

北京地区地下水中有有机污染物的 分 析 鉴 定

魏爱雪 薛俊英 赵国栋 刘晓榜 孙思恩 王相明*

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

用XAD—4树脂富集北京不同地区地下水中的有机污染物,富集倍数 10^6 。GC—MS对二个不同地区地下水中有有机污染物萃取液进行鉴定,共鉴定出78种化合物,表明地面相同类型的有机物已渗漏到地下水中。

一、引 言

随着工业的发展,近年来地表水受到的污染日益严重,这样势必导致地下水源受到不同程度的威胁。世界卫生组织对饮用水中的有机物毒性给予极大的重视。美国环保局已对13个城市的饮用水进行了调查⁽¹⁾,鉴定出各种类型的有机化合物500多种。同样,以地下水作为饮用水的北京地区迫切需要作一分析调查,以确定水中危害人体健康的有机物质,保证人民健康,为子孙万代造福。

地下水中有有机污染物质浓度极低,国外使用毛细管色谱—质谱检测水中有机物通常采用溶剂萃取法⁽²⁾、树脂吸附法⁽³⁾、反渗透法⁽⁴⁾等方法富集水中有机物质。国内用树脂法、溶剂法⁽⁵⁾等方法富集有机物质也有报导。美国环保局报告中推荐溶剂萃取和树脂吸附作为富集低挥发性有机物的方法。苯乙烯、二乙烯苯共聚的XAD树脂具有大网状结构,是目前用来吸附水中有机物质的树脂中使用范围较宽,吸附效率比较高的一种。Junk等人⁽⁶⁾用这种树脂分析水中痕量有机物,鉴定出13类化合物;Rossum、Webb等⁽⁷⁾也用XAD树脂分离出自来水中的有机物;长春应化所采用Chromsorb 105富集江水中有机物;吉林师大则采用国产GDX系列树脂富集第二松花江水中的有机物,我们用XAD—4树脂吸附大剂量地下水中的有机污染物,并用毛细管色谱—质谱对其中的78种化合物进行了鉴定。

本文是北京地区地下水中有有机污染物分析鉴定工作的第一部分——用毛细管气相色谱分离、质谱鉴定北京地区地下水中有有机污染物。

二、实验步骤

1、仪器和试剂

(1) 二氯甲烷 (AR), 北京试剂厂产品, 全玻璃蒸馏器蒸馏, 取40℃馏份。

*中关村监测站刘文娥同志和质谱组龙跃庭同志参加部分工作

(2) 甲醇 (AR), 北京试剂厂产品, 全玻璃蒸馏器蒸馏, 取64.5℃馏份。

(3) XAD—4树脂 (100—200 μ m), 美国Rohm & Hass公司。XAD—4树脂分别用丙酮、乙醚、甲醇索氏提取8小时, 然后保存在甲醇中备用。

(4) K—D浓缩器, 经洗涤后在240℃烘箱中烘烤2小时后备用。

(5) SC—7毛细管气相色谱仪, 四川分析仪器厂。

(6) 日本JMA—D300S质谱联用仪。

2、色谱条件

色谱柱: OV—101柔性石英毛细管柱(30m $\times$ 0.28mmid); 柱温: 初温94℃(保持4分), 升温速度4℃/min, 终温240℃(保持32分); 汽化室温度: 220℃; 检测器温度: 270℃; 灵敏度挡: $5\times\frac{1}{2}$; 记录仪量程: 5mV; 纸速4mm/min; 氮气流速2格(0.55kg/cm²); 氢气流速65ml/min; 空气流速55ml/min; 尾吹30格(0.8kg/cm²); 分流比10:1; 进样量2 μ l。

3、质谱条件

柱温80—220℃, 升温速率4℃/min; 汽化室温度: 250℃; 柱前压2.2kg/cm²; 尾吹0.3kg/cm²; 离化电流300 μ A; 扫描速度2sec; 扫描范围29—500amu; 电子轰击能量70eV; 进样量0.4 μ l。

