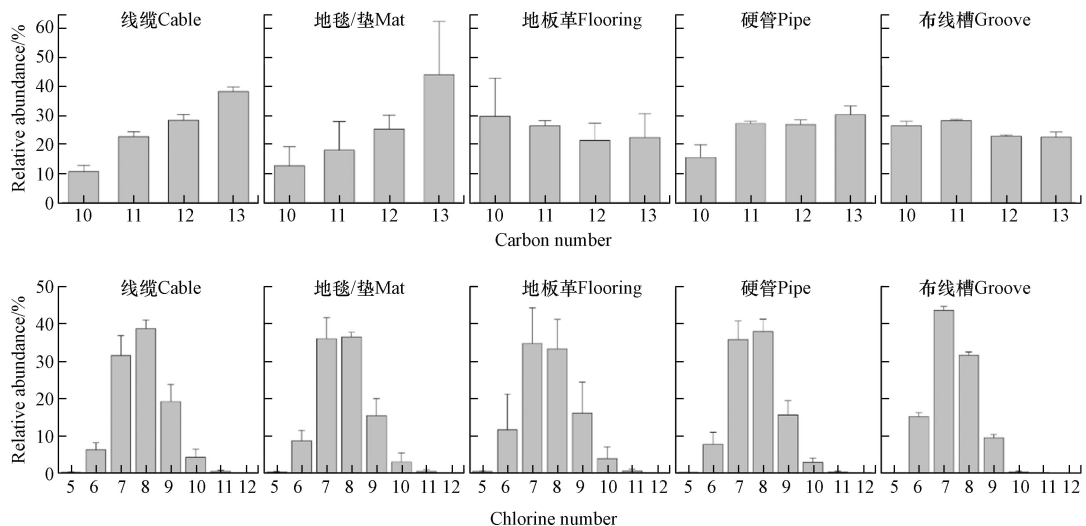


图 1 PVC 塑料中 SCCPs 碳同族体和氯同族体分布图

Fig.1 Carbon and chlorine congener pattern of SCCPs in PVC products

所有 PVC 塑料中 MCCPs 具有相似的分布特征,其相对丰度依次为 C_{14} -CPs > C_{15} -CPs > C_{16} -CPs > C_{17} -CPs (图 2), C_{14} -CPs 占总丰度的 34.6%—79.5% (平均值 58.7%). 线缆中长链同系物相对丰度较高, C_{15} -CPs 相对丰度为 20.4%—40.4%; C_{16} -CPs 和 C_{17} -CPs 相对丰度比其它 4 类塑料平均高出 10.1% 和 4.0%. 地毯/垫样品中, C_{14} -CPs 相对丰度为 41.9%—68.5%,略低于地板革样品, C_{15} -CPs 相对丰度比地板革样品平均高出 9.0%. 地板革和硬管样品中, C_{14} -CPs 的相对丰度超过 50%, C_{15} -CPs、 C_{16} -CPs 和 C_{17} -CPs 的相对丰度为 19.3%—29.7%, 1.2%—10.3% 和 0.1%—3.0%. 布线槽样品中 C_{14} -CPs 平均相对丰度达到 74.1%,而 C_{17} -CPs 相对丰度远低于 1%. 在氯数分布上, MCCPs 以 Cl_8 同族体为主,相对丰度在 26.9%—43.5% 之间 (平均值 36.6%). 在线缆,地毯/垫和地板革样品中, Cl_9 同族体相对丰度次高,分别为 22.2%—39.8%, 16.6%—33.2% 和 19.8%—33.2%. 硬管和布线槽中,次高丰度为 Cl_7 同族体,分别为 24.0%—31.0% 和 25.2%—27.2%. 不同材料中 SCCPs 和 MCCPs 同系物分布差异表明添加的氯化石

蜡原料来源不同.

