

沱江水中有机污染物分析

杨友明 柳永行 李瑞琴 周春玉 江罗兰 彭洪俊 施钧慧

张增全 张 辰 叶汝求

(中国环境科学研究院)

ANALYSIS OF ORGANIC POLLUTANTS IN THE TOJIANG RIVER

Yang Youmin Liu Yongxing Li Ruiqin Zhou Chunyu
Jiang Luolan Peng Hongjun Shi Juhui Zhang Zenchuan
Zhang Chen Ye Ruqiu

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences)

Abstract

Samples were collected in two time periods of dry season, Nov. 24-Dec. 2, 1983 and Apr. 3-13, 1984. The sampling site was at the inlet of a waterwork at Neijiang section of the Tojiang River. Samples were analysed by capillary GC-MS and capillary GC-FID for organic pollutants, the water samples have been enriched by Amberlite XAD-2 macroreticular resin.

The solvent used for eluting organic compounds from XAD-2 column was a mixture of acetone and cyclohexane (2:3v/v). The eluate was dried by passing through an anhydrous Na_2SO_4 column, and then concentrated in a K-D evaporator at 50-55°C to a final volume of 0.4-0.5ml.

In Water samples of the Tojiang River (144) organic compounds were found by the use of SE-54 column, and (38) compounds additionally by Dexsil-300. From the results of CCGC/MS/DS analysis (173) organic compounds have been identified. Because of the limited number of standard compounds available, only 10 compounds found in the Tojiang River were quantitatively determined. Their concentrations are in the range of several ppt to several hundred ppt. The recoveries of some pollutants have been determined.

四川沱江是沿江人民饮用、灌溉、航运、水产、酿酒、制糖、造纸、印染、制药、化肥和其它工业用水的重要资源。由于工农业的发展而随之产生的工业废水的排放

和农药、化肥用量的不断增加,对沱江造成了有机物污染和无机物污染。因此,鉴别和测定沱江的内江段水域的有机污染物,作为提供水域的治理及资源利用的科学依据实属

必要。

近年来,国内外不少研究工作者应用不同的分析方法相继做了水中某些污染物的采样,富集、分离和分析工作,其中尤以毛细柱气相色谱/质谱/计算机法(CCGC/MS/DS)应用较广。F.M.Benoid 等人^[1]应用GC/MS/DS测定了渥太华饮水中的毫微克/升级的某些多环芳烃和氧化的多环芳烃。水样品预先由XAD-2树脂富集,经洗脱、浓缩后,将浓缩物注入到OV-17填充柱上分离。通过重建离子色谱、质量色谱等方法鉴定某些多环芳烃和它的异构物并进行了回收率研究。R.Shinohaka等^[2]将饮水中痕量烷基苯等极性的有机物由XAD-2树脂富集,经洗脱、浓缩后,借高分辨的GC/CI-MS/DS、GC/FD-MS/DS应用质量碎片法进行鉴定和测定。L.H.Keith等^[3]主要应用CCGC/MS/DS法鉴定了美国十三个城市饮用水中的有机物。但是,对以制糖、酿酒、造纸厂污水为主要污染源的江水进行系统的有机污染物分析,尚未见文献报道。

本实验采用XAD-2大网状树脂柱吸附水中痕量有机物,再经丙酮—环己烷溶剂洗脱、无水 Na_2SO_4 干燥除水、浓缩后(其总浓缩倍数达20~25万倍)分别注入SE-54和Dexsil-300石英玻璃毛细管柱分离,应用CCGC/MS/DS和CGCC/FID法鉴定出水中173种有机污染物,测定了其中的10种有机污染物的含量,并对内江市倒湾自来水厂上游的内江段水质污染进行了探讨。

实 验

1. 水样的采集

在沱江的枯水期,我们分别于1983年11月24日至12月2日和1984年4月3日至4月13日在沱江的内江段内江市倒湾自来水厂的入水口,进行瞬时、定点采样400升和600升。为防止沾污水样,在采集过程中,全部使用玻璃器皿。在10根特制的玻璃柱内,分

别装入已处理好的约2.5克的XAD-2树脂,上下均垫以少许处理好的玻璃毛^[1,4]。水样先经真空抽滤除去泥沙及悬浮物等杂质,然后在水流泵的控制下,使水样以25~35毫升/分的流速通过XAD-2树脂的富集柱。每根富集柱富集水样约100升。完成富集后即将树脂储存于保持0℃左右的杜瓦瓶中。

