

文章编号: 1001-5914(2007)11-0877-04

# 江苏地区饮用水水源地水中挥发性有机污染物的调查

李小娟<sup>1</sup>, 吉文亮<sup>1</sup>, 马永健<sup>1</sup>, 周长美<sup>1</sup>, 李放<sup>1</sup>, 宋金卿<sup>2</sup>

**摘要:** 目的 了解江苏地区饮用水水源地水中挥发性有机物(VOCs)的污染情况。方法 于2006年5月采用吹扫捕集装置与气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪的全自动恒流控制,对江苏省内15个水源地共90件水样中25种VOCs进行了分析。结果 在选取的25种挥发性有机化合物中,检出了1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、苯、三氯乙烯、甲苯、四氯乙烯、氯苯、间二甲苯/对二甲苯、邻二甲苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、六氯丁二烯,共14种;没有检出1,1-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷、异丙苯、1,2,3-三氯苯、苯乙烯。5号水源地水中的1,2-二氯乙烷的最高检出浓度为27.79 μg/L,接近地表水环境质量标准限值(30 μg/L)。3号及4号水源地水中氯苯含量与其他水源地相比较;1号、2号、3号及4号水源地水中的苯含量较高;1号、9号及14号水源地水中的甲苯、二甲苯含量较高;仅13号水源地水中25种挥发性有机化合物均未检出。结论 江苏地区城市饮用水水源地水已受到一定程度VOCs的污染,对人体健康存在潜在的影响。

**关键词:** 水;挥发性有机化合物;气相色谱-质谱

中图分类号: R122.2

文献标识码: A

Investigation of Water Sources Contaminated by Volatile Organic Compounds in Jiangsu Province LI Xiao-juan, Ji Wen-liang, MA Yong-jian, et al. Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210009, China

**Abstract:** Objective To investigate the water source contamination in Jiangsu Province. Methods Using blowing and arresting device and GC-MS, 90 water samples collected from 15 city drinking water sources in Jiangsu Province were analyzed. Results The main detected compounds were 1, 2-dichloroethane, chloroform, benzene, trichloroethene, toluene, tetrachloroethene, chlorobenzene, m-xylene, p-xylene, o-xylene, 1, 4-dichlorobenzene, 1, 2-dichlorobenzene, 1, 2, 4-trichlorobenzene and hexachlorobutadiene, while 1, 1-dichloroethene, trans-1, 2-dichloroethene, cis-1, 2-dichloroethene, 1, 1, 1-trichloroethane, carbon tetrachloride, bromodichloromethane, dibromochloromethane, bromoform, isopropylbenzene, 1, 2, 3-trichlorobenzene and styrene were not found. The highest concentration of 1, 2-dichloroethane was 27.79 μg/L, which was close to the limit of surface water. It should be noticed that the detected concentrations of chlorobenzene in water source of district 3 and water source of district 4 were a little higher. Compared with the others, in water source of district 1, water source of district 9 and water source of district 14 a higher concentration of toluene and xylene were detected and the concentration of benzene in water source of district 1, water source of district 2, water source of district 3 and water source district 4 was higher. Only in water source of district 13, none of 25 volatile organic compounds was detected. Conclusion Some drinking water sources have been contaminated by volatile organic compounds in Jiangsu Province.

**Key words:** Water; Volatile organic compounds; Gas chromatography-mass spectrometry

为了解饮用水水源地有机污染现状,保障群众饮水安全,2006年5月6—20日,笔者按照《全国城市重要饮用水水源地有机污染物调查实验室分析检测和质量控制技术细则》,利用吹扫捕集气质联用仪对江苏省境内15处水源地水样中25种挥发性有机污染物[VOCs,包括(1)挥发性卤代烃类:1,1-二氯乙烯、反式-1,2-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳、三氯乙烯、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、四氯乙烯、溴仿、六氯丁二烯;(2)苯系物类:苯、甲苯、间甲苯、对甲苯、苯乙烯、邻甲苯、异丙苯;(3)氯代苯类:氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯]进行了定量分析。国内外已有很多关于气相色谱法测定水中挥发

