

饮用水源地水中典型消毒副产物的快速检测方法

黄佳乐, 李兆华, 冯如, 康群, 李盈, 刘伟, 温丽莲*

湖北大学资源与环境学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年1月1日; 录用日期: 2023年1月30日; 发布日期: 2023年2月7日

摘要

为快速检测饮用水源地水中典型消毒副产物的含量, 建立GC法同时快速测定三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈的含量和HPLC法快速测定三氯乙酸的含量。结果表明, 在11 min内三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈完全分离; 三氯乙酸在5 min内出峰。当浓度在5~80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时峰面积与浓度呈现良好的线性关系, R^2 为0.99932~0.99991; 加标回收率为95.9%~102.65%, 精密度RSD为0.53%~1.1%, 检测限为34~75 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。因此, 饮用水中4种典型消毒副产物的测定方法, 具有良好的重现性、回收率和精密度, 为饮用水源地水中消毒副产物污染的研究提供技术支持。

关键词

饮用水源地, 消毒副产物, 三氯甲烷, 三溴甲烷, 二氯乙腈, 三氯乙酸, GC法, HPLC法

Rapid Detection of Typical Disinfection By-Products in Drinking Water Source

Jiale Huang, Zhaohua Li, Ru Feng, Qun Kang, Ying Li, Wei Liu, Lilian Wen*

College of Resource and Environment, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Jan. 1st, 2023; accepted: Jan. 30th, 2023; published: Feb. 7th, 2023

Abstract

To rapidly detect the levels of typical disinfection by-products in drinking water sources, we developed GC method to simultaneously and rapidly detect the concentrations of trichloromethane, tribromomethane, dichloroacetonitrile and HPLC method for trichloroacetic acid. Results showed that trichloromethane, tribromomethane and dichloroacetonitrile were completely separated

*通讯作者。

within 11 minutes; When the concentration range was 5~80 $\mu\text{g/mL}$, the peak area showed a good linear relationship with the concentration, R^2 was 0.99932~0.99991; The recovery rate was 95.9%~102.65%, the RSD was 0.53%~1.1%, and the detection limits were 34~75 $\mu\text{g/L}$. Therefore, the method for the determination of four typical disinfection by-products in drinking water has good reproducibility, recovery rate and precision, which provides technical support for the research of disinfection by-products pollution in drinking water sources.

Keywords

Drinking Water Source, Disinfection By-Products, Trichloromethane, Tribromomethane, Dichloroacetonitrile, Trichloroacetic Acid, GC, HPLC

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

人类的身体健康离不开安全的饮用水。在新冠肺炎疫情期间，为杀灭病毒，保障人民生命安全，居民区、医院、公共设施、污水处理厂等地方使用了大量的含氯消毒剂，2020 年仅武汉市含氯消毒剂的使用量就超过了 5000 t [1]。含氯消毒剂(例如氯气、二氧化氯、次氯酸盐等)在环境中经过复杂的物理化学反应，会形成各种复杂有毒的含氯消毒副产物(以下中文简称消毒副产物，英文名 Disinfection by-products, 缩写为 DBPs)，可能通过地表径流等渠道进入饮用水源地，从而威胁公众健康[2]，全国饮用水源地水中余氯的检出达到 147 次[3]。目前，已经被鉴别出的消毒副产物至少有 700 种，其中较为常见的消毒副产物主要包括三卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈这三类[4]。毒理学研究表明，长久处于 DBPs 环境下，对人体具有明显的致癌、致畸性、致突变效应，严重危害人类身体健康[5]。

