

# 浅谈环境有机污染物监测发展趋势

胡冠九

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

**摘要:** 从监测种类、环境介质、前处理设备、检测仪器、分析方法及质量保证/质量控制等方面, 简述了环境有机污染物监测的发展趋势。指出污染物的监测种类将不断增多, 监控介质将多样化, 前处理设备趋于自动化, 检测仪器呈现联用化, 监测方法的标准化进程将加快, 质量保证/质量控制将更加合理化和科学化。

**关键词:** 有机污染物; 环境污染; 环境监测

中图分类号: X830.0621 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2010)03-0018-04

## Discussion on Monitoring Development of Environmental Organic Pollutants

HU Guan-jiu

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036 China)

**Abstract** The monitoring development of environmental organic pollutants was described from category of pollutants, environmental matrix, equipments of sample pretreatment, analytical instrument, analytical method, as well as quality assurance and quality control. It was foreseeable for development tendency to increase kinds of pollutant monitoring, to diversify monitoring matrix, to robotize equipments of sample pretreatment, to couple analytical instruments, to standard analytical methods of monitoring and to make quality assurance and quality control scientific and reasonable.

**Key words** Organic pollutants, Environmental pollution, Environmental monitoring

近几年的研究表明, 全球充斥着低浓度工业有毒污染物<sup>[1]</sup>, 少量排放的有毒污染物慢慢累积, 在世界范围内对人类和生态系统产生危害<sup>[2]</sup>。由于环境污染, 人们可能长期暴露于各种有毒污染物中<sup>[3]</sup>, 导致不断增长的致癌或非致癌的健康危害, 据报道, 有 90% 以上的癌症与环境因素有关<sup>[4]</sup>。某些地区因环境污染导致的健康危害甚至公害病, 已严重影响当地的社会稳定 and 经济发展<sup>[5]</sup>。在各种环境污染中, 有机物是重点关注对象。随着工业发展, 人工合成的有机物越来越多, 在目前已知的约 700 万种有机物中, 人工合成的有机物种类达 10 万种以上, 且以每年 2 000 种的速度递增<sup>[6]</sup>。有毒有机污染物成为对全球生态和人体健康威胁最为严重的物质之一<sup>[7]</sup>, 是环境中需优先控制的污染物。1997 年, 美国环境保护署 (EPA) 在水中筛选出 65 类 129 种优先控制污染物, 有机化合物达 114 种, 占 88%。我国原国家环境保护局 1989 年

制定的“水中优先控制污染物黑名单”中, 有 14 类 68 种有毒化学污染物, 其中有机化合物 58 种, 占 85%。

要有效控制环境中的有毒有害有机污染物, 须加强监测, 以掌握其现状、趋势及潜在风险。文章从有机污染物的监测种类、环境介质、前处理设备、检测仪器、分析方法及质量保证/质量控制等方面, 简述了环境有机污染物监测的发展趋势。

### 1 污染物的监测种类将不断增多

目前我国水、气、土壤、固体废弃物相关的环境、排放标准中所控制的有机物种类有限, 《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中的 69 种有

收稿日期: 2010-02-21 修订日期: 2010-03-15

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目 (2009ZX07527-003)

作者简介: 胡冠九 (1969-), 女, 江苏连云港人, 研究员级高级工程师, 博士, 从事环境监测与管理工作。

物, 在我国环境标准中控制的有机物种类最多。随着我国履行《斯德哥尔摩公约》等环境管理项目的实施, 以及环境科学研究的不断发展, 今后控制的环境有机污染物种类将不断增多。国家环境保护部最近组织对《地表水环境质量标准》《土壤环境质量标准》等修订, 有机污染物的控制种类有望增加。

《斯德哥尔摩公约》中控制的持久性污染物 (POPs) 是人类合成的能持久存在于环境中, 通过生物食物链累积, 并对人类健康造成有害影响的化学物质, 在环境中难降解, 具有高毒性和生物蓄积作用, 能远距离传输, 对人类生存繁衍和可持续发展构成重大威胁。2001 年首批公布的 POPs 有 12 种, 分别是滴滴涕、六氯苯、氯丹、灭蚁灵、毒杀酚、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、多氯联苯、多氯代二苯并二恶英和多氯代二苯并呋喃; 2009 年, 又新增 9 种 POPs 即 3 种阻燃剂 (六溴联苯醚和七溴联苯醚、四溴联苯醚和五溴联苯醚、六溴联苯), 3 种杀虫剂 ( $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、林丹), 十氯酮, 五氯苯, 以及全氟辛烷磺酰基化合物类物质 (PFOS, 全氟辛磺酸、全氟辛磺酸盐、全氟辛基磺酰氟)。目前国内外对 POPs 已有较深入的研究<sup>[8-11]</sup>, 为今后进一步开展监测调查奠定了技术基础。