性有机化合物的报道<sup>[1]</sup>。近20年来,气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析技术已应用于测定水中低含量有机化合物<sup>[2]</sup>。

## 1 材料与方 法

### 1.1 原理

将惰性气体(高纯氮)通入水样,水样中低水溶性的挥发性有机化合物及标记化合物被吹出来,被富集在填充有吸附剂(硅胶、活性炭及聚2,6-二苯基苯醚)的捕集管内,迅速加热捕集管,将待测化合物气化后引入毛细管色谱柱,色谱柱在程序升温条件下分离所要分析的目标化合物,然后采用质谱仪进行检测。目标化合物经电子轰击后,将其质谱图与标准质谱图比较来进行定性识别,采用目标化合物的特征离子(定量离子)相对于内标化合物所产生的定量离子的质谱响应比例来进行定量计算。每个样品含已知浓度的内标化

作者单位:1.江苏省疾病预防控制中心理化室(江苏南京210009);

2.江苏省盐城市盐都区疾病预防控制中心理化室(江苏盐城224000)

作者简介:李小娟(1967-),女,副主任技师,从事卫生理化检验研究。

合物,用内标校准测量。

## 1.2 仪器与试剂

HP 6890 GC-5973 MS 型气-质联用仪(美国 HP 公司); Model 4560 型吹扫捕集仪(O.I.公司),捕集管为 Trap 9#, 填充物为活性炭、硅胶和 TENAX 混合物。高纯水(某品牌矿泉水),甲醇(农残级,迪马公司);内标物质,氟苯(色谱纯,Supelco 公司);回收率指示物:1,2-二氯苯-D4 和 4-溴氟苯(均为 2 000 µg/ml,美国 Chemservice 公司)。

## 1.3 样品的采集和保存

所有样品均由江苏省水利部门于 2006 年 5 月 6—20 日按《水质采样技术细则》要求采样,15 个水源地的每个水源地设 3 个采样点,样品保存在 500 ml 玻璃瓶中,瓶塞及瓶身均包裹锡纸,均有平行样,共 90 件水样放入冷库中保存、备用。在 14 d 内分析完毕。

## 1.4 分析条件

**1.4.1 吹扫捕集条件** 吹扫气体为高纯氮气(99.999%),吹扫温度为 25℃,吹扫气体流量为 40 ml/min,吹扫时间为 10 min,解吸温度为 180℃,解吸反吹气体流量为 15 ml/min,解吸时间为 4 min,烘烤温度为 220℃,烘烤时间为 10 min。

**1.4.2 气相色谱条件** HP-VOC 色谱柱(60 m×0.2 mm, 1.12 µm),载气为高纯氦气,柱流量为 1.0 ml/min,进样口温度为 180℃,进样方式为分流进样,分流比为 5:1;升温程序:35℃保持 3 min,以 15℃/min 升温至 80℃,再以 5℃/min 升温至 140℃,保持 1 min,然后以 20℃/min 升至 230℃;质谱条件为 scan 方式,质谱扫描范围为 45~260 amu,离子源温度为 230℃,界面传输温度为 280℃,扫描时间为 0.16 s/scan。

## 1.5 GC-MS 测定

先用 4-溴氟苯(BFB)对质谱仪进行校正,当其质谱图符合表 1 要求后,可进行标准系列绘制和样品的测定。采用目标化合物的特征主离子质量色谱峰的峰面积与内标峰面积的比值进行定量,本实验采用平均相对响应因子(RF)定量。

表 1 4-溴氟苯(BFB)的质谱强度

目标质量数 (m/z)	相对质量数 (m/z)	相对丰度范围 (%)	实际调谐结果 (%)
50	95	15~40	33.50
75	95	30~80	70.50
95	95	100	100.00
96	95	5~9	6.70
173	174	0~2	0.06
174	95	50~100	68.20
175	174	5~9	8.10
176	174	95~101	98.60
177	176	5~9	6.70

