

研究报告

垃圾焚烧飞灰中的氯化二苯并二噁啉 和氯化二苯并呋喃的分析

康 君 行

(中国科学院环境化学研究所)

Barry Ali

(Laboratory Services Branch, Ontario Ministry of
the Environment, Canada)

由于氯化二苯并二噁啉(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDD)和氯化二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzofuran, PCDF)的某些异构体具有极高的毒性,如2,3,7,8-T,CDD系迄今所发现的毒性最高的化合物,同时这两类化合物作为某些化学产品(PCB、2,4-D、2,4,5-T和五氯酚等)的杂质和副产物,或作为燃烧产物而广泛地进入环境。它们已引起各国环境科学家的注意,目前在世界范围内正在开展对PCDD和PCDF的分析方法,环境行为和效应的研究^[1]。

焚烧(incineration)是很多发达国家用于处理城市垃圾的方法。垃圾内含有大量的芳香有机物和含氯有机物,在焚烧过程中,它们形成了PCDD和PCDF以及其他化合物。因此城市垃圾焚烧是环境中PCDD和PCDF的重要来源之一。分析监测城市垃圾焚烧产物(包括飞灰,烟气,降尘等)中的PCDD和PCDF是研究它们的来源及其对环境影响的重要内容之一。自1977年K. Olie等人^[2]在荷兰阿姆斯特丹城市垃圾焚烧的飞灰(Fly ash)中发现氯化二苯并二噁啉以来,诸多的环境化学家对城市垃圾焚烧

产物进行了测定和研究^[3-5]。

本工作建立了城市垃圾焚烧飞灰中的PCDD和PCDF的分析方法。方法采用了一系列的提取和净化步骤,有效地去除了干扰杂质;采用GC/MS-SIM测定PCDD和PCDF,并结合高倍数的浓缩技术,使检测灵敏度提高;方法中采取了一系列质量控制措施,使分析结果可靠。方法已用于环境样品的测定。

一、实 验

(一) 试剂

1. 净化层析柱吸附剂

(1) 硅胶 100/200mesh, Bio-SiLA, Bio-Rad Laboratories。

将硅胶装入 $\varnothing 3\text{cm} \times 80\text{cm}$ 的玻璃柱管,在管式加热器中,180℃下通氮加热0.5h;冷却至室温后,用150ml甲醇和150ml二氯甲烷淋洗柱中硅胶;再在50℃下通氮加热0.5h后,升温至180℃,加热90min。冷却后装入清洁、干燥的瓶中,放于干燥器内保存。

(2) 10% 硝酸银-硅胶 称6.0g的AgNO₃溶于23ml的去离子水中,在磨口具塞锥形瓶中称量53.0g的活化硅胶。将AgNO₃

水溶液加入, 摇动锥形瓶令 AgNO_3 水溶液与硅胶混合均匀, 直至得到自由流动的粉末。用铝箔包裹锥形瓶后, 室温下放置 30min; 然后将粉末装入玻璃柱管中, 在管式加热器中 70°C 下通氮加热 5h; 再升温至 125°C , 加热 15h。冷却后, 装入棕色瓶中, 放于干燥器内保存。

(3) 44% 硫酸-硅胶 在 250ml 磨口具塞锥形瓶中称 42.0g 活化硅胶, 缓慢加入 33g 浓硫酸, 摇动锥形瓶, 直至形成自由流动的粉末, 放入干燥器中保存。

(4) 33% 1mol 氢氧化钠-硅胶 在锥形瓶中, 称一定量的硅胶, 然后按 33% 重量比, 称出浓度为 1mol 的氢氧化钠水溶液。将 NaOH 水溶液缓缓加入硅胶, 摇动锥形瓶直至得到自由流动的粉末, 放于干燥器中保存。

