

顶空-气相色谱法测定 5 种挥发性消毒副产物在 饮用水加热前后的含量变化

杨 静*, 刘 超, 郑宏玲

(滁州市疾病预防控制中心, 滁州 239000)

摘 要: 目的 建立顶空气相色谱法测定生活饮用水在加热前后 5 种挥发性消毒副产物三氯甲烷、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷含量的变化。**方法** 取出厂水、末梢水、煮沸的开水、敞口持续煮沸 1 min 的开水各 10 mL 于顶空瓶中 70 °C 顶空平衡 15 min, 取上层气体进样进行气相色谱分析, HP-5 毛细管色谱柱分离, 电子捕获检测器检测, 外标法定量。**结果** 5 种挥发性消毒副产物在不同的浓度下线性关系良好, 相关系数为 0.9992~0.9996; 加标回收率为 83.3%~101.8%。其中三氯甲烷在 4 种样品中检出浓度为 0.717~44.9 µg/L; 四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷均有不同程度检出, 三溴甲烷均未检出。**结论** 经过氯化消毒的自来水煮沸后, 挥发性消毒副产物含量大幅降低, 其中以开盖持续煮沸 1 min 的开水中含量最低, 因此建议饮用自来水需要提前煮沸。

关键词: 饮用水; 挥发性消毒副产物; 煮沸; 顶空气相色谱法

Determination of 5 kinds of volatile disinfection byproducts in drinking water before and after boiling by headspace-gas chromatography

YANG Jing*, LIU Chao, ZHENG Hong-Ling

(Chuzhou Center for Disease Control and Prevention, Chuzhou 239000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of the changes of five kinds of volatile disinfection by-products such as chloroform, carbon tetrachloride, monobromodichloromethane, dibromochloromethane and tribromomethane in drinking water before and after boiling by headspace gas chromatography. **Methods** The plant water, the terminal water, the boiled boiling water, and boil exposure for 1 min of boiled water were taken to headspace bottle for air balance for 15 min at 70 °C, and the upper gas was injected for gas chromatography analysis, separated by HP-5 capillary column, detected by electron capture detector, and quantified by external standard method. **Results** The 5 kinds of volatile disinfection by-products had good linear relationships at different concentrations, and the correlation coefficients were 0.9992-0.9996. The standard recoveries were 83.3%-101.8%. Among them, the detection concentration of chloroform in the four samples was 0.717-44.9 µg/L, carbon tetrachloride, bromodichloromethane and dibromochloromethane were detected in different degrees, and tribromomethane was not detected. **Conclusion** After the tap water with chlorination disinfection of boiling, volatile disinfection by-product content greatly reduced, in which the content in the boiling water with open lid for boiling for 1 min is the lowest, so it is recommended that drinking tap water need to be boiled in advance.

*通讯作者: 杨静, 副主任技师, 主要研究方向为食品与水质理化检验。E-mail: 972525444@qq.com

*Corresponding author: YANG Jing, Associate Chief Technician, Chuzhou Centers for Disease Control and Prevention, Chuzhou 239000, China. E-mail: 972525444@qq.com

KEY WORDS: drinking water; volatile disinfection by-products; boiled; headspace gas chromatography

1 引言

目前我国用于饮用水消毒的方法主要有氯化消毒、二氧化氯消毒、紫外线消毒和臭氧消毒^[1],而城市生活饮用水的消毒方式大多为氯化消毒。氯化消毒(chlorination disinfection)是指用氯或氯制剂进行饮用水消毒的一种方法。氯化消毒由于杀菌效果好,且高效、低价、易操作,还能防止输水管网中二次污染等特点,成为世界上使用最广泛的消毒方式^[2]。但是游离氯在杀灭病原微生物的同时也会与水体中的环境污染物反应生成对人体有害的氯化消毒副产物(disinfection by-products, DBPs),对人类的健康构成新的威胁^[3,4]。由于饮用水水源水质下降,源水中有机物含量增加,特别是水中的消毒副产物前体物增加,造成水中消毒副产物的种类和含量明显增加^[5]。这些消毒副产物有很大一部分是挥发性卤代有机物三卤甲烷(three halogenated methane, THMs)。主要有三氯甲烷(CHCl_3)、一溴二氯甲烷(CHCl_2Br)、二溴一氯甲烷(CHClBr_2)和三溴甲烷(CHBr_3)等^[6]。

