

地下水中多氯联苯分析方法标准适用性探讨

杨艳^{1,2}, 金京华^{1,2}, 史丽^{1,2}, 赵阳^{1,2}, 王洁^{1,2}, 王兴^{1,2*}

¹北京市科学技术研究院资源环境研究所, 北京

²工业场地污染与修复北京市重点实验室, 北京

收稿日期: 2021年11月20日; 录用日期: 2021年12月24日; 发布日期: 2021年12月30日

摘要

针对我国现有地下水中多氯联苯(PCBs)分析方法标准尚不能涵盖地下水质量标准中全部PCBs目标物的标准缺口问题,总结了国内外水中PCBs质量标准和分析方法标准,对比了各分析方法标准在适用介质、PCBs目标物、采样要求、前处理方法、分析方法、方法检出限(MDL)、测量范围和加标回收率等方面的差异,探讨了其PCBs目标物和MDL适用性,确立了我国目前地下水中PCBs分析方法标准的选择策略,提出了完善我国地下水中PCBs分析方法标准的需求和建议。

关键词

地下水, 多氯联苯(PCBs), 分析方法标准, 适用性

Discussion on Applicability of Analytical Method Standard for Polychlorinated Biphenyls in Groundwater

Yan Yang^{1,2}, Jinghua Jin^{1,2}, Li Shi^{1,2}, Yang Zhao^{1,2}, Jie Wang^{1,2}, Xing Wang^{1,2*}

¹Institute of Resources and Environment, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing

²Beijing Key Laboratory of Industrial Site Pollution and Remediation, Beijing

Received: Nov. 20th, 2021; accepted: Dec. 24th, 2021; published: Dec. 30th, 2021

Abstract

Focusing on the standard gap problem that the current analytical method standard of polychlorinated biphenyls (PCBs) in groundwater cannot cover all the PCBs target compound in groundwater quality standards in China, the quality standards and analytical methods standards of PCBs in

*通讯作者。

water at home and abroad were summarized. The differences of various analytical method standard in applicable matrixes, PCBs target compound, sampling requirement, pretreatment method, analysis method, method detection limit (MDL), measuring range and recovery were discussed. The applicability of PCBs target compound and MDL were discussed and the selection strategy for the PCBs analysis method standard in groundwater in China was established. The requirements and suggestions for improving the analysis method standard of PCBs in groundwater in China are put forward.

Keywords

Groundwater, Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Analytical Method Standards, Applicability

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)是斯德哥尔摩公约关注的持久性有机污染物(POPs)之一,是二联苯分子上的氢原子被 2~10 个氯原子替代的一类芳香族化合物,共有 209 种同族化合物(表示为单体 PCB1~PCB209),主要源于商业生产的 PCBs 混合物,如美国生产的 Aroclor 系列。PCBs 不易分解,可通过食物链富集,引起诸如痤疮、皮疹、免疫系统损伤、肝脏损伤等,危害人体健康,被美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)列为可能致癌物,国际癌症研究机构(IARC)列为对人类致癌物(第一类) [1]。根据 USEPA 1981~2017 年污染场地国家优先清单(National Priorities List, NPL),1187 个地下水污染场地中,有 138 个存在 PCBs 污染,占比 11.6% [2]。

国内外水中 PCBs 的分析方法主要是气相色谱-电子捕获检测器法(GC-ECD)和气相色谱/质谱法(GC/MS),也有用气相色谱/三重四极杆串联质谱法(GC-MS/MS)的,常用的前处理方法为液液萃取(LLE)和固相萃取(SPE),近年来国内外文献对水中 PCBs 分析方法的研究总结如表 1。

Table 1. Analysis methods of PCBs in water in domestic and foreign literature recent years

表 1. 近年来国内外文献对水中 PCBs 分析方法的研究

文献来源	适用介质	PCBs 目标物	前处理方法	分析方法
Zaater M, 2007 [3]	地表水	28 种 PCBs	LLE、索氏提取法	GC/MS、GC-ECD
李永清, 2014 [4]	地表水	7 种 Aroclor	LLE	GC/MS
刘畅, 2015 [5]	地表水	7 种 Aroclor	LLE	GC-ECD
姚铭栋, 2015 [6]	饮用水	7 种 PCBs	全自动 SPE	GC-MS/MS
Mujtaba B, 2017 [7]	地表水	35 种 PCBs	LLE	GC/MS
尹延震, 2018 [8]	饮用水源地水	7 种指示性 PCBs、12 种类二噁英 PCBs	全自动 SPE	GC/MS
Abd E-R M M, 2019 [9]	地表水(灌溉水)	类二噁英 PCBs 总量、非类二噁英 PCBs 总量	SPE	GC/MS
李敏桥, 2019 [10]	海水	24 种 PCBs	SPE	GC/MS

Continued

王定森, 2019 [11]	自来水	7 种 Aroclor	SPE	GC/MS
张付海, 2019 [12]	地下水、地表水、城市污水	7 种指示性 PCBs	全自动 SPE	GC-MS/MS

