

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021111501

李俊芳, 华哲超, 周志洪, 等. 新型消毒副产物 *cis*-2-丁烯-1,4-二醛的检测方法建立与评估[J]. 环境化学, 2023, 42(4): 1148-1155.

LI Junfang, HUA Zhechao, ZHOU Zhihong, et al. Establishment and evaluation of the determination method of an emerging disinfection by-product of *cis*-2-butene-1,4-diformaldehyde[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (4): 1148-1155.

## 新型消毒副产物 *cis*-2-丁烯-1,4-二醛的检测方法建立与评估\*

李俊芳<sup>1</sup> 华哲超<sup>1</sup> 周志洪<sup>2</sup> 黄雄飞<sup>1</sup> 方晶云<sup>1\*\*</sup>

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州, 510275;

2. 广东省广州生态环境监测中心站, 广州, 510030)

**摘要** 饮用水消毒对病原微生物的预防起到至关重要的作用, 但是有毒有害消毒副产物的产生, 对人类健康造成潜在威胁. *cis*-2-丁烯-1,4-二醛 (BDA) 是近年检出的新型消毒副产物, 生物毒性强, 具有严重的潜在危害. 本文建立了 BDA 的高效液相色谱-串联质谱的分析方法, 旨在定量筛查出水体中的 BDA. 结果表明: BDA 的纯溶剂标准曲线和基质匹配标准曲线的线性较好, 相关系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.99. 方法检出限为  $0.035 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 定量限值为  $0.105 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 回收率在 83.6% – 112% 之间, 相对标准偏差小于 10% ( $n = 7$ ). 该方法能够快速高效地完成水体中 BDA 的分析.

**关键词** 消毒, 消毒副产物, *cis*-2-丁烯-1,4-二醛, 高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS), N-乙酰基赖氨酸衍生.

### Establishment and evaluation of the determination method of an emerging disinfection by-product of *cis*-2-butene-1,4-diformaldehyde

LI Junfang<sup>1</sup> HUA Zhechao<sup>1</sup> ZHOU Zhihong<sup>2</sup> HUANG Xiongfai<sup>1</sup> FANG Jingyun<sup>1\*\*</sup>

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, 510275, China; 2. Guangzhou Ecological Environment Monitoring Center Station, Guangdong Province, Guangzhou, 510030, China)

**Abstract** Disinfection plays a crucial role in prevention of pathogenic microorganisms in drinking water. However, the formation of toxic disinfection by-products posed a potential threat to human health. An emerging disinfection by-product, *cis*-2-butene-1,4-dialdehyde (BDA), possesses strong biological toxicity and serious potential hazards. This study established an analytical method for BDA by using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS), which aimed to screen and quantify BDA in water. The results showed that the linearity of standard curves in both pure water and matrix-match solution were good, with the correlation coefficients ( $R^2$ ) higher than 0.99. The detection limit of the method was  $0.035 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , and the quantification limit was  $0.105 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . The recovery rate ranged from 83.6% to 112%, and the relative standard deviation was less than 10% ( $n = 7$ ). This method is able to accomplish quick and efficient analysis of BDA in water.

**Keywords** disinfection, disinfection by-products (DBPs), *cis*-2-butene-1,4-diformaldehyde

2021年11月15日收稿 (Received: November 15, 2021).

\* 国家自然科学基金 (21922612, 22176228) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21922612, 22176228).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, Tel: 18680581522, E-mail: fangjy3@mail.sysu.edu.cn

(BDA), high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS), N-acetyl lysine (NAL) derivation.

饮用水消毒技术的广泛应用,使得霍乱和伤寒等介水传染病的发生率大大降低.但是,消毒剂与水中天然有机物和溴/碘离子等反应,生成有毒的消毒副产物(DBPs),如三卤甲烷、卤乙酸和溴酸盐等<sup>[1-5]</sup>.然而,水中仍有大量 DBPs 因为检测技术的限制而无法被鉴定识别<sup>[2,6-11]</sup>.

