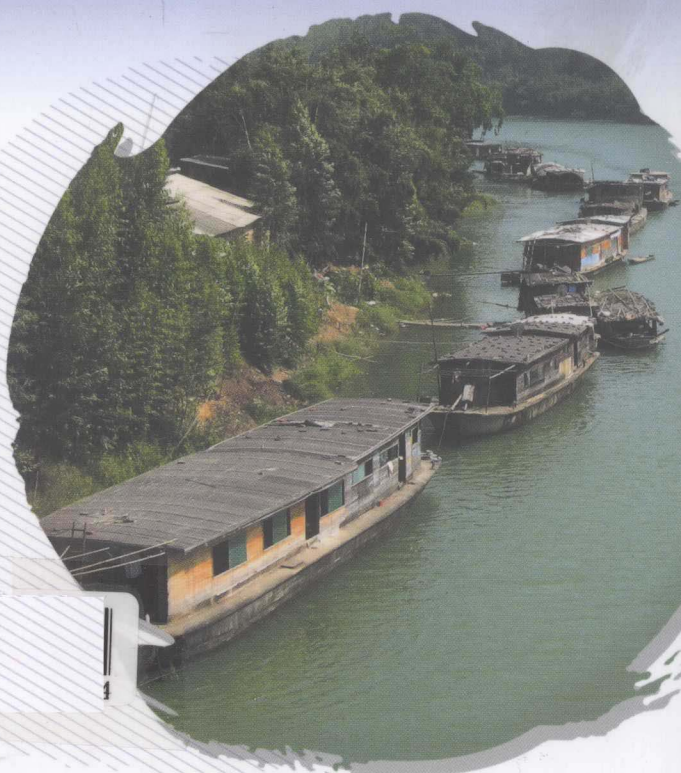




常见有机污染物 分析方法

曾永平 倪宏刚 著



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书从环境有机污染物分析需要出发,对目前常见环境有机污染物的分析方法进行整理和归纳,弃去以往同类资料中对于分析原理的概括性描述,并不涉及所分析物质的理化性质的详细信息,而是注重实用性和可操作性。本书主要目的是帮助研究人员快速进入实践阶段,通过实践提高其分析水平。在此基础上,依据实际需求,结合文献资料,不断优化分析方法,提高数据质量。

本书具体内容包括:环境样品的采集、各种层析柱的制备、环境样品的预处理、目标物的分离和纯化、常见仪器分析方法等。整个分析流程涵盖分析质量的控制和保证措施,确保分析数据客观准确。所涉及样品类别包括大气、水体、土壤、沉积物、生物等。所涉及的目标物质包括:环境分子标志物,持久性有机污染物和新兴有机污染物等。鉴于有机污染物种类繁多,无法全部涵盖,本书仅提供有机污染物分析的基本框架,读者可根据实际需要,再行优化和调整。

本书可作为环境科学专业的教师和研究生、环境监测人员、环境科学研究工作者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

常见有机污染物分析方法/曾永平,倪宏刚著. —北京:科学出版社,2010
ISBN 978-7-03-026928-7

I. ①常… II. ①曾… ②倪… III. ①环境污染-有机污染物-分析方法
IV. ①X502

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 040863 号

责任编辑:周 强 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者工作设计室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京信达欣艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 3 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)
2010 年 3 月第一次印刷 印张: 15
印数: 1—3 000 字数: 302 000

定价: 39.00 元

如有印装质量问题,我社负责调换

前 言

人类在社会现代化进程中,不断开发和使用越来越多的化学物质,特别是人工合成的化学物质,从而在地球原有物质循环上叠加了新的物质循环,对环境质量产生了严重影响。在全球工业化进程的 100 多年中,难以计量的天然或人工合成化学物质被释放到地球环境中,严重污染了人类赖以生存的大气、土壤、水体等各种自然环境介质。这些污染物进一步通过呼吸、皮肤接触、食物链等各种途径进入人体,给人类健康带来巨大潜在危害。如何评价、减少乃至消除化学污染物对人体健康的影响,是人类必须面对的巨大挑战。

人类生活质量的提高对环境保护需求的日益增长,成为环境科学发展的直接驱动力,而环境分析则是环境科学研究的起点。目前,致力于提高环境监测数据质量和数据分析能力,为准确描述和模拟污染物的环境行为提供数据,是环境分析化学的主要学术动力之一。本书提供一种可能性:帮助研究人员快速进入实践阶段,以实际经验提高研究者的分析水平;依据实际需求,结合文献资料,不断优化分析方法,在高效、经济的基础上提高数据质量。