我国《地下水污染防治实施方案》(环土壤[2019] 25 号) [13]提出了建立地下水污染防治法规标准体系的目标,《地下水管理条例》(国令第 748 号, 2021) [14]计划定期组织开展地下水状况调查评价工作。我国现行标准《水质 多氯联苯的测定气相色谱-质谱法》(HJ715-2014) [15]准确性高、灵敏性好,标准中可测定 18 种 PCBs,包括:毒性较强的 12 种二噁英 PCBs,以及联合国全球环境监测系统/食品污染监测和评估规划(GEMS/Food)中规定的 7 种 PCBs 指示性单体,具有较典型的意义。我国现行《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) [16]中指标“PCBs(总量)”为 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180、PCB194、PCB206 共 9 种 PCBs 单体的加和值,其中 PCB194 与 PCB206 并未包含在 HJ715-2014 可测定的 18 种 PCBs 中,存在方法标准缺口。

本文针对地下水中 PCBs 分析方法标准缺口,对国内外现有水中 PCBs 质量标准和分析方法标准进行了全面总结和比较,探讨了适应地下水 PCBs 质量标准的地下水 PCBs 分析方法标准选择策略,以期为我国地下水污染状况调查工作提供有益参考。

2. 水中 PCBs 质量标准与推荐分析方法

2.1. 我国水中 PCBs 质量标准与推荐分析方法

我国现行海水水质标准(GB 3097-1997)、农田灌溉水质标准(GB 5084-2021)和渔业水质标准(GB 11607-1989)中尚未包含 PCBs,现行地下水、地表水、生活饮用水等质量标准和危险废物浸出毒性鉴别标准对 PCBs 限值进行了规定,并推荐了分析方法,详见表 2。

Table 2. Water quality standards and recommended analysis methods for PCBs in China

表 2. 我国水中 PCBs 质量标准与推荐分析方法

标准名称	标准编号	适用介质	指标名称	PCBs 目标物	标准限值	推荐分析方法
地下水质量标准	GB/T 14848-2017	地下水	多氯联苯(总量)	PCB (28、52、101、118、138、153、180、194、206) 9 种单体	非常规指标限值($\mu\text{g/l}$): I/II 类 ≤ 0.05 、III 类 ≤ 0.5 、 IV 类 ≤ 10 、V 类 > 10 [16]	按 DZ/T 0064 执行(缺 PCBs 分析方法)
地下水质量标准	DZ/T 0290-2015	地下水	多氯联苯(总量)	209 种 PCBs 同系物异构体的加和	非常规指标限值($\mu\text{g/l}$): I/II 类 ≤ 0.05 、III 类 ≤ 0.5 、 IV 类 ≤ 10 、V 类 > 10 [17]	GC-ECD、GC/MS
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	地表水	多氯联苯总量	PCB (1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260) 7 种混合物	集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值: $0.2 \mu\text{g/l}$ [18]	GC,《水和废水标准检验法(第 15 版)》,中国建筑工业出版社,1985 年
生活饮用水卫生标准	GB 5749-2006	饮用水	多氯联苯(总量)	无	参考指标限值: $0.5 \mu\text{g/l}$ [19]	GB/T 5750(所有部分)生活饮用水标准检验方法
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	GB 5085.3-2007	危险废物浸出液	多氯联苯	Aroclor (1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260) 7 种混合物, PCB (1、5、18、31、44、52、66、87、101、110、138、141、151、153、170、180、183、187、206) 19 种单体	浸出液中浓度限值: $2 \mu\text{g/l}$ [20]	附录 K 气相色谱/质谱法、附录 N 气相色谱法

2.2. 国外水中 PCBs 质量标准限值与推荐分析方法

目前世界卫生组织饮用水质量准则(Guidelines for drinking-water quality)、欧盟人类消费水质(The quality of water intended for human consumption)、澳大利亚饮用水指南(Drinking water guidelines)和日本饮用水水质基准中尚未包含 PCBs, USEPA 现行地下水、地表水和饮用水质量标准中规定了 PCBs 的标准限值及推荐分析方法, 详见表 3。

Table 3. Water quality standards and recommended analysis methods for PCBs in the United States

表 3. 美国水中 PCBs 质量标准与推荐分析方法

标准名称	标准编号	适用介质	指标名称	PCBs 目标物	标准限值	推荐分析方法
国家推荐水质标准 - 水生生物环境 (National Recommended Water Quality Criteria-Aquatic Life ambient)	USEPA 官网, 2021	地表水、地下水	总多氯联苯	所有 PCBs 异构体、同系物或 Aroclor 混合物	基准连续浓度(Criterion Continuous Concentration, CCC) (慢性): 淡水中 0.014 $\mu\text{g/l}$, 盐水中 0.03 $\mu\text{g/l}$ [21]	无
国家推荐水质标准 - 人体健康环境 (National Recommended Water Quality Criteria-Human health ambient)	USEPA 官网, 2021	地表水、地下水	总多氯联苯	所有 PCBs 异构体、同系物或 Aroclor 混合物	最大污染水平(Maximum Contaminant Level, MCL) 0.000064 $\mu\text{g/l}$ (基于致癌风险 10^{-6}) [22]	无
国家一级饮用水规程 (National Primary Drinking Water Regulations)	USEPA 816-F-09-004, 2009	饮用水	多氯联苯	Aroclor (1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260)7 种混合物	MCL: 0.5 $\mu\text{g/l}$; 公共健康目标(Public Health Goal):0 [23]	方法 505/508 检出需用方法 508A 重新定量分析

