

牛增元 叶曦雯 主编

日用消费品中 有毒有害物质 检测技术



 中国标准出版社

日用消费品中
有毒有害物质
检测技术



中国标准出版社

北京

图书在版编目(CIP)数据

日用消费品中有毒有害物质检测技术/牛增元,叶曦雯主编. —北京:中国标准出版社,2011

ISBN 978-7-5066-6287-1

I. ①日… II. ①牛… ②叶… III. ①日用品:消费品-有毒物质-检测②日用品:消费品-有害物质-检测 IV. ①F768.9
②X502

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 059851 号

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 26.25 字数 610 千字
2011 年 4 月第一版 2011 年 4 月第一次印刷

*

定价 65.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

《日用消费品中有毒有害物质物质检测技术》

编审委员会

主 编 牛增元 叶曦雯

副 主 编 戚佳琳 罗 忻 徐 琴 王 岩

主 审 蔡 发 刘心同 杜恒清 陈世山

编写人员 牛增元 叶曦雯 戚佳琳 罗 忻

徐 琴 王 岩 王卉卉 汤志旭

薛秋红 李 静 王兆锬 王 芹

孙银峰 包 艳 石 峰 王妍婷

张清智

前 言

消费品因安全卫生引起的不良事件频频见诸媒体,它是一个被民众和政府普遍关注的公共安全类的社会问题。由于使用不合格的原材料、各种助剂和工艺过程受到污染,日用消费类产品中可能含有许多有毒有害物质,在日常生活中危害人们的身体健康和生态环境,以及社会稳定。为此,各国政府和国际组织制定了详细的有毒有害物质限量标准,如:欧盟 RoHS 指令、REACH 法规,2008 年 1 月 1 日生效的挪威《消费性产品中禁用特定有害物质》(PoHS),涵盖几乎适用于所有消费品,新规定限制的有毒有害物质共 18 种。2009 年 5 月 28 日,欧盟通过了决议 2009/425/EC,自 2010 年 7 月 1 日起欧盟将在所有消费品中限制使用某些有机锡化合物。2010 年 6 月 18 日,欧盟化学品管理局 ECHA 正式将此前(2010 年 3 月 8 日)公布的第三批 8 种潜在高度关注物质(REACH-SVHC)列入授权物质候选清单,至此候选清单中的 REACH-SVHC 已经到达了 38 项。但是,相应的检测方法和标准严重滞后于法规,造成人身健康伤害和经济损失,给民生和社会发展带来不利的影响。

本书通过作者近几年完成的国家级和省部级科研课题的研究,旨在建立一整套消费类产品中有毒有害化学物质的检测技术及标准,研究应用最新的样品前处理和仪器检测技术,所建立的方法、标准具有选择性好、灵敏度高,科学先进、准确可靠的特点,具有普遍推广应用的优点。所涉及的日用消费类产品包括生态木制家具、电子电气产品、橡胶及日用橡胶制品、纺织品服装、室内装饰装修涂料等方面,检测的安全卫生项目重点是被法规禁用或限制使用的有毒有害物质,如偶氮染料、有机锡类防污剂(也作抗菌整理剂、防腐剂 and 热稳定剂)、邻苯二甲酸酯增塑剂、灭蚊灵、有机

前 言

氯杀虫剂、苯系物溶剂、甲醛、酚类防霉剂、六价铬和醋酸苯基汞、多氯化萘等。本书所涉及的内容是社会公益科技领域普遍关注的课题,具有广泛的推广使用价值。

愿本书能够为我国消费品安全卫生项目的检测监控,为生产企业的自检自控,保证产品绿色环保作出贡献。

编者 于团岛湾

2010年10月

目 录

第一章 木材及木制品家具中有毒有害物质检测	1
第一节 木材及木制品中酚类防霉剂的测定	4
第二节 木材及木制品中有机锡防腐剂的测定	20
第三节 木材及木制品中有机氯杀虫剂的测定	39
参考文献	62
第二章 室内装饰装修涂料中有毒有害物质检测	64
第一节 水性涂料中邻苯二甲酸酯类增塑剂 的测定	66
第二节 水性涂料中酚类防霉剂的测定	91
第三节 水性涂料中醋酸苯基汞防霉剂的测定	101
第四节 溶剂型涂料中苯系物和邻苯 二甲酸酯的测定	107
第五节 溶剂型涂料中苯系物和二异氰酸酯类 固化剂的测定	121
第六节 溶剂型涂料中有机锡的测定	142
参考文献	168
第三章 纺织品服装中有毒有害物质检测	170
第一节 染色纺织品和皮革制品中禁用 偶氮染料的测定	171
第二节 纺织品服装中禁用有机锡类 化合物的检测	203
第三节 纺织品服装中苯氧羧酸类除草剂的测定	214
第四节 染色皮革及其制品中六价铬的检测	235
第五节 纺织品中邻苯二甲酸酯类环境 激素的测定	246

