

# 突发性水环境应急监测中快速定性未知有机污染物及案例分析

王玉祥,丁金美,杨文武,王厚俊  
(江苏省泰州环境监测中心,江苏 泰州 225300)

**摘要:**近年来我国水环境突发性污染事故呈逐年上升趋势,但目前还没有形成一套规范和完整的应急监测体系。结合 3 个具体案例,介绍了一套操作性、针对性强的突发性水环境应急监测工作方法。提出,在检测未知挥发性有机物时,首先采用便携式气相色谱-质谱仪对污染物进行初筛,再用台式气相色谱-质谱联用仪做准确定性;在检测未知半挥发性有机物时,主要采用液液萃取法进行前处理,采用台式气相色谱-质谱联用仪对污染物定性。该方法能够快速、高效地鉴定出样品中未知有机污染物的种类,可为今后类似的突发性水环境污染事故提供参考。

**关键词:**水环境;有机污染物;应急监测;定性

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)03-0023-04

## Case Study: Quickly Identify Unknown Organic Pollutants in Emergent Water Pollution Event

WANG Yu-xiang, DING Jin-mei, YANG Wen-wu, WANG Hou-jun  
(Jiangsu Province Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

**Abstract:** In recent years, sudden pollution accidents of water environment in China show an upward trend year by year, but there is not yet a set of standard and complete emergency monitoring system. Based on three specific cases, a set of operational and targeted emergency monitoring method for water environment emergency monitoring was introduced. When detecting unknown volatile organic compounds, the pollutants were initially screened by portable gas chromatography-mass spectrometer, followed by desktop gas chromatography-mass spectrometer as exact qualitative analysis. For the detection of unknown semi-volatile organic compounds, liquid-liquid extraction method was mainly used for pretreatment, and the pollutants were characterized by desktop gas chromatography-mass spectrometer. The method can identify the unknown organic pollutants in samples quickly and efficiently, and can provide reference for similar emergent water pollution event in the future.

**Key words:** Water environment; Organic pollutants; Emergency monitoring; Qualitative

突发性水环境污染事件是指突然发生的,由于人为疏忽或者错误操作导致污染物泄漏而引起的水环境污染,不仅破坏了环境的生态平衡,还威胁着人民群众的生命健康,影响着政治、经济和社会的稳定<sup>[1]</sup>。根据原国家环保部发布的《中国环境状况公报》有关数据,近年来我国水环境突发性污染事故呈逐年上升趋势,对人类健康和生态平衡造成较大的潜在风险。在突发性水环境污染事故发生时,应急监测是事故处置的重要环节,如何快速测定污染物,对科学决策起到十分重要的作用。目前,我国还没有形成一套规范的应急监测的方法体系<sup>[2]</sup>。国外尤其是美国的分析方法较系统,但主

要针对大气环境和污染源监测,采用常规分析方法。现通过近年来某市较大有机污染应急事故案例分析,介绍如何采用气相色谱质谱(GC-MS)法对未知有机污染物进行准确判定,形成一套操作性、针对性强的工作流程,为今后突发性水环境污染事故的应急监测提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:Agilent 7890B/5977A 气相色谱-质谱

收稿日期:2019-02-27;修订日期:2019-04-09

作者简介:王玉祥(1986—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

联用仪(美国 Agilent 公司);HAPSITE ER 便携式气相色谱-质谱仪(美国 INFICON 公司);分液漏斗(500 和 1 000 mL);CQ-100 型振荡器(吉林欧伊尔环保科技发展有限公司)。

试剂:正己烷、二氯甲烷、甲醇、丙酮、乙腈(均为农残级,上海安谱实验科技股份有限公司);标准内标物质氟苯和 1,4-二氯苯-d4(25 mg/L,美国 o2si 公司);仪器性能检查标准溶液 4-溴氟苯(25 mg/L,美国 o2si 公司);氯化钠和无水硫酸钠(均为分析纯,无锡市亚盛化工有限公司),使用前均在 400 °C 马弗炉中灼烧 4 h,冷却后装入磨口玻璃瓶中,置于干燥器中保存。

### 1.2 仪器条件

在有机污染事故中,应同时针对挥发性有机物和半挥发性有机物进行初步筛选。测定未知挥发性有机物时,仪器条件可参考文献[3-4];测定半挥发性有机物时,需要快速定性锁定污染特征因子,色谱峰应具有比较满意的分离度,具体可参考文献[5],当准确锁定污染物后,可进一步优化仪器条件,实现在最短时间里分析更多的样品。

