

国内外二噁英检测标准制修订现状与进展

刘媛媛

(饲用微生物工程国家重点实验室,北京 100192)

摘要 综述了当前国内外一些标准机构和组织制定的二噁英类物质检测与限量标准,并介绍了相关技术在二噁英检测标准中的应用和发展,希望能为广大相关检测人员提供一定的使用参考。

关键词 二噁英 标准 现状 进展

Current status and advances of dioxin detection standards modification at home and abroad LIU Yuanyuan. (State Key Laboratory of Direct-Fed Microbial Engineering, Beijing 100192)

Abstract: The detection standard and emission restrictions of dioxin-like compounds issued by standard organization of foreign countries and China are summarized in this paper. It also introduces the relevant technologies used in the standard analytical of dioxin as well as their development. It is hope that this research could provide certain references for the vast numbers of dioxin testing personnel.

Keywords: dioxin; standard; current status; advances

2010年12月底,德国北威州养鸡场首先发现饲料被二噁英污染,随后又有几个州相继发现受污染饲料,导致德国“二噁英毒饲料”事件逐步升级。2011年1月,在可能受二噁英毒饲料污染的农场中,在鸡蛋和产蛋鸡样本中查出二噁英超标,同时该州一养猪场的猪肉样本被检测出二噁英含量明显超标。萨克森州农业部发言人说,污染源头可能同样来自石荷州“哈勒斯和延奇”公司生产的受污染饲料脂肪。而这些饲料脂肪是从餐馆回收的废油加工而来的,这可能是二噁英的真正源头^[1]。然而早在1999年,比利时、荷兰、法国相继发生因二噁英污染导致畜禽类产品及乳制品含高浓度二噁英的事件^[2],使这些国家的经济和进出口贸易遭受重创。

目前,二噁英的检测方法以高分辨气相色谱质谱(HRGC)—高分辨质谱(HRMS)为主,但在样品前处理方法主要是样品净化方式上有较大差异。以高新为特点的相关现代色谱技术前处理产品如加速溶剂提取仪(ASE)以及流体控制系统(FMS)的硅胶柱、氧化铝柱和碳柱净化等也在二噁英的检测中得到了广泛应用。在这些技术发展的基础上,国际标准化组织(ISO)、国际分析化学师协会(AOAC)、欧盟标准组织(CEN)和我国国家标准化管理委员会(SAC)等为代表的一些标准组织和机构相继制定了二噁英类物质检测的方法标准^[3]。

1 国外标准机构和组织制定的二噁英检测标准

环保专家称,二噁英常以微小的颗粒存在于大气、土壤和水中,主要的污染源是化工冶金工业、垃圾焚烧、造纸以及生产杀虫剂等产业。日常生活所用的胶袋、聚氯乙烯(PVC)软胶等都含有氯,燃烧这些物品时便会释放出二噁英,悬浮于空气中。因此,美国、日本、和欧盟等工业化国家和地区均制订了大气、土壤中二噁英的监测分析方法,美国环境保护署和日本等国外标准组织有关二噁英的检测标准见表1。其中,涉及到室内空气中二噁英的检测方法是最多的,在检测方法上没有太大区别,以HRGC—HRMS为主,区别在于不同的取样方法和样品前处理方法。但目前尚未有有关食品和饲料中二噁英检测方法的标准。

2 国内制定的二噁英检测标准

我国目前的国家标准体系中,在食品安全受到广泛关注下,我国修改采用了美国EPA 1613和EPA 1668A,提出了适合我国食品中二噁英以及类似物检测的标准;环境保护部也参考美国环境保护署方法,分别制定了水质、环境空气和废气、固体废物、土壤和沉积物中二噁英类的测定标准;国家出入境检验检疫局也同样参考制定了塑料制品中二噁英的测定标准,具体见表2。可以说,中国在二噁英

作者:刘媛媛,女,1986年生,硕士,主要从事饲料中有害物质的检测。

表 1 国外标准组织有关二噁英的检测标准
Table 1 Standard analytical methods of dioxin provide by foreign standard organization

