

台州污染区蔬菜中多氯联苯污染特征分析

赵冰峰¹, 陈梦英¹, 张建英²

(1. 杭州市萧山区环境保护局, 浙江杭州 311201;
2. 浙江大学环境与资源学院, 浙江杭州 310028)

摘要:多氯联苯 (polychlorinated Biphenyls, 简称 PCBs) 已成为全球性的重要污染物之一。实验确立了浸泡-超声提取、硫酸硅胶-去活化硅胶-硝酸银硅胶复合层析柱净化、毛细管柱气相色谱法测定植物样品中痕量多氯联苯的方法。对浙江台州地区典型污染点玉露洋村、横街、董李王村三地的植物样品(卷心菜、南瓜)进行测定, 结果显示台州典型污染区内卷心菜中 PCBs 的浓度范围在 5.98~112.36 ng/g, 南瓜叶中 PCBs 平均值达 130.70 ng/g, 茎中达 59.12 ng/g, 三地在总体上污染严重。PCBs 同系物间的污染水平存在显著差异, 二氯联苯残留量大, 四氯、五氯、六氯联苯分布较广、残留较高, 高氯联苯有少量存在。

关键词:植物; 多氯联苯; 同系物; 测定

中图分类号: X820

文献标识码: B

文章编号: 1006-8759(2010)05-0055-05

RESIDUES OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN PLANTS FROM POLLUTED AREA IN TAIZHOU

ZHAO Bing-feng¹, CHEN Meng-ying¹, ZHANG Jian-ying²

(1. Environmental Protection Bureau of Xiaoshan District, Hangzhou City, Hangzhou 311200, China; 2. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: Polychlorinated biphenyls (PCBs) are highly persistent, lipophilic and bioaccumulative toxic. Ultrasonic extraction and purification using solid phase extraction (SPE) column for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) was investigated in this study. PCB congeners were determined by GC- μ ECD. Then PCBs were determined in plants from Yuluyang, Hengjie, Gengliwang village in Taizhou. The results showed the mean concentrations of PCBs in the Taizhou were still high. For the cabbage, rang from 5.98~112.36 ng/g, while the leaf of cushaw was 130.70 ng/g and the stalk 59.12 ng/g. There was high residue of di-chlorinated polychlorinated biphenyl, while tetra- to hexa- chlorinated polychlorinated biphenyl was dominant in plants samples.

Keywords: plants; polychlorinated biphenyls (PCBs); congeners; determination

0 前言

多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyls, 简称 PCBs) 是一组由一个或多个氯原子取代联苯分子中的氢原子而形成的化学性质极其稳定的氯代烃

类化合物, 2001年5月, 被列为《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》12种特别有害的持久性有机污染物 (POPs) 之一, 因此控制环境中的 PCBs 污染具有重要意义。我国自 1965 年开始生产和大量使用 PCBs, 到 1974 年大多数工厂已经停止生产并开始使用替代产品, 十年间累计生产

PCBs 约 1 万 t, 其中三氯联苯约 9 000 t, 全部用作电力电容器的浸渍剂; 五氯联苯约 1 000 t, 主要用于油漆、油墨、润滑油等的添加剂使用^[1]。此外, 在 20 世纪 50-80 年代, 民间还先后从比利时、法国、日本等国进口过大量装有 PCBs 的电容器^[2]。虽然 PCBs 在国内的生产已停止多年, 但对已废弃的含 PCBs 的设备的不适当的处置已经造成台州等地区的严重污染。

PCBs 容易通过食物链传递与浓缩富集, 人类作为食物链终端, 更容易受此威胁。因此, 可食用蔬菜中 PCBs 残留水平直接关系到人们的身体健康。本实验拟对蔬菜中痕量多氯联苯的测定方法进行确定, 并对台州玉露洋村、黄李王村、横街进行污染调查, 为两地 PCBs 的风险评价提供依据。实验采样点见图 1, 由于当时违规拆解电容器时, 玉露洋村、黄李王村、横街三地曾作为电容器堆放点, 土壤中 PCBs 含量较高, 因此选择此三地的蔬菜作为样品。



