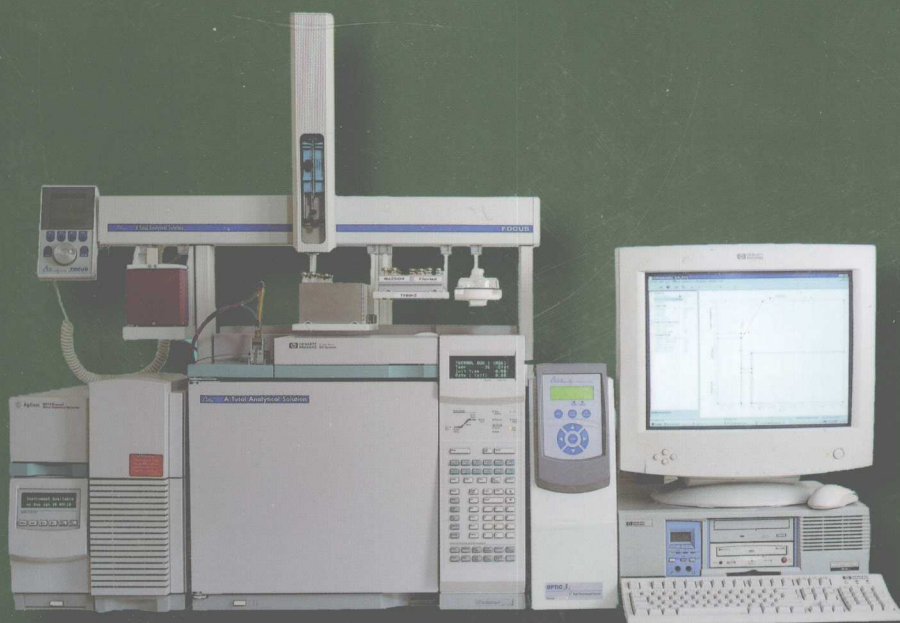


环境样品前处理技术

张兰英 饶竹 刘娜 等 编著



清华大学出版社

环境样品前处理技术

张兰英 饶竹 刘娜 等 编著

清华大学出版社

北京

内 容 简 介

由于环境样品中有机物具有浓度低、组分复杂、干扰物质多、易受环境影响等特点,通常需要采用复杂的提取、净化、浓缩等有机物处理技术才能进行分析测定。

本书系统地介绍了经典的和现代的各种样品有机物提取、净化技术。全书共分16章:第1章讨论了优先控制的有机污染物种类;第2章介绍了采样技术;第3章到第6章介绍了经典的环境样品中有机物提取、净化技术;第7章到第13章介绍了固相萃取、固相微萃取、微波萃取、超临界萃取、吹扫捕集和在线前处理等新技术;第14章结合典型的有毒有机污染物讨论了分析方法等有关问题;第15章介绍了提取、净化、浓缩等有机物处理技术的应用实例;第16章讨论了环境样品有机分析质量控制要求。

本书可作为环境样品分析人员的培训教材,也可供高等院校相关专业师生及其他行业的分析技术人员参考。

著者:张兰英等

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

环境样品前处理技术/张兰英等编著. —北京:清华大学出版社,2008.7

ISBN 978-7-302-17668-8

I. 环… II. 张… III. ①污染物—萃取 ②污染物—前处理 IV. X132

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 073858 号

责任编辑:柳 萍 牛晓立

责任校对:赵丽敏

责任印制:孟凡玉

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:北京密云胶印厂

装 订 者:三河市新茂装订有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185×260 印 张:28.75 字 数:695 千字

版 次:2008 年 7 月第 1 版 印 次:2008 年 7 月第 1 次印刷

印 数:1~4000

定 价:49.80 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:026569-01



由于环境是综合和复杂的体系,环境样品千差万别,其组成又十分复杂,一般情况下,一个环境样品包含几十甚至几百种有机物,各组分的含量不但很低,而且相互之间的差别很大,从 10^{-3}g 到 10^{-9}g ,甚至 10^{-12}g ,而有机物中又有各种异构体或同系物之别,不但如此,更重要的是,这些不同的有机物表现的环境效应与毒性是截然不同的。此外,环境样品中的有机物在自然条件下,受光、热、电磁辐射、微生物等外界条件的作用,会发生诸如氧化、还原、光解、水解、生物降解等一系列变化,体系不稳定。正因为如此,对环境样品的采样、保存、运输、处理、分析等操作过程均有一系列特殊的要求,通常需要进行有机物提取、净化预处理后才可以进行各种仪器分析,否则,得到的数据不但不可靠,而且还会污染测试系统,影响仪器的性能及使用。