未确认污染物前,不管挥发或者半挥发有机物,首先应设置质谱条件为总离子流质谱扫描(SCAN),再结合标准谱图,进行定性分析。

### 1.3 样品采集与保存

挥发性有机物:样品瓶采样前用甲醇清洗,采样时不需要荡洗。海水、地下水、地表水和废水的样品采集分别参考文献[6-8]的相关规定执行,所用样品均采集平行双样。采样前,需要向每个样品瓶中加入适量抗坏血酸,冷藏运输,运回实验室立即放入冰箱中,4 °C 保存,尽快分析。

半挥发性有机物:用 1 000 mL 棕色磨口玻璃瓶采集水样,先用水样将采样容器荡洗 1~2 次,然后将瓶子水平浸入水面使水样缓缓盛入,样品应充满容器,上方不留空间,并加盖密封。采集水样后,冷藏运输,运回实验室立即放入冰箱中,4 °C 保存,尽快分析。

### 1.4 样品前处理

挥发性有机物:主要分析方法有顶空法、吹扫捕集法、固相微萃取法、气相色谱-质谱联用法、顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱法和固相微萃取-毛细管气相色谱法等。现采用静态顶空-气相色谱-质谱仪法,样品前处理由仪器自动处理完成,此方法对于现场应急监测工作,具有检出限低、

操作简单、分析时间短(10 min)等特点,可对复杂有机化学组分进行定性鉴别与半定量检测,并在一定条件下实现连续性实时监测功能,因此,在测定有异味的水样时,优先选择此方法。具体方法是量取 20 mL 水样到顶空瓶中,预热上机分析。

半挥发性有机物:在不知道水中污染物种类时,应尽可能提取全部污染物,以免漏检,这就要求前处理过程简单高效。实验室常用的前处理方法主要有液液萃取和固相萃取等。虽然固相萃取法可以实现仪器自动处理样品,但萃取时间较长、有机溶剂用量大、操作不灵活,适用于大批量样品的萃取<sup>[5]</sup>。液液萃取法具有操作简单、快速和成本低等优点,适用于应急监测,因此一般情况下,主要选择液液萃取法进行样品前处理。具体步骤如下:量取 500 mL 水样于 1 000 mL 分液漏斗中,加入 15 mL 二氯甲烷或正己烷作为萃取剂,快速手工振荡或使用振荡器振荡 5 min,静置分层后取有机相,萃取 2 次,前处理大约需要 20 min,富集倍数为 100~1 000 倍。

有些污染物属于有机强酸或者强碱,排入水中迅速被稀释,有机污染物会电离成离子被水分子包围,用有机溶剂无法将其从水样中萃取出来,因此,对未知污染物水样,要进行 pH 值调节。具体步骤如下:①直接用二氯甲烷萃取水样 1 次。②若样品的 pH 值呈酸性,用盐酸调节水样 pH 值 < 2,用二氯甲烷萃取 1 次,然后用氢氧化钠调节水样 pH 值 > 11,再用二氯甲烷萃取 1 次;若样品的 pH 值呈碱性,用氢氧化钠调节水样 pH 值 > 11,用二氯甲烷萃取 1 次,然后用盐酸调节水样 pH 值 < 2,再用二氯甲烷萃取 1 次。③萃取液分别用无水硫酸钠脱水,浓缩、氮吹至 1 mL,再上机分析。例如分析水样中酚类或硝基酚类等化合物,此类物质前处理时要考虑水样中 pH 值的影响。

### 1.5 未知污染物定性

采用仪器系统内美国国家标准与技术研究院(NIST)谱库,对样品中各组分进行定性。对于全扫描方式,目标化合物在标准质谱图中的相对丰度 > 30% 的碎片离子,都应在样品实际质谱图中存在,而样品质谱图中相对丰度与标准质谱图中相对丰度的绝对值偏差应 < 20%。对于便携式气相色谱-质谱仪,质谱图匹配度 > 700,而大型质谱图匹配度 > 90,就可以基本确认是该物质,低于此匹配度,应进一步确认,以免基质或同分异构体干扰。

在水环境应急监测中如果要对未知有机污染物进行准确性,科学评估事件对环境的影响,除采用仪器比对、双柱测试等方法外,还可以及时联系国内外具有研制标准品资质的院所和企业,定制相应标准品,为水环境应急监测中对未知物的判断提供有力支撑。