标准号	标准名称	净化方法	文献
EPA 1613	同位素稀释法测定八氯二噁英及其呋喃	样品提(萃)取后,过硅胶柱、氧化铝柱、碳柱净化	[4]
EPA 1668A	高分辨气质联用测定水、土壤、沉积物、生物固体和组织中的多氯联苯	样品提(萃)取后,经酸洗、过中性基础硅胶柱、硅胶镁载体柱层析或硅藻土等初步净化后,再过凝胶渗透色谱、硅胶柱、碳柱、高效液相色谱分离、人为分离柱、硅胶镁柱等净化	[5]
EPA 23	城市垃圾焚烧中多氯化二苯并二噁英和呋喃的测定	样品提(萃)取后,过硅胶柱、氧化铝柱、AX21-C 柱或 Celite545 柱净化	[6]
EPA TO-9	空气中多氯化或多溴化二苯并二噁英和呋喃的测定	样品提(萃)取后,酸洗/基础清洗后过硅胶柱、氧化铝柱、碳柱净化	[7]
EPA 8280	多氯化二苯并二噁英和呋喃的分析测定 高分辨气相低分辨质谱法	样品提(萃)取后,碱解,浓硫酸处理,氧化铝柱及 PX-2 活性炭柱净化	[8]
EPA 8290	高分辨气质联用测定多氯化二苯并二噁英和呋喃		[9]
EPA CLP	美国合同实验方案(CLP)有机分析 OLM03.1	样品提(萃)取后,碱解,浓硫酸处理,氧化铝柱及 Carboxpark C 石墨炭黑净化	[10]
BS EN ISO 16000-12-2008	室内空气 第 12 部分:多氯联苯、多氯二苯并二噁英、多氯二苯并呋喃和多环芳烃的采样策略	凝胶渗透色谱、拥有不同表面性质和活度的硅胶多分子层液相色谱以及不同活度和酸碱度的碳柱、铝柱	[11]
BS ISO 16000-13-2008	室内空气 第 13 部分:采用吸附过滤器收集的空气和颗粒物中多氯联苯、多氯二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃的测定		[12]
BS ISO 16000-14-2009	室内空气 第 14 部分:采用高分辨气质联用仪提取净化分析空气和颗粒物中多氯联苯、多氯二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃		[13]
JIS K0311	固定辐射源中 4 至 8-氯代二苯并-对二氧芑、4 至 8-氯代二苯并呋喃和类二氧芑的多氯联苯并的含量测定方法		[14]
JIS K0312	工业用水和污水中 4 至 8-氯代二苯并-对二氧芑、4 至 8-氯代二苯并呋喃和类二氧芑的多氯联苯并含量的测定方法		[15]

表 2 国内有关二噁英的检测标准
Table 2 Standard analytical methods of dioxin issued by China

标准号	标准名称	净化方法	备注
GB/T 5009.205—2007	食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定	样品提取脂肪类物质后,选定符合试样特点的净化方式进行净化,使用前可使用标准样品或标准溶液进行分离和净化效果试验,确认满足本方法质量控制/质量保证要求	
HJ/T 77—2001	多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃的测定 同位素稀释高分辨毛细管气相色谱高分辨质谱法	多层酸化硅胶柱、氧化铝柱和佛罗里土柱	参考 EPA 1613
HJ 77.1—2008	水质 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法		
HJ 77.2—2008	环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法	样品净化可以选择硫酸处理-硅胶柱净化、多层硅胶柱净化、氧化铝柱净化、活性炭硅胶柱、凝胶渗透色谱、高压液相色谱、自动净化处理装置等进行样品的净化处理。使用前可使用标准样品或标准溶液进行分离和净化效果试验,确认满足本方法质量控制/质量保证要求	参考 EPA 8280
HJ 77.3—2008	固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法		
HJ 77.4—2008	土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法		
HJ 650—2013	土壤、沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-低分辨质谱法	样品萃取后,过多层酸碱硅胶柱、碱性或超活性氧化铝净化和小活性氧化铝柱净化	
SN/T 2691—2010	塑料制品中二噁英类多氯联苯的测定 气相色谱-高分辨磁质谱法	样品经索氏提取后过凝胶渗透色谱柱,再一次过硅胶柱、氧化铝柱和碳柱	
SN/T 2692—2010	塑料制品中二噁英的测定 气相色谱-高分辨磁质谱法		