本书所介绍的前处理方法,虽无理论阐述,但均基于环境介质的特点、目标物质的理化性质、色谱分离及纯化的基本特点等严格、科学的理论基础。笔者基于多年实验室实践经验,结合课题组发表的论文,参考国际上其他研究小组的研究成果,对照美国国家环境保护局提供的有机污染分析方法,对整个分析流程进行了简化,使其易行。

实用性和可操作性是本书的主要特点。已经出版的同类书籍均对分析仪器原理和污染物基本信息等理论阐述较多,而对实际操作的介绍略显不足。而本书舍弃繁复冗长的原理介绍,致力于有机污染物实验室分析的实操描述,并给出明确清晰的操作步骤。读者只要严格执行操作过程,即可达到分析目的。

本书仅给出了环境有机污染物分析的整体框架,包括:样品中目标物的富集与萃取、分离与纯化、仪器测定、质量保证与质量控制。对于整个环境样品分析的脉络把握得清晰明确。本书给出的范例,完全可以使具有基本化学实验基础知识的人士迅速掌握环境有机污染物分析过程的核心思想与基本操作。

本书结构上的特点是,根据环境分析的实际过程,从样品采集,层析柱的制备,目标物的萃取,直到仪器分析逐一介绍。在每一部分,也均依据实际操作次序,给

出具体操作流程。语言编写简洁、清楚。除非必要,一般不做论述,仅提供准确的操作说明,突出重点。

本书给出的整套分析流程均属开放方案,实验操作人员可依据本书提供的方案较快进入实验阶段。但在随后工作中,可随着实践经验和理论知识的积累,根据需要修正和优化分析方法。本书属于“本土”经验总结,所需设备与仪器均为实验室常见装备,稍做准备即可开始进行样品处理与分析。而以往书籍中介绍的设备、操作由于过于理论化,难于实践。从这个意义上说,本书属于“草根阶层”的操作流程:简单、易行,但严格、科学。

本书共分 22 章。第 1 章至第 4 章介绍了几种污染物的简单性质、样品采集、样品纯化所用到的层析柱的制备以及样品前处理常用萃取方法,属于基本知识介绍;第 5 章至第 18 章为各种环境介质中目标物提取及纯化方法介绍;第 19 章至第 22 章主要介绍有机污染仪器分析方法,其他新兴有机物分析方法,方法修正与优化以及与有机污染物关系紧密的总有机碳测定方法。

本书多数插图为王继忠博士绘制,在此表示感谢。

本书的出版得到了国家自然科学基金委员会(项目批准号:40821003、40588001、40532013)的支持,在此一并致谢。

我们殷切希望广大读者和有关专家对本书提出批评和建议。

作 者

有机地球化学国家重点实验室
中国科学院广州地球化学研究所

2010 年 1 月于广州

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 环境有机污染物及基本类别	1
1.2 8 类环境有机污染物	3
1.2.1 直链烷基苯	3
1.2.2 苯并噻唑	3
1.2.3 正构烷烃	6
1.2.4 多环芳烃	6
1.2.5 甾醇	7
1.2.6 有机氯农药	8
1.2.7 多氯联苯	9
1.2.8 多溴联苯醚	10
1.3 持久性卤化物环境特征	11
1.3.1 持久性	11
1.3.2 长距离传输性	11
1.3.3 生物富集性	12
1.3.4 生理毒性	12
1.4 环境分子标志物及其应用	13
1.4.1 环境分子标志物基本特征	13
1.4.2 常见环境分子标志物	14
1.4.3 分子标志物研究现状	15
参考文献	16
第 2 章 环境样品采集方法	26
2.1 大气采样	26
2.1.1 采样点的布设	26
2.1.2 采样时间和频率	27
2.1.3 样品的采集方法	28
2.1.4 气体采样器	29
2.2 水体采样	31