一个完整的环境样品分析包括从采样开始到出报告,样品分析流程大致可以分为采样、样品处理、分析测试、数据处理及整理报告五个阶段。有关文献对这五个阶段所需要的时间及劳动强度进行了统计:样品采集占 6.0%,样品有机物提取、净化处理技术占 61.0%,分析测试占 6.0%,数据处理与报告占 27.0%。其中,样品有机物提取、净化处理技术所需的时间最长,约占整个分析时间的 2/3,这是因为在过去几十年中,分析化学的发展集中在研究方法本身,例如:如何提高灵敏度、选择性及分析速度;如何应用物理与化学中的理论来发展新颖的分析方法与技术,以满足高新技术对分析化学提出的更高、更新的目标与要求。采用高新技术的成果改进分析仪器的性能、分析速度及自动化程度,却忽视了对样品有机物提取、净化处理方法与技术的研究,从而造成以下不利因素:①目前花费在样品有机物提取、净化处理技术上的时间比样品本身的分析测试所需的时间多达一个数量级,通常分析测试一个样品只需几分钟至几十分钟,而样品有机物提取、净化处理技术的时间可长达几小时甚至几十小时;②样品中有机物提取、净化处理技术有大量的溶剂消耗,特别像二氯甲烷、氯仿等有毒性的溶剂,对环境及操作者造成二次污染;③由于消耗大量溶剂,使测试成本大大增加。

快速、简便、自动化的有机物提取和净化处理技术不仅可以省时、省力,而且可以减少由于不同人员的操作及样品多次转移带来的误差,避免使用大量溶剂,对于减少对环境的污染也有深远的意义。特别是在线有机物提取、净化处理等新技术研究的深入开展,必将对环境分析化学的发展起到积极的推动作用,并使之达到一个新的高度。

1. 样品中有机物提取、净化前处理的目的

从环境中采集的样品,无论是气体、液体或固体,几乎都不能未经处理而直接进行分析测定,特别是许多环境样品以多相非均一态的形式存在,如废水中所含的乳液、固体微粒与悬浮物,土壤中含有水分、微生物、砂砾及砂块等。所以,采集的环境样品必须经过提取、净化处理后才能进行分析测定,方能达到以下目的。

(1) 提高灵敏度和降低检测限。经过提取、净化处理的环境样品,可以起到浓缩被测痕量组分的作用,从而提高方法的灵敏度,降低最小检测限。环境样品中有毒有害物质的浓度很低,难以直接测定,经过富集后,就可用各种仪器分析测定,从而降低了测定方法的最小检测限。因为预浓缩样品或进行衍生化样品中待测组分含量过低,必须进行富集、浓缩后才能达到要求的最低检测限。

(2) 提高测试精度。含有大量复杂基质的样品,必须在色谱分析前将其基质除去,如生物样品中大量蛋白质或固体微粒能堵塞色谱通道及色谱柱,应该在进样分析前分离除去,提高分析的灵敏度;不能与待测组分实现完全分离的干扰性杂质会影响色谱分辨率与重现性,如果能通过预处理的方法消除这些干扰将大大提高色谱分析的分离度、重现性和准确度。

(3) 提高方法的选择性。通过提取、净化处理技术,可以使一些在通常检测器上没有响应值或响应值较低的化合物转化为具有很高响应值的化合物,如3-硝基烃在目前各种检测器上响应均较低,利用衍生化法把它还原为氨基烃,再经三氟乙酰衍生处理后,生成带电负性很强的化合物,它们在电子捕获检测器上具有极高的灵敏度。衍生化通常还用于改变被测物质的性质,提高被测物的灵敏度,达到改善方法灵敏度与选择性的目的。

(4) 有利环境样品的保存和运输。因为环境样品浓度低,采集的量相对较大,不但保存和运输都不方便,而且可能使被测物质中相对稳定各组分发生变化,环境样品经提取、净化处理后就变得容易保存和运输。

(5) 延长测试仪器的使用寿命。通过环境样品前处理可以除去对仪器有害的物质,如强酸或强碱性物质、生物大分子等,从而延长仪器的使用寿命,使分析测定能长期保持在稳定可靠的状态下进行。

2. 环境样品中有机物提取、净化前处理技术的评价准则

选择了合适的提取、净化处理技术,等于完成了分析工作的一半,这是分析工作者的共同体会,这也说明了环境样品提取、净化处理技术的重要性。对于一个具体的环境样品,究竟如何从众多的方法中选择最合适的方法呢?迄今为止,没有一种提取、净化前处理方法能适合各种不同的样品或不同的被测对象。即使同一种被测物,由于所处的环境与条件不同,可能要采用不同的提取、净化处理步骤,所以对于不同样品中的分析对象都要进行具体分析,找出最佳方案。一般来说,下列各项准则是必须考虑的:

(1) 能最大限度地除去影响测定的干扰物。这是衡量提取、净化前处理方法是否有效的一个重要指标,否则即使方法简单、快速也无济于事。

(2) 被测组分的回收率高。回收率不高通常伴随着测定结果的重现性较差,不但影响方法的灵敏度和精确度,最终使低浓度的环境样品无法测定,因为浓度越低,回收率往往越差。

