

饮用水中挥发性有机物(VOCs)的GC-MS分析

黄业茹*

施均慧

(中日友好环境保护中心 北京 100029)

摘要: 用顶空-毛细管气相色谱-质谱联用仪测定了北京市主要区域的自来水、北京目前市场销售的瓶装饮用水(包括天然矿泉水、纯净水等)中23种挥发性有机物(VOCs)(包括有机氯代物、有机溴代物及苯系物等)的浓度,并与其它城市(如天津、上海、兰州等地)的自来水中VOCs的浓度进行了比较,结果表明北京市区内自来水及大多数市售瓶装饮用水中VOCs含量很低。但是,崂山矿泉水中含有某些不应有的卤代烃,有被污染的可能,上海和天津等地的VOCs浓度也明显偏高。

关键词: 挥发性有机物;顶空气相色谱;GC-MS;饮用水

中图分类号: O657.33

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(1999)01-0037-08

城市自来水来源有地下水、地表水(包括河水、江水、湖水、水渠水、水库水等),由于工业化城市排放污水中各种污染物会通过土壤渗透到地下,污染地下水或直接进入到地表水系中,污染水环境,因此不可避免地将这些污染物质带入到人类日常饮用水中。

饮用水中挥发性有机物,特别是其中的低分子卤代烃和苯系物均已列入许多国家的环境优先监测污染物,并且根据不同污染物的生物毒性和其他性质制定出相应的环境标准(表1)。

由于VOCs的沸点较低、挥发性高,而且饮用水中VOCs的含量较低,因此需要合适的富集浓缩,目前各国通用的方法是吹扫捕集(purge-and-trap)和直接顶空进样技术。本文采用了直接顶空进样-毛细管气相色谱/质谱联用仪对北京、上海、天津、兰州等市的自来水、市售各种瓶装饮用水中23种VOCs进行了分析测定。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

QP-5000 气相色谱/质谱联用仪(Shimadzu),顶空进样器: HSS-4A Headspace sampler (Shimadzu)。

1.2 试剂

氯化钠: 优级纯,在350℃下加热6h,除去吸附于表面的有机物,冷却后保存于干净的试剂瓶中。

顶空样品瓶密封硅橡胶垫在150℃下加热1h,冷却后保存在干净的玻璃试剂瓶中。

饮用水中挥发性有机化合物分析用标准溶液: 23种VOCs,各化合物浓度为1000mg/L(甲醇溶剂)(日本东京化成工业株式会社),水质分析用标准溶液: 4-溴氟代苯,1000mg/L(甲醇溶剂)(日本东京化成工业株式会社)。

2 实验部分

2.1 样品分析

打开自来水开关,使水流出10min,之后采集约500mL自来水,充满玻璃瓶,瓶口处不允许有气泡,封好后带回到实验室中,在冰箱冷藏室中保存。

称取3g氯化钠放入到30mL顶空样品瓶中,缓慢注入10mL自来水或瓶装饮用水样品,加入5μL浓度为100mg/L的内标溶液,盖上硅橡胶垫和铝盖,用封口工具加封,放入到顶空进样器中待测定。

2.2 外标溶液

将原始标准溶液(1000mg/L)甲醇稀释至10mg/L及100mg/L的溶液,与样品分析相同,顶空瓶中称取3gNaCl,加入10mL去离子水,之后分别

* 通讯联系人。

收稿日期: 1998-07-13; 收到修改稿日期: 1998-11-20。

表1 各种 VOCs 的用途、对人体毒性及各国的饮用水环境标准
Table 1 User, toxicity and criteria for drinking water of VOCs