参考文献	276
第四章 电子电气产品中有毒有害物质检测	279
第一节 电子电气产品中初级芳香胺的测定	284
第二节 电子电气产品中禁用偶氮染料的测定	318
第三节 电子电气产品中有机锡的测定	332
第四节 电子电气产品中灭蚊灵的测定	373
第五节 电子电气产品中多氯化苯的测定	386
参考文献	397
第五章 橡胶及日用橡胶制品中酚类防霉剂的测定	400
参考文献	410

第一章



木材及木制品家具中 有毒有害物质检测

木材作为可持续利用的生态环境友好材料,广泛应用于人类生活中衣食住行的各个方面,木制品及木制家具也成为日用消费品的主要类别之一。“以木代塑”的使用趋势使得20世纪末我国木材的需求量与日俱增。在世界贸易组织框架下,随着木材使用范围的扩展,产品技术指标、消费者健康保护等各种技术性贸易措施也随之不断提高。

一、木材及木制品中的有毒有害物质

木制品及木制家具在质量安全方面主要包括有毒有害物质、家具安全及防火阻燃安全要求(王新,2009)。家具安全包括设计安全、生产安全、结构安全、机械安全、使用安全等。目前,欧盟在家具安全方面制定法律法规最为全面,如:一般产品安全指令(The General Product Safety Directive,GPSD,2001/95/EC)中规定了户外家具、儿童专用护理用品等产品的安全要求,指定的测试方法涵盖了强度、稳定性、疲劳、冲击、静载等主要测试项目;建筑产品指令(Construction Products Directive,CPD,89/106/EEC)对实木地板、强化地板的断裂强度、防滑系数及导热性等作出明确规定。木材、木制品及木制家具的防火阻燃安全也早已受到普遍关注,美国、英国、澳大利亚、日本、中国等国家都制定了家具防火安全法规标准,其中最著名的是英国家具及家饰防火安全条例[The Furniture and Furnishings (Fire) (Safety) Regulations 1988]。该条例规定,所有出口到英国的家具必须达到防火阻燃要求,涉及范围包括床、沙发、花园家具、育婴家具等,并指定采用BS 5852:2006《用炯然和燃烧点火源对软垫座位进行可燃性评估的试验方法》和BS 6807:2006《一次和两次点火源燃烧类型的床垫、沙发床及软床座可燃性评估的试验方法》两项防火检测标准。

除上述两类安全要求外,可能含有的有毒有害物质已成为目前木材及木制品生产及使用过程中的焦点问题。随着木制产品在人类生活中使用范围的不断扩大,各类添加剂中的化学成分在保护木材及木制品免于腐蚀劣化、提高使用性能的同时,也随之进入千家万户,与人类及动植物亲密接触,并通过各种途径进入环境,危害人体健康、污染生态系统。在国内外对生态、环保、健康日益关注的氛围下,我们一方面通过木材防腐等手段有效节约森林资源、提高木材使用率;另一方面也应进一步研究各种有毒有害物质残留对人类及生态环境的影响,并采用准确定量检测等方式,有效控制人类与有毒有害物质接触的风险,力争将其对生态环境的危害降至最低。

目前,木材及木制品中有毒有害物质的范围不断扩展,主要包括五氯苯酚、砷、镉、铅、禁用偶氮、含溴阻燃剂、有机锡、甲醛、邻苯二甲酸盐、富马酸二甲酯等。其中,对砷等重金属、甲醛等方面的关注较早,国内外除明确限量要求外,已发布了相关标准检测方法;禁用偶氮、含溴阻燃剂、邻苯二甲酸盐等研究近期也已大幅度展开。此外,五氯苯酚、有机锡等均来源于木材防腐剂,防腐剂作为有效提高木材利用率、减少森林破坏的重要手段,使用范围最广、涉及的有毒物质类别最多,因此在木材及木制品含有的有毒有害物质中占主要地位,但目前仅五氯苯酚的相关研究相对较多,还有很多木材及木制品中防腐剂的检测方法尚未建立,急需进一步深入探讨。