(3) 操作是否简便、省时。步骤越多的提取、净化处理技术,由于多次转移会引起样品损失越大,最终的误差也越大。

(4) 成本低廉,尽量避免使用昂贵的仪器与试剂。当然,对于目前发展的一些新型高效、快速、简便、可靠,而自动化程度又很高的环境样品提取、净化处理技术,尽管有些仪器的价格较为昂贵,但是与它所产生效益相比,这种投资还是值得的。

(5) 不对人体及环境产生较大的影响。应尽量少用或不用对环境产生污染或危害人体

健康的试剂,即使不可避免,必须应用时,也要回收循环使用,使其危害性降至最低的限度。

环境样品中有机物提取、净化技术对于测定结果的准确性和质量控制具有至关重要的作用。

鉴于目前国内在环境样品提取、净化技术方面资料甚少,本书比较系统地介绍了经典的和现代先进的环境样品提取、净化处理技术,以期为从事环境样品方法研究、分析监测和其他有关研究人员提供参考。全书共分16章,由吉林大学张兰英教授主编,参加编写的有马会强、安永磊(第1章),张玉玲(第2章),仲建强、王显胜(第3章),岳建伟、张蕾(第4章),汪玉花、张兰英(第5章),刘鹏、刘娜(第6章),张凯顺、焦雁林(第7章),李爽、张兰英(第8章),马会强、刘红(第9章),高松、张兰英(第10章),刘娜(第11章),高松(第12章),杜立柱、周佳欣(第13章),高松、张兰英(第14章),饶竹、刘娜(第15章),饶竹(第16章)。本书由刘娜、饶竹协助统稿,多个博士生协助校对。

为保证本书的系统性,在编写过程中参考了有关同行发表的文献,也得到了弗科斯公司经理庞英明的大力协助,在这里表示衷心感谢!

由于作者的学识水平所限,加上一些新的前处理技术的研究刚刚起步,无论从理论上还是技术方面都还需要继续深入研究和完善,对于书中存在的纰漏、不足,甚至错误之处,敬请专家和读者指正。

编著者

2008年1月



第 1 章	优先控制的有机污染物	1
1.1	环境有机化合物的简介	1
1.1.1	烃类	1
1.1.2	有机卤化合物	7
1.1.3	含氧官能团	17
1.1.4	含氮官能团	20
1.1.5	含硫官能团	23
1.1.6	含磷官能团	25
1.2	优先控制的有机污染物种类	27
1.2.1	国外优先控制的有机污染物	27
1.2.2	中国优先控制的有机污染物	36
第 2 章	环境样品采集方法	44
2.1	水环境样品采集	44
2.1.1	地表水样品采集	44
2.1.2	地下水样品采样	45
2.2	土壤样品采集	51
2.2.1	土壤样品采集	51
2.2.2	土壤背景值样品采集	53
2.2.3	土壤采样方法	55
2.3	固体废物样品采集	65
2.3.1	方案设计	65
2.3.2	采样技术	65
2.3.3	采样类型	68
2.3.4	安全措施	74
2.3.5	质量控制	74
第 3 章	几种主要的物理和物理化学分离技术及其应用	76
3.1	过滤和超滤分离技术	76
3.1.1	过滤	76
3.1.2	超滤	77

3.2	蒸馏分离法	77
3.3	吸附和吸收分离法	78
3.3.1	吸附方法	78
3.3.2	吸收方法	81
3.4	真空充氮升华方法	82
3.4.1	真空充氮升华法操作过程	82
3.4.2	真空升华提取效率的影响因素	83
第4章	溶剂萃取分离方法	85
4.1	液-固萃取分离方法	85
4.1.1	索氏萃取技术	85
4.1.2	超声波分离技术	93
4.2	液-液萃取分离方法	101
4.2.1	液-液萃取原理	101
4.2.2	影响液-液萃取的因素	101
4.2.3	液-液萃取方法的应用	102
4.3	压力溶剂萃取在线分离技术	112
4.3.1	仪器设备	112
4.3.2	工作原理	113
4.3.3	工作条件	113
4.3.4	应用	113
第5章	色谱分离法	118
5.1	纸层色谱分离法	118
5.1.1	基本操作与原理	118
5.1.2	纸层色谱分离的影响因素	119
5.1.3	纸层色谱分离法在环境样品处理上的应用	120
5.2	薄层色谱分离法	122
5.2.1	基本原理	122
5.2.2	流动相与固定相的选择	122
5.2.3	薄层色谱分离法的应用	125
5.3	柱层色谱分离法	126
5.3.1	柱层色谱的吸附原理	126
5.3.2	柱层色谱的基本装置与操作	127
5.3.3	填充剂的种类及对吸附性能的影响	127
5.3.4	柱层色谱分离法在环境样品处理上的应用	130
5.4	凝胶渗透色谱	132

