

监测与分析

国产多氯联苯及其焚烧烟灰中
类二噁啉多氯联苯测定*

李灵军 蒋 可**

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 多氯联苯(PCBs)各同族体的毒性与氯原子取代位置有关, PCBs 环境毒性的评价主要取决于类二噁啉 PCBs 的分析。本文采用多段硅胶柱与碱性氧化铝柱对样品前处理, GC/MS 方法测定了 2 种国产商品 PCBs 中的类二噁啉 PCB 成分, 并与国外某些 PCBs 商品进行了比较。PCBs 焚烧炉烟灰样品中类二噁啉 PCB 的测定结果表明, 焚烧炉排放烟灰中 PCBs 含量和毒性分别降低了 2—5 万倍。

关键词 类二噁啉多氯联苯, 焚烧, GC/MS 法, 环境毒性评价。

多氯联苯(PCBs)已经是众所周知的全球性环境污染物。以往的毒性研究和环境标准及分析方法的制定都是以 PCBs 总量为基础。近几年的研究表明: PCBs 各同族体的毒性与氯原子取代位置有很大关系, 无邻位氯取代, 或仅 1—2 个邻位有氯取代的 PCBs 同族体是有毒的, 称 dioxin-like PCB(类二噁啉 PCB)^[1]。国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)已经对所有 209 种 PCBs 同族体编号^[2]。Ahlgren^[3]认为, 邻位没有氯原子取代、共平面形态的 PCBs 较毒, 其中尤以双对位和多于 2 个侧位氯取代的 PCBs 最毒, 如 CB81、CB77、CB126 和 CB169, 它们的结构最接近 2, 3, 7, 8-TCDD。

我国曾生产过近万 t PCBs 工业品, 除了流失环境中的那部分, 其它都准备焚烧处理。为了较仔细地研究国产 PCBs 的环境毒性及了解焚烧产物对环境的可能影响, 在研究它们所含的 dioxin-like PCB(PCDD/Fs)毒性后^[4], 已鉴定了 2 种国产商品 PCBs 中的 dioxin-like PCB 成分, 并和销毁这些商品 PCBs 的焚烧炉排放烟灰比较。PCBs 经焚烧后, 排放烟灰中有毒 dioxin-like PCB 的含量和 PCBs 总残留量同步降低, 减少了对环境的可能危害。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

共平面 PCB 同族体混合标样: CB77、CB123、CB118、CB114、CB105、CB126、CB167、CB156 和 CB169 0.5 ng/ μ l(加拿大环保局提供);

内标 CB101 PCB 0.4 ng/ μ l;

国产^{#1} PCB、^{#2} PCB 工业品, 分别配制成 77.32 mg/L 和 104.0 mg/L 的溶液(以异辛烷作溶剂, 中科院生态环境研究中心提供 PCB 工业品); PCBs 焚烧炉烟灰样品(沈阳环科所提供);

碱性氧化铝(AG10, 100—200 目, Bio-Rad Laboratories)。

处理方法: 分别用己烷、二氯甲烷淋洗氧化铝填充柱, 然后通氮气于 350℃下烘烤 2 h。

硅胶 Silica(Bio-Sil A, 100—200 目)。

多段硅胶柱: 在填充柱底部塞上玻璃毛, 然后依次加入 1.5 g 10% AgNO₃/硅胶; 1 g 中性硅胶; 2 g 33% 1 mol/L NaOH/硅胶; 1 g 中性硅胶; 4 g 44% H₂SO₄/硅胶; 2 g 硅胶及约 1 g 无水 Na₂SO₄ 于柱顶端。

己烷、二氯甲烷及甲苯均为农药级溶剂。

1.2 仪器

* 国家“八五”科技攻关项目

** 通信联系人

收稿日期: 1994-12-25

HP 5970 GC-MSD 分析 PCBs 同族体, EI (35 eV), 毛细管柱 DB-5 30 m×0.25 mm (i. d.), 0.25 μm 膜厚, 90℃ 2 min, 以 15℃/min 速率升温至 240℃, 然后以 10℃/min 升温至 285℃, 保持 5 min。

