

水质松节油环境污染应急监测探讨

梁柳玲¹,张晶²,黄宁¹,王锦¹,田艳^{1*},刘珂¹,黄焕婷¹

(1. 广西壮族自治区环境监测中心站,广西 南宁 530028;

2. 广西壮族自治区环境应急与事故调查中心,广西 南宁 530028)

摘要:针对一次水质松节油突发环境污染应急监测实际案例,讨论样品污染、基体干扰、发泡和含油样品的处理、二次曲线拟合、样品浓缩、保存期不一致、处罚依据缺失及伴生污染等问题,分析多种测定方法的适用性,制定一套应急监测分析流程。

关键词:松节油;突发环境污染;应急监测;水质

中图分类号:X830.1;X853

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)02-0066-03

Study on Emergency Monitoring of Turpentine in Water Pollution

LIANG Liu-ling¹,ZHANG Jing²,HUANG Ning¹,WANG Jing¹,TIAN Yan^{1*},LIU Ke¹,HUANG Huan-ting¹

(1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Environmental Monitoring Centre, Nanning, Guangxi 530028, China;

2. Guangxi Zhuang Autonomous Region Environmental Emergency and Accident Investigation Center, Nanning, Guangxi 530028, China)

Abstract: In this paper, based on an emergency monitoring case of turpentine pollution in water, the problems of sample contamination, matrix interference, foamed and oily sample treatment, quadratic curve fitting, sample concentration, inconsistent retention period, lack of punishment basis and associated pollution were discussed. The applicabilities of various determination methods were discussed and a set of emergency monitoring and analysis process were established.

Key words: Turpentine oil; Sudden environmental pollution; Emergency monitoring; Water quality

在突发环境应急事故监测中,常常遇到时间紧、水质情况复杂、现场信息掌握不全面及条件限制等困难,也会遇到样品交叉污染、基体干扰、发泡水质和含油水质如何处理、线性范围不适用、样品是否可以浓缩等突发问题,该如何解决并没有相关参考资料。应急数据及时率和准确率尤为重要,稍有不慎,会出现样品损失、仪器设备损坏、数据不及时,甚至结果严重偏离等问题,导致管理决策延误甚至方向错误。今针对以上突出问题,结合松节油环境应急监测中的实际案例,制定一套水质松节油环境污染应急监测分析流程。

1 案例简述

2016年某化工厂发生松节油泄漏事件,含松节油的污水顺着工厂附近小沟流入某条江河干流,事故点下游约2.5 km处有一个该镇的集中饮用水

源取水口。监测小组在工厂附近小沟和干流设置隔油坝,并在工厂附近小沟设置3个取样点,在干流上游处设置一个背景点,下游设置4个取样点位。每2 h送一批水样回实验室分析,为现场事故和公共安全处置处理提供数据支持。

2 制定监测分析流程

8个点位样品加上2个空白和1个平行样品,实验室每2 h需要对至少11个样品进行前处理、上机、数据处理、合理性分析和结果报送。为保证数据及时可靠,实验室按图1所示的流程进行水质

收稿日期:2017-12-16;修订日期:2019-01-30

基金项目:广西重点研发“基于广西生态系统和环境管理需求的地方环境标准体系研究”基金资助项目(桂科AB16380340)

作者简介:梁柳玲(1983—),女,广东罗定人,高级工程师,硕士,从事环境监测与研究。

*通信作者:田艳 E-mail: 175220638@qq.com

松节油环境应急监测分析及方法选用。

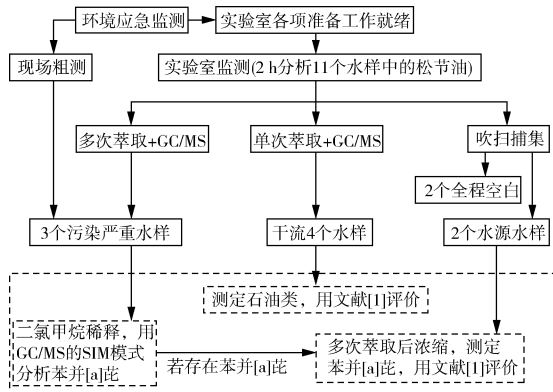


图 1 应急监测分析流程

Fig. 1 Emergency monitoring and analysis process

3 制定监测分析流程的考虑因素

3.1 数据及时性

环境应急监测时间紧,不同浓度级别的样品可采用不同的分析方法,以最快的速度报出数据,并保证仪器系统干净、持续可用。当油层有一定厚度时,在现场即可采用体积比法对污染严重水样中的松节油浓度进行快速判断。用量筒取样,读取油层体积和水样总体积,对水样中松节油半定量:

$$c_{\text{水样}} = \frac{V_{\text{油}} \times \rho}{V_{\text{水样}}} \quad (1)$$

其中, $c_{\text{水样}}$ 为水样中松节油的质量浓度, mg/L; $V_{\text{油}}$ 为油层的体积, mL; ρ 为松节油密度, 860 kg/m^3 (20°C); $V_{\text{水样}}$ 为水样的总体积, 包括水层和油层, L。