二、木材防腐

国家林业局公布的《第七次全国森林资源清查(2004—2008)》报告中表明,我国现有森林面积 19 545.22 万 hm^2 ,森林覆盖率 20.36%,仅为全球平均水平的三分之二,位于世界第 139 位;人均森林面积 0.145 hm^2 ,不足世界人均占有量的四分之一。作为人均占有木材蓄积量最少的国家之一,我国每年都要进口大量木材并且呈逐年递增趋势,2007 年进口量高达 3 709.08 万 m^3 ,比 2003 年增加了 45.7%;2005 年我国就有 24 个省(市)进口原木。目前,生态问题依然是制约我国可持续发展最突出的问题之一。

尽管木材需求量不断提高,但在木材供给方面,除森林覆盖率有限、木材生长缓慢而导致的资源短缺外,动植物性损害、气候影响及其他各种环境条件也是限制木材使用寿命的重要因素。在贮存、运输、加工、使用等过程中,由于天然环境下腐朽、虫害等不同的劣化原因(表 1-1),会导致木制品与木结构的使用期限缩短、使用性能降低,造成木材的极大浪费与损失。

表 1-1 木材劣化原因分析(李玉栋,2006)

木材劣化种类	劣化现象	劣化原因	抵抗劣化的性质
微生物劣化	腐朽、霉变	腐朽菌、霉菌	耐腐性
昆虫劣化	虫害、蚁害	昆虫、白蚁	抗虫蚁性
海生动物劣化	钻孔	海生动物	耐蛀蚀性
燃烧劣化	火灾	热量	耐火、耐燃、耐热性
吸水、吸湿劣化	尺寸变化	水、湿度	耐水性、耐湿性、尺寸稳定性
气候劣化	风化	阳光、雨雪等	耐候性
干燥劣化	开裂 (表面裂、内裂等)	应力	耐裂性
化学劣化	污染、变色	化学试剂 (酸、碱、金属等)	耐化学腐蚀性
机械劣化	变形、疲劳龟裂等	载荷、重复载荷、 振动、磨耗	耐磨性、耐疲劳性
其他		射线等	

对木材及木制品进行防虫防腐处理,可提高其抗菌抗虫性能,延长使用寿命,提高木材利用效率,是增加木材产品功能的重要途径,从而进一步保护生态环境、缓解森林资源的不足。国内外研究结果证明,防虫防腐处理后木材的使用寿命是未经处理木材的5~6倍,如2010年我国建筑、装修及生产维修等用木材的10%作防腐处理,则每年可节约木材3600万 m^3 (方桂珍,2004)。目前,美国每年木材防腐处理量为1800万 m^3 ~2000万 m^3 ,而我国每年木材防腐处理量仅为60万 m^3 。从防腐材占木材总消耗量的百分比看,新西兰占43%,英国占20%,美国占15.6%,我国小于1%,远低于发达国家水平。可见木材防腐对节约木材资源、解决木材供需矛盾的潜力是很大的,具有重要的社会意义和经济意义,木材防腐及其工程技术也具有广阔的发展前景。

三、木材防腐剂的分类及研究现状

木材防腐是一门研究木材劣化与预防的科学,用化学药剂处理木材,使木材免于各种生物如真菌、昆虫和海生钻孔动物等侵害,提高木材的耐久性,延长木材使用寿命,而这类化学药剂被称为木材防腐剂。防腐处理一般是采用表面涂抹或浸透处理等方法,使防腐剂均匀、深入地分布到木材之中,而且要达到一定的保持量,以保证达到抑制微生物生长等防腐目的。

木材防腐剂根据载体性质可分为水溶性防腐剂、有机溶剂防腐剂、油类防腐剂(周慧明,1991)。

(一) 水溶性防腐剂

水溶性防腐剂主要指能溶于水的、对败坏木材的生物有毒性的物质。目前使用较多的主要是复合水溶性防腐剂,如铜铬砷(CCA)、铜铬硼(CCB)等。水溶性防腐剂的价格低廉,但因木材经水处理时会发生膨胀、干燥后又收缩,且抗流失性差,不适于处理与地面接触的木材及木制品。国内外对大多数水溶性防腐剂的使用及检测均有明确规定,并已发布相关检测方法标准。