近来公认 THMs 具有致畸、致癌、致突变作用,易在人体内蓄积等特点。其对健康的影响已受到广泛的重视^[7,8]。如果生产企业在水处理过程中投入较多的氯制剂导致管网中余氯含量较高,自来水中 THMs 等消毒副产物含量就会超标,甚至饮用时能闻到一些刺激性氯味。许多国家和世界卫生组织(WHO)都对饮用水中消毒副产物含量进行严格限制。WHO 规定饮用水中三氯甲烷含量不超过 0.3 mg/L^[9],美国环保署则规定 4 种 THMs 的总量不超过 0.08 mg/L^[10],我国 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[11]将挥发性卤代烃三氯甲烷、四氯化碳列为饮用水水质常规检测项目并规定了限值。要求三氯甲烷含量不超过 0.06 mg/L、四氯化碳含量不超过 0.002 mg/L。

水是人们赖以生存的必需品,目前我们日常的饮用水基本都是自来水厂经过消毒等处理的,通过输水管道输送至终端处(水龙头)的饮用水,也就是末梢水。水源水经过氯化消毒后无法彻底消除消毒副产物的存在。虽然我们日常的末梢水中消毒副产物含量一般都会控制在国家标准以下,但是如何将这些消毒副产物的含量进一步降低,尽可能减少对身体的危害,是本文研究的重点。挥发性卤代烃在水煮沸后含量会大大降低,能够减少对人体的伤害,但具体的持续煮沸时间研究较少。

本研究用气相色谱顶空法^[12-14]测定自来水煮沸前后以及持续煮沸 1 min 后 5 种挥发性消毒副产物含量的变化。提醒人们在日常中优化生活习惯,尽可能减少消毒副产物的摄入。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

Agilent7890A 气相色谱仪(配电子捕获检测器,美国安捷伦公司); Agilent 7697A 全自动顶空进样器(美国安捷伦公司); Chemstation B.04 软件(美国安捷伦公司); HP-5 毛细管色谱柱 (30 m×0.32 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦公司); MilliQ 超纯水仪(美国 MilliPore 公司)。

抗坏血酸(分析纯,国药集团试剂公司); 标准储备溶液(1000 μg/mL)均购自北京中国计量科学研究院,包括三氯甲烷、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷。

2.2 气相色谱条件

进样口温度: 250 °C; 检测器温度: 300 °C; 载气: N_2 (纯度>99.999%); 流速 1.0 mL/min; 分流比 1:1; 柱温升温程序: 初始温度为 40 °C, 保持 5 min, 以 10 °C/min 升温至 100 °C, 再以 25 °C/min 升温至 200 °C, 保持 6 min, 230 °C 后运行 5 min。总运行时间为 21 min。

2.3 顶空进样系统条件

顶空平衡温度 70 °C。定量管温度 80 °C。传输线温度 90 °C, 样品瓶平衡时间 15 min, 定量管平衡 0.10 min, 进样时间 0.5 min。进样量为 1000 μL。

2.4 标准使用溶液的配制

分别吸取三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和三溴甲烷的标准储备液各 1000 μL, 四氯化碳标准储备液 500 μL 于 100 mL 容量瓶中, 用经煮沸冷却的纯水定容至刻度, 混匀后再准确移此混标 1000 μL 于 100 mL 容量瓶中, 用经煮沸冷却的纯水定容至刻度, 此时混标的使用浓度中三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和三溴甲烷皆为 100 μg/L、四氯化碳 50 μg/L。

2.5 样品的采集与处理

所用玻璃器皿均在 110 °C 烘烤 2 h 冷却后使用。采集水样的 100 mL 棕色具塞玻璃瓶预先加入 0.3~0.5 g 抗坏血酸。分别采集出厂水、末梢水、用电水壶取末梢水加热煮沸即停止加热的开水以及在电水壶中持续加热煮沸 1 min 的开水。取样时将取水口自来水放水至室温再取水样, 将上述 4 种水样沿瓶壁缓慢倒入瓶中, 瓶中不留顶上空间和气泡, 加盖密封。2 瓶开水放入冷水浴中迅速冷却至室温。这 4 种水各准确吸取 10 mL 于 20 mL 顶空瓶中, 并连续取 6 份平行样, 立即封闭顶空瓶, 待测。