(5) 碱性氧化铝 100/200mesh, AG-10, Bio-Rad Laboratories。将适量碱性氧化铝装入玻璃柱管中, 在 300°C 下通氮加热 1h, 冷却后用 150ml 二氯甲烷淋洗, 然后 50°C 下通氮加热 0.5h; 升温至 180°C 下加热 30min 后, 再升温至 300°C 下加热 90min, 冷却后装瓶放入干燥器内备用。

2. 二氯甲烷、己烷、异辛烷、丙酮、四氯化碳, 去离子水等均为 HPLC 级; AgNO_3 , NaOH 为试剂纯。

3. PCDD 和 PCDF 标准样品

T_4CDF , $^{13}\text{C}-\text{T}_4\text{CDD}$, T_4CDD , P_5CDF , P_5CDD , H_6CDF , H_6CDD , $^{13}\text{C}-\text{H}_6\text{CDD}$, H_7CDF , H_7CDD , O_8CDF , O_8CDD 和 $^{13}\text{C}-\text{O}_8\text{CDD}$ 。(其中 CDF 代表氯化二苯并呋喃, CDD 表示氯化二苯并二噁噻, T_4 、 P_5 、 H_6 、 H_7 、 O_8 分别表示分子中氯原子的个数——四、五、六、七、八) Cambridge Isotope Laboratories, Inc. and Radian Corporation, MA, USA。

4. 玻璃器皿

全部玻璃器皿必须仔细清洗, 并用丙酮、二氯甲烷和己烷淋洗多次, 最后的己烷淋洗液浓缩后经 GC/MS 测定证明无干扰。

(二) 样品的预处理

称 10g 用静电除尘器(Electrostatic Precipitator)收集的垃圾焚烧所产生的飞灰, 装入玻璃纤维布袋中, 加入作为内标的 $^{13}\text{C}-\text{T}_4\text{CDD}$ 和 $^{13}\text{C}-\text{O}_8\text{CDD}$ 的异辛烷溶液(加入量 $^{13}\text{C}-2, 3, 7, 8-\text{T}_4\text{CDD}$ 为 2000pg; $^{13}\text{C}-\text{O}_8\text{CDD}$ 为 4000pg), 放入索氏提取器中, 用 200ml 甲苯提取 16h。用旋转蒸发器浓缩提取液至 5ml。

提取液的净化体系由两支层析柱构成, 如图 1 所示。

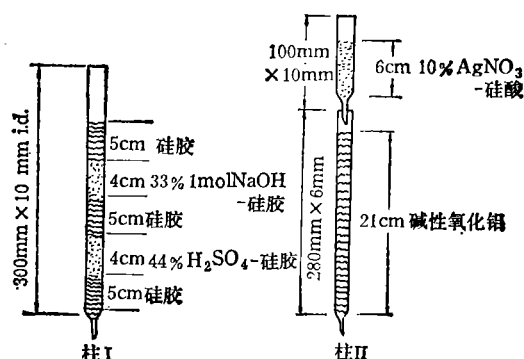


图 1 净化层析柱

用 50ml 己烷预洗柱 I 后, 将样品提取液转移至柱 I 中, 用 100ml 己烷洗脱柱 I, 收集此己烷洗脱液, 浓缩至 1—2ml。转移此浓缩后的样品溶液至柱 II 中。先用 100ml 己烷洗脱柱 II, 并弃去此洗脱液。移去顶端的 AgNO_3 -硅胶柱后, 依次用 20ml 10% CCl_4 /己烷, 20ml 己烷和 45ml 二氯甲烷洗脱氧化铝柱。收集二氯甲烷洗脱液, 加入 2ml 异辛烷做保持剂(keeper), 用缓和氮气流汽化至 1ml。最后用少量异辛烷在加热挥发下将此样品溶液转移至 100 μl 锥形样品瓶中, 待 GC/MS 测定。

(三) GC/MS 测定

Finnigan 4000 型色谱-质谱联机用于 PCDD 和 PCDF 的测定。仪器配有 Tektronic 4010-1 型终端和 printronix 打印机。气相色谱柱为 30m $\times$ 0.25mm i.d. 的 DB-5 熔融石英毛细管柱; Grob-type 毛细管无分流