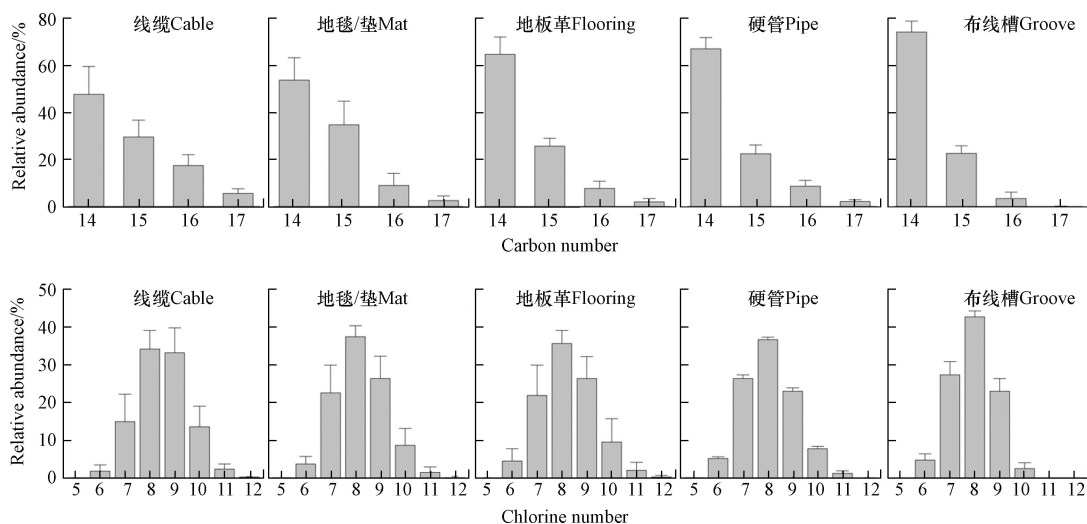


图 2 PVC 塑料中 MCCPs 碳同族体和氯同族体分布图

Fig.2 Carbon and chlorine congener pattern of MCCPs in PVC products

2.3 生产和消费端氯化石蜡年排放量评估

鉴于我国 PVC 塑料制品的高产和高消费量,且氯化石蜡含量较高,本研究对我国 5 类典型 PVC 塑料制品在生产端和消费端 SCCPs 和 MCCPs 的排放水平进行评估.其生产端年排放量采用如下公式计算^[10,13]:

$$M_p = P_p \times W \times F \times r_p \quad (3)$$

式中, M_p 为生产端 SCCPs 或 MCCPs 的年排放量 (kt); P_p 为 PVC 塑料的年产量 (kt)^[8,37]; W 为每种 PVC 塑料制品占总 PVC 塑料的质量分数^[35]; F 为 PVC 塑料中 SCCPs 或 MCCPs 的质量浓度 ($\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$); r_p 为 SCCPs 或 MCCPs 在 PVC 生产端的排放因子,具体参数见 Glüge 等^[13] 提出的模型.

本研究考虑存量 PVC 塑料的使用对 SCCPs 和 MCCPs 排放量的影响,消费端年排放量采用如下公式计算:

$$M_c = \sum_t (P_c(t) \times W \times f(t)) \times F \times r_c \quad (4)$$

式中, M_c 为消费端 SCCPs 或 MCCPs 的年排放量 (kt); $P_c(t)$ 为 t 年份 PVC 塑料的消费量 (kt)^[8,37]; r_c 为 SCCPs 或 MCCPs 在 PVC 消费端的排放因子;引入 $f(t)$ 函数描述为随年份 t 增长, PVC 塑料中 CPs 随时间的释放变化.采用如下公式计算^[13]

$$f(t) = \left(1 - \Phi\left(\frac{\ln t - l}{\sigma}\right)\right) \cdot \exp^{-0.01 \times t} / \int_{t=0}^{\infty} \left(1 - \Phi\left(\frac{\ln t - l}{\sigma}\right)\right) \cdot \exp^{-0.01 \times t} dt \quad (5)$$

$$\sum_{t=0}^{\infty} \left(\left(1 - \Phi\left(\frac{\ln t - l}{\sigma}\right)\right) \cdot \exp^{-0.01 \times t} \right) / \int_{t=0}^{\infty} \left(1 - \Phi\left(\frac{\ln t - l}{\sigma}\right)\right) \cdot \exp^{-0.01 \times t} dt = 1 \quad (6)$$

