科学通报 2010 年 第 55 卷 第 19 期：1879 ~ 1885
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

氯化石蜡分析方法的研究及土壤样品中氯化石蜡的测定

袁博, 王亚韡, 傅建捷, 张庆华*, 江桂斌

环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085
* 联系人, E-mail: qhzhang@rcees.ac.cn

2009-10-23 收稿, 2010-04-01 接受
国家自然科学基金重大项目(20890111)、国家重点基础研究发展计划(2009CB421605)和中国科学院知识创新重要方向项目(KJCX2-YW-H04)资助

摘要 作为斯德哥尔摩公约拟增列名单中的一类化合物, 短链氯化石蜡(short chain chlorinated paraffins, SCCPs)因其与已知持久性有机污染物的相似性而引起广泛关注. 我国作为氯化石蜡(CPs)世界第一大生产国, 相关方面的研究报道尚处空白. 本文比较了气相色谱-电子捕获检测器(gas chromatograph-electron capture detector, GC-ECD)、气相色谱-低分辨电子捕获负化学离子源质谱(gas chromatograph-electron capture negative ion low resolution mass spectrometry, GC-ECNI-LRMS)及气相色谱-电子轰击串联质谱(gas chromatograph-electron ionization tandem mass spectrometry, GC-EI-MS^2)测定 CPs 的方法, 建立了土壤样品 CPs 总量的分析测定方法, 回收率达到 82.4% ± 17.0%, 检测限为 0.25 ng. 利用所建立的方法, 对我国电子垃圾拆解地土壤中 CPs 的污染水平进行了初步研究.

关键词
氯化石蜡
短链氯化石蜡
电子垃圾拆解地

作为正构烷烃的氯化衍生物, 氯化石蜡由于其稳定性、黏性、耐火性和低蒸气压, 被广泛地用于金属切割添加剂和润滑剂、油漆和密封剂的塑化剂、胶黏剂配方、塑料增塑剂和阻燃剂等. 按碳链长不同可分为短链氯化石蜡(short chain chlorinated paraffins, SCCPs, C10–C13)、中链氯化石蜡(medium chain chlorineated paraffins, MCCPs, C14–C17)和长链氯化石蜡(long chain chlorinated paraffins, LCCPs, C18–C30).

世界范围内 20 世纪 30 年代开始生产 CPs 产品, 在 PCBs 和 PCNs 被禁用后, 作为某些应用领域这两类产品的替代品, CPs 的产量有所增加[1]. 我国从 20 世纪 50 年代末开始生产氯化石蜡, 目前已成为世界第一大氯化石蜡生产国[2].

由于正构烷烃的碳链上有许多氯原子可能取代的位点, 氯化比例也不固定, 正构烷烃在氯化过程中会产生无数种同系物、异构体、对映及非对映异构体, 因此使用目前的定量分析手段进行逐个分离、识别和测定几乎是不可能的. 目前国际上对 CPs 的测定主要采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用的方法, 包括 GC-ECNI-LRMS/HRMS, GC-MAB-HRMS, GC-NICI-MS 和 GC-EI-MS^2 等. 此外, 也有方法使用 ECD, FID 等作为检测器进行 CPs 的定量分析的. 采用高分辨质谱、负化学源电离的 GC-ECNI-HRMS 检测不同 CPs 特有[M-Cl]$^-$粒子的 *m/z* 值, 可以准确区分并定量不同碳、氯原子数的同系物[3,4], 这种方法也被推广到低分辨质谱上[5]. Zencak 等[6]在载气中混入二氯甲烷, 改变 CPs 分子电离方式, 实现了 ECNI 源对低氯代 CPs 的测定. Moore 等[7]采用 MAB(亚稳原子轰击)也可以检测低氯代的 CPs. Zencak 等人[8]发现 EI 电离时, SCCP 和 MCCP 都有 *m/z* 91,102 的碎片离子产生, 采用三重四级杆质谱, 测定 91→53, 102→65 可定量 CPs 的总含量. 而 GC-ECD 一般应用于金属切割液和密封剂中 CPs 的定量[9].

