

东湖水体中多氯联苯的研究^{*}

刁志群 储少岗 徐晓白 张甬元[†] 徐盈[†]

(中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

[†](中国科学院水生生物研究所 武汉 430072)

提要 于1994年6月,采用高分子多孔聚合树脂对武汉东湖水进行富集采样,样品经净化后利用毛细管柱色谱进行多氯联苯(PCBs)总量及同类物(congeners)的分离测定。结果表明,东湖水样中PCBs总含量为2.7ng/L,检出的20多个PCBs同类物其含量分别在0.002—1.12ng/L范围内。其同类物中低氯取代的PCBs相对含量明显高于工业用商品PCBs中的相应含量。

关键词 PCBs 水体污染 武汉东湖

学科分类号 X132

武汉东湖不仅是武汉市的著名风景区和淡水渔业基地,而且是市区大部分居民的饮用水源,它的水质状况直接影响着人民生活与健康。1994年6月作者在对其湖水中PCBs的初步调查中,选用XAD-2吸附树脂对大量湖水进行了富集采样,通过氧化铝-硝酸银改性硅胶层析柱净化,利用毛细管气相色谱对湖水中的PCBs总含量及其同类物进行了分析测定,得到了较满意的结果。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器装置

Varian 3740 气相色谱仪,⁶³N电子捕获检测器;岛津C-R3A色谱数据处理仪;吸附柱,20×1.5cm i.d,带烧结滤板的玻璃柱。

1.2 试剂

PCBs标样: Aroclor 1254, Aroclor 1242; XAD-2树脂, 0.1—0.2mm, 经丙酮及正己烷在索氏提取器中分别萃取12h, 滤干保存于二次蒸馏水中; 硝酸银, 分析纯(北京化工厂); 碱性氧化铝, 100—200目(上海五四化学试剂厂), 在600℃下活化6h, 冷却后加入2%水去活性; 硅胶, 120—200目(上海五四化学试剂厂), 用正己烷萃取后烘干保存; 浓硫酸, 优级纯(北京化工厂); 正己烷, 分析纯(苏州市第二化工研究所), 经全玻璃蒸馏系统精密重蒸。其它试剂均为分析纯。硝酸银改性硅胶制备方法参照 Lamparski 等(1970)。

2 实验步骤

2.1 水样的采集

* 国家自然科学基金项目, 29477286号。刁志群, 男, 出生于1969年1月, 硕士, Fax: 0086-010-62923563

收稿日期: 1995-06-09, 收修改稿日期: 1998-02-08

一般河流地表水中 PCBs 含量极低,因而要求的采样量极大。在这种情况下只有采用高分子多孔聚合小球进行富集采样才能达到气相色谱(GC)分析目的。其中 XAD 系列树脂对于 PCBs 的富集采样极为有效,其富集回收率可达 95% 左右(赵倩雪等,1984)。本实验水样取于 1994 年 6 月东湖水厂附近表层水,经玻璃棉滤去悬浮物后,用处理过的大孔径树脂 XAD-2 进行富集,树脂高度为 10cm,富集时流量为 60ml/min,所采水样体积为 200L。富集后的树脂经滤去水分,在索氏提取器中用 200ml 正己烷萃取 24h,提取液经浓缩至 2ml 左右。

2.2 样品的净化

浓缩后的样品中含有多种有机物,特别是一些有机氯农药及其降解代谢产物,严重干扰 PCBs 分析测试,因此分析前必须经过适当的预处理,有效的净化和分离 PCBs 级分是分析其同类物的关键。本实验采用浓硫酸洗涤,然后采用柱色谱分离 PCBs 级分,由于经银离子改性的氧化铝或硅胶对于双键化合物具有选择性吸附,所以,本实验利用硝酸银改性硅胶柱对样品进行分离,可以很好地克服通常分离方法对 PCBs 与 DDT 降解产物等不能达到完全分离的不足,而取得了满意的分离效果(储少岗等,1994)。

