

· 解析评价 ·

doi:10.3969/j. issn. 1674-6732. 2010. 06. 012

长江南京段重点污染源有机污染物的定性分析

周灵辉,胡恩宇,杭维琦,母应锋,王丽媛

(南京市环境监测中心站,江苏 南京 210013)

摘要:参考美国 EPA 相关分析方法,利用气相色谱-质谱联用仪对沿江重点污染源入江废水中有机物状况进行定性分析,共检出 18 类 82 种有机物,其中 13 种属中国优先控制污染物,分属 6 类有机物;10 种属美国 EPA 优先控制污染物,分属 7 类有机物。通过查明入江污染源有机污染状况,为环境风险事故防范和应急预案的建立提供了科学依据。

关键词:沿江重点污染源;有机污染;有机污染物种类

中图分类号:X 502

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2010)-06-0039-03

Qualitative Analysis of Organic Pollutants in Key Pollution Sources along Yangtse River in Nanjing

ZHOU Ling-hui, HU En-yu, HANG Wei-qi, MU Ying-feng, WANG Li-yuan

(Nanjing Environmental Monitoring Central Station, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

ABSTRACT: Organic pollutants in the main wastewater discharged into Yangtse River in Nanjing section were analysed using gas chromatography-mass spectrometry according to U. S. EPA method. Eighty-two of 18 classes of organic compounds were detected, including 13 priority pollutants in China, belonging to 6 categories of organic compounds, and 10 priority pollutants in U. S. EPA list, belonging to 7 categories of organic compounds. The result showed the status of organic pollution discharged into Yangtse River in Nanjing, providing support of establishing environmental risk accident prevention and contingency plan.

KEY WORDS: key pollution sources along the river; organic pollution; organic pollutant categories

长南京段以长江作为排水去向的工业污染源共有 100 多家,工业废水排放量约 1.25 亿 t/a,工业废水中主要污染物化学需氧量、氨氮、石油类、挥发酚排放量分别为 6 839.7 t/a、332.5 t/a、159.5 t/a、2.02 t/a。南京市共规划有 8 个大型饮用水水厂的源水取自长江,一旦沿江企业发生重大突发性污染事故,将严重影响沿岸百姓生活。因此有必要对长南京段沿岸污染源有机污染物进行调查,为环境风险事故防范和应急预案的建立提供科学依据。

1 调查与分析方法

1.1 监测点位的设置

在对长南京段水污染威胁严重的重点污染源扬子石油化工股份有限公司、宝钢集团上海梅山有限公司、中国石化集团南京化学工业有限公司江北化工园区南京胜科水务有限公司等 11 家企业的入江废水排口设置监测点位(见图 1)。



图 1 沿江地区重点企业分布

收稿日期:2009-11-06; 修订日期:2009-12-21

作者简介:周灵辉(1971—),女,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

1.2 分析方法

1.2.1 仪器和设备

仪器:6890-5973 I 气相色谱-质谱联用仪。色谱柱:DB-5MS 弹性毛细管柱 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)。

1.2.2 试剂和材料

载气:高纯氮, 纯度 99.999%。二氯甲烷:农残级, 配制标准样品用。每批二氯甲烷都要进行空白检验。调整标准:十氟三苯基膦。

1.2.3 分析条件

温度:进样口 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 传输线 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 四极杆 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 柱温: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4.0 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2.0 min) $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1.0 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2.0 min)。

载气:氮气(99.999%), 恒流控制 1.0 mL/min , 分流进样, 分流比 1:1。扫描范围: m/z 45 ~ 450。离子源:EI, 70 eV^[1]。

1.2.4 样品前处理

样品前处理采用液液萃取法。将 1 L 自然沉清的水样加入到 2 L 分液漏斗中;加入 30 g NaCl, 轻轻振摇, 直至 NaCl 完全溶解;加入 60 mL 二氯甲烷萃取, 转移有机相(必要时破乳);调节 pH > 11, 重复上述的萃取过程;调节 pH < 2, 重复上述的萃取过程, 合并萃取相;有机萃取相过适量的无水 Na_2SO_4 干燥, 氮吹浓缩仪将有机相浓缩定容至 1.0 mL。

1.2.5 色质联机分析

方法参考美国 EPA 3510。

质谱校准:质谱通过操作软件,先用全氟三苯基膦进行自动校准,再进 50 ng 十氟三苯基膦校准,检验相对丰度是否满足要求。进样分析:按照 1.2.3 所述分析条件,分别取 1 μL 试剂空白及样品浓缩液进样分析,分别得到试剂空白及样品的总离子色谱图,方法检出限约为 $10^{-1}\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

1.2.6 谱库检索

试剂空白浓缩的总离子色谱图无杂质峰出现,无干扰样品的质谱出现。

分析样品组分,采用标准物质对照、NIST 谱库检索进行定性,未知化合物的定性原则是谱库检索匹配度大于 80% 并结合人工解谱。

2 结果

沿江 11 家重点污染源的 15 个入江排口废水

样品色质联机分析结果显示,排放废水中共检出 18 类 82 种有机物,其中 13 种属中国优先控制污染物,分属 6 类有机物;10 种属美国 EPA 优先控制污染物,分属 7 类有机物^[2, 3](表 1)。

表 1 优先控制有机污染物

化合物类别	检出物	中国优 先控制 污染物	EPA 优 先控制 污染物
苯胺类	苯胺	*	
	3, 5-二甲基苯胺	*	*
芳香烃	甲苯	*	*
	乙苯	*	*
	1, 2-二甲苯	*	
卤代芳烃	1, 4-二甲苯	*	
	氯苯	*	*
硝基苯类	硝基苯	*	*
	对-硝基氯苯	*	
酚类	2-氯苯酚		*
邻苯二甲酸酯类	邻苯二甲酸二正丁酯	*	*
	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	*	*
	邻苯二甲酸二辛酯	*	*
多环芳烃	萘	*	*