SCCPs 毒性较中长链产品大, 所以在最近几年受到了广泛的关注[10]. 在英国、德国、加拿大等地的河水、底泥和土壤甚至偏远的非工业地区以及北极高

英文版见: Yuan B, Wang Y W, Fu J J, et al. An analytical method for chlorinated paraffins and their determination in soil samples. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-3261-x

纬度地区等多个国家和地区的大气中均能检测出 SCCPs[11~13]. 同时, SCCPs 在贻贝、鱼、陆地生物、人体和母乳中也有检出[14~16].

2008 年 10 月, 联合国环境规划署 POPs 审查委员会对短链氯化石蜡进行了公约附件 E 关于其终点的危害评估的审核. 而目前我国对短链氯化石蜡的研究处于刚刚起步的阶段, 除了本研究组发表的两篇相关文章外, 还没有关于毒性研究和环境污染现状的数据[17,18].

本文利用 GC-ECD, GC-ECNI-LRMS 及 GC-EI-MS^2 仪器, 对定量分析氯化石蜡的测定方法进行了比较, 并针对土壤样品建立了样品前处理及仪器分析测定方法. 然后, 利用所建立的方法, 对我国台州电子垃圾拆解地的土样进行了 CPs 总量的初步研究.

1 实验

1.1 样品采集

我们于 2005 年 11 月共采集来自于台州电子垃圾拆解地区和对照区域的 10 个土壤样品, 其中 4 个来自电子垃圾拆解地区, 对照区域土样选择离电子垃圾拆解地 10~20 km 远的地区. 每个表层土壤样品(0~20 cm)由同一稻田(四角和中心; 约 10 m×10 m)的 5 处土样混合而成. 另有一份背景地区的土样采自四川卧龙.

1.2 试剂及仪器

农残级环已烷、二氯甲烷、正已烷、甲苯和丙酮购自 Fisher (Hampton, NH). 硫酸、盐酸为光谱纯; 氮气、氦气、甲烷均为高纯. 铜粉(63 μm)使用前盐酸清洗 20 min, 然后用去离子水和丙酮洗净, 阴干待用. 硅胶、弗罗里土(60~100 目)购自 Merck 公司, 550℃烘制 12 h 备用. 酸性硅胶用 100 g 硅胶中加入 40 g 硫酸配置, 用以去除干扰物. 无水硫酸钠为分析纯. 实验室用水为二次蒸馏水.

标准样品 SCCP(氯含量 51.5%, 55.5%和 63.0%质量分数)、MCCP(氯含量 52.0%和 57.0%)、LCCP (C22, 氯含量 72.1%)和ε-六氯环已烷(ε-HCH, 10 ng/μL)购自 Ehrenstorfer GmbH(Augsburg, Germany). $^{13}C_{10}$-*trans*-chlordane(100 ng/μL, 溶于壬烷, 纯度 99%)标准品购自 Cambridge Isotope Laboratories(Andover, USA). 工业品 CP52(氯含量 52%)、CP70(氯含量 70%)由生产企业提供.

仪器包括 GC-ECD(6890GC)、GC-ECNI-LRMS (6890-5975N), 7000A 三重四级杆 EI 离子源质谱和 7890A 气相色谱联接, 样品由 7683B 自动进样器进样. 色谱柱使用 DB-5 及 DB-5 MS (柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) 毛细管柱(以上均为 Agilent Technologies). 加速溶剂萃取仪(Accelerated Solvent Extraction, ASE)Dionex ASE 350 (Dionex Canada Ltd., Oakville, ON, Canada), 旋转蒸发仪.

1.3 样品前处理

样品萃取利用 Dionex ASE 350 进行. 样品采集后进行冷冻干燥, 研碎过 80 目筛, 萃取前称取 5 g 土壤样品和 15 g 无水硫酸钠混匀, 然后加入 10 ng $^{13}C_{10}$-trans-chlordane 作为回收率内标, 二氯甲烷: 正己烷(1:1, 体积比)做萃取溶剂, 萃取温度 100℃, 系统压力 10342 kPa, 加热时间 5 min, 静态时间 10 min, 循环 3 次, 冲洗体积 60%, 吹扫时间 60 s. 萃取结束后, 提取液浓缩至 50 mL, 然后加入活化铜除去含硫物质, 通过约 5 g 无水硫酸钠小柱进行过滤. 滤液旋转蒸发至约 2 mL, 用复合硅胶柱(内径 1 cm)进行净化, 从下到上依次填充 3 g 弗罗里土、2 g 硅胶、5 g 酸性硅胶和 4 g 无水硫酸钠. 样品加入前用 50 mL 正已烷预淋洗柱子. 加样后先用 40 mL 正已烷进行预淋洗, 然后用 100 mL 二氯甲烷:正已烷(1:1)继续淋洗并接取洗脱液. 洗脱液旋蒸至约 2 mL, 然后进行氮吹浓缩至 200 μL, 转溶剂为环已烷并转移至进样小瓶. 在进行仪器分析前加入 10 ng ε-HCH 作为进样内标, 涡轮震荡混匀.

