

# 饮用水氯化消毒新副产物 2,2,4-三氯-5-甲氧基-环戊-4-烯-1,3-二酮 (TCMCD) 的测定\*

邵智娟 鲜启鸣\*\* 邹惠仙 孙 成

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210093)

自上个世纪 70 年代发现饮用水消毒副产物 (Disinfection byproducts, DBPs) 三卤甲烷 (THMs) 以来, 已有近 600 种 DBPs 被发现和鉴定<sup>[1, 2]</sup>。最新的研究发现, 一些新检出的 DBPs 如二甲基亚硝胺、卤代硝基甲烷较常规的 DBPs 三卤甲烷、卤代酸等具有更大的细胞毒性及基因毒性<sup>[3]</sup>, 开展对未知 DBPs 的研究对于保障人类的饮水安全有着重大的意义。

TCMCD (2,2,4-三氯-5-甲氧基-环戊-4-烯-1,3-二酮) 是本课题组在研究饮用水中强致突变物 MX 的过程中发现的一种新 DBP<sup>[4, 5]</sup>, 毒性试验表明该物质具有“三致”作用<sup>[6, 7]</sup>。本研究对原有饮用水中 TCMCD 的分析方法进行改进<sup>[8]</sup>, 克服了原方法存在的采样量大, 前处理过程复杂, 回收率低等问题, 并对江苏城市饮用水进行检测, 旨在了解 TCMCD 在饮用水中的实际浓度及其分布水平。

## 1 水样的采集和分析方法

采用固相萃取的方法对水样进行富集浓缩, 为了提高富集效率, 考察了固相萃取小柱的种类、水温、流速和洗脱剂 4 种因素的影响 (数据略), 选取了最优条件对水样进行处理: 即在较低的水温条件下, 使水样以  $15\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速经 Oasis HLB 固相萃取小柱, 二氯甲烷洗脱, GC-MS-SM 法进行定量分析。

水样采自于江苏 8 个城市 (BHXY, YUDT, JIDE, NKJH, WSDY, CVNJ, WTHA, QYJT) 自来水管的出水, 主要分析步骤如下:

采样: 采样时先将水管中残留的水放掉后再收集 1L 水样, 加入 2.5mL 的盐酸调节 pH 值至 2, 放入冰水浴中。

富集: 水样以  $15\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速经 Oasis HLB (6 mL/500 mg, Waters, USA) 固相萃取小柱, 水样富集前 HLB 柱的活化依次采用 5mL 乙酸乙酯、5mL 二氯甲烷、10mL 甲醇和 20mL 超纯水淋洗小柱。

洗脱和浓缩: 采用 10mL 二氯甲烷作为洗脱剂, 洗脱液经无水硫酸钠干燥后, 用平缓的氮气流吹至 100 $\mu\text{L}$  加入 500ng 的 2,4-二氯-5-氟苯乙酮 (自制, 纯度大于 99%) 作为内标, 进行 GC-MS 分析。

GC-MS 分析: 采用美国 HP GC 5890MS 5971A 色-质联用仪, PTE-5MS 色谱柱 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25 $\mu\text{m}$ , Supelco, USA), 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$ , 升温程序为: 初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2min, 以  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 100 $^{\circ}\text{C}$ , 再以  $6^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 170 $^{\circ}\text{C}$ , 最后以  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  将温度升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 。进样量: 1 $\mu\text{L}$  不分流进样。定量分析采用 SM 模式 (TCMCD, m/z 228 内标, m/z 191)。

## 2 标准曲线的绘制

称取一定量自制的 TCMCD<sup>[5, 8]</sup> 和内标物, 用二氯甲烷溶解, 配成  $1000\text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准储备液。将标准液用二氯甲烷稀释成一系列标准溶液, 浓度分别为 0.5, 0.7, 1.1, 1.5, 2.0  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 内标物的浓度为  $10\text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 进行 GC-MS 分析。将 TCMCD 与内标物浓度的比值作为横坐标, 相应的峰面积比值为纵坐标绘制标准曲线, 拟合方程的  $R^2$  为 0.9993 (表 1), 具有良好的线性相关性。

## 3 方法的回收率, 精密度及检测限

回收率的计算采用加标水样 (TCMCD 浓度为  $25\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 在优化条件下富集, GC-MS 分析, 平行测定 3 次。方法的精密度实验采用 8 份浓度均为  $25\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的水样在同样的条件下进行分析。方法的检测限 (MDL) 是根据仪器的检测限 (DL) 及浓缩倍数计算得出, MDL 是选取 8 份略大于 3 倍噪音对应的浓度 ( $0.5\text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 平行测定 8 次, 计算标准偏差而得出。本实验方法的回收率为 77%—89%, RSD 为 4.52%, MDL 为  $2.8\text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  (表 1)。