第 6 章 衍生化技术	134
6.1 衍生化的目的与条件	134
6.1.1 衍生化的目的	134
6.1.2 衍生化的条件	135
6.2 衍生化方法	135
6.2.1 气相色谱柱前衍生化方法	135
6.2.2 高效液相色谱中常用的柱前衍生化方法	137
6.2.3 柱后衍生过程	142
6.2.4 固相化学衍生化法	143
6.3 衍生化技术在环境样品前处理中的应用	144
第 7 章 超临界流体萃取分离法	152
7.1 超临界流体的性质	152
7.1.1 超临界流体的 P - V - T 性质	153
7.1.2 超临界流体的传递特性	153
7.2 影响超临界流体溶解能力的因素	154
7.2.1 压力对超临界流体溶解能力的影响	154
7.2.2 温度对超临界流体溶解能力的影响	154
7.2.3 夹带剂对溶解能力的影响	155
7.3 超临界流体种类的确定与选择	155
7.3.1 超临界流体的选择性	155
7.3.2 超临界流体的确立条件	156
7.3.3 超临界流体萃取的热力学基础方程	157
7.4 超临界流体萃取的流程	158
7.4.1 超临界流体萃取的组成部分	158
7.4.2 分离方法	159
7.5 超临界萃取分离法在环境样品前处理中的应用	159
第 8 章 固相萃取分离法	170
8.1 固相萃取剂的种类及特性	170
8.2 固相萃取理论	171
8.3 固相萃取基本操作步骤	175
8.4 吸附溶剂、清洗剂、洗脱剂及 pH 值的选择	177
8.5 操作中的注意事项	178
8.6 样品处理装置及其配件介绍	179
8.7 固相萃取法在环境样品前处理中的应用	182

第 9 章 固相微萃取分离法	197
9.1 固相微萃取原理	197
9.2 固相微萃取的装置及萃取步骤、方法	198
9.2.1 固相微萃取装置	198
9.2.2 固相微萃取步骤	199
9.2.3 固相微萃取方法	199
9.3 固相微萃取分离法的影响因素	200
9.4 解吸条件及与分析仪器的联用技术	202
9.5 固相微萃取法在环境样品前处理中的应用	203
第 10 章 顶空气相色谱及其应用	213
10.1 静态顶空色谱技术与应用	213
10.1.1 静态顶空色谱的理论	213
10.1.2 静态顶空色谱的仪器装置	214
10.1.3 影响静态顶空色谱分析的因素	216
10.1.4 顶空进样器的技术指标	222
10.1.5 定量分析技术	222
10.1.6 静态顶空色谱的应用	223
10.2 动态顶空色谱技术与应用	231
10.2.1 吹扫-捕集进样技术的基本原理	231
10.2.2 吹扫-捕集进样装置	231
10.2.3 吹扫-捕集操作条件的影响	232
10.2.4 吹扫-捕集进样技术的应用	233
10.3 动态针捕集技术	252
第 11 章 液膜萃取技术	261
11.1 支撑液膜萃取	261
11.2 微孔膜液-液萃取	262
11.3 中空纤维膜液相微萃取	263
11.4 液膜萃取技术的应用	264
11.4.1 适用范围	264
11.4.2 影响因素	264
11.4.3 液膜的稳定性	265
第 12 章 热解吸技术	269
12.1 热解吸	269
12.1.1 热解吸的原理	269
12.1.2 热解吸的装置	270

12.1.3	使用热解吸技术时应注意的问题	270
12.1.4	热解吸技术的应用	271
12.2	直接热解吸	275
12.2.1	自动 DTD 装置	275
12.2.2	SepLiner 衬管	276
12.2.3	直接热解吸技术的应用	277
第 13 章	微波萃取技术	282
13.1	微波萃取的原理	283
13.2	微波萃取的基本操作	283
13.3	微波萃取的影响因素	285
13.4	微波萃取的特点	287
13.5	微波萃取法在环境样品前处理中的应用	288
第 14 章	色谱及色质分析	292
14.1	气相色谱的定性定量分析方法	292
14.1.1	定性分析	292
14.1.2	定量分析	293
14.1.3	气相色谱柱的选择	295
14.1.4	气相色谱检测器的选择	296
14.2	气相质谱的定性定量分析方法	298
14.2.1	定性分析	298
14.2.2	定量分析	298
第 15 章	地下水有机污染物测试方法的应用	306
15.1	地下水中挥发性有机污染物的测定	306
15.1.1	地下水中卤代烃、苯系物、氯苯类等挥发性有机物的测定	306
15.1.2	BTEX 化合物的动态顶空分析方法	322
15.2	地下水中半挥发性有机污染物的测定	324
15.2.1	地下水中六六六、滴滴涕、六氯苯、苯并[a]芘等 12 种 有机污染物的测定	324
15.2.2	多环芳烃的分析方法	331
15.2.3	地下水中 16 种特定多环芳烃的高效液相色谱法测定	345
15.2.4	有机磷农药的测定	353
15.2.5	水中有机磷及阿特拉津的测定	376
15.2.6	水中苯胺的测定	379
15.2.7	硝基化合物检测的应用	381
15.2.8	地下水中硝基苯的测试	394
15.2.9	水中酚类化合物的测定	395