1.4 仪器条件

(1) GC-ECD. 色谱柱采用 DB-5(30 m × 250 μm 内径×0.25 μm 膜厚). 进样口温度 320℃, 进样体积 1 μL, ECD 检测器温度 330℃. 柱箱初始温度 120℃, 平衡 4 min; 然后以 15℃/min 升至 320℃, 恒温 5 min.

(2) GC-ECNI-LRMS. 实验采用 DB-5MS 色谱柱, 进样口温度 250℃, 不分流模式进样 1 μL. 柱箱初始温度为 100℃, 保持 1 min. 然后以 30℃/min 升至 160℃, 恒温 5 min, 最后以 30℃/min 升至 310℃, 恒温 22 min, 总分析时间为 35 min. 氦气作为载气, 恒流模式, 载气流速为: 36 cm/s, CH_4 做反应气. 离子源温度 200℃, 传输线温度 275℃. 全扫描模式 *m/z* 扫描范围 60~600, 扫描时间 200 ms. SCCPs 选择离子如表 1 所示. MCCPs 定量离子包括[4]: [C14] 335/369/403/437/473/507; [C15] 349/383/417/451/487/521; [C16] 363/397/431/465/501/535; [C17] 445.

表 1 ECNI-LRMS 检测离子[M-Cl]$^-$ *m/z* 值及对应结构式同位素相对丰度 a)

单体结构 (n, z)	*m/z*(同位素丰度%)[3]		保留时间窗口
	定量离子	定性离子	
10, 6	313(35.7%)	315(23.2%)	1, 2
10, 7	347(32.3%)	349(26.3%)	1~3
10, 8	381(28.5%)	383(27.8%)	2~5
10, 9	417(27.9%)	415(24.6%)	4~6
10, 10	451(27.1%)	449(20.9%)	5~7
11, 6	327(35.3%)	329(23.0%)	1~3
11, 7	361(32.0%)	363(26.0%)	2~5
11, 8	395(28.1%)	397(27.5%)	3~5
11, 9	431(27.6%)	429(24.3%)	5, 6
11, 10	465(26.8%)	463(20.6%)	6, 7
12, 6	341(34.9%)	343(22.8%)	2~4
12, 7	375(31.6%)	377(25.8%)	3~5
12, 8	409(27.8%)	411(27.2%)	4~6
12, 9	445(27.4%)	443(24.0%)	5~7
12, 10	479(26.6%)	477(20.4%)	6, 7
13, 7	389(31.3%)	391(25.5%)	4~6
13, 8	423(27.5%)	425(26.9%)	4~7
13, 9	459(27.1%)	457(23.8%)	6, 7

a) 结构式 $C_nH_{2n+2-z}Cl_z$. [M-Cl]$^-$同位素丰度最高的离子作为定量离子, 次高为定性离子. 保留时间窗口(min)依次为: (1) 5.00~12.00; (2) 12.00~12.50; (3) 12.50~13.00; (4) 13.00~13.50; (5) 13.50~14.00; (6) 14.00~14.50; (7) 14.50~35.00

(3) GC-EI-MS^2. 使用 DB-5 MS 色谱柱, He 作为 Quench Gas, 流速 2.25 mL/min. 进样口温度 275℃, 以不分流模式进样 1 μL. 初始炉温 100℃, 升温程序与 GC-ECNI-LRMS 相同. 定量离子选择 CIDs (collision-induced dissociation) *m/z* 91→53 (collision energies–10 V), 定性离子 *m/z* 102→65 (–10 V). $^{13}C_{10}$-*trans*-chlordane 选择 *m/z* 383 为前体离子, *m/z* 276 为产物离子, 碰撞能量–21 V, 而ε-HCH 则为 219→183 (–15 V). EI-MS^2 的仪器条件如下: 电离能 70 eV, 停留时间 300 ms, Q1 分辨率为 wide, Q3 为 widest, 氮气作为碰撞气, 流速为 1.5 mL/min.