三卤甲烷主要包括三溴甲烷(Tribromomethane, TBM)、二溴一氯甲烷(Dibromomonochloromethane, DBCM)、一溴二氯甲烷(Monobromodichloromethane, BDCM)、三氯甲烷(Trichloromethane, TCM)。我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)规定了生活饮用水中三卤甲烷的浓度限值，其中 TBM 应小于 100 $\mu\text{g/L}$ ，DBCM 应小于 60 $\mu\text{g/L}$ ，BDCM 应小于 100 $\mu\text{g/L}$ ，TCM 应小于 60 $\mu\text{g/L}$ ，而且还规定各类化合物的实测浓度与其各自限值的比值之和不超过 1 [6]。常见的卤乙酸包括二氯乙酸(Dichloroacetic acid, DCAA)、三氯乙酸(trichloroacetic acid, TCAA)，其中我国饮用水对 DCAA 的浓度限值为 50 $\mu\text{g/L}$ 、TCAA 的限值为 100 $\mu\text{g/L}$ 。饮用水中常见的卤乙腈主要有二氯乙腈(Chloroacetonitrile, DCAN)、二氯乙腈(Dichloroacetonitrile, DCAN)和三氯乙腈(trichloroacetonitrile, TCAN)。目前世界卫生组织建议 DCAN 的浓度限值为 20 $\mu\text{g/L}$ ，TCAN 的浓度限值为 70 $\mu\text{g/L}$ [7]。中国《城市供水水质标准》(CJ/T206-2005)中规定出厂水水样中有三卤甲烷和卤乙酸等有害物质的出现，则每月检测不得少于一次[8]。疫情前，潘峰等在武汉市主城区出厂水中共检出 5 种 DBPs，但均未超过标准限值[9]。疫情下，张坤锋等人在武汉市 26 处饮用水源地中发现有 16 处检出余氯，共检出 24 种 DBPs，总浓度由 2016 年的 5.23 $\mu\text{g/L}$ 上升到 418.8 $\mu\text{g/L}$ ，部分水源地中余氯等物质含量超过国家地表水标准限值[10]。含氯消毒剂大量使用可能导致饮用水源地中消毒副产物的组分和含量波动，从而影响自来水厂出水水质。因此为了保障公众用水安全，需要定期检测饮用水源地水中消毒副产物的种类和浓度。

消毒副产物的检测步骤主要为预处理和仪器分析，通过不同的预处理方法，使得后续仪器分析更便捷准确。目前主要的预处理方法有液液萃取、固相萃取、固相微萃取、分散萃取法[11]。仪器分析主要有

气相色谱法、液相色谱法、离子色谱法和色谱质谱联用法[12]。三卤甲烷是最先在饮用水中发现的卤代消毒副产物，国内外主要采用顶空或吹扫捕集结合气相色谱法、气相色谱-质谱(GC-MS)或气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)法检测三卤甲烷[13] [14]。卤乙酸的检测一般为先预处理萃取后再加入酸化醇类进行衍生化，将其转化成酯，最后通过 GC-MS 或 GC-ECD 检测或采用高效液相色谱(HPLC)、离子色谱(IC)等方法检测[14] [15]。卤乙腈则是通过液液萃取、固相萃取、固相微萃取、顶空萃取、膜萃取、衍生化等方法萃取后再进行色谱检测[16]。然而，在这些消毒副产物的检测方法与前处理技术中，顶空气相色谱法存在检测灵敏度较低和分析效率较慢(检测前开机的稳定时间需要 2~3 h，检测时水样需要密封，平衡时长达到 1 h) [17] [18]，气相色谱法中氢火焰离子化检测器(FID)检测器与 ECD 检测器相比检测范围更广，但对痕量物质检测的能力较弱，而 ECD 仅对电负性高的物质检测灵敏度更高。冉珊珊等人发现吹扫捕集技术在操作中水蒸气干扰和泡沫问题严重，检测后样品易受到交叉污染[19]。液液萃取和固相萃取等方法存在样品反应时间长(液液萃取卤乙酸时需要在 50℃水浴中加入酸化甲醇，酯化时间长达 1 h)、投资成本高(检测柱使用寿命有限，大量检测时需要频繁更换)、有机溶剂毒性大(前处理中浓硫酸、甲醇、MTBE 等有毒有害物质使用量较大)、萃取柱易折断、堵塞和交叉污染等问题[20] [21] [22]。因此，为提高检测效率，节约经济成本，需要优化消毒副产物的检测方法。

气相色谱法对挥发性 DBPs 的检测效果较好，三卤甲烷与卤乙腈均为挥发性消毒副产物[23] [24]，同时检测这两类物质并优化其检测方法将减少实验时间。卤乙酸的极性较大、酸性强、沸点较高，直接使用气相色谱法检测对色谱柱的损害大，整体检出时间延长，利用气相色谱法检测前一般需将其衍生化，其中三氯乙酸需要较长的衍生化时间，不同的人操作后重复性差，且衍生化后的三氯乙酸甲酯与三溴甲烷沸点接近，同时使用气相色谱法检测时难以分离卤甲烷与卤乙酸。通过去掉衍生化步骤简化检测步骤、缩短检出时间，有助于提高分析效率。