2. 洗脱和浓缩

用经重蒸馏的体积比为2:3的丙酮—环己烷混合溶剂淋洗富集后的XAD-2柱。洗脱速度约为5毫升/分,混合溶剂用量为60毫升。洗脱液用经过处理的无水 Na_2SO_4 干燥除水后,置于K-D浓缩器中,在50~55℃下,将除水后的洗脱液浓缩至0.4~0.5毫升,在2~4℃下避光保存,供CCGC/MS/DS和CCGC/FID分析用。

3. CCGC/MS/DS分析

用Varian 3700 GC/MAT 212 MS/MAT188DS联用仪进行定性鉴定待测样品。先后采用SE-54, 21米×0.26毫米(内径)和Dexsil-300, 25米×0.24毫米(内径)石英玻璃毛细管柱。GC/MS的分离、分析条件如下:样品注入量4微升,柱前压0.75千克/平方厘米,载气He, 1毫升/分;分流比10:1;进样口温度300℃;柱温:80℃保持4分钟后,以6℃/分升至160℃后,以4℃/分升至200℃后,以2℃/分升至300℃保持14分钟;离子化能量70电子伏特;发射电流1毫安;加速电压3千伏;扫描范围50~450原子质量单位;扫速1.6s/dec;分辨率1000;离子源:EI。

4. CCGC/FID分析

用带有氢焰检测器(FID和)CRIB数据处理机的岛津GC-7AG气相色谱仪进行定量测定待测样品。采用Dexsil-300, 25米×0.24毫米(内径)石英玻璃毛细管柱。GC的分析条件如下:样品注入量4微升,载气:氮气,2毫升/分,氢气,50毫升/分;空气,500毫升/分。进样口温度300℃。柱

温：以4°C/分的程序升温速度从70°C升至280°C。

5.定性鉴定

借CCGC/MS/DS法对沱江水中主要的有机污染物进行定性鉴定。即经PDP11/34计算机，采集经色谱分离后注入质谱仪的样品数据，进行分析和处理，得到色谱—质谱总离子流图（见图1-3）。对选出的有效峰进行库检索。再行人工校对检索结果得到的扣除本底的棒状质谱图（见图4），参考美国环保局（EPA）方法并与标准谱图及八峰表^[5-7]对照确定其结构。在色谱—质谱总离子流图中未确定的烷烃，应用已知物对照法定性，并测定已有的标准样品的色谱保留时间进行辅助定性。

6.回收率的测定

配制β-甲基萘等四种有机化合物的丙酮溶液，做为贮备液，浓度为10000毫克/升

左右。每种各取0.2毫升放入容量为20升的下口瓶内，用蒸馏水稀释至20升，按前述方法通过XAD-2树脂吸附柱，经有机溶剂洗脱、干燥除水、浓缩、CCGC测定，结果见表1。

7.定量测定

借CCGC/FID法将已有的甲体-六六六等十种化合物做为标样采用内加法定量。定量结果列于表2中。

结果和讨论

以SE-54为固定相的分离柱借CCGC/MS/DS法鉴定出水中135种有机污染物；以Dexsil-300为固定相的分离柱用上述方法补充鉴定出水中38种有机污染物，共鉴定出水中173种有机污染物。用以Dexsil-300为固定相的分离柱借CCGC/FID法定量测定出10种有机污染物。鉴定和测定结果详见表1、2和图1-4。

自配水样回收率（100~182ppb）

表 1

化 合 物 名 称	水 样 配 制		浓缩水样 体 积 V_1 (ml)	浓缩倍数 V_1/V_2	样品平均 回 收 量 (mg)	平 均 回 收 率 (%)	标准偏差	变 异 系 数 (%)
	水样体积 V_1 (ml)	加入样品量 (mg)						
β-甲基萘	20000	2.548	0.83	24096	1.590	62.4	3.82	6.10
甲体-六六六	20000	2.088	0.83	24096	1.187	56.8	4.88	8.58
丙体-六六六	20000	3.630	0.83	24096	2.908	80.1	7.07	8.83
丁体-六六六	20000	2.790	0.83	24096	2.582	92.5	9.55	10.29