(4) 质量保证与质量控制. 样品的准备和前处理在有双重高效空气过滤器(HEPA)的正压超净实验室中进行. 所有容器在使用前后均用二氯甲烷进行清洗. SCCPs, MCCPs 标准品及 SCCPs+MCCPs 混合品浓度 0.25~20 ng/μL 之间检测器响应线性, 标准曲线采用七点校正, 线性回归 R^2≥0.999. 信噪比 3:1 时, 检测限为 0.25 ng. 实际样品中同位素内标的平均回收率为 82.4% ± 17.0%.

2 结果与讨论

2.1 GC-ECD, GC-ECNI-LRMS 和 GC-EI-MS^2 测定 CP 分析方法比较

使用 GC-ECD, GC-ECNI-LRMS 和 GC-EI-MS^2 分别对 CPs 标准品和工业品进行检测, 实验结果如图 1 和 2 所示.

由图 1 可以看出, CPs 各单体之间无法进行基线分离, 难以从保留时间确定物质的组成, 这点与二维色谱结果相似[19], 这是混合物的复杂性以及同系物之间物化性质的相似性造成的. GC-ECD 无法提供样品的组成信息, 也无法应用于干扰复杂的环境样品测定, 故其常被应用于金属切割液和密封剂中 CPs 的定量[9,20]. 与 GC-ECD 类似, EI-MS^2 无法提供 CPs 的单体组成信息, 但可以通过选择离子有效地减少干扰, 从而实现 CPs 总量的测定.

Tomy 等人[3]详细报道了采用 GC-ECNI-HRMS 的定量方法, 通过公式(1):

$$\frac{\text{Inj(a)}}{\text{Inj(std)}}=\frac{\text{SIM(a)}}{\text{SIM (std)}}\times\frac{\text{Ab(std)}}{\text{Ab(a)}}\times\frac{M\text{ (std)}}{M\text{ (a)}}, \qquad (1)$$

其中 Inj, 进样量; SIM, SIM 信号积分; Ab, 定量离子丰度; *M*, 平均分子量; std, 标准品; a, 待测样.

比较实际样品与标准品之间丰度最高粒子的 SIM 结果, 以确定浓度和样品组成结构[3]. 本文采取该方法, 使用 ECNI-LRMS, 对短中链的 CPs 标准品进行了组成分析, 表 2 列出了 SCCP 51.5%, SCCP 63.0% 和 MCCP 52.0%标准品组成分析的结果, 测定氯含量与理论值相比偏高, 但与文献报道相符[7]. 3 种标准品中均无四氯代及含氯数量更低的单体存在, 这与