*cis*-2-丁烯-1,4-二醛(BDA)是近年报道的一种新型 DBPs<sup>[12-15]</sup>. BDA 是一种不饱和的脂肪族醛类化合物,具有强亲核性,易与氨基酸、多肽、蛋白质和 DNA 等生物分子快速反应<sup>[16-19]</sup>. BDA 会导致氨基酸之间的交联,造成生物体中毒<sup>[18-20]</sup>.同时,BDA 是 DNA 直接活性诱变剂,可通过与 DNA 反应形成诱变加合物,例如: BDA 可以与肝脏核苷酸和肾脏核苷酸形成加合物,产生量为  $(33 \pm 21)$  个加合物/ $10^8$  个肝脏核苷酸和  $(13 \pm 5)$  个加合物/ $10^8$  个肾脏核苷酸,导致 DNA 单链断裂和 DNA 交联,增加致癌风险.另有报道,BDA 会刺激肝细胞增殖,导致肿瘤的形成,例如,BDA 与肝脏蛋白质共价结合,增加小鼠的肿瘤发病率<sup>[18,20-21]</sup>.

在水体消毒过程中,酚类和呋喃类化合物有较大的 BDA 生成潜能,例如,实际水体中酚类物质的最高浓度可达到  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,经过氯消毒后 BDA 的产率高达 20%<sup>[12,22-23]</sup>.同时,大气中芳香类化合物的氧化过程<sup>[24,25]</sup>和食品中的呋喃在生物体的代谢过程也可以产生 BDA<sup>[20]</sup>.鉴于 BDA 的生物毒性强,筛查鉴定消毒后生成的 BDA 非常重要.

目前有关水体中 BDA 的分析检测还未能引起人们广泛的关注. Churchwell 等<sup>[20]</sup>利用生物标记物 2-脱氧胞苷,采用四极杆飞行时间质谱(Quadrupole-Time-of-Flight mass spectrometer)技术分析了肝细胞中产生的 BDA,衍生生物样品中 BDA 用到缓冲盐、水解酶和核酸外切酶等多种试剂,操作繁琐且价格昂贵,不适用于水体中 BDA 的检测. Prasse 等<sup>[15]</sup>采用高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)技术,用标准加入法定量了紫外/过氧化氢(UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )及氯消毒过程中产生的 BDA,但是该方法操作繁琐,不适用于大批量样品的测试,并且其检测范围在  $1-10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,定量限较高.本文拟建立适用于大批量样品测试的外标定量分析方法.在众多分析方法中,HPLC-MS/MS 由于其灵敏度高和使用方便等优点,广泛应用于未知有机化合物的筛查和已知有机化合物的定量分析等<sup>[26-33]</sup>.

鉴于 BDA 是反应性亲电试剂,与蛋白质中的亲核部分,包括半胱氨酸、赖氨酸和组氨酸以及 DNA 中的伯胺或硫醇基团,发生特异性反应<sup>[12-15]</sup>.例如,1 当量的 BDA 与 1 当量的氨基或硫醇反应(当有两种氨基酸为衍生剂时,1 分子 BDA 中的两个羰基均会参与亲核反应,形成 2 分子氨基酸衍生物),产生吡咯环结构加合物<sup>[15]</sup>. BDA 与 N-乙酰基赖氨酸(NAL)形成的吡咯结构的衍生物较稳定,且在 HPLC-MS/MS 具有较高的响应<sup>[12,15]</sup>.

针对近年引起关注的饮用水消毒副产物 BDA 分析方法不完善的问题,本文选择 NAL 为目标生物分子,对 BDA 进行衍生化,再进一步选用 HPLC-MS/MS 在正离子条件下,应用多反应监测(MRM)模式进行定量分析,建立了 BDA 的 HPLC-MS/MS 分析方法,并进行了方法学验证.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 材料与试剂

本文所用试剂除标准品外,其余均为分析纯. 2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃(纯度 > 97%, 日本 TCI); 甲醇、乙腈(HPLC 级,德国 Merck 公司); 甲酸(LC-MS 级, Sigma-Aldrich); 硫代硫酸钠(分析纯,日本 TCI); 次氯酸钠(4.00%—4.99%, Sigma-Aldrich); 硼砂; 硼酸(国药集团); 水系 PTFE 微孔滤膜( $0.22 \mu\text{m}$ , 上海安谱); Poly-Sery HLB Pro 固相萃取柱( $1 \text{ g}/6 \text{ mL}$ , CNW); 实验用水均为 Milli-Q Reference 纯水仪(Millipore)制备的高纯水.