另外, 随着人们对污染物危害性质认知程度的不断提高, 越来越多的“新型”有机物被列入环境管理控制的污染物名单。在我国, 食品中非法添加的“三聚氰胺”“苏丹红”等有机物, 原先不在常规控制的污染物名单之列, 但由于其人体健康危害效应凸显, 逐渐被政府相关部门严格控制。在国际上, 新型环境污染物还包括药物和个人护理用品 (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)。PPCPs 是 21 世纪受到科学界和公众关注的一大类“新型”环境污染物, 涵盖所有人用和兽用的医药品, 包括处方类和非处方类药物、抗生素、化妆品、防晒剂、生物制剂和消毒剂等<sup>[12]</sup>。

## 2 监控介质将多样化

有机污染物的环境监测, 除了目前各级环境监测部门已开展的水和废水、空气和废气监测外, 还将延伸到土壤、农用污泥和危险废物等领域。2006 年起, 原国家环境保护总局组织开展了“土壤污染状况调查及污染防治项目”, 以掌握全国土壤环境质量总体状况, 查明重点地区土壤污染类型、程度

和原因, 评估土壤污染风险, 确定土壤环境安全等级, 筛选并试点示范污染土壤修复技术, 构建适合我国国情的土壤污染防治法律法规及标准体系, 提升土壤环境监管能力。该项目要求在全国范围内布设  $8 \text{ km} \times 8 \text{ km}$  的土壤普查点, 必测有机项目为有机氯农药、多环芳烃、酞酸酯等, 选测项目为多氯联苯、石油烃等; 在重污染行业企业及周边地区、工业 (园) 区及周边地区、主要蔬菜基地和畜禽养殖场周边等重点污染调查区域, 还要求选测挥发性有机物、酚类、二恶英类、丙烯酰胺、六氯苯、艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、阿特拉津、西玛津、敌稗、草甘磷、2,4-滴、二嗪磷、三氯杀螨醇、代森锌、代森锰等有机物。在《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 中, 规定了浸出液中 10 种有机农药类、12 种非挥发性有机物、12 种挥发性有机物的控制标准限值。在《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007) 中, 规定了更多的有机物检测方法, 包括半挥发性有机物、N-甲基氨基甲酸酯、杀草强、百草枯和敌草快、苯胺及其选择性衍生物、草甘膦、苯基脲类化合物、氯代除草剂、羰基化合物、多环芳烃类、丙烯酰胺、二恶英类等, 充分说明土壤、危险废物等介质中的有机污染物控制将越来越受到重视。

另外, 其他介质如植物、生物、食品中的有机污染物检测, 尽管从职责看, 分属不同的部门或机构, 如检验检疫、技术监督、药检、农林等, 但从环境保护工作的扩展、外延角度, 有时也需涉及, 以跟踪水、气、土壤等常规环境介质中污染物对农作物、水生生物、食品等的污染贡献。因此, 其他环境介质中的有机污染物监测研究也不容忽视。

## 3 前处理设备趋于自动化

有机污染物在环境中的含量往往较低, 需要采取针对性好的提取手段将干扰物质去除, 达到准确定量的目的。传统的有机污染物前处理方法不仅费时、费力, 耗费的溶剂量大, 而且结果的重现性、可靠性难以掌控。随着监测仪器设备的开发更新, 自动化、复合化的手段逐渐应用于有机物监测, 上述问题逐步得以解决。

目前在环境水样提取方面, 有很多自动化程度高的设备。如用于挥发性有机物分析的自动顶空仪、吹扫捕集装置, 有些吹扫捕集系统还配有自动

取样装置,使样品从采集到分析前始终处于密封状态,测定结果更能真实地反映环境样品的实际情况。对于半挥发性有机污染物,目前有固相萃取、固相微萃取、半渗透膜(SPMDS)等富集装置,与传统的液液萃取技术相比,具有节省分析成本和分析时间等诸多优势。

对于固体环境样品如土壤、沉积物、固体废弃物等,相比于传统的索氏提取手段,微波萃取、超声波萃取、加速溶剂萃取等快速、高效的提取技术的应用面在逐渐扩大。而复杂环境介质中的净化技术,除了浓硫酸、柱色谱(氧化铝柱、氟罗里硅土、硅胶柱、碳柱等)外,商品化的小柱净化和凝胶渗透色谱(GPC)净化也得到越来越多的应用。