沱江的内江段倒湾自来水厂的人水口的江水中的某些有机污染物含量

表 2

序号	化合物名称	分子式	分子量	含 量 (μg/l)	备 注	序号	化合物名称	分子式	分子量	含 量 (μg/l)	备 注
1	α(或β)-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142	0.018		6	二十三烷	C ₂₃ H ₄₆	324	0.501	
2	甲体-六六六	C ₆ H ₅ Cl ₅	288	0.922	*, A	7	三十烷	C ₃₀ H ₆₂	422	0.508	
3	丙体-六六六	C ₆ H ₅ Cl ₅	288	0.041	*, A	8	三十一烷	C ₃₁ H ₆₄	436	0.491	
4	丁体-六六六**	C ₆ H ₅ Cl ₅	288	0.128	*, A	8	三十四烷	C ₃₄ H ₇₀	478	0.116	
5	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	0.034		10	萏烯	C ₁₂ H ₈	152	0.006	*

注：1.*——表示属于美国环保局(EPA)确定的129种重点污染物之内。
2.A——生物不能分解。
3.**——丁体-六六六系由色谱保留时间定性确定。

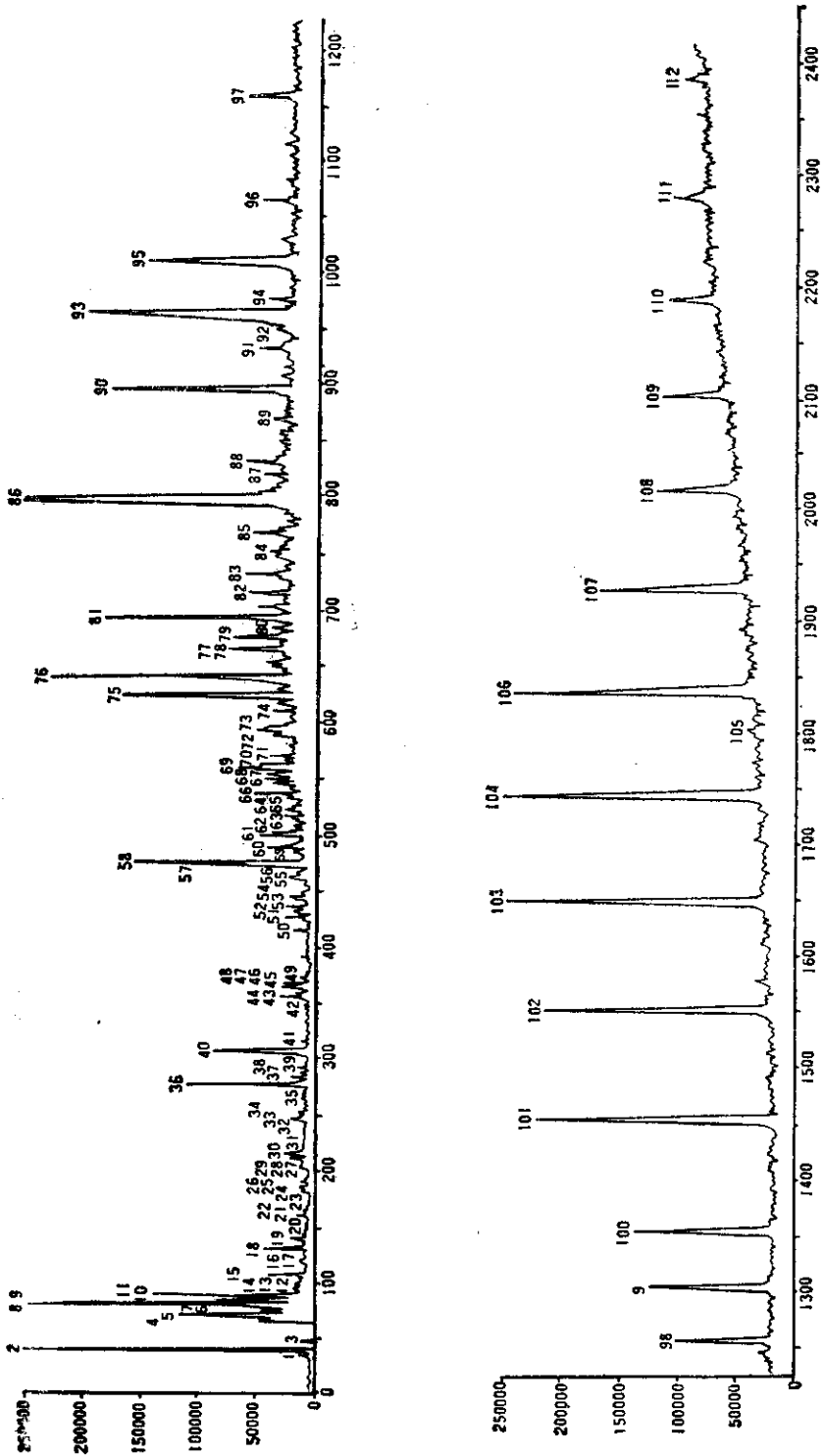


图 1 1984年 4月3~13日 花江水 样品的SE-54毛细管色谱—质谱总离子流图

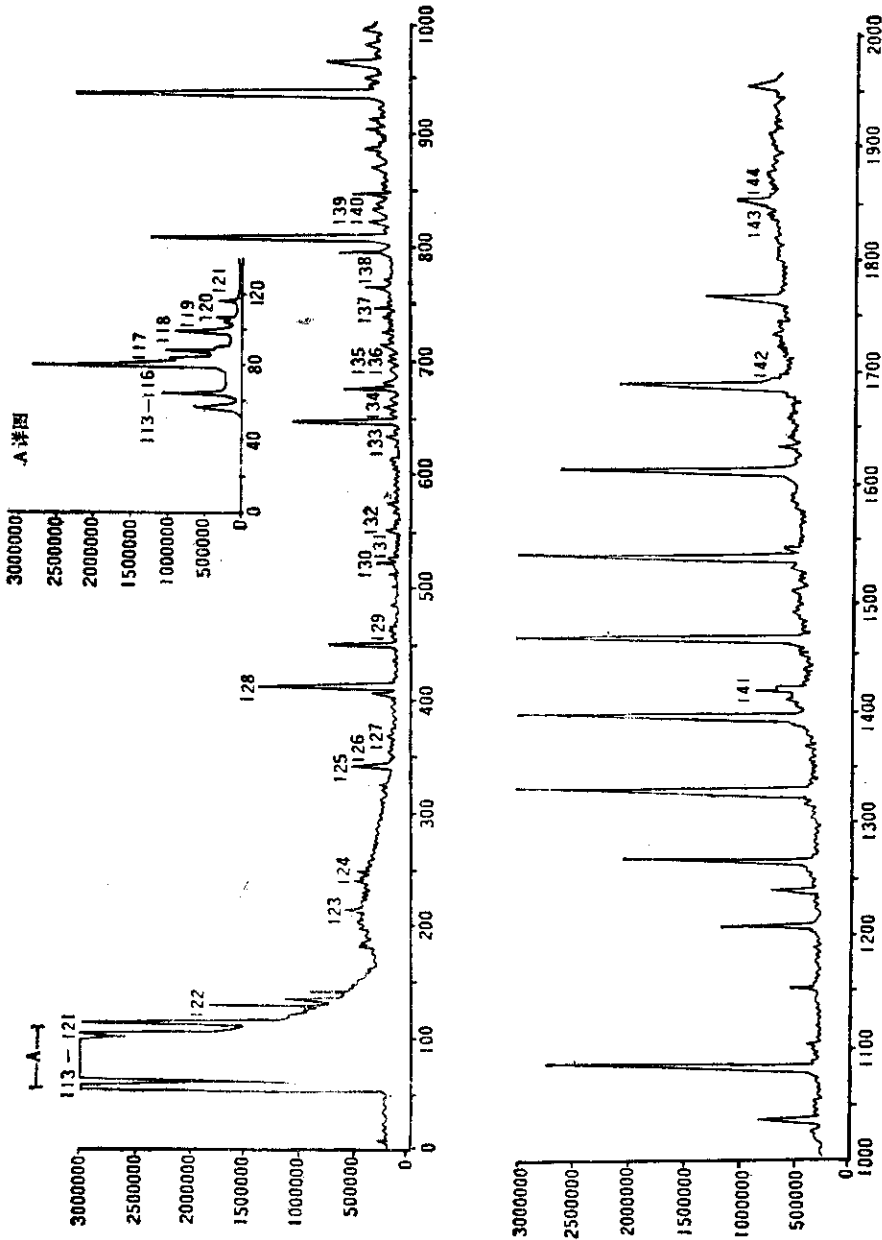


图 2 1983年11月24日~12月2日沱江水样品的SE-54毛细管色谱-质谱总离子流图