图 1 采样点分布

1 植物体内痕量多氯联苯的测定方法

从 20 世纪 80 年代后期开始, 我国环境分析工作者就已经开展了 PCBs 分析方法研究。储少岗、徐晓白^[3-4]等使用超声波萃取水稻中痕量多氯联苯, 短时间较少量溶剂即可达到满意的回收率。由于环境样品组成复杂, 经萃取处理后, 还存有色素、脂类、多环芳烃、农药、水等极性物质及其他杂质, 不能直接进行色谱分析, 需要用有效的净化方法来消除干扰, 现有较为常用的如吸附柱色谱法、高效液相色谱法以及使用酸或碱的化学分解等方法。G.O. Thomas, K.C. Jones 等^[5]研究发现硅胶柱/酸化硅胶层析柱净化样品, 除杂效果好, 回收率高。GC-ECD 广泛应用于水、空气、土壤、生物体中痕量有机氯化物的测定, 其回收率、检测限、相对偏差均可满足痕量有机化合物残留分析的要求。PCBs 的测定常采用高分辨的毛细管柱, 以混

合标样作为标准, 通过保留时间或保留指数体系进行定性和定量^[6-7]。

在 USEPA 标准方法的基础上, 并参考其它文献, 选择了超声提取、酸化硅胶-去活化硅胶-硝酸银硅胶复合层析柱净化、毛细管柱气相色谱法测定植物中痕量多氯联苯的方法。在方法确定过程中, 优化气相测定条件, 选择净化处理过程(硅胶柱)的最佳淋洗体积, 研究整个测定过程的回收率、检测限、精确度。

1.1 试剂与仪器

14 种多氯联苯标准品: PCB18、PCB28、PCB31、PCB44、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB149、PCB153、PCB170、PCB180、PCB194、PCB209, 溶于正己烷。2,3,4,5-四氯间二甲苯和 PCB209 作为回收率指示物。

丙酮、正己烷等均为分析纯; 无水硫酸钠; 硅胶(100-200 目); 2:1 酸化硅胶; 硝酸银改性硅胶(10%); KQ-100 型超声波清洗器; 台式低速离心机 LD5-2A; N-EVAP 111 型氮吹仪; 气相色谱仪(Agilent 6890)带自动进样器, 63Ni 源电子捕获检测器(GC-ECD), 色谱柱为 HP-5, 30 m×0.32 mm(内径为 0.25 μm)。

1.2 样品提取净化

称取 20 g 新鲜植物样品, 装入玻璃离心管中, 加两倍质量的无水硫酸钠混匀, 加入回收率指示物 TMX 和 PCB209, 放置半小时使回收率指示物与植物样品充分接触。加入正己烷: 丙酮(1:1) 30 mL, 同时, 离心 5 min(1 500 r·min⁻¹), 吸取上层液, 连续提取 3 次, 合并提取液, 分离上清液在氮吹仪中浓缩至约 1 mL, 经过 1 cm 无水硫酸钠, 5 cm 硫酸硅胶(2:1), 5 cm 去活化(3.3%水)硅胶和 2.5 cm 硝酸银改性硅胶的固相萃取柱作净化处理, 收集正己烷洗脱液, 浓缩到 1 mL 用于 GC 分析。

1.3 数据处理方法

利用相对保留时间对 PCBs 进行定性测定; 采用外标法对 PCBs 的浓度进行定量计算。PCB209 作为回收率指示物, 对计算结果进行校正。

1.4 方法确定结果

1.4.1 气相条件确定

标样测定中, PCB28 和 PCB31 完全重叠, PCB149 和 PCB118 有部分重叠。通过调整升温程序、柱压等参数, 确定最佳色谱条件如下:

进样口温度:280℃;检测器温度:310℃;载气为高纯氮;0.75 min 不分流进样;柱温箱采用程序升温,初始温度为 90℃(保留 1 min),而后速率 20℃/min 升到 140℃,而后速率 3℃/min 升到 240℃(保持 5 min),而后速率 10℃/min 升到 300℃(保持 10 min)。进样 1 μL。柱前压 80 kPa。