无异味时采用顶空或吹扫捕集方法,有异味且无浮油时采用单次液液萃取不定容法,有少量浮油采用多次液液萃取除水定容法。吹扫捕集循环时间一般是气相色谱分析时间的 2 倍,在环境突发事件应急时,可以减少管路清洗次数和捕集阱烘烤时间以提高分析效率。实验室验证得出,水样在无浮油、无异味或浓度低于几百 $\mu\text{g/L}$ 时,吹扫管路清洗 1 次,解吸 1.5 min,不烘烤,可把仪器残留控制在 $0.5 \mu\text{g/L}$ 以下,满足《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 866—2017)空白要求。

干流水样参照文献[1](以下简称国标法)单次萃取,萃取液不需要重新定容。该方法前处理速度快,与顶空处理速度不相上下,快于吹扫捕集。

3.2 水样交叉污染

突发环境应急监测时可以根据现场布点情况、

采样记录中样品状态描述、实验室观察浮油情况和闻样品气味得知样品中松节油的大致浓度级别。根据经验判断,若有明显气味,则说明样品质量浓度在几百 $\mu\text{g/L}$ 以上;若肉眼可见有浮油,则说明样品质量浓度已经达到 1 mg/L 以上。有明显气味的水样不考虑使用吹扫捕集分析,否则存在污染系统的风险,一般须分析 2 个空白样品才能使空白满足要求。虽然有气味而肉眼不见浮油的水样可采用顶空分析,不存在系统污染,但测定结果落在二次曲线范围内。

3.3 线性范围差异

配制 $10.0 \mu\text{g/L} \sim 200 \mu\text{g/L}$ 和 $1.00 \mu\text{g/L} \sim 200 \mu\text{g/L}$ 的标准系列,用顶空-气质联用法测定均呈现二次曲线,二次曲线相关系数均在 0.999 以上,只有在 $40 \mu\text{g/L}$ 以下时,标准曲线才呈现线性。秦明友等^[2]测定的线性范围为 $0 \mu\text{g/L} \sim 20 \mu\text{g/L}$,郭维超^[3]测定的线性范围为 $0.200 \text{ mg/L} \sim 4.00 \text{ mg/L}$ 。而《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 866—2017)标准曲线范围为 $2 \mu\text{g/L} \sim 1000 \mu\text{g/L}$,液液萃取^[1]的标准曲线范围为 $0 \text{ mg/L} \sim 25.0 \text{ mg/L}$ 。

3.4 发泡和含油水样

事先对水样进行振荡试验,判断水样是否属于易发泡水质,发泡水质不适合采用吹扫捕集处理,除非设备能有效消除泡沫,否则将造成仪器损坏,可采用顶空处理。

有浮油时不适合用吹扫和顶空法处理,原因是:①采用稀释法每次取样取到的浮油不可控,稀释倍数已不准确,测定结果严重偏离;②有浮油时,说明质量浓度已经达 mg/L 级别,不仅线性差,且会污染系统。该类情况也不适合采用固相萃取法,需要全量转移样品,采用液液萃取法前处理。

单次萃取不定容法适合无浮油、有明显松节油气味、易发泡的样品,不适合处理有浮油的水样。若水样有浮油,则需要用有机溶剂多次润洗采样瓶,再转移至分液漏斗,润洗和转移过程会引起有机溶剂挥发并残留在采样瓶中,导致有机溶剂损失,萃取剂体积变小。这种情况若采用单次萃取不定容法将导致分析结果偏大,宜采用多次萃取定容法处理,且含浮油的水样松节油浓度较高,多次萃取能保证萃取效率。另外,由于水样保存期短,萃取可使事故水样中的目标物得以最长时间保存。有浮油时,应将样品全量转移至分液漏斗,用有机