因此，本研究拟在典型的三类消毒副产物中选择常见的三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈和三氯乙酸为研究对象，结合国内外现有的检测方法，优化前处理及萃取方法，建立一种更简单、分析效率高、易于推广的气相色谱法用于同步检测三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈和液相色谱法检测三氯乙酸，为后续饮用水源地消毒副产物的检测提供技术支持。

2. 材料与方

2.1. 实验试剂

三溴甲烷、二氯乙腈、三氯乙酸(均为色谱纯)购于阿拉丁公司，三氯甲烷(色谱纯)、二氯甲烷、磷酸二氢铵、盐酸均为国药集团分析纯试剂，抗坏血酸为天津大茂化学试剂厂分析纯试剂。实验检测水来自武汉汉江宗关水源地、长江军山水源地、梁子湖水源地(棕色玻璃瓶、4℃保存)。

2.2. 实验仪器

Agilent 7890B 型气相色谱仪，配置氢火焰离子检测器(FID)；岛津 LC2030 液相色谱仪；振荡培养箱(ZQZY-70BS，上海知楚仪器)。

2.3. 标准溶液配置

三氯甲烷不易溶于水，故配制时选择更易溶解、有一定沸点差距的二氯甲烷作为溶剂。分别精确称取三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈分析纯标样 50.02 mg、50.06 mg、49.96 mg，使用二氯甲烷将其定容于 50 mL 的棕色容量瓶中作为标准储备溶液。量取标准储备溶液 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 mL，用溶剂二氯甲烷稀释至 100 mL 作为标准溶液，密封避光保存。

精确称量三氯乙酸标准品 50.04 mg, 使用超纯水稀释定容在 50 mL 容量瓶中作为标准储备液, 再分别量取标准储备液 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 mL, 用超纯水将其都稀释至 100 mL 作为标准溶液。密封避光保存。三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈和三氯乙酸最终的标准溶液梯度为: 5、10、20、40、80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.4. 样品预处理

按照 GB/T5750.2-2006《生活饮用水标准检验方法》相关消毒副产物检测的预处理方法处理水样。在水面下 15 cm 处取水样, 向水样中加入过量的抗坏血酸(1 g/L, 10 mL)防止消毒副产物的生成, 将水样保存在充满冰块的泡沫盒中, 低温条件运输回实验室, 然后将其保存到 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱。

利用液液萃取法分离与富集 DBPs, 即取 10 mL 水样至 20 mL 规格的离心管中, 加入 5 mL 的二氯甲烷(分析纯), 加盖后在恒温摇床 100 rpm 萃取摇匀 5 min 后, 静置 5 min, 用进样针分别吸取底层液体 1 μL 用于气相色谱、10 μL 用于液相色谱检测。

3. 色谱条件

3.1. 气相色谱条件

采用安捷伦 7890B 气相色谱(GC)检测三氯甲烷、三溴甲烷和二氯乙腈。取 1 μL 液样到气相色谱, 该气相色谱配备氢火焰离子检测器(FID), 所用的毛细管柱是安捷伦科学(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm , 5% 甲基苯基硅氧烷), N_2 作为载气, 流速保持在 1 mL/min, 进样模式为不分流模式, 柱压为 9.08 Psi, 进样器和检测器的温度分别为 260 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 。柱温箱程序为: 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升高到 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升高到 325 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min。结果表明, 在 11 min 内三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈完全分离, 结果如图 1(a), 图 1(b)和图 1(c)所示。