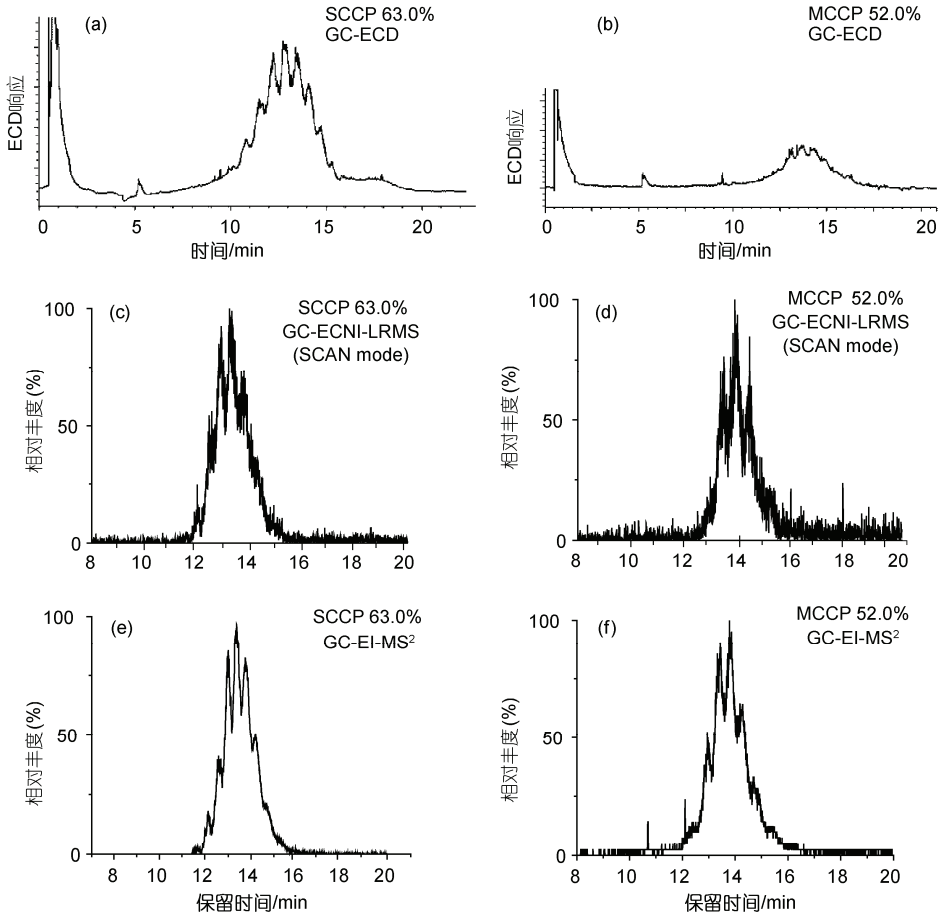


图 1 SCCP 63.0%, MCCP 52.0%标准品 GC-ECD, GC-ECNI-LRMS 和 GC-EI-MS^2 实验结果

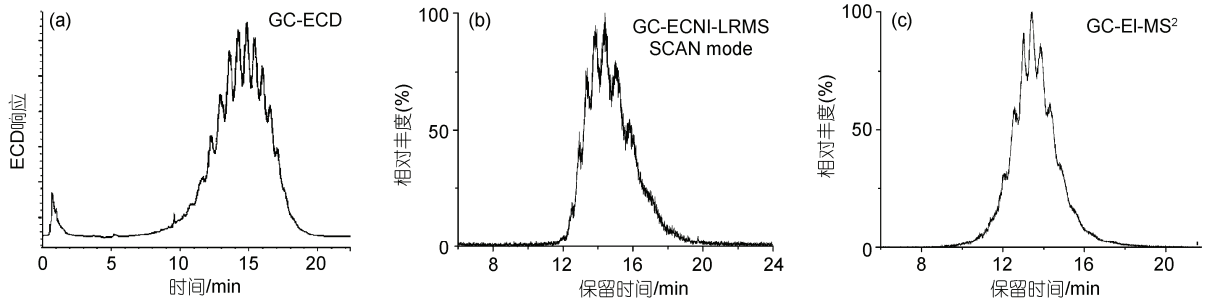


图 2 CP52 工业品 GC-ECD (a), GC-ECNI-LRMS(b)和 GC-EI-MS^2(c)实验结果

Moore 等人[7]使用 MAB 测定的结果不同, 说明在使用 ECNI 源进行 CPs 分析时, 对于氯代程度较低的样品会造成较大的误差.

图 2 所示为 3 种仪器测定工业产品 CP52(含氯量为 52%的产品)的色谱图. 作为工业产品, CP52 主要是通过中链长度的正构烷烃经紫外照射氯化制成. 与 MCCP 52.0%(图 1)标准品相比, CP52 的谱图中尖峰数量较多, 表明相对于标准品, 其化学组成比较复杂. 通过对 MCCP 52.0%的单体组成分析(表 2), 没有发现 C16 及以上链长的同系物. 图 3(a)和(b)比较了 MCCP 52.0%的标准品和 CP52 工业品在相同保留时间窗口的 ECNI-LRMS 质谱图, 结果表明, 具有相同氯取代率的中链产品 CP52 与标准品相比, 碎片离子更复杂, 并且存在 C16 及碳链更长的单体, 这增加了

表 2 ECNI-LRMS 检测 CPs 标准品单体组成结果 a)