**1.5.1 标准系列溶液的测定** 分别配制内标溶液浓度均为 2 µg/L、目标化合物和回收率指示物浓度为 0.4、1、2、5、10、40 µg/L 的标准系列溶液。取 25 ml 标准系列溶液注入吹扫捕集装置中,按要求测定,所得标样的总离子流图见图 1。

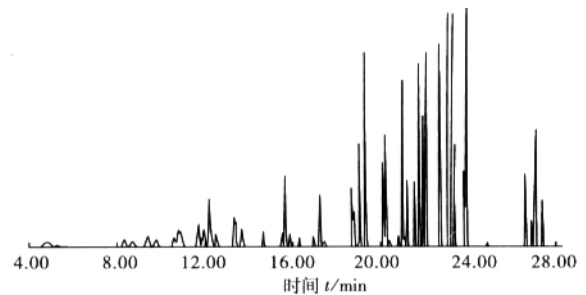


图 1 标样的总离子流图

**1.5.2 样品测定** 取水样 25 ml,分别加入回收率指示物和内标各 50 ng,混匀后注入吹扫管进行测定。

## 1.6 质量控制

采用仪器空白、试剂空白、空白加标、样品加标、平行样测定进行质量控制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的总离子流图

见图 2。

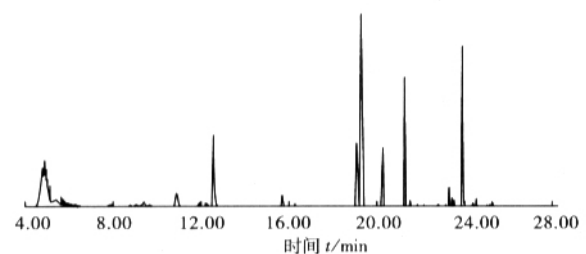


图 2 实际样品的总离子流图

### 2.2 检出限、精密度和准确度

**2.2.1 检出限** 分析 10 个加标空白,目标化合物的加标浓度为 0.4 µg/L,同时加入 0.4 µg/L 的回收率指示物,按实际样品分析程序进行分析,得到目标化合物的浓度,按公式(1)计算方法检出限(MDL):

$$MDL = s \cdot t_{(n-1, 99\%)} \quad (1)$$

式中:  $t_{(n-1, 99\%)}$ —自由度为  $n-1$ ,置信度为 99% 时的  $t$  值(当  $n=10$  时,  $t_{(9, 99\%)}=3.25$ );  $n$ —重复分析的数目;  $s$ —标准差。

计算得到的各目标化合物检出限应满足下列条件:  $0.1c \leq MDL \leq c$  ( $c$  为加标浓度)。表 2 可见,各目标化合物检出限为 0.03~0.18 µg/L,基本满足在 0.04~0.4 µg/L 范围内。

**2.2.2 精密度和准确度** 用不含有机物的纯水制备分析 10 个加待测组分的样品,加入目标化合物的浓度为 5 µg/L,同时加入内标和回收率指示物,按实际样品分析程序进行分析,得到目标化合物的浓度,结果见表 3。目标化合物的回收率在 92.6%~113.6%,RSD 为 0.9%~9.8%。

表 2 25 种 VOCs 的气相色谱-质谱测定法的检出限 (n=10)