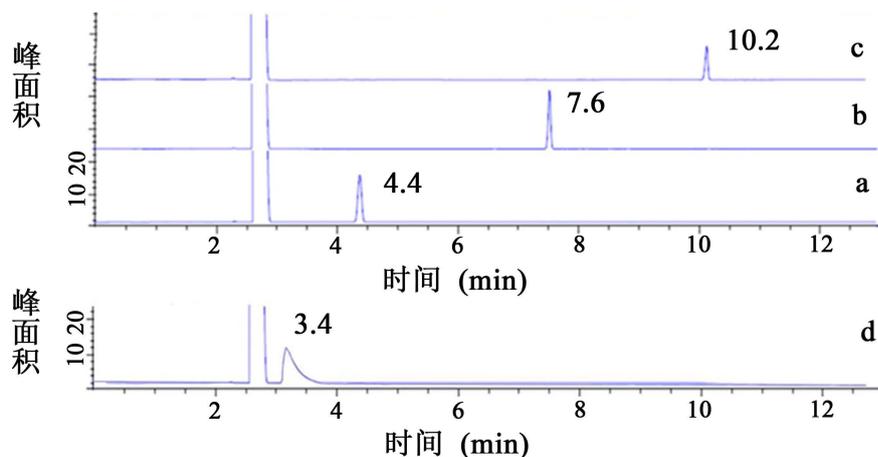


Figure 1. Chromatogram ((a), (b) and (c) are the gas chromatograms of chloroform, tribromomethane and dichloroacetonitrile, respectively; (d) is the liquid chromatograms of trichloroacetic acid)

图 1. 色谱图((a)、(b)、(c)分别三氯甲烷, 二氯乙腈, 三溴甲烷的气相色谱图; (d)为三氯乙酸的液相色谱图)

3.2. 液相色谱条件

三氯乙酸采用岛津岛津 LC2030 液相色谱仪(HPLC)检测, 取 10 μL 液样到液相色谱, 色谱柱选择 Waters Xbridge C18 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm), 柱箱温度设置为 40 $^{\circ}\text{C}$, 流动相为 0.1 mol/L 的磷酸二氢铵溶液作为流动相 A 和乙腈作为流动相 B 进行梯度洗脱, 将 pH 调节至 3.0, 流速 1.2 mL/min, 流动相脱洗条件为持续进行脱洗 20 min (刚开始流动相 A 为 80%, 流动相 B 为 20%; 到 15 min 时流

动相 A 为 10%，流动相 B 为 90%；15~20 min 时流动相 A 为 80%，流动相 B 为 20%）。紫外检测器检测，检测波长为 210 nm。三氯乙酸在 5 min 内出峰，结果如图 1(d)所示。所有物质的出峰时间如表 1 所示。

Table 1. Peak time of chloroform, tribromomethane, dichloroacetonitrile and trichloroacetic acid

表 1. 三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈、三氯乙酸出峰时间

检测物质	各物质出峰时间(min)
三氯乙酸	3.4
三氯甲烷	4.4
二氯乙腈	7.6
三溴甲烷	10.2

4. 结果与讨论

4.1. 检测范围及线性关系

准确吸取 1 μL 不同浓度梯度的标准溶液分别上机检测。以各物质的浓度和峰面积绘制标准曲线，检测结果如图 2 所示。三氯甲烷、三溴甲烷、三氯乙酸、二氯乙腈的线性关系良好，相关系数在 0.99932~0.99991 之间，拟合度 R^2 均大于 0.999。张静、杨小瑞等人采用国标法对其检测，相关系数在 0.999~0.9998 之间，与本方法接近[25] [26]。以信噪比等于 10 为定量限，三氯甲烷、三氯乙酸、二氯乙腈、三溴甲烷的定量检测下限分别在 42 $\mu\text{g/L}$ 、34 $\mu\text{g/L}$ 、51 $\mu\text{g/L}$ 、75 $\mu\text{g/L}$ 。兰为环等[27]采用顶空毛细管气相色谱法检测，三氯甲烷的出峰时间在 6.8 min，定量限为 1.78 $\mu\text{g/mL}$ ，李添娣[28]等采用自动顶空气相色谱法检测，三氯乙酸在加热脱羧 150 min 后转化为三氯甲烷，三氯甲烷的出峰时间在 3.2 min，最低检出浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ ，张丰[29]等采用气相色谱法检测，二氯乙腈的出峰时间在 9.9 min，定量限在 2 $\mu\text{g/L}$ ，李小娟[30]等使用气相色谱测定三溴甲烷时，出峰时间在 7.9 min，检出限为 170 $\mu\text{g/L}$ 。本方法拥有较低的定量限，满足后续实际及实验检测需求。