单体结构 (n, z)	SCCP 51.5% 单体组成(%)	SCCP 63.0% 单体组成(%)	MCCP 52.0% 单体组成(%)
10, 6	–	2.1	–
10, 7	–	4.2	–
10, 8	–	3.0	–
10, 9	–	0.9	–
10, 10	–	0.4	–
11, 6	27.1	4.2	–
11, 7	6.1	15.7	–
11, 8	–	13.9	–
11, 9	–	4.1	–
11, 10	–	0.6	–
12, 6	31.5	2.4	–
12, 7	11.0	10.6	–
12, 8	0.3	14.9	–
12, 9	–	6.5	–
12, 10	–	0.7	–
13, 6	10.7	–	–
13, 7	6.9	5.2	–
13, 8	–	8.9	–
13, 9	–	4.9	–
14, 5	–	–	0.4
14, 6	–	–	33.6
14, 7	–	–	48.8
14, 8	–	–	8.5
15, 6	–	–	7.5
15, 7	–	–	5.9
15, 8	–	–	0.2
平均分子量	366.6	443.6	448.8
计算氯含量(%)	55.9	66.2	57.9
理论氯含量(%)	51.5	63.0	52.0

a) 结构式 $C_nH_{2n+2-z}Cl_z$. 单体组成的百分含量是经氯原子数校正后的结果

组成分析的难度. 以工业产品中的 $C_{16}H_{28}Cl_6$ 为例, 与 SCCP 63.0%标准品中的 $C_{11}H_{16}Cl_8$ 比较, 由选择离子的结果(图 3(c))可以看出: m/z = 395 是 $C_{11}H_{16}Cl_8$ 定性离子($C_{11}{}^{35}Cl_5{}^{37}Cl_2\cdot$)的质荷比, 同时又是 $C_{16}H_{28}Cl_6$ ($C_{16}{}^{35}Cl_4{}^{37}Cl_1\cdot$)定量离子的质荷比, 而二者的保留时间重叠. 这种现象同样出现在 m/z = 397(图 3(d)) 及 m/z = 399(图 3(e))的结果中. m/z = 397 是 $C_{11}H_{16}Cl_8$ 的定量离子($C_{11}{}^{35}Cl_6{}^{37}Cl_1\cdot$), m/z = 399 是 $C_{16}H_{28}Cl_6$ 的定性离子($C_{16}{}^{35}Cl_3{}^{37}Cl_2\cdot$), 这两种离子却均在短链标准品及中链工业品中检出, 且难以根据保留时间区分. 使用低分辨质谱分析 SCCPs 和 MCCPs 的混合物会因为 m/z 重叠而相互干扰, 这会高估相应同系物和/或总 CPs 浓度. 对于 CP 构成复杂的环境介质, 这种影响可能同样十分明显. 同时, 低氯代化合物主要形成$[M+Cl]^-$而不再是$[M-Cl]^-$, 也会带来系统误差[5].

2.2 实际样品分析结果

鉴于使用低分辨 ECNI 源检测 CPs 时 MCCP 与 SCCP 之间的相互干扰无法有效消除, 我们选用 EI-MS^2 源对所采集的土壤样品中的 CPs 的总量进行测定(文中所有含量均以干重表示).

土壤样品的 EI-MS^2 结果如图 4 所示. 不同采样区域的色谱图表现出明显不同的污染特征. 电子垃圾污染区域土壤样品浓度范围在 911~4726 ng/g 之间, 平均为 2689 ng/g. 该结果较其他地区研究结果相对偏高[12]. 距污染地区 10~20 km 的对照区域, 其浓度范围在 811~1359 ng/g 之间, 平均为 990 ng/g. 此污染区域分布趋势与该地区 PCBs 的研究结果类似[21]. 我们所选取的对照区域土壤中∑CPs 为 192 ng/g, 对同一样品 4 次重复实验, 标准偏差 ± 8.0%, 重现性良好.

