

季节含量会有所减小。含量沿程分布在河水自净作用和汇纳含高铅来水影响下,呈现递降和上升的规律变化;衰减最大河段是最上游 1 至 3 号站一段。水中存在形态以颗粒态为主。

2. 表层底泥铅含量 1983 年 5 月 115.36 ppm, 范围 8.72 至 519.26 ppm, 高值也在 1 和 5 号站。含量随底泥深度而减小, 在 50cm 或 80cm 以下与沉积物背景值相当。表层底泥中铅主要以铁锰氧化物结合态和残渣态存在, 其次是硫化物有机质结合态; 碳酸盐结合态, 可交换态, 间隙水和可溶态的总和在 10% 以下。

3. 对于长 60 多公里, 年均水量 1.41 亿 m^3 , 年纳约 25 吨铅的南排污河来说, 河水及表层底泥中铅含量均未超过我国有关灌溉水质和污泥施田的铅标准。但考虑铅在环境中潜在影响和在底泥中呈现积累趋势, 应研究利用南排污河水灌溉和底泥施田的合理方法。若用挖掘法解决底泥中较高铅含量的潜在影响, 看来大约挖去 0.8 m 深底泥就可以了。

4. 南排污河水中铅的主要净化机制是悬浮物的

富集沉降和表层表泥的再富集; 富集特征是化学吸附, 其中溶解态铅转化为铁锰氧化物结合态占有重要地位。悬浮物对铅的吸附速度遵循 Kuo 和 Loke 经验式, 在现场条件下吸附速度较快。河水温度变化对吸附速度有重要影响; 河水 pH 变动范围小对吸附速度影响不明显; 试验初步表明悬浮物中有机组分的存在, 使其吸附速度有所减小。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国农田灌溉水质标准(修订稿)(1984)。
- [2] 中华人民共和国海水水质标准 (GB 3097-82)。
- [3] Tessler, A. et al., *Anal. Chem.*, **51** (7), 844 (1979)。
- [4] 中华人民共和国农用污泥中污染物控制标准 (GB 4284-84)。
- [5] Bowen, H. J. M. *Environmental Chemistry of the Elements*, p. 43, Academic Press Inc. (London), 1979。
- [6] 汤鸿霄等, 环境科学学报, **2**(4), 279(1982)。
- [7] Kuo and Loke, *Soil Sci. Soc. AM. Proc.*, **33**, 50-54 (1979)。

太湖水中有机污染物的分析、鉴定与评价

焦 玉 英 孙 思 思

(中国科学院环境化学研究所)

从本世纪六十年代起, 人们对太湖中存在的化学物质越来越关注, 发现湖水中污染物的浓度缓慢持续地增加, 并向着富营养化的方向转变。我国某些湖泊由于盲目地围湖造田, 破坏生态平衡, 水质不断下降, 影响着人们的健康。为了正确评价水质, 必须对水中的污染物, 进行系统的分析鉴定。而不能仅限于有机污染的综合指标, BOD, COD 等。

对水中痕量复杂有机物的鉴定, 关键在于对样品进行有效的净化和高效的富集。近年来广泛采用高分子多孔小球吸附富集方法。1972 年以来, 应用 XAD 系列树脂^[1,2]处理水样受到十分重视。它具有处理水样量大, 富集倍数高, 易于洗脱, 操作简单等优点。此外, 还可以通过选择不同极性的洗脱剂, 选择性地洗脱不同极性的有机物, 从而可以在一根柱上, 将极性不同的化合物分别洗脱出来。对未知物的鉴定, 最为有效、可靠的方法, 是应用色谱-质谱-计算机联用技术^[3,4]。

本文报道了我国五大淡水湖之一的太湖水中有

机物的分析鉴定以及水质评价的初步结果。应用 GDX-102 作为吸附剂, 二氯甲烷为洗脱剂。所得浓缩样品在两根极性不同的石英弹性毛细管柱上进行色谱分离和定量测定, 在色谱-质谱-计算机联机上作定性鉴定。根据已有的数据, 提供某些污染物的三致活性结果。在此基础上, 按饮用水源, 地表水质标准作了水质评价。