VOCs	保留时间 (min)	定量离子 (amu)	$\bar{x} \pm s$ (mg/L)	RSD (%)	检出限 (mg/L)
1, 1-二氯乙烯	8.54	61	0.480 ± 0.0559	11.6	0.18
反 1, 2-二氯乙烯	9.58	61	0.473 ± 0.0461	9.7	0.15
顺 1, 2-二氯乙烯	10.75	61	0.438 ± 0.0491	11.2	0.16
三氯甲烷	11.05	83	0.385 ± 0.0541	14.1	0.18
1, 1, 1-三氯乙烷	11.83	97	0.380 ± 0.0307	8.1	0.10
1, 2-二氯乙烷	12.08	62	0.380 ± 0.0193	5.1	0.06
四氯化碳	12.36	117	0.359 ± 0.0268	7.5	0.09
苯	12.36	78	0.383 ± 0.0370	9.7	0.12
三氯乙烯	13.47	95	0.388 ± 0.0182	4.7	0.06
一溴二氯甲烷	13.80	83	0.351 ± 0.0375	10.7	0.12
甲苯	15.74	92	0.337 ± 0.0298	8.8	0.10
二溴一氯甲烷	17.02	129	0.368 ± 0.0222	6.0	0.07
四氯乙烯	17.29	166	0.343 ± 0.0247	7.2	0.08
氯苯	18.77	112	0.333 ± 0.0177	5.3	0.06
间二甲苯和对二甲苯	19.36	106	0.625 ± 0.0305	4.9	0.10
苯乙烯	20.18	104	0.301 ± 0.0192	6.4	0.06
邻二甲苯	20.25	106	0.322 ± 0.0185	5.8	0.06
三溴甲烷	20.43	173	0.218 ± 0.0315	14.5	0.10
异丙苯	21.05	105	0.326 ± 0.0159	4.9	0.05
1, 4-二氯苯	23.40	146	0.299 ± 0.0199	6.6	0.06
1, 2-二氯苯	23.91	146	0.291 ± 0.0126	4.3	0.04
1, 2, 4-三氯苯	26.61	180	0.260 ± 0.0100	3.9	0.03
六氯丁二烯	27.07	225	0.294 ± 0.0137	4.7	0.04
1, 2, 3-三氯苯	27.38	180	0.215 ± 0.0200	9.3	0.07

表 3 25 种 VOCs 的气相色谱-质谱测定法的精密度和准确度 (n=10)

VOCs	加标值 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值 ( $\bar{x} \pm s$ , mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
1, 1-二氯乙烯	5.0	4.63 ± 0.34	92.6	7.4
反 1, 2-二氯乙烯	5.0	4.73 ± 0.20	94.6	4.2
顺 1, 2-二氯乙烯	5.0	4.94 ± 0.13	98.8	2.6
三氯甲烷	5.0	5.08 ± 0.07	101.6	1.4
1, 1, 1-三氯乙烷	5.0	5.04 ± 0.13	100.8	2.6
1, 2-二氯乙烷	5.0	5.04 ± 0.14	100.8	2.8
四氯化碳	5.0	4.96 ± 0.16	99.2	3.2
苯	5.0	4.88 ± 0.12	97.6	2.5
三氯乙烯	5.0	5.00 ± 0.14	100.0	2.8
一溴二氯甲烷	5.0	5.23 ± 0.10	104.6	1.9
甲苯	5.0	5.01 ± 0.09	100.2	1.8
二溴一氯甲烷	5.0	4.99 ± 0.20	99.8	4.0
四氯乙烯	5.0	5.37 ± 0.12	107.4	2.2
氯苯	5.0	5.19 ± 0.05	103.8	1.0
间二甲苯和对二甲苯	5.0+5.0	10.13 ± 0.11	101.3	1.1
苯乙烯	5.0	5.21 ± 0.12	104.2	2.3
邻二甲苯	5.0	5.68 ± 0.05	113.6	0.9
三溴甲烷	5.0	5.26 ± 0.25	105.2	4.8
异丙苯	5.0	5.23 ± 0.08	104.6	1.5
1, 4-二氯苯	5.0	5.28 ± 0.17	105.6	3.2
1, 2-二氯苯	5.0	5.48 ± 0.21	109.6	3.8
1, 2, 4-三氯苯	5.0	5.45 ± 0.30	109.0	5.5
六氯丁二烯	5.0	5.23 ± 0.51	104.6	9.8
1, 2, 3-三氯苯	5.0	5.37 ± 0.33	107.4	6.1

2.3 样品总体检出情况

江苏省内 15 个水源地水样中 25 种 VOCs 的检测情况见表 4。结果显示, VOCs 的检出率由高至低依次为: 1, 2-二氯苯>1, 4-二氯苯>三氯甲烷>苯>甲苯>氯苯>间二甲苯、对二甲苯>三氯乙烯>邻二甲苯>1, 2-二氯乙烷>六氯丁二烯>四氯乙烯>1, 2, 4-三氯苯。检测结果均未超过 GB 3838—2002 《地表水环境质量标准》及 GB 5749—2006 《生活饮用水卫生标准》。1, 1-二氯乙烯、反式-1, 2-二氯乙烯、顺式-1, 2-二氯乙烯、1, 1, 1-三氯乙烷、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、溴仿、异丙苯、1, 2, 3-三氯苯、苯乙烯均未检出。