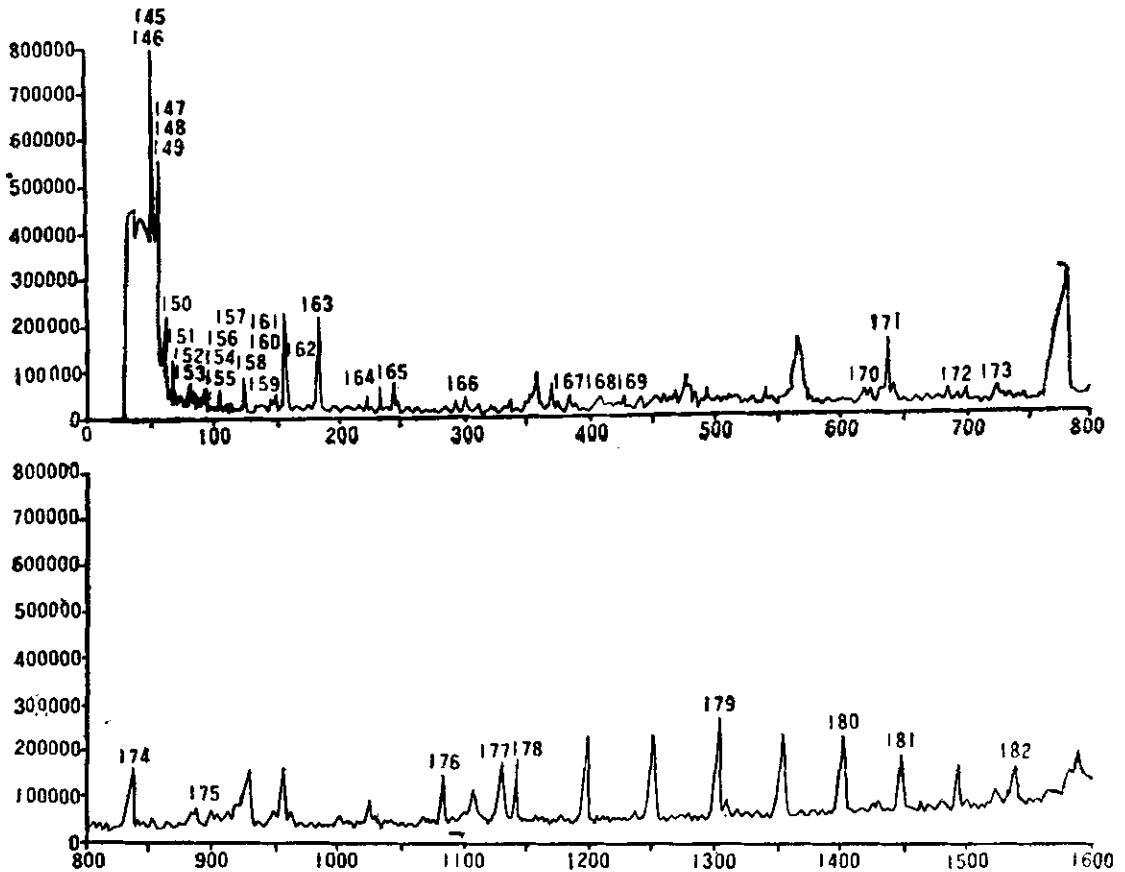


图3 1984年4月3~13日沱江水样品的Dexsil-300毛细管色谱-质谱总离子流图

图1注, 1—二甲基-氨基丙酮; 2—1-乙基-1-甲基环丙烷; 3—未鉴定出; 4—顺-1-乙基-2-甲基环戊烷; 5—4-甲基-3-庚烯酮-[2]; 6—1, 1, 2或1, 2, 4-三甲基环己烷; 7—邻或间-二甲苯^a; 8—对-二甲苯^a; 9—5-异丙基环戊二烯-[1, 3]; 10—环己酚; 11—正-辛酰氯化物; 12—1-甲基-顺-2-乙基环己烷; 13—1, 2-二乙基-1-甲基环己烷; 14—1-甲基-3-乙基环戊烷; 15—3或4-萘烯; 16—1-氧杂-3-氮杂茚; 17—枯烯; 18—(E)-3-辛烯酮[2]; 19—癸基羟胺; 20—2-乙基-6-甲基吡啶; 21—丙基-乙烯基酮; 22—5, 6-二甲基环己二烯; 23—异丁基环戊烷; 24—三氮杂茂; 25—2, 6-二甲基庚烷; 26—未鉴定出; 27—顺或反-2-甲基环戊醇; 28—3, 4-二甲基戊烯-[1]; 29—4, 7-二甲基十一烷; 30—3, 3-二甲基-丁醇-[1]; 31—1-丙基-螺戊烷; 32—动物毒卟啉碱; 33—醋酸香芹基酯; 34—樟脑; 35—2-乙基-2-己烯醇-[1]; 36—未鉴定出; 37—香叶烯醇; 38—2-甲基环戊醇; 39—N-亚硝基氮杂环辛酮; 40—苯并(d)异硫氮杂茂; 41—Quinaldaniide; 42—1-茚满酮; 43—α或β甲基萘; 44—2-甲基-5-丙基壬烷; 45—3-氨基-乙酰胺; 