实 验 部 分

一、试剂和仪器

(一) 试剂

吸附剂 GDX-102, 40—60 目。

溶剂 乙醚、丙酮、甲醇及二氯甲烷均为分析纯。所用溶剂均在全玻璃蒸馏器中重蒸。二氯甲烷和水经两次重蒸。

(二) 仪器

HITACHI 663-50 型气相色谱仪, 氢火焰检测器。石英弹性毛细管色谱柱。

Shimadzu C-RIB 微处理机。

JMS-D300S 色谱-质谱仪配有 JMA-2000 计算机数据处理系统。

二、实验步骤

(一) 采样

1984 年 10 月在无锡市郊区的太湖水面, 用钻筒在水面下 50cm 处取样 80L, 保存在玻璃瓶中。由于湖中繁殖的绿藻较多, 水中含有一定的悬浮物和胶状物。因此, 水样在富集前用处理过的玻璃棉过滤。

(二) 富集

1. 吸附剂的处理

吸附剂 GDX-102 分别以乙醚、丙酮、甲醇的顺序在索氏抽提器内回流 8 小时, 浸泡过夜。在甲醇存在时湿法装入吸附柱。使用前用二次重蒸水冲洗吸附剂。

2. 吸附柱为 $\phi 26\text{mm} \times 280\text{mm}$ 的普通玻璃管。装填吸附剂高度为 10cm。经过滤的水样由吸附柱上端流入。柱下端用水泵减压, 控制水的流量在 50—70ml/min。

(三) 洗脱

水样全部通过柱后, 通氮气吹扫, 尽可能除去柱中保留的水分。加入一定量的二氯甲烷, 将吸附剂浸泡 30min, 接着以 2—3ml/min 的流速洗脱。三次洗脱液合并。最后, 用氮气尽可能吹尽洗脱液。洗脱液加无水硫酸钠脱水。

(四) 浓缩

洗脱液用 K-D 浓缩器通氮气减压浓缩至 1ml 左右。进样前再通氮气常温浓缩至 0.1ml。

(五) 色-质联用条件

色谱柱 DB-5、DB-1701 二柱均为 $\phi 0.25\text{mm} \times 30\text{m}$ 的石英弹性毛细管柱。

色谱条件 柱温: 初温 50℃ 保持 3min, 以 2℃/min 的升温速度升至 220℃。汽化室温度: 250℃。载气为氦气, 流量: 1ml/min, 分流比: 10:1。进样量: 2 μl 。

质谱条件 电子轰击源, 轰击能量 70eV, 离子化电流 300 μA , 离子源温度 220℃。收集质量范围: 10—500amu。磁场扫描速度 3S (扫全程)。

(六) 回收率及空白试验

本工作选用国产 GDX-102 高分子多孔小球为吸附剂是根据文献[5,6]的试验结果。该树脂对各类有机化合物除吡啶外均有 85% 左右的回收率。根据本所地下水测试组用二氯甲烷作洗脱剂对 14 种不同类型的有机物试验结果, 回收率在 80% 左右。说明所用的吸附剂和洗脱剂均能较好的完成水中痕量有机物的富集和回收。

环境中痕量有机物的分析工作中, 要防止外来干扰。因此在试验中所用试剂, 吸附剂及各种玻璃器皿, 均经过严格的处理。当本底值很低, 不干扰测试时, 再开始工作。图 1 为空白试验的气相色谱图。



