

非等间隔 PCBs 保留指数体系 在光解行为研究中的应用*

苗秀生** 储少岗 徐晓白***

(中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

提 要 利用 Chu 等已建立的多氯联苯(PCBs)非等间隔保留指数体系,由文献中的相对保留时间计算出全部 209 种 PCBs 同类物(Congener)的保留指数(I_{PCB})。利用 I_{PCB} 结合 GC-MS 对 PCB87、PCB138 和 PCB169 三种同类物的光解产物进行了定性分析,发现其光解产物主要为低氯代联苯。实验结果证明,非等间隔保留指数体系 I_{PCB} 在 PCBs 同类物的定性分析中具有准确、实用、快捷、方便等优点。

关键词 气相色谱法,光解,保留指数,多氯联苯

分类号 O658/X8

1 前言

多氯联苯(PCBs, polychlorinated biphenyls)是典型的环境污染物,根据氯原子取代数和取代位置的不同,共有 209 种同类物(包括异构体)。对分子结构不同的同类物,国际上赋以各自特定的 IUPAC 编号^[1]。为方便起见,以下用 IUPAC 编号代替各化合物名。PCBs 在环境样品中常以混合物形式存在,各同类物结构相似,理化性质相近,但毒性差异却很大,因此对各同类物进行准确的分离定性十分困难但又非常必要^[1]。PCBs 光解行为研究是有关其在自然环境中转化归趋和污染控制的重要内容之一^[2]。过去,由于对众多 PCBs 同类物鉴定方面存在困难,使得许多工作仅停留在以母体化合物的降解及同类物总量的变化来描述其光化学行为的水平上,限制了深入的研究。

利用质谱(MS)能确定有关 PCBs 的分子量和氯原子数,但对不同异构体中氯原子取代位置的区分却无能为力^[3],因此,PCBs 的保留数据定性在分析中非常重要。Chu 等^[4]在利用气相色谱仪配电子捕获检测器(GC-ECD)分析 PCBs 同类物过程中,建立了一种非等间隔 PCBs 保留指数(I_{PCB})体系,并测定了 60 余种环境样品中常见同类物的保留指数^[4]。该体系选取 PCBs 同类物 PCB8、PCB31、PCB44、PCB101、PCB138、PCB180 和 PCB194 作为标准参考物,建立了方程组(1),然后通过线性回归建立了 PCBs 的保留指数计算方程(2)。

$$\begin{cases} 100N_i = A + B t_{Ri} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{cases} \quad (1)$$

$$I_{PCB} = A + B t_{Ri} \quad (2)$$

方程中的 N_i 为作为标准参考物的 PCBs 同类物(i)的氯原子数, t_{Ri} 为其保留时间, A 和 B 均为常数项。

以 PCBs 同类物作为标准参考物,既解决了标准参考物与样品间分子结构差别而带来 I 值偏差较高的问题,又满足了前者在 ECD 上有较高灵敏度的要求,从而达到分析痕量 PCBs 的目的。本文利用 Chu 等已建立的非等间隔保留指数体系对 PCBs 光解后的复杂样品进行分析研究,获得了令人满意的结果。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: Varian 3740 气相色谱仪配 Ni^{63} 电子捕获检测器, Varian 分流/不分流进样系统, Shimadzu C-R3A 数据处理仪。

试剂: 正己烷(分析纯,北京化工厂)经全玻璃系统蒸馏后使用。PCBs 混合物标样 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 (Supelco Inc.), PCB87(日本西尾工业株式会社), PCB138(日本西尾工业株式会社), PCB169(美国 AccuStandard 公司)。

2.2 光解样品

将不同的 PCBs 同类物配成一定浓度的正己烷

* 国家自然科学基金(编号 29477286)和中国科学院资助项目

** 现在石油大学(北京)环境中心工作

*** 通讯联系人

本文收稿日期:1996-10-14, 修回日期:1997-03-27

溶液,以汞灯为光源在旋转式光化学反应仪(中国科学院感光化学所实验厂)中进行光解实验。再对光解后的溶液进行产物的定性分析,具体过程可参见文献[5]。

2.3 实验方法

GC-ECD 分析条件: SE-54(40m × 0.25mm i. d., 0.25μm; J & W Scientific Inc. USA)石英毛细管柱,柱温于 50℃ 保持 2min,然后以 4℃/min 的速率升至 280℃ 并保持 20min,载气为氮气,不分流进样 1μL,进样器和检测器温度分别为 300℃ 和 350℃。