1.4.2 提取效率、硅胶柱淋洗曲线

通过标样在层析柱淋洗曲线的测定,发现 40mL 时 PCBs 的平均回收率已达 107.3%,其后的淋洗已基本无效果,故决定以 40 mL 作为最佳淋洗体积。

1.4.3 方法回收率、相对标准偏差

整个测定方法使用青菜样品加标测定回收率水平,平均值为 87.0%,RSD 在 2.3%~20.2%。

2 结果与讨论

2.1 台州地区蔬菜中多氯联苯的污染水平

采集台州玉露洋村、黄李王村、横街三地卷心菜 (*Brassica oleracea* L. Vat. capitata L.) 与南瓜 (*Cucurbita. Moschata*) 样品并进行测定,PCBs 同系物分布及其污染水平见表 1。总体而言,玉露洋村的卷心菜老叶样品中,PCBs 含量高达 112.36 ng/g,新叶中为 8.89 ng/g;横街的卷心菜样品 PCBs 含量相对较低,老叶、新叶中分别为 23.43 ng/g 和 5.98 ng/g。黄李王村南瓜叶中 PCBs 含量高达 130.70ng/g,茎中为 59.12 ng/g。比较国内外相关植物体内 PCBs 污染水平,见表 2。储少岗报道的台

州某水稻种植地中水稻叶、茎污染水平与本实验相近。对于未受严重污染地区,仅能测得非常低的浓度水平(英国某农场 13 种 PCBs 浓度和在 1.217~1.938ng/g)。Bobovnikova 等报道俄罗斯一家电容器生产厂附近地区植物体内测得高达 500~1 000 ng/g PCBs 浓度水平。需要指出的是,由于各个研究者所采用的 PCBs 同系物指标不同,不能够直接对 PCBs 总量进行比较。本实验中所指总浓度,均已折合成本实验所选用的 13 种 PCBs 同系物浓度之和。从以上比较中可以看出,采样区植物体内 PCBs 总体污染水平严重,堆放电容器地区与未堆放地区差异显著。

表 1 卷心菜(玉露洋与横街)、南瓜(黄李王)中 PCBs 含量 (ng/g 干重)

采样点	玉露洋村		横街		黄李王村	
	卷心菜 新叶(N=3)	卷心菜 老叶(N=3)	卷心菜 新叶(N=3)	卷心菜 老叶(N=3)	南瓜叶 (N=3)	南瓜茎 (N=3)
18	1.18	8.64	0.34	0.0	9.01	6.20
28*+31	n.d	24.11	n.d	1.86	28.82	2.78
52*	1.74	7.78	1.34	0.79	12.21	7.31
44	1.31	5.36	2.71	0.81	10.08	8.27
101*	0.52	9.29	0.14	2.49	12.01	4.82
149	n.d	8.62	0.02	4.33	6.64	3.75
118*	1.66	7.92	0.21	2.43	14.34	5.56
153*	0.71	18.01	n.d	4.91	12.31	5.43
138*	0.73	14.84	0.16	3.12	14.99	7.18
180*	0.40	5.68	0.05	0.83	7.22	6.20
170	0.64	2.12	1.02	1.86	2.61	1.51
194	n.d	n.d	n.d	n.d	0.46	0.10
A11	8.89	112.36	5.98	23.43	130.70	59.12

表 2 国内外植物样品 PCBs 同系物的残留特征 (ng/g, 干重)

地点	台州某水稻种植地水稻 ^[6]		英国某有机农场 ^[9] Desiree		俄罗斯, Serpukhov 电容器厂周		台州市典型污染区玉露洋村, 黄李	
	WPCB (储少岗, 1999)		(Azza Zohair, 2005)		边 ^[10] (Bobovnikova, 1999)		王村(本研究, 2006)	
植物名称	稻秆	稻叶	马铃薯外皮	马铃薯果实	西芹	胡萝卜	卷心菜老叶	南瓜叶
PCB18	0.25	0.55	-	-	58.0	24.8	8.64	9.01
PCB28*+31	3.0	1.9	0.250	0.137	241.1	450.5	24.11	28.82
PCB52*	1.7	11.6	0.080	0.063	78.2	123.0	7.78	12.21
PCB44	1.1	9.6	0.028	0.016	25.3	241.7	5.36	10.08
PCB101*	0.31	5.0	0.122	0.080	37.6	47.6	9.29	12.01
PCB149	-	-	0.330	0.190	149+118	149+118	8.62	6.64
PCB118*	0.32	5.9	0.054	0.010	20.0	42.1	7.92	14.34
PCB153*	0.084	1.3	0.310	0.150	11.2	13.2	18.01	12.31
PCB138*	0.12	3.6	0.217	0.130	9.8	14.6	14.84	14.99
PCB180*	n.d.	0.35	0.105	0.005	23.5	38.5	5.68	7.22
PCB170	n.d.	0.41	0.43	0.43	11.1	14.5	2.12	2.61
PCB194	n.d.	0.045	0.012	0.006	-	-	-	0.46
PCBs	6.884	40.255	1.938	1.217	515.8	1010.5	112.37	130.7