图 1 空白试验气相色谱图

结果与讨论

图 2、图 3 分别为太湖水样在 DB-5、DB-1701 两根石英弹性毛细管色谱柱上, 色-质联用的再现离子流图。

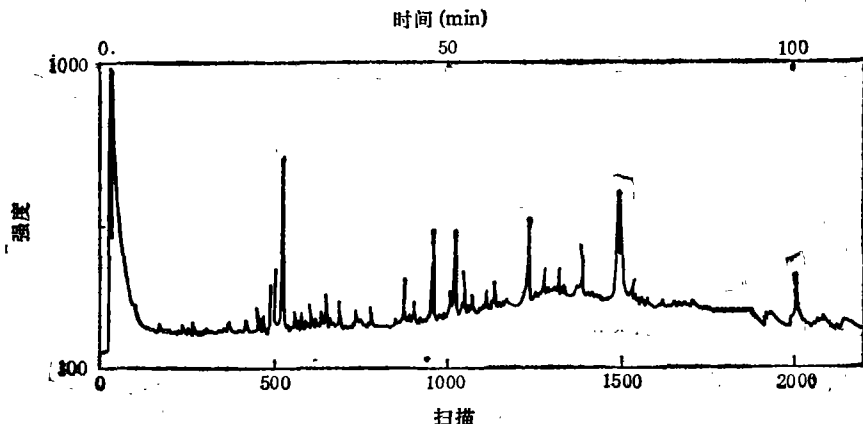


图 2 DB-5 色谱柱扫描的再现离子流图

表 1 太湖水样中的有机污染物

有机污染物	化学式	分子量	定性方法	有机污染物	化学式	分子量	定性方法
4,5-二甲基壬烷	C ₁₁ H ₂₄	156	MS	丁化羟基茴香醚	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180	MS
十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212	GC-MS	邻-甲代烯丙基酚	C ₁₀ H ₁₂ O	148	MS*
十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	GC-MS	2,6-二特丁基-4-甲基酚	C ₁₅ H ₂₄ O	220	MS*
十七烷	C ₁₇ H ₃₆	240	GC-MS	邻-异丙基酚	C ₉ H ₁₂ O	136	MS
十八烷	C ₁₈ H ₃₈	254	GC-MS	仲-辛基酚	C ₁₄ H ₂₂ O	206	MS
十九烷	C ₁₉ H ₄₀	268	GC-MS	(+)-顺-藜-反-酚-[3]	C ₁₀ H ₁₈ O	154	MS
廿烷	C ₂₀ H ₄₂	282	GC-MS	2,3-二氢-2-甲基苯并呋喃	C ₉ H ₁₀ O	134	MS*
廿一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	GC-MS	2,6-二特丁基-1,4-苯醌	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	MS*
廿二烷	C ₂₂ H ₄₆	310	GC-MS	氧蒽	C ₁₂ H ₈ O	168	MS*
廿三烷	C ₂₃ H ₄₈	324	GC-MS	2-甲基-5-丙酰呋喃	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	MS
廿四烷	C ₂₄ H ₅₀	338	GC-MS	萘	C ₁₀ H ₈	128	MS*
螺(4,4)壬烯	C ₉ H ₁₄	122	MS	1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142	MS*
杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	MS*	2,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	156	MS
4-苯基十二烷	C ₁₈ H ₃₀	246	MS	菲	C ₁₄ H ₁₀	178	MS
联苯	C ₁₂ H ₁₀	154	MS	3-甲基菲	C ₁₃ H ₁₂	192	MS*
雪松烯醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	MS*	2,5-二甲基菲	C ₁₆ H ₁₄	206	MS
萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	MS*	萤蒎	C ₁₆ H ₁₀	202	GC-MS
2-甲基-5-(1-甲基乙基)二 环(3,1,0)己醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	MS	芘	C ₁₆ H ₁₀	202	GC-MS
对-伞花醇-[α]	C ₁₀ H ₁₄ O	150	MS	3-乙酰基-4-羟基-6- 甲基-2-吡啶酮	C ₉ H ₉ NO ₃	167	MS
4-苯基苯甲醛	C ₁₃ H ₁₀ O	182	MS	顺-4-苯基-5-异丙基-2- 噻唑烷酮	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂	205	MS