46—氯代环己烷; 47—水杨酸异丙酯; 48—苯并降冰片二烯; 49—3, 3-二甲基-1,2-茚满二酮; 50—联苯; 51—2,2, 5-三甲基己烷二酮-[3, 4]; 52—1, 8-二甲基萘; 53—苯并环庚烯类化合物; 54—萘; 55—N-(3,4-二甲氧基苯乙基)-对甲苯磺酰胺; 56—2-苯基环己二烯-[1,3]; 57—3, 4, 4A, 5, 6, 8A-六氢-4A, 8-二甲基-2-(1-甲基)-1(2H)-萘酮; 58—1,5-二-特丁基-3, 3-二甲基-双环(3, 1, 0)-己酮-[2]; 59—萘^a; 60—未鉴定出; 61—甲基-2, 6-二-特丁基-对甲苯基-氨基甲酸; 62—未鉴定出; 63—1, 2, 3, 4-四氢化萘; 64—α-萘品烯; 65—α-氯代醋酸; 66—4, 11, 11-三甲基-8-亚甲基-(2)-(7, 2, 0)-十一碳烯-[4]; 67—菲那林; 68—4-联苯基氯化物; 69—2-(甲基硫代)苯并硫氮杂茂; 70—雪松-8(15)-烯醇-[9]; 71—4-联苯胺^a; 72—2-(乙基氨基)-苯并噻唑; 73—磷酸三丁酯; 74—未鉴定出; 75—甲体-六六六^{a,b}, 丙体六六六^{a,b}; 76—7-异丙基-1,4-二甲基甘菊蓝; 77—丁体-六六六^{a,b}; 78—2, 6-二-特丁基-4-乙基-苯酚; 79—9-甲氧-9H吩; 80—十三烷; 81—0, 0-二乙基-0-(2-异丙基-噻唑基)硫代磷酸; 82—六氢法呢酮; 83—酞酸二丁酯^a; 84—烷烃; 85—十五烷甲酯; 86—酞酸丁基异丁基酯; 87—未鉴定出; 88—水杨酸甲酯; 89—萘^a; 90—未鉴定出; 91—N-苯基-α-萘胺; 92—2-乙基-5-甲基-四氢呋喃; 93—未鉴定