本次调查结果显示,在台州污染区,可食用植物卷心菜中含有的 PCBs 的范围在 5.98~112.36 ng/g, 南瓜植株中含有的 PCBs 范围在 59.12~130.70 ng/g, 所选择三个样点中以玉露洋村与黄李王村污染较高,横街相对较低。此结果也与当地土壤背景中 PCBs 浓度水平相符。据调查统计,玉露洋村土壤中 PCBs 平均浓度为 359.36 ng/g,而横街土壤中 PCBs 平均浓度为 106.6 ng/g。

2.2 卷心菜、南瓜中 PCBs 的分布特征及其同系物组成

PCBs 根据氯原子取代个数和取代位置的不同,理论上共有 209 种可能的同系物存在,国外对 PCBs 的研究开始较早,已有较完善的评价体系,但不同的国家对 PCBs 的评价选用的指标有所不同。例如在对食品中的 PCBs 进行评价时,比利时和荷兰选用 PCB28、52、101、118、138、153、180 七个指标,德国选用 PCB28、52、101、138、153、180 六个指标^[11]。因为 PCB28、52、101、118、138、153、180 这 7 种 PCBs 同系物在环境样品的 PCB 混合物中占主导地位^[12]。

导致植物体内 PCBs 浓度高的原因与当地土壤中 PCBs 的高浓度水平密切相关。1989 年多氯联苯污染事故中,主要是对含多氯联苯工业产品 Aroclor 的电容器的不恰当拆解,导致了绝缘油污染土壤。对这些旧拆解点的土壤样品的 GC 谱图和 PCBs 组成指纹进行分析表明,这些点土壤的 PCBs 组分与 Aroclor 组分非常接近。所有 PCBs 从污染源进入环境后,在土壤上要受到自然环境中各种条件的影响,其组成会发生明显变化,包括挥发、溶解、吸附和脱附、化学分解和微生物降解作用,低氯原子数的同系物含量逐渐减少,而高氯原子数的同系物含量则逐渐增高,积累富集于环境中的土壤和底泥中。

图 2、图 3、图 4 分别为卷心菜新老叶,南瓜叶、茎样中 PCBs 同系物浓度比较,可以看出 PCB28 含有量非常高,这可能是由于低氯联苯 Kow 值较低,因此具有较强的迁移能力导致。在卷心菜老叶中的 PCBs 含量要显著高于新叶中,这可能是由于老叶较长的生长周期引起,来自于对土壤中 PCBs 的累积吸收和大气沉降。在南瓜样品中,叶 PCBs 含量要高于茎,这同样可能来自于对土壤中 PCBs 的吸收和大气沉降。

