

五氯酚及其钠盐中氯代二恶英类分析*

包志成 王克欧

康君行 赵立文

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085) (北京市卫生防疫站, 北京, 100013)

摘 要

采用 HPLC 和 GC/MS 的方法, 对国产 PCP 及其钠盐中的 PCDDs, PCDFs 进行了分析. 测定了所有 2,3,7,8-取代同系物. 此外, 还根据各 CDDs, CDFs 的毒性当量因子 TEFs, 计算了其毒性当量 1-TEQs, 分别为 $142, 92\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 在前述基础上, 估算了由于 PCP 及其钠盐的应用, 引起的 PCDDs, PCDFs 环境输入, 约为 240kg/a .

关键词: 多氯代二苯并二恶英, 多氯代二苯并呋喃, 五氯酚, 五氯酚钠.

氯代二苯并二恶英 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, 简称 PCDDs) 和氯代二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofurans, 简称 PCDFs) 为理化性质相似的氯代三环芳烃, 主要来源于化工产品制造及废弃物的焚烧. 其中的 2,3,7,8-四氯二苯并二恶英 (简称 2,3,7,8-TCDD) 被美国环保局定为最强的化学致癌剂^[1]. 因此, 人们普遍担心, 即使暴露少量二恶英也会引起明显的健康危害. PCDDs 属于全球性污染物, 且在所有环境介质中发现. 我国二恶英污染主要来源于五氯酚及其钠盐的生产和使用. 前者作为木材防腐剂, 用量较少; 后者作为血防中的灭钉螺剂, 大最用于江南湖区. 近年来, 年施用量约在万吨水平. PCDDs 作为其中的杂质, 伴随其使用过程而进入环境, 广泛分布于水体、土壤和底泥中, 并在食物链中富集, 造成大范围污染, 分析五氯酚及其钠盐中的 PCDDs 和 PCDFs, 可用以计算其年环境释放量, 对该化合物的安全或风险评价, 是必不可少的基础数据.

实 验 部 分

1. 样品提取

五氯酚钠: 称取 1g 样品, 溶于 100ml 蒸馏水中, 加入 ^{13}C 内标液 $10\mu\text{l}$, 转移至 250ml 分液漏斗中, 用 $3 \times 20\text{ml}$ 苯萃取 3 次. 合并提取液, 并用 $2 \times 30\text{mL} 1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaOH}$ 洗涤二次, $2 \times 30\text{ml}$ 蒸馏水洗涤二次, 经无水硫酸钠干燥后, 加入 1ml 甲苯液, 于旋转蒸发仪内浓缩, 最后定容为 1ml.

此溶液按文献 [2] 的分析方法, 用 HPLC 法直接进行 OCDD 的定量. 其余留待进一步处理.

* 国家自然科学基金资助项目.

五氯酚:取 1g 五氯酚,溶于 100mL $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{NaOH}$ 中,转移至分液漏斗内,加 10mL ^{13}C 内标液,用 $3 \times 20\text{mL}$ 苯提取.提取液用 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{NaOH}$ 洗涤,以后操作同五氯酚钠.

2. PCDDs 和 PCDFs 的净化

聚四氟乙烯活塞的玻璃层析柱(长 25cm,直径 1.2cm),填充玻璃棉塞,然后加入 8g 碱性 Al_2O_3 , 2cm 高无水硫酸钠,用 50mL 石油醚预淋洗.加入浓缩过的五氯酚或钠盐提取液,并用 $3 \times 3\text{mL}$ 石油醚淋洗容器及器壁.使提取液全部转移入层析柱内.然后用 100mL 2% CH_2Cl_2 /石油醚液淋洗,弃去洗液,再用 30mL 50% CH_2Cl_2 /石油醚溶液淋洗,此溶液含有所有 PCDDs, PCDFs, 收集并浓缩至干.加入 10 μl 甲苯液, 10 μl ^{13}C 回收标准,后者含 ^{13}C 标记的 1,2,3,4,6,7,8- H_pCDD , 1,2,3,7,8-PCDF 各 5ng, 混匀后进行四至八氯取代 PCDDs, PCDFs 的 GC/MS 测定.

3. PCDDs 和 PCDFs 的分析

选用 SIM 方式进行 PCDDs, PCDFs 测量,对四氯取代物,选用 M^+ , $\text{M}+2^+$, 其余取代物选用 $\text{M}+2^+$, $\text{M}+4^+$ 进行测量.由于所用质谱仪离子通道数较少,测量分多步进行,分析条件如下:

GC: SP-2331 柱,长 60m,内径 0.32mm;柱温: 70°C (3min),以 $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 200°C ,然后以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 250°C ,保持;注射室温度 250°C ;载气 (He): $1.5\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$;进样 2 μl .不分流. MS: 离子室 270°C ;电离电压 70eV;接口 270°C .

