

上海市金山第二工业区地表水挥发性有机物水平调查

吴云^a, 张藕连^a, 程薇^b

摘要: [目的] 调查上海市金山第二工业区河流中挥发性有机物污染情况。[方法] 于 2011 年选取金山第二工业区河流的上、中、下段, 布置 3 个采样断面, 每个断面采集 2 份水样, 采用吹扫捕集-气相色谱质谱联用仪进行丰水期和枯水期的 13 种挥发性有机物监测。[结果] 方法的精密度和准确度均符合调查方案的要求, 回收率为 90.4%~108.2%, 不同组分的相对标准偏差为 0.52%~8.27%。在 13 种挥发性有机物中, 枯水期与丰水期均检出二氯甲烷、1, 1, 1-三氯乙烷、苯、1, 2-二氯乙烷、甲苯、氯苯、乙苯、二甲苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯, 根据《地表水环境质量标准》评价水体质量, 检出的挥发性有机物均未超标。[结论] 本次调查的地表水检出多种挥发性有机物, 其中 1, 2-二氯乙烷浓度最高, 应加强企业 1, 2-二氯乙烷的排放管理, 防止水体质量进一步恶化。

关键词: 吹扫捕集-气相色谱质谱法; 地表水; 挥发性有机物

A Survey on Volatile Organic Compounds Levels in Surface Water of Jinshan Second Industrial Zone, Shanghai WU Yun^a, ZHANG Ou-lian^a, CHENG Wei^b (a.Department of Physical and Chemical Inspection, b.Department of Environmental Medicine, Jinshan District Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 201599, China) · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To find out the pollution characteristics of river water due to volatile organic compounds (VOCs) in Jinshan Second Industrial Zone. [Methods] Duplicate water samples were collected from the upper, middle, and lower streams of a river in Jinshan Second Industrial Zone in both dry and wet seasons in 2011. The determination of 13 VOCs was performed with blowing and arresting device and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). [Results] The precision and accuracy of this method met the requirements of this survey plan. The rate of recovery was 90.4%-108.2%, and RSD was 0.52%-8.27%. The compounds detected in both dry and wet seasons were dichloromethane, 1, 1, 1-trichloroethane, benzene, 1, 2-dichloroethane, methylbenzene, chlorobenzene, ethylbenzene, dimethylbenzene, 1, 4-dichlorobenzene, and 1, 2-dichlorobenzene. However, according to *Environmental Quality Standard for Surface Water*, the concentrations of VOCs detected did not in any case exceed the prescribed limits. [Conclusion] Several VOCs are detected in the survey, among which 1, 2-dichloroethane presents the highest concentration. It suggests that enterprises should pay more attention to pollutant discharge management to prevent surface water quality from worsening.

Key Words: blowing and arresting device and gas chromatography-mass spectrometry; surface water; volatile organic compounds

世界卫生组织 (WHO) 将挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 定义为熔点低于室温、沸点范围在 50~260℃ 之间的挥发性有机化合物。VOCs 种类繁多, 许多 VOCs 是重要的化工原料、中间体和有机溶剂, 被广泛应用于化工、医药、农药、制革等行业^[1]。VOCs 广泛存在于空气、水和食物中, 甚至存在于南极的水和雪的表面。研究已经证明 VOCs 会对生态环境系统和人类健康产生严重的影响^[2], 有致癌、致畸、致突变效应、难降解、有蓄积效应并且可通过食物链富集^[3]。

欧美等西方发达国家在上世纪基本完成了水体有机污染调查工作, 目前研究主要围绕局部的污染场地开展, 并已经开

展风险生态与环境评价、恢复治理技术以及有机污染物的迁移转化规律和机制方面的研究^[4]。目前我国大陆对地表水源水和饮用水中有机污染物的管理逐步加强, 为保障饮用水安全, 已颁布实施《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[5]、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)^[6]等。

上海市金山第二工业区的企业, 其行业类别主要包括化工、皮革、金属制品、环境管理、石油化工、批发零售等。其中, 化工企业 49 家, 占 70.0%; 皮革企业 5 家, 占 7.1%; 金属制品和环境管理企业各 3 家, 各占 4.3%; 石油化工和批发零售企业各 2 家, 各占 2.9%^[7]。预计该工业区内企业年排放废水约为 1350.92 万 t, 预计排放化学需氧量 (COD) 为 1350.92 t。尽管该工业区已建成 2.5 万 t/d 的二级污水处理厂^[7], 但由于部分入驻企业的废水预处理不达标, 可能会造成局部河段水体污染。本研究拟调查该工业区地表水 VOCs 污染状况, 并根据《地表水环境质量标准》评价水体质量。