2-蒽酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	MS	7-甲基-2-氨基-1,8-二氮 杂萘	C ₉ H ₉ N ₂	159	MS
马鞭草烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150	MS*	邻-硝基酚	C ₆ H ₅ NO ₃	139	MS
2,4-二甲基苯乙酮	C ₁₀ H ₁₂ O	148	MS	3-羟基-4-硝基甲苯	C ₇ H ₇ NO ₃	153	MS
[E]-香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	MS	3-乙酰氧基-4-甲基吡啶	C ₈ H ₉ NO ₂	151	MS*
1,5-二特丁基-3,3-二甲基 二环-[3,1,0]己酮-[2]	C ₁₆ H ₂₈ O	236	MS	0-erythro-4-(imidazol- 4-yl) butane-1,2,3-triol	C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₃	172	MS
苯甲酰基丙酮	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	MS	二正丙基砒	C ₁₆ H ₁₄ SO ₂	150	MS
软脂酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	GC-MS	苯并噻唑	C ₇ H ₅ NS	135	MS*
十八烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	MS	1-甲基苯并(1,2-B)(4,3- B)联硫基酚	C ₁₁ H ₈ S ₂	204	MS
硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	GC-MS	异丙基-特丁基硫醚	C ₇ H ₁₆ S	132	MS*
二氢弥猴桃(醇、酸)内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180	MS	1-苯基-2-硫杂丙烷	C ₈ H ₁₀ S	138	MS
邻-苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	GC-MS*	二苯砒	C ₁₂ H ₁₀ SO ₂	218	MS
邻-苯二甲酸二正丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	GC-MS*	磷酸硫苄基二异丙烷	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS	288	MS
2,3-二氢法呢基乙酸酯	C ₁₇ H ₃₀ O ₂	266	MS*	六六六**	C ₆ H ₆ Cl ₆	288	MS*
2-甲基-2-羟基异丁酸甲酯	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	MS	3,3,3-三氯-2-甲基丙烯	C ₄ H ₅ Cl ₃	158	MS*
苯甲基戊酯	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192	MS	二-(2-氯乙基醚)	C ₄ H ₈ Cl ₂ O	142	MS*
邻-苯二甲酸二辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	MS*	3,3,3-三氟-n,n-22三氟- 甲基-丙酰胺	C ₇ H ₃ NOF ₃	263	MS
邻-苯二甲酸二环己酯	C ₂₀ H ₂₈ O ₄	330	MS	dihydrokhusilol	C ₁₄ H ₂₂ O	206	MS
methyl-4-[6'-methyl heptan-4'-on-2'-yl]- cyclohex-1-enscar boxylate [+]-ju-vabione]	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	266	MS				