的检测标准制定上是与国际接轨的,但缺乏创新性。同时,环境保护部也制定发布了《危险废物(含医疗废物)焚烧处置设施二噁英排放监测技术规范》(HJ/T 365—2007),规定了焚烧处置危险废物中二噁英的监测技术程序、现场监测要求、质量保证和质量控制措施以及数据处理、结果表达和监测报告。

3 国内外有关二噁英的限量标准

2005年7月29日,欧盟委员会修订了有关动物饲料中不良物质的第2002/32/EC号指令,并于2012年3月28日发布EU 277/2012号法规修订其指令中附件I、II的内容。本法规自公布之日起20d后生效,适用于所有成员国^[16]。

除现有二噁英的最高残留量^[17]外,对饲料中的二噁英、呋喃及二噁英类多氯联苯(PCBs)的总量规定了欧共体的最高协调限量标准(见表3)。除最高协调限量标准外,还建议将处置标准作为主管当局和执行者对鉴定为污染源的重点地方采取降低或根除措施的主要工具。二噁英源及二噁英类PCBs源执行不同的处置标准^[18]。

表3 欧盟对饲料产品中二噁英的最高协调限量标准
Table 3 The limitation standard of feeding stuff of EC

饲料产品	含水率12%饲料产品 中的最高协调限量 /(ng-TEQ·kg ⁻¹)
除植物油和其副产品外的所有植物源性饲料	0.75
植物油和其副产品	0.75
矿物源性饲料原料	1.0
动物脂肪,包括奶脂肪、蛋脂肪	2.0
其他陆生动物产品,包括奶和奶制品、 蛋和蛋制品	0.75
鱼油	6.0
鱼和其他水生动物及其加工品和副产品,不包 括鱼油和脂肪质量分数20%以上的鱼水解蛋白	1.25
脂肪质量分数20%以上的鱼水解蛋白	2.25
添加剂(黏合剂和防结块剂类)	0.75
添加剂(微量元素复合物类)	1.0
预混料	1.0
配合饲料(毛皮动物和鱼饲料除外)	0.75

二噁英是非人为产生的,产生途径广泛,在环境中难以降解,可通过食物链在人体内富集,尤其对人类生长发育、生殖功能和繁衍的影响最令人担忧,被世界卫生组织列为剧毒化合物^[19]。世界卫生组织将其规定的最大安全量降至1~4 pg/(kg·d)^[20]。而且,人体所接触到的二噁英有90%来自于食物,尤其是肉、奶、鱼、贝产品^[21]。

城市生活垃圾焚烧厂烟气中二噁英排放当量以毒性当量(简称TEQ或I-TEQ)限定值表示,各国标准不一致。对于新建的垃圾焚烧厂,最严格的标

准是限制在0.1 ng-TEQ/m³以下^[22],如欧盟、德国、奥地利、瑞典、荷兰、日本等。以日本为例,处理规模不同的焚烧厂,烟气排放要求是有明显区别的,如处理规模小于2 t/h的垃圾焚烧炉,二噁英控制标准为5 ng-TEQ/m³^[23]。实际上对二噁英排放控制标准无论日本还是欧洲都有一个逐步提高标准的过程。以挪威为例,1983年垃圾焚烧控制指标还没有二噁英,1990年为2 ng-TEQ/m³,2002年提高为0.1 ng-TEQ/m³,满足欧盟标准要求^[24]。