### 1.2 仪器与设备

本研究主要分析仪器为 HPLC-MS/MS 分析仪: 高效液相色谱(ExionLC, 美国 AB Sciex 公司)和三重四极杆质谱仪(Triple Quad 5500+, 美国 AB Sciex 公司).

### 1.3 实验方法

由于 BDA 没有商业化标准品, 本实验根据文献中的方法进行 BDA 的制备合成<sup>[15, 18, 23]</sup>. 制备过程如下: 将 2.6030 g 的 2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃溶解于 20.0 mL 的超纯水中, 配制成  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液, 将此无色透明溶液转移至密封瓶中, 放置到水浴锅中以  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  条件恒温反应 18 h. 反应结束后液体为黄色. 对溶液进行提纯, 在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 对该黄色溶液进行减压蒸馏除去溶液中的水, 得到橙黄色油状液体, 将此液体作为 BDA 的标准品使用. 制备所得 BDA 的纯度通过以下方法鉴定: 对 BDA 及其原料 2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃进行薄层色谱分析, 在产物点区域未发现原料点; 同时 HPLC-紫外检测器和 MS 谱图中, 均未发现杂峰, 说明 BDA 的原料完全转化为 BDA 且无其他物质生成, 制备所得的 BDA 的纯度满足分析要求.

因为 BDA 在质谱中无可电离的官能团, 无法直接测定, 所以需要 BDA 进行衍生化前处理. 文献中常用的衍生化试剂有: NAL、谷胱甘肽 (GSH) 和 N-乙酰基半胱氨酸 (NAC) 等<sup>[15, 18]</sup>. 从 BDA 的衍生物的稳定性和信号强度等方面考虑, 本文选用 NAL 为衍生化试剂. 取样 5 mL 后, 添加氢氧化钠或盐酸调节溶液 pH 为中性, 加入  $50 \text{ } \mu\text{L}$   $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NAL, 在室温条件下反应 24 h 后, 进行 HPLC-MS/MS 分析. 衍生反应如图 1 所示 (本文测定的 BDA 均为与 NAL 的衍生物 ( $m/z$  255.1) 的碎片离子  $m/z$  209.1 和  $m/z$  167.1).

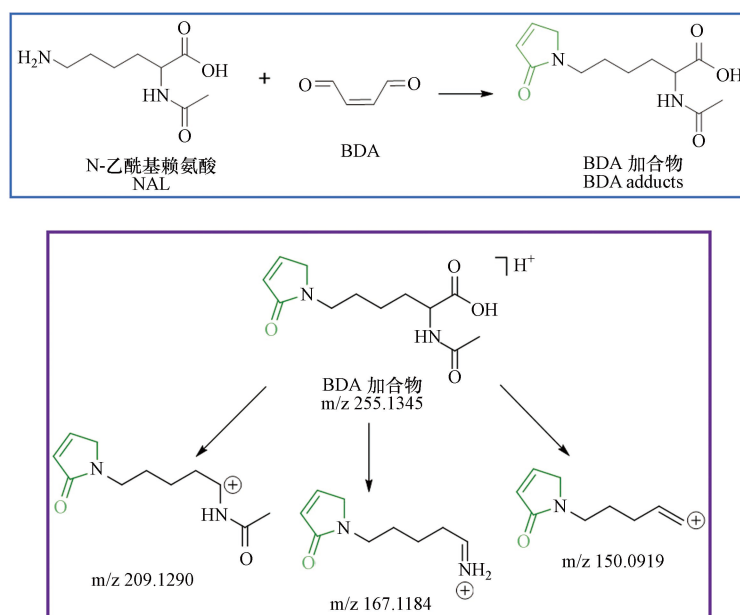


图 1 BDA 与 NAL 的衍生化反应 (上图) 及衍生产物的质谱碎裂过程 (下图)