式中, l 和 σ 是 PVC 塑料在使用周期的平均使用年限和标准自然对数偏差,分别假设为 10 和 3; $\Phi\left(\frac{\ln t - l}{\sigma}\right)$ 为 PVC 塑料使用周期中,实际使用寿命依照对数正态分布的累积分布函数.本研究以 2022 年为例,评估 SCCPs 和 MCCPs 在生产端和消费端的最小和最大年排放量(表 3 和 4).结果表明,2022 年度,5 类典型 PVC 塑料制品在生产和消费端向空气、地表水和土壤中排放的 SCCPs 和 MCCPs 最大总量为 2.73 kt、0.82 kt 和 0.11 kt.其中,SCCPs 向空气、地表水和土壤的年排放量分别为 3.11×10^{-2} — 1.49 kt、 3.37×10^{-2} — 4.46×10^{-1} kt 和 4.35×10^{-3} — 5.75×10^{-2} kt. MCCPs 向空气、地表水和土壤的年排放量在 2.80×10^{-2} — 1.24 kt、 3.04×10^{-2} — 3.69×10^{-1} kt 和 3.92×10^{-3} — 4.77×10^{-2} kt 之间.空气和土壤中 SCCPs 和 MCCPs 主要来源于生产端排放,地表水中消费端排放贡献更大.空气排放贡献在 3 种排放行为中最大,达到 45%—75%.按 2019 年我国 CPs 总排放量估计,5 类典型 PVC 塑料制品中 CPs 排

放量约占排放总量的 44%^[37]. 表明 CPs 在 PVC 塑料生产和消费过程中的释放可能是其环境暴露的重要来源.

表 3 2022 年 5 类 PVC 塑料中 SCCPs 和 MCCPs 年最小估计排放量(kt)

Table 3 Minimum emission of SCCPs and MCCPs from five typical PVC products in China in 2022 (kt)

PVC塑料 PVC products	SCCPs			MCCPs		
	空气 Air	地表水 Surface water	土壤 Soil	空气 Air	地表水 Surface water	土壤 Soil
生产端 Production						
线缆 Cable	6.59×10^{-3}	9.06×10^{-3}	4.12×10^{-3}	6.09×10^{-3}	8.38×10^{-3}	3.81×10^{-3}
地毯/垫 Mat	3.73×10^{-5}	5.12×10^{-5}	2.33×10^{-5}	2.63×10^{-5}	3.61×10^{-5}	1.64×10^{-5}
地板革 Flooring	1.53×10^{-5}	2.11×10^{-5}	9.59×10^{-6}	3.04×10^{-6}	4.18×10^{-6}	1.90×10^{-6}
硬管 Pipe	3.24×10^{-4}	4.46×10^{-4}	2.03×10^{-4}	1.49×10^{-4}	2.05×10^{-4}	9.33×10^{-5}
布线槽 Groove	3.45×10^{-6}	4.74×10^{-6}	2.15×10^{-6}	1.07×10^{-6}	1.47×10^{-6}	0.67×10^{-6}
消费端 Consumption						
线缆 Cable	2.28×10^{-2}	2.28×10^{-2}	—	2.11×10^{-2}	2.11×10^{-2}	—
地毯/垫 Mat	1.29×10^{-4}	1.29×10^{-4}	—	9.11×10^{-5}	9.11×10^{-5}	—
地板革 Flooring	5.32×10^{-5}	5.32×10^{-5}	—	1.05×10^{-5}	1.05×10^{-5}	—
硬管 Pipe	1.12×10^{-3}	1.12×10^{-3}	—	5.17×10^{-4}	5.17×10^{-4}	—
布线槽 Groove	1.19×10^{-5}	1.19×10^{-5}	—	3.72×10^{-6}	3.72×10^{-6}	—
合计 Sum	3.11×10^{-2}	3.37×10^{-2}	4.35×10^{-3}	2.80×10^{-2}	3.04×10^{-2}	3.92×10^{-3}

注: “—”, 无对应排放因子. Note: “—”, no relevant emission factor.