4、样品的富集

(1) 吸附: 将处理过的XAD—4树脂湿法装入吸附柱, 柱床为 ϕ 15mm $\times$ 100mm。100l水样以50—80ml/min速度通过吸附柱。

(2) 淋洗: 50ml重蒸二氯甲烷加入吸附柱上端储液瓶, 淋洗液流出达1ml时, 关闭下端活塞, 静止浸泡20分钟, 然后以2ml/min速度淋洗, 最后一滴用氮气吹出, 经过试验, 一次淋洗基本达到完全。

(3) 浓缩: 淋洗液经无水硫酸钠干燥, 放入K—D浓缩器浓缩至0.5—1ml, 低温保存并应尽快进行色谱分离、质谱鉴定(进行分析时将样品定容为0.1ml)。

(4) 在环境样品分离鉴定前, 首先将上述溶剂、树脂、器皿等按上述步骤取得浓缩淋洗液, 用色谱/质谱确认合格, 方可进行环境样品的分离鉴定工作。

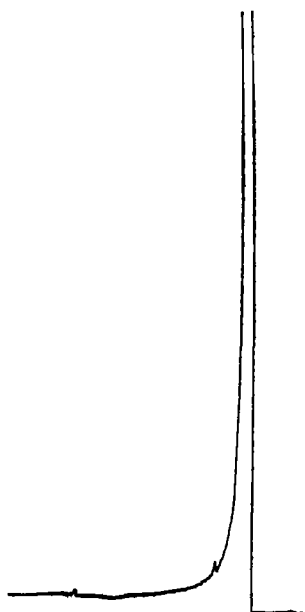


图1 总本底空白值

三、实验结果

按照已确定的试验步骤和色谱条件对两类不同地区的地下水测定结果如下:

A 地区: 按照富集倍数 10^6 , 经色谱分离出113个大小不同的色谱峰, 由色—质联用仪鉴定出41种化合物(表1)。A地区水样呈中性, 外观清彻、透明(图2、图3、图4、图5)。

B 地区: 按照富集倍数 10^6 , 经色谱分离出66个大小不同的色谱峰, 由色—质联用仪鉴定出37种不同化合物(表2)。B地区水样呈中性, 外观清彻, 略有沉淀物(图6、图7)。

表 1

A 地 区 水 中 有 机 污 染 物

已鉴定出的化合物名称	烷 烃	芳 烃	含 氧 化 合 物							含 氮 化 合 物	含 硫 化 合 物	含 溴 化 合 物
			酮	醛	酸	酯	酚	醚	醇			
数 量	7	7	4	1	3	3	4	1	3	4	2	2
总 计	41											
色谱峰总数	113											