#### 4 检测仪器呈现联用化

在实验室分析方面,环境有机污染物检测仪器常见的有气相色谱仪(GC)、高效液相色谱仪(HPLC)等。对于气相色谱仪,在环境分析中常用的检测器有火焰电离检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)或脉冲火焰光度检测器(PFPD)、氮磷检测器(NPD)、光离子化检测器(PID)等;液相色谱常用的检测器有紫外检测器、二极管阵列检测器、荧光检测器等。另一类检测器如质量选择检测器(MSD)、原子发射检测器(AED)及傅里叶变换红外光谱(FTIR)等,由于其具有独立的仪器分析功能,当通过一定的接口技术与色谱仪相连使用时,往往被称作色谱的联用仪器,如气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、高效液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS)等。仪器联用的目的,一是发挥各自的特长,如GC-MS利用GC对污染物的分离能力和MS的定性功能;二是提高仪器灵敏度,以定性、定量含量极低的污染物,气相色谱-高分辨质谱(GC-HRMS)、二维气相色谱(GC×GC)、高分辨飞行时间质谱(HR-TOF-MS)、液相色谱-多级质谱(LC-MSMS)、气相色谱-多级质谱(GC-MSMS)等仪器联用仪均为满足痕量有机污染物监测分析的需要应运而生。

在环境污染事故应急监测方面,目前应用广泛的有便携式GC、便携式GC/MS等<sup>[13]</sup>,均以测定挥发性有机物为主。近年来,气相色谱与声表面波(SAW)检测器联用而形成的“电子鼻型超速气相色谱仪”,能在极短时间(1min之内)分析有机污染物,在空气、水、土壤等介质中化学污染的现场快

速分析方面具有应用前景。

在自动在线监测方面,自动水样或气样采集与仪器分析相结合,在水污染源、河流及空气中有有机污染物的连续在线监测方面,正逐步发挥重要作用<sup>[14-16]</sup>。

#### 5 监测方法的标准化进程将加快

美国EPA 50Q 60Q 8000和TO等分析方法系列,分别针对饮用水、地表水、废水及固体废弃物、大气中的有机污染物,构成了典型的不同污染物分类而系统的监测方法体系。日本JS系列标准分析方法系统性也较强。目前我国正在改变不同类型污染物使用不同的采样和分析方法的落后局面,在《“十一五”国家环境保护标准规划》中,强调要加大采用先进监测技术和国外先进标准的力度,全面开展各种环境介质中有害物质和有害因素监测方法标准、监测技术规范(修)订等工作,并制定了“十一五”期间需要制(修)订的国家环境保护标准名录。在“十二五”期间,还将科学规划各类方法、标准的制(修)订,将先进的技术手段引入标准方法中,使不断出现的新设备、新仪器得以用于出具环境监测数据。

#### 6 质量保证 质量控制将更加合理化和科学化

美国等国家规定的系统的有机污染物监测方法中,所采用的质量保证 质量控制(QA/QC)措施有别于我国现有的多数“孤立”方法,从样品采集、前处理、分析至数据报告等全过程,均有量化的质量控制指标及相应的考核要求,如各类空白的控制、替代物的添加、空白加标及基体加标的控制、样品平行、初始校准、连续校准等,值得学习并加以应用。

在定量检测方面,目前我国环境有机污染物分析采用的方法常为外标法,即通过绘制校准曲线(或工作曲线),甚至单点法来定量。随着仪器分离能力的提高(如以MS为检测器),内标法定量越来越被广泛采用,且根据目标化合物和内标物应“性质类似”的原则,不同的目标物用不同的内标物来定量。如美国EPA 8270d方法<sup>[17]</sup>中,使用了6种内标物,其中1,4-二氯苯-d4为苯胺、1,3-二氯苯等17种目标物的内标;萘-d8为苯乙酮、硝基苯等18种目标物的内标;萘-d10为萘、2,4-二氯酚等24种目标物的内标;菲-d10为4-氮

基联苯、蒽等 14 种目标物的内标; 屈 - d12 为联苯胺、芘等 12 种目标物的内标; 芘 - d12 为苯并 (b) 荧蒽、苯并 (a) 芘等 6 种目标物的内标。

在《环境空气和废气 二恶英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱 - 高分辨质谱法》(HJ 77. 2-2008) 中, 规定采样前加入采样内标, 提取前加入提取内标, 进样前加入进样内标, 其中前两种内标用于控制采样及提取过程的目标物回收, 进样内标用于定量, 这是高分辨质谱分析常用的质控手段。随着仪器的更新发展, 更好的质控措施将不断得以应用。