化合物	用途	毒 性	环境标准 $\mu\text{g/L}$	
			日本	美国
苯	合成树脂、合成纤维、合成橡胶、洗涤剂、染料、农药、医药的原料, 也用作溶剂、汽油掺加剂, 是最重要的基本化工原料之一	主要表现人体造血功能障碍, 白血球减少, 导致再生不良性贫血及白血病增加, 致癌性评价 IARC: 1, USEPA: A	10	5.0
甲苯	生产甲苯衍生物、炸药、染料中间体、药物、香料、糖精、溶剂等	高浓度暴露症状为中枢神经的影响, 多数情况下有头疼、恶心、头昏等自觉症状	600	1 000
邻、间、对二甲苯	涂料、农药、医药品等的一般溶剂, 染料、有机颜料、香料、可塑剂、医药品、合成树脂等的生产原料	急性毒性与甲苯相同	400	10 000
三氯乙烯	主要用于金属季节机械部件的脱油脂洗涤, 生橡胶、染料、涂料、溶剂、有机合成中间体	急性暴露对人体中枢神经有强抑制作用, 吸入高浓度蒸气可导致意识丧失, 人的致死量为 875 mg/kg , (NCI) 致癌性评价 IARC: 3, USEPA: B	30	5.0
四氯乙烯	干洗剂溶剂, 医药、橡胶及涂料等的溶剂	吸入高浓度蒸气(600 ppm 级)对眼、鼻、喉有刺激感、同时有头疼、头晕等症状	10	5.0
四氯化碳	主要用作氟代烃的原料, 为不燃性溶剂	主要表现为对中枢神经的作用及损肝、肾等脏器官	10	5.0
二氯甲烷		急性暴露的主要症状是麻醉作用, 1 000 ppm 级的浓度下暴露 2 h 便会出现轻度头晕及发声障碍	20	
1, 2- 二氯乙烷	主要为乙烯单体的原料、树脂原料、有机溶剂	误饮 20~ 60 mL 便可致死, 吸入蒸气导致头疼、嗜眠, 肝脏、副肾功能障碍等中毒现象	4	5.0
1, 1, 1- 三氯乙烷	干洗剂溶剂, 纺织纤维的助染剂、喷雾剂、麻醉剂	神经系统障碍	1 000	200
1, 1, 2- 三氯乙烷	用作脂肪、油、蜡、树脂的溶剂, 树脂和橡胶等和中间体, 重熏剂, 以及合成偏二氯乙烷的原料, 主要用于 1, 1- 二氯乙烯的原料	人体急性暴露对中枢神经系统有强烈抑制作用, 是 1, 1, 1- 三氯乙烷的数倍, 慢性暴露毒性与四氯化碳相同, 致癌性评价 IARC: 3, USEPA: C	6	
1, 1- 二氯乙烯	氯乙烯树脂的制造原料	致癌性评价 IARC: 3, USEPA: C	20	7.0
cis- 1, 2- 二氯乙烯	溶剂及染料萃取剂		40	70
1, 3- 二氯丙烯	有机合成、农药中的土壤熏蒸剂和除草剂的原料		2	
三氯甲烷	脂肪、石蜡、树脂、橡胶等的溶剂, 还用作医药、萃取剂、制冷剂等	成人误饮 200 mL 便可致死, 1 000 ppm 级下暴露 7 min 出现头晕、头重、恶心等症状	60	
Trans- 1, 2- 二氯乙烯	溶剂、反应中间体		40	100
1, 2- 二氯丙烷	油类、脂肪的溶剂, 也用作洗涤剂、树脂、农药的原料		60	5.0

(续上表)				
化合物	用途	毒性	环境标准 $\mu\text{g/L}$	
			日本	美国
对- 二氯苯	熏蒸杀虫剂、织物防蛀剂、冰染染料的原料及农药中间体, 卫生间防臭剂	经口服摄取导致腹痛, 防虫剂喷洒时会感觉刺激眼和鼻	300	75
一溴二氯甲烷			30	
二溴一氯甲烷			100	
三溴甲烷			90	

加入 5 μL 和 10 μL 的 10 mg/L 溶液及 5 μL 和 10 μL 的 100 mg/L 溶液, 各瓶中同时加入 5 μL 浓度为 100 mg/L 的内标溶液, 之后加盖密封, 放入到顶空进样器中待分析, 得到的外标溶液浓度分别为 5, 10, 50, 100 mg/L, 内标浓度为 100 mg/L。

2. 3 分析条件

顶空样品瓶加热温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 加热平衡时间为 30 min。色谱柱: DB624 石英毛细管柱 60 m $\times$ i. d. 0. 32 mm(J & W Scientific), 色谱条件: 柱温 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min) 以 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 再以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min)。进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$, 分流进样, 分流比为 1: 10。

定性分析: 全扫描方式, 检测器电压 1. 8 kV; 定量分析: 选择离子检测, 检测器电压 1. 8 kV, 各化合物检测质量数如表 2 所示, 标准溶液及 3 种样品的总离子流色谱图见图 1。