## 2 案例分析

确定污染物的来源,最常用的方法是将水样中测得的污染物与可疑污染源的组分进行对比。如果污染物成分复杂,可以比较特征污染物,这种特征污染物可能是企业的原料、产品、中间体或副产物。此外,在进行此类事故监测时,有时因为监测人员到达时生产已停止,而采集不到发生排污时的水样,此时可以采集排污口下游水样,也可采集污水曾流过的河床底泥,通过测定底泥中的成分确定企业排放的污染物。

### 2.1 挥发性有机物测定

对样品中未知有机物的定性,可以将气相色谱的高分辨能力和质谱检测器的定性分析能力结合起来,能够极大地提高应急监测效率<sup>[9-10]</sup>。对较干净的地表水,先用便携式气相色谱-质谱仪做初筛,根据定性结果判断出有机物的种类和大致浓度,再用台式气相色谱-质谱联用仪做准确性。

2015 年 9 月,在某市饮用水污染事件中,由于污染物来源于移动中的船只,排入长江的污染物迅速被长江水稀释,污染物特征因子在长江中质量浓度较低,半定量结果约为  $1 \mu\text{g/L}$ ,采用实验室常用方法无法检测到。此时宜采用内置微型样品预浓缩系统的便携式气相色谱质谱仪,测定结果可达到  $10^{-6}$  数量级。

通过实际分析,结果见图 1、图 2(a)(b),图 1 是二乙基二硫醚色谱图,出峰时间 5 min 16 s,图 2 是其标准质谱图(a)与实际样品质谱图(b)的对比,匹配度 843 ( $>700$ ),初步认定二乙基二硫醚为特征因子,因污染事故的特征因子判断及时,为公安机关寻找和排查线索提供了有力的证据。

一般情况下,在应急监测中把检出浓度最高的物质作为事故的特征污染因子,这些特征污染因子往往是企业的主要污染排放物,但在特殊情况下,

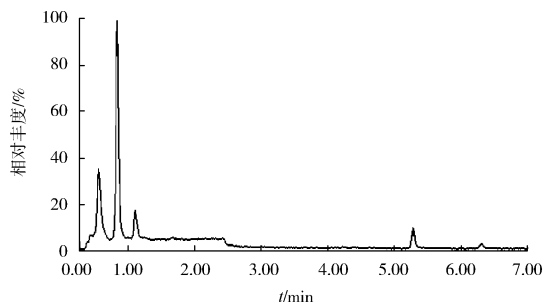


图 1 二乙基二硫醚色谱图

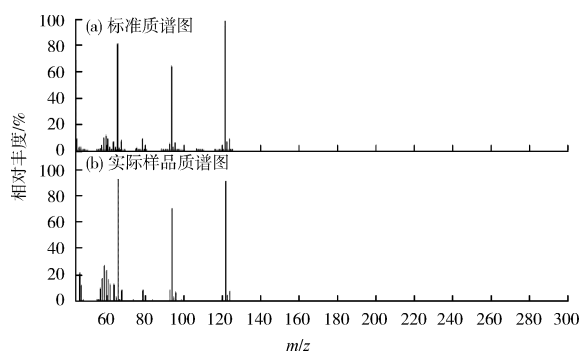


图 2 二乙基二硫醚质谱图

事故的特征污染因子也可能是企业的次要污染排放物。2013 年,在某市水厂应急监测中,采用便携式气相色谱-质谱仪分析,结果见图 3、图 4(a)(b),图 3 是 N,N-二甲基苯胺色谱图,图 4 是其标准质谱图(a)与实际样品质谱图(b)的对比,匹配度 930 ( $>700$ ),可以认定 N,N-二甲基苯胺是污染特征因子。但没有一家企业排放的污水申报中含有 N,N-二甲基苯胺,通过公安、海事和安检等部门的侦查,在某家企业收集池内发现了该污染特征因子。最后确认该企业有偷排行为,偷排污水中含有 N,N-二甲基苯胺。