3. 现有水中 PCBs 分析方法标准

3.1. 我国水中 PCBs 分析方法标准

从 2002 年至 2014 年, 我国对地下水中 PCBs 分析方法陆续发布了 6 个标准, 但测定的 PCBs 目标物各不相同, 总结上述标准及其适用介质、PCBs 目标物、采样要求、前处理方法、分析方法、方法检出限(Method Detection Limit, MDL)、测量范围和加标回收率等见表 4。

Table 4. Current analysis method standard of PCBs in water in China

表 4. 我国现行水中 PCBs 分析方法标准

标准名称	标准编号/出版号	适用介质	PCBs 目标物	采样要求	前处理方法	分析方法	MDL, 测量范围	加标回收率(%)
《水和废水监测分析方法(第四版)(增补版)》[24]	ISBN 978-7-80163-400-9, 2002 年	地表水、地下水、排放废水	PCB (1、5、29、47、98、154、171、199) 8 种单体	2 L	SPE 圆盘富集, Florisil (硅酸镁)小柱或硅胶小柱净化	GC/MS	单体 0.57~1.4 ng/l , 范围 0.01~1000 $\mu\text{g/l}$	76.6 (加标 2 $\mu\text{g/l}$), 81.9~98.9 (加标 50 ng/l), 81.8~103.4 (加标 50 ng/l)
气相色谱法测定水中有机氯农药和多氯联苯类化合物	SL 497-2010	地表水、地下水和饮用水	PCB (29、47、98、154、171、201) 6 种单体	1 L	室温, 水样调 pH5~7, LLE 或 SPE 富集, 无水硫酸钠脱水, 氮吹浓缩, 溶剂置换为异辛烷	GC-ECD	LLE: 0.02~0.31 $\mu\text{g/l}$	LLE: 69~96 (加标 1 $\mu\text{g/l}$), 79~113 (加标 20 $\mu\text{g/l}$); SPE: 75~113 (加标 0.2 $\mu\text{g/l}$), 79~128 (加标 5.0 $\mu\text{g/l}$)

Continued

气相色谱/质谱分析法(GC/MS)测定水中半挥发性有机污染物	SL 392-2007	地表水、地下水及饮用水	PCB (1、5、29、47、98、154、171、201)8 种单体	1 L	C18 SPE 柱吸附, 乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱, 脱水、浓缩, 加内标定容	GC/MS	/	/
水质 多氯联苯的测定气相色谱-质谱法	HJ 715-2014	地表水、地下水、工业废水和生活污水	PCB (28、52、77、81、101、105、114、118、123、126、138、153、156、157、167、169、180、189) 18 种单体	1 L	LLE 或 SPE, 无水硫酸钠脱水, 浓缩, 硫酸或 Florisi 层析柱/SPE 柱净化	GC/MS, 全扫描 (Scan) 方式定性, 选择离子监测 (SIM) 方式内标法定量	1.4~2.2 ng/l, 范围 0.006~500 µg/l	LLE: 77.1~110 (加标 20 ng/l), 80.1~106 (加标 200 ng/l); SPE: 73.7~80.3 (加标 20 ng/l)、75.9~84.7 (加标 200 ng/l)
生活饮用水标准检验方法 有机物指标	GB/T 5750.8-2006, 附录 B	生活饮用水、水源地表水和地下水	半挥发性有机化合物: PCB(1、5、29、47、98、54、171、201)8 种单体, Aroclor (1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260)7 种混合物	1 L	C18 SPE柱富集, 二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱、浓缩	GC/MS	单体: 0.044~0.15 µg/l, 范围 <25 mg/l	单体: 61~80
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别, 附录 K 固体废物半挥发性有机化合物的测定气相色谱/质谱法	GB 5085.3-2007, 附录 K	固体废物和地下水	半挥发性有机化合物: Aroclor (1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260)7 种混合物	1 L	LLE, Florisil 小柱净化	GC/MS	地下水样品中单个化合物: 10 µg/l	/

3.2. 国外水中 PCBs 分析方法标准

国际标准化组织(International Organization for Standardization, ISO)水中 PCBs 分析方法标准为 ISO6468:1996 (E), 欧盟和英国等同转化了该标准; USEPA 水中 PCBs 分析方法标准则自成体系, 从 1985 年至 2017 年陆续推出了 13 个标准。总结上述标准及其适用介质、PCBs 目标物、采样要求、前处理方法、分析方法、MDL、测量范围和加标回收率等见表 5。

Table 5. Current analysis method standard of PCBs in water abroad

表 5. 国外现行水中 PCBs 分析方法标准

标准名称	标准编号/文件号	适用介质	PCBs 目标物	采样要求	前处理方法	分析方法	MDL, 测量范围	加标回收率(%)
Water quality-Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes-Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction 水质 有机氯杀虫剂、多氯联苯和氯苯类的测定 液液萃取气相色谱法	ISO6468:1996(E), 欧盟 ENISO6468:1996, 英国 BSENIS O6468:1997,	饮用水、地下水、地表水和废水	特定 PCBs 而非总量, PCB (28、52、101、138、153、180、194) 7 种单体	ISO 5667	LLE, 低挥发性成分经浓缩和必要的净化	GC-ECD	1~50 ng/l	68~110