结 果 与 讨 论

图 1 为样品中四至六氯取代的 PCDDs 和 PCDFs 质谱图. 2,3,7,8-取代的 PCDDs, PCDFs 和总 PCDDs, PCDFs 的分析结果见表 1. 异构体的鉴定主要参考 Rappe^[3], Forst^[4] 及 Oehme^[5] 等人提供的保留谱图及 ^{13}C 内标的保留时间确定. PCDDs, PCDFs 的定量主要

表 1 五氯酚及其钠盐分析结果

Table 1 Analytical results for PCP and PCP-Na

化合物	含量/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$		化合物	含量/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	
	PCP	PCP-Na		PCP	PCP-Na
2,3,7,8-TCDD	14.1	4.0	1,2,3,4,7,8-HxCDF	97.7	76.1
1,2,3,7,8-PCDD	2.2	2.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	13.7	9.4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	351	244	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.32
1,2,3,6,7,8-HxCDD	NO	13.8	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.3	0.93
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3.5	2.1	2,3,4,6,7,8-HxCDF	230	135
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2473	1702	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	29.6	18.3
OCDD	22026	12514	OCDF	3674	1647
2,3,7,8-TCDF	3.0	3.1	Total PCDDs	25470	15760
1,2,3,7,8-PCDF	12.9	40.9	Total PCDFs	4740	2260
2,3,4,7,8-PCDF	3.8	2.4	Total I-TEQs	142	92