2.2.1	监测断面和采样点的布设	31
2.2.2	采样时间和频率	31
2.2.3	样品的采集方法	32
2.2.4	采水设备	32
2.3	土壤采样	33
2.3.1	采样点的布设	33
2.3.2	样品的采集方法	33
2.4	沉积物采样	34
2.4.1	采样点的布设	34
2.4.2	样品的采集方法	34
2.5	生物样品采集	36
2.5.1	植物样品采集	36
2.5.2	动物样品采集	37
2.6	质量保证与质量控制	41
2.6.1	防止交叉污染	41
2.6.2	野外空白	41
2.6.3	采样记录	42
2.7	实验安全	42
第3章	样品预处理过程中三种层析柱的制备方法	43
3.1	基本概念	44
3.1.1	凝胶色谱柱	44
3.1.2	氧化铝柱	44
3.1.3	硅胶柱	45
3.1.4	硅胶和氧化铝的活化与去活化	45
3.1.5	层析柱的类别	45
3.1.6	层析柱的尺寸	46
3.2	基本操作	46
3.2.1	柱料填装	46
3.2.2	层析柱平衡	47
3.2.3	层析柱上样	47
3.2.4	层析柱洗脱	47
3.2.5	分析样品的制备	47
3.3	干扰的消除	48

3.4 实验设备和材料	48
3.4.1 实验设备	48
3.4.2 玻璃器皿和用品	49
3.4.3 试剂	49
3.5 制备流程案例	49
3.6 实验室安全注意事项	50
3.7 其他说明	51
第4章 环境样品萃取方法概述	52
4.1 基本目标	52
4.2 基本原则	53
4.3 萃取方法	53
4.3.1 液-液萃取	54
4.3.2 索氏萃取	55
4.3.3 固相萃取	56
4.3.4 超临界流体萃取	59
4.3.5 微波萃取	60
4.3.6 固相微萃取	60
4.3.7 加速溶剂萃取	62
第5章 大气样品中提取多环芳烃和有机氯农药的标准作业流程	64
5.1 方法概述	64
5.2 干扰的消除	65
5.3 实验设备和材料	66
5.3.1 实验设备	66
5.3.2 玻璃器皿和用品	66
5.3.3 试剂	67
5.3.4 标样及其制备	67
5.4 实验流程	69
5.5 质量保证与质量控制	71
5.6 实验室安全注意事项	72
第6章 大气样品中提取多溴联苯醚和多氯联苯的标准作业流程	73
6.1 方法概述	73
6.2 干扰的消除	74
6.3 实验设备和材料	75

6.3.1	实验设备	75
6.3.2	玻璃器皿和用品	75
6.3.3	试剂	76
6.3.4	标样及其制备	76
6.4	实验流程	77
6.5	质量保证与质量控制	80
6.6	实验室安全注意事项	81
第7章	水体中提取直链烷基苯的标准作业流程	82
7.1	方法概述	82
7.2	干扰的消除	83
7.3	实验设备和材料	84
7.3.1	实验设备	84
7.3.2	玻璃器皿和用品	85
7.3.3	试剂	86
7.3.4	标样及其制备	86
7.4	实验流程	86
7.5	质量保证与质量控制	89
7.6	实验室安全注意事项	90
第8章	水体中提取苯并噻唑的标准作业流程	91
8.1	方法概述	91
8.2	干扰的消除	91
8.3	实验设备和材料	93
8.3.1	实验设备	93
8.3.2	玻璃器皿和用品	93
8.3.3	试剂	94
8.3.4	标样及其制备	95
8.4	实验流程	95
8.5	质量保证与质量控制	98
8.6	实验室安全注意事项	99
第9章	水体中提取烃类和甾醇的标准作业流程	100
9.1	方法概述	100
9.2	干扰的消除	100
9.3	实验设备和材料	101

9.3.1	实验设备	101
9.3.2	玻璃器皿和用品	101
9.3.3	试剂	102
9.3.4	标样及其制备	102
9.4	实验流程	104
9.5	质量保证与质量控制	106
9.6	实验室安全注意事项	107
第 10 章	水体中提取有机氯农药的标准作业流程	108
10.1	方法概述	108
10.2	干扰的消除	108
10.3	实验设备和材料	109
10.3.1	实验设备	109
10.3.2	玻璃器皿和用品	109
10.3.3	试剂	110
10.3.4	标样及其制备	111
10.4	实验流程	111
10.5	质量保证与质量控制	114
10.6	实验安全	115
第 11 章	水体中提取多溴联苯醚和多氯联苯的标准作业流程	116
11.1	方法概述	116
11.2	干扰的消除	117
11.3	实验设备和材料	117
11.3.1	实验设备	117
11.3.2	玻璃器皿和用品	118
11.3.3	试剂	119
11.3.4	标样及其制备	119
11.4	实验流程	120
11.5	质量保证与质量控制	123
11.6	实验室安全注意事项	124
第 12 章	土壤与底泥中提取直链烷基苯的标准作业流程	125
12.1	方法概述	125
12.2	干扰的消除	126
12.3	实验设备和材料	126