经萃取浓缩后的样品用正己烷转移到离心管中,每次加入 2ml 浓硫酸进行酸洗,离心分离后弃去硫酸层,多次酸洗,直至浓硫酸层无色为止。然后用 2% 氯化钠溶液清洗两次,经无水硫酸钠柱脱水,浓缩至 0.5ml。将样品转移至装填有氧化铝和硝酸银改性硅胶的净化柱,用正己烷进行洗脱,收集 PCBs 级分,经 K-D 浓缩器浓缩到 2ml 左右,用氮气吹干至 0.5ml。

2.3 毛细管 GC 分析

由于 PCBs 中有大量的同类物、异构体,所以对其定性或定量分析都较困难。目前随着毛细管柱色谱的分析技术的发展,给分析 PCBs 异构体、同类物提供了可能性。

GC 分析在 Varian3740 色谱仪上进行。色谱柱为 SE-54, 18mm × 0.25mm i.d 石英毛细管柱;进样器温度: 300℃, 检测器温度: 350℃, 载气为高纯氮;柱温 50℃ 保持 2min, 然后以 4℃/min 升至 280℃, 保持 19min; 以不分流进样方式进样 1μl。本实验利用已知浓度的 Aroclor1254 和 1242 为标准样品,通过对照各色谱峰保留时间对样品中的同类物进行定性,并以外标法定量(Capel et al, 1985)。由于采用不分流进样技术及高灵敏度和高选择性的电子捕获检测器,色谱检测限可达 pg 级。

3 结果和讨论

图 1a,b 分别为 Aroclor 1254 和 1242 的有关色谱图,图 1c 为东湖水样中的 PCBs 级分色谱图。其检测结果列入表 1。共检测出 23 种 PCBs 的同类物异构体,其含量均处于 ng/L 级的浓度水平或更低,检出的 PCBs 总含量为 2.7ng/L。在水样中低氯取代的 PCBs 相对含量明显高于商品 PCBs 的 Aroclor 1254 及 1242。这一现象可以 PCBs 同类物中氯取代数的不同而造成的物理化学性质的不同得到解释。从氯原子取代数不同的 PCBs 的水溶性看,从二氯取代的 PCBs 到八氯取代的 PCBs 水中溶解度相差几个数量级,因此当水体受到 PCBs 的污染后,低氯取代的 PCBs 更倾向于在水体中迁移,而高氯取代的 PCBs 则更倾向于在底泥中分布,并更易被水生植物与动物所富集。因此在具有类似商品组成的 PCBs 进入水体后,PCBs 同类物可能根据其这一特性在不同介质中分布,造成水中 PCBs 同类物的

分布和原来的同类物分布有相当的不同。

在 PCBs 的同类物中,已有的毒性研究表明:大多数低氯取代的 PCBs 不呈现直接毒性或间接毒性,而具有较大毒性的 PCBs 的结构要求在联苯环上具有对位和至少两个间位的