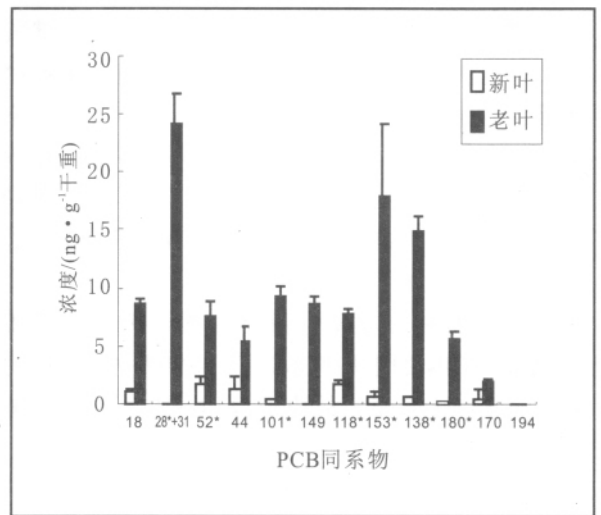


图 2 玉露洋村卷心菜新老叶中 PCBs 同系物浓度比较

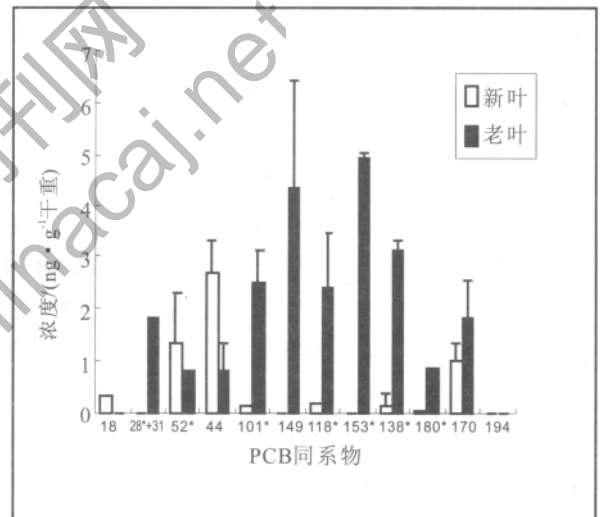


图 3 横街村卷心菜新老叶中 PCBs 同系物浓度比较

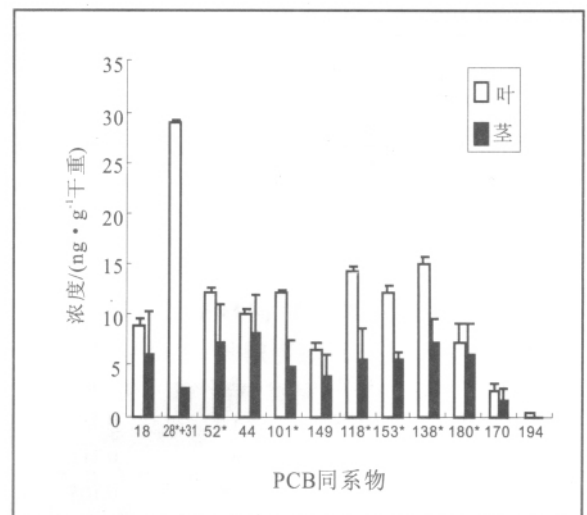


图 4 黄李王村南瓜叶、茎中 PCBs 同系物浓度比较

对卷心菜及南瓜的测定结果显示,13种 PCBs 同系物均有检出,PCBs 同系物间的污染水平存在显著差异。其中以 PCB28 的含量为高,在 1.86~28.63ng/g 范围;PCB149,194 等高氯代联苯含量较小,四氯、五氯、六氯联苯分布较广、残留较高。

2.3 蔬菜中多氯联苯的食品安全分析

根据世界卫生组织专家委员会发表的人体日均 PCBs 允许摄入剂量为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重^[13]。对于一成年人按 70 kg 体重计算,每天的安全摄入剂量为 350 μg (WHO,1988)。

ArnoRen^[14]通过对 PCBs 同系物潜在毒性和环境中出现频率的研究,指出了环境中大多存在的 51~77 种 PCBs,并说明其中 51 种应进行风险评估,简便的评估中可以把 PCB28、52、101、138、153、180 这六种同系物之和的五倍作为 PCBs 的总量。

按照上述方法计算玉露洋村卷心菜老叶 PCBs 总量:PCB28+52+101+138+153+180=79.82 ng/g

$$\Sigma\text{PCB}=5*79.82=399.1 \text{ ng/g}。$$

如果每日摄入 200~300 g 卷心菜老叶,那么相当于每日摄入 79.8~119.7 μg 的 PCBs,这已经与世界卫生组织规定可摄入量处于同一数量水平,应当引起高度重视。在台州的典型污染地区,解决因食用卷心菜老叶而存在的安全隐患刻不容缓。从实验结果可以看出,卷心菜新叶相对于老叶,PCBs 浓度降低许多,我们推荐污染区市民食用卷心菜时,去掉老叶,可以有效降低 PCBs 摄入量。

