

蓟运河水中有机污染物的分离鉴定

王淑琴 孙思思 王相明 彭 安

(中国科学院环境化学研究所)

随着近代工业的发展,排放到河流中的有机化学品的种类和数量日益增多,分析鉴定天然水中的有机物已引起人们的普遍注意^[1],其含量低而成份复杂的问题已由于气相色谱和质谱联用技术的发展而获得满意的解决。Sheldon 和 Hites^[2]用此技术测定了 Delaware 河与 Charles^[3]河水中的有机物。Keith^[4]等曾对密西西比河等四条河流底泥中的有机污染物进行了表征和测定。本工作即是用气相色谱-质谱联用技术对蓟运河水中有机污染物作了比较系统的分离鉴定,这对评价河水质量,追踪污染源以及研究污染物的迁移转化和毒性都是有意义的。

实 验 部 份

一、试剂和设备

1. 试剂 二氯甲烷(分析纯,北京试剂厂出品)经两次蒸馏,并浓缩 10000 倍,用气相色谱仪检查合格后备用。

其它试剂均为分析纯。

2. 设备 旋转蒸发器; K-D 浓缩器; JMS-D300S 型色谱-质谱仪并配有 JMA-2000 数据系统(日本电子公司生产)。

二、样品的采集和预处理

1. 采样 1981 年 5 月和 10 月分别于蓟运河天津化工厂排污口附近和下游入海口大闸附近取样;并于河道中心和水面下 0.5—1 米深处用玻璃瓶采样,然后放入冰箱内保存。

2. 预处理 取 2 升水样放入 3 升试剂瓶中,用 10% 氢氧化钠溶液调至碱性 ($\text{pH} \approx 10$),然后加入 200 毫升纯制好的二氯甲烷,

搅拌萃取 1.5 小时。静止分层后,将上层水相移至另一试剂瓶,用 6N 盐酸将水相调至酸性 ($\text{pH} \approx 3$),再以 200 毫升二氯甲烷萃取。分别将两种萃取液离心 20 分钟,除去水相和乳化部份,有机相经无水硫酸钠柱除去残留水份。

为减少浓缩时损失,先用旋转蒸发器浓缩至 5—10 毫升(水浴温度为 30°C),然后将溶液转移至 K-D 浓缩器再浓缩至 0.2 毫升,必要时再放置数小时,使自然挥发浓缩至色谱出现满意的峰形为止。此时样品可供色谱-质谱联用仪进样。

三、气相色谱-质谱分离鉴定

用 JMS-D300S 型 GC-MS 及 JMA-2000 数据系统进行采集、存储和数据处理。气相色谱通过单喷嘴式分离器与质谱连接,通过总离子色谱 (TIC) 或计算机再现离子流色谱 (RIC),观察 GC 的分离效果。在 GC 实验过程中,由计算机控制的磁场对全部 TIC 进行连续循环扫描,将所采集的数据存储于磁盘中,再根据设计的程序进行数据处理。

毛细管气相色谱条件 不锈钢柱, 45 米 $\times$ 0.45 毫米内径,壁涂 OV-101 固定液,载气 He (99.999%, 四川产),柱前压 0.6 公斤/厘米²,尾吹 0.4 公斤/厘米²,柱温从 50°C 开始,以 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ 程序升温至 220°C ,进样口温度 240°C 。

质谱条件 电子轰击源,电子能量 70eV; 离子源温度 220°C ; GC-MS 界面温度 240°C ; 电离电流 $300\mu\text{A}$; 扫描范围 m/z 29—600amu; 分辨率 800—1000。

结果与讨论

一、关于水样的预处理

水样预处理的好坏,直接影响 GC-MS 的分离鉴定。本工作基本上采用美国 EPA^[5]的方法。由于样品中的成份复杂,直接溶剂萃取后进样,色谱分离效果不好。因此试样应先经碱性和酸性分组萃取,然后进样。从图 1 及图 2 看出,分离效果比较满意。

在碱性条件下,萃取蓟运河水样时出现严重的乳化现象,乳化部分约占总萃取相体积的 80%,很难分层,用玻璃纤维过滤^[6]由于堵塞而难于解决,采用离心分层,可得到清楚的界面。

二、鉴定出的有机物及其污染源

应用二氯甲烷在酸性及碱性条件下萃取得到的浓缩样品,分别应用 GC-MS 进行分析,各个色谱峰的鉴定结果列于表 1。鉴定是根据每个色谱峰所得的质谱图与标准谱图对照而获得。对天化排污口附近河段的水样,共鉴定出 76 种化合物。