表 4 2022 年 5 类 PVC 塑料中 SCCPs 和 MCCPs 年最大估计排放量(kt)

Table 4 Maximum emission of SCCPs and MCCPs from five typical PVC products in China in 2022 (kt)

PVC塑料 PVC products	SCCPs			MCCPs		
	空气 Air	地表水 Surface water	土壤 Soil	空气 Air	地表水 Surface water	土壤 Soil
生产端 Production						
线缆 Cable	8.05×10^{-1}	8.68×10^{-2}	3.94×10^{-2}	6.38×10^{-1}	6.88×10^{-2}	3.13×10^{-2}
地毯/垫 Mat	1.72×10^{-1}	1.86×10^{-2}	8.43×10^{-3}	2.45×10^{-1}	2.64×10^{-2}	1.20×10^{-2}
地板革 Flooring	6.68×10^{-2}	7.21×10^{-3}	3.28×10^{-3}	4.46×10^{-2}	4.80×10^{-3}	2.18×10^{-3}
硬管 Pipe	1.30×10^{-1}	1.41×10^{-2}	6.39×10^{-3}	4.55×10^{-2}	4.90×10^{-3}	2.23×10^{-3}
布线槽 Groove	5.70×10^{-5}	6.14×10^{-6}	2.79×10^{-6}	6.61×10^{-5}	7.13×10^{-6}	3.24×10^{-6}
消费端 Consumption						
线缆 Cable	2.19×10^{-1}	2.19×10^{-1}	—	1.73×10^{-1}	1.73×10^{-1}	—
地毯/垫 Mat	4.68×10^{-2}	4.68×10^{-2}	—	6.66×10^{-2}	6.66×10^{-2}	—
地板革 Flooring	1.82×10^{-2}	1.82×10^{-2}	—	1.21×10^{-2}	1.21×10^{-2}	—
硬管 Pipe	3.54×10^{-2}	3.54×10^{-2}	—	1.24×10^{-2}	1.24×10^{-2}	—
布线槽 Groove	1.55×10^{-5}	1.55×10^{-5}	—	1.80×10^{-5}	1.80×10^{-5}	—
合计 Sum	1.49×10^0	4.46×10^{-1}	5.75×10^{-2}	1.24×10^0	3.69×10^{-1}	4.77×10^{-2}

注: “—”, 无对应排放因子. Note: “—”, no relevant emission factor.

3 结论(Conclusion)

本研究利用气相色谱-负化学源静电场轨道阱高分辨质谱(GC-NCI-Orbitrap-HRMS)检测 PVC 塑

料中短链和中链氯化石蜡含量及同系物分布模式,该方法分辨率高,灵敏度好,抗干扰能力强.基于该方法对典型 PVC 塑料(线缆、地毯/垫、地板革、硬管和布线槽)中 SCCPs 和 MCCPs 含量进行定量分析,分别为 0.010—64.2 mg·g⁻¹ 和 0.002—50.9 mg·g⁻¹. PVC 线缆护套中氯化石蜡含量最高,其次为地毯>地板革>硬管>布线槽.不同样品 SCCPs 和 MCCPs 同系物分布差异较大,表明添加的氯化石蜡原料来源不同.此外,初步评估了 2022 年度我国 5 种 PVC 塑料制品在生产端和消费端的排放水平,其向空气、地表水和土壤中排放的 SCCPs 和 MCCPs 总量可达 2.73 kt、0.82 kt 和 0.11 kt. 空气排放是氯化石蜡释放的主要途径,需要重点关注.