#### [参考文献]

- [ 1 ] HESTER T. Organization for economic cooperation and development[M]. New York: Harremoos, 2001: 17-36
- [ 2 ] 王志霞, 陆雍森. 区域持久性有机物的健康风险评估方法研究[J]. 环境科学研究, 2007, 23(3): 152-157.
- [ 3 ] 刘征涛. 持久性有机污染物的主要特征和研究进展[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 93-102
- [ 4 ] 田裘学. 健康风险评估的不确定性及其癌风险评估[J]. 甘肃环境监测, 1999, 12(4): 202-206
- [ 5 ] 刘志全, 禹军, 徐顺清. 我国环境污染对健康危害影响的现状及其对策研究[J]. 环境保护, 2005(4): 31-34
- [ 6 ] 刘晓茹, 冯惠华, 张燕. 我国水环境有机污染现状与控制对策[J]. 水利技术监督, 2002(5): 58-60
- [ 7 ] 王文蜀, 曹斌, 于良, 等. 环境介质中有毒有机污染物研究进展[J]. 环境教育, 2007(7): 82-83
- [ 8 ] MATTHEW M, MARTIN S, HEIKE P, et al The origin and significance of short-term variability of semi-volatile contaminants in air[J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41(9): 3249-3253.
- [ 9 ] JAMES M A, URS S, MARTIN S, et al Modeling the global fate and transport of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and precursor compounds in relation to temporal trends in wildlife exposure[J]. Environ. Sci. Technol., 2009, 43(24): 9274-9280
- [ 10 ] CHARLOTTA R, DUONG T P, DIN Q O, et al Perfluorinated compounds in delivering women from south central Vietnam[J]. J. Environ. Monit., 2009, 11: 2002-2008
- [ 11 ] PAN Y Y, SHI Y L, WANG Y W, et al Investigation of perfluorinated compounds (PFCs) in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China[J]. J. Environ. Monit., 2010, 12: 508-513.
- [ 12 ] 黄业茹. 环境中“新型”持久性有机污染物的质谱分析[J]. 环境监控与预警, 2009, 1(1): 18-23.
- [ 13 ] 周灿平, 裴冰. 环境突发事件中挥发性有机物监测仪器解析[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(3): 69-70
- [ 14 ] 尹雪峰, 李晓东, 陆胜勇, 等. 模拟烟气中痕量有机污染物生成的在线实时监测[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(17): 29-33
- [ 15 ] 陈进顺, 袁东星, 刘宝敏. 水体有机磷含量在线自动滴定检测装置[J]. 分析仪器, 2005(2): 13-15.
- [ 16 ] ANDRZEJ S, MONIKA M, BARBARA F W, et al Application of a sensor system for determining the kind and quantity of two component VOC mixtures in air after the use of solvents[J]. J. Environ. Monit., 2009, 11: 1942-1951.
- [ 17 ] USEPA Method 8270D, Semivolatile organic compounds by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) [S].

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 17 页)

- [ 46 ] BECKER J S. Mass spectrometry of long-lived radionuclides[J]. Spectrochim. Acta (Part B), 2003(58): 1757-1784.
- [ 47 ] BETT IM, HERAS L A, PERNA L, et al Hypenated techniques for speciation of uranium and other actinides
- [ 48 ] PETERSON D S, PLIDNIS A A, GONZALES E R. Optimization of extraction chromatography separations of trace levels of actinides with ICP-MS detection[J]. J. Sep. Sci., 2007(30): 1575-1582
- [ 49 ] TRUSCOTT J B, JONES P, FAIRMAN B E, et al Determination of actinides in environmental and biological samples using high-performance cation exchange ion chromatography coupled to sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2001(928): 91-98.
- [ 50 ] KUCZEWSKI B, MARQUARDT C M, SEIBERT A, et al Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry and application to natural groundwater samples[J]. Anal. Chem., 2003(75): 6769-6774
- [ 51 ] BECKER J S. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005(242): 183-195.
- [ 52 ] GASTEL M, BECKER J S, KUPPERS G, et al Determination of long-lived radionuclides in concrete matrix by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochim. Acta (Part B), 1997(52): 2051-2059
- [ 53 ] BECKER J S, PICKHARDT C, DIETZE HANS-JACH M. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the trace, ultra-trace and isotope analysis of long-lived radionuclides in solid samples[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2000(202): 283-297.