[作者简介] 吴云 (1982—), 男, 学士, 理化检验师; 研究方向: 挥发性有机物分析与调查; E-mail: 2007newday@163.com

[作者单位] 上海市金山区疾病预防控制中心 a. 理化检验科, b. 环境医学科, 上海 201599

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

5975c 型气质联用仪(美国安捷伦公司); P&T9800 型吹扫捕集仪(美国 Tekmar 公司); 色谱柱采用 DB-624 型(60 m × 0.25 mm × 1.4 μm) 窄口径毛细管柱(美国安捷伦公司); 100 μL 微量注射器(上海高鸽工贸有限公司); 氟代苯(美国 Chemservice 公司); VOCs 标准品(中国计量科学研究院)。

1.2 样品采集

选择金山第二工业区自南向北穿过工业区的河流作为研究对象。该河流全长约 2 km, 河面宽约 20 m, 河深约 2 m, 流向为单向自南向北穿过工业区, 月平均降水量丰水期约为 150 mm, 枯水期约为 60 mm, 丰水期较枯水期水位高。分别于 2011 年 3 月(枯水期)和 8 月(丰水期)各采样 1 次, 在该河流的上、中、下段布置 3 个采样断面, 分别代表清洁断面、污染断面和自净断面, 采样断面间隔约 1 km, 每断面采集 2 份水样, 采集水样时用水荡洗玻璃采样瓶 3 次, 将水样沿瓶壁缓缓倒入瓶中, 滴加盐酸使水样 pH<2, 瓶中不留顶上空隙和气泡, 采样后立即送实验室检测^[8]。

1.3 分析条件

1.3.1 吹脱捕集装置条件 吹脱温度为室温, 吹脱时间为 11 min; 解吸温度为 250℃, 解吸时间为 2 min; 烘烤温度为 270℃, 烘烤时间为 2 min; 高纯度氦气(99.95% 以上), 流量为 400 mL/min。

1.3.2 气相色谱仪条件 DB-624 柱: 35℃(60 min)→(6℃/min)→60℃(57 min)→(20℃/min)→160℃(9 min); 载气: 高纯度氦气(纯度 99.99% 以上), 流量为 1.0 mL/min。

1.3.3 质谱仪操作条件 离子源: 电子轰击电离(EI); 离子源温度: 230℃; 四极杆温度: 150℃; 接口温度: 220℃; 扫描范围: 20~300 amu; 扫描频率: 4.94 次/s。

1.4 吹扫捕集-气相色谱质谱测定方法

1.4.1 测定方法 先对质谱仪进行自动调谐, 调谐后进行标准系列绘制和样品测定。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。

1.4.2 标准物质配制 分别配制内标溶液浓度均为 100.0 μg/L, 目标化合物浓度为 5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L 的标准系列溶液。

1.4.3 样品处理 每个水样分别取 100.0 mL, 加入内标 10.0 μg, 混匀后供测定。

1.5 质量控制

采用仪器空白、试剂空白、样品加标、平行样测定进行质量控制^[9]。

2 结果

2.1 方法精密度和准确度

样品中 1, 2-二氯乙烯包括顺、反 2 种同分异构体, 二甲苯包括对、间、邻 3 种同分异构体。目标化合物的回收率为 90.4%~108.2%, 相对标准偏差为 0.52%~8.27%。方法的精密度和准确度均符合本调查方案的要求, 见表 1。

2.2 样品检出情况

枯水期与丰水期均检出二氯甲烷、1, 1, 1-三氯乙烷、苯、

1, 2-二氯乙烷、甲苯、氯苯、乙苯、二甲苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯, 其中 1, 2-二氯乙烷浓度最高。未检出 1, 1-二氯乙烯、1, 2-二氯乙烯、苯乙烯, 根据《地表水环境质量标准》^[5]评价水体质量, VOCs 浓度均未超标。枯水期的 VOCs 浓度高于丰水期, 河流中、下段的有机物浓度高于上段, 见表 2。

表 1 挥发性有机物吹扫捕集-气相色谱质谱法的精密度和准确度 (n=6)