Fig.1 BDA derivatization reaction of BDA and NAL (above) and fragmentation of derivatized products in MS (below)

#### 1.3.1 色谱条件

色谱柱: Phenomenex Kinetex® C18 100 Å LC Column ( $100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$ ,  $2.6 \text{ } \mu\text{m}$ ); 流动相: 0.05% 甲酸水溶液 (A) 和甲醇 (B), 梯度洗脱: 0—2 min 5% B, 2—5 min 5%—95% B, 5—6 min 95% B, 6—7 min 95%—5% B, 7—8.5 min 5% B, 流速为  $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 柱温为  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 进样量为  $20 \text{ } \mu\text{L}$ .

#### 1.3.2 质谱条件

AB SCIEX 质谱仪配备电喷雾离子源 (ESI), 采用正离子模式扫描, 多反应监测 (MRM) 模式; 质谱参数: 离子化电压 (IS):  $4500 \text{ V}$ ; 离子源温度 (TEM):  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 气帘气 (CUR):  $20 \text{ psi}$ ; 喷雾器 (GS1):  $15 \text{ psi}$ ; 辅助加热器 (GS2):  $0 \text{ psi}$ .

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 色谱条件的选择

鉴于含盐系统应该使用在线 (或离线) 固相萃取 (SPE) -HPLC-MS/MS 测试, 但前期使用过程中发

现经在线固相萃取后, BDA 的峰型较差, 重现性不佳. 采用直接 HPLC-MS/MS 测试方法, 使用在线切换阀将 2 min 前切入废液, 避免盐分进入质谱, 可以得到更好的峰型, 且重现性更佳, 因此本文均采用直接 HPLC-MS/MS 方法对 BDA 进行检测.

采用 Phenomenex C18 色谱柱分析, 比较纯水、0.05% 或 0.1% 甲酸水溶液为流动相 A, 甲醇、乙腈或 0.1% 甲酸乙腈为流动相 B 的效果 (注意图 2 仅给出最优的两种流动相所得色谱图). 因测定的是 BDA 与衍生剂 NAL 的加合物, 在流动相中适量加入甲酸可以抑制  $[M+Na]^+$  峰而促进  $[M+H]^+$  峰的形成, 能够在一定程度上改变色谱峰的峰形并提高响应值, 从而提高检测的灵敏度, 因此流动相 A 选择含甲酸的纯水.

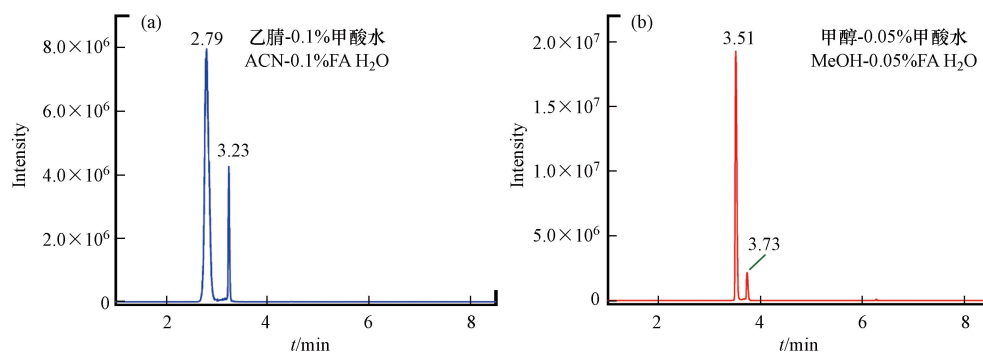


图 2 不同流动相下 BDA 色谱图

(流动相为 a: 乙腈-0.1% 甲酸水; b: 甲醇-0.05% 甲酸水)