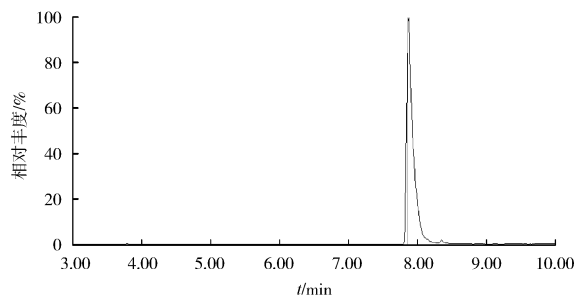


图 3 N,N-二甲基苯胺色谱图

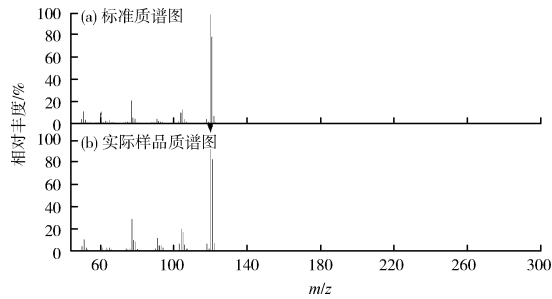


图 4 N,N-二甲基苯胺质谱图

## 2.2 半挥发性有机物测定

对于半挥发性有机物,测定步骤是:首先选用二氯甲烷或正己烷溶剂直接萃取,其次脱水、氮吹浓缩,最后上机分析。在 2015 年某市河流污染事故中,实际水样按照半挥发性有机物测定步骤,用台式气相色谱-质谱联用仪分析,结果见图 5、图 6 (a)(b),分析出的特征污染因子是磷酸三(1-氯-2-丙基)酯,与标准谱图对比,匹配度 95 (> 90),基本可以确认其是主要污染物。

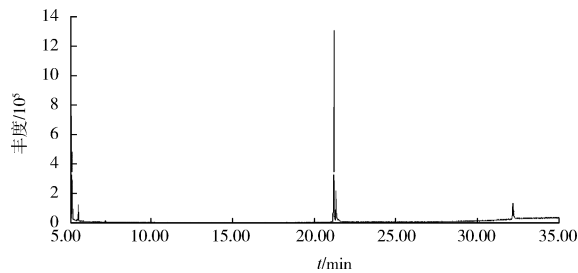


图 5 磷酸三(1-氯-2-丙基)酯色谱图

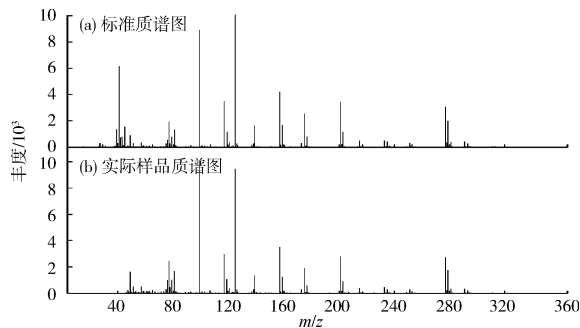


图 6 磷酸三(1-氯-2-丙基)酯质谱图

## 3 结语

环境应急监测是突发性环境污染事故处置的首要环节,可为环境污染事故及时、准确进行处置提供科学依据。近年来,国家水环境应急监测能力进一步增强,引进了一系列先进的应急监测仪器设备,在此基础上,亟须紧扣环境污染监测实效性强、事故现场试验条件限制多等特点,建立适用性强的应急监测技术方法体系<sup>[11]</sup>。在污染事故应急监测中,气质联用技术能够快速、高效地鉴定出样品中未知有机污染物的种类,虽然该方法还存在无法测定高沸点、稳定性差和大分子量的有机物等缺点,但因其方法相对成熟,可以作为首选方法用于环境应急监测中。

### [参考文献]

- [1] 徐彭浩,吴敏华,徐建宏. 突发性环境污染事故应急系统及其响应程序[J]. 中国环境监测,1998,14(5):33-36.
- [2] 杨勋兰,宋庆国,郭正,等. 黄河水体挥发性有机物全自动在线监测[J]. 人民黄河,2013,35(12):41-46.
- [3] 环境保护部. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法:HJ 639—2012 [S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [4] 环境保护部. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法:HJ 686—2014 [S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [5] 中华人民共和国水利部. 固相萃取气相色谱/质谱分析法(GC/MS)测定水中半挥发性有机污染物:SL 392—2007 [S]. 北京:中国水利水电出版社,2008.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输:GB 17378.3—2007 [S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [7] 国家环境保护总局. 地下水环境监测技术规范:HJ/T 164—2004 [S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [8] 环境保护部. 地表水自动监测技术规范(试行):HJ/T 915—2017 [S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [9] 吕天峰,张宝,滕恩江,等. 水污染事故中半挥发性有机物应急监测方法研究[J]. 环境监测管理与技术,2013,25(2):38-42.
- [10] 曾锦明,苏宇亮. 气质联用技术在水环境突发性污染事件中的应用[J]. 现代科学仪器,2011(6):114-116.
- [11] 李淑贞,郭正,杨勋兰,等. 半挥发性有机物应急监测技术研究[J]. 人民黄河,2017,39(1):83-86.