组分	加标值 (μg/L)	测定值 ($\bar{x} \pm s$, μg/L)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
1, 1-二氯乙烯	16.04	17.31 ± 1.16	108.2	6.70
二氯甲烷	13.60	13.97 ± 0.91	102.9	6.51
1, 2-二氯乙烯	38.64	36.97 ± 1.61	95.7	4.35
1, 1, 1-三氯乙烷	18.40	18.44 ± 0.11	100.2	0.61
苯	19.80	19.56 ± 0.10	98.8	0.52
1, 2-二氯乙烷	19.58	20.12 ± 1.62	102.8	8.27
甲苯	22.48	21.74 ± 0.51	95.1	2.36
氯苯	20.00	18.67 ± 0.38	94.3	2.04
乙苯	24.40	22.88 ± 1.17	91.9	5.11
二甲苯	60.25	59.09 ± 1.69	98.1	2.86
苯乙烯	12.00	10.85 ± 0.39	90.4	3.59
1, 4-二氯苯	20.40	19.67 ± 0.70	96.4	3.58
1, 2-二氯苯	19.80	18.67 ± 0.38	94.3	2.04

表 2 地表水中挥发性有机物检测情况 (μg/L)

组分	枯水期			丰水期			标准限值
	上段	中段	下段	上段	中段	下段	
1, 1-二氯乙烯	—	—	—	—	—	—	30
二氯甲烷	2.12	4.45	4.49	1.12	2.59	2.78	20
1, 2-二氯乙烯	—	—	—	—	—	—	50
1, 1, 1-三氯乙烷	2.45	5.36	5.38	0.98	1.75	1.96	无
苯	0.96	4.59	4.88	0.56	1.24	1.67	10
1, 2-二氯乙烷	3.56	23.56	24.65	2.69	17.58	18.45	30
甲苯	1.45	4.69	5.08	0.45	2.58	3.18	700
氯苯	0.99	4.59	5.02	0.58	3.11	3.25	300
乙苯	1.52	5.03	5.15	0.93	3.56	3.80	300
二甲苯	2.33	9.04	10.52	1.48	4.92	5.84	500
苯乙烯	—	—	—	—	—	—	20
1, 4-二氯苯	1.26	2.84	2.93	0.52	0.76	0.82	300
1, 2-二氯苯	1.16	2.51	2.35	0.53	0.96	1.01	1000

[注]—: 未检出。

3 讨论

本次调查共检出 10 种 VOCs, 枯水期与丰水期均检出二氯甲烷、1, 1, 1-三氯乙烷、苯、1, 2-二氯乙烷、甲苯、氯苯、乙苯、二甲苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯, 其中枯水期浓度均高于丰水期。原因可能是由于枯水期河流降水量少, 河流所受的污染不能及时排除, 在河道累积所致。河流中、下段的 VOCs 浓度高于上段, 表明该工业区工业生产污水排放可能对局部河段造成污染; 而河段上游也检出 VOCs, 原因可能为长江流域地区工业较发达, 可能有大量的工业和生活污水排入河口沿岸区域^[10], 导致上游水体的 VOCs 污染。

本次调查显示, VOCs 中 1, 2-二氯乙烷浓度最高, 应引起
(下转第 651 页)