表 1 标准曲线回归方程, 相关系数, 回收率, 相对标准偏差和方法检出限

化合物	回归方程	$R^2$	回收率 %	RSD %	MDL / $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$
TCMCD	$Y = 15.966X + 0.0584$	0.9993	$83.0 \pm 6$	4.52	2.8

2009 年 8 月 19 日收稿。

\* 国家自然科学基金资助项目 (20777032, 20477015)。

\*\* 通讯联系人, Tel: 025-83686319, E-mail: xianqm@nju.edu.cn

与原分析方法<sup>[8]</sup>相比,本研究采用 HLB(6m l)小柱代替 XAD-2树脂柱(200ml)进行富集,采样量由 10L 减少到 1L,溶剂的洗脱体积只有原来的 1/10,回收率提高了 15% 以上,方法检测限降低了 3个数量级.

#### 4 实际水样的分析

采用上述方法对江苏 8个城市自来水厂的出水进行检测,其中 3个水厂的出水有 TCMCD 检出,浓度分别为 42 (NKJH), 80(JDF), 171ng·l<sup>-1</sup>(YUDT). 影响饮用水中 DBPs生成的种类和浓度的因素有很多,包括消毒剂的种类,消毒工艺,源水的水质如源水中溶解性有机物(DOM)的组成和浓度等,本实验检测的这 8个自来水厂均采用液氯进行消毒,且消毒工艺类同,但仅有 3家检出 TCMCD. 因而,饮用水水源中的 DOM 作为 DBPs的主要前驱物来源也许与饮用水中 TCMCD的形成有着密切的联系,对于源水性质的分析以及 TCMCD在水处理过程中的形成机制还有待于进一步的研究,而且初步的研究发现 TCMCD具有细胞毒性及遗传毒性,因而开展饮用水氯化消毒新副产物 TCMCD的研究对于保障人类的饮水安全有着重要的意义.

综上所述,本研究对原饮用水中氯化消毒副产物 TCMCD的分析方法<sup>[8]</sup>进行了改进,建立了一套 SPE-GC-MS测定方法,具有采样量少,操作简单方便,回收率高,检测限低等特点. 实验对江苏省 8个城市的饮用水进行了分析,其中 3个城市的饮用水中有 TCMCD的检出,浓度范围在 42—171 ng·l<sup>-1</sup>,饮用水中 TCMCD的存在应引起人们的重视,需要开展深入研究.

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Cancho B, Ventura M, Gákeran M et al., Determination, Synthesis and Survey of Iodinated Trihalomethanes in Water Treatment processes [ J ] . *Water Research*, 2000, **34** ( 13 ) : 3380—3390
- [ 2 ] Kraemer S W, Weinberg H S, Richardson S D et al., Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts [ J ] . *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** ( 23 ) : 7175—7185
- [ 3 ] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D et al., Occurrence, Genotoxicity, and Carcinogenicity of Regulated and Emerging Disinfection By-products in Drinking Water—a Review and Roadmap for Research [ J ] . *Mutat. Research*, 2007, **636** : 178—242
- [ 4 ] 余子锐, 邹惠仙, 陆隽鹤, 氯化消毒副产物 2-氯-5-酮-3-烯-己二酰氯的质谱分析 [ J ] . *分析测试学报*, 2002, **21** ( 5 ) : 5—8
- [ 5 ] 马莹莹, 沈幸, 张进琪等, 氯化消毒副产物 2, 2, 4-三氯-5-甲氧基-环戊-4-烯-1, 3-二酮的合成及结构确认 [ J ] . *环境化学*, 2007, **26** ( 4 ) : 495—498
- [ 6 ] Gong Huijian, You Zhen, Xin Q in'ing et al., Study on the Structure and Mutagenicity of a New Disinfection Byproduct in Chlorinated Drinking Water [ J ] . *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** ( 19 ) : 7499—7508
- [ 7 ] 沈幸, 柳清, 马莹莹等, 饮用水消毒副产物 TCMCD急性毒性和致突变性的研究 [ J ] . *南京大学学报*, 2008, **44** ( 1 ) : 71—76
- [ 8 ] 马莹莹, 沈幸, 龚慧娟等, 饮用水氯化消毒新副产物的研究 [ J ] . *南京大学学报 (自然科学)*, 2007, **43** ( 4 ) : 366—372