

染料中二噁英类化合物的分析方法研究进展

尹文华¹, 刘劲松^{1*}, 张安平², 朱国华¹, 巩宏平¹, 邵科¹, 王玲¹

(1. 浙江省环境监测中心, 浙江 杭州 310012;

2. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 综述了染料中二噁英类化合物的研究进展, 指出染料基质复杂, 化学结构差异较大, 其中二噁英的预处理和检测需根据染料的性质选择最佳的方法; 染料中二噁英含量较高, 对环境和人体健康影响较大, 而原料中的氯醌类物质是其主要污染源。

关键词: 染料; 二噁英类化合物; 分析方法

中图分类号: O625

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2012)01-0012-02

Research Advances of Analytical Method in Dioxin-like Compounds of Dyestuff

YIN Wen-hua¹, LIU Jin-song^{1*}, ZHANG An-ping², ZHU Guo-hua¹, GONG Hong-ping¹, SHAO Ke¹, WANG Ling¹

(1. Zhejiang Environmental Monitoring Center, Hangzhou, Zhejiang 310012, China; 2. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310032, China)

Abstract: The research progress was reviewed about dyestuff of dioxin-like compounds, and it indicated matrix complexity of dyestuff and difference of chemical structures. According to the properties of dyestuff, the best analytical method was chose for pretreatment and detection of dioxin. The dioxin in dyestuff had high concentration which impacted on the environment and human health. The chloranil which had been contained in raw materials was leading causes of pollutants.

Key words: Dyes; Dioxin-like compounds; Analytical method

二噁英类化合物(Dioxin-like compounds)是一类毒性很强的氯代芳香族化合物,分为多氯代二苯并二噁英(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)两大类(合称 PCDD/Fs)。PCDDs 和 PCDFs 各有 75 种和 135 种同系物异构体,包括 12 种共平面多氯联苯(Co-PCB),其中 2、3、7、8 位被卤素取代的共 17 种 PCDD/Fs 具有较强的生态毒性^[1]。2,3,7,8-四氯二苯并二噁英(2,3,7,8-TCDD)是目前已知此类化合物中致癌性和毒性最强的物质,国际上通常以该物质的毒性当量(TEQ)定量表示二噁英类化合物的总毒性,其来源包括焚烧、电解、金属再生、冶炼及化工生产的副产品。染料生产被认为是一种重要的二噁英类污染物排放源,特别是一些偶氮类染料,在生产过程中易生成二噁英类污染物^[2]。

1 染料中二噁英类化合物的污染

随着科技的不断发展,染料已经被普遍使用于人们的日常生活中。然而,经过染色的服装和皮肤长时间直接接触,引发了相当数量的疾病症状,如过敏、呼吸道炎症甚至癌症等。2008 年全国染料年产量达到 70 万 t,占世界总产量的 60% 以上^[3],但我国很少关注染料产品存在的持久性污染问题。西方一些发达国家已经重视染料中二噁英类化合物的污染,如欧盟规定环保型染料中不能含有环境激素,包括二噁英、多氯联苯、多溴联苯等。鉴于许多染料、中间体或助剂中的某些化学物质,如四氯苯醌、五氯酚等,与二噁英类化合物有着类似的化

收稿日期:2011-01-04;修订日期:2011-12-22

基金项目:浙江省环保科研基金资助项目(200803)

作者简介:尹文华(1986—),男,江西吉安人,助理工程师,硕士,主要从事持久性有机污染物分析工作。

* 通讯作者:刘劲松 E-mail: liu70923@163.com

学结构,这类染料在生产过程中极有可能伴随着高浓度 PCDD/Fs 和 Co-PCB 的生成。

到目前为止,国内外对染料中二噁英类化合物分析检测的报道甚少。2000 年,张庆华等^[4]发现“永固紫”染料及其原料中 PCDD/F 的质量比异常高,其中八氯代二苯并二噁英(OCDD/F)的质量比最高,达到 $\mu\text{g/g}$ 级甚至 $100 \mu\text{g/g}$,所有样品的毒性当量浓度(I-TEQ)均超过 10 pg/g 的危险水平。Williams 等^[5]在 1992 年报道了酞菁染料中 PCDD/Fs 质量比很高,其中以八氯代二苯并二噁英/呋喃(OCDD/F)的总质量比最高,达到了 $\mu\text{g/g}$ 级别。Horstmann 等^[6]的初步调查结果表明,新棉质服装中 Σ PCDD/F 的质量比高达 300 ng/g ,毒性当量浓度(I-TEQ)为 370 pg/g ;而除了一种未漂白的涤纶类纺织品外,其余人造纺织品中 Σ PCDD/F 的质量比不到 0.1 ng/g ,毒性当量浓度(I-TEQ) $< 1 \text{ pg/g}$,研究者认为原料中的五氯苯酚等氯醌类物质是染料中 PCDD/F 的主要污染源。Krizanec 等^[2]研究表明,所选分散染料样品中的 Σ PCDD/F 质量比最高达 28 ng/g ,毒性当量浓度(W-TEQ)达 170 pg/g ;发现某些分散染料中二噁英的同系物异构体分布与纺织产品及其周围环境中的二噁英同系物异构体分布相似,在染色过程中二噁英的前驱反应严重,而且染料样品前处理过程中的 pH 值很关键。