(二) 有机溶剂防腐剂

有机溶剂防腐剂是将杀虫剂或杀菌剂溶解于有机溶剂载体中,溶剂载体主要包括石油、乙醇、液化石油气等。如有机锡溶于煤油中、浓度为0.3%~2%即可成为木材防腐剂的有效成分。常用有机溶剂防腐剂有五氯苯酚、苯基苯酚、有机锡等。有机溶剂防腐剂中不含水分,最大优点是在处理过程中不影响木材的含水率和尺寸,可以直接处理各种形状的终端木材产品,而无需二次加工,因此大多用于尺寸要求比较严格的关键部位。因五氯苯酚、有机锡等物质的毒性相对较大,国外对其限量要求非常严格,但相关检测方法体系还不完善。

(三) 油类防腐剂

油类防腐剂是指具有足够毒性和防腐性能的油类。木材防腐中使用的油类防腐剂主要有煤焦油、煤杂酚油、低温焦油、蕙油等。油脂防腐剂有辛辣气味,处理后的木材会发生颜色变化,因此使其使用范围受到限制。

除上述外,六六六、滴滴涕、氯丹、艾氏剂、狄氏剂等杀虫剂也可以作为防止木材发生昆虫劣化的防腐剂使用。尽管常用木材防腐剂已经具有一定的防虫作用,但有时为了增加对某种木材害虫的毒杀能力,经常在防腐剂中加入一些防虫剂,通过触杀、胃毒、熏蒸等方式,

使害虫在接触或取食木材时被毒杀。目前,杀虫剂残留检测主要集中于食品、水体、土壤等领域,国内外尚未见到木材中杀虫剂检测的相关报道。

四、防腐木材的主要类别

在天然原木和人造板材两大类中,都有防腐木材的使用。

在天然原木中,针叶材是广泛应用于建筑领域、家具制造结构用材的主要天然树种,针叶材主要含松科、柏科、杉科、红豆杉科等,国外主要进口树种为美国南方松、俄罗斯樟子松、欧洲赤松等,国内比较有发展潜力的树种是马尾松、云南松、高山松等硬木松,而落叶松、花旗松等较难防腐处理的材质在国外市场比较常见,在国内市场尚不多见。

人造板是以木材或其他植物纤维为原料,经过加工、施胶等过程,在一定的条件下压制而成的板材或型材。人造板使用的很多木材原料在加工处理前已进行防腐处理,因此人造板材中也会有防腐剂残留。作为消费品使用的人造板材一般包括密度板、胶合板、细木工板、刨花板、复合地板等,其中胶合板因广泛用于建筑墙板、办公家具、包装材料等方面,使用量最多。

本书作者作为相关项目的出入境检验检疫行业标准起草者,在木材及木制品中有毒有害物质检测方法方面做了大量研究。本章主要介绍木材及木制品中酚类防霉剂、有机锡防腐剂、有机氯杀虫剂的提取方式、测定方法及方法学验证。

第一节

木材及木制品中酚类防霉剂的测定

酚类防霉剂是指将一种或几种具有防霉作用的酚类化合物溶解于有机溶剂中而形成的防霉剂,用于对木质材料进行防腐防霉处理。针对危害木材的各种生物,酚类防霉剂均具有抗霉能力强、易被木材吸收、持久性好、不易流失和不腐蚀金属等优点,是木材及木制品中最常用的防腐剂。

一、概述

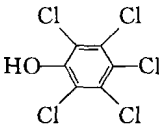
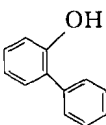
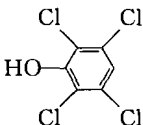
(一) 酚类化合物的结构、性质和毒性

酚类化合物是指芳香烃中苯环上的氢原子被羟基取代所生成的一类有机物,一般均具有特殊的芳香气味,具有不同强度的化学毒性,呈弱酸性,在环境中易被氧化。木材及木制品中使用的酚类防霉剂主要有五氯苯酚、2,3,5,6-四氯苯酚、邻苯基苯酚三种(表 1-2~表 1-3)。

表 1-2 3 种酚类防霉剂信息表

中文名称	英文名称	缩写	CAS 号	化学式	相对分子质量
五氯苯酚	pentachlorophenol	PCP	87-86-5	C_6Cl_5OH	266.34
2,3,5,6-四氯苯酚	2,3,5,6-tetrachlorophenol	TeCP	935-95-5	$C_6Cl_4OH_2$	231.89
邻苯基苯酚	2-phenylphenol	OPP	90-43-7	$C_{12}H_{10}O$	170.21