Fig.2 BDA chromatograms under different mobile phases

(Mobile phase a: ACN-0.1%FA H<sub>2</sub>O; b: MeOH-0.05%FA H<sub>2</sub>O)

BDA 的加合物有两个碎片离子  $m/z$  167.1 和  $m/z$  209.1, 其中  $m/z$  167.1 的响应相比  $m/z$  209.1 的高, 因此本文选择碎片离子  $m/z$  167.1 为定量离子. 根据图 2 可以看出, 在使用乙腈-0.1% 甲酸水和甲醇-0.05% 甲酸水为流动相时均有较好的峰型, 但是在甲醇-0.05% 甲酸水体系中峰宽较窄, 峰高较高, 具有更好的灵敏度, 因此选择甲醇-0.05% 甲酸水为测定的流动相.

采用优化的最佳色谱条件 (1.3.1) 对消毒后水中的 BDA 进行测定, 灵敏度高, 重现性好.

## 2.2 质谱条件的选择

在正离子模式下, 采用子离子扫描模式优化条件得到了母离子  $m/z$  255.1 的两个碎片离子  $m/z$  167.1 和  $m/z$  209.1 (质谱碎裂过程见图 1), 并通过 MRM 模式优化了两对离子对的去簇电压和最佳碰撞能, 优化的质谱条件如表 1 所示.

表 1 MRM 模式下 BDA 的质谱参数

Table 1 Mass spectrometry parameters of BDA in MRM mode

母离子/Da	子离子/Da	停留时间/ms	去簇电压/V	碰撞能/V
Q1 Mass/Da	Q3 Mass/Da	Dwell time/ms	Declustering potential/V	Collision energy/V
255.1	167.1	10	100	24
255.1	209.1	10	147	18

## 2.3 方法学验证

### 2.3.1 检出限和定量限

根据《HJ/T 168—2010》中空白实验未检出目标物质 (或检出目标物质浓度可以忽略不计) 的检出限测定方法, 选择  $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  作为检出限的测定浓度, 配制 7 份 BDA 浓度为  $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的水样, 经  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤后进行 HPLC-MS/MS 分析, 7 次测定结果的标准偏差 ( $S$ ) 为 0.012. 计算得出方法的检出限 (limit of detection, LOD) 为:  $\text{LOD} = t_{0.99} \times S = 3.143 \times 0.012 = 0.035 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 方法的定量限 (limit of quantification, LOQ) 为:  $\text{LOQ} = 3 \times \text{LOD} = 3 \times 0.035 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.105 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 2.3.2 基质效应

水消毒过程后, 往往有水质背景与待测物质共存, 这些基质成分会造成基质效应, 即基质成分改变

目标化合物离子化效率,导致其测定时分析信号增强或减弱<sup>[32-33]</sup>.因此在实际消毒水体中 BDA 的测试,要通过基质匹配的标准曲线进行定量,以消除基质效应导致的影响.

本文分别测定了纯水和基质匹配标准溶液的标准曲线.此处的基质为模拟消毒过程中的溶液,即在  $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  硼酸盐缓冲液中加入  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  苯酚 (BDA 的前体化合物),磁力搅拌下加入  $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的次氯酸钠,反应 1 min,以保证苯酚完全反应且 BDA 的生成量可以忽略不计,立即加入过量硫代硫酸钠淬灭余氯终止反应,继续搅拌 15 min 以上.用该溶液为基质溶液,按纯水标准曲线溶液的配制方法配制基质匹配的标准曲线溶液.由基质匹配水样的 MRM 色谱图和纯水标准溶液的 MRM 色谱图可知,BDA 的峰型均较尖锐,但 BDA 加合物在基质匹配水样中的离子峰强度仅为在纯水中的离子峰强度的 20% 左右,说明基质效应抑制了 BDA 加合物的电离,因此对于实际样品的测定,需要选用基质匹配的标准曲线进行定量,以补偿基质效应带来的影响.