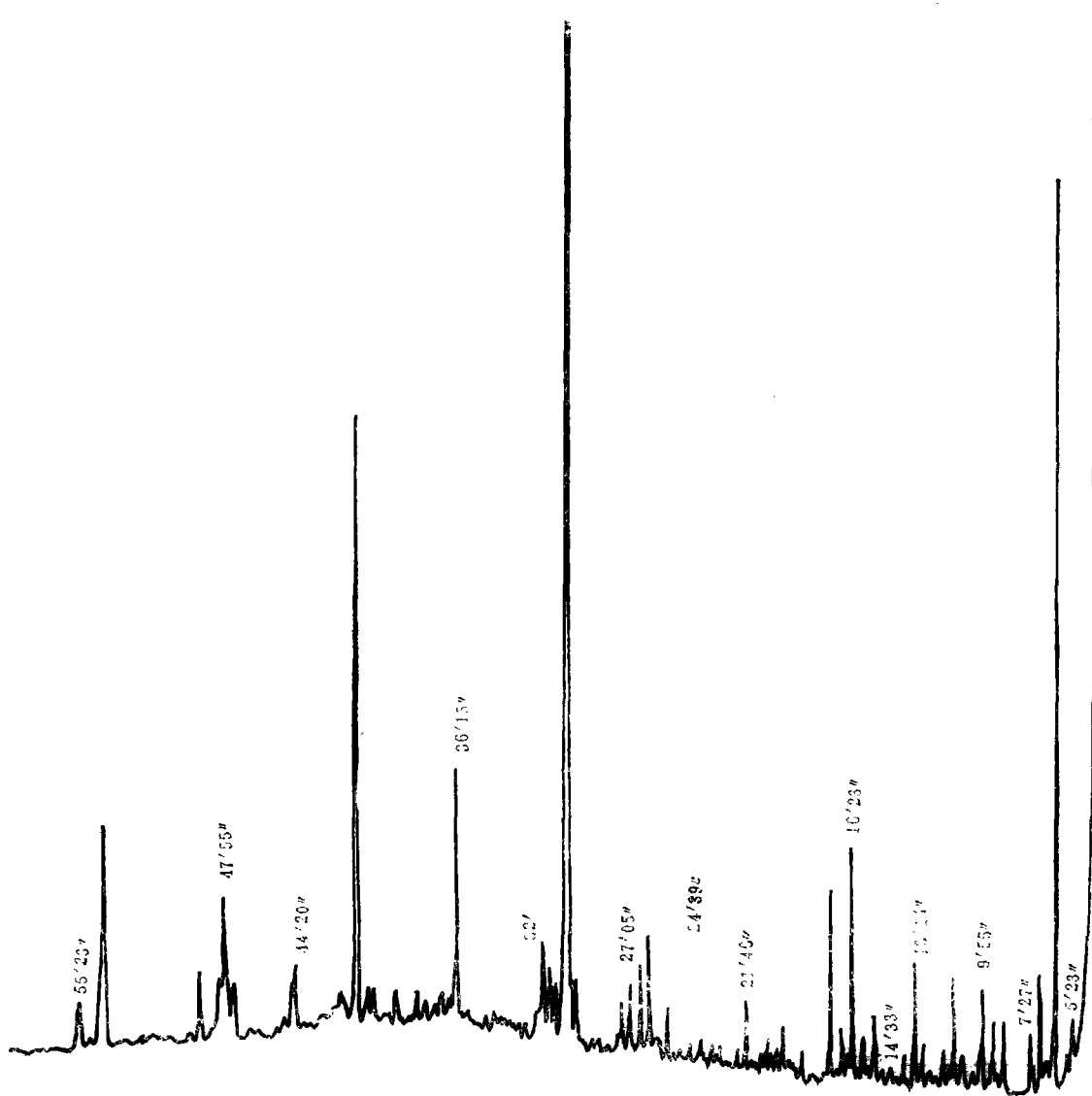


图2 A地区水样色谱图 (水样量100升)