* 在极性不同的色谱柱上,色-质联用均获得质谱图。

** 二种异构体。

表 1 列出了太湖水中存在的有机污染物。

由表 1 可见,太湖水样中存在有机物的种类很多。由于吸附剂只用二氯甲烷直接洗脱,要在一根

色谱柱上分离如此复杂的样品,很可能出现某些谱峰的重叠,给鉴定带来困难,也有可能是样品中的某些有机物被某种极性的色谱柱吸附。因此,本工

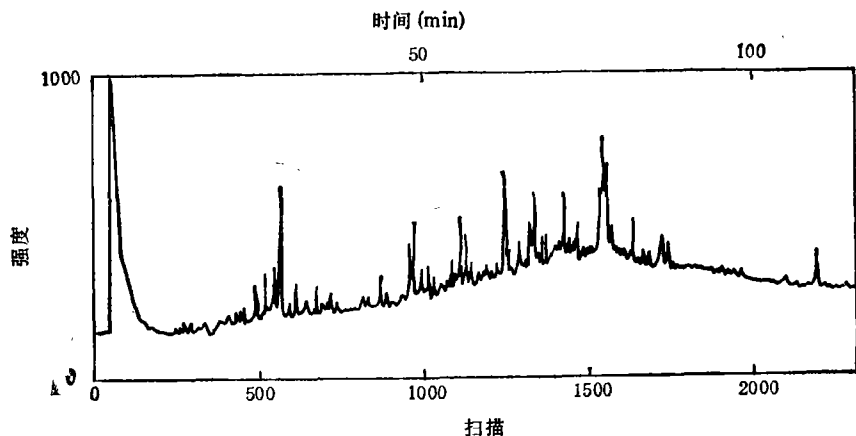


图 3 DB-1701 色谱柱扫描的再现离子流图

作采用两根极性不同的毛细管色谱柱进行色-质联用的分析,既能克服某些重叠峰带来的鉴定困难,又能获得更多的信息,有两套质谱谱图。对于绝大多数有足够强度的色谱峰,都得到了比较标准的质谱图。本工作所获质谱图采用与 EPA/NIH 标准谱图集,标准质谱图登记以及质谱八强峰索引中的谱图数据相比较,对照而得到每个化合物的定性结果。对那些在极性不同的色谱柱上得到两张标准质谱图的有机污染物,它们的定性结果更为可靠。对于某些只根据质谱图难以定性的化合物,例如,没有分子离

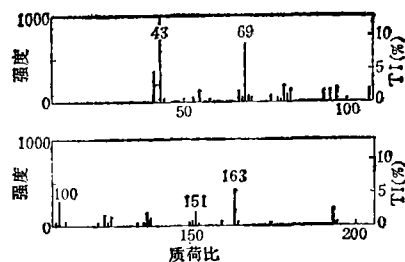


图 4 [E]-香叶基丙酮的质谱图

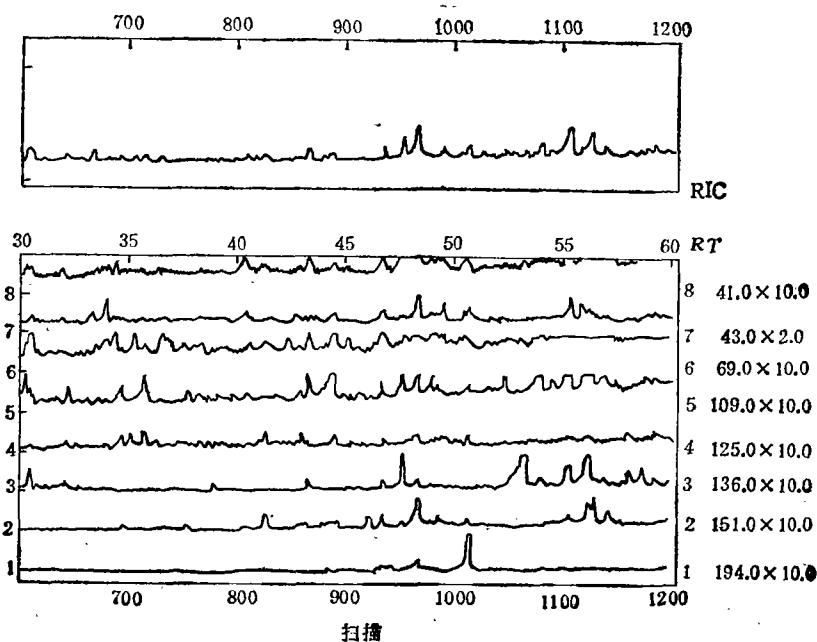


图 5 [E]-香叶基丙酮的质量色谱图

表 2 有“三致”效应的有机污染物

有 机 污 染 物	致突	致畸	致癌	水生生物 毒性	有 机 污 染 物	致突	致畸	致癌	水生生物 毒性
α -萘酮	+				甲基菲*	+			
十八烯酸	+				萤蒽	+			
邻-苯二甲酸异丁酯		+			蒽**				
邻-苯二甲酸正丁酯	+	+		+	联苯	+			
邻-苯二甲酸二辛酯	+	+			六六六	+	+	+	+
丁化羟基茴香醚	+	+			二-(2-氯乙基)醚	+		+	
1-甲基萘	+								