3 结果与分析

3.1 标准曲线的绘制

用上述混合液的标准使用液分别取 2.5、5.0、10、20、40 mL 至 50 mL 容量瓶中,用纯水定容。三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和三溴甲烷浓度分别为:5、10、20、40、80 $\mu\text{g/L}$;四氯化碳的浓度为 2.5、5、10、20、40 $\mu\text{g/L}$ 。摇匀后分别吸取 10 mL 标准溶液于顶空瓶中,放入全自动顶空进样器中 70 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 15 min 后取上层气体进样进行气相色谱分析。以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果表明在测定浓度范围内,5 种物质均有良好的线性关系, $r > 0.999$,本方法的方法检出限以 3 倍噪声计结果见表 1。

由挥发性卤代烃混合物标准溶液色谱图(图 1)可以看出,5 种挥发性卤代烃分离情况良好,可以准确进行定量分析。出峰顺序为三氯甲烷(4.249 min)、四氯化碳(4.880 min)、一溴二氯甲烷(5.722 min)、二溴一氯甲烷(7.800 min)、三溴甲烷(9.926 min)。

一溴二氯甲烷(5.722 min)、二溴一氯甲烷(7.800 min)、三溴甲烷(9.926 min)。

3.2 方法的精密度和回收率实验

从 4 份水中选取开水加入高中低 3 个浓度混合标准溶液进行加标实验。每个浓度加标取 6 份平行样,计算方法的回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。测定结果见表 2。由表 2 可以看出,本方法用开水加标的回收率和精密度分别为 83.3%~101.8%和 1.5%~7.4%。符合方法的分析要求。

3.3 样品的测定结果

将含有 4 种水样的顶空瓶放入自动顶空进样器中,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下平衡 15 min。按上述色谱和顶空分析条件测定,以保留时间定性,记录色谱峰面积,外标法定量。分别测定每种水的 5 种消毒副产物的含量,测定结果见表 3。

表 1 方法的标准曲线、相关系数、线性范围、检出限

Table 1 Standard curves, correlation coefficients, linear ranges, and limits of detection of the method

名称	标准曲线	相关系数 r	线性范围/ $\mu\text{g/L}$	检出限/ $\mu\text{g/L}$
三氯甲烷	$Y=171623X+1266$	0.9995	5~80	0.1
四氯化碳	$Y=1094615X+2384$	0.9994	2.5~40	0.02
一溴二氯甲烷	$Y=666919X+3130$	0.9996	5~80	0.05
二溴一氯甲烷	$Y=409661X+1512$	0.9994	5~80	0.05
三溴甲烷	$Y=103731X+495$	0.9992	5~80	0.1

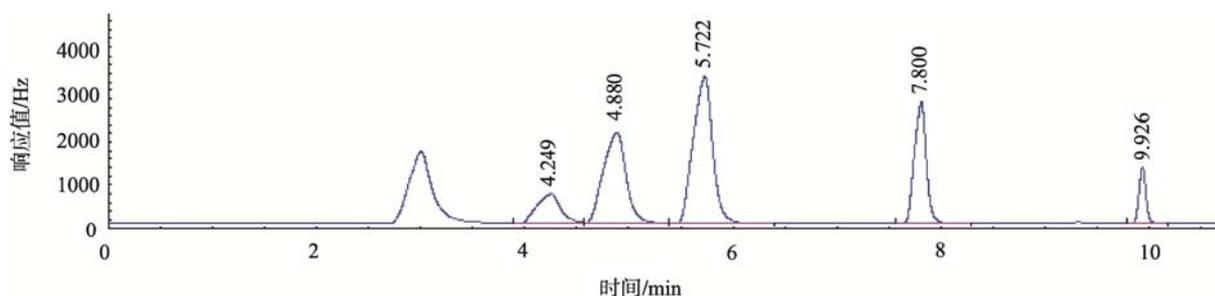


图 1 5 种卤代烃标准溶液色谱图

Fig. 1 Standard solution chromatogram of 5 kinds of halogenated hydrocarbons

表 2 方法的精密度和回收率实验($n=6$)

Table 2 Precisions and recoveries of the method ($n=6$)

名称	本底值/ $\mu\text{g/L}$	标准加入量/ $\mu\text{g/L}$	测定值/ $\mu\text{g/L}$	回收率/%	RSD/%
三氯甲烷	10.7	10	18.4	88.9	2.3
		30	36.6	89.9	1.5
		60	69.8	98.7	3.1
四氯化碳	ND	5	4.25	85.0	3.6
		15	12.5	83.3	6.1
		30	26.6	88.6	7.4