Continued

Analysis of Organohalide Pesticides and Commercial Polychlorinated biphenyl (PCB) Products in Water by Microextraction and Gas chromatography 水中有机卤代农药和商业多氯联苯的测定微萃取-气相色谱法	USEPA Method 0505 (1995)	饮用水(原水、处理中间水、成品水)	Aroclor (1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260) 7种混合物	40 mL	35 ml 样品用 2 ml 己烷萃取, 直接取 1~2 uL 萃取物上机测定	GC-ECD	0.08~15 µg/l, 范围: 0.5~50 µg/l	84~97 (加标 1.7~180 µg/l)
Determination of Chlorinated Pesticides, Herbicides, and Organohalides by Liquid-Solid Extraction and Electron Capture Gas Chromatography 有机氯农药、除草剂、有机卤化物的测定液固萃取电子捕获气相色谱法	USEPA-Method 508.1 (1995)	饮用水及其处理中间水、地下水	含 Aroclor(1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260) 7种混合物	1 L	SPE, 乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱, 蒸发浓缩	GC-ECD	0.012~0.044 µg/l, 范围: <1000µg/l	82~100 (加标 0.2 µg/l)
Screening for Polychlorinated Biphenyl by Perchlorination/Gas Chromatography 多氯联苯的筛选方法高氯化/气相色谱法	USEPA-Method 508A (1989)	饮用水(原水、处理中间水、成品水)	所有 PCB 单体和混合物全部转化为十氯联苯(DCB)后测定, 验证 2-氯联苯, Aroclor (1221、1232、1242、1248、1254、1260)7 种混合物	1 L	用二氯甲烷、正己烷萃取, 干燥浓缩, 溶剂替换为氯仿后与 SbCl ₅ 反应生成 DCB, 正己烷萃取纯化	GC (ECD)	0.08~0.23 µg/l (DCB 0.5 µg/l), 范围: DCB < 5.0 µg/l, 主要筛选 0.5 µg/l,	82~137 (加标 DCB 0.5 µg/l)
Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry 液固萃取-毛细管柱 GC/MS 联用测定饮用水中有机物	USEPA Method 525.2 (1995)	饮用水(原水、处理中间水、成品水)	有机物, 含 PCB (1、5、29、47、98、154、171、201) 8 种单体, Aroclor (1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260)7 种混合物	1 L 或 1 qt	液固萃取 (LSE), 先用少量乙酸乙酯再用二氯甲烷从 LPE 柱/盘中洗脱有机化合物, 蒸发浓缩	毛细管柱 GC-四级杆质谱 (QMS)/离子阱质谱 (ITMS)	1) PCB 单体 LSE柱-QMS: 0.044~0.15µg/l LSE盘-QMS: 0.008~0.14 µg/l LSE柱-ITMS: 0.043~0.28 µg/l LSE盘-ITMS: 0.039~0.10 µg/l 2) Aroclor LSE柱-ITMS: 0.15~0.56µg/l LSE盘-ITMS: 0.018~0.054 µg/l 范围: PCB 单体 <10 mg/l; Aroclor < 25 mg/l	1) PCB 单体(加标 0.5 µg/l) LSE柱-QMS: 61-101 LSE盘-QMS: 70-102 LSE柱-ITMS: 80-99 LSE盘-ITMS: 91-100 2) PCB 单体(加标 5 µg/l) LSE柱-ITMS: 97-115 3) Aroclor (加标 0.2 µg/l) LSE柱-ITMS: 96-113 LSE盘-ITMS: 108-130
Determination of semivolatile organic chemicals in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) 固相萃取-毛细管柱气相色谱/质谱联用法测定饮用水中半挥发性有机化合物	USEPA Method 525.3 (2012)	饮用水	SVOCs, 含 PCB(1、3、8、18、28、44、52、70、110、118、138、149、153、180)14 种单体的定量测定, Aroclor(1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260)7 种混合物的非定量筛选	1 L 或 1 qt	SPE 萃取, 两种或多种有机溶剂从固相中洗脱, 萃取物过无水硫酸钠柱干燥, 氮吹浓缩, 加内标后, 用乙酸乙酯定容至 1 ml	GC/MS, Scan 或 SIM、选择离子存储 (SIS)	Oasis HLB SPE-Scan: 0.019~0.19 µg/l Empore PSDVB SPE-Scan: 0.030~0.028 µg/l Oasis HLB SPE-SIM 0.0024~0.013 µg/l 范围: Scan < 5.0 mg/l, SIM < 0.5 mg/l	地下水: Oasis HLB SPE-Scan 85.8~104 (加标 2.0 µg/l), J.T. Baker Speedisk H ₂ O Phobic DVB SPE 柱-Scan 83.5~97.9 (加标 2.0 µg/l), J.T. Baker Speedisk H ₂ O Phobic DVB SPE-Scan 90.9~121, Empore SDB-XC Disks-Scan 93.1~97.3 (加标 2.0 µg/l), UCT 525 Universal 柱-Scan 90.8~110(加标 2.0 µg/l), Oasis HLB SPE 柱-SIM 87.8~110(加标 0.1 µg/l), J.T. Baker H ₂ O Phobic Speedisks-SIM 67.9~90.2 (加标 0.1 µg/l), 71.0~90.9 (加标 0.5 µg/l)