萃取剂润洗采样瓶,润洗液一并转移至分液漏斗中,切勿先用量筒量取一定体积进行萃取。水样经多次萃取之后,再用量筒量取水样的准确体积。

3.5 基体干扰

α -蒎烯是松节油最主要的成分,占松节油总质量的80%以上^[5],在气相色谱质谱中的响应最高。然而,在用吹扫捕集处理突发环境事故泄漏外排水样时,发现有浮油的水样 α -蒎烯定量结果并不高,且仅占松节油总质量的1/10。连续校准未见异常,说明分析仪器正常。配制不同稀释倍数水样, α -蒎烯定量结果相差甚远,且稀释倍数越高,测定结果越高,说明存在基体干扰。可能是水样有浮油时, α -蒎烯在油中溶解度较大,吹扫效果受到抑制,随着水样的稀释, α -蒎烯更容易被吹扫气体带出而被仪器检测到。因此,有浮油的样品不适合使用吹扫捕集方法测定。

3.6 水样复测

不同标准方法对松节油保存期存在不一致的问题。《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 866—2017)指出,保存24 h时,松节油的损失率为5%~10%,保存48 h时,松节油的损失率为10%~20%。以上损失率为冷藏、顶部不留空间的情况下测定。

上述松节油污染事故水样监测中,由于出现敏感点位有检出,数据结果与现场点位信息不符等异常情况,需水样复测。结果发现,低浓度松节油在几个小时内就会降低至未检出,高浓度的松节油也出现短期内浓度降低约70%的现象,而连续校准未见异常。这是由于样品采集使用250 mL玻璃瓶,第一次取40 mL水样吹扫捕集测定后原采样瓶形成顶部空间,一段时间后松节油挥发至顶部空间,再次打开瓶盖取样复测时,与前一次测定相差甚远。建议突发应急事件中采用吹扫捕集或顶空处理样品时,最好每个点位均采集现场平行样(或保险样),或实验室及时分装、留存,或在取样顶空、吹扫测定的同时量取剩余样品溶剂萃取。

3.7 松节油之外的监测项目选择

松节油的评价标准仅有文献[4]表3集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值,在非集中式生活饮用水地表水源地受到污染时,该评价标准不适用。松节油不属于剧毒和有毒物质,不能按照剧毒和有毒物质的相关规定来处罚。松节油属于植物油,干流水样可以通过监控石油类来处罚,

且当松节油泄漏引起环境污染事故时,可能伴随苯系物和多环芳烃污染,集中式生活饮用水源地水样还可同时测定苯系物和多环芳烃。

当浮油层有一定的厚度时,采用直接稀释测定法对油层中的苯并[a]芘定性测定,若油层中不存在苯并[a]芘则水样中也不会存在。上述松节油污染事故中,未在油层中检测出苯并[a]芘。若油层存在苯并[a]芘,则直接采用二氯甲烷对集中式饮用水源水样多次萃取,浓缩后采用GC/MS的SIM采集模式对松节油与苯并[a]芘同时测定。

松节油沸点为154℃~170℃,具有一定的挥发性,且目前方法测定松节油灵敏度尚满意,故所有松节油的测定方法都未提到松节油的浓缩问题。当需要同时测定苯并[a]芘时,多次萃取后,目标物被稀释,仍可通过浓缩定容后测定松节油。取100 mL溶剂,加入一定量的松节油,配制成0.5 mg/L的溶液,用35℃低流量(液面未见明显晃动)氮吹浓缩,浓缩至80 mL、50 mL、25 mL和10 mL时,摇匀,分别取出0.1 mL阶段性浓缩液上机测定,取样引起的体积和质量变化可忽略不计,各阶段浓缩回收率在78%~93%之间,结果尚属满意。

4 结语

突发环境应急监测时,不同浓度级别的样品建议采用不同的方法同时开展分析,以保证分析结果的时效性并防止样品交叉污染。无异味时采用顶空或吹扫捕集方法,顶空-GC/MS测定水质松节油虽存在线性范围窄的问题,但可用吹扫捕集定量做为辅助手段。有异味且无浮油时采用单次液液萃取不定容法,有浮油可采用多次液液萃取除水定容法。已移取过的剩余样品不适宜继续保存。可采用多次液液萃取后浓缩、定容来同时测定松节油和多环芳烃等半挥发性有机物,并通过监控石油类、苯系物和多环芳烃等其他易评价项目解决松节油污染事件中评价标准缺失的问题。

[参考文献]

- [1] 环境保护部. HJ 696—2014 水质 松节油的测定 气相色谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2014.
- [2] 秦明友,张新申,康莉. 顶空气质联用法测定水中四甲基铅、松节油和丙烯腈[J]. 中国环境监测,2013,29(4):99-102.
- [3] 郭维超. 顶空-气相色谱法测定地表水中松节油[J]. 环境监测管理与技术,2015,27(5):52-54.
- [4] 国家环境保护总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 北京:中国标准出版社,2002.