2 染料中二噁英类化合物的分析方法

由于二噁英化学稳定性强,熔点较高,分解温度高于 $700 \text{ }^\circ\text{C}$,具有非常强的亲脂性,因而在环境中很难依靠自然降解消除。二噁英在大气、水体、底泥环境及化工产品中均以痕量存在,且样品基质复杂,检测较为困难。一般来说,从复杂样品基质中分析痕量二噁英类污染物的流程包括样品采集、提取、净化及检测。

染料中的二噁英分析尚处于摸索阶段。染料及其中间体种类繁多,包括分散染料、活性染料、硫化染料、还原染料等几大类,化学结构差异较大。染料生产过程中排放的废水、废渣成分极为复杂,因而很难采用统一的预处理手段对不同种类的染料进行二噁英分析,有关该类介质中二噁英的分析也鲜有报道。一般来说,染料样品中二噁英类物质的提取、净化等预处理手段及检测方法需要根据具体染料的性质加以选择。

与土壤、飞灰等固体样品相似,染料样品可用传统的索式提取、快速溶剂提取和微波提取等方法萃取。索式提取耗用时间长,溶剂消耗量大,但提取效率较高,价格低廉;快速溶剂提取消耗试剂少,提取时间短,但设备昂贵。许多染料自身的化学结构与二噁英相似,很难采用单一溶剂将其从不同染料基质中完全提取出来。提取所使用的溶剂一般为甲苯、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮、乙腈等按不同比例组成的混合溶液。

为防止脂肪类物质、多环芳烃、叶绿素等杂质对痕量二噁英检测的干扰,提取液必须经过净化才能分析。样品提取液净化一般采用多段硅胶柱-氧化铝柱-活性炭柱的柱层析流程,或液液分配、浓硫酸磺化、碱液消解等,净化方法的选择主要取决于样品的类型、提取溶剂种类等^[7]。目前二噁英的检测方法主要分为色谱法、免疫法和生物法 3 大类。免疫法主要使用含有二噁英结合体的某种抗体进行检测,耗时短,操作简单,费用低,但因抗体不易获得,制备复杂,且目前没有商品出售而无法广泛使用。生物法检测主要依据二噁英类化合物的毒性作用机理,方法操作简便、快捷,费用低,并且能准确反映二噁英类化合物对机体的影响,但不能检测其所有成分。目前染料类样品中二噁英的分析方法以色谱法为主,特别是色谱/质谱联用方法,可分离二噁英的每种组分,并能准确定量,检测限达到痕量级别,是当前测定各种环境和生物样品中二噁英的主要方法之一^[8-10]。国际上多采用同位素稀释法及高分辨气相色谱/高分辨双聚焦磁式质谱联用仪(HRGC/HRMS)检测二噁英类污染物。

张庆华等^[4]采用浓硫酸溶解分散四氯苯醌和“永固紫”染料样品,甲苯提取,碱性氧化铝柱、多层硅胶柱和弗罗里硅土柱三步色谱柱净化,利用同位素稀释法及 HRGC/HRMS 测定。Horstmann 等^[6]用甲苯对样品进行 24 h 索式提取,多层酸碱性硅胶柱和氧化铝柱净化,并利用 HRGC/HRMS 检测。Krizanec 等^[2]用乙醇/水混合溶剂溶解分散染料样品,多层硅胶柱和石墨化炭黑柱净化,利用 HRGC/HRMS 检测 Σ PCDD/F 含量。到目前为止,国际上普遍接受的二噁英标准分析方法如 EPA 1613a、EPA 23、JSK 203 等,均未涉及染料中 PCDD/Fs 和 Co-PCB 的检测。

(下转第 61 页)

等条件限制时,“烟塔合一”方案不失为一种较好选择,但该方案在国内大规模推广应用还需慎重,尤其是在大风不利气象条件下,“烟塔合一”排烟方式烟气下洗容易在冷却塔附近产生较高污染物质量浓度区,造成不利环境影响,应用时需严格设置安全防护距离。