Continued

Determination of Pesticides and PCBs in water and Soil/Sediment by Gas Chromatography/Mass Spectrometry 水和土壤/沉积物中农药和多氯联苯测定气相色谱/质谱法	USEPA Method 680 (1985)	水、土壤、沉积物	Aroclor (1221、1242、1254、1268) 中 PCB (1、5、29、50、87、154、188、200、209) 9 种单体的总量	1 L	用二氯甲烷 LLE, 蒸干, 用正己烷定容至 1 ml	GC/MS	单体: 0.01~0.1 µg/l 范围: 单体 <5~2 mg/l, 总量 <100 mg/l	84 (加标 130 µg/l), 73 (加标 70 µg/l), 79 (加标 27 µg/l)
Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS 水、土壤、沉积物、生物固体和组织中多氯联苯同类物的测定高分辨气相色谱/高分辨质谱法	USEPA Method 1668C (2010)	水、土壤、沉积物、生物固体、组织和多相基质	209 种 PCBs 单体, 含 12 种有毒物 PCB (77、81、105、114、118、123、126、156、157、167、169、189)	1 L	稳定同位素标记, SPE、LLE 或连续液-液萃取(CLE), 加净化内标后用硫酸和/或碱反萃取, 凝胶渗透、硅胶或 Florisil 柱净化, 可用活性炭和高效液相色谱 (HPLC) 进一步分离, 净化后萃取液浓缩至 20 µl	高分辨气相色谱/高分辨质谱法 (HRGC/HRMS)	11~74 µg/l 范围: <2 mg/l	60~135 (加标 50 ng/mL), 40~145 (加标 100 ng/mL)
Polychlorinated Biphenyls by Gas Chromatography 多氯联苯的测定气相色谱法	USEPA Method 8082A (2007)	固体、组织和水、油脂、擦拭样品等	Aroclor (1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260) 7 种混合物, PCB (1、5、18、31、44、52、66、87、101、110、138、141、151、153、170、180、183、187、206) 19 种单体	/	中性 pH 下, 用二氯甲烷 LLE (方法 3510)、CLE (方法 3520), SPE (方法 3535)或其他: 净化参考方法 3600、3660 和 3665	GC-ECD 或 电解电导率检测器 (ELCD)	/	废水加标 Aroclor 1254: 51~150 (加标 2 µg/L) 80~101 (加标 10 µg/L) 72~95 (加标 100 µg/L)
Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) 半挥发性有机化合物的测定气相色谱/质谱法(GC/MS)	USEPA Method 8270E (2017)	固废、土壤、空气和水	SVOCs, 含 Aroclor (1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260) 7 种混合物	/	萃取参考方法 3510、3511、3520、3535, 净化参考方法 3620、3630、3660、3665	GC/MS	/	/
PCB Analysis Using a Gas Chromatograph In an On-Site Laboratory-Hexane Extraction 现场实验室用 GC 分析 PCB-己烷萃取	(EPA/540/2-88/005) Method FM-19	土壤、水	快速测定 PCBs, (测试基于 Aroclor 1260), 也可测农药	水: 15 mL, 土 2 g	将 1.5 ml 己烷加入 15 ml 水样中, 混合并分离己烷层	现场 GC-ECD	水 25 µg/l	/
PCB Analysis Using a Gas Chromatograph in an On-Site Laboratory -Hexane / Methanol 现场实验室用 GC 分析 PCB-己烷/甲醇	(EPA/540/2-88/005) Method FM-20	土壤、水	快速测定主要 Aroclor (1232、1242、1248、1254、1260)	水 100 ml 土 2 g	100 ml 水样加入 1 ml 己烷混合, 分离己烷层, 重复一次, 己烷层加 1 ml 硫酸混合	现场 GC-ECD	水 200 µg/l	65~193
A Field Screening Method for Polychlorinated Biphenyls Compounds in Water 水中 PCBs 化合物的现场筛选方法	EPA/540/R-94/519, 1994	水	Aroclor (1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260) 7 种混合物	样品足够浸润 SPE 或滤纸	高浓度水样直接滴在 SPE 或滤纸标签上/SPE 或滤纸标签浸入低浓度水样后取出, 喷 0.059 MAgNO ₃ 溶液 (甲醇做溶剂), 暴露于紫外线 (254 nm) 3 分钟	AgNO ₃ -紫外光法	0.5~1.0 ppm (SPE 滤纸标签在测试溶液中停留 1 h) 5 ppm (在测试溶液中停留 0.5 h) 范围: 0.5~500 ppm	/

4. 现有地下水中 PCBs 分析方法标准适用性分析

4.1. 地下水中 PCBs 分析方法标准 PCBs 目标物适用性分析

GB/T 14848-2017 中指标“多氯联苯(总量)”为 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、