表 1-3 3 种酚类防霉剂的结构式

中文名称	结构式	中文名称	结构式
五氯苯酚		邻苯基苯酚	
2,3,5,6-四氯苯酚			

1. 五氯苯酚

PCP 纯品为白色晶体或颗粒状固体,工业品为灰褐色颗粒或粉末。常含一分子结晶水,无水物熔点 191 ℃,带 1 个结晶水熔点 174 ℃,沸点 310 ℃,密度 1.804 g/cm³,闪点 133.7 ℃。微溶于水,易溶于稀碱液及丙酮、乙醇、乙醚、苯等有机溶剂。酸度系数(pKa)4.71,在中性和碱性溶液中可解离成离子形态,而在酸性溶剂中主要以分子形态存在。PCP 性质比较稳定,常温下不易挥发,加热后产生极强的辛辣臭味。在通常条件下不被氧化,也难于水解,但易于被光解和生物降解,能通过生物富集进入食物链,并吸附在土壤中被植物吸收,特别是在高有机质含量的酸性土壤或沉积物上具有很高的吸附性。尽管 PCP 可以在自然光条件下分解或被生物降解,但大部分还是存在于城市固体废弃物、污染的垃圾沥出液以及沉积物中,由于雨水作用,PCP 可能被冲入溪涧和湖泊,并因地表径流而渗入及污染地下水(张蕊媛等,2010)。

PCP 属中等毒性,具有强烈的刺激性嗅觉和味觉,在动植物体内富集率高,能抑制生物代谢过程中氧化磷酸化作用,动物实验研究表明,可导致动物皮肤、肺、肝、肾脏、DNA、免疫系统以及神经系统的损伤。PCP 对哺乳动物的生长及繁衍也极为有害,长期低剂量使用可造成环境及生物积累,已成为致癌的可能因素之一。长期饮用含 PCP 的水可引起头昏、出疹、皮肤瘙痒、贫血及各种神经系统疾病,过量摄入会出现急性中毒症状,出现腹泻和口疮等。PCP 在所有酚类防霉剂中毒性最大,具有很强的“三致”(致瘤、致畸、致突变)效应,接触人员应穿戴防护用具。研究表明,PCP 的大鼠半致死量(LD₅₀)为 146 mg/kg(夏柳萌等,2006)。PCP 除了作为防腐剂、农药等在使用过程进入环境外,还可以通过工业废水排放进入水环境中,另外还可通过在自然环境条件下,由其他物质的合成或降解生成。此外,PCP 在生产过程及其残渣中均可生成二噁英,二噁英作为目前发现的无意识合成的副产品中毒性最强的化合物(周莉菊等,2006),已成为国内外关注热点。

2. 2,3,5,6-四氯苯酚

2,3,5,6-TeCP 外观为棕色针状晶体,熔点 114 ℃~116 ℃,相对密度 1.60,沸点 164 ℃(3.20 kPa),闪点 11 ℃。属弱酸,有特殊气味。微溶于水,易溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂。受热或遇强氧化剂时,可分解生成有毒和腐蚀性的氯化氢烟雾。

2,3,5,6-TeCP 为高毒物质,是五氯苯酚合成过程中的副产品,主要用作杀虫剂、消毒剂和木材、乳胶、皮革防腐剂。能引发人体皮肤变色疼痛、胃肠不适、呕吐、惊厥甚至细胞癌变。对

眼睛、皮肤、黏膜和上呼吸道有刺激作用,可导致眼睛损伤,大鼠经口半致死量为 140 mg/kg,大鼠经皮半致死量为 485 mg/kg,小鼠皮下最小中毒剂量为 100 mg/kg。

3. 邻苯基苯酚

OPP 又名 2-羟基联苯。外观为白色或浅黄色或淡红色粉末、薄片或块状物,具有微弱的酚味。熔点 57 °C~59 °C,沸点 283 °C~286 °C(100 kPa),相对密度 1.213(20 °C),闪点 123.9 °C。微溶于水,易溶于甲醇、丙酮、苯、二甲苯、三氯乙烯、二氯苯等有机溶剂。

邻苯基苯酚是一种重要的精细有机化工产品,具有广谱的杀菌除霉能力,广泛应用于杀菌防腐、印染助剂和表面活性剂及合成新型塑料、树脂和高分子材料的稳定剂和阻燃剂等领域。邻苯基苯酚及其钠盐作为防腐杀菌剂可用于木材、织物、皮革和纸张等纤维及材料的防腐剂,一般使用浓度为 0.15%~1.5%(石磊,2003)。OPP 溅入眼内可产生刺激作用,对皮肤也具有刺激性,直接接触可导致局部红肿、出疹及脱屑,炎症消退后可出现白斑。