1.3 样品前处理及 dioxin-like PCBs 同族体的分离

对于 PCBs 焚烧炉烟灰样品用 3 mol/L HCl 酸解、索氏提取后, 加入多段酸碱硅胶柱, 以 3% CH₂Cl₂/己烷混合溶剂 50 ml 洗脱柱子, 收集洗脱液浓缩后上碱性 Al₂O₃ 柱, 完成样品转移后, 以 30 ml 己烷和 20 ml 含 2% CH₂Cl₂ 的己烷溶剂洗脱柱子, 收集于烧瓶 I 中, 此部分洗脱液中含 2—4 个邻位取代的 PCBs 同族体, 而少数几个共平面 PCBs 和单邻位氯取代的 PCBs 同族体仍吸附在碱性 Al₂O₃ 柱中。再用 30 ml

50% CH₂Cl₂/己烷溶剂洗脱碱性 Al₂O₃ 柱, 收集于烧瓶 II 中, 这部分洗脱液含 dioxin-like PCB 同族体, 浓缩后进行 GC/MS 分析。

对于 #1 PCB 和 #2 PCB 工业品依次加入多段硅胶柱和碱性 Al₂O₃ 柱淋洗, 方法同上。

采用外标法对样品中共平面 PCBs 同族体进行定量。

2 结果与讨论

2.1 同族体的含量及 2, 3, 7, 8-TCDD 毒性当量值

dioxin-like PCB 混合标样的总离子流色谱 (TIC) 如图 1(a) 所示。图 1(b) — (d) 分别为 #1 PCB、#2 PCB 工业品及焚烧炉烟灰样品的 HRGC/MS TIC 图。

由图 1 可以看出烟灰样品与 #1 PCB 谱图相

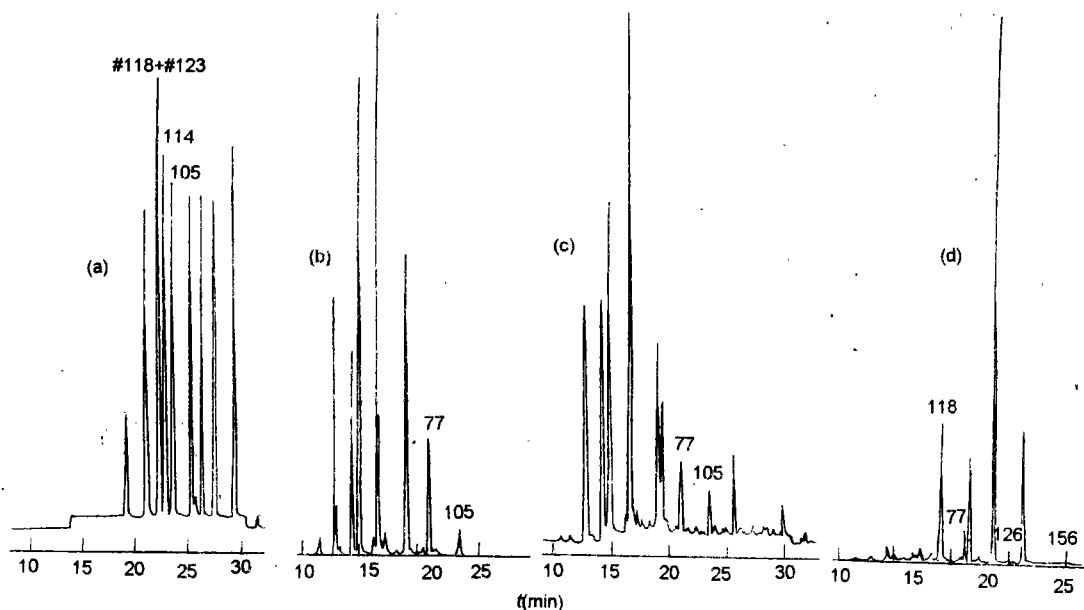


图 1 国产 PCBs 工业品及焚烧烟灰中 dioxin-like PCB HRGC/MS TIC 图

(a) dioxin-like PCB 混合标样 (b) #1 PCB 工业品中的 dioxin-like PCB (c) PCBs 焚烧炉烟灰样品中的 dioxin-like PCB (d) #2 PCB 工业品中的 dioxin-like PCB

似, 说明此炉子主要焚烧 #1 PCB 工业品, 在焚烧后残留 PCBs 中的 dioxin-like PCB 品种仍与原来相似。#2 PCB 中 dioxin-like PCB 同族体的种类及总含量稍多些, 但因为 #1 PCB 中毒性大的 PCB-77 较多而导致 #1 PCB 中 dioxin-like PCB 毒性当量值较大。图 2 为 #2 PCB 工业品提

