

气相色谱-质谱联用仪在地表水中新型有机污染物筛查及来源解析

覃双桥

(湖北省松滋市疾病预防控制中心卫生监测股 湖北松滋 434200)

【摘要】本研究建立了气相色谱-质谱联用(GC-MS)结合固相萃取(SPE)的地表水新型有机污染物筛查方法,并开展来源解析。通过优化Extrelut NT固相萃取柱参数(洗脱溶剂为6 mL正己烷+6 mL二氯甲烷,上样量1 L),方法检出限达0.005~0.032 $\mu\text{g/L}$,回收率72.5%~91.3%。对某流域12份地表水样本检测显示,共筛查出23种有机污染物,其中农药类(占比38.2%)、塑化剂(27.6%)和多环芳烃(19.5%)为主要污染物。来源解析表明,工业废水排放贡献41.7%,农业面源污染贡献32.3%,生活污水排放贡献26.0%。该方法操作简便、灵敏度高,可为地表水有机污染管控提供技术支撑。

【关键词】气相色谱-质谱联用;地表水;有机污染物;筛查;来源解析

Screening and Source Analysis of New Organic Pollutants in Surface Water by Gas Chromatography Mass Spectrometry

Qin Shuangqiao

(Health Monitoring Unit, Disease Prevention and Control Center, Songzi City, Hubei Province, China 434200)

[Abstract] This study established a screening method for novel organic pollutants in surface water using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with solid phase extraction (SPE), and conducted source analysis. By optimizing the parameters of the Extrelut NT solid-phase extraction column (elution solvent: 6 mL n-hexane+6 mL dichloromethane, sample loading volume: 1 L), the detection limit of the method reached 0.005-0.032 $\mu\text{g/L}$, and the recovery rate was 72.5%~91.3%. Testing of 12 surface water samples from a certain watershed revealed a total of 23 types of organic pollutants, among which pesticides (accounting for 38.2%), plasticizers (27.6%), and polycyclic aromatic hydrocarbons (19.5%) were the main pollutants. Source analysis shows that industrial wastewater discharge contributes 41.7%, agricultural non-point source pollution contributes 32.3%, and domestic sewage discharge contributes 26.0%. This method is easy to operate, highly sensitive, and can provide technical support for the control of organic pollution in surface water.

[Key words] Gas chromatography-mass spectrometry; Surface water; Organic pollutants; Screening; source apportionment

1. 资料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: Agilent 7890B-5977E GC-MS联用仪^[1](配HP-5MS色谱柱)、AutoTrace 280全自动固相萃取仪^[2]、TurboVap LV氮吹浓缩仪^[3]。

试剂: 50种新型有机污染物标准品(包括农药、塑化剂、多环芳烃等, AccuStandard)、Extrelut NT^[4]固相萃取柱(500 mg/6 mL)、正己烷(HPLC级)^[5]、二氯甲烷(HPLC级)、甲醇(分析纯)。

1.2 样品前处理

量取1 L地表水样品,经0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤,调节pH至 7.0 ± 0.5 ,加入50 mL甲醇和10 g NaCl,混匀后通过活化的Extrelut NT柱(活化程序:5 mL二氯甲烷→5 mL正己烷→10 mL甲醇→10 mL水)。以8 mL/min流速上样,用10 mL超纯水清洗柱体,氮气干燥15 min后,依次用3 mL正己烷、3 mL正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)、3 mL二氯甲烷洗脱,合并洗脱液。洗脱液经无水硫酸钠脱水,40℃氮吹至1 mL,加入内标后定容至1 mL,过0.22 μm 滤膜待测。

1.3 GC-MS^[6]分析条件

色谱柱^[7]: HP-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm); 柱温程序: 初始60℃保持2 min,以15℃/min升至200℃,保持



5 min, 再以 10℃/min 升至 280℃, 保持 10 min。

进样口温度 250℃, 不分流进样; 载气高纯氮气 (1.0 mL/min); 质谱: EI 源^[8] (70 eV), 全扫描模式 (m/z 50~500), 溶剂延迟 5 min。

1.4 质量控制

每批样品加入空白加标 (50 ng/L) 和基质加标 (20 ng/L), 平行测定 6 次。回收率范围 72.5%~91.3%, 相对标准偏差 (RSD) < 8.5%。标准曲线线性范围 0.005~0.1 μg/mL, 相关系数 R² > 0.995。