表 4 江苏省内 15 个水源地水样中 25 种 VOCs 的检测情况 (n=90)

VOCs	范围( $\mu\text{g/L}$ )	检出数(件)	检出率(%)
1, 1-二氯乙烯	<0.18	0	0
反-1, 2-二氯乙烯	<0.15	0	0
顺-1, 2-二氯乙烯	<0.16	0	0
1, 2-二氯乙烷	<0.06-23.77	6	6.7
三氯甲烷	<0.18-0.88	50	55.6
1, 1, 1-三氯乙烷	<0.10	0	0
四氯化碳	<0.09	0	0
苯	<0.12-0.44	24	26.7
三氯乙烯	<0.06-0.11	10	11.1
一溴二氯甲烷	<0.12	0	0
甲苯	<0.10-0.56	17	18.9
四氯乙烯	<0.08-0.09	1	1.1
二溴一氯甲烷	<0.07	0	0
氯苯	<0.06-0.69	14	15.6
间二甲苯、对二甲苯	<0.10-1.67	12	13.3
邻二甲苯	<0.06-0.52	8	8.9
三溴甲烷	<0.10	0	0
异丙苯	<0.05	0	0
1, 4-二氯苯	<0.06-0.28	56	62.2
1, 2-二氯苯	<0.04-0.63	67	74.4
1, 2, 3-三氯苯	<0.07	0	0
1, 2, 4-三氯苯	<0.03-0.03	1	1.1
六氯丁二烯	<0.04-0.04	2	2.2
苯乙烯	<0.06	0	0

第 1 号水源地水中苯、甲苯、间二甲苯(对二甲苯)、邻二甲苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 0.34、0.21、0.28、0.08、0.08、0.05  $\mu\text{g/L}$ ; 第 2 号水源地水中苯、甲苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 0.44、0.10、0.10、0.06  $\mu\text{g/L}$ ; 第 3 号水源地水中三氯甲烷、苯、氯苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 0.24、0.28、0.69、0.12、0.15  $\mu\text{g/L}$ ; 第 4 号水源地水中三氯甲烷、苯、氯苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 0.42、0.32、0.62、0.21、0.23  $\mu\text{g/L}$ ; 第 5 号水源地水中 1, 2-二氯乙烷、三氯甲烷、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 23.77、0.19、0.06、0.05  $\mu\text{g/L}$ ; 第 6 号水源地水中三氯甲烷、1, 4-二氯苯、

文章编号: 1001-5914(2007)11-0880-03

# 壳聚糖对水中铅的吸附性能及动力学研究

丁纯梅, 刘群, 曹智一, 汪琪

**摘要:** 目的 壳聚糖对铅离子的吸附性能及动力学研究。方法 以罗丹明 B 为显色剂, 采用分光光度法分别探讨不同时间(0~100 min)、不同温度(25~50)、不同 pH 值(2~12)以及 NaCl 溶液浓度(0.1、0.2 mol/L)对壳聚糖吸附铅离子的影响。结果 壳聚糖对铅离子的吸附, 开始时比较快, 80 min 后基本趋于平衡; 温度愈高, 壳聚糖对铅离子吸附量愈大; 当 pH 值在 3.6~4.6 时, 壳聚糖对铅离子吸附量最大; NaCl 溶液对壳聚糖吸附铅离子具有抑制作用, 0.2 mol/L NaCl 溶液的抑制作用强于 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液。结论 壳聚糖对铅离子的吸附受时间、温度、pH 值、NaCl 溶液浓度的影响, 吸附表观活化能为 5.11 kJ/mol。

关键词: 铅; 壳聚糖; 吸附

中图分类号: R123.3

文献标识码: A

Adsorption Capability and Kinetics of Chitosan for Lead in Water DING Chun-mei, LIU Qun, CAO Zhi-yi, et al. Department of Biochemistry Engineer, Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000, China