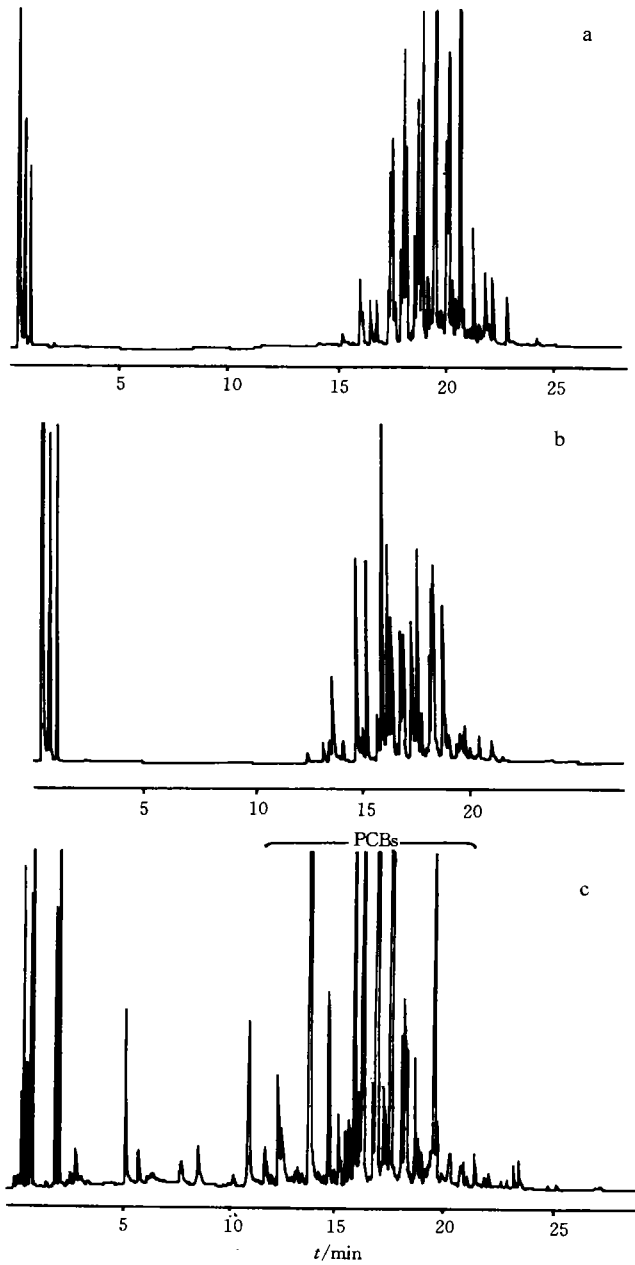


图 1 (a)Aroclor 1254 标样、(b)Aroclor 1242 标样及 (c) 东湖水样中 PCBs 级分高分辨率气相色谱图

Fig.1 HRGC Chromatograms of (a) Aroclor 1254, (b) Aroclor 1242 and (c) PCBs fraction of the water samples from Donghu Lake

氯原子。国际上把 PCBs 同类物中的一些化合物分类为 3-甲基胆蒎诱导型 (3-MC-type)、混合诱导型 (Mixed-type)、苯巴比妥诱导型 (PB-type) 和弱苯巴比妥诱导型 (WKPB-type), 其中以具有 3-甲基胆蒎诱导型功能的毒性最强, 其它次之 (Mcfarland *et al*, 1989)。本实验中测出 2 种混合诱导型、2 种苯巴比妥诱导型和 4 种弱苯巴比妥诱导型, 结果见表 1。

表1 东湖水样中PCBs浓度(ng/L)

Tab.1 Concentrations (ng/L) of PCBs of the water samples from Donghu Lake

IUPAC编号 ⁴⁾	PCBs浓度	IUPAC 编号	PCBs浓度
7	0.019	56	
6	0.031	60	0.108
18 ²⁾	0.130	101 ²⁾	0.029
17	0.029	99	0.021
16	0.043	82	0.014
26	0.043	108	0.023
31		153 ²⁾	0.013
28	0.277	138 ¹⁾	0.025
49	1.12	187 ³⁾	0.005
44 ³⁾	0.118	128 ¹⁾	0.005
41	0.392	177	0.002
70 ³⁾	0.346	总量	2.747

1) 混合诱导型; 2) 苯巴比妥诱导型; 3) 弱苯巴比妥诱导型。4) IUPAC编号是各同类物按国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)所指定的编号。

表2 某些海洋、湖泊中PCBs浓度(ng/L)

Tab.2 Concentration (ng/L) of PCBs in some representative marine and lacustrine environments

地名	浓度	参考文献
武汉东湖	2.7	本次调查
青岛江泉湾小码头	9.02—12.63	张添佛等, 1983
第二松花江排污口	3—85	李敏学等, 1989
北大西洋	1—100	Scura <i>et al</i> , 1975
莱茵河	100—500	WHO, 1993
密执安湖	100—450	WHO, 1993
哈得孙河	530	WHO, 1993