色谱-质谱联用分析条件:质谱仪为 VG TRIO 2000,70eV 电子轰击电离源,载气为氦气,其它色谱条件同 GC-ECD。采用全离子扫描分析方式,扫描范围 40~ 500amu。

定性方式:以 PCBs 混合物 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 作为外标,确定标准参考物 PCBs 的保留时间,并建立 I_{PCB} 计算方程,在同样色谱条件下进行样品分析计算,求得各色谱峰的保留指数,对照文献值定性,详细过程参见文献[2, 4]。

3 结果与讨论

3.1 PCBs 同类物的保留指数

如何对众多同类物(包括异构体)进行定性历来是困扰人们的难题,虽然有个别实验室合成了大多数 PCBs 同类物,并测定了全部 209 种 PCBs 同类物的相对保留时间[6],但由于一般实验室不易获得如此多的 PCBs 单标以及相对保留时间在实际应用中的固有缺陷,限制了它在不同实验条件下的运用。已报道的 PCBs 的 K_{ovats} 保留指数也由于正构烷烃在 ECD 上的响应很小,而不便于用于环境分析中对痕量 PCBs 的测定。

3.2 209 种 PCBs 同类物保留指数的计算

在 Chu 等建立的非等间隔 PCBs 保留指数体系中,由于采用了 7 种 PCBs 标样作为标准参考物,可以对已有的大量保留值加以换算,获得适用于 ECD 痕量分析要求的保留指数,因而可作为 PCBs 定性的一种重要手段[4]。

本文利用非等间隔保留指数体系,由文献[6]报道的 209 种 PCBs 同类物(包括异构体)在 SE-54 毛细管柱上的相对保留时间(相对于十氯萘),计算出它们各自的保留指数 I (结果见表 1),并将其作为有关 PCBs 定性的参考。

3.3 光解产物的定性

在 PCBs 光解样品分析过程中,采用的是和文献[4, 7]完全一致的色谱条件(即不分流进样方式,起始柱温 50℃),故首先采用该文献值,由实验结果可见实验值与文献值吻合得较好,偏差通常在 1 个保留指数单位范围内;而对于文献[4, 7]中未报道的 PCBs 同类物,则以本文表 1 中的数据作为参考值,由于文献[6]中采用分流进样方式且起始柱温为 100℃,与本文实验条件不同,因而其偏差较前稍大,但一般仍能维持在 3 个保留指数单位范围内。考虑到实验条件的不同及不同实验室间的差异,其结果

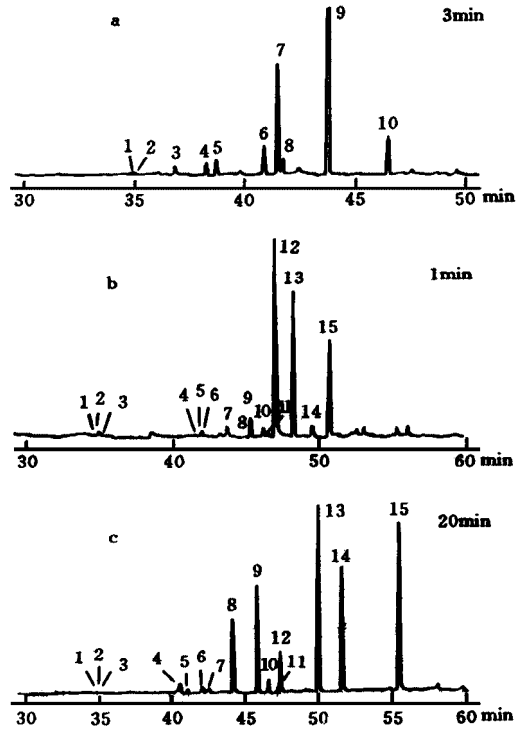


图 1 PCB87(a)、PCB138(b)和 PCB169(c) 正己烷溶液光解后的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatograms of photolyzed solutions of PCB87(a), PCB138(b) and PCB169(c)