续表 2

名称	本底值/($\mu\text{g/L}$)	标准加入量/($\mu\text{g/L}$)	测定值/($\mu\text{g/L}$)	回收率/%	RSD/%
一溴二氯甲烷	2.00	10	10.9	90.8	2.0
		30	31.0	97.0	5.8
		60	62.6	100.9	6.0
二溴一氯甲烷	0.362	10	10.2	98.4	4.2
		30	30.4	100.1	4.6
		60	59.1	97.9	7.4
三溴甲烷	ND	10	9.85	98.5	3.5
		30	29.6	98.7	2.3
		60	61.1	101.8	2.3

表 3 不同水样中 5 种挥发性卤代烃含量($n=6$, $\bar{x} \pm s$, $\mu\text{g/L}$)Table 3 Content of 5 kinds of volatile halogenated hydrocarbons in different water samples ($n=6$, $\bar{x} \pm s$, $\mu\text{g/L}$)

水样	三氯甲烷	四氯化碳	一溴二氯甲烷	二溴一氯甲烷	三溴甲烷
出厂水	44.9 \pm 3.12	0.162 \pm 0.004	6.32 \pm 0.540	0.847 \pm 0.06	ND
末梢水	38.7 \pm 0.28	0.0604 \pm 0.005	5.04 \pm 0.53	0.708 \pm 0.06	ND
开水	10.7 \pm 0.91	ND	2.00 \pm 0.107	0.362 \pm 0.024	ND
持续加热 1 min 的开水	0.717 \pm 0.035	ND	0.173 \pm 0.009	ND	ND

注: ND 表示未检出, 均小于最低检出限。

4 结论与讨论

我国生活饮用水卫生标准就备受关注的 DBPs 问题, 也作了相关的规定: 生活饮用水中三卤甲烷(三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷的总和)测定时, 该类化合物中各种化合物的实测浓度与其各自限值的比值之和不超过 1。其中三氯甲烷限量为 0.06 mg/L, 一溴二氯甲烷为 0.06 mg/L, 二溴一氯甲烷为 0.1 mg/L, 三溴甲烷为 0.1 mg/L, 四氯化碳 0.002 mg/L。

用气相色谱顶空法测定饮用水中 5 种挥发性消毒副产物不使用有机溶剂、不会造成环境污染、方法简便、准确, 受水样基体干扰较小的优点。从实验结果可以看出, 在出厂水和末梢水中, 这 5 种消毒副产物含量均低于国家限值, 其中三溴甲烷皆未检出。三氯甲烷浓度要明显高于一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷, 所以三氯甲烷是三卤甲烷的主要成分, 这是因为一般情况下, 水中溴化物含量较低, 氯化消毒时水中的氯是过量的, 所以三氯甲烷的含量在三卤甲烷中占绝大部分^[15]。目前中国家庭使用烧开水的方式来对饮用水进行杀菌消毒, 挥发性卤代烃的特点是沸点较低, 煮沸后可大量去除。所以刚烧开的开水相比末梢水中卤代烃的残留含量与已大幅减少。三氯甲烷的浓度降低了 72%, 四氯化碳的浓度已小于最低检测限, 一溴二氯甲烷

的浓度降低了 60%, 二溴一氯甲烷的浓度降低了 51%。持续煮沸 1 min 后的开水只有三氯甲烷, 一溴二氯甲烷检出, 与末梢水相比, 三氯甲烷的浓度更是降低了 98%, 一溴二氯甲烷的浓度降低了 97%。而且这 2 个消毒副产物的浓度均接近于最低检出限。这说明, 将水煮沸能有效降低这 5 种挥发性卤代烃的含量。同时也提示我们在烧水时可以多煮沸一段时间, 由于电水壶在水烧开时会自动关闭电源, 我们可以在它煮沸后打开壶盖按下电源让它继续加热 1~2 min。这样能让挥发性卤代烃充分挥发, 大大降低挥发性消毒副产物含量。本论文通过对比实验数据说明, 在加热自来水时, 待水沸腾并维持 1~2 min, 并敞口冷却一段时间, 是去除生活饮用水中挥发性卤代烃残留最为便捷而又实用的方式。

参考文献

- [1] 鲁文清. 饮用水消毒副产物与健康研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(1): 1.
Lu WQ. Research progress of drinking water disinfection by-products and health [J]. J Environ Health, 2010, 27(1): 1.
- [2] 金涛, 唐非. 饮用水氯化消毒副产物及其对健康的潜在危害[J]. 中国消毒学杂志, 2013, 30(3): 255-258.
Jin T, Tang F. Chlorinated disinfection by-products in drinking water and their potential health risks [J]. Chin J Disinfect, 2013, 30(3): 255-258.
- [3] Zheng S, Shi JC, Hu JY, et al. Chlorination of bisphenol F and the