表 2 各挥发性有机化合物的分子量和选择离子检测质量数(m/z)
Table 2 Molecular weight and SIM m/z for VOCs

化合物	分子式	分子量	定量用目标离子	检测用参考离子
对- 溴氯代苯	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}$	174	174	176
1, 1- 二氯乙烯	C_2HCl_2	96	96	61
二氯甲烷	CH_2Cl_2	84	84	49
反- 1, 2- 二氯乙烯	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	96	96	61
顺- 1, 2- 二氯乙烯	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	96	96	61
三氯甲烷	CHCl_3	118	83	85
1, 1, 1- 三氯乙烷	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	132	99	97
四氯化碳	CCl_4	152	119	117
苯	C_6H_6	78	78	51
1, 2- 二氯乙烷	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	98	62	64
三氯乙烯	C_2HCl_3	130	130	132
1, 2- 二氯丙烷	$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	112	63	62
一溴二氯甲烷	CHCl_2Br	162	83	85
顺- 1, 3 二氯丙烯	$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$	110	75	110
甲苯	C_7H_8	92	92	91
反- 1, 3 二氯丙烯	$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$	110	75	110
1, 1, 2- 三氯乙烷	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	132	97	83
四氯乙烯	C_2Cl_4	164	166	164
二溴一氯甲烷	CHClBr_2	206	129	127
间, 对二甲苯	C_8H_{10}	106	106	91

(续上表)

化合物	分子式	分子量	定量用目标离子	检测用参考离子
邻二甲苯	C_8H_{10}	106	106	91
三溴甲烷	$CHBr_3$	250	173	175
对- 二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	146	146	148