取液 GC/MS 测定四氯联苯时 dioxin-like PCB 的质量色谱图, 选择 3 个离子 M^+ , $[M+2]^+$ 和 $[M+2-70]^+$ 作为监测离子, 质量数分别为 290、292 和 222。由 GC/MS 图中可看出在 21.06 min 处有 dioxin-like T₄CB 77 存在。由图 3 可以看到 #2 PCB 中在 23.61 min 出现 dioxin-

like P₅CB 105 峰, 通过 3 个监测离子 m/z 326、324、256 的共同出峰证实其存在。若以 dioxin-like PCB 在 PCBs 总量中所占

表 1 给出了# 1、# 2 PCBs 及 PCBs 焚烧炉烟灰样品中 dioxin-like PCB 同族体的含量及以

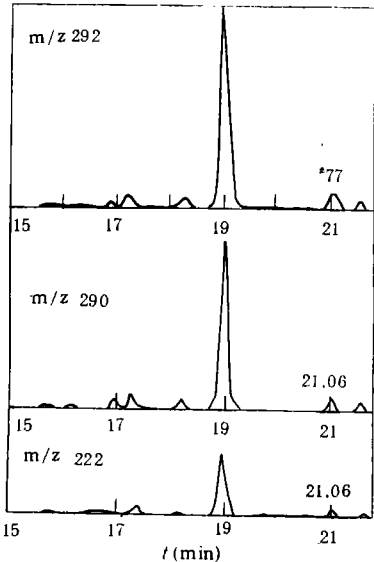


图 2 # 2 PCB 工业品 GC/MS 中 dioxin-like T₄CB

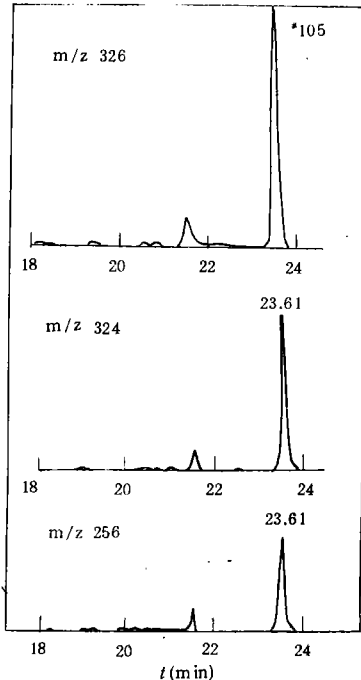


图 3 # 2 PCB 工业品 GC/MS 中 dioxin-like P₅CB

表 1 国产 PCBs 工业品及 PCBs 焚烧炉烟灰样品中 dioxin-like PCB 含量及 2, 3, 7, 8-TCDD TEQ 值¹⁾

dioxin-like PCE	分子量 ($\times 10^{-3}$)	氯原子数	监测质量数			TEF 值 ²⁾	# 1 PCB ³⁾ ($\times 10^{-8}$ g/g)	# 2 PCB ³⁾ ($\times 10^{-8}$ g/g)	PCBs 焚烧 炉烟灰 ³⁾ ($\times 10^{-8}$ g/g)
			M ⁺	[M+2] ⁺	[M+2-70] ⁺				
3,3',4,4'-T ₄ CB	292	4	290	292	222	0.01	2098	149	40
2',3,4,4',5-P ₅ CB	326	5	324	326	256	0.00005			
2,3',4,4',5-P ₅ CB	326	5	324	326	256	0.0002	2.63 ²⁾	59.7 ²⁾	ND
2,3,4,4',5-P ₅ CB	326	5	324	326	256	0.0001	ND	8.38	ND
2,3,3',4,4'-P ₅ CB	326	5	324	326	256	0.001	482	6529	20
3,3',4,4',5-P ₅ CB	326	5	324	326	256	0.1	10	20.87	ND
2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	358	6	358	360	290		ND	ND	ND
2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	358	6	358	360	290	0.0004	ND	11.83	ND
3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	358	6	358	360	290	0.05	ND		
dioxin-like PCB 总量							2593	6779	60
2,3,7,8-TCDD TEQ 值							22.46	10.12	0.42