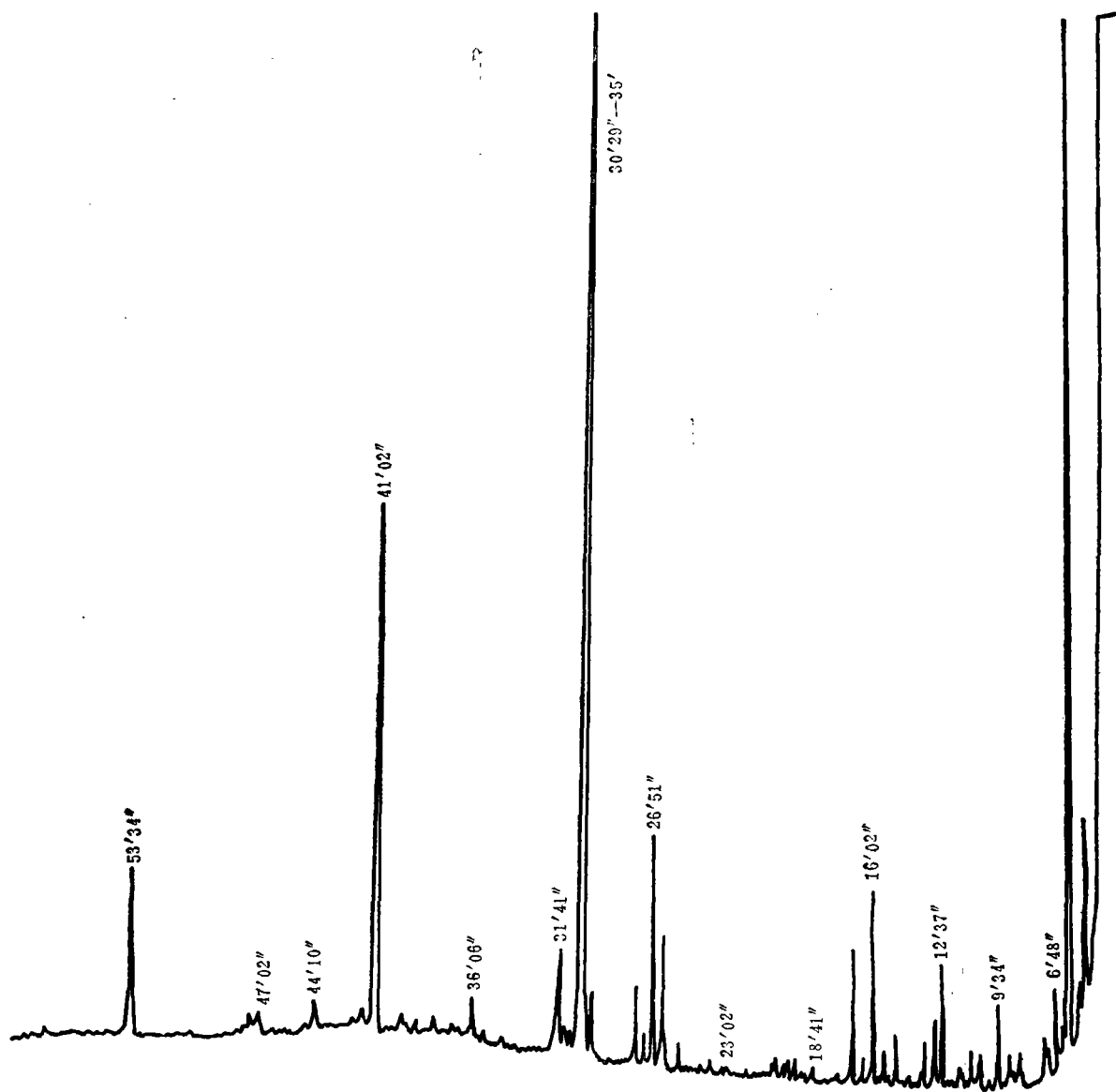


图3 A地区水样色谱图 (水样量200升)