- a. 1. PCB11, 2. PCB13, 3. PCB17, 4. PCB26, 5. PCB31, 6. PCB49, 7. PCB35, 8. PCB44, 9. PCB70, 10. PCB87;
- b. 1. PCB11, 2. PCB13, 3. PCB15, 4. PCB35, 5. PCB37, 6. PCB42, 7. PCB70, 8. PCB66, 9. PCB99, 10. PCB97, 11. PCB87, 12. PCB77, 13. PCB118, 14. PCB105, 15. PCB138;
- c. 1. PCB11, 2. PCB13, 3. PCB15, 4. PCB36, 5. PCB39, 6. PCB35, 7. PCB37, 8. PCB80, 9. PCB79, 10. PCB78, 11. PCB81, 12. PCB77, 13. PCB127, 14. PCB126, 15. PCB169.

也在通常 GC 分析保留指数定性可允许的误差范围内, 尤其因为同时采用 GC-MS 定性, 所以结果还是可信的。此外从母体化合物可能的光解历程角度考虑, 可进一步验证定性结果的合理性。

图 1 中 a、b 和 c 分别为 PCB87、PCB138 和 PCB169 光解产物的色谱图。表 2~ 4 分别为上述 3 种 PCBs 同类物光解产物的定性结果, 可以看出 PCBs 光解产物主要为还原脱氯的低氯代联苯。

表 1 由文献 [6] 相对保留时间计算出的 209 个 PCBs 同类物的保留指数
Table 1 Retention indices for 209 PCB congeners calculated from Reference [6]

No.	I_{PCB}	No.	I_{PCB}	No.	I_{PCB}	No.	I_{PCB}	No.	I_{PCB}	No.	I_{PCB}
0	50.6	35	378.8	70	437.5	105	581.5	140	551.5	175	630.8
1	98.6	36	346.9	71	400.8	106	549.1	141	595.0	176	604.0
2	133.1	37	389.3	72	400.4	107	544.6	142	563.9	177	667.6
3	136.4	38	366.1	73	362.6	108	544.4	143	558.7	178	624.3
4	160.1	39	356.8	74	431.7	109	490.9	144	538.9	179	595.2
5	207.5	40	410.7	75	370.4	110	517.0	145	502.6	180	696.7
6	200.8	41	400.9	76	437.6	111	505.5	146	573.3	181	662.1
7	188.2	42	390.4	77	515.4	112	488.3	147	542.8	182	634.5
8	207.3	43	365.5	78	491.6	113	477.4	148	510.8	183	640.4
9	188.6	44	387.0	79	480.2	114	562.1	149	548.4	184	578.6
10	159.9	45	343.3	80	442.5	115	504.5	150	486.8	185	651.6
11	247.2	46	353.5	81	502.6	116	501.1	151	533.3	186	613.7
12	252.5	47	370.1	82	529.2	117	502.6	152	494.9	187	634.6
13	253.9	48	371.1	83	492.0	118	550.3	153	580.4	188	570.2
14	223.9	49	367.5	84	467.0	119	486.7	154	520.1	189	765.1
15	260.3	50	314.7	85	509.1	120	511.9	155	460.2	190	729.8
16	281.1	51	335.3	86	498.7	121	447.2	156	674.1	191	704.1
17	261.2	52	362.9	87	504.8	122	565.9	157	681.1	192	688.5
18	259.5	53	330.4	88	444.4	123	547.2	158	614.8	193	699.8
19	230.3	54	296.5	89	470.1	124	540.7	159	634.7	194	807.0
20	328.9	55	451.1	90	437.2	125	501.9	160	612.0	195	780.8
21	325.9	56	461.1	91	449.9	126	622.1	161	574.4	196	747.2
22	337.5	57	415.4	92	466.9	127	584.0	162	641.9	197	690.6
23	293.9	58	425.2	93	440.1	128	644.0	163	611.9	198	739.1
24	270.9	59	389.5	94	430.8	129	621.2	164	612.2	199	708.3
25	308.5	60	461.1	95	442.5	130	602.1	165	570.2	200	682.2
26	306.2	61	430.8	96	406.8	131	564.3	166	627.4	201	741.7
27	272.0	62	374.1	97	498.3	132	580.3	167	648.6	202	672.7
28	316.8	63	427.2	98	438.2	133	565.9	168	583.2	203	747.2
29	298.2	64	401.7	99	479.0	134	559.3	169	719.8	204	684.0
30	240.8	65	372.9	100	420.4	135	538.9	170	729.8	205	812.1
31	316.1	66	441.0	101	473.3	136	512.0	171	672.7	206	849.4
32	282.1	67	420.5	102	439.6	137	606.1	172	689.3	207	789.8
33	328.3	68	405.3	103	414.2	138	612.6	173	678.3	208	780.7
34	294.9	69	358.8	104	380.4	139	551.5	174	661.9	209	883.9