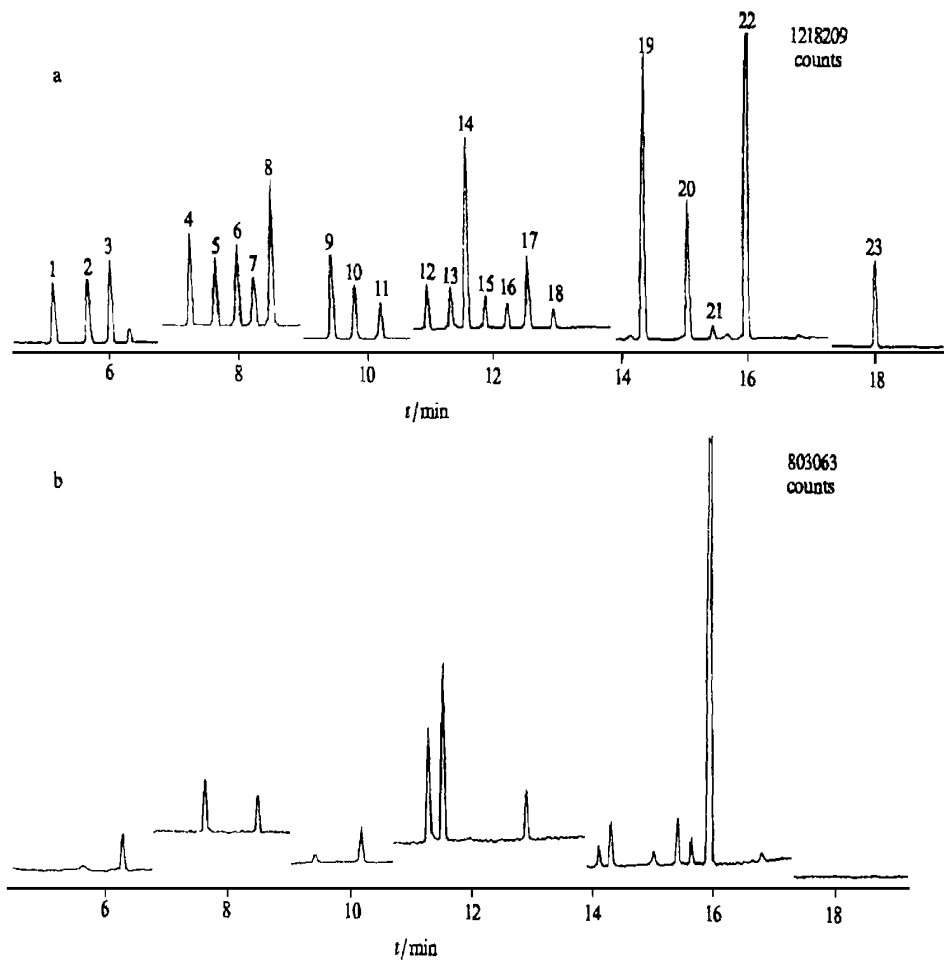


图 1 VOCs 总离子流色谱图

a. 5 mg/L VOCs 标准水溶液 b. 崂山矿泉水

1. 1, 1- 二氯乙烯 2. 二氯甲烷 3. 反- 1, 2- 二氯乙烯 4. 顺- 1, 2- 二氯乙烯 5. 三氯甲烷 6. 1, 1, 1- 三氯乙烷 7. 四氯化碳
8. 苯 9. 1, 2- 二氯乙烷 10. 三氯乙烯 11. 1, 2- 二氯丙烷 12. 一溴二氯甲烷 13. 顺- 1, 3- 二氯丙烯 14. 甲苯
15. 反- 1, 3- 二氯丙烯 16. 1, 1, 2- 三氯乙烷 17. 四氯乙烯 18. 二溴一氯甲烷 19. 间、对二甲苯
20. 邻二甲苯 21. 三溴甲烷 22. 对溴氟代苯 23. 对二氯苯

Fig. 1 Total ion chromatogram of VOCs

a. standard solution 5 ng/mL b. laoshan mineral water

1. 1, 1- dichloroethylene 2. dichloromethane 3. t- 1, 2- dichloroethene 4. c- 1, 2- dichloroethene 5. trichloromethane
6. 1, 1, 1- trichloroethane 7. tetrachloromethane 8. benzene 9. 1, 2- dichloroethane 10. trichloroethene
11. 1, 2- dichloropropane 12. bromodichloromethane 13. c- 1, 3- dichloropropene 14. toluene
15. t- 1, 3- dichloropropene 16. 1, 1, 2- trichloroethane 17. tetrachloroethene
18. dibromochloromethane 19. m, p- xylene 20. o- xylene 21. tribromoethane
22. p- bromofluorobenzene 23. p- dichlorobenzene

3 结果与讨论

3. 1 测定方法的准确度与重现性

以标准溶液配制了 20 mg/L 的模拟样品, 其测定结果如表 3。

本测定方法除了有很好的线性定量校正曲线外, 重现性和准确度都很高, 能够得到可靠的分析数据。

3. 2 自来水中 VOCs 的分析

北京市自来水样分别采自宣武区、西城区、丰台

区、海淀区、东城区和朝阳区等, 采样时间为 1997 年 12 月 12~ 13 日。其他城市的自来水分别采自兰州市城关区、上海市闸北区和天津市塘沽区。测定结果(表 4) 表明北京市自来水中 VOCs 含量均很低, 其中朝阳区 2 号样品为自备水井供水源, 就 VOCs 而言水质为最好, 另外还可以看出各采样点水质的微小差别。上海和天津水样中 VOCs 浓度都很高, 其中上海地区自来水中四氯化碳、1, 2- 二氯乙烷、一溴二氯甲烷的含量已很接近日本饮用水标准限。

表 3 模拟水样的测定浓度(mg/L) 及其重现性
Table 3 Concentrations of VOCs in simulated water sample and analytical precision

化合物	m/z	浓度 1	浓度 2	浓度 3	RSD%	r ² *
1, 1- 二氯乙烯	96	20. 6	19. 5	20. 1	2. 2	0. 999 89
二氯甲烷	84	19. 8	19. 0	19. 7	1. 6	0. 999 99
反- 1, 2- 二氯乙烯	96	20. 3	19. 1	19. 8	2. 3	0. 999 81
顺- 1, 2- 二氯乙烯	96	19. 4	18. 5	18. 9	3. 0	0. 999 98
三氯甲烷	83	20. 4	19. 4	20. 0	2. 0	0. 999 85
1, 1, 1- 三氯乙烷	99	20. 4	18. 9	19. 6	3. 0	0. 999 09
四氯化碳	119	20. 0	18. 4	19. 3	3. 4	0. 998 58
苯	78	21. 0	20. 0	20. 6	2. 0	0. 999 88
1, 2- 二氯乙烷	62	18. 8	18. 1	18. 8	1. 8	0. 999 97
三氯乙烯	130	20. 3	19. 2	19. 8	2. 3	0. 999 74
1, 2- 二氯丙烷	63	19. 3	18. 5	19. 0	1. 7	0. 999 97
一溴二氯甲烷	83	18. 7	18. 8	18. 3	1. 2	0. 999 94
顺- 1, 3 二氯丙烯	75	18. 6	18. 0	18. 3	1. 2	0. 999 98
甲苯	92	21. 4	20. 3	20. 9	2. 2	0. 999 87
反- 1, 3 二氯丙烯	75	18. 1	19. 4	19. 7	3. 7	0. 999 98
1, 1, 2- 三氯乙烷	97	18. 0	19. 2	19. 7	3. 8	0. 999 98
四氯乙烯	166	20. 0	18. 5	19. 4	3. 2	0. 999 30
二溴一氯甲烷	129	19. 7	19. 1	19. 5	1. 4	0. 999 97
间、对二甲苯	106	21. 7	20. 5	21. 3	2. 3	0. 999 85
邻二甲苯	106	20. 4	19. 4	20. 0	2. 1	0. 999 88
三溴甲烷	173	19. 3	19. 3	19. 8	1. 4	0. 999 92
对- 二氯苯	146	20. 3	19. 4	20. 0	1. 7	0. 999 87