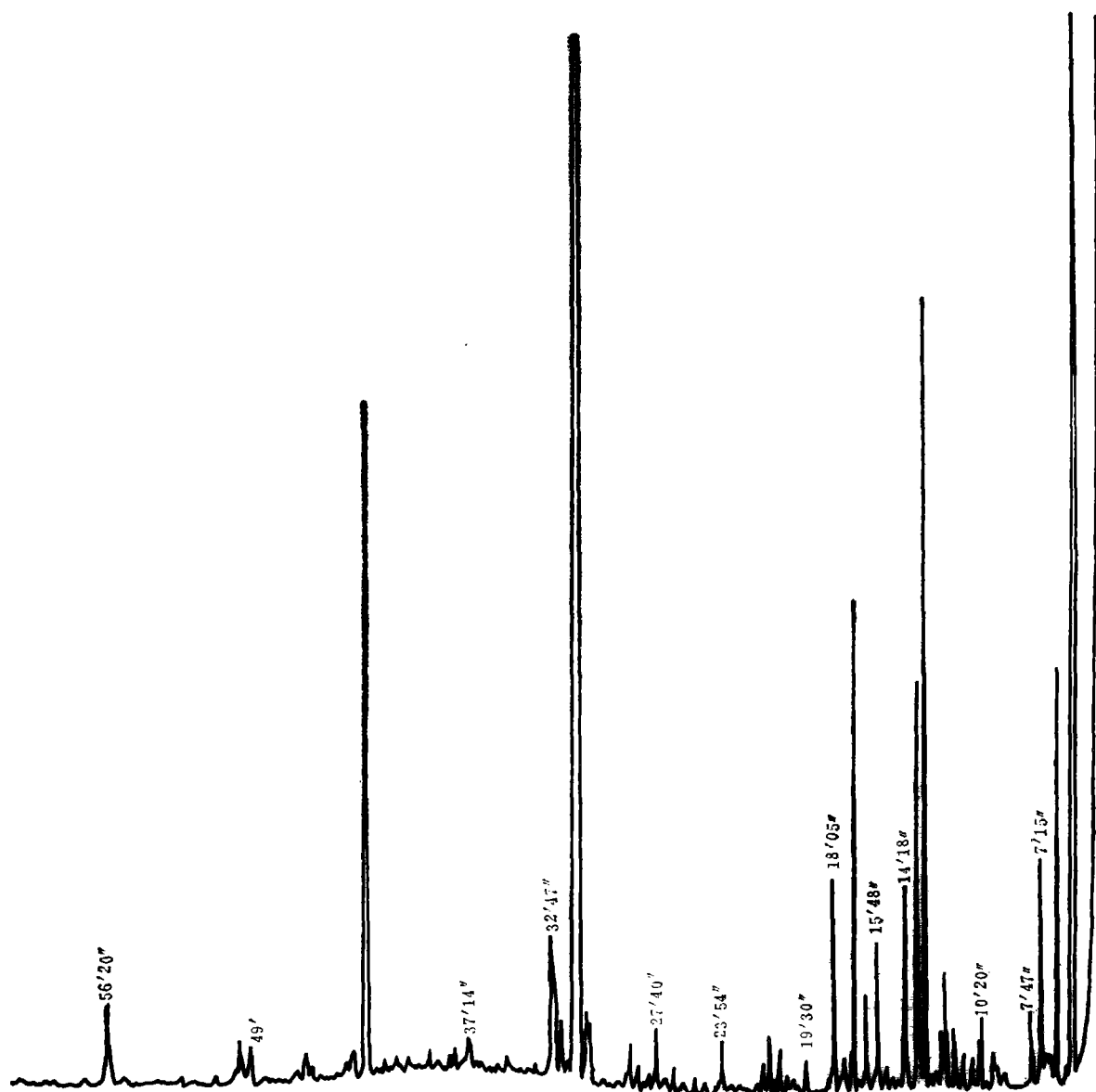


图4 A地区水样色谱图 (水样量200升)

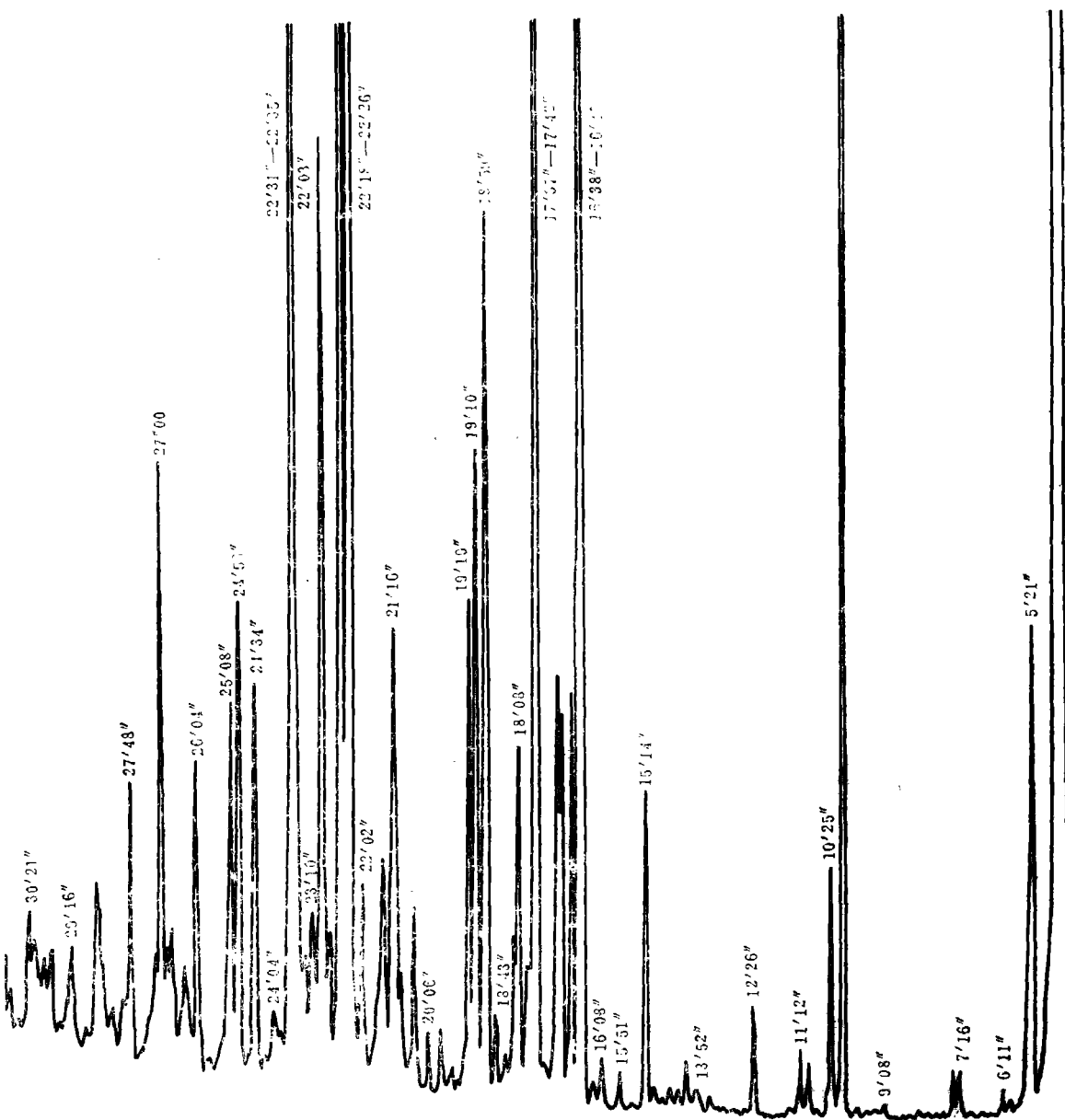


图 6 (a) B地区水样色谱图 (水样量100升)

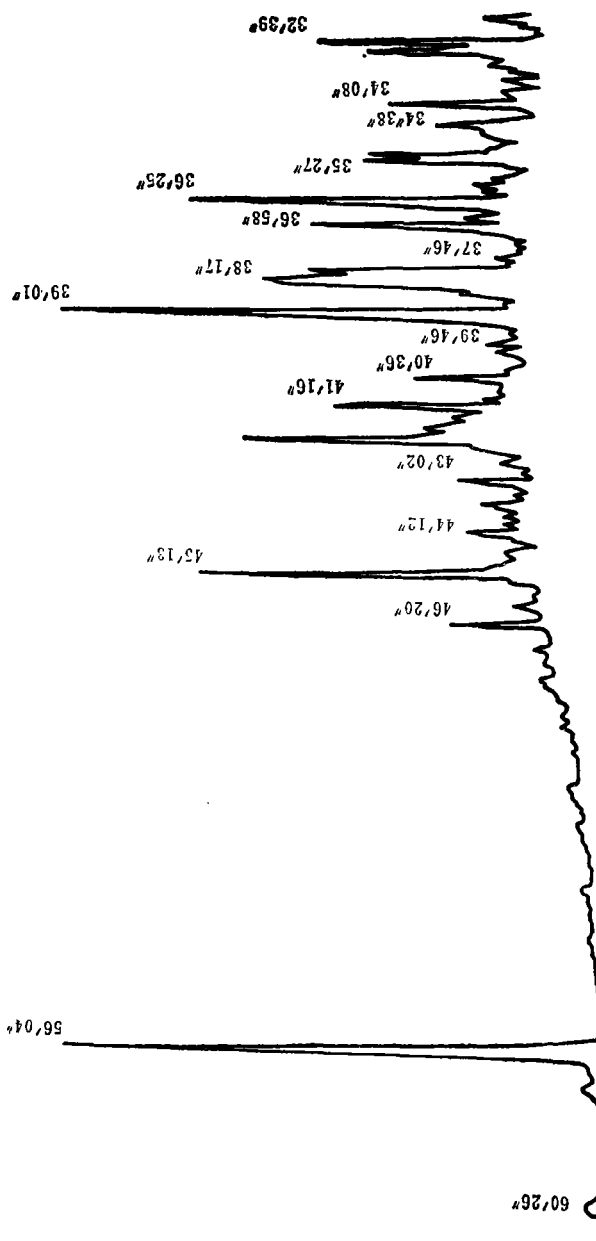


图 9 (b)、B 地区水样色谱图 (水样量 100 升)

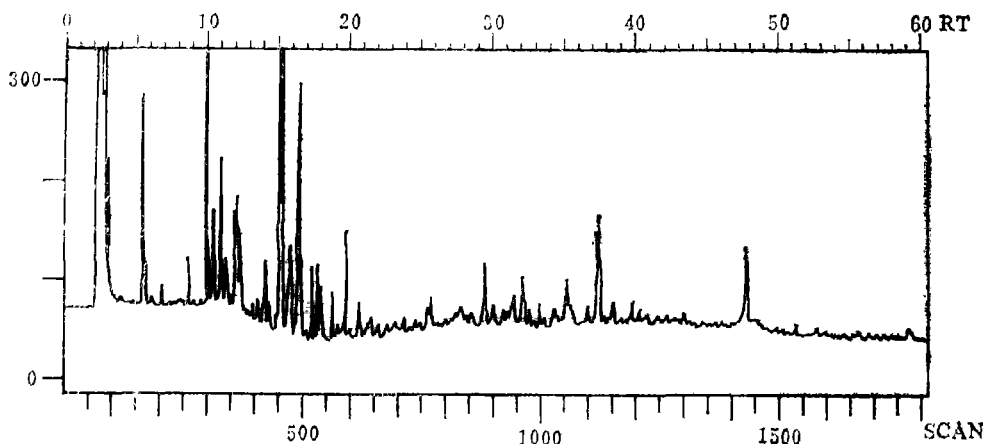


图7 B地区水样总离子流图

四、讨 论

1、我们采用了两组不同的试验条件对A地区地下水进行了三次测定：

(1) 相同的柱床，水样量不同（见图2和图3）。

(2) 相同的水样量，不同的柱床（见图3和图4）。

由色谱图可以看出分析结果是基本相同的，说明此方法重复性良好。由实验条件（1）可以确定水样量以100l为宜。由实验条件（2）说明树脂量加大时某些组分的吸附量增大。在色谱图中可以看到较高的色谱峰。对大柱床的吸附状况需作更深入的研究。

对同一地区多次水样的分析结果也极其相似，说明地下水中的有机污染物绝大部分是相对稳定的。

试验结果可以看出，在不同地区测出的化合物类型不同，说明本方法适用于不同类型地区的地下水的分析测定。

总之，实验结果表明本方法的适应性和重复性均得到肯定的结果。

2. Rohm 和 Hass 公司生产的苯乙烯和二乙烯苯共聚的大网状吸附树脂 XAD-4 对水中的醇、酯、醛、醚、芳烃、多核芳烃、农药等类型的化合物吸附均可达80%以上。由于它具有操作方便及适用性宽广的优点，所以适用于综合取样及大剂量水样的吸附。由我们的工作经验得出：鉴定出低含量污染物的几率直接和可用的样品量有关。为获得高浓度的样品量必须采用大量水样富集，方可达到实验要求。本工作取水样100l，富集至0.1ml，富集倍数 10^6 。为得到这么高的富集倍数，要求所用树脂及溶剂、器皿的本底值须符合要求，在这方面我们做了大量的处置工作，得到了合格的本底值（见图1）

3、水样的储存：为避免塑料制品带来的干扰，储水容器必须是玻璃制品。为消除容器壁可能的吸附物，玻璃容器除在使用之前清洗干净外，需在240℃高温烘箱中烘烤二小时。水样取来后，须在24小时内进行处置。

4、由本工作结果和取样点的地理环境综合分析可以看出地下水中所含的有机污染物与地面渗漏直接有关。A地区的西、南、北三面均有各类工厂，而且还是生活污水的汇集处，因此水中的有机污染物以小分子化合物及烷烃类化合物为主。而B地区地下水中的有机污染物和本地区工厂的产品直接有关，所鉴定出来的化合物五分之四以上为芳烃类化合物。这些都说明对地表面严重的渗漏现象应给予足够的重视。

5、本工作所鉴定出来的中性化合物如萘、联苯、苯并噻唑、蒽烯、茛等，和美国所报导的相同，说明由于环境污染引入到地下水中的这些有机污染物是稳定地存在于水体之中的。

6、地下水中所含有机污染物的种类在日益增加。这些有机物在水中的含量通常为 ppb 或更低的数值范围，相当于将 $0.5ml$ 有机物加入到 20 吨水中混匀。尽管水样的外观清彻、透明，经高倍数富集后的浓缩液已呈深棕色。该水体某些物质含量在 ppb 以上，但对人体危害性小；有些物质尽管含量极低，却对人体健康危害严重。根据目前国内外报导，很多有机污染物即属此类物质。因此建立水中痕量有机污染物的系统分析方法是十分必要的。

五、结 论

1、本文拟定的实验程序适用于含有痕量的多组分有机污染物水体的分析，也适用于不同类型的地区地下水中有机的分析。

2、对北京市A、B两地区地下水中的有机物进行了分离鉴定，鉴定出78种化合物。这些化合物与地面渗漏是密切相关的。

3、本方法简单、可靠，可以得到重复性的结果

(1983年1月18日收到)

参 考 文 献

- [1] I.H.Keith et al., "Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water", P.329 (1979) .
- [2] D.A.J.Murray, J.Chromatogr., 177, 135 (1979) .
- [3] Kurt Grob, J.Chromatogr., 84 (2) , 255 (1973) .
- [4] W.Emile Coleman et al., Environ.Sci.& Technol., 14 (5) , P.576—587 (1980) .
- [5] 吴仁铭等, 环境化学, 1 (1) , 429, 1982.
- [6] G.A.Junk et al., J.Chromatogr., 99, 745—62 (1974) .
- [7] Pieter Van Rossom, Ronald, G.Webb, J.Chromatogr., 150, 381 (1978) .