15.2.10	水中有机酚的测试	406
第 16 章 环境样品有机分析质量控制要求 410		
16.1	适用范围	410
16.2	规范性引用文件	410
16.3	有机组分分析质量控制要求	410
16.4	术语与定义	411
16.5	人员	411
16.6	设备、设施和环境条件	412
16.7	分析方法及方法确认	413
16.8	批量样品质量控制	414
16.9	过程控制	414
16.10	检测记录	417
16.11	结果报告	418
16.12	结果审核	420
附表一 有机污染物检测质量控制指标(地下水及地表水)		421
附表二 质量控制报告		423
参考文献		424

第 1 章 优先控制的有机污染物

1.1 环境有机化合物的简介

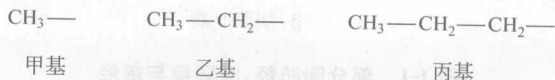
在对环境中的有机化合物进行分类时,通常不是严格地按照结构,而是根据其物理化学性质,或根据化合物的用途或来源来进行。例如在一些文献中,“挥发性有机物(VOCs)”、“疏水性有机物”、“表面活性剂”、“溶剂”、“增塑剂”、“农药”(包括除草剂、杀虫剂、杀真菌剂等)、“有机染料和色素”、“矿物油”等术语常见,但是根据这样的分类方法,即使是同一类化合物,由于每一类化合物通常仍然具有不同的结构,因此表现出的环境行为也会千差万别。

如果从分子结构的角度来研究有机化合物,可以将有机化合物看作是由碳原子组成的骨架所构成的,这个骨架的外部由氢原子所包裹,在骨架上嵌入或连接着杂原子(例如卤素、O、N、P、S等)或杂原子基团,这样的“位置”称为官能团,因为它们通常都具有反应性或某种功能,要理解和评价有机化合物的环境行为,必须对这些官能团给予特别的重视。分子结构的分类必须要根据碳骨架的类型、官能团的类型,或者同时根据两者的特点来进行分类。具有不同官能团的化合物表现出不同的环境行为和性质,这些环境行为和性质决定分析测试中前处理的方法选择及处理效率。因此,在本章的讨论中首先回顾一下环境有机化合物中最重要的官能团,并在此基础上定性地介绍这些官能团对有机化合物化学性质的影响。

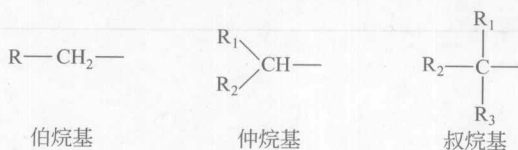
1.1.1 烃类

1. 脂肪烃

脂肪烃可分为饱和烃类和不饱和烃类。饱和烃类化合物是只含有 C 和 H 的化合物,“饱和”的含义是分子中碳原子以单键相连,其余的价键都与氢结合而成的化合物。不具有环状结构的碳骨架(例如只有分支或未分支的碳原子链)称为链脂肪烃,含有一个或数个环结构的烃类化合物称为脂环烃。饱和的脂肪烃称为烷烃或石蜡,如果此分子中至少含有一个双键或三键,那么称这个碳骨架为不饱和烃。如果作为一个基团,则称之为烷基,它是环境有机化合物中存在最广泛的烃类取代基,其通用的分子式为 C_nH_{2n+1} 。常见的烷基取代基有甲基、乙基、丙基、丁基等。



前缀的 n 代表“正”(normal)的意思,表示正构烷烃链,而 iso 表示在直链烷烃的尾端连有两个甲基,neo 表示在直链烷烃的尾端连有三个甲基。烷基还可以分为伯、仲、叔烷基:如果在连接点上碳原子只与一个其他的碳原子成键,则此烷基称为伯烷基;如果在连接点上碳原子与两个其他的碳原子成键,则此烷基称为仲烷基;如果与三个其他的碳原子成键,则称为叔烷基。注意这里 R 代表以碳为中心的取代基。