* 定量校正曲线回归系数平方

3. 3 市售各种瓶装饮用水中的 VOCs

作为一种尝试性调查, 购入了目前北京市场上销售的 13 种天然矿泉水、纯净水及蒸馏水, 以考察

其中是否也可能出现 VOCs 污染, 尤其是矿泉水, 测定浓度如表 5 所示。绝大多数产品都有令人满意的结果, 但是崂山矿泉水样中有较高浓度的甲苯、一溴

二氯甲烷及三溴甲烷, 甚至高于北京地区自来水中 消毒剂的降解产物, 因此应当引起有关部门的重视。这些化合物的浓度, 后二种化合物主要是自来水中

表 4 自来水中 VOCs 的浓度
Table 4 Concentrations of VOCs in tap water

(μg/L)										
	兰州市 城关区	上海市 闸北区	天津市 塘沽区	朝阳区 1	朝阳区 2	朝阳区 3	北京市 海淀区	丰台区	西城区	宣武区
1, 1- 二氯乙烯		0. 62								
二氯甲烷	0. 16	0. 54		0. 46	0. 56				2. 78	0. 23
反- 1, 2- 二氯乙烯										
顺- 1, 2- 二氯乙烯								0. 39		
三氯甲烷	10. 65	14. 65	33. 66	13. 58	9. 95	0. 30	0. 49	0. 67	8. 98	2. 39
1, 1, 1- 三氯乙烷		0. 12								
四氯化碳		1. 17	0. 10						0. 24	0. 32
苯	0. 16		0. 20	0. 20	0. 40	0. 29	0. 45	0. 38	0. 36	0. 45
1, 2- 二氯乙烷		3. 07					0. 26			
三氯乙烯		0. 14						9. 77	0. 65	1. 04
1, 2- 二氯丙烯								0. 14		
一溴二氯甲烷	3. 62	22. 66	20. 63	5. 65	4. 31				3. 58	0. 78
顺- 1, 3- 二氯丙烯										
甲苯	0. 13	0. 19	0. 18	0. 14	0. 39	0. 17	0. 14	0. 17	0. 19	0. 21
反- 1, 3- 二氯丙烯										
1, 1, 2- 三氯乙烷		0. 59					0. 52			
四氯乙烯		0. 69					0. 32	0. 66	0. 08	0. 16
一氯二溴甲烷	0. 91	20. 08	8. 05	1. 29	1. 18			1. 63	1. 80	1. 67
间、对- 二甲苯		0. 12	0. 11	0. 09	0. 15	0. 10		0. 10	0. 11	0. 12
邻- 二甲苯					0. 12					
三溴甲烷		8. 43	0. 61					11. 83	1. 72	2. 92
对溴氟代苯		0. 29								

表 5 市售饮用水中 VOCs 的浓度
Table 5 Concentrations of VOCs in drinking water

(表 5a)	(μg/L)						
	雀巢 矿泉水	康师傅 纯净水	获特满 纯蒸馏水	崂山 矿泉水	天与地 矿物质水	依允法国 天然矿泉水	乐百氏 矿泉水
1, 1- 二氯乙烯							
二氯甲烷	0. 082		0. 056	0. 12	0. 12		
反- 1, 2- 二氯乙烯							
顺- 1, 2- 二氯乙烯							
三氯甲烷	0. 28	2. 27	0. 52	1. 05	0. 98	0. 25	0. 28

(续上表)