(二) 国内外有关酚类化合物的技术法规、指令和限量标准

酚类防腐剂由于其在生物体中的高累积性和危害性,在环境中的持久性,被包括我国在内的许多国家列入优先污染物和持久性有机污染物的黑名单。对酚类物质的生物监测已引起人们的关注,许多国家已制定有关酚类的生物限值。

欧盟 1999/51/EC 指令(76/769/EEC《关于限制销售和使用危险物质》附录 I 的第 5 次修订)、91/173/EEC 指令(76/769/EEC《关于限制销售和使用危险物质》的第 9 次修订)规定,市售物质或配制品中五氯苯酚的质量浓度不得超过 0.1%,经五氯苯酚处理过的木材不可用于室内及种植容器、食品及其包装物的制造或再处理。

欧盟建筑产品指令(CPD-construction products directive, 89/106/EEC)规定,人造板中五氯苯酚的含量应小于 5 mg/kg,如原材料中含有五氯苯酚成分,应采用本国相应的检测方法进行检测;如人造板的五氯苯酚含量超过限量要求,必须在产品标记中注明“PCP>5 mg/kg”。欧盟对生态家具的限制物质中也包括五氯苯酚,限量为 5 mg/kg(干材)。

欧盟 REACH 法规(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)附件 17 规定,五氯苯酚限量为 0.1%。

德国的化学品法(Chemikalien Verbotsverordnung)第 5 条附录 1 中规定,禁止生产、销售和使用质量含量超过 0.01%的五氯苯酚及其盐类化合物的物质;用五氯苯酚及其盐类化合物的物质处理过的织物中,如手袋和手表带等,五氯苯酚及其盐类化合物的含量不得超过 5 mg/kg。所有出口到德国市场出售的产品,必须通过测试。

法国政府的官方公报(Office Gazette of the French Republic 97/0141/F)规定,不与皮肤直接接触的产品或产品的某部分五氯苯酚含量的限量值为 5 mg/kg,与皮肤直接接触的产品限量值为 0.5 mg/kg。

荷兰的五氯苯酚商品法案条例(Act on PCP, 18.02.94)和奥地利的五氯苯酚禁令(Verbot of PCP BGBL Nr. 58/1991)都将其限量值统一规定为 5 mg/kg。

瑞士的物质法令第 3.1 节(Stoffverordnung anhang 3.1 PCP und TeCP)规定,五氯苯酚、四氯苯酚的限量值为 10 mg/kg,且适用于所有的产品与材料。

英国环境保护条例之有害物质控制[Environmental Protection-The Controls on Dangerous Substances and Preparations(amendment)Regulations 2007 No. 1596]和瑞典国家化

学品监察范围内的化学品和生物有机体条例规定,对五氯苯酚的监控按欧盟相关指令执行。

美国环保署(EPA)对木材防腐剂五氯苯酚的使用采用登记制度、相关信息明示制度,并规定经五氯苯酚防腐处理的木材不能用于与人类或动物可能接触到的场所、器具上和室内居住场所中,包括儿童乐园、阳台、野餐桌、景观木材、民用围栏及人行道等。考虑到五氯苯酚的使用现状,美国严禁用于水源附近及与人接触到的地方,并积极寻求其替代物。

日本多年前已禁止在木材及木制品的生产加工过程中使用五氯苯酚,因此现有日本工业标准中不再包含五氯苯酚的相关规定要求。

在我国,由于酚类物质对环境的危害,我国生活饮用水卫生标准(GB 5749—2006)中规定五氯酚浓度不得超过 0.009 mg/L,中国水中优先控制污染物中的 6 种酚类化合物包括苯酚、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TrCP)、五氯酚(PCP)、间-甲酚、对硝基酚。我国农业部农牧发[2002]1 号文通知,在水生动物食品生产中禁用五氯酚钠。国家质量监督检验检疫总局发布的国家标准 GB/T 18885—2002《生态纺织品技术要求》对纺织品中五氯苯酚、四氯苯酚、邻苯基苯酚的限量作出了明确规定,婴幼儿类纺织用品中五氯苯酚、四氯苯酚应小于等于 0.05 mg/kg,其他类纺织品小于等于 0.5 mg/kg;婴幼儿类纺织用品中邻苯基苯酚应小于等于 0.5 mg/kg,其他类纺织品小于等于 1.0 mg/kg。