6 结语

“烟塔合一”技术在我国应用刚起步,在当前情况下,采用 AUSTAL 2000 对其进行大气扩散计算比《新导则》推荐模式更有针对性。但运用该模式需要对模式原有输出结果进行修改以输出符合《新导则》要求的结果,同时对有关气象参数应进行本地化修改以更好地符合当地实际情况。对模式本身今后还应对其中更多参数选取与设置开展更多研究,分析其与我国实际情况的相符性,从而使模型更好地运用于国内项目大气扩散计算。

[参考文献]

[1] Technical Division of Environmental Meteorology. VDI 3784

(上接第 13 页)

综上所述,由于染料基质复杂,其中二噁英的预处理和检测技术无法统一,因而需要根据染料的性质,选择最佳的分析方法。染料中二噁英含量较高,原料中的氯醌类物质是其主要污染源。我国是染料生产大国,但是对染料中二噁英的调查研究甚少。吕亚辉等^[11]对中国和 27 个国家的二噁英排放清单进行比较研究,结果表明,虽然中国的二噁英人均产污水平远低于其他国家,但全国二噁英的年排放总量、大气年排放量及本地污染指数较大,开展二噁英减排工作势在必行。目前我国对垃圾焚烧、再生有色金属、炼钢生产、制浆造纸等行业,已经完成或正在开展二噁英排放因子及年排放量的调查工作。因此,建立染料类化工生产中二噁英类污染物的分离分析方法,推进该行业二噁英排放因子的研究,摸清我国染料类行业的二噁英污染现状等工作显得非常迫切。

[参考文献]

[1] 张济宇. 二噁英[J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(6): 46.
[2] KRIZANEC B, MARECHAL A M L, VONCINA E, et al. Presence of dioxins in textile dyes and their fate during the dyeing processes[J]. Acta Chim. Slov. 2005, 52: 111 - 118.

Part2 environmental meteorology: dispersion modelling for the discharge of flue gas via cooling towers [S]. Berlin: Beuth Verlag GmbH 2004.

- [2] 梁冬, 张胜寒, 张志伟. 大唐哈尔滨第一热电厂烟塔合一技术的环境影响分析[J]. 黑龙江电力, 2008, 30(6): 465 - 467.
[3] 国家环境保护部. HJ 2.2 2008 环境影响评价技术导则 大气环境[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
[4] 丁峰, 李时蓓, 赵晓宏. 大气环境影响预测与评价编写及技术复核要点分析[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(6): 65 - 68.
[5] 国家环境保护总局. HJ / T 2.2 - 93 环境影响评价技术导则 大气环境[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.
[6] 孙璐, 蔡娟. AERMOD 与 EIAA 大气预测模型在环境影响评价中的应用比较[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(10): 92 - 95.
[7] 伯鑫, 丁峰, 徐鹤, 等. 大气扩散 CALPUFF 模型技术综述[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(3): 9 - 13.
[8] Technical Division of Environmental Meteorology. VDI 3945 Part3 environmental meteorology: atmospheric dispersion models particle model [S]. Berlin: Beuth Verlag GmbH 2000.
[9] 崔克强, 李浩. 燃煤发电厂烟塔合一环境影响之一烟气抬升高度的对比技术[J]. 环境科学研究, 2005, 18(1): 27 - 30.

- [3] 田利明. 2008 年我国染料及有机颜料发展回顾与展望[J]. 印染, 2009(9): 44 - 48.
[4] 张庆华, 吴文忠, 占伟, 等. “永固紫”染料和四氯苯醌中多氯代二苯并二噁英/呋喃的分析[J]. 色谱, 2000, 18(1): 21 - 24.
[5] WILLIAMS D T, LEBEL G L, BENOIT F M. Polychlorodibenzodioxins and polychlorodibenzofurans in dioxazine dyes and pigments[J]. Chemosphere, 1992, 24(2): 169 - 180.
[6] HORSTMANN M, MCLACHLAN M S. Results of an initial survey of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) in textiles [J]. Chemosphere, 1995, 31(2): 2579 - 2589.
[7] 李海英, 张书廷, 赵新华. 城市生活垃圾焚烧产物中二噁英检测方法[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 379 - 384.
[8] SING S B, KULSHRESTHAUL G. Gas chromatographic analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans [J]. Chromatography, 1997(774): 97 - 109.
[9] LIEM A K D. Important development in methods and techniques for the determination of dioxins and PCBs in foodstuffs and humans tissues [J]. Trends Anal Chem, 1999, 24(18): 499 - 507.
[10] 务宗伟. 大体积进样与分流/不分流进样气相色谱/质谱测定二噁英的对比[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(5): 48 - 51.
[11] 吕亚辉, 黄俊, 余刚, 等. 中国二噁英排放清单的国际比较研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(6): 71 - 74.

本栏目责任编辑 陈宝琳 姚朝英