考察建立的 BDA 的测试方法的线性范围,BDA 在浓度: 0、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和 20  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,得到线性方程:  $y = 5.31 \times 10^6 x$ ,线性相关性系数  $R^2 = 0.9945$ ,线性相关性较好 (图 3a).由于 BDA 加合物的测定受到基质抑制作用,考察了基质匹配的标准曲线的线性范围,在同样的浓度范围内,所得线性方程:  $y = 1.38 \times 10^6 x$ ,线性相关性系数  $R^2 = 0.9973$ ,同样具有较好的线性相关性 (图 3b).由于没有合适的内标物质,外标法所测结果易受其他因素影响,在实际测样时,每批次均会重新测定并绘制标准曲线.

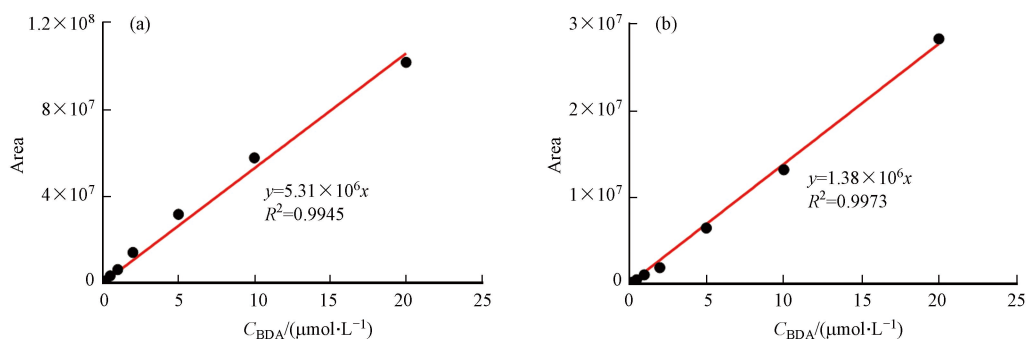


图 3 BDA 的 (a) 纯水标准曲线和 (b) 基质匹配标准曲线

Fig.3 (a) Standard curve and (b) matrix-match standard curve of BDA

### 2.3.3 精密度

选择 BDA 浓度为  $0.2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的样品,进行日内精密度的测定.日内精密度为一天分 4 个时段进行测定,得到的浓度分别为: 0.177、0.194、0.180、0.180  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,RSD 为 6.24%.  $RSD < 10\%$ ,由此说明建立的方法对 BDA 的测定精密度良好.

### 2.3.4 准确度

为了考察方法的定量准确性,采用建立的 HPLC-MS/MS 方法对实际消毒水样进行了低、中、高的 3 个加标浓度水平的回收率测定.由表 2 可知,通过对空白样品和加标样品的对比分析,回收率在 83.6%—112%,可以得到良好的定量结果,说明该方法用于消毒水样中 BDA 的测定具有较好的准确度.

表 2 实际消毒水样结果验证总结

Table 2 Summary of result verification of real disinfection water samples

加标梯度 Spiking level	峰面积 Area	加标浓度/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Spiking concentration	实测浓度/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Experimental concentration	标准偏差 Standard deviation	平均值 Mean value	RSD/%	回收率/% Recovery
空白 Blank	$1.09 \times 10^6$	0	0.15	0	0.15	3.05	—
	$1.09 \times 10^6$	0	0.16				—
	$1.02 \times 10^6$	0	0.14				—
低浓度加标 Low level spiking	$1.27 \times 10^6$	0.2	0.18	0.01	0.18	5.56	83.6

续表 2

加标梯度 Spiking level	峰面积 Area	加标浓度/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Spiking concentration	实测浓度/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Experimental concentration	标准偏差 Standard deviation	平均值 Mean value	RSD/%	回收率/% Recovery
低浓度加标 Low level spiking	$1.24\times 10^6$	0.2	0.18	0.01	0.18	5.56	97.1
	$1.26\times 10^6$	0.2	0.18				83.6
中浓度加标 Medium level spiking	$7.62\times 10^6$	1	1.09	0.01	1.11	1.16	93.6
	$7.78\times 10^6$	1	1.11				96
	$7.85\times 10^6$	1	1.12				97
高浓度加标 High level spiking	$3.81\times 10^7$	5	5.45	0.13	5.64	2.33	106
	$4.03\times 10^7$	5	5.76				112
	$4.01\times 10^7$	5	5.73				112