- estrogenic and peroxisome proliferator-activated receptor gamma effects of its disinfection by products [J]. *Water Res*, 2016, 107: 1–10.
- [4] 张忠祥, 赵琦, 刘玉蕾, 等. 气相色谱法同时测定水中 12 种挥发性消毒副产物[J]. *分析化学*, 2017, 45(8): 1203–1208.
Zhang ZX, Zhao Q, Liu YL, *et al.* Simultaneous determination of 12 volatile disinfection by-products in water by gas chromatography [J]. *Chin J Anal Chem*, 2017, 45(8): 1203–1208.
- [5] 林英姿, 刘雪瑶. 饮用水中氯化消毒副产物的研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 2017, 35(8): 128–130.
Lin YZ, Liu XY. Research progress of chlorinated disinfection by-products in drinking water [J]. *China Res Comprehensive Utiliz*, 2017, 35(8): 128–130.
- [6] Farre MJ, Day S, Neale PA, *et al.* Bioanalytical and chemical assessment of the disinfection byproduct formation potential: Role of organic matter [J]. *Water Res*, 2013, (47): 5409–5421.
- [7] 吕沈聪, 高薇薇, 葛森华, 等. 顶空-气相色谱法检测生活饮用水 11 种挥发性卤代烃分析[J]. *预防医学*, 2017, 29(4): 430–432.
Lv SC, Gao WW, Ge MH, *et al.* Determination of 11 volatile halogenated hydrocarbons in drinking water by headspace gas chromatography [J]. *Prev Med*, 2017, 29(4): 430–432.
- [8] WHO. Environmental health criteria 216 Disinfectants and disinfectant by products [S].
- [9] WHO. Guidelines for drinking water quality [S].
- [10] National primary drinking water regulations, stage 2 disinfection and disinfection byproducts rule [Z].
- [11] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006 Standard for drinking water quality [S].
- [12] 谢进, 甘平胜. 顶空气相色谱法测定饮用水中多种卤代烃[J]. *中国卫生检验杂志*, 2011, 21(1): 76–79.
Xie J, Gan PS. Determination of halogenated hydrocarbons in drinking water by headspace gas chromatography [J]. *Chin J Health Lab*, 2011, 21(1): 76–79.
- [13] 胡明友. 饮用水中 7 种挥发性卤代烃测定的顶空气相色谱法[J]. *浙江预防医学*, 2011, 23(8): 95–96.
Hu MY. Determination of 7 volatile halogenated hydrocarbons in drinking water by headspace gas chromatography [J]. *Zhejiang J Prev Med*, 2011, 23(8): 95–96.
- [14] HJ 620-2011 水质-挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法[S].
HJ 620-2011 Water quality-Determination of volatile halogenated organic compounds -Headspace gas chromatography [S].
- [15] Vahala R, Langvik VA, Laukkanen R. Controlling absorbable organic halogens (AOX) and trihalomethanes (THM) formation by ozonation and two-step granule activated carbon (GAC) filtration [J]. *War Sci Technol*, 1999, 40(9): 249–256.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

杨静, 副主任技师, 主要研究方向为食品与水质理化检验。
E-mail: 972525444@qq.com

农副产品综合利用

在农业生产过程中,除了可被食用的部分,还产生了大量的不可食用的产物,这些产物如果不能被合理利用,将会产生大量的废弃物,造成资源的浪费,同时增加垃圾处理的负担。如果能够将农副产品进行有效利用,将会带来巨大的经济效益和环境效益。

鉴于此,本刊特别策划了“农副产品综合利用”专题。专题将围绕果蔬副产物(皮、渣、籽、壳、叶、茎、根、花等)、粮油副产物(麸皮、胚芽、米糠、饼粕、玉米芯、皮壳、皂脚等)、畜、禽、水产副产物(毛、皮、骨、内脏、腺体、血液等)以及有一定商业价值的小宗农产品(芳香植物、南瓜等)等各类农副产品资源的综合利用技术展开。或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可,专题计划在 2019 年 5 月出版。

本刊主编国家风险评估中心吴永宁研究员和本专题主编四川大学何强教授特邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件,综述、研究论文和研究简报均可。请在 2019 年 3 月 30 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

投稿方式(注明专题): 农副产品综合利用

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部