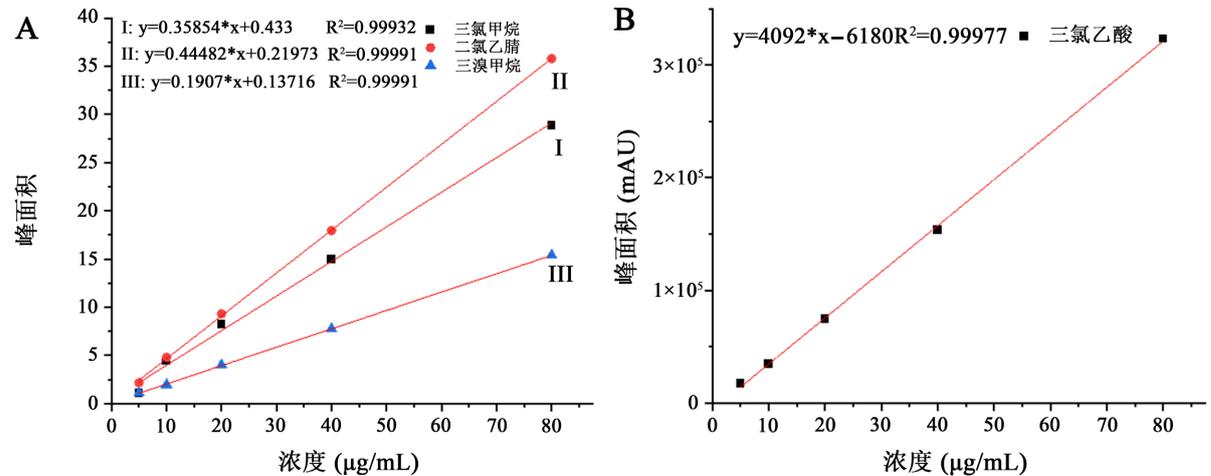


Figure 2. Standard curve ((A) Standard curve of chloroform, tribromomethane and dichloroacetonitrile; (B) Standard curve of trichloroacetic acid)

图 2. 标准曲线((A) 为三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈的标准曲线; (B) 为三氯乙酸的标准曲线)

4.2. 精密度及回收率

分别准确吸取 1 μL 的三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈标准混合溶液于气相色谱中, 10 μL 的三氯乙酸于液相色谱中, 连续进样 3 次, 记录各物质的最终出峰面积, 四种物质多次检测的 RSD 值在 0.53%~1.1% 之间, 处于正常的仪器误差要求内, 其值均小于国际标准中的 5% 要求, 符合精密度实验要求。冯小兵[31] 等采用国标法检测时的 RSD 值在 0.9%~3.8% 之间, 与本方法接近。准确量取已知含量的混合溶液, 分别加入低、中、高三组水平的对照品, 每组低、中、高三组浓度各做 3 个平行, 共计 12 份。结果如表 2 所示, 三氯甲烷、三溴甲烷、二氯乙腈、三氯乙酸的回收率分别在 97.8%~101.4%、95.9%~101.44%、98.5%~101.6%、96.02%~102.65% 之间, 表明该方法具有良好的回收率。相比于国标法 90.4%~107% 的回收率, 王丹[32] 等采用国标法时 92.7%~105.6% 的回收率, 本方法具有良好的准确度。

Table 2. Precision and spiked recovery of each substance

表 2. 各物质的精密度及加标回收率

成分	精密度 RSD 值/%	100 $\mu\text{g/L}$	500 $\mu\text{g/L}$	1000 $\mu\text{g/L}$
		回收率/%	回收率/%	回收率/%
三氯甲烷	0.61	97.8~101.4	96.1~101.02	100~101.09
二氯乙腈	0.53	98.5~101.6	98.16~101.18	99.1~101.15
三溴甲烷	0.95	95.9~101.5	99.34~101.44	99.5~101.21
三氯乙酸	1.1	100.5~102.6	96.02~101.44	98.16~102.65

4.3. 实际水样检测

分别从三个不同区域的饮用水源地取水, 加入 15 mg/L 的消毒剂(次氯酸钠)反应 24 h 后, 使用本次构建的方法来检测水样中的四种消毒副产物, 每组检测两份, 检测结果如表 3 所示。部分实验水样中有少量三氯甲烷、三溴甲烷检出, 所有水样中均检测出大量三氯乙酸, 结合水样分析, 推测能形成卤乙酸的前体物含量较高, 也与水样的 pH, 时间有关, 随着反应的进行, 部分消毒副产物发生了转变。水源地实验水样中其他的消毒副产物如二氯乙腈未检出, 结合当地相关部门及论文数据的检测结果分析, 可能原因是环境中本底消毒副产物含量较少, 仅存在纳克每升时设备很难检测出。但我国目前对消毒副产物的限量标准较低, 最终测试结果整体能够满足实际检测需求及后续实验需求。