定出; 94—烷烃; 95—N-苯基-β-萘胺; 96—烷烃; 97—二十一烷; 98—二十三烷; 99—烷烃; 100—烷烃; 101—烷烃; 102—烷烃; 103—烷烃; 104—三十烷; 105—烷烃; 106—三十一烷; 107—烷烃; 108—烷烃; 109—三十四烷; 110—烷烃; 111—烷烃; 112—烷烃。

图2注: 113—2-甲基-环丁酮 114—2-甲基-戊烯-[1] 115—乙基丙酮 116—3-甲基-戊烯-[2] 117—3-甲基-1, 2-环戊二醇 118—反-1, 4-二甲基环己烷 119—反-1, 2-二甲基环己烷 120—反-1, 3-二甲基环己烷 121—顺-1, 2-二甲基环己烷 122—5-丙基环戊二烯-[1, 3] 123—5-特丁基环戊二烯-[1, 3] 124—异硫氰酸甲酯* 125—1-丁基甲基酮 126—N-(α-甲基亚苄基苄基)甲胺 127—环己烯-2-酮-[1] 128—1-甲叉 1H-卽 129—苯-并(d)异噻唑 130—1, 2-二萘基乙烷 131—5-甲基-5H-噻吩酮 132—β-羟基吡啶 133—萘烯* 134—1-萘基异氰化物* 135—2, 6-二特丁基-对-甲酚 136—2-甲基-5-乙烯基-对二氮杂苯 137—α, 苯肼 138—(E)-2-己烯 139—1, 2, 3-三甲基-3-吡唑啉酮-[5] 140—正氯庚烷 141—法呢烯酸甲酯 142—5-乙烯基皮考林-[2] 143—4-羟基-4-甲基-环己酮 144—对-薄荷二烯-[1, 8]。