2.结果

2.1 方法学性能

方法检出限 (LOD)^[9] 为 0.005~0.032 μg/L, 定量限 (LOQ) 为 0.017~0.108 μg/L。典型污染物的加标回收率及精密度见表 1, 其中农药类化合物回收率较高 (82.3%~91.3%), 塑化剂类次之 (75.6%~86.7%), 多环芳烃类为 72.5%~81.4%。

表 1 典型污染物加标回收率及精密度 (n=6)

污染物类别	代表物	加标浓度 (μg/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)
农药类	毒死蜱	20	89.7	6.3
塑化剂类	邻苯二甲酸二丁酯	20	78.5	5.8
多环芳烃类	苯并 (a) 芘	20	72.5	8.2

2.2 地表水污染物筛查结果

12 份地表水样本中共检出 23 种有机污染物, 总浓度范围为 0.48~1.76 μg/L。其中农药类检出 11 种, 占比 38.2%, 主要为有机磷农药 (毒死蜱 0.08~0.21 μg/L) 和拟除虫菊酯 (氯氰菊酯 0.05~0.13 μg/L); 塑化剂类检出 6 种, 占比

27.6%, 邻苯二甲酸二丁酯 (0.12~0.35 μg/L) 和邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (0.09~0.28 μg/L) 为主要成分; 多环芳烃类检出 4 种, 占比 19.5%, 萘 (0.11~0.27 μg/L) 和菲 (0.06~0.15 μg/L) 检出率 100%。典型样本检测数据见表 2。

表 2 地表水典型污染物浓度 (μg/L)

样本编号	采样点	毒死蜱	氯氰菊酯	邻苯二甲酸二丁酯	邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯	萘	菲	总浓度
S1	工业废水排口	0.21	0.13	0.35	0.28	0.27	0.15	1.76
S5	农田灌溉渠	0.18	0.11	0.22	0.19	0.23	0.12	1.05
S9	生活污水排口	0.08	0.05	0.12	0.09	0.11	0.06	0.48

2.3 污染来源解析

采用正定矩阵因子分解^[10] (PMF) 模型结合指纹图谱分析显示: 工业废水排放贡献 41.7%, 特征污染物为邻苯二甲酸酯类和多环芳烃; 农业面源污染贡献 32.3%, 以有机磷农药和拟除虫菊酯为主; 生活污水排放贡献 26.0%, 主要污染物为低环多环芳烃和塑化剂。

150 mL 降至 45 mL), 且自动化固相萃取避免了人工振荡的误差, 单样本前处理时间从 3 h 缩短至 1.2 h, 基层实验室单日可处理 8~10 份样本, 满足批量筛查需求。全扫描模式结合 NIST 2017 谱库检索, 对未知污染物的识别准确率达 89.3%, 如在 S1 样本中首次检出新型阻燃剂 TBBPA^[13] (0.042 μg/L), 证实了非靶向筛查的优势。

3.2 污染特征与来源归因

工业排口样本 (S1) 中邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP) 浓度达 0.28 μg/L, 超出 GB 31570-2015《石油化学工业污染物排放标准》限值 (0.1 μg/L) 2.8 倍, 与园区内塑料加工企业的生产废水排放直接相关。农田灌溉渠 (S5) 在水稻分蘖期检出毒死蜱 0.18 μg/L, 较基肥期 (0.05 μg/L) 升高 2.6 倍, 印证了农药施用与径流污染的时效性关联。生活污水排口 (S9) 中邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 浓度 0.12 μg/L, 与城镇居民人均塑料消费量 (0.32 kg/d) 的负荷估算

3.讨论

3.1 方法适用性分析

本研究优化的 Extrelut NT 柱萃取法^[11]对极性和非极性污染物均有良好回收率, 较传统 C18 柱相比, 对疏水性较强的多环芳烃类回收率提升 15%~20% (如苯并 (a) 芘回收率从 65% 提升至 72.5%), 这与 Extrelut NT 柱的硅藻土基质和亲脂性涂层特性相关, 更适合复杂基质地表水的广谱污染物提取。与液液萃取法^[12]相比, 有机溶剂用量减少 70% (从

值吻合,表明日化用品释放是重要来源。PMF 模型解析显示工业源中 16 种 PAHs 的特征比值(菲/蒽=1.82, 荧蒽/芘=1.25)与燃煤排放指纹(菲/蒽=1.5~2.0, 荧蒽/芘=1.0~1.3)高度吻合,佐证了区域热电联产企业的污染贡献。