Table 3. Actual detection value of disinfection by-products of each water sample

表 3. 各水样消毒副产物实际检测值

样品	三氯甲烷($\mu\text{g/L}$)	二氯乙腈($\mu\text{g/L}$)	三溴甲烷($\mu\text{g/L}$)	三氯乙酸(mg/L)
A1	198	ND	ND	2.24
A2	198	ND	ND	ND
B1	479	ND	214	2.17
B2	306	ND	226	ND
C1	222	ND	ND	2.82
C2	290	ND	144	2.78

- [16] 王栋, 贾瑞宝, 孙韶华, 宋艳, 宋娜, 赵清华, 王锐敏. 饮用水消毒副产物检测技术应用进展[J]. 中国环境监测, 2020, 36(3): 1-9.
- [17] 魏桢元, 蔡志静, 张咪. 顶空气相色谱质谱法测定生活饮用水中 14 种挥发性卤代烃[J]. 食品工业科技, 2020, 41(19): 291-296.
- [18] 陈佳焕. 固相微萃取-气相色谱法测定软饮料中残留的三卤甲烷[D]: [硕士学位论文]. 上海: 复旦大学, 2013.
- [19] 冉珊珊, 綦莹. 水中多种挥发性有机物的检测方法研究与应用[J]. 新型工业化, 2022, 12(5): 215-218+244.
- [20] 裴赛峰, 金成龙, 俞超, 张昀. 液液萃取气相色谱法测定饮用水中的 25 种消毒副产物[J]. 卫生研究, 2021, 50(6): 993-999+1005.
- [21] Han, J., Zhang, X., Liu, J., *et al.* (2017) Characterization of Halogenated DBPs and Identification of New DBPs Trihalomethanols in Chlorine Dioxide Treated Drinking Water with Multiple Extractions. *Journal of Environmental Sciences*, **58**, 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.04.026>
- [22] Wang, X.M., Ji, W.H., Chen, L.Z., *et al.* (2020) Nitrogen-Rich Covalent Organic Frameworks as Solid-Phase Extraction Adsorbents for Separation and Enrichment of Four Disinfection By-Products in Drinking Water. *Journal of Chromatography A*, **1619**, Article ID: 460916. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.460916>
- [23] 李海青, 蔡焯, 张利明, 钱晓燕, 袁海浪, 李刚. 气相色谱-质谱法测定饮用水中消毒副产物卤代腈[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(5): 37-39.
- [24] 刘玉灿, 王颖, 朱玉良, 纪现国, 李伟. 气相色谱-串联质谱法同时测定水中 13 种挥发性消毒副产物的方法研究[J]. 分析化学, 2022, 50(1): 145-158.
- [25] 杨小瑞. 气相色谱法测定饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸的检测方法探索[J]. 净水技术, 2021, 40(9): 37-39+83.
- [26] 张静, 张楠, 袁新, 孟照瑜, 李墨, 刘芳. 吹扫-捕集气相色谱法测定水中三氯甲烷、四氯化碳[J]. 安徽化工, 2021, 47(5): 93-95+98.
- [27] 兰为环, 张绿茵, 李爽等. 顶空毛细管 GC 法测定佐匹克隆原料药中有机溶剂的残留量[J]. 化工与医药工程, 2022, 43(1): 25-29.
- [28] 李添娣, 易娟, 张文, 田东超, 林怡然, 蔡金敏. 测定尿中三氯乙酸的自动顶空气相色谱法[J]. 职业与健康, 2012, 28(16): 1982-1983.
- [29] 张丰, 樊灿辉, 刘晓颖. 顶空-气相色谱法测定水中新兴消毒副产物[J]. 供水技术, 2019, 13(1): 53-55.
- [30] 李小娟, 朱宝立, 吴健, 等. 工作场所空气中三溴甲烷测定的溶剂解吸气相色谱法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2016, 34(4): 299-301.
- [31] 冯小兵, 程平言, 杨军林, 陈明学, 蒋力力. 顶空气相色谱法测定水中三氯甲烷及四氯化碳含量[J]. 酿酒科技, 2022(2): 117-120.
- [32] 王丹, 李鹏, 李力军, 姜延国. 自动顶空毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水中的 5 种卤代烷烃[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(9): 1329-1331.