PCB180、PCB194、PCB206 9 种 PCBs 单体的加和, 将表 4、表 5 国内外适用于地下水 PCBs 单体分析方法标准的 PCBs 目标物与 GB/T 14848-2017 中 9 种 PCBs 单体目标物一一匹配, 结果如表 6。

Table 6. Table of target PCBs matching between the PCBs analysis method standard and Chinese quality standard in groundwater
表 6. 地下水中 PCBs 分析方法标准与我国地下水质量标准 PCBs 目标物匹配一览表

标准号及 PCBs 目标物适用性		GB/T 14848-2017 中 PCBs 单体									标准是否规定适用检测其他同系物
		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	PCB 194	PCB 206	
水和废水监测分析方法(第四版)(增补版)		×	×	×	×	×	×	×	×	×	否
SL 497-2010		×	×	×	×	×	×	×	×	×	否
SL 392-2007		×	×	×	×	×	×	×	×	×	否
HJ 715-2014		√	√	√	√	√	√	√	×	×	否
GB/T 5750.8-2006, 附录 B		×	×	×	×	×	×	×	×	×	否
ISO6468:1996(E)		√	√	√	×	√	√	√	√	×	否
USEPA Method 525.2 (1995)		×	×	×	×	×	×	×	×	×	否
USEPA Method 525.3 (2012)		√	√	×	√	√	√	√	×	×	否
USEPA Method 680 (1985)		×	×	×	×	×	×	×	×	×	否
USEPA Method 1668C (2010)		√	√	√	√	√	√	√	√	√	否
USEPA Method 8082A (2007)		×	√	√	×	√	√	√	×	√	是

注: 表中“√”表示该行方法标准适用于测试该列 PCB 单体, “×”表示该行方法标准不适用于测试该列 PCB 单体。

4.2. 地下水中 PCBs 分析方法标准检出限适用性

GB/T 14848-2017 中指标“多氯联苯(总量)”最低限值(I/II/III 类)为 0.05 $\mu\text{g/l}$, 其包含的 9 种 PCB 单体目标物 MDL 应低于该标准限值, 将表 6 中 PCBs 目标物适用的地下水分析方法标准的 MDL 总结如表 7。

Table 7. Table of MDL matching between the PCBs analysis method and Chinese quality standard in groundwater
表 7. 地下水中 PCBs 分析方法标准与我国地下水质量标准 MDL 匹配一览表

标准号及 PCBs 目标物 MDL (ng/l)		GB/T 14848-2017 中 PCBs 单体									MDL 适用性 ¹⁾
		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	PCB 194	PCB 206	
HJ 715-2014 (GC/MS)	SPE	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.9	1.6	/	/	√
	LLE	1.8	1.7	1.8	2.1	2.1	2.1	2.1	/	/	√
ISO 6468:1996 (E) (GC-ECD)		1~50	1~50	1~50	/	1~50	1~50	1~50	1~50	/	√
Oasis HLB SPE-Scan		36	43	/	46	190	20	58	/	/	×
USEPA Method 525.3(2012) (GC/MS)	Empore PSDVB SPE-Scan	7.3	5.5	/	5.0	7.1	3.9	6.6	/	/	√
	Oasis HLB SPE-SIM	5.6	2.7	/	7.7	8.1	9.2	2.9	/	/	√

Continued

USEPA Method 1668C (2010) (HRGC/HRMS)	0.022	0.015	0.047	0.030	0.063	0.030	0.030	0.018	0.016	√
USEPA Method 8082A (2007) (GC-ECD/ELCD)	原标准未提供、需验证 作者实验室 MDL	/	可测	可测	/	可测	可测	可测	/	可测 需验证
		/	24	24	/	32	19	30	/	8 √

1)表中“√”表示该行方法标准 MDL 不高于质量标准最低限值、适用，“×”表示该行方法标准 MDL 高于质量标准最低限值、不适用。

4.3. 我国目前地下水中 PCBs 分析方法标准选择策略

GB/T 14848-2017 中指标“多氯联苯(总量)”附录 B 推荐分析方法为 GC-ECD 法和 GC/MS 法, 结合表 6 中 PCBs 目标物、表 7 中 MDL 适用性匹配结果, 我国目前地下水中 PCBs 分析方法标准选择策略推荐如下。

4.3.1. HRGC/HRMS 法

如果实验室仪器和经费条件允许, 可选用 USEPA Method 1668C 标准, 采用 HRGC/HRMS 法, 该方法 MDL 最低, 且能准确定量 209 种 PCBs 单体, 但该方法并不是 GB/T 14848-2017 推荐方法。

4.3.2. GC-ECD 法

如果拟选用 GB/T 14848-2017 推荐的 GC-ECD 法, 标准 ISO 6468:1996 (E)虽然 MDL 可行, 但不适用于 PCB118 和 PCB206 单体; 可选用的是 USEPA Method 8082A (2007)标准, 标准自身适用的 6 种 PCBs 目标物单体经作者实验室验证 MDL 可满足要求, 且该标准规定适用于检测其他同系物, 经验证后可适用于 PCB28、PCB118 和 PCB194 测定。