烃类化合物在环境中分布极为广泛,天然烃类包括小到只有一个碳原子的甲烷,大到含几十个碳原子的 β -胡萝卜素(图 1-1)等。化石燃料中含有其他许多种支链烷烃、烯烃、环烷烃和芳香烃等,这些烃类化合物还可以通过化石燃料的合成加工等方式获得(图 1-1)。全球每年液体石油产品(如汽油、煤油和民用燃料油等)的产量达到约 30 亿 t,这些烃类化合物的生产、运输、加工、储存、使用和处置等会带来很大的环境问题。例如当将汽油加到汽车的油箱里时,这些有机化合物会进入大气环境,或者当汽车油箱里的油发生泄漏时,这些烃类化合物会泄漏到路面上,因此,不仅仅只有那些大型的突发事件(如 Exxon Valdez 号失事或者 IXTOC-II 海面油井中石油喷出等)才会造成环境中的石油烃污染。此外,虽然这些烃类化合物的来源有可能相同,但却是异常复杂的混合物,如石油中的各种石油烃类,在环境中表现出的行为却不一定相同:一些成分易于挥发,而有些成分容易吸附到固体表面;一些

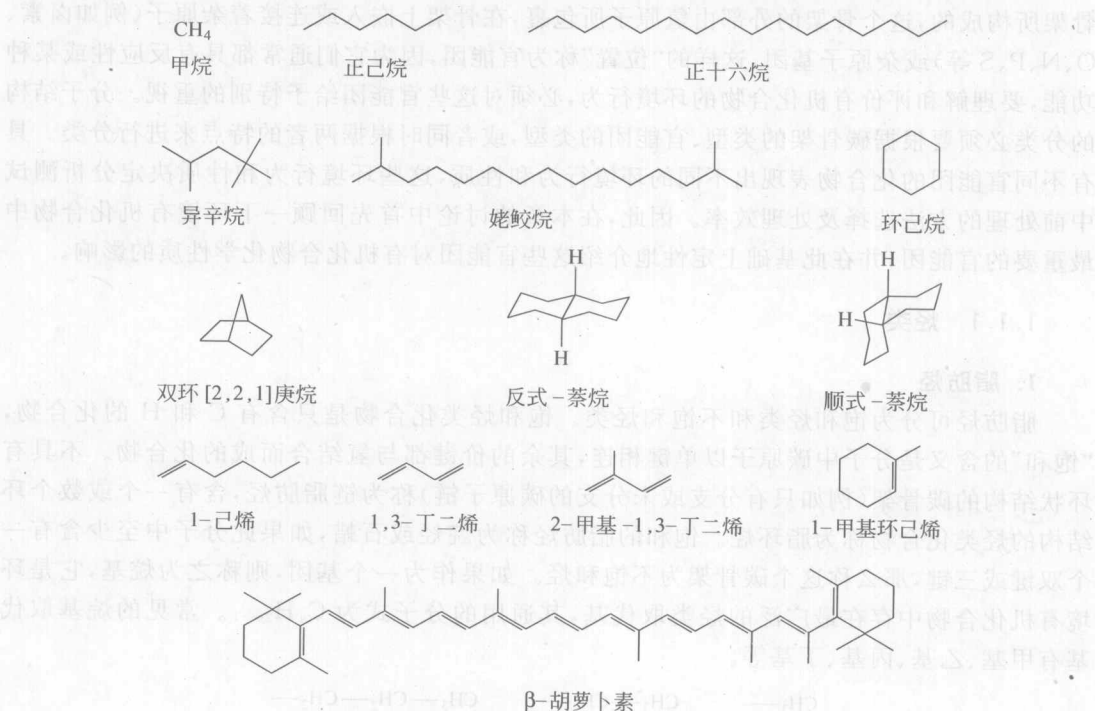


图 1-1 部分脂肪烃、脂环烃与烯烃

石油烃非常稳定,不容易发生化学反应,而有些石油烃则可以与光相互作用;某些烃类化合物是无毒的,而有些烃类则以其强致癌性闻名,因此在环境有机化学中关于石油烃的研究是一个非常重要的领域。石油烃类化合物组分复杂、性质各异,因此要预测环境有机化合物的归宿,必须要弄清化合物的分子结构。有一点需要说明的是,烃类化合物不能够与水分子等极性物形成氢键,因此很多烃类化合物都是疏水性的(憎水的)。

2. 芳香烃

芳香烃可分为单环芳烃和多环芳烃。

1) 单环芳烃

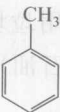
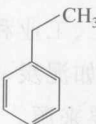
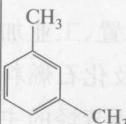
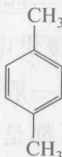
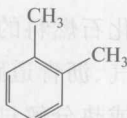
单环芳烃主要以 BTEX 类污染物为主,BTEX 类污染物包括苯、甲苯、乙苯和(邻、间、对)三种二甲苯。由于 BTEX 在石油和其他有机化学产品中的浓度很高,而且大量使用石油产品作为能源和溶剂,水中 BTEX 的存在造成对公共卫生和环境的危害。在标准汽油混合物中 BTEX 的含量约 18%,并被认为是最危害健康的物质。苯被确认为 BTEX 中毒性最大的物质,在汽油的总 BTEX 馏分中占 11%(甲苯占 26%,乙苯占 11%,总二甲苯占 52%)。