表 2 PCB87 光解样品的定性结果

Table 2 Qualitative results of photoproducts of PCB87

IUPAC 编号	<i>I</i> 样品	<i>I</i> 文献值	偏 差
IUPAC No.	<i>I</i> _{sample}	<i>I</i> _{ref.}	Deviation
11	250.1	247.2 ¹⁾	2.9
13	256.9	253.9 ¹⁾	3.0
17	263.6	261.2 ¹⁾	2.4
26	308.2	309.1 ²⁾	- 0.9
31	318.7	319.4 ²⁾	- 0.7
35	380.7	378.8 ¹⁾	1.9
44	392.1	392.7 ²⁾	- 0.6
49	371.5	371.8 ²⁾	- 0.3
70	442.2	442.7 ²⁾	- 0.5
87	509.0	509.2 ²⁾	- 0.2

1) 表 1 中的数据 (retention indices in Table 1)。

2) 文献 [4] 中的数据 (retention indices in Reference [4])。

表 3 PCB138 光解样品的定性结果

Table 3 Qualitative results of photoproducts of PCB138

IUPAC 编号	<i>I</i> 样品	<i>I</i> 文献值	偏 差
IUPAC No.	<i>I</i> _{sample}	<i>I</i> _{ref.}	Deviation
11	249.9	247.2 ¹⁾	2.7
13	256.8	253.9 ¹⁾	2.9
15	262.6	260.3 ¹⁾	2.3
35	380.6	378.8 ¹⁾	1.8
37+ 42	395.1	395.8 ²⁾	- 0.7
70	442.2	442.7 ²⁾	- 0.5
66	447.8	447.4 ²⁾	0.4
99	482.7	483.5 ²⁾	- 0.8
87	508.6	509.2 ²⁾	- 0.6
97	502.7	503.3 ²⁾	- 0.6
77	520.0	519.1 ³⁾	0.9
118	553.1	553.3 ²⁾	- 0.2
105	583.8	581.5 ¹⁾	2.3
138	614.1	614.4 ²⁾	- 0.3

1), 2) 同表 2 (as in Table 2)。

3) 文献 [7] 中的数据 (retention indices in Reference [7])。

非等间隔保留指数的采用使 PCBs 光解后的复杂样品组成的详细分析成为可能, 这为许多有关 PCBs 光解历程的研究提供了重要信息, 其中对光解过程中溶液毒性当量值变化的研究最为突出。利用 2, 3, 7, 8-TCDD 为基准物的毒性当量因子法 (TEFs, toxic equivalence factors) 是确定有害环境样品的 TEQ 值 (toxic equivalence) 的重要评估方法, 不同 PCBs 同类物的 TEFs 值会相差几个数量级, 其中毒性最强的为共平面型 PCBs, 包括 PCB77、

PCB126 和 PCB169^[8]。在 PCB138 和 PCB169 光解产物分析中确定了含量较高的高毒性共平面型 PCBs (PCB77 和 PCB126), 这对于解释共平面型 PCBs 的环境行为有很大帮助; 同时因为母体化合物的减少并不意味着整个体系 TEQ 的下降, 高毒性降解产物的生成反而可能造成 TEQ 的增加, 因此在光化学处理污染物的实际应用中有必要以总 TEQ 为指标考察对 PCBs 的处理效果^[2], 而非等间隔 PCBs 保留指数体系的建立为相关研究的深入开展创造了有利条件。