(三) 酚类化合物在木材及木制品中的使用

五氯苯酚、四氯苯酚、邻苯基苯酚等酚类化合物主要用于除草剂及纺织品、皮革、纸张、木材的防腐剂和防霉剂,能够阻止真菌生长、抑制真菌腐蚀,防治白蚁、钉螺等同样有效。酚类防霉剂具有高度的杀菌防虫性能,不易挥发、不溶于水,因此有抗流失性能,处理后的木材及木制品不着色或着色浅,无异味,产品尺寸较为稳定,处理方式简单,且对金属无腐蚀,因此曾广泛用于电线杆、枕木、建筑用材及细木工制品等等防腐处理。

自 20 世纪 30 年代以来,五氯苯酚在全球范围内被广泛用作木材防腐剂、果树杀虫剂以及杀真菌剂,对担子菌、细菌、子囊菌、藻类及其他微生物均有毒性,对白蚁和其他害虫也有一定的毒效,而其钠盐形式五氯酚钠(PCP-Na)则被作为防治血吸虫病的灭钉螺药而大量使用,还可用于防治稗草等。据统计,我国目前年产五氯苯酚及其钠盐高达 10 万 t,占全球总产量的 1/5,已成为目前世界上最大的生产和消费大国。

酚类化合物的抑菌作用机理主要是使细菌蛋白质变性,破坏菌体细胞膜,从而达到杀菌防腐的效果。五氯苯酚作为杀虫剂使用时,实际使用量一般为 $4\text{ kg/m}^3 \sim 8\text{ kg/m}^3$ (周慧明, 1991),与狄氏剂、氯丹相比价格便宜,毒性有效年限长,是一种长效的木材防腐剂。但因其毒性较大,不适合在建筑室内、居室中使用,《木材防腐剂》中也不再列入五氯苯酚、五氯酚钠。

二、国内外检测方法进展及对比

酚类及其钠盐被广泛用作杀菌剂和涂料、木材等防腐剂,由于它化学性质稳定、残效期长、毒性高,对生物体具有广谱毒性和致突变性,被列为环境优先监测的持久性有机污染物之一,因此它的生物危害性、在自然环境中的迁移转化以及降(分)解方面的研究一直是全世界关注的热点,对其检测方法也研究较多(李梦耀等,2007)。

(一) 分光光度法

1. 藏红 T 分光光度法

该方法主要是采用国家标准 GB/T 9803—1988《水质 五氯酚的测定 藏红 T 分光光度法》，用蒸馏法蒸馏出五氯酚，与高沸点酚类和其他色素等干扰物分离后，在硼酸盐缓冲液 (pH 9.3) 存在下，与藏红 T 生成紫红色络合物，用乙酸异戊酯萃取，置于波长 535 nm 处测定吸光度。该方法适用于工业废水等被五氯酚污染的水体中五氯酚的测定，测定浓度范围为 0.01 mg/L~0.5 mg/L。

2. 氨基安替比林分光光度法

该方法适用于饮用水、地面水、地下水和工业废水中挥发酚的测定。通过蒸馏使样品中的 PCP 分离出来，于碱性溶液 (pH 10.0±0.2) 介质中，在氧化剂铁氰化钾作用下，与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料，再用氯仿将此染料从水溶液中萃取出来，置于 460 nm 处测定吸光度，测定范围为 0.02 mg/L~6 mg/L。浓度低于 0.5 mg/L 时，采用氯仿萃取法；浓度高于 0.5 mg/L 时，采用直接分光光度法。因其分析过程复杂，易产生二次污染，空白吸收值偏高，产物不稳定，并受 4-氨基安替比林质量和 pH 值的影响很大，容易造成测量误差，目前已逐渐被一些高效低耗的测定方法所取代。

(二) 毛细管电泳法 (CE-ED)

毛细管电泳-电化学检测法 (CE-ED) 作为一种高效、快速的分离检测手段，已受到许多研究者的青睐。方禹之等 (1998) 以碳圆盘电极作为工作电极，采用射壁式柱端安培检测法对我国环境优先监测污染物中的 6 种酚进行了分离测定，并对实际废水样品进行了监测，2,4-二氯苯酚，2,4,6-三氯苯酚，五氯苯酚检测限分别为 0.06 mg/L、0.08 mg/L、0.12 mg/L。该方法准确、快速、分离效率高，因而可用于环境监测。