对于本实验结果需要指出的是, 一般文献报道

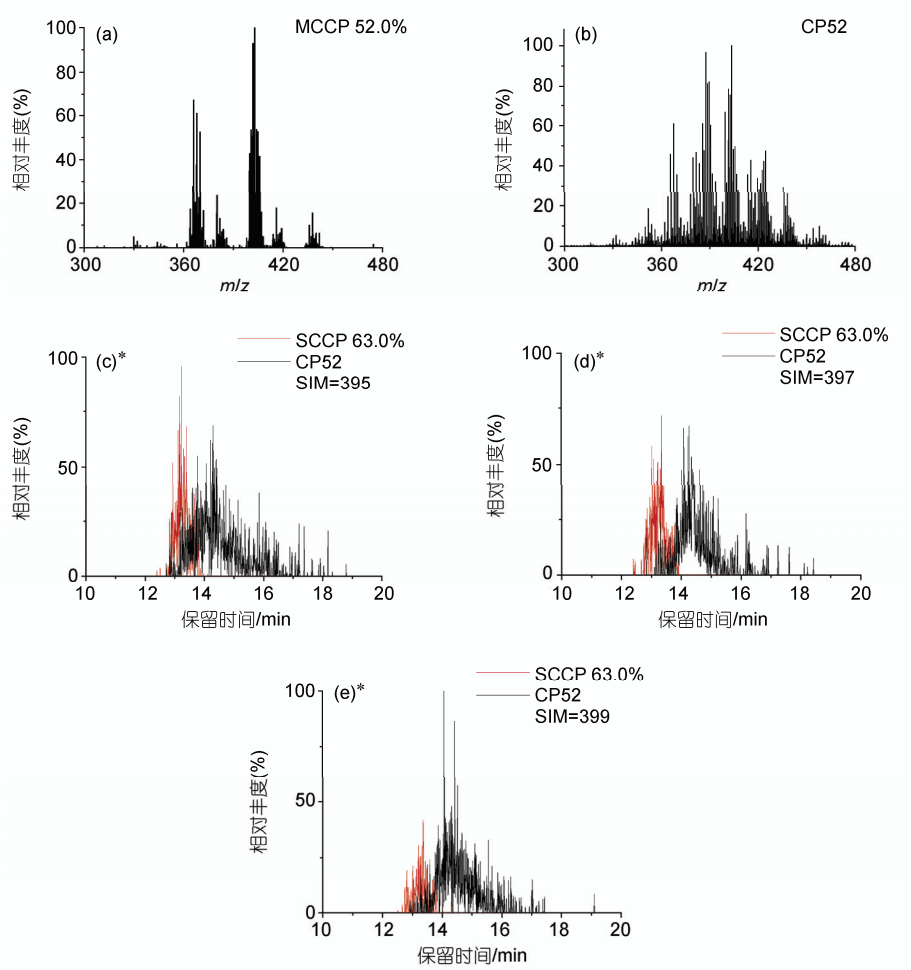


图 3 CPs 标准品与工业品质谱结果及选择离子保留时间结果比较

(a) MCCP 52.0% 标准品保留时间 13.50~14.50 min 质谱结果; (b) CP52 工业品保留时间 13.50~14.50 min 质谱结果; (c) SCCP 63.0%与 CP52 m/z = 395 色谱结果; (d) SCCP 63.0% 与 CP52 m/z = 397 色谱结果; (e) SCCP 63.0% 与 CP52 m/z = 399 色谱结果. *以(c), (d), (e)中最高响应计为 100%

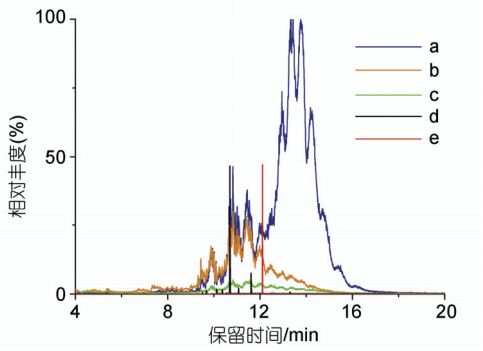


图 4 不同区域土壤样品 EI-MS^2 谱图结果比较

a, 电子垃圾污染区域样品; b, 对照区域样品; c, 背景区域样品; d, 回收标ε-HCH; e, 同位素内标 $^{13}C_{10}$-*trans*-chlordane

认为 EI-MS^2 可以实现 CPs 总量的测定, 但我们的实验结果却显示长链氯化石蜡, 包括工业产品 CP70 及长链标准品 LCCP C22 72.1%在该检测条件下无响应或低于检测限. 推测可能由于链长不同的 CPs 响应存在差别, 也可能受气相色谱的分离条件所限, 利用 GC-EI-MS^2 进行长链氯化石蜡的测定需进一步探讨.