表 4 PCB169 光解样品的定性结果

Table 4 Qualitative results of photoproducts of PCB169

IUPAC 编号	<i>I</i> 样品	<i>I</i> 文献值	偏 差
IUPAC No.	<i>I</i> _{sample}	<i>I</i> _{ref.}	Deviation
11	250.2	247.2 ¹⁾	3.0
13	256.7	253.9 ¹⁾	2.8
15	262.4	260.3 ¹⁾	2.1
35	380.9	378.8 ¹⁾	2.1
36	346.1	346.9 ¹⁾	- 0.8
37	394.9	395.8 ²⁾	- 0.9
39	355.8	356.8 ¹⁾	- 1.0
77	518.3	519.1 ³⁾	- 0.8
78	493.9	491.6 ¹⁾	2.3
79	482.3	480.2 ¹⁾	2.1
80	444.8	442.5 ¹⁾	2.3
81	504.6	502.6 ¹⁾	2.0
126	623.9	623.1 ¹⁾	1.8
127	586.2	584.0 ¹⁾	2.2
169	721.5	719.8 ¹⁾	1.7

1), 2), 3) 同表 3 (as in Table 3)。

4 结论

利用非等间隔 PCBs 保留指数体系, 计算出文献中报道的全部 209 种 PCBs 同类物 (包括异构体) 的保留指数, 为 PCBs 同类物的定性分析提供了方便。在 PCBs 光解产物的定性过程中, 采用 PCBs 在 GC-ECD 上利用非等间隔保留指数体系所得的保留指数进行定性, 结果经 GC-MS 核实, 其主要光解产物为低氯代联苯。实验结果还表明, 非等间隔保留指数体系在 PCBs 光解样品的定性过程中具有准确、快捷、方便、实用的优点。

参 考 文 献

1 World Health Organization. Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls (2nd ed), Environmental Health Criteria EHC 140. Geneva, 1993

- 2 苗秀生. 典型环境污染物的分析与降解机理研究(博士学位论文), 中国科学院生态环境研究中心, 1996
- 3 Tuinstra LGM Th, Traag W A, Keukens H J. J Assoc Offic Anal Chem, 1983; 63(5): 952-958
- 4 Chu Shaogang, Miao Xiusheng, Xu Xiaobai. J Chromatogr, 1996; A724: 392-397
- 5 Miao Xiusheng, Chu Shaogang, Xu Xiaobai. Bull Environ Contam Toxicol, 1996; 72(4): 571-574
- 6 Muilin M D, Pochini C M, McCrindle S *et al.* Environ Sci Technol, 1984; 18: 468-476
- 7 储少岗, 徐晓白, 蔡美琳. 环境化学, 1997; 16(4): 327-332
- 8 Safe S. Environ Health Perspect, 1992; 100: 259-268

Identification of Photoproducts for PCB Congeners by the New Retention Index System

Miao Xiusheng, Chu Shaogang and Xu Xiaobai

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

Abstract Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a kind of priority pollutants, constituting a complex group of 209 congeners ranging from monochloro to decachlorobiphenyls. Because of the shortcomings of retention time data and the lack of suitable retention index systems, the congeners analysis of PCBs is one of the most challenging tasks in capillary column gas chromatography (GC), especially due to the fact that the isomers of PCBs can not be identified by GC-MS. A new retention index system, suitable for analysis of PCB congeners in the environmental samples by temperature-programmed capillary gas chromatography with ECD, has been developed recently by Chu *et al.*^[4]. In this paper, retention indexes of all 209 PCB congeners were calculated according to the new retention index system from their respective retention times reported by other authors. The photoproducts of PCB87, PCB138 and PCB169 were identified with the new retention index system and confirmed by GC-MS. The deviations of retention indexes for all photoproducts were within 3 index units. It was testified that the above retention index system was reliable during the identification of PCB congeners and would have wide applicability. Based on the formations of coplanar PCB congeners (PCB77 and PCB126) during the photodegradations of PCB138 and PCB169, it was proposed that toxic equivalence (TEQ) should be used as a kind of quality indicator for the studies of the photolysis of PCBs.

Key words gas chromatography, photoproducts, retention index, polychlorinated biphenyls

书 讯

1. 《毛细管电泳导论》

林炳承著. 科学出版社, 1996年

联系人: 操时杰先生 地址: 北京市黄城根北街16号科学出版社一室 邮编: 100717

2. 《高效液相色谱在生命科学中的应用》

林炳承、邹雄、韩培祯著. 山东科学技术出版社, 1996年

联系人: 宋涛先生 地址: 山东省济南市玉函路山东科学技术出版社 邮编: 250002