地表水、地下水和饮用水中的 BTEX 浓度为若干 $\mu\text{g/L}$,偶然排放能使地下水的浓度更高。BTEX 通过工业污水排放进入水中,主要通过汽车尾气排放形成大气污染。污染土壤和地下水的 BTEX 最常见的来源之一是泄漏,包括石油产品(如汽油、柴油和润滑油)的排放和容器泄漏的热油。与汽油中的其他主要烃类(如脂肪烃)比较,BTEX 溶解度较大,因此它们能进入地下水中。

BTEX 化合物包括在 EPA(美国环保局)129 种优先控制的污染物清单中,同时也属于欧盟优先控制的污染物和存在于中国控制的污染物黑名单中,由于它们对健康和生态环境的影响,需要研究灵敏和准确的分析方法以检测最大允许水平的浓度。

BTEX 表现出与同族挥发性芳烃相似的物化性质。然而,为了更易于了解分析问题和给定的 BTEX 在水环境中不同的行为,表 1-1 汇总了其重要的物化性质。

表 1-1 BTEX 的物化性质

性 质	苯	甲苯	乙苯	间二甲苯	对二甲苯	邻二甲苯
化学结构						
CAS 号	71-43-2	108-88-3	100-41-4	108-38-3	106-42-3	95-47-6
相对分子质量	78.11	92.13	106.16	106.16	106.6	106.16
溶解度/(g/L)	0.7	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
蒸气压(20℃)/Pa	10.1	2.9	0.93	0.8	0.82	0.67
密度(20℃)/(g/cm ³)	0.8786	0.8669	0.8670	0.8642	0.8611	0.8802
辛醇-水分配系数(K_{ow} , 20℃)	135	489	1412	—	1510	589
亨利常数/(atm · cm ³ /mol)	126	340	528	—	831	654
熔点/℃	-11	-95	-95.01	-47.4	-14	-25
沸点/℃	80.1	110.6	136.2	139.1	138.35	144.4

世界卫生组织(WHO)曾出版了基于危险性评价的饮用水质量指南(由各地专家历时几年完成)。关于 BTEX 的毒性信息如下。

(1) 苯: 人类急性接触高浓度的苯主要影响中枢神经系统。低浓度时苯对造血系统有毒性作用,造成造血连续区的病变(包括白血病)。因为苯对人类是致癌物质,国际癌症研究中心(IARC)将其归为 I 组。使用从流行病学研究(涉及吸入接触)的白血病数据中得出的危险性评价,可以计算出饮水中苯浓度为 $10\mu\text{g/L}$ 水平时,终生得癌症的风险增加 10^{-5} ,因此确立 $10\mu\text{g/L}$ 为指导值。

(2) 甲苯: 急性口服毒性低,没有证据证明甲苯有致癌性,其活体生殖毒性测试显阴性,饮用水中的指导值为 $700\mu\text{g/L}$ 。

(3) 乙苯: 急性口服毒性低,从致畸性数据不能得出肯定结论,在活体或生物系统中没有任何生殖毒性的证据,饮用水中的指导值为 $300\mu\text{g/L}$ 。

(4) 二甲苯: 急性口服毒性低,没有发现致畸性的确切证据,在活体和生物诱变性测试中呈阴性,饮用水中建议的指导值为 $500\mu\text{g/L}$ 。

最近 10 年,一些立法机构致力于水污染中有机化学品的立法工作取得重要进展。美国 EPA《主要饮用水法规》中规定了 BTEX 的最大污染水平(maximum contaminant level, MCL),致癌物苯规定的最低 MCL 为 $5\mu\text{g/L}$,其他的 MCL 如下: 甲苯为 $2\mu\text{g/L}$,乙苯为 $0.7\mu\text{g/L}$,总二甲苯为 $10\mu\text{g/L}$ 。

另一方面,在欧洲,1995 年提出建议对已有的 80/778/CEE 指令增补与人类消费的水质量相关的法规,该提议的增补回顾了水中须控制的已有的参数,第一次包括苯,并提出最大浓度水平为 $1\mu\text{g/L}$ 。1997 年该草案最终被欧盟委员会接受,强制欧盟各成员在 2 年内正式公布确立苯的最大污染水平为 $1\mu\text{g/L}$ 。