进样器用于进样。温度程序为：初温 80℃，保持 2min；80—250℃，升温速率为 15℃/min；250—300℃，升温速率为 5℃/min；300℃ 保持 5min。质谱仪工作在选离子监测 (SIM) 方式。各 PCDD 和 PCDF 的监测的特征离子如下：T₄CDD-259, 320, 322, 324；¹³C-T₄CDD-332, 334；P₃CDD-293, 354, 356, 358；H₆CDD-327, 388, 390, 392；H₇CDD-361, 422, 424, 426；O₈CDD-395, 458, 460, 462；¹³C-O₈CDD-470, 472；T₄CDF-243, 304, 306, 308；P₃CDF-277, 338, 340, 342；H₆CDF-311, 372, 374, 376；H₇CDF-345, 406, 408, 410；O₈CDD-379, 442, 444, 446。图 2 和图 3 分别为此操作条件下的标准溶液的总离子色谱图和 2, 3, 7, 8-T₄CDD 的多离子检测质量色谱图。

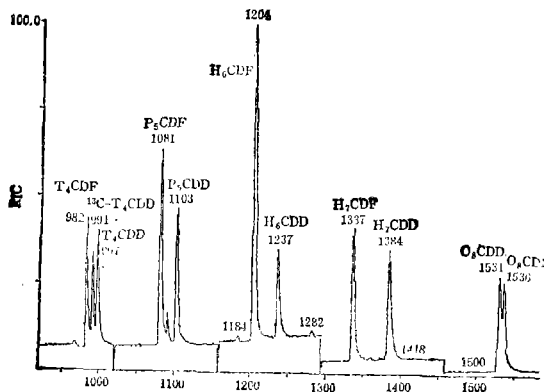


图 2 PCDD 和 PCDF 混合标准溶液的总离子色谱图

为进行 GC/MS 测定，用缓和氮气流将锥形样品瓶内的样品溶液汽化至干，然后注入 10 μl “进样标准溶液” (¹³C-H₆CDD 的异辛烷溶液)，令残渣溶解完全；进样 1 μl。进样标准的作用在于监视进样的成功和仪器的正常工作状态以产生可靠的数据。

下面公式用于计算样品中的 PCDD 和 PCDF 的浓度：

$$C(s) = \frac{V_{sam}}{V_{inj}} \times \frac{A_{sam}}{A_{std}} \times \frac{W_{std}}{W_{sam}} \times 10^{-3} (\text{ppb})$$

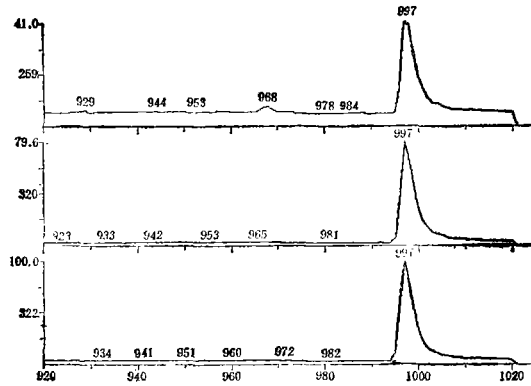


图 3 2,3,7,8-T₄CDD 的多离子检测质量色谱图

式中， $C(s)$ ——样品中 PCDD 和 PCDF 的浓度 (ppb)；

V_{sam} ——样品溶液的最后体积 (μl)；

V_{inj} ——样品溶液的进样体积 (μl)；

A_{sam} ——样品溶液的响应(面积)；

A_{std} ——标准溶液的响应(面积)；

W_{std} ——标准样品的进样量 (pg)；

W_{sam} ——样品的重量 (g)。

(四) 环境样品的测定

处理样品前，加入样品中不存在的 ¹³C 标记的 T₄CDD 和 O₈CDD 作为内标，用于监测回收率，保证样品预处理的成功。下述公式用于回收率 R 的计算：

$$R = \frac{V_{sam}}{V_{inj}} \times \frac{A(I)}{A(EI)} \times \frac{W(EI)}{W(I)}$$