表 1 蓟运河天化河段水中鉴定出的有机污染物

化合物种类	化 合 物 名 称
苯系物	甲苯 (A*, 4**, B5'***); 二甲苯 (B1', 2', 3'); 三甲苯 (B')
氯代苯	氯苯 (B4'); 二氯苯 (B3, 4, 5); 三氯苯 (B7, 8, 9); 四氯苯 (B11, 12, 13); 五氯苯 (A20); 六氯苯 (B22).
其它氯化物	五氯环己烯 (B16, 17, 19); 六氯环己烯 (B18); 1, 1, 1, 2-四氯乙烷 (A6).
有机氯农药	六六六 (B21, 23, 24, 25, 26; A31, 32, 33); DDD (B36, 38); DDT (B39, 41); DDE (B32, 35).
酚 类	一氯酚 (A5), 二氯酚 (A16), 三氯酚 (A19), 二氯一溴酚 (A22, 23), 二溴一氯酚 (A26), 三溴酚 (A29), 一氯一溴酚 (A17), 三氯酚 (A20).
酯 类	二异丁基邻苯二甲酸酯 (B29, A36)
烷 烃	$\begin{pmatrix} \text{B17, 18, 14, 6, 20, 27, 28,} \\ \text{30, 31, 33, 34, 37, 40, 42} \\ \text{A13, 25, 28, 31, 34, 35,} \\ \text{37, 38, 39, 40, 41, 42, 43} \end{pmatrix}$ C ₁ —C ₂₄ 烷烃
其 它	二氯乙基萘 (A7), 1, 2, 3, 4-四氢化萘 (A14)

* A 或 B 表示酸性萃取样或碱性萃取样;

** 表示 RIC 谱图中的峰号;

*** 表示收集 RIC 谱图之前出现的色谱峰,未包括在此图中。

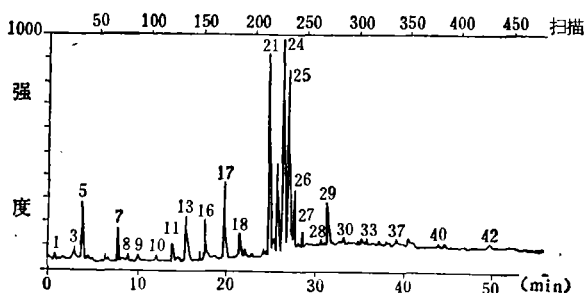


图 1 蓟运河天化河段再现离子流色谱图(碱性萃取样品)

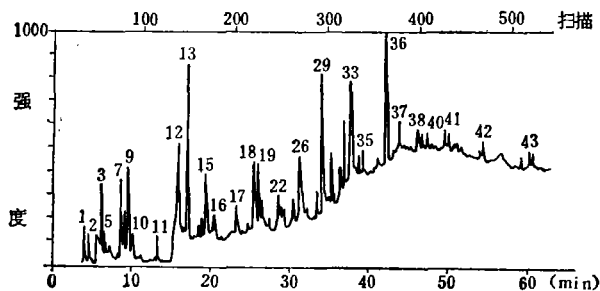


图 2 蓟运河天化河段再现离子流色谱图(酸性萃取样品)

从表 1 可以看出,蓟运河天化河段水中的有机污染物主要是有机氯农药及其它含氯化物,如图 1 中的峰 5 和峰 7 分别是二氯苯和三氯苯,峰 21—26 分别是农药六六六的五个异构体,这些含氯化物的色谱峰都较强,表明它们是主要成份。有机氯农药可能主要来源于天津化工厂农药车间的排放水;各种取代的氯苯化合物来源于天津化工厂氯苯车间的废水;其它含氯化物,如五氯环己烯、六氯环己烯、DDD、DDE 等都是有机氯农药六六六、DDT 的降解产物。

除有机氯化物外,表 1 中所列的各种取代酚类主要是氯酚和溴酚,它们存在于酸性萃取部分(图 2),这些化合物也主要来源于天津化工厂。

邻苯二甲酸酯类的色谱峰也较强(图 1 中的峰 29, 图 2 中的峰 36), 它们一般作为塑料工业的增塑剂, 许多河流中都能检出, 它来源于城市的一般工业生产, 没有固定的点源. 烷烃类化合物种类比较复杂(表 1), 主要包含 9—24 个碳的烷烃, 它们大部分来源于天津石油化工厂排放的废油, 少部分来源于汽车排放.

本方法用苯作标准样品, 最低检测浓度

是 10ppt.