图3注: 145—2-异丙基-3-甲基-氮杂环丙烷 146—甲基环己烷 147—5, 5-二甲基-己烯-[1] 148—1-乙基-1-甲基-环戊烷 149—乙基己醇 150—苄氧基尿素 151—6-甲基-庚醇 152—异丙基-乙烯基 酮 153—2, 3-环 萘 烷 154—5-甲基-4-己烯酮-[3] 155—2, 2-二甲基-辛醇 [1] 156—2, 4-二甲基-己烷 157—5, 7-二甲基-十一烷 158—甲基-苯基甲酮 159—氮杂环己烷 160—4-乙基间苯二酚 161—间-萘烯-[8] 162—甲基-乙酰苯 163—α, ω-壬二醇 164—二环己烷 165—6-乙基皮考林-[2] 166—2, 8-二甲基十一烷 167—2, 3, 7-三甲基十烷 168—联苯氧化物 169—1-萘甲腈* 170—2, 3, 6-三甲基十烷 171—0, 0-二乙基-偶磷硫代酸 172—4-乙基十四烷 173—肉豆蔻酸甲酯 174—乙基十一烷 175—4-甲基十三烷 176—3, 9-二甲基十一烷 177—6-丙基十三烷 178—酞酸二异辛基酯 179—2-甲基十七烷 180—植烷 181—11-(1-乙基丙基)二十一烷 182—7-己基二十二烷。图1~3注: 1. * 一表示属于美国环保局(EPA)确定的129种重点污染物之内; 2. α—经活性污泥可分解; 3. b—生物不能分解。

在173种有机污染物中, 有11种有机污染物属于美国环保局(EPA)提出的129种重点污染物之内。其中联苯胺为致癌物; 萘、萘、萘烯无致癌、致突性, 就这个意义来讲, 其毒性为“0”^[8], 其它诸如甲体六六六、丙体-六六六、丁体-六六六、酞酸二丁酯、1-萘甲腈、1-萘基异氰化物、异硫氰酸甲酯均属重点有机污染物。重点有机污染物种类占有机污染物总数的6.4%。本实验所测定的三种六六六异构体的含量为0.922、0.041、0.128微克/升, 远低于国家标准—地面水中有害物质最高容许浓度, 其中六六六为0.02毫克/升^[9], (美国为0.056毫克/升, 苏联为0.02毫克/升)。实验结果表明: 倒湾水厂上游的内江段水质污染远比第二松花江和美国的密西西比河被石油、化工等重工业的排污所造成的水质污染为轻^[3, 10]。我们认为: 沱江流域中游的水质的有机物污染, 主要来源于糖、纸、酒、印染、化肥等厂以及农药、生活污水和甘蔗等经济作物种植业等废水的排放所致。