1) PCB 77、PCB 126 及 PCB 169 为非邻位氯原子取代的共平面同族体, 是 PCBs 同族体中毒性最大、接近 dioxin-like PCB 毒性的 3 个同族体 2) 由于在混合标样中 PCB 118 与 123 没有分离开, 所以此值为估计值 3) 测定时# 1 PCB 样品量为 1.16 mg, # 2 PCB 样品量为 1.04 mg, PCBs 焚烧炉烟灰样品重量为 139 mg

的重量百分比表示, 则# 1 PCBs 工业品中 dioxin-like PCB 占总量的 0.26%, 对于# 2 PCBs 工业品, dioxin-like PCB 占总量的 0.67%。烟灰样品中残留 PCBs 总量为 51.4×10^{-8} g/g, dioxin-

like PCB 总含量为 60×10^{-9} g/g, 只占 PCBs 残留总量的 0.12‰, 从 PCBs 毒性当量值比较此 PCBs 工业焚烧炉销毁 PCBs 时排放烟灰中残留 PCBs 的毒性较原料降低了 5 万倍, 而残留 PCBs 总量较原料降低了 2 万倍。由此证实燃烧过程中 dioxin-like PCB 和其它 PCBs 同步销毁,

使排放烟灰的毒性也相应降低了。

2.2 国内外商品 PCBs 的比较

表 2 比较了 4 种国外商品 PCBs 与我国工业品 PCBs 中 dioxin-like PCB 异构体的含量及毒性当量值。

由表 2 的比较结果可看出国产 #1 PCB

表 2 国产 PCBs 工业品与国外商品 PCBs 中 dioxin-like 异构体含量(μg/g)及 TEQ 值的比较

PCB 同族体	TEF	#1 PCB	#2 PCB	Clophen A50 ^[6]	Aroclor 1254 ^[7]	Aroclor 1260 ^[7]	Askarel ^[7]
PCB-77	0.01	2098	149	660	1500	72	230
PCB-126	0.1	10	20.87	79	360	24	34
PCB-169	0.05	ND	ND	2.7	0.5	ND	ND
PCB-105	0.001	482	6529	113	48200	710	7100
PCB-118	0.0002	2.63	59.7	61	90000	6200	20200
PCB-156	0.0004	ND	11.83	17.5	14300	10200	7300
2,3,7,8-TCDD TEQ 值		22.46	10.12	14.77	123	9.15	19.76

TEQ 值相对较高, 主要是其中含有的非邻位氯原子取代的 PCB-77 含量值很高。而 #2 PCB 虽一般认为其组成接近 Aroclor 1254, 但 2 者毒性却相差很多, 从测定结果看, Aroclor 1254 中 3 个毒性非邻位氯取代的 PCB 同族体含量都比 #2 PCB 高一个数量级, 其原因有待进一步研究。此外, 2 种国产 PCB 工业品中 CB126、CB118、CB156 的含量均低于国外商品 PCBs, 2 种国产工业品 PCB 中均未检出 PCB-169。

由于 dioxin-like PCB 在 PCBs 总量中浓度极低使其检测非常困难, 国外大量文献^[8-10]都是采用活性炭作为选择吸附剂分离 dioxin-like PCB。由于现有的国产活性炭含杂质较多, 很难达到超痕量分析的要求。本研究表明氧化铝可以将 dioxin-like PCB 与其它 PCBs 同族体分离开, 但为了达到更理想的分离效果及提高定量的准确性, 采用活性炭吸附剂加 ¹³C-标记物测回收率及采用高分辨质谱仪等进一步的实验研究正在进行之中。

3 结论

PCBs 环境毒性的研究已不能仅考虑其总量

和同系物, 评估 PCBs 的环境风险将主要取决于 dioxin-like PCB 的存在。有关 PCBs/dioxin-like PCB 和 dioxins 联合毒性的研究也已受到注意。通过对国产 PCBs 中 dioxin-like PCB 的初步鉴定发现, 国产工业品 #1 PCB 的 2, 3, 7, 8-TCDD 毒性当量值大于德国的 Clophen A50, 但低于美国的 Aroclor 1254。PCBs 焚烧炉烟灰中残留的毒性比焚烧原料降低了 5 万倍。