式中， V_{sam} 和 V_{inj} ——样品溶液的最后体积和进样体积；

$A(I)$ ——样品测定中内标的响应(面积)；

$A(EI)$ ——响应因子测定中内标的响应(面积)；

$W(EI)$ ——响应因子测定中内标的进样量 (pg)；

$W(I)$ ——提取样品前加入的内标量 (pg)。

经回收率 R 校正的样品测定值为：

$$C = C(s)/R$$

表 1 环境样品的测定结果 (ppb)

序号	回收率(%)		T ₄ CDF	T ₄ CDD	P ₄ CDF	P ₄ CDD	H ₄ CDF	H ₄ CDD	H ₂ CDF	H ₂ CDD	O ₈ CDF	O ₈ CDD
	¹³ C-T ₄ CDD	¹³ C-O ₈ CDD										
1	98	92	156	57	186	264	223	339	157	207	46	232
2	89	85	140	38	174	238	278	284	374	1324	141	25
3	80	96	203	83	275	323	820	1021	430	1183	156	1382
4	91	101	191	103	256	620	568	1537	631	1864	43	820

一般讲内标回收率可以达到 80% 以上。

表 1 给出了部分环境样品的测定结果。图 4 和 5 为飞灰样品的总离子色谱图和 T₄CDD 的质量色谱图。

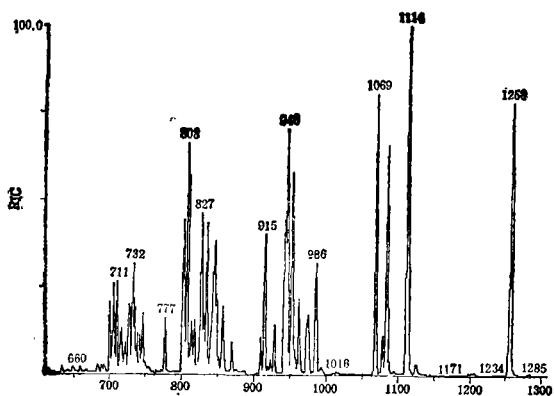


图 4 飞灰样品中的 PCDD 和 PCDF 的总离子色谱图

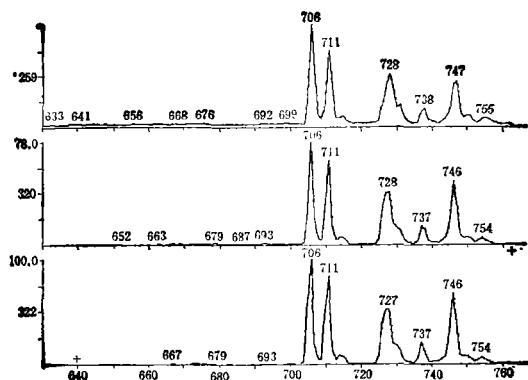


图 5 飞灰样品中 T₄CDD 的多离子检测质量色谱图

二、讨 论

(一) 城市垃圾焚烧过程中,除形成 PCDD 和 PCDF 外,燃烧产物还有氯苯、氯酚和多氯联苯等,这些化合物以及部分农药和代谢物及邻苯二甲酸酯类化合物会干扰 PCDD 和 PCDF 的测定。本方法中的净化柱层析体系可有效地去除这些干扰物: NaOH-硅胶用于去除酚及氯酚类化合物; H₂SO₄-硅胶可去除脂类及碱性化合物; AgNO₃-硅胶的作用在于去除含硫化合物及部分农药和代谢物;碱性氧化铝柱可十分有效地将 PCDD 和 PCDF 与 PCB、氯苯、部分干扰农药以及邻苯二甲酸酯分离。实验表明这套层析柱体系的净化效果是满意的,与其他净化方法^[6]比较,具有简便易行的优点。