* 致突变剂。 ** 可疑致肿瘤物。

子峰的高碳烷烃、同分异构体的区分等等,采用标样的色谱保留时间,结合质谱定性结果,对这些化合物作出准确的判断。对在色谱中比较弱的峰,尽管也得到它们的质谱图,但难以确认,则采用质量色谱法定性。图 4 是水样中某化合物的质谱图,峰强很弱,含有杂质。用质量色谱法定性为 [E]-香叶基丙酮。图 5 为该化合物的质量色谱图。

由于采样点靠近农田和果园,样品中检测出有机氯农药。鉴定出烷烃系列化合物来自燃油,是船只航行造成污染的结果。从表 1 中所列出的化合物来看,绝大部分来源于工业三废排放,属于人工合成化学品及其在环境中降解产物,如联苯,多环基萘,邻苯二甲酸酯类,某些酮和醚类等。有些化合物来自生活排污,如作为洗涤剂用的二苯砒。此外,鉴定出来的某些化合物属于天然有机物,如雪松烯醇,二氢弥猴桃内酯,萜类等。

表 3 湖水中部分有机污染物浓度

有机污染物	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	有机污染物	浓度 ($\mu\text{g/L}$)
十五烷	0.036	正丁酯	3.62
十六烷	0.039	邻-苯二甲酸二辛	
十七烷	0.09	酯	0.064
十八烷	0.10	萘	0.02
十九烷	0.052	甲基菲	0.008
廿 烷	0.072	二甲基菲	0.019
廿一烷	0.067	萤蒽	0.091
廿二烷	0.032	蒽	0.047
廿三烷	0.026	软脂酸	0.72
邻-苯二甲酸二		六六六	0.15
异丁酯	0.16	苯并噻唑	0.039
邻-苯二甲酸二			

据文献 [7] 具有“三致”效应的化合物列于表 2。

表 2 中具有“三致”效应的有机污染物,是目前

人们非常重视的有毒有机物。例如,萤蒽已被明确规定为影响健康的特殊化学物质^[8]。

对烷烃、邻-苯二甲酸酯类、多环芳烃等等有机物,用气相色谱结合微处理机作了定量分析,结果见表 3。

从表 3 得出,除六六六和邻苯-二甲酸酯、软脂酸外,被测的有机物浓度均在 ppb-ppm 范围内。

分析结果表明,太湖水已受到一定程度的污染。鉴定出许多种类污染物,包括难降解的污染物,具有“三致”活性的污染物以及导致富营养化的污染物。太湖的一些河口附近因受城镇入湖河道的直接影响,水生生物组成上耐污种群明显成为优势种,藻类繁生,出现富营养化现象。

对于地表水质评价可采用综合污染指数——均值型指数 P 来表示^[1]。欧洲饮用水水源(地表水)分级标准列入表 4。

表 4 地面水环境质量分级标准

P	<0.2	0.3— 0.4	0.4— 0.7	0.7— 1.0	1.0— 2.0	>2.0
级别	清洁	尚清洁	轻污染	中污染	重污染	严重污染

根据表 3 的数据和“欧洲饮用水标准值”中的标准浓度计算 P 值, 结果为 0.36。可见太湖水属于“尚清洁”的地面水。这与采用综合性指标 BOD、COD 的水质评价结果相符。

太湖沿岸城镇入湖河水虽已遭受一定程度的污染,但其水量占总出入湖泊河道水量的比例并不高,太湖容量大,清洁水补给来源多,以致目前太湖水质仍保持在“尚清洁”水平。但是必须看到,随着太湖沿岸工农业的发展,特别是乡镇企业的发展,三废排放会给太湖带来更大的冲击。初步出现富营养化现象应引起注意,必须采取有效措施切实加以保