饮用水中有机物的污染情况是水质监测的重要内容。田世忠等(1993)曾利用 GC/MS 对东湖及其附近自来水中的有机污染物进行了测定, 测出卤代烃、烷基苯类和多环芳烃类等上百种有机污染物, 但没有 PCBs 的污染数据。表 2 为国内外一些湖泊、河流及海洋的 PCBs 含量数据, 对照这些有关数据可以看出, 目前东湖受 PCBs 的污染程度尚不严重, 许多国家已确立了饮用水源中 PCBs 的最高允许含量(石青, 1992), 而我国尚未有这方面的规定。因此, 加强有关中国 PCBs 的环境污染水平及环境本底值的调查对确定中国 PCBs 的排放控制标准等具有十分重要的意义。东湖水体中痕量 PCBs 的存在的原因除有一部分可能是来源于工业废水及城市污水的排放, 另一方面有可能因附近地区所存在的 PCBs 污染源通过气体传输和雨水沉降至地表, 造成该湖泊的污染。目前人们将 PCBs 在世界各地均有检出的主要原因归结于后一迁移作用。

4 结论

对武汉东湖水样中 PCBs 同类物的分析测定, 结果表明, 目前东湖水体受 PCBs 的污染尚不严重。对其同类物的分布研究表明, 水体中低氯取代的 PCBs 含量在总量中所占比例明显高于工业用商品 PCBs 中的低氯取代 PCBs 的相应含量。

致谢 在写作过程中, 曾得到傅珊同志的协助, 谨志谢忱。

参 考 文 献

- 石膏主编, 1992. 化学品毒性、法规、环境数据手册. 北京: 中国环境科学出版社. 411—416
- 田世忠 黄志丹 邓南圣等, 1993. 东湖水及其自来水中非挥发性致突变有机物的来源研究. 中国环境科学, 13(2): 100—105
- 李敏学 岳贵春 高富民等, 1989. 第二松花江中 PCBs 与有机氯农药的迁移分布. 环境化学, 8: 49—54
- 张添佛 古堂秀 徐贤义, 1983. 海水中多氯联苯测定. 海洋与湖沼, 14(4): 353—356
- 赵倩雪 包志成, 1984. 水中有机氯化物在 XAD 树脂上的浓缩. 环境化学, 3(1): 28—32
- 储少岗 杨 春 徐晓白, 1994. 利用氧化铝-改性硅胶联柱分离测定水中多氯联苯. 环境化学, 13(6): 555—560
- Capel P D, Rapaport R A, Eisenreich S J *et al*, 1985. Computerized quantification of total PCB and congeners in environmental samples. *Chemosphere*, 14(5): 439—450
- Lamparski L L, Nestrick T J, Stehl R H, 1970. Determination of part-per-trillion concentrations of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in fish. *Anal Chem*, 51: 1453—1458
- Mcfarland V A, Clarke J U, 1989. Environmental occurrence, abundance and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: considerations for congener-specific analysis. *Environ Heal Pers*, 81: 225—239
- Safe S, 1992. Inhibition of estrogen-and growth factor-induced proliferation of human breast cancer cell lines by TCDD: characterization and mechanistic studies. *Chemosphere*, 25(1—2): 61—64
- Scura E D, McLure V E, 1975. Chlorinated hydrocarbons in seawater: analytical methods and levels in the northeastern Pacific. *Marine Chemistry*, 3: 337—346
- WHO, 1993. Polychlorinated biphenyls and Terphenyls (Second Edition). Geneva: 154

DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN DONGHU LAKE

XI Zhi-qun, CHU Shao-gang, XU Xiao-bai, ZHANG Yong-yuan[†], XU Ying[†]

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

[†](Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan, 430072)

Abstract Water samples were collected from Donghu Lake in June 1994 and preconcentrated using XAD-2 resin. The polychlorinated biphenyls(PCBs) fraction of the sample was analyzed by high resolution GC. The concentration of PCBs in Donghu Lake was 2.7ng / L and the concentrations of individual congeners of PCBs ranged between 0.002 and 1.12ng / L. The percentages of congeners with a relatively small number of substituted chlorine atoms in the sample were apparently higher than those in commercial PCBs.

Key words Polychlorinated biphenyls Water pollution Donghu Lake of Wuhan

Subject classification number X132