	雀巢 矿泉水	康师傅 纯净水	获特满 纯蒸馏水	崂山 矿泉水	天与地 矿物质水	依允法国 天然矿泉水	乐百氏 矿泉水
1, 1, 1- 三氯乙烷							
四氯化碳							
苯	0. 37	0. 26	0. 36	0. 40	0. 41	0. 32	0. 37
1,2- 二氯乙烷	0. 45	0. 33					
三氯乙烯				0. 17			
1,2- 二氯丙烷							
一溴二氯甲烷		0. 81	0. 62	1. 09	0. 12		
顺- 1, 3- 二氯丙烯							
甲苯	0. 37	0. 31	0. 63	1. 38	0. 20	0. 19	0. 27
反- 1, 3- 二氯丙烯							
1, 1, 2- 三氯乙烷							
四氯乙烯							
一氯二溴甲烷			0. 79	2. 73	0. 091		
间、对- 二甲苯	0. 11	0. 13	0. 20	0. 24	0. 10	0. 099	0. 098
邻- 二甲苯	0. 12	0. 072		0. 17	0. 045	0. 052	0. 044
三溴甲烷			0. 34	4. 12	0. 12		
对溴氟代苯							

(表 5b)

($\mu\text{g/L}$)

	北极星 天然矿泉水	比华丽 纯净水	真露天然 矿泉水	蓝洞 天然矿泉水	天赐庄 天然矿泉水	屈臣氏 矿泉水
1,1- 二氯乙烯						
二氯甲烷	0. 099		0. 12	0. 079	0. 068	0. 077
反- 1, 2- 二氯乙烯						
顺- 1, 2- 二氯乙烯						
三氯甲烷	0. 36	0. 25	0. 28	0. 26	0. 25	0. 30
1, 1, 1- 三氯乙烷						
四氯化碳						
苯	0. 32	0. 41	0. 31	0. 27	0. 33	0. 35
1,2- 二氯乙烷						
三氯乙烯						
1,2- 二氯丙烷						
一溴二氯甲烷						
顺- 1, 3- 二氯丙烯						
甲苯	0. 23	0. 26	0. 15	0. 22	0. 23	0. 42
反- 1, 3- 二氯丙烯						
1, 1, 2- 三氯乙烷						
四氯乙烯						
一氯二溴甲烷						

(续上表)

	北极星 天然矿泉水	比华丽 纯净水	真露天然 矿泉水	蓝洞 天然矿泉水	天赐庄 天然矿泉水	屈臣氏 矿泉水
间、对- 二甲苯	0.39	0.11	0.15	0.12	0.12	0.11
邻- 二甲苯	0.45	0.061	0.083	0.042	0.047	0.057
三溴甲烷					0.12	
对溴氟代苯						

5 结 论

饮用水的质量直接影响着人类的健康,日本、美国等经济发达国家对各类挥发性有机污染物都制定了严格的控制标准,我国于 1996 年公布了新的《污水综合排放标准》(GB8976- 96),在原排放的基础上增加了 20 多种有机污染物,其中 VOCs 11 种,包括 6 种苯系物和 5 种氯代烃;另外,最新的《生活饮用水标准》也即将颁布,新增 VOCs 11 种。由于饮用水中 VOCs 含量低,对分析人员和仪器要求很高,饮

用水中 VOCs 的检测将会逐渐作为我国常规水质监测内容之一。

参考文献

[1] 日本环境厅水质保全局水质规制课,新しい排水基準とその分析法[M]. 日本: 环境化学研究会, 1992 年 7 月.
[2] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室,化学品管理法规环境数据手册[M]. 北京: 中国环境出版社, 1992 年.

Analysis of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Drinking Water by GC- MS

HUANG Yeru SHI Junhui
(China- Japan Friendship Center for Environmental protection Beijing 100029)

Abstract: 23 volatile organic compounds(VOCs), including organochlorides, organobromides and aromatic hydrocarbons, in tap water collected in the main districts of Beijing and drinking water, including natural mineral water and pure water, being on the market in Beijing were determined by headspace- capillary gas chromatograph- mass spectrometer. Comparisons were made with the concentrations of VOCs in tap water of other cities, such as Tianjin, Shanghai and Lanzhou. Contents of VOCs in tap water in Beijing and most of drinking water being on the market were low. The fact that some halogenides exist in Laoshan Mineral Water possibly means pollution happened. Higher concentrations of VOCs in tap water in Shanghai and Tianjin were also found.

Key words: volatile organic compounds(VOCs); headspace gas chromatography; GC- MS; drinking water
Classifying: O657.33