参 考 文 献

- 1 蒋 可. 化学通报. 1995, 7(1): 45
- 2 Ballschinitzer K et al., Fresenius Z. Anal. Chem., 1980, 302: 20
- 3 Ahlborg U G et al., Nord (Nordic Council of Ministers) 1992: 26
- 4 李灵军, 蒋 可. 环境科学学报. 1995, 15(4): 433
- 5 Safe S. Organohalogen Compounds. 1993, 14: 53
- 6 Athanasiadou M et al., Chemosphere. 1991, 23(8-10): 957
- 7 Larsen B et al., Chemosphere., 1992, 25(7-10): 1343
- 8 Sericano J L et al., Chemosphere., 1991, 23: 915
- 9 Kuehl D W et al., Chemosphere., 1991, 22: 849
- 10 Hong C S et al., Chemosphere., 1990, 21: 173

erected with the mineral saccharide from the Zhuozhou Paper Mill in Hebi Province. By feeding the rice and maize straw treated with the mineral saccharide, sheep had a daily weight increase by 22.8% and 9.25%, respectively, as compared to those treated with ammonia.

Key words: pulping black liquor, straw feed, waste recycle.

Determination of Dioxin-like PCB in Both Commercially Available PCBs in China and Stack Ash from PCB Incinerator. Li Lingjun and Jiang Ke (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 55–58

Considering the fact that the toxicity of PCBs congeners is related to the substituted positions of chlorine atoms, the evaluation of PCBs environmental toxicity depends on the analysis of dioxin-like PCBs. Multi-layer silica column and basic alumina column clean-ups were applied to the pretreatment of samples. The composition and content of dioxin-like PCB congeners in two commercially available PCB in China were determined by GC/MS, and were compared with those from other countries. The determination results of dioxin-like PCB in the stack ash sample from PCBs incinerator showed that the content and toxicity of dioxin-like PCB in stack ash were diminished by 20000 and 50000 times, respectively.

Key words: dioxin-like PCB, incineration, GC/MS.

Study on the Interference Patterns in the 4-Amino Antipyrine Photometric Determination of Volatile Phenols in Wastewater. Yuan Cunguang et al. (Dept. of Chemical Engineering, University of Petroleum, Dongying 257062), Peng Li (Dept. of Environmental Protection, China Petroleum and Natural Gas Corp., Beijing 100724); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 59–62

The interference patterns with different mineral oils (crude oil, machine oil and diesel oil), aniline, some metal ions and ClO^- , etc. in the 4-AAP photometric determination of volatile phenols were studied. The recovery of phenols in the presence of different amounts of interference substances was determined separately. Then, the total recovery equation Y was established. The true

concentration C_T of volatile phenols in wastewater was determined with the value C_D found by 4-AAP method and the equation Y . The result from standard addition experiment with mixed interference substances shows that its relative error to the calculated value by the equation Y is below 5%. The determined result of wastewater sample is coincident with the results determined by the derivative photometric method. This method can be used for the determination of volatile phenols in oil-field wastewater.

Key words: volatile phenols, interference patterns, 4-amino antipyrine, photometry.

Accumulation of Asphalt Fractions from Total Suspended Particulate Matters in Various Plant Species. He Kebin (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 63–65

With reference to ASTM D4124, asphalt fractions, including polar aromatics, naphthene aromatics and saturates, were characterized both in various plant samples and in total suspended particulate sample. In comparison to the results of background plant samples and asphalt cement sample from highway surface, it is concluded that asphalt makes the main contributions to the accumulation of the three organic fractions mentioned above in plant species. For the plant samples used in this research, the concentrations of the three fractions are 0.29–3.07 mg polar aromatics, 0.89–3.89 mg naphthene aromatics and 0.37–1.53 mg saturates per gram dry plant materials.

Key words: total suspended particulate, asphalt fraction, plant, accumulation.

Study on the Distribution Accumulation and Critical Level of Lead in Soil and Rice Along Road Sides. Cao Lixin et al. (Environmental Monitoring Centre, Ministry of Communications, Beijing 100036); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 66–68

The soil and rice samples were collected simultaneously at the sites of 5, 10, 50, 100 and 200 meters away from road, respectively. The analysis results of samples collected along two roads demonstrated that the pollution of lead from automobile exhaust gas was within a range of about 50 m along the roads. The soil characteristics had a significant effect on the distribution and accumulation of lead in soil and rice. The accumulation amount of lead in light loam was less than