3 结论

在 USEPA 标准方法的基础上,并参考其它文献,优化气相测定条件,选择净化处理过程(多级复合硅胶柱)的最佳淋洗体积,并对样品提取次数进行比较,研究其回收率、检测限、精确度,最后确立了超声提取三次、多级复合硅胶层析柱净化时用 40 mL 正己烷淋洗、毛细管柱气相色谱测定植物中痕量多氯联苯的方法,方法简便而有效。

同时对台州典型污染区内卷心菜、南瓜样中的 PCBs 进行测定,结果表明:

(1)该地区卷心菜和南瓜中 PCBs 污染水平严重,蔬菜样品污染水平也符合当地土壤污染水平。

(2)通过对这两种典型样品的测定,可以看出植物生长周期以及大气沉降等原因对植物体内

PCBs 浓度水平具有重要影响。本实验对 13 种 PCBs 均有检出,PCBs 的同系物组成情况主要为:二氯联苯残留量高,四氯、五氯、六氯联苯分布较广、残留较高,七氯联苯有少量存在;

(3)对蔬菜中 PCBs 的食品安全分析显示,台州典型污染区部分菜蔬中 PCBs 浓度水平接近世界卫生组织订立的安全标准,应当引起足够重视。

参考文献

- [1] 金重阳,李虹,等.国内持久性有机污染物的污染现状与对策建议[J].环境保护科学,2002,6:30~31.
- [2] 孟庆昱,储少岗,徐晓白.多氯联苯的环境吸附行为研究进展[J].科学通报,2000,45(15):1572~1583.
- [3] 储少岗,杨春,徐晓白,等.典型污染地区底泥和土壤中残留多氯联苯(PCBs)的情况调查[J].中国环境科学,1995,15(3):199~203.
- [4] 毕新慧,储少岗,徐晓白.多氯联苯在水稻田中的迁移行为[J].环境科学学报,2001,21(4):454~458.
- [5] G.O. Thomas, A.J.Sweetman, K.C.Jones, Development and validation of methods for the trace determination of PCBs in biological matrices, Chemosphere(1998), 36~11
- [6] Shaogang Chu, Xiusheng Miao, Xiao-Bai Xu. Journal of Chromatography A,1996, 724: 392~397.
- [7] Gianrico Castello, Giovanni Testini. Gas chromatographic retention index system for polychlorinated biphenyls: possibilities and limitations. Journal of Chromatography A, 1997, 787 :215~225.
- [8] Shaogang ChuU, Meilin Cai, Xiaobai Xu, Soil-plant transfer of polychlorinated biphenyls in paddy fields, The Science of the Total Environment 234(1999)119~126.
- [9] Azza Zohair a, Abou-Bakr Salim b, Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables, Chemosphere 63 (2006) 541~553.
- [10] Ts.I. Bobovnikovaa,U. L.B. Alekseevaa, The influence of a capacitor plant in Serpukhov on vegetable contamination by polychlorinated biphenyls, The Science of the Total Environment 246(2000) 51~60.
- [11] 张祖麟,洪华生,哈里德,周俊良,陈伟琪,徐立.厦门西港表层沉积物中有机氯化物的污染特征及变化趋势 [J]. 环境科学学报, 2000,20(6):731~735.
- [12] Kim, MeeKyung; Kim, Sooyeon; Yun, Seonjong; Lee, Myoungheon; Cho, Byunghoon; Park, Jongmyung; et. al. Comparison of seven indicator PCBs and three coplanar PCBs in beef, pork, and chicken fat[J].Chemosphere,2004(54)10: 1533~1538.
- [13] WHO. Assessment of health risks in infants associated with exposure of PCBs, PCDDs and PCDFs in breast milk. Environ Health Series. 1988;29 Copenhagen.
- [14]ArnoRein,Martin Bittens.Identification of environmentally relevant PCB-congeners -Considerations for a multimedia environmental risk assessment.2001.