2) 多环芳烃

多环芳烃(PAHs)是普遍存在的环境污染物,多环芳烃的形成来自于大自然或人类,除了染料工业中使用蒽以外,多环芳烃只有研究用途而无商业用途。除了少量由地球化学和生物合成(如为一些藻类、细菌、真菌和植物所合成)外,多环芳烃主要来自人工合成,如使用化石燃料的供暖供电装置、工业加工、工业和家用垃圾的焚烧、森林火灾、火山活动、汽车尾气、沥青道路和一般涉及化石燃料(如泥炭、煤、石油)或含碳、氢的物质在高温下不完全燃烧或热分解过程,都是多环芳烃的主要来源。

多环芳烃类污染物在环境中的主要来源包括化石燃料(汽油、石油、煤)的燃烧、森林大火、矿物油(事故性的)直接输入、木材防腐剂杂酚类化合物的应用等。人们在烧烤牛排或其他肉类时也会产生多环芳烃。

多环芳烃通过几种途径进入环境,如天然生物过程、大气沉淀(干沉降、降雨、蒸发沉降相)、表面径流、来自垃圾处理场的淋溶液、石油泄漏以及工业和生活污水。

因为多环芳烃具有非极性、疏水性和水溶解度相对较低(范围为 $\mu\text{g/L}\sim\text{mg/L}$),在严重受污染的水中,它们可被表面活性剂和其他有机化合物略微增溶,多环芳烃很快被悬浮颗粒物、沉积物和生物吸收而进入水环境中。水中多环芳烃的浓度一般比它们积累的沉积物或有机体组织中低一个数量级以上,而且可预计随着污染源距离的增大成对数下降。因此,工

业和污染区附近的水体是水中多环芳烃的主要集中地。

从水环境中除去多环芳烃的天然途径有挥发、吸收和各种降解过程,如光氧化、化学氧化和通过水生细菌、真菌和动物进行生物转化。一般生物在地下水、贫氧水域和深海受到抑制,这些水体中的多环芳烃会存在得更持久。

水中多环芳烃浓度的文献值低至 1pg/L (海水中),高至几 mg/L (重污染废水中)。在各种天然水、地下水中多环芳烃浓度最低,这是由于有机污染物通过由几层固体基质组成的天然过滤系统而被吸收。然而,最近很多研究表明,饮用水源已越来越受到来自固体垃圾站和垃圾填埋场淋溶液以及径流水渗透的污染。

根据世界卫生组织典型数据,选定作为整组标志物的6种多环芳烃的平均浓度在地下水中一般为 $10\sim 50\text{ng/L}$,在相对未受污染的河水中为 $50\sim 250\text{ng/L}$,在受污染的河流和污水沟中更高。雨水中可能占有相当浓度的多环芳烃,有时比接收水体中还高,而雾和云比降水的污染还严重。

污水沟和废水代表污染最严重的水体。通常列举的受多环芳烃污染的污水沟的工业污染源有炼油厂、用固态或液态烃为燃料生产化工产品的工业、塑料和染料工业、高温炉(尤其是那些使用无烟煤发电)、石灰工业、金属熔化工业等。生活污水包括下水道和雨水、沟水,可能含有大量多环芳烃。家庭下水道中的多环芳烃来自烹饪、洗涤等活动及尿和粪便。在大暴雨期间,雨水沟中多环芳烃的浓度可能比干燥天气时高100倍,这可能是由于轮胎和道路表面物的磨损和淋溶、汽车尾气的冷凝造成的。

即使经处理后,供水中仍然能发现多环芳烃,其浓度等于或略高于地下水中多环芳烃的浓度。有时,多环芳烃的浓度通过配水系统而增加,结果是多环芳烃从受污染的土壤通过相对可渗漏的管道工程或与涂焦油或沥青的管道和储罐接触而进入水中。在最后一种情况中,荧蒽的浓度水平增加特别明显。

人类暴露于多环芳烃主要是通过吸入香烟和污染的空气,吸收受污染和加工过的食品,或皮肤接触油烟、焦油和石油。接触最多的地方可能是一些有特定设施的工作场所(焦油生产装置、焦化装置、沥青生产装置、煤气化站、熏烟房、城市垃圾焚烧站)。1775年,英国外科医生 Percival Pott 首次对烟煤工人进行与工作相关的癌症观察,报告证实癌症与多环芳烃有关。

从人类健康的角度,部分多环芳烃具有致癌性(例如苯并[a]芘是强致癌物),同时由于这一类污染物具有很强的生物累积性,因此多环芳烃类污染物在生态毒理学中也受到极大的关注。

饮用水中多环芳烃的毒害相对较小,据估计在总受害者中只占 $0.1\%\sim 0.3\%$ 。然而,受多环芳烃污染的水对人体健康的危害不仅是由于直接饮用,而且有可能通过环境中的水将多环芳烃引入食物链中。

多环芳烃是在动物实验中第一类被证明具致癌作用的化合物。多环芳烃包含两个或两个以上的苯环,且共用相邻的两个碳原子。分子中也可能存在非芳环。主要与环境有关的多环芳烃的分子结构和致癌性评价见表1-2。