#### 2.4 实际样品测定

根据文献<sup>[12]</sup>, 测试苯酚的在氯化过程中产生 BDA 的情况, 向  $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的苯酚溶液中加入  $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的次氯酸钠, 氯化 30 min 时可以得到  $18\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 BDA. 在相同的实验条件下, 本文的方法测定的 BDA 生成量为  $17\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 与文献结果接近. 说明该方法具有较好的准确度和重现性.

水体中的有机污染物, 尤其是酚类物质, 在实际消毒过程中有生成 BDA 的潜在风险. 例如: 相同含量的 2,4,6-三氯酚、2,6-二氯酚等的 BDA 产率与苯酚生成 BDA 的产率基本一致, 达到 20% 左右. 此结果与文献值基本一致, 说明方法可以满足实验室检测需求.

在实际废水中, 酚类物质的浓度可能高达  $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 能产生约  $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 BDA, 为了能用本方法定量, 可以对样品进行固相萃取 (SPE) 处理. 即对 100 mL (若浓度较低可以取更大体积) 实际废水, 加入适量的 NaOH 或 HCl 将溶液调至中性, 再加入  $100\text{ }\mu\text{L}$   $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NAL 储备液, 室温下衍生化 24 h. 鉴于 BDA 与 NAL 加合物是弱极性化合物, 选用 HLB 固相萃取小柱富集, 甲醇为洗脱液. 洗脱液使用高纯氮气吹干后用超纯水定容至 1 mL, 充分混匀溶解, 用  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤, 待测 HPLC-MS/MS. 本文选取  $0.1$ 、 $0.01$ 、 $0.001\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 3 个浓度的基质匹配溶液进行 SPE 前处理和准确度验证, 回收率为 80%—108% (见表 3), 说明该方法经过 SPE 处理同样可以保障结果的准确度.

表 3 SPE 对低浓度 BDA 测定准确度的影响

Table 3 The influence of SPE on the accuracy of low-concentration BDA analysis

SPE前加标浓度/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Spiking concentration before SPE	SPE后理论浓度/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Theory concentration after SPE	实测值/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Experimental concentration	加标回收率/ % Spiking recovery
0.1	10.0	9.25	92.5
0.01	1.0	1.08	108
0.001	0.1	0.08	80

### 3 结论(Conclusions)

为了分析水消毒后新型消毒副产物 BDA 的生成, 本文建立了以基质加标为定量方式的 HPLC-MS/MS 方法. 方法学验证结果表明, 该方法线性范围宽:  $0.1$ — $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (文献中为  $1$ — $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 检出限和定量限低. 低、中、高的 3 个浓度梯度的加标回收率较高,  $\text{RSD} < 10\%$ , 说明该方法具有较高的准确度和精密度. 本方法测定苯酚氯化后 BDA 的生成量与文献值基本一致, 进一步说明该方法检测结果准确, 重现性好. 实际消毒水体中 BDA 含量较低, 经过 SPE 前处理后依然可以满足定量要求. 本研究为消毒后水中不饱和醛类化合物的检测提供了可靠依据.