12.3.1	实验设备	126
12.3.2	玻璃器皿和用品	127
12.3.3	试剂	127
12.3.4	标样及其制备	128
12.4	实验流程	128
12.5	质量保证与质量控制	130
12.6	实验室安全注意事项	131
第 13 章	土壤与底泥中提取苯并噻唑的标准作业流程	132
13.1	方法概述	132
13.2	干扰的消除	133
13.3	实验设备和材料	133
13.3.1	实验设备	133
13.3.2	玻璃器皿和用品	134
13.3.3	试剂	135
13.3.4	标样及其制备	135
13.4	实验流程	135
13.5	质量保证与质量控制	137
13.6	实验室安全注意事项	137
第 14 章	土壤与底泥中提取烃类和甾醇的标准作业流程	138
14.1	方法概述	138
14.2	干扰的消除	138
14.3	实验设备和材料	140
14.3.1	实验设备	140
14.3.2	玻璃器皿和用品	140
14.3.3	试剂	140
14.3.4	标样及其制备	141
14.4	实验流程	142
14.5	质量保证与质量控制	145
14.6	实验室安全注意事项	145
第 15 章	土壤与底泥中提取有机氯农药的标准作业流程	146
15.1	方法概述	146
15.2	干扰的消除	146
15.3	实验设备和材料	147

15.3.1 实验设备	147
15.3.2 玻璃器皿和用品	147
15.3.3 试剂	148
15.3.4 标样及其制备	148
15.4 实验流程	149
15.5 质量保证与质量控制	151
15.6 实验室安全注意事项	152
第 16 章 土壤与底泥中提取多溴联苯醚和多氯联苯的标准作业流程	153
16.1 方法概述	153
16.2 干扰的消除	154
16.3 实验设备和材料	154
16.3.1 实验设备	154
16.3.2 玻璃器皿和用品	155
16.3.3 试剂	155
16.3.4 标样及其制备	156
16.4 实验流程	157
16.5 质量保证与质量控制	159
16.6 实验室安全注意事项	160
第 17 章 生物样品中提取有机氯农药的标准作业流程	161
17.1 方法概述	161
17.2 干扰的消除	162
17.3 实验设备和材料	162
17.3.1 实验设备	162
17.3.2 玻璃器皿和用品	163
17.3.3 试剂	163
17.3.4 标样及其制备	164
17.4 实验流程	164
17.5 质量保证与质量控制	167
17.6 实验室安全注意事项	168
第 18 章 生物样品中提取多溴联苯醚和多氯联苯的标准作业流程	169
18.1 方法概述	169
18.2 干扰的消除	170
18.3 实验设备和材料	170

18.3.1	实验设备	170
18.3.2	玻璃器皿和用品	171
18.3.3	试剂	171
18.3.4	标样及其制备	172
18.4	实验流程	173
18.5	质量保证与质量控制	175
18.6	实验室安全注意事项	176
第 19 章	常见有机污染物仪器分析举例	177
19.1	正构烷烃	177
19.1.1	仪器分析	177
19.1.2	质量保证与质量控制	183
19.1.3	回收率	183
19.1.4	报告检出限	183
19.2	多环芳烃	183
19.2.1	仪器分析	183
19.2.2	质量保证与质量控制	185
19.2.3	回收率	185
19.2.4	报告检出限	185
19.3	甾醇	185
19.3.1	仪器分析	185
19.3.2	质量保证与质量控制	186
19.3.3	回收率	186
19.3.4	报告检出限	186
19.4	直链烷基苯	186
19.4.1	仪器分析	186
19.4.2	二级标准溶液的标定	188
19.4.3	质量保证与质量控制	188
19.5	有机氯农药	190
19.5.1	仪器分析	190
19.5.2	质量保证与质量控制	191
19.6	多氯联苯	191
19.6.1	仪器分析	191
19.6.2	质量保证与质量控制	192