**Abstract:** Objective To understand the adsorption capability and kinetics of chitosan (CTS) for Pb(II) in water. Methods The spectrophotometry was used to explore the effects of time, temperature, pH value and ion intensity on the adsorption capability of CTS for lead. Results The adsorption speed was faster at the beginning, then to the balance status 80 minutes later. The adsorption rate increased as the temperature increased. pH value could influence the adsorption, the adsorption capacity reached to the maximum when the pH values were 3.6-4.6. The sodium chloride solution showed an inhibitory effect on the adsorption with a dose dependent manner. Conclusion The adsorption is influenced by the effects of time, temperature, pH value, and ion intensity. The apparent energy(  $E$ ) is 5.11 kJ/mol.

Key words: Lead; Chitosan; Adsorption

分光光度法可以用来分析微量铅, 且结果令人满意<sup>[1]</sup>。铅是工业中应用最多的重金属之一, 冶金、电镀等行业中产生的大量含铅废水可造成环境的污染和人体的损伤, 因此, 铅被列为第一类有毒污染元素。目

前, 高效金属离子吸附剂的开发已受到人们的普遍关注。壳聚糖(chitosan, CTS)因无毒、无嗅、可生物降解, 分子中带有大量活性基团(-NH<sub>2</sub>、-OH)可与多种金属离子配位形成金属螯合物, 在废水处理<sup>[2-5]</sup>、金属催化剂等领域有广阔的应用前景。笔者采用分光光度法对不同时间、温度、pH 值、离子强度下, 壳聚糖吸附铅离子的性能进行了研究。

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(2003kj008zd)

作者单位: 安徽工程科技学院生化系(安徽 芜湖 241000)

作者简介: 丁纯梅(1956-), 女, 教授, 从事生物高分子改性及应用研究。

1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 0.47、0.19、0.14 μg/L; 第 7 号水源地水中三氯乙烯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 0.09、0.06、0.05 μg/L; 第 8 号水源地水中三氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯、1, 2, 4-三氯苯的平均浓度分别为 0.74、0.11、0.09、0.14、0.16、0.03 μg/L; 第 9 号水源地水中三氯甲烷、甲苯、间二甲苯(对二甲苯)、邻二甲苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 0.88、0.14、1.67、0.52、0.11、0.12 μg/L; 第 10 号水源地水中三氯甲烷、氯苯、1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 0.46、0.06、0.04 μg/L; 第 11 号水源地水中 1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 0.04 μg/L; 第 12 号水源地水中三氯甲烷的平均浓度分别为 0.49 μg/L; 第 14 号水源地水中三氯甲烷、甲苯、间二甲苯(对二甲苯)、邻二甲苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯、六氯丁二烯的平均浓度分别为 0.20、0.56、0.39、0.08、0.12、0.10、0.04 μg/L; 第 15 号水源地

水中三氯甲烷、甲苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯的平均浓度分别为 0.68、0.55、0.28、0.63 μg/L。其中 5 号水源地水中 1, 2-二氯乙烷的最高检出浓度为 27.79 μg/L, 接近地表水环境质量标准 30 μg/L; 3 号及 4 号水源地水中氯苯含量与其他水源地相比较; 1 号、2 号、3 号及 4 号水源地水中的苯较高; 1 号、9 号及 14 号水源地水中的甲苯、二甲苯较高; 仅 13 号水源地水中 25 种挥发性有机化合物均未检出。水源地水中 VOCs 的污染给水带来了潜在的危, 应引起有关部门的关注, 应及时有效地加强管理, 控制排放, 确保饮水安全。

参考文献:

- [1] 魏复盛, 徐晓白, 阎吉昌. 水和废水监测分析方法指南(下册) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997: 37.
- [2] 戴军升, 刘鸣, 周亚康. 黄浦江水中挥发性有机化合物污染现状 [J]. 环境与职业医学, 2005, 22(6): 502-505.

(收稿日期: 2007-04-28)

(本文编辑: 韩威)