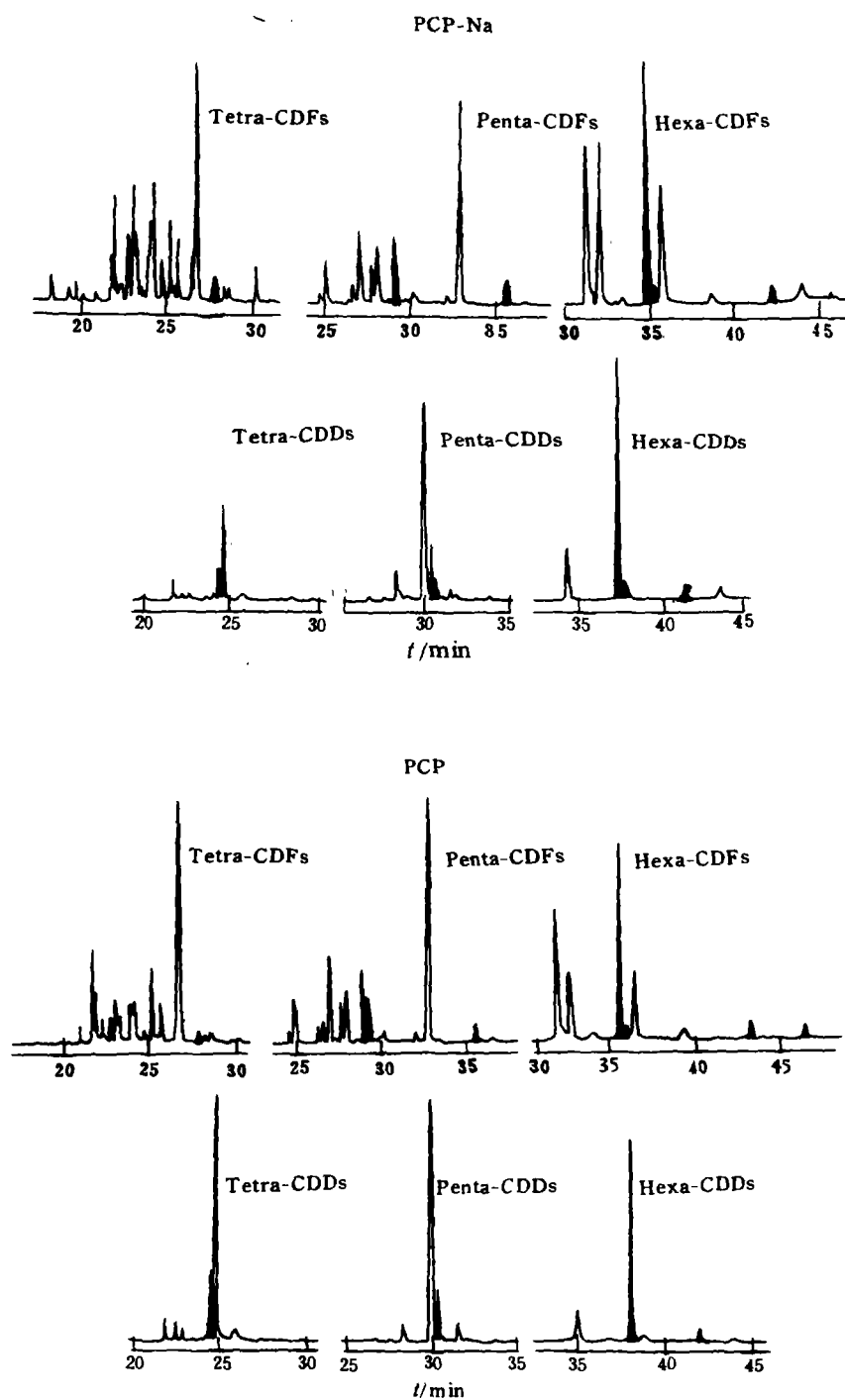


图 1 五氯酚及其钠盐中四至六氯 CDD/CDF 质谱图

Fig. 1 Mass fragmentograms of tetra- to hexa-CDD/CDF in PCP and PCP-Na

根据 ^{13}C 内标浓度而定,回收率则根据 ^{13}C 回收标准确定。定量测定中假定同一同系物中所有异构体的响应完全相同。为对两种产品的毒性进行评价,还根据 Safe^[6]的最新研究成果,计算了其毒性当量 (I-TEQs)。

通过计算可知,我国 PCP 及其钠盐中的 PCDDs, PCDFs 含量很少。国外个别产品中,二者含量可达 $1\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而我国产品中只有数拾 mg。但我国产品中都含有剧毒的 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF, 且与国外产品相比含量较高,可能与我国五氯酚及其钠盐独特的生产工艺有关。根据估算,我国使用 PCP 及其钠盐,造成每年向环境中释放二恶英类约 240kg (按年用量万吨计算),与我国六六六热解废渣中 PCDDs, PCDFs 总排放量相比,几乎可以忽略不计。但前者在使用过程中直接进入环境,特别是水生环境中。由于二恶英强烈吸附于土壤、底泥及悬浮物中,而又为鱼类富集,故可造成水生食物链中的积累。国外已经证实,人体二恶英的摄入主要通过食物这一途径,其中鱼类占有重要比率。由于 PCDDs 在土壤中的半衰期长达 10—20a, 因此,可以预计,我国有关地区土壤中的 PCDDs 会产生一定程度的积累。

结 论

1. 国产 PCP 及其钠盐中含有各种 2,3,7,8-取代的 PCDDs, PCDFs 同系物,特别是 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 含量较高,而 PCDDs, PCDFs 总含量相对较低。
2. 根据计算,我国由于血吸虫防治,使用 PCP-Na 造成的二恶英年环境输入 (或释放) 约为 240kg。毒性当量约为 920g。

参 考 文 献

- [1] U S Environmental Protection Agency, 1985. Health Assessment Document for Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins. EPA-600/8-84-014 F, Washington D C
- [2] 包志成等, 1994. 六六六热解废渣中 2,3,7,8-取代 PCDDs 和 PCDFs 的测定. 环境化学, 13 (5) : 409—414
- [3] Rappe C, 1984. Analysis of Polychlorinated Dioxins and Furans. *Environ. Sci. Technol.*, 18 (3) : 78A—90A
- [4] Forst C, Stieglitz L, Zwick G, 1988. Isomer Specific Determination of PCDDs/PCDFs in Oil Extracts from Water Leachates of Waste Landfill. *Chemosphere*, 17 (10) : 1935—1944
- [5] Oehme M et al., 1989. Determination of Polychlorinated Dibenzo-furan (PCDF) and Dibenzo-*p*-dioxin (PCDD) Levels and Isomer Patterns in Fish, Crustacea, Mussel, and Sediment Samples from a Fjord Region Polluted by Mg Production. *Z. Anal. Chem.*, 335: 987—997
- [6] Safe S, 1992. Development, Validation and Limitations of Toxic Equivalency Factors. *Chemosphere*, 25 (1—2) : 61

1994年11月1日收到。

ANALYSIS OF POLYCHLORINATED DIBENZO-*p*-DIOXINS AND POLYCHLORINATED DIBENZOFURANS IN PENTACHLOROPHENOL AND SODIUM PENTACHLOROPHENATE

Bao Zhicheng *Wang Keo*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

Kang Junxing *Zhao Liwen*

(Beijing Municipal Center for Hygiene and Epidemic Control, Beijing, 100013)

ABSTRACT

PCDDs and PCDFs in Chinese pentachlorophenol and sodium pentachlorophenolate were analyzed by using HPLC and GC/MS. All of the 2,3,7,8-substituted PCDDs and PCDFs were detected. According to the toxic equivalency factor of individual isomers (TEFs), the Toxic equivalents (I-TEQs) of the samples were estimated. Assuming that $10\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ of sodium pentachlorophenolate was used for prevention of schistosomiasis in China, The total environmental input for PCDDs and PCDFs would account for about 240kg.

Keywords: polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, pentachlorophenol, sodium pentachlorophenolate.