3 结论

本工作比较了国际上常用的利用 GC-ECD, GC-ECNI-LRMS 和 GC-EI-MS^2 测定氯化石蜡的仪器分析方法, 结果表明, 不同的仪器对于这类目前受到广泛关注的有机污染物具有不同的优点. 鉴于 ECD 和 ECNI

的低分辨质谱无法消除背景干扰，本文最终选择GC-EI-MS^2，建立了土壤样品中CPs的定量分析方法，并将该方法首次对台州电子垃圾拆解地、对照区域以及背景区域土壤中 CPs 的总浓度进行了初步研究. 结果显示，我们建立的方法重复性较好，回收率较高，能够运用于实际环境土壤样品中CPs的研究.

参考文献

1 Castells P, Parera J, Santos F J, et al. Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain). Chemosphere, 2008, 70: 1552—1562

2 唐恩涛, 姚丽芹. 氯化石蜡行业现状及发展趋势. 中国氯碱, 2005, 2: 1—3

3 Tomy G T, Stern G A, Muir D C G, et al. Quantifying C10–C13 polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. Anal Chem, 1997, 69: 2762—2771

4 Tomy G T, Stern G A. Analysis of C14–C17 polychloro-n-alkanes in environmental matrixes by accelerated solvent extraction-high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. Anal Chem, 1999, 71: 4860—4865

5 Reth M, Oehme M. Limitations of low resolution mass spectrometry in the electron capture negative ionization mode for the analysis of short- and medium-chain chlorinated paraffins. Anal Bioanal Chem, 2004, 378: 1741—1747

6 Zencak Z, Reth M, Oehme M. Dichloromethane-enhanced negative ion chemical ionization for the determination of polychlorinated n-alkanes. Anal Chem, 2003, 75: 2487—2492

7 Moore S, Vromet L, Rondeau B. Comparison of metastable atom bombardment and electron capture negative ionization for the analysis of Polychloroalkanes. Chemosphere, 2004, 54: 453—459

8 Zencak Z, Reth M, Oehme M. Determination of total polychlorinated n-alkane concentration in biota by electron ionization-MS/MS. Anal Chem, 2004, 76, 1957—1962

9 Randegger-Vollrath A. Determination of chlorinated paraffins in cutting fluids and lubricants. Fresenius J Anal Chem, 1998, 360: 62—68

10 Muir D C, Stern G A, Tomy G T. Chapter 8: Chlorinated paraffins. The Handbook of Environmental Chemistry. In: Paasivirta J, ed. New Types of Persistent Halogenated Compounds. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 3

11 Barber J L, Sweetman A J, Thomas G O, et al. Spatial and temporal variability in air concentrations of short-chain (C10–C13) and medium-chain (C14–C17) chlorinated n-alkanes measured in the UK atmosphere. Environ Sci Technol 2005, 39: 4407—4415

12 Nicholls C R, Allchin C R, Law R J. Levels of short and medium chain length polychlorinated n-alkanes in environmental samples from selected industrial areas in England and Wales. Environ Pollut, 2001, 114: 415—430

13 Tomy G T, Muir D C, Stern G A, et al. Levels of C10–C13 polychloro-n-alkanes in marine mammals from the Arctic and the St. Lawrence River estuary. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1615—1619

14 Houde M, Muir D C G, Tomy G T, et al. Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from lake ontario and lake michigan. Environ Sci Technol, 2008, 42: 3893—3899

15 Jansson B, Andersson R, Asplund L, et al. Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment. Environ Toxicol Chem, 1993, 12: 1163—1174

16 Thomas G O, Farrar D, Braekevelt E, et al. Short and medium chain length chlorinated paraffins in UK human milk-fat. Environ Int, 2006, 141: 30—41

17 王亚韡, 傅建捷, 江桂斌. 短链氯化石蜡及其环境污染现状与毒性效应研究. 环境化学, 2009, 28: 1—9

18 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. Organohalogen Compd, 2009, 71: 3106—3108

19 Korytar 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 Chromatogr A, 2005, 1086: 71—82

20 Randegger-Vollrath A. Determination of chlorinated paraffins in cutting fluids and lubricants. Fresenius J Anal Chem, 1998, 360: 62—68

21 Fu J J, Wang Y W, Zhang Q H, et al. Using apple snail (*Ampullariidae*) as a bioindicator for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans polychlorinated biphenyl, and polybrominated diphenyl ethers in an E-waste dismantling area in southeast China. Organohalogen Compd, 2009, 71: 1143—1145