19.7 多溴联苯醚	192
19.7.1 仪器分析	192
19.7.2 质量保证与质量控制	193
19.8 苯并噻唑	195
19.8.1 仪器分析	195
19.8.2 质量保证与质量控制	195
第 20 章 新兴有机污染物及分析方法简介	196
20.1 全氟有机化合物	196
20.1.1 基本信息	196
20.1.2 检测实例	197
20.2 人与兽用药物	198
20.2.1 基本信息	198
20.2.2 检测实例	198
20.3 卤代多环芳烃	200
20.3.1 基本信息	200
20.3.2 检测实例	201
20.4 二噁英	203
20.4.1 基本信息	203
20.4.2 检测实例	203
20.5 其他新兴污染物	204
参考文献	205
第 21 章 分析方法的修正与优化	208
21.1 有机污染物前分析过程整合	208
21.1.1 同时萃取	208
21.1.2 同时检测	209
21.2 有机污染物萃取方法优化	211
21.2.1 简化原则	211
21.2.2 高效原则	211
21.3 有机污染物分离纯化过程优化	212
21.3.1 溶剂选择	212
21.3.2 层析柱填料	213
21.4 标准物质选择	213
21.4.1 内标选择依据	213

21.4.2 回收率指示物	214
21.5 仪器分析	214
第 22 章 总有机碳的测定	215
22.1 测定原理	215
22.2 测定方法	216
22.2.1 氧化过程	216
22.2.2 检测技术	216
22.3 总有机碳分析仪	217
22.4 总有机碳测定实例	217
22.4.1 水样有机碳分析	217
22.4.2 底泥总有机碳分析	218
22.5 实验安全注意事项	219
附录 专业术语中英文对照表	220

第 1 章 绪 论

本书涉及 8 类有机污染物,包括直链烷基苯(linear alkylbenzenes, LABs)、苯并噻唑(benzothiazoles, BTs)、正构烷烃(*n*-alkanes)、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs),多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs),甾醇(sterols),多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs),有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)。本章将对上述 8 种有机污染物做简要介绍,且各有侧重。对于具有环境分子标志物特征的直链烷基苯、苯并噻唑、甾醇、多环芳烃等 4 类物质,就其指示意义、研究现状做了小结。对于属于持久性有机污染物的有机氯农药、多氯联苯和多溴联苯醚,则着重介绍它们在环境中的持久性、迁移特征、生理毒性以及人体暴露途径等方面的属性。

1.1 环境有机污染物及基本类别

所谓环境有机污染物是指进入环境且带来不良生物效应的有机化合物。按照《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》界定,可将其分为持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)和其他有机污染物(图 1.1)。持久性有机污染物又可根据来源分为目标性工业化学品和非目标性有机污染物。前者如多溴联苯醚——工业生产的阻燃剂;后者如二噁英(dioxins)和呋喃(furans)——主要从塑料燃烧过程中产生,属于非目标产物。其他有机污染物包括自然有机污染物和新兴有机污染物,前者如萜烯类、黄曲霉毒素、氨基甲酸乙酯、麦角、细辛脑、草蒿脑、黄樟素等,主要来源于自然界生物新陈代谢以及其他生化过程;后者则是人工合成的化学品,如个人护理品、药品等。