参考文献 (References)

- [1] BRANDSMA S H, BRITS M, GROENEWOUD Q R, et al. Chlorinated paraffins in car tires recycled to rubber granulates and playground tiles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 7595-7603.
- [2] XIN S Z, GAO W, WANG Y W, et al. Thermochemical emission and transformation of chlorinated paraffins in inert and oxidizing atmospheres[J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 899-906.
- [3] VAN MOURIK L M, GAUS C, LEONARDS P E G, et al. Chlorinated paraffins in the environment: A review on their production, fate, levels and trends between 2010 and 2015[J]. *Chemosphere*, 2016, 155: 415-428.
- [4] UNEP. Recommendation by the persistent organic pollutants review committee to list short-chain chlorinated paraffins in annex a to the convention and draft text of the proposed amendment [EB/OL]. [2017-5].
- [5] UNEP. Draft risk management evaluation: chlorinated paraffins with carbon chain lengths in the range C14—17 and chlorination levels at or exceeding 45 per cent chlorine by weight [EB/OL]. [2023-10-9].
- [6] 中商产业研究院. 2023 年中国 PVC 行业产量及表观消费量预测分析 [EB/OL]. [2022-12-14].
- [7] 张佩萱,高丽荣,宋世杰,等. 环境中短链和中链氯化石蜡的来源、污染特征及环境行为研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(2): 371-383.
ZHANG P X, GAO L R, SONG S J, et al. Chlorinated paraffins in the environment: A review on their sources, levels and fate[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(2): 371-383 (in Chinese).
- [8] 刘煜,王启宇,吴永明,等. 电子垃圾回收区水生昆虫体内氯化石蜡的污染水平和富集特征 [J]. *环境化学*, 2021, 40(10): 3037-3045.
LIU Y, WANG Q Y, WU Y M, et al. Bioaccumulation of short- and medium-chain chlorinated paraffins in aquatic insects from an e-waste recycling site[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(10): 3037-3045 (in Chinese).
- [9] ZHAN F Q, ZHANG H J, WANG J, et al. Release and gas-particle partitioning behaviors of short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) during the thermal treatment of polyvinyl chloride flooring[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(16): 9005-9012.
- [10] CHEN C K, CHEN A N, LI L, et al. Distribution and emission estimation of short- and medium-chain chlorinated paraffins in Chinese products through detection-based mass balancing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11): 7335-7343.
- [11] WEI G L, LIANG X L, LI D Q, et al. Occurrence, fate and ecological risk of chlorinated paraffins in Asia: A review[J]. *Environment International*, 2016, 92/93: 373-387.
- [12] KOBETIČOVÁ K, ČERNÝ R. Ecotoxicity assessment of short- and medium-chain chlorinated paraffins used in polyvinyl-chloride products for construction industry[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640/641: 523-528.
- [13] GLÜGE J, WANG Z Y, BOGDAL C, et al. Global production, use, and emission volumes of short-chain chlorinated paraffins - a minimum scenario[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 573: 1132-1146.
- [14] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 玩具材料中短链氯化石蜡含量的测定 气相色谱-质谱联用法: GB/T 41524—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of short chain chlorinated paraffins in toy materials—Gas chromatography-mass spectrometry: GB/T 41524—2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022(in Chinese).
- [15] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 皮革和毛皮 化学试验 短链氯化石蜡的测定: GB/T 38405—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Leather and fur—Chemical tests—Determination of short-chain chlorinated paraffins: GB/T 38405—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019(in Chinese).
- [16] Leather-determination of chlorinated hydrocarbons in leather chromatographic method for short-chain chlorinated paraffins (British Standard): ISO 18219-1: 2021[S]. 2021-05.
- [17] YU S, GAO Y, ZHU X H, et al. Gas/particle partitioning of short and medium chain chlorinated paraffins from a CP production plant