(二) 在本分析工作中,采用了一系列的质量控制措施,以保证分析结果可靠,这些措施包括:

1. 同步进行空白样品 (200ml 甲苯) 的处理,以保证整个样品操作过程中样品不被污染,如空白样品经测定发现被污染,说明样品预处理操作不合格,应予重复。

2. 样品提取前,加入样品中不存在的 ¹³C 标记的 T₄CDD 和 O₈CDD 作为内标,监测回收率。以保证合格的操作和充分的回收率。

3. 应用“进样标准”来监测进样的成功和仪器的正常运转,以保证仪器给出的数据可信。如“进样标准”(¹³C-H₄CDD) 的响应低

于正常值,说明样品溶液被泄漏或仪器运转不正常。

(三) 环境样品的测定结果,很大程度上依赖于垃圾的构成。发达国家中垃圾内含有大量的塑料制品,它们的燃烧生成了 PCDD 和 PCDF。表 1 中所列的结果,与欧美部分国家的垃圾焚烧飞灰中 PCDD 和 PCDF 的含量接近^[7]。

从图 3 和图 4 可知,飞灰中的各 PCDD 和 PCDF 含有较多的异构体。异构体的分析和鉴定是 PCDD 和 PCDF 分析的发展方向之一,这是由于含相同数目氯原子的 CDD 和 CDF 的不同异构体毒性差异极大^[8]。

(四) 由于一些 PCDD 和 PCDF 的异构体已被证明具有最高的毒性,因此分析 PCDD 和 PCDF 必须注意防护问题。操作人员必须穿戴专用的工作服及乳胶手套,以

避免任何皮肤接触和吸入体内。

参 考 文 献

- [1] "Chlorinated Dioxins and Related Compounds", Proceedings of the Fourth International Symposium held at Ottawa, Canada, October 16—18 1984. *Chemosphere*, 14(6—7) (1985).
- [2] Olie, K., et al., *Chemosphere*, 6, 454 (1977).
- [3] Lamparski, L. L. and Nestrick, T. J., *Anal. Chem.*, 52, 2045 (1980).
- [4] Buser, H. R., et al., *Chemosphere*, 7, 109 (1978).
- [5] Buser, H. R., et al., *Chemosphere*, 7, 417 (1978).
- [6] Tong, H. Y., et al., *Anal. Chem.*, 56, 2442 (1984).
- [7] Choudhary, G., Keith, L. H. and Rappe, C., *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment*, pp. 227—244, Butterworth Publishers, Boston-London, 1983.
- [8] Karasek, F. W. and Onuska, F. I., *Anal. Chem.*, 54, 309A (1982).

模拟酸雨对南方五种土壤理化性质的影响

周修萍 江静蓉 梁 伟 秦文娟

(城乡建设环境保护部南京环境科学所)

酸性降水产生的环境影响已成为全球性的环境问题。雨水酸度对生态环境的影响,特别是对湖泊和土壤植被系统的酸化效应引起了国内外有关部门的关注。土壤是酸沉降物的最大接受者,土壤遭受了持续的酸沉降后,其物理化学性质发生变化,造成土质恶化,使正常生态系统失去平衡,而且,这种变化常常是不可逆的。

本文以贵州、四川、广西三省采集的五种土壤为对象,研究模拟酸雨对土壤理化性质的影响。

一、材料与方法

土壤样品采自四川、广西、贵州三省区的四个郊区。采样深度为 50cm。土样分层风干后,压碎,经 4mm 筛孔及 20 目、100 目筛选,分别保存于样品瓶内,供试验用。在直径为 3cm 的塑料圆筒底部塞上带玻璃管的橡皮塞,铺上用塑料网纱缝制的玻璃纤维,以防小土粒被淋出。根据容重按层次将经过 4mm 筛孔的土分层装入筒内,土表再铺上一层薄层玻璃纤维。土柱用去离子水浸泡、沥干。