人们知道, 酞酸二丁酯广泛用作增塑剂, 尽管它无致癌、致突性, 但对人体产生

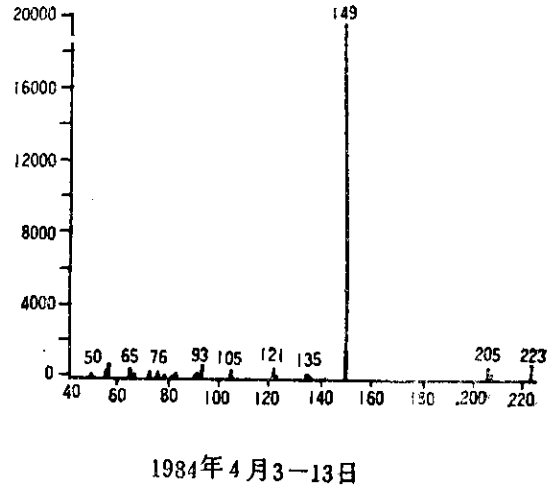
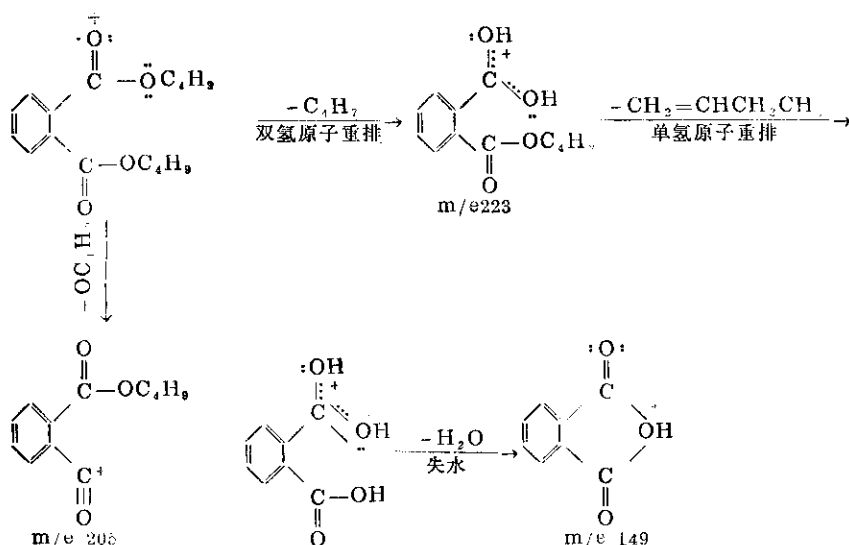


图 4 1984年4月3~13日沱江水样品的酞酸二丁酯质谱图

累积性中毒而被定为是重点有机污染物, 故应用CCGC/MS/DS法鉴定沱江江水中是否有酞酸二丁酯是很必要的。在MS谱图4中, 我们发现m/e在149, 205, 223处有三个碎片离子峰, 其中在m/e149处出现一个强特征峰。上述碎片离子可能由两个酯基断裂, 包括双氢原子和单氢原子重排, 接着失去水而形成, 其形成机理, 可按下式表示:



因此, 酞酸二丁酯是沱江的内江段水域的重点有机污染物之一。

由于江水中的有机污染物的种类复杂, 痕量, 故未用液-液萃取法富集, 而采用适用于本实验样品特点的XAD-2树脂作吸附剂富集水中的有机污染物。该树脂是弱极性的苯乙烯和二乙烯基苯的共聚物, 具有大网状的特征, 比表面积为 $300\text{米}^2/\text{克}$, 吸附容量大并有较高的回收率。除酚类和羧酸类化合物外, XAD-2对多环芳烃以及对醇、醛、酮、酯等类化合物的选择吸附能力和回收率均较XAD-4、XAD-7和XAD-8为佳, 利用大网状树脂的大表面积吸附有机分子的疏水基团颇为有效^[4,11]。实验结果证明, 树脂吸附法的优点是操作方便, 适用范围广, 对处理低浓度有机污染物的水体积水样尤为适用, 但对亲水性有机分子吸附能力差是其不足之处。

我们认为, 选择XAD-2树脂作吸附剂, 确定采样、富集、洗脱、浓缩、分离、定性和定量等实验方法, 用于分析水体中的痕量多环芳烃和以糖、纸、酒、印染、农药等轻工业污染为主的废水污染的江水是可行的, 并得到了满意的结果。

参 考 文 献

- [1] Benoid, F.M., et al., Intern Environ. Anal. Chem., 6,277(1979).
- [2] Shinohara, R., et al., Water Research, 15,535(1981).
- [3] Keith, L.H., et al., Identification & Analysis of Organic Pollutants in water, 329~374, Ann Arbor Science Publishers, Inc., (1976).
- [4] Budde, W.L. and Eichelberger, J.W., Organic Analysis Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry—A Techniques & Procedures Manual, 39-86, Ann Arbor Science Publishers, Inc., (1979).
- [5] EPA Test Method, 625(1982).
- [6] "Eight Peak Index of Mass Spectra" Compiled and Published by mass Spectrometry Data Centre, and Edition, (1974).
- [7] Heller, S.R. and Milne, G.M.A., "EPA/NIH Mass Spectral Data Base", NSRDS, (1978).
- [8] Lee, M.L., Novotny, M.V., and Bartle, K.D., Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds, 441~444, Academic Press, Inc., New York, (1981).
- [9] 《工业企业设计卫生标准》TJ 30-79., (1979).
- [10] 王仁萍等, 第二松花江环境科学论文集, 79~83, 吉林人民出版社, 长春, (1982).
- [11] Smith, S.R., et al., CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 10, 372(1981).