在人类社会现代化进程中,越来越多的化学物质被不断开发和使用,其中既有自然界原有的化学物质,也有人工合成的化学物质。这些

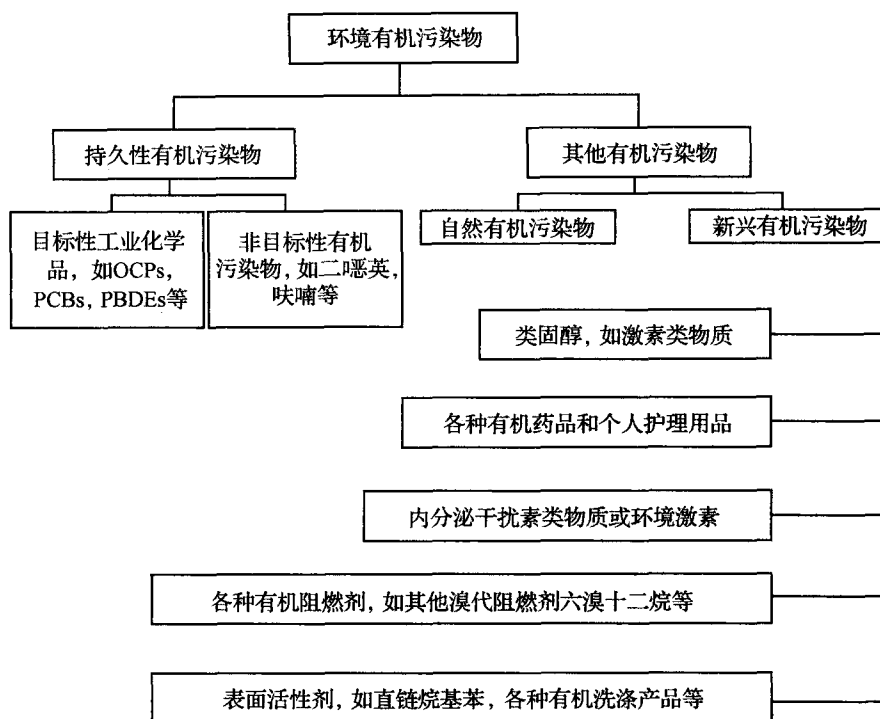


图 1.1 环境有机污染物的基本类别

化学品的广泛使用,在促进人类社会的发展、提高人类生活质量的同时,也给人类带来意想不到的问题:大量化学品的使用及其随后的不当处置,使其成为环境污染物。在全球工业化进程的 100 多年中,难以计量的天然或人工合成化学物质被释放到地球环境中,严重污染了人类赖以生存的大气、土壤、水体等各种自然环境介质。这些污染物进一步通过呼吸、皮肤接触、食物链等各种途径进入人体,给人类健康带来潜在的不良影响。

水体中的有机污染物虽然可为细菌利用和分解,继而转变为二氧化碳和水等,但一般水体自净能力十分有限,不足以削减人类活动排放进入水体环境的大量有机污染物。因为有机污染物在代谢过程中要消耗水中的溶解氧,因此,这类可被生物降解的有机污染物水平,常用 20℃ 时的 5 日生化需氧量(BOD₅)来表示。此外,有机物在水体中的浓度还可由化学需氧量(COD)来表示。特别值得注意的是,这两种指标都不能表示水体中的全部有机物,因为有些有机污染物在水体中不能发生生

物降解或化学氧化。所以,宏观的水质参数对于评价水体有机污染物的污染很不准确。

大气中的有机污染物,主要存在于气相和气溶胶(吸附在颗粒相)中。某些有机污染物在光照下可与大气中的氧化剂或自由基发生光化学反应,形成所谓光化学烟雾。同时,大气中的有机物也可经由光化学反应而降解或氧化。大气中有机污染物其他主要归宿是随着颗粒相的沉降或降水的淋洗而进入土壤或水体底泥,其中部分被生物体富集。

虽然土壤和底泥中的有机污染物大多能被细菌分解或发生化学降解(例如化学稳定性很好的多氯联苯,在土壤中也能被特定的微生物降解),但是有些有机污染物,特别是高分子聚合物则不易光降解,不易氧化,也不易被微生物降解,具有持久的环境危害性。

1.2 8类环境有机污染物

1.2.1 直链烷基苯

直链烷基苯是工业上合成阴离子洗涤剂直链烷基苯磺酸盐(LAS)的原料(图 1.2),但在合成过程中,会有部分未被磺化的直链烷基苯混入最后产品中。LAS 型洗涤剂的使用及随后的处理将直链烷基苯带入地表水环境中。直链烷基苯具有较强的憎水性,在水环境中主要吸附于颗粒相上。因此,直链烷基苯可作为起源于污水的颗粒相的示踪物质,也可能和 PCBs 和 PAHs 一样,作为指示、确定憎水性污染物的起源、迁移途径及归宿的工具^[1, 2]。对直链烷基苯降解过程的研究表明,其降解率与分子组成之间有定量关系^[3]。

1.2.2 苯并噻唑

苯并噻唑的许多二位取代物经常被用作橡胶硫化过程中的加速剂,因此可以被用作轮胎磨损颗粒相所引起的环境污染的指示物。橡胶磨损颗粒最初分布于路面,随后被雨水带入附近河水中。故测定其含量可以估算路面上流失物对于河水及其水域沉积物污染的贡献情况^[4, 5]。2-(4-吗啉基)-苯并噻唑[2-(4-morpholinyl) benzothiazole, 24-MoBT]是