(下转第22页)

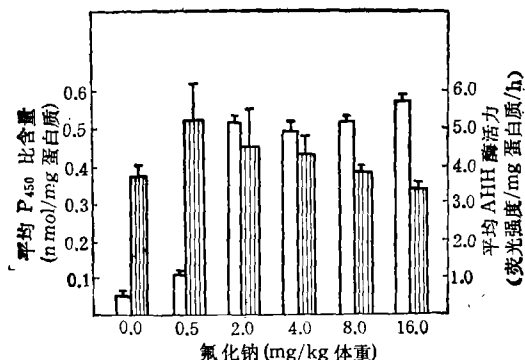


图1 不同剂量氟化钠在与 Aroclor 1254 联合诱导实验中对 P_{450} 比含量和 AHH 酶活力的影响

□ P_{450} 比含量 ▨ AHH 酶活力

活力强度的作用不明显。总之，氟化钠在联合酶学实验中对于 Aroclor 1254 诱导活力不发生显著的抑制或增强作用。

综上所述，氟化钠在单独和联合的实验中对混合功能氧化酶活力都不发生明显的影响，表明诱导能力低下，与氟化钠在整体动物单独染毒时诱发微核强度低相一致；而与在联合染毒时显著地抑制强致癌物致微核活性的现象不相一致。这一方面反映氟化钠既不影响 AHH 酶系中任何中间环节，也不影响激活(增毒)或失活(解毒)的整个酶作用过

程。另一方面反映氟化钠在整体动物发生的遗传效应上，不论单独或联合的，都不影响混合功能氧化酶。总之，氟化物的抗致突变或抗癌性，通过改变诱导酶活力而发生抑制效应的可能性不大。

通过本实验室有关氟与强致癌物联合的细胞遗传学^[10]和酶学的实验，初步提示欲进一步了解氟化物的抗致突变性，或许先需从膜毒理学研究着手，因为抗性效应可能发生在作用物的运动阶段，更可能是在与膜发生接触的过程中。

参 考 文 献

- [1] 贺维顺等, 环境科学学报, **3**(2), 94(1983).
- [2] 刘爱华等, 环境科学学报, **4**(2), 387(1984).
- [3] Kram, D. et al., *Mut. Res.*, **57**, 51 (1978).
- [4] Holland, R. I. et al., *Fluoride*, **12**, 167(1979).
- [5] Рубенчик, Б. Л., *Литание, Канцероген и Рак*, Глава 8, стр. 84-156, Наука Думка, 1979.
- [6] Digiovanni, J. et al., *Carcinogenesis*, Vol. 5, pp. 262-310, Slag, T. J. Eds. Raven Press, 1980.
- [7] Lowry, O. H. et al., *J. Biochem.*, **75**, 265 (1951).
- [8] Malsubara, T., *Anal. Biochem.*, **75**, 596(1976).
- [9] Nebert, D. W. et al., *J. Biol. Chem.*, **243**, 6242 (1968).
- [10] 王英彦等, 环境科学学报 **6**(2), 239(1986).

(上接第 90 页)

护。

此项研究得到了无锡市环境保护监测所陶大钧同志和本所陈定茂同志的热情帮助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Burnkam, A. K., et al., *Anal. Chem.*, **44**, 139 (1972).
- [2] Dressler, M., *J. Chromatogr.*, **165**, 167(1979).
- [3] McIntyre, A. E. and Lester, J. N., *The Science*

of the Total Environment, **27**, 201(1983).

- [4] Dahlgran, J. R. and Abrams, L., *J. High Resolt. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, **5**, 656 (1982).
- [5] 阎长泰等, 环境化学, **1**, 372(1982).
- [6] 阎长泰等, 环境化学, **2**, 39(1983).
- [7] National Institute for Occupational Safety and Health, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, NTIS, New York(1981—1982).
- [8] 史安洋等, 国外水和空气质量标准, 418 页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1979年。