- [4] WHO. Global Plan of Action on Workers' Health Endorsed by the World Health Assembly in May 2007 [R/OL]. (2007-05-23). http://www.who.int/gb/ebwha/pdf_files/WHA60/A60_R26-en.pdf.
- [5] RANTANEN J. Basic Occupational Health Services[J]. Afr Newslett Occup Health Safety, 2005, 15: 34-37.
- [6] 杨惠芬, 蔡金宝, 徐惠芳, 等. 开展基本职业卫生服务后上海市青浦区职业卫生现状[J]. 环境与职业医学, 2009, 26(3): 271-274.
- [7] 宾海华, 陈金茹, 赵转地, 等. 深圳市宝安区松岗街道基本职业卫生服务实践与成效[J]. 职业与健康, 2009, 25(18): 1993-1995.
- [8] 雷玲, 唐颖, 龚江海, 等. 作业场所工效学分析方法与实例评估[J]. 环境与职业医学, 2005, 22(3): 247-249.
- [9] 中华人民共和国卫生部. 卫生部办公厅关于扩大基本职业卫生服务试点工作的通知 [EB/OL]. (2010-02-05). <http://www.moh.gov.cn/publicfiles/business/htmlfiles/mohwsjdj/s5854/201002/45888.htm>.
- [10] 李宁. 某锰系铁合金厂职业卫生现状调查及评价[J]. 工业卫生与职业病, 2009, 25(2): 125-126.
- [11] 李俊法. 中国居民的头发铅、镉、砷、汞正常值上限[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(4): 29-37.
- [12] BARRERA PB, PINEIR AM, BARRERA AB. Factorial designs for Cd, Cr, Hg, Pb and Se ultrasound-assisted acid leaching from human hair followed by atomic absorption spectrometric determination[J]. J Anat Spectrum, 2000, 15: 121-131.
- [13] STUPAR J, DOLINSEK F, ERZEN I. Hair-Pb longitudinal profiles and blood-Pb population of young Slovenian males[J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2007, 68(1): 134-143.
- [14] 何玉红, 谭天媛, 张建伟, 等. 某冶炼厂作业场所的健康促进干预[J]. 工业卫生与职业病, 2007, 33(3): 160-161.
- [15] BHAGIA LJ, SADHU HG. Cost-benefit analysis of installing dust control devices in the agate industry, Khambhat (Gujarat) [J]. Indian J Occup Environ Med, 2008, 12(3): 128-131.
- (收稿日期: 2011-11-23)
(英文编审: 黄建权; 编辑: 郭薇薇; 校对: 徐新春)

(上接第 647 页)

重视。1, 2-二氯乙烷是一种重要的化工原料, 工业区内化工、皮革等企业均有应用, 主要用于制造氯乙烯单体, 氯乙烯单体可用于制造聚氯乙烯(PVC), 还可用于生产氯化溶剂(如乙烯胺和偏二氯乙烯), 也可用作四氯乙烷生产的中间体, 并在六氯酚生产中用作催化剂^[11]。1, 2-二氯乙烷属高毒类, 对眼及呼吸道有刺激作用, 其蒸气可使动物角膜混浊, 吸入可引起肺水肿, 并能抑制中枢神经系统, 刺激胃肠道和引起肝、肾和肾上腺损害; 慢性中毒表现为中枢神经系统、胃肠道和肝、肾损害, 皮肤接触后可致皮炎^[11]。

本次调查的河流地表水主要用于工业以及农业用水, 并非生活饮用水水源, 尚未对当地居民生活饮水产生影响, 但所检出的 VOCs 对人体危害较大。美国国家环保局和我国都将其列为优先控制的有毒有害物质^[12], 因此今后应关注该区地表水的污染状况, 加强水质处理, 并从源头上控制污染物排放, 有效控制水体污染。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] 许秀艳, 朱擎, 谭丽, 等. 水中挥发性有机物的分析方法综评[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3606-3612.
- [2] 戴军升, 王一峰, 周亚康, 等. 集中式生活饮用水源地中挥发性有机物测定[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(3): 116-118.
- [3] 韩方岸, 胡云, 吉文亮, 等. 长江江苏段主要城区水源有机污染物分布研究[J]. 实用预防医学, 2009, 16(1): 3-8.
- [4] 钱永, 张兆吉, 费宇红, 等. 地质环境中挥发性有机污染研究现状[J]. 南水北调与水利科技, 2010, 8(6): 86-89.
- [5] 中华人民共和国国家环境保护总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [7] 上海市环境科学研究院. 上海金山第二工业区区域环境影响报告书[R]. 上海: 上海金山第二工业区投资有限公司, 2010.
- [8] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.8—2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 94.
- [9] 刘长寿, 高健, 万丽葵. 黑龙江省重要饮用水源地挥发性有机污染物调查[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(11): 875-877.
- [10] 王俐. 二氯乙烷的生产与市场[J]. 现代化工, 2007, 27(1): 62-66.
- [11] 李来玉, 陈秉炯, 黄建勋, 等. 1, 2-二氯乙烷职业中毒近十年的研究概况[J]. 中国职业医学, 1999, 26(6): 44-46.
- [12] 戴军升, 刘鸣, 钱瑾. 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: 2011-12-31)

(英文编审: 黄建权; 编辑: 郭薇薇; 校对: 郭薇薇)

【告知栏】

欢迎登录《环境与健康展望》(中文版)网页

为方便广大读者第一时间阅读《环境与健康展望》(中文版)的最新文章, 现已推出网络版, 您登录 <http://www.cehp.niehs.nih.gov> 即可实现轻松阅读。