(三) 高效液相色谱法

液相色谱法用于氯酚的测定，不需要繁琐的衍生化操作，而且具有良好的选择性、重现性与灵敏度。金米聪等 (2005) 将水样经 Oasis HLB 小柱富集，采用液相-质谱联用的方法、采用选择性离子检测 (SIM) 及电喷雾电离离子化技术，测定水体中痕量五氯酚。刘谦光等 (1991) 选用 150 mm×6.0 mm (内径) CLC-SIL 分析柱，以甲醇为流动相，在 254 nm 波长处紫外检测，外标法定量，五氯苯酚的浓度在 0.1 mg/L~30 mg/L 范围与峰面积呈正比，最低检测限为 0.01 mg/L，用于皮革中五氯苯酚残留量的测定变异系数不超过 5.6%。陈建海等 (1998)、刘桂明等 (2000)、李萍等 (2007)、廖林川等 (2004) 分别用高效液相色谱法测定了白腐真菌降解液、水及生物样品中的五氯苯酚。近年来国内外文献报道的氯酚化合物液相色谱分析法见表 1-4。

表 1-4 氯酚化合物的液相色谱法测定

样品基质	分析方法	前处理	检测限
水	LC-ESI-MS	固相萃取 (SPE, Oasis HLB 柱)	五氯苯酚: 5 ng/L
饮用水	HPLC	固相萃取 (SPE, Sep-Pak、OASIS, ENV+, C ₁₈ , C ₈ 柱)	2,4-二氯酚、五氯苯酚: 0.4 μg/L

表 1-4(续)

样品基质	分析方法	前处理	检测限
自来水、河水	LC-ED	在线固相萃取	2,4,6-三氯苯酚:0.025 $\mu\text{g/L}$ 2,6-二氯酚:0.03 $\mu\text{g/L}$
井水、海水、 河水	HPLC	固相萃取(SPE, C_{18} 柱)	2-氯苯酚:0.10 $\mu\text{g/L}$ 2,4-二氯苯酚:0.16 $\mu\text{g/L}$ 2,3,4-三氯苯酚:0.15 $\mu\text{g/L}$ 2,3,4,6-四氯苯酚:0.18 $\mu\text{g/L}$ 五氯苯酚:2.2 $\mu\text{g/L}$
土壤	HPLC/APCI/MS	以丙酮和正己烷索氏提取	五氯苯酚:0.01 $\mu\text{g/g}$ 2-氯苯酚:0.7 $\mu\text{g/g}$
青紫泥	HPLC	乙腈超声提取	—
土壤	LC-UV LC-APCI-MS	索氏提取 微波辅助提取	4-氯苯酚:30 ng/L, 五氯苯酚:80 ng/L 五氯苯酚:20 ng/L, 2-氯苯酚:550 ng/L

(四) 气相色谱法

气相色谱因其高效、高选择性、高灵敏度等特点被广泛应用于有机物的分析。气相色谱法是目前分析各类物质中酚类含量最常用的一种分析方法,但大部分气相测定方法需衍生化。在衍生化试剂的选择上绝大部分检测方法选用乙酰衍生,但也有选用甲基化衍生的,如王京平等(2005)选用碘甲烷作为衍生剂,测定硝基苯酚。

1. 乙酰衍生化气相色谱法

五氯苯酚沸点高(310 $^{\circ}\text{C}$),难于气化,用气相色谱测定,通常需要衍生化。以重氮甲烷、五氟苄基溴、乙酸酐、碘化甲烷等进行的衍生化研究均有报道(孙磊等,2004)。大多数试剂进行的衍生化过程耗时且需要进一步净化,而乙酸酐可以简单快速地将五氯苯酚衍生为极性低于母体的酯类,增加了其稳定性和挥发性,成为气相色谱法测五氯苯酚最常用的衍生化试剂。

2. 吹扫捕集-气相色谱法

通过高纯氮气的吹扫作用使五氯苯酚从水溶液中挥发出来被吸附剂吸附,经高温解吸后用气相色谱法测定其浓度,因而避免了萃取、衍生化等操作环节,节省了试剂。蓝惠霞等(2004)确定的适宜吹扫捕集条件中选择了吸附剂 TenaxGC,吹扫气体为高纯氮气,吹扫流量为 40 mL/min,吹扫时间 3 min。近年来氯酚化合物气相色谱分析法的国内外文献报道见表 1-5。

表 1-5 氯酚化合物的气相色谱法测定

样品基质	分析方法	前处理	检测限
红壤	GC-ECD	超声波萃取	—
水样	GC-ECD	固相萃取 (SPE, 120 mg polyanilines)	2-氯苯酚:3 ng/L 五氯苯酚:110 ng/L