1997年,日本制定了“特别行动法”,把烟气排放限值高于80 ng-TEQ/m³的焚烧炉立即关闭,对焚烧炉周边饮用水源、农作物、食品、人体健康进行了深入细致的研究工作,研究成果报告多达3300项,该报告中提到:当二噁英在0.1~0.5 ng-TEQ/m³时,未发现焚烧炉烟气中“二噁英”的排放对焚烧炉周边饮用水源、农作物、食品和人体健康造成的危害。欧盟对人体健康的要求较高,制定标准也较严格,将二噁英排放标准定为0.1 ng-TEQ/m³,这是目前世界上学术界无争议的、无害的、最安全的标准。中国的二噁英排放标准是美国的128 833倍,欧洲的773倍。美国环境保护署对2,3,7,8-四氯二苯并二噁英(TCDD)设定的每日耐受摄入量(TDI)为0.006 pg-TEQ/kg,荷兰、德国对二噁英设定的TDI为1 pg-TEQ/kg。我国在《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18458—2001)中规定二噁英排放限值为1 ng-TEQ/m³(773 pg-TEQ/kg)^[25]。

4 结语与展望

HRGC—HRMS方法在二噁英的检测中占据了主导地位,而在样品前处理方面,各国也在不断创新,针对不同原料采用特定净化方法。而且各国技术还有很大进步的空间。相信在不久的将来会研制出更多更好的基于不同二噁英基质的样品前处理方法及其标准。

由于我国在检测技术研究方面投入相对较少,原创技术方面水平较落后,虽然近年来在SAC要求下积极采用国际标准和国外先进技术,积极和国际接轨,但总体上自主创新的技术仍然较落后。同时,分析检测用配套耗材的商品国产化发展缓慢,亟待大力支持和发

参考文献:

- [1] 未克. 德国“二噁英毒饲料”事件首现猪肉被污染[EB/OL]. (2011-01-11). http://www.china.com.cn/international/txt/2011-01/11/content_21716980.htm.

- [2] 张建清,姜杰,周建.六省市售奶粉氯化二苯并二噁英和氯化二苯并呋喃的检测分析[J].中华预防医学杂志,2003,37(3):189-192.
- [3] 王松雪,鲁沙沙,张艳,等.国内外真菌毒素检测标准制修订现状与进展[J].食品工业科技,2011,32(3):408-412,416.
- [4] EPA 1613, Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS[S].
- [5] EPA 1668A, Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS[S].
- [6] EPA 23, Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from municipal waste combustors[S].
- [7] EPA TO-9, Determination of polychlorinated, polybrominated and brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air[S].
- [8] EPA 8280, The analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/low resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS)[S].
- [9] EPA 8290, Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS)[S].
- [10] EPA CLP, US EPA contract laboratory program statement of work for organic analysis OLM03.1[S].
- [11] BS EN ISO 16000-12-200, Indoor air - Part 12 Sampling strategy for polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[S].
- [12] BS ISO 16000-13-2008, Indoor air - Part 13 Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs)-collection on sorbent-backed filters[S].
- [13] BS ISO 16000-14-2009, Indoor air - Part 14 Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) - extraction, clean-up and analysis by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry[S].
- [14] JIS K0311, 固定辐射源中4至8-氯代二苯并-对二氧芑、4至8-氯代二苯并呋喃和类二氧芑的多氯联苯的含量测定方法[S].
- [15] JIS K0312, 工业用水和污水中4至8-氯代二苯并-对二氧芑、4至8-氯代二苯并呋喃和类二氧芑的多氯联苯含量的测定方法[S].
- [16] 食品伙伴网翻译中心. 欧盟修订饲料中二噁英与多氯联苯的最大残留限量[EB/OL]. (2012-03-29). <http://www.foodmate.net/news/yujing/2012/03/202599.html>.
- [17] 朱坚,杨振宇. 二噁英及其在食品中残留量的分析[J]. 检验检疫科学, 2000, 10(1): 56-59.
- [18] 食品安全网. 欧盟修订饲料中二噁英[dioxins]残留限量标准[EB/OL]. (2005-08-30). http://www.chinafeed.org.cn/cms/_code/business/include/php/148503.htm.
- [19] 姜杰,张建清,周建,等. 高分辨率气相色谱/双聚焦磁质谱联用仪(HRGC/HRMS)检测奶粉中二噁英[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(5): 530-532.
- [20] World Health Organization (WHO). Consultation on assessment of the health risk of dioxins; re-evaluation of Tolerable Daily Intake (TDI)[R]. Geneva: WHO, 1998.
- [21] DUARTE D R, JONES K C. Polychlorinated biphenyls (PCB) in the UK population: estimated intake, exposure and body burden[J]. Science of the Total Environment, 1994, 38(7): 3517-3528.
- [22] 联合国环境规划署. 二噁英和呋喃排放识别和量化标准工具包[R]. 内罗毕: 联合国环境规划署, 2005.
- [23] 蔡震霄, 黄俊, 张清, 等. 日本二噁英减排控制的历程、经验与启示[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(11): 837-840.
- [24] 卢丽鑫. 二噁英排放标准是什么? [EB/OL]. (2012-09-13). <http://www.gov-news.org.cn/2012/0913/24575.html>.
- [25] 北京市市容管理委员会. 世界各国二噁英的排放标准? [EB/OL]. (2010-02-09). <http://bmwd.beijing.gov.cn/bmwd/com/bmwd/indexSearch/Answer?id=18986>.