18 类 82 种有机污染物数目及名称如下:

苯胺类(5 种):3, 5-二甲基苯胺、苯胺、对-甲基苯胺、邻-甲基苯胺、2, 4, 6-三甲基苯胺。

芳香烃(10 种):甲苯、乙苯、苯乙烯、2-甲基苯乙烯、1, 4-二甲苯、1, 2-二甲苯、1, 2, 3-三甲苯、1, 2, 4-三甲苯、1, 2, 4, 5-三甲苯、间-苯乙基苄腈。

硝基苯类(3 种):硝基苯、对-硝基氯苯、邻-硝基氯苯。

醇类(3 种):2-正戊醇、2-(2-甲氧基丙氧基)-1-丙醇、2-乙基-1-己醇。

卤代芳烃(1 种):氯苯。

多环芳烃(3 种):萘、2-甲氧基芴、苊。

邻苯二甲酸酯类(4 种):邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己基酯、邻苯二甲酸二(2-甲基丙基)酯。

(下转第 49 页)

试验表明,ACF 吸附过程存在突跃阶段,当穿透后迅速达到饱和。静态与动态吸附相比,吸附速度后者快于前者,原因在于腐植酸在流动中能更好地接触微孔,同时充分利用浓度梯度,增加吸附的推动力。

3 结论

(1) ACF 对腐植酸吸附性能很好,腐植酸的平衡质量浓度在 42.261~46.143 mg/L 范围,因腐植酸为大分子的有机物,不容易通过微孔,所以吸附容量不是很大,约 1.935~7.714 mg/g,比较适合低浓度废水的处理。

(2) pH 对吸附有显著影响,酸性、中性条件下吸附较好,pH > 8 时吸附率下降。

(3) 温度对吸附效率有一定影响。温度比较低的情况下,去除率比较高,温度高时吸附率下降。

(4) 流速对吸附也有一定的影响。低流速下去除率高于高流速下的去除率。

在实际运行中,要具体情况具体分析,主要考虑实用性的原则。

[参考文献]

- [1] 周勤,肖锦. PASS 混凝去除给水腐植酸的研究[J]. 环境科学与技术,2002,25(6):8~11.
- [2] 刘岩,王雪梅. 腐植酸溶液的声化学降解研究[J]. 应用声学,2001,20(5):26~29.
- [3] 周勤,肖锦. 硫酸铝去除给水中腐植酸机理研究[J]. 工业水处理,2000,20(5):18~20.
- [4] 周勤,肖锦. 氯化钙对聚合氯化铝混凝去除腐植酸的影响作用研究[J]. 重庆环境科学,2000,22(4):50~52.
- [5] 叶立群. 强化混凝技术在去除给水原水中腐植酸中的应用[J]. 武汉理工大学学报,2001,25(2):180~183.
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版,北京:中国环境科学出版社,2002:211~213.
- [7] 汪多仁. 活性炭纤维的开发与应用[J]. 高科技纤维与应用,2001,26(3):21~24.

(上接第 40 页)

酚类(11 种):2-氯苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,3-二甲基苯酚、2,4,6-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,4,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚、2-甲基-5-异丙基苯酚、3-乙基-5-甲基苯酚、对-甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚。

砜类(3 种):四亚甲基砜、甲基苯基亚砜、甲基苯基砜。

硫化物(2 种):S₆(含 6 个硫原子的硫化物)、S₈(含 8 个硫原子的硫化物)。

醚类(3 种):二氯苯甲醚、环己基醚、五亚乙基乙二醇二甲醚。

酮类(1 种):环己酮。

烷基苯类(6 种):正十一烷基苯、4-苯基十一烷、6-苯基十二烷、5-苯基十二烷、4-苯基十二烷、2-苯基十二烷。

烷烃类(3 种):1,2,4-三甲氧基丁烷、正十二烷、正十三烷。

烯烃类(2 种):五甲基环戊烯、1,5-二苯基-3-(2-苯乙基)-2-戊烯。

酰胺类(1 种):N,N-二正丁基酰胺。

异氰酸酯类(1 种):异氰酸苯酯。

杂环类(20 种):氨基尿嘧啶、2-氯甲基-1,

3-二氧化戊烷、吲哚-2,5-二甲基-2-甲基吲哚、2,3-二氢-4-甲基吲哚、3-甲基吡啶-2,3-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、1,4,5,6-四氢哒嗪、5,6,7,8-四氢喹啉、喹啉、5,6,7,8-四氢-3-甲基喹啉、4-甲基喹啉、1-甲基异喹啉、2,3,4,5,6-五甲基吡啶、1-甲基吲哚、苯并咪唑、β-咔啉、3-甲基-2,4,6-三苯基吡啶。

3 结语

南京市沿江重点污染源入江排口废水中共定性检出 18 类 82 种有机物,其中 13 种属中国优先控制污染物,10 种属 EPA 优先控制污染物。因此,须加强排污企业的监督监测,定期对污染源检出有机污染进行跟踪监测,以便了解其变化规律,从而为政府发展政策的制定提供指导。

[参考文献]

- [1] U. S. EPA Method 8270D (Revision 4), Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [S]. 1998.
- [2] 周文敏,寇洪如,王湘君. 环境优先污染物[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989:59,114.
- [3] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境监测管理与技术,1991,3(4):18~20.