4.3.3. GC/MS 法

如果拟选用 GB/T 14848-2017 推荐的 GC/MS 法, 则目前国内外没有完全满足要求的分析方法标准, HJ 715-2014 和 USEPA Method 525.3 (2012)标准适用的 PCBs 目标物单体 MDL 均满足要求, 但因标准中没有适用于检测其他同系物的规定, 均不适用于 PCB194 和 PCB206, 且后者还不适用于 PCB101。

5. 我国地下水 PCBs 分析方法标准完善需求和建议

5.1. 填补我国地下水 PCBs 质量标准与分析方法标准间的缺口

我国 GB/T 14848-2017 中地下水质量检测指标“多氯联苯(总量)”为 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180、PCB194、PCB206 9 种 PCBs 单体的加和, 其中 PCB194 与 PCB206 并未包含在我国分析方法标准 HJ715-2014 用 GC/MS 方法可测定的 18 种 PCBs 中, 国外 GC/MS 分析方法标准同样也存在上述缺口。

建议修订 HJ715-2014, 尽快补充 PCB194 与 PCB206 指标, 还可补充其他 PCBs 单体, 以保障 GB/T 14848-2017 的有效执行。还可以参照国际标准, 建立 GB/T 14848-2017 推荐的 GC-ECD 分析方法国内标准, 以及适用所有 PCBs 单体准确定量的 HRGC/HRM 分析方法国内标准。

5.2. 丰富我国地下水 PCBs 分析萃取方法标准

我国和 ISO 地下水样品 PCBs 萃取方法均集成在分析方法标准中, 相对专用和固定, LLE 最为通用, 也有 SPE 柱/圆盘、CLLE 等自动、半自动方法, 但通用性不强, 一般不能用萃取液分析除 PCBs 外其他检测指标。

USEPA 则有一整套专门用于有机样品萃取的方法标准 Method3500 系列, 相对独立于分析方法标准, 各分析方法可根据需要选用。适用于地下水样品 PCBs 萃取的 USEPA Method 3500 系列标准中, 除了与我国类似的 LLE (Method 3510C)、SPE (Method 3535A)、CLLE (Method 3520C)外, 还有微萃取 (Method 3511)。上述萃取方法作为独立标准, 选择更灵活且易于一体化, 引用同一萃取方法标准的不同检测指标可以共享萃取液, 分别按不同的分析方法标准开展测试, 可减少采样和样品前处理重复工作。

建议我国借鉴有关国际经验, 在地下水 PCBs 分析方法标准建立和修订过程中引入微萃取技术, 也可尝试建立独立的有机物萃取方法标准, 还可借鉴 USEPA Method 525.2 (1995)和 Method 525.3 (2012)标准, 对不同 SPE 小柱/圆盘开展性能验证实验。

5.3. 我国地下水 PCBs 分析样品减量化尝试

样品减量化需求首先是指减少地下水样品量, 我国地下水 PCBs 分析方法标准中样品量大多为 1 L, 而 USEPA Method 0505 (1995)标准仅需采集水样 40 mL。减少地下水样品量既减少采样、运输成本, 也减少化学试剂使用量和超标样品废弃处置量, 尤其适用于快速检测现场筛选方法的配套。

样品减量化需求还体现在萃取液可进一步浓缩, 地下水 PCBs 分析方法萃取液通常浓缩到 1 ml, USEPA Method 1668C (2010)标准则将萃取液浓缩至 20 ul, 同样的样品量和仪器灵敏度条件下, 萃取液的浓缩可得到更低的 MDL。

建议在我国地下水 PCBs 分析方法开发中, 在保证足够低 MDL 的条件下, 可开展减少样品量、浓缩萃取液的有关尝试。

5.4. 补充我国地下水 PCBs 快速检测筛选方法标准

USEPA 在上世界八十年代陆续发布了 4 个地下水 PCBs 筛选方法标准, 可用于 PCBs 总量的快速检测, 如 EPA/540/2-88/005 基于现场 GC-ECD 分析, 其中 Method FM-19 用 1.5 ml 己烷萃取 15 ml 水样中 PCBs, MDL 为 25 $\mu\text{g/l}$, Method FM-20 用 2 ml 己烷分两次萃取 100ml 水中 PCBs 并用硫酸混合, MDL 为 200 $\mu\text{g/l}$; Method 508A (1989)将水中所有 PCBs 单体和混合物全部转化为十氯联苯(DCB)后测定, 主要筛选浓度为 0.5 $\mu\text{g/l}$, 检测范围最高可达 5.0 $\mu\text{g/l}$; EPA/540/R-94/519 (1994)则将 PCBs 富集在 SPE 或滤纸标签上, 喷 0.059 M AgNO_3 溶液(溶剂为甲醇)后暴露于紫外线(254 nm) 3 分钟, 根据显色度测定 PCBs 浓度, 检测范围为 0.5~500 ppm。