编辑: 黄苇 (修改稿收到日期: 2013-04-28)

(上接第63页)

(3) PCR-DGGE 结果显示, 复合微生物除臭剂的优势菌种为产碱杆菌、芽孢杆菌和显核菌, 与 EM 菌剂差异较明显, 且 Shannon-Wiener 多样性指数明显高于 EM 菌剂。其除臭机制可能为化学吸收与微生物降解、抑制的联合作用除臭。

参考文献:

- [1] 董金义, 任绍娟, 温志玄. 简析垃圾卫生填埋场恶臭治理[J]. 环境卫生工程, 2007, 15(3): 50-51.
- [2] 龙焰, 沈东升, 劳慧敏, 等. 填埋场中垃圾降解微生物机理研究进展[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2006, 32(1): 9-13.
- [3] 李琳, 刘俊新. 细菌与真菌复合作用处理臭味气体的试验研究[J]. 环境科学, 2004, 25(2): 22-26.
- [4] ZHU Jun. A review of microbiology in swine manure odor control[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2000, 78(2): 93-106.
- [5] 比嘉照夫. 拯救地球大变革[M]. 冯玉润, 译. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [6] 李建政. 环境工程微生物学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] 陆文龙, 崔广明, 陈浩泉, 等. 微生物除臭剂对污泥和生活垃圾臭气抑制效果的中试研究[J]. 环境卫生工程, 2012, 20(2): 23-25.
- [8] 冷云伟. 微生物除臭剂的制备[J]. 今日科技, 1992, 22(6): 14.
- [9] 欧亚玲. 耐高温除臭细菌的分离鉴定及其在鸡粪堆肥中的应用[D]. 雅安: 四川农业大学, 2008.
- [10] 屈艳芳, 叶锦韶, 尹华. 生物过滤法处理城市污水处理厂臭气[J]. 生态科学, 2005, 24(1): 18-20.
- [11] MARTIN F P J, WANG Yulan, SPRENGER N, et al. Probiotic modulation of symbiotic gut microbial-host metabolic interactions in a humanized microbiome mouse model[J]. Molecular Systems Biology, 2008(4): 157-165.
- [12] 鲁艳英, 金亮, 王谨, 等. EM 菌组成鉴定及其消除垃圾渗滤液恶臭研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(8): 62-63.
- [13] RAPPERT S, MÜLLER R. Microbial degradation of selected odorous substances[J]. Waste Management, 2005, 25(9): 940-954.

编辑: 黄苇 (修改稿收到日期: 2013-05-28)