- using passive air sampler and occupational exposure assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858: 159875.
- [18] WENG J Y, YU H R, ZHANG H J, et al. Health risks posed by dermal and inhalation exposure to high concentrations of chlorinated paraffins found in soft poly(vinyl chloride) curtains[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(14): 5580-5591.
- [19] ZHUO M H, MA S T, LI G Y, et al. Chlorinated paraffins in the indoor and outdoor atmospheric particles from the Pearl River Delta: Characteristics, sources, and human exposure risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 1041-1049.
- [20] STAŠ M, CHUDOBA J, KUBIČKA D, et al. Chemical characterization of pyrolysis bio-oil: Application of orbitrap mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(5): 3233-3240.
- [21] BELARBI S, VIVIER M, ZAGHOUANI W, et al. Comparison of new approach of GC-HRMS (Q-Orbitrap) to GC-MS/MS (triple-quadrupole) in analyzing the pesticide residues and contaminants in complex food matrices[J]. *Food Chemistry*, 2021, 359: 129932.
- [22] MÉZIÈRE M, CARIOU R, LARVOR F, et al. Optimized characterization of short-, medium, and long-chain chlorinated paraffins in liquid chromatography-high resolution mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1619: 460927.
- [23] PERKONS I, PASECNAJA E, ZACS D. The impact of baking on chlorinated paraffins: Characterization of C₁₀-C₁₇ chlorinated paraffins in oven-baked pastry products and unprocessed pastry dough by HPLC-ESI-Q-TOF-MS[J]. *Food Chemistry*, 2019, 298: 125100.
- [24] WU Y, GAO S T, LIU Z Y, et al. The quantification of chlorinated paraffins in environmental samples by ultra-high-performance liquid chromatography coupled with Orbitrap Fusion Tribrid mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1593: 102-109.
- [25] BOGDAL C, ALSBERG T, DIEFENBACHER P S, et al. Fast quantification of chlorinated paraffins in environmental samples by direct injection high-resolution mass spectrometry with pattern deconvolution[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(5): 2852-2860.
- [26] KRÄTSCHMER K, COJOCARIU C, SCHÄCHTELE A, et al. Chlorinated paraffin analysis by gas chromatography Orbitrap high-resolution mass spectrometry: Method performance, investigation of possible interferences and analysis of fish samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1539: 53-61.
- [27] MENDO DIAZ O, TELL A, KNOBLOCH M, et al. Fingerprinting of chlorinated paraffins and their transformation products in plastic consumer products[J]. *Chemosphere*, 2023, 338: 139552.
- [28] RETH M, ZENCAK Z, OEHME M. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1081(2): 225-231.
- [29] WANG C, GAO W, LIANG Y, et al. Concentrations and congener profiles of chlorinated paraffins in domestic polymeric products in China[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 326-335.
- [30] 王妍力, 尹戈, 林黛琴, 等. 负化学源-气相色谱质谱法测定塑料儿童玩具中短链氯化石蜡 (C₁₀—C₁₃) 含量 [J]. *环境化学*, 2021, 40(8): 2586-2588.
- WANG Y L, YIN G, LIN D Q, et al. Determination of short chain chlorinated paraffin(C₁₀—C₁₃) in plastic children's toys by negative chemical-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(8): 2586-2588 (in Chinese).
- [31] GUIDA Y, MATSUKAMI H, KAJIWARA N. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in polyvinyl chloride consumer goods available in the Japanese market[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 849: 157762.
- [32] 陈晓玉, 王志方, 高小中, 等. 背包中短链氯化石蜡污染特征分析及其健康风险评价 [J]. *环境化学*, 2022, 41(3): 893-899.
- CHEN X Y, WANG Z F, GAO X Z, et al. Pollution characteristic analysis and risk assessment of SCCPs in backpacks[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(3): 893-899 (in Chinese).
- [33] UNEP. Draft technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with short-chain chlorinated paraffins[EB/OL]. [2019-4-29].
- [34] MCGRATH T J, POMA G, MATSUKAMI H, et al. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in polyvinylchloride and rubber consumer products and toys purchased on the Belgian market[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(3): 1069.
- [35] YU H R, GAO Y, ZHAN F Q, et al. Release mechanism of short- and medium-chain chlorinated paraffins from PVC materials under thermal treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(8): 3095-3103.
- [36] 林伟. 塑料供水管道中短链氯化石蜡检测技术研究 [J]. *塑料工业*, 2016, 44(9): 103-105,111.
- LIN W. Study on the detection techniques of short chain chlorinated paraffins in plastic water supply pipe[J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(9): 103-105,111 (in Chinese).
- [37] CHEN C K, CHEN A N, ZHAN F Q, et al. Global historical production, use, in-use stocks, and emissions of short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 7895-7904.