目前我国尚无地下水 PCBs 快速检测筛选方法标准, 可参考美国经验, 借鉴近 20 年有关研究成果, 制定简单、便捷的地下水 PCBs 快速检测筛选方法标准。

6. 结语

国内外水中 PCBs 的分析方法主要是 GC 法和 GC/MS 法, 我国水中 PCBs 分析方法标准就采用了这两种方法, 国外标准还采用了 HRGC/HRMS 法和 AgNO_3 -紫外光法。由于 PCBs 有 209 种单体和不同的商品混合物, 不同分析方法标准测定的具体 PCBs 目标物不完全相同, 我国现有地下水 PCBs 分析方法标准 HJ715-2014 尚不能涵盖地下水质量标准 GB/T 14848-2017 中 PCBs 指标全部 PCBs 单体。通过对比国内外水中 PCBs 分析方法标准在适用介质、PCBs 目标物、采样要求、前处理方法、分析方法、MDL、测量范围和加标回收率等方面的差异, 探讨了其 PCBs 目标物和 MDL 对我国地下水质量标准 GB/T 14848-2017 的适用性, 发现: 1) 采用 HRGC/HRMS 法的 USEPA Method 1668C, 其 PCBs 目标物和 MDL 均适用, 但不是 GB/T 14848-2017 推荐的分析方法; 2) 采用 GC-ECD 法的 USEPA Method 1668C, 其 MDL 适用, 经验证后也可适用于 GB/T 14848-2017 全部 PCBs 目标物; 3) 采用 GC/MS 法的国内外水中 PCBs 分析方

法标准均不能完全满足 GB/T 14848-2017PCBs 目标物和 MDL 要求。目前我国地下水中 PCBs 分析方法标准在填补与质量标准间的缺口、丰富萃取方法标准、样品减量化尝试、制订快速检测筛选方法标准等方面具有完善需求和进一步发展空间。

基金项目

北京市科学技术研究院改革与发展经费培育类项目(课题编号: PY2020JC37/2020G-0008、2021G-0005、2021G-0006)资助。

参考文献

- [1] Obaid Faroon, J.O. (2000) Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs). U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- [2] USEPA (2020) Superfund Remedy Report, 16th Edition. Management OOLAE. The United States. C17.
- [3] Zaater, M., Tahboub, Y. and Qasrawy, S. (2007) Monitoring of Polychlorinated Biphenyls in Surface Water Using Liquid Extraction, GC/MS, and GC/ECD. *Analytical Letters*, **38**, 2231-2245. <https://doi.org/10.1080/00032710500260886>
- [4] 李永青, 岳建伟. 气相色谱-质谱法测定地表水体中多氯联苯[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2014, 24(4): 59-62.
- [5] 刘畅. 液液萃取气相色谱法测定地表水中多氯联苯[J]. 绿色科技, 2015(5): 189-190.
- [6] 姚铭栋, 王余萍, 王冬梅. 饮用水中多氯联苯的全自动固相萃取-气相色谱/三重四级杆质谱测定法[J]. 职业与健康, 2015, 31(19): 2634-2636.
- [7] Mujtaba, B., Yumna, S., Rashid, A.S., et al. (2017) Occurrence, Ecological Risk Assessment, and Spatio-Temporal Variation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Water and Sediments along River Ravi and Its Northern Tributaries, Pakistan. *Environmental Science and Pollution Research International*, **24**, 27913-27930. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0182-0>
- [8] 尹延震, 王苗. 全自动固相萃取-气相色谱质谱法测定饮用水源地水中多氯联苯研究[J]. 环境科学与管理, 2018, 43(11): 102-106.
- [9] Abd El-Rahman, M.M., et al. (2019) PCDD/PCDFs and PCBs in the Irrigation Water in Egypt: Levels, Patterns, and Potential Sources. *Environmental Monitoring and Assessment*, **191**, 529. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7623-9>
- [10] 李敏桥, 林田, 李圆圆, 等. 中国东海水体中多氯联苯的浓度及其组成特征[J]. 海洋环境科学, 2019, 38(4): 589-593+601.
- [11] 王定森, 林国宝. 气相色谱-质谱法测试水质 7 种 Aroclor 系列多氯联苯的方法验证[J]. 广东化工, 2019, 46(15): 175-176.
- [12] 张付海, 胡雅琴, 田丙正, 等. 全自动固相萃取-GC-MS/MS 法测定水中多氯联苯[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(4): 49-52.
- [13] 生态环境部. 《地下水污染防治实施方案》(环土壤[2019]25 号) [Z]. https://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk03/201904/t20190401_698148.html, 2019-03-28.
- [14] 中华人民共和国国务院. 《地下水管理条例》(国令第 748 号) [Z]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2021-11/09/content_5649924.htm, 2021-10-21.
- [15] 环境保护部. 水质多氯联苯的测定气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [16] 全国国土资源标准化技术委员会. 地下水质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [17] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0290-2015. 地下水水质标准[S]. 北京: 地质出版社, 2015.
- [18] 国家环境保护总局. GB 3838-2002. 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [19] 中华人民共和国卫生部. GB 5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [20] 国家环境保护总局. GB 5085.3-2007. 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [21] USEPA (2021) (US) National Recommended Water Quality Criteria—Aquatic Life Criteria Table. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table#table>
- [22] USEPA (2021) (US) National Recommended Water Quality Criteria—Human Health Criteria Table. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-human-health-criteria-table>

-
- [23] USEPA (2009) National Primary Drinking Water Regulations Polychlorinated Biphenyls (PCBs). Water US EPA OO, Washington DC.
- [24] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)(增补版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.