#### 参考文献 (References)

- [1] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxydisulfate and its activation methods for degradation of environmental organic

- pollutants: Review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62.
- [ 2 ] BOND T, HUANG J, TEMPLETON M R, et al. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water - A review [J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4341-4354.
- [ 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]. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2007, 636(1/2/3): 178-242.
- [ 4 ] BOND T, TEMPLETON M R, GRAHAM N. Precursors of nitrogenous disinfection by-products in drinking water: A critical review and analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235/236: 1-16.
- [ 5 ] DEBORDE M, von GUNTEN U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review [J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 13-51.
- [ 6 ] ESCHER B I, ALLINSON M, ALTENBURGER R, et al. Benchmarking organic micropollutants in wastewater, recycled water and drinking water with *in vitro* bioassays [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1940-1956.
- [ 7 ] LIU X K, LIU R R, ZHU B, et al. Characterization of carbonyl disinfection by-products during ozonation, chlorination, and chloramination of dissolved organic matters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(4): 2218-2227.
- [ 8 ] LIU X K, LIN Y F, RUAN T, et al. Identification of N-nitrosamines and nitrogenous heterocyclic byproducts during chloramination of aromatic secondary amine precursors [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(20): 12949-12958.
- [ 9 ] XIANG Y Y, GONSIOR M, SCHMITT-KOPPLIN P, et al. Influence of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process on dissolved organic matter and the connection between elemental composition and disinfection byproduct formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 14964-14973.
- [10] KRASNER 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.
- [11] RICHARDSON S D, TERNES T A. Water analysis: Emerging contaminants and current issues [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(1): 398-428.
- [12] PRASSE C, von GUNTEN U, SEDLAK D L. Chlorination of phenols revisited: Unexpected formation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated C<sub>4</sub>-dicarbonyl ring cleavage products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(2): 826-834.
- [13] MARRON E L, van BUREN J, CUTHBERTSON A A, et al. Reactions of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carbonyls with free chlorine, free bromine, and combined chlorine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(5): 3305-3312.
- [14] van BUREN J, PRASSE C, MARRON E L, et al. Ring-cleavage products produced during the initial phase of oxidative treatment of alkyl-substituted aromatic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(13): 8352-8361.
- [15] PRASSE C, FORD B, NOMURA D K, et al. Unexpected transformation of dissolved phenols to toxic dicarbonyls by hydroxyl radicals and UV light [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(10): 2311-2316.
- [16] KELLERT M, WAGNER S, LUTZ U, et al. Biomarkers of furan exposure by metabolic profiling of rat urine with liquid chromatography-tandem mass spectrometry and principal component analysis [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2008, 21(3): 761-768.
- [17] CHEN L J, HECHT S S, PETERSON L A. Characterization of amino acid and glutathione adducts of *cis*-2-butene-1,4-dial, a reactive metabolite of furan [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 1997, 10(8): 866-874.
- [18] PETERSON L A, CUMMINGS M E, CHAN J Y, et al. Identification of a *cis*-2-butene-1, 4-dial-derived glutathione conjugate in the urine of furan-treated rats [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2006, 19(9): 1138-1141.
- [19] GATES L A, LU D, PETERSON L A. Trapping of *cis*-2-butene-1, 4-dial to measure furan metabolism in human liver microsomes by cytochrome P450 enzymes [J]. *Drug Metabolism and Disposition: the Biological Fate of Chemicals*, 2012, 40(3): 596-601.
- [20] CHURCHWELL M I, SCHERI R C, von TUNGELN L S, et al. Evaluation of serum and liver toxicokinetics for furan and liver DNA adduct formation in male Fischer 344 rats [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2015, 86: 1-8.
- [21] CHEN L J, HECHT S S, PETERSON L A. Identification of *cis*-2-butene-1, 4-dial as a microsomal metabolite of furan [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 1995, 8(7): 903-906.
- [22] ACERO J L, PIRIOU P, von GUNTEN U. Kinetics and mechanisms of formation of bromophenols during drinking water chlorination: Assessment of taste and odor development [J]. *Water Research*, 2005, 39(13): 2979-2993.
- [23] PIRIOU P, SOULET C, ACERO J L, et al. Understanding medicinal taste and odour formation in drinking waters [J]. *Water Science and Technology*, 2007, 55(5): 85-94.
- [24] WANG L M, WU R R, XU C. Atmospheric oxidation mechanism of benzene. Fates of alkoxy radical intermediates and revised mechanism [J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2013, 117(51): 14163-14168.
- [25] WU R R, PAN S S, LI Y, et al. Atmospheric oxidation mechanism of