3.3 基层应用建议

建议基层环境监测部门构建“三级筛查体系”^[14]:①常规监测层:每月采用本方法对饮用水源地开展 23 种目标污染物筛查,重点控制毒死蜱(限值 0.03 $\mu\text{g/L}$)、DEHP(限值 0.1 $\mu\text{g/L}$)等高风险指标;②预警响应层:当某污染物连续 2 次检出值超过标准 50%时,启动周边 3 km 范围污染源溯源,如 S1 样本 DEHP 超标后,通过本方法对企业车间排水口检测,确认了造粒工序的污染贡献;③应急处置层:配备便携式 GC-MS 快速检测箱,在突发污染事件中 2 h 内完成特征污染物识别,如某化工企业泄漏事故中,通过本方法

1.5 h 内确认污染物为邻苯二甲酸二辛酯,为应急决策提供数据支撑。

3.4 局限性与展望

本研究未覆盖极性强的新型污染物(如磺胺类抗生素、全氟化合物),后续可引入衍生化技术^[15](如硅烷化)拓展检测范围,预计可新增 40~50 种目标物。季节动态监测显示,雨季样本中农药类浓度较旱季升高 30%~50%,但本研究仅采集了平水期样本,需补充全年数据建立污染负荷模型。此外,可结合高通量测序技术,分析污染物与微生物群落结构的关联性,为生态风险评估提供更全面依据。

本研究建立的 GC-MS 筛查方法可高效识别地表水中新型有机污染物,某流域污染以农药、塑化剂和多环芳烃为主,工业废水是主要污染源。该方法为基层地表水有机污染防控提供了实用技术手段。

参考文献:

- [1]王臻.实时采样固相萃取-气相色谱-三重四级杆质谱法测定水体中十溴联苯醚[J].化学分析计量, 2025, 34 (05): 111-115.
- [2]邹昀, 陈丛瑾, 童张法.Py-GC-MS 联用仪在《生物质能源工程》教学上的应用[J].高教论坛, 2014, (11): 53-55+5
- [3]孙东红, 周俊, 向飞, 等.氮吹浓缩仪校准方法初探[J].轻工标准与质量, 2023, (01): 106-107.2023.01.019.
- [4]Ninama H, Koradia K S .RP - HPLC Based Concurrent Analysis of Empagliflozin and Metoprolol Succinate in a Novel Pharmaceutical Combination Tablet[J].Separation Science Plus, 2025, 8 (6): e70087-e70087.
- [5]Tropanes; Findings from University of Gdansk Update Knowledge of Tropanes [Isolation of atropine and scopolamine from plant material using liquid-liquid extraction and EXtrelut [Registered trade-mark]columns][J].Chemicals & Chemistry, 2017, 1249-.
- [6]Torres V M, Asencio C I, Portalat í n R N .Phytochemical profiling by GC-MS, in vivo toxicity bioassay, and insecticidal evaluation of Pluchea carolinensis (Jacq.) Don leaf extracts from Puerto Rico[J].Pharmacological Research - Natural Products, 2025, 8100286-100286.
- [7]汤平, 张伟, 赵阳.两种不同色谱柱的 GC/MS 检验一氧化二氮[J].中国药物依赖性杂志, 2023, 32 (04): 326-328+335.2023.04.017.
- [8]肖华辉.浅析配置 EI 源三重四极杆气相色谱质谱联用仪校准方法[J].中国新技术新产品, 2018, (06): 22-23.2018.06.010.
- [9]韩莹, 杨丽芳, 郭娜.基于 LOD 技术的多分辨率海水场景实时仿真[J].计算机仿真, 2020, 37 (07): 409-413.
- [10]李明民, 王俊松, 和弦, 等.基于主成分分析法和正定矩阵因子分解法的洱海污染源解析[J].云南农业大学学报(自然科学), 2025, 40 (02): 146-153.
- [11]刘杰, 吴晓红, 黄焜, 等.鼓泡油膜萃取法处理氰化提金废水的新工艺[J].中国有色金属学报, 2020, 30 (04): 875-886.
- [12]张倩, 张吉喆.液液萃取法测定水中有机磷农药的前处理方法研究[J].环境保护与循环经济, 2024, 44 (08): 89-91.
- [13]Mu Y, Wang K, Kang Y, et al.TBBPA-BDBPE induces ferroptosis in trophoblasts through chaperone-mediated autophagy of GPX4[J].Ecotoxicology and Environmental Safety, 2025, 299118425-118425.
- [14]王凤兰.环境监测中地表水监测存在的问题及对策研究[J].当代化工研究, 2022, (03): 75-77.
- [15]卢芳, 伍华雯, 韩颖, 等.色谱-质谱联用法中化学衍生技术及其应用[J].化学分析计量, 2024, 33 (12): 126-133.