三、特征离子的质量色谱

为了提高选择性和灵敏度分别作了某些化合物特征离子的质量色谱(见图 3 与图 4). 图 3 为有机氯化物特征离子的质量色谱图, 所设定的 20 个通道的含氯化化合物的特征离子峰, 都是对应 RIC 图中的强峰, 这进一步证明水样中的主要有机污染物是有机氯化物. 另外, 存在的含氯农药降解物尽管浓

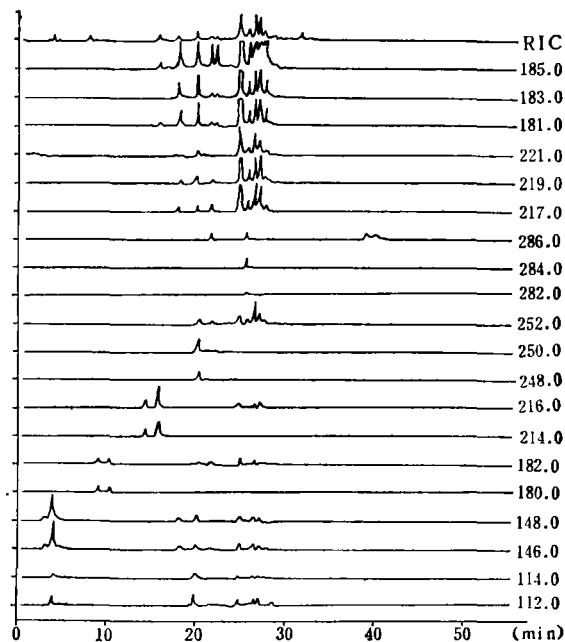


图 3 有机氯化物特征离子的质量色谱图

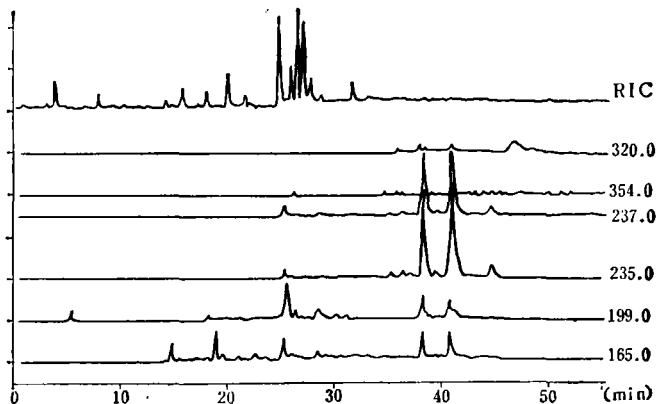


图 4 DDT 和 DDD 特征离子质量色谱图

度很低,有些在 RIC 图中显示不出来,但是应用选择性高的质量色谱法检测其特征离子则可以检出(图 4)。

四、选用的 OV-101 毛细管柱的分离效果较好,五种六六六异构体,三种三氯苯异构体,三种四氯苯异构体都能很好地分开(图 1 和图 2)。有些中性化合物在碱性和酸性萃取中都同时出现,这可能是由于碱性条件下一次萃取不完全所致。

参 考 文 献

[1] Keith, L. H. (ed.). *Identification and Analysis*

of Organic Pollutants in water, Ann Arbor Science, 1976.

[2] Sheldon, L. S., Hites, R. A., *Environ Sci. Technol.* 12, 1188 (1978).

[3] Hites, R. A. et al., *Science*, 178, 153 (1972).

[4] Keith, L. H. et al., *Water Quality Bulletin*, 6 (2), 4 (1981).

[5] Keith, L. H. and Telliard, W. A., *Environ. Sci. Technol.* 13, 416 (1979).

[6] Jungclaus, G. A. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 12, 88 (1978).

Ames 试验用于检测土壤样品中有机污染物的 致变活性研究*

赵振华 何大为 许征帆 张湘桥

(北京市环境保护科学研究所)

污灌、大气污染和垃圾倾倒等造成了土壤污染,而且有机污染物种类繁多,毒性复杂。现将我们用 Ames 试验和化学萃取分离相结合的方法应用于土壤样品分析的研究,报告如下。

材 料 与 方 法

1. 样品来源

选取一个污灌土样,两个清灌土样和一个对照土样,为使土样有代表性,每个地区的土样都是从附近 2—3 个地块中采集,每个地块一般打六个孔,用洛阳铲由地表向下分层采集,本报告所用土样均为 0—20 厘米的表层土,每点取样量约 40 公斤,运回实验室内风干、粉碎,用四分法混合均匀,过 20 目筛,用有机溶剂萃取前测定含水量。

1 号样 北京市西郊衙门口地区工业污

水灌溉菜地,1979 年 5 月采样,含水量为 1.4%。

2 号样 北京市西郊水源四厂地区的地下水灌溉菜地,1979 年 5 月采样,含水量为 6.7%。

3 号样 北京市东郊太阳宫地区地下水灌溉耕地,1980 年 5 月采样,含水量为 9.8%。

4 号样 北京郊区百花山山顶土,1980 年 9 月采样,含水量 4.1%。

2. 萃取方法

称取 150 克土样,倒入特制的滤纸筒内,放在 500 毫升脂肪提取器中用经重蒸的苯和甲醇(4:1v/v)萃取 12 小时(90℃),每个样

* 参加实验工作的还有赵定善和鄢兰同志,本所柳春芳同志提供土样,美国新泽西州医学院杨中枢教授在 S9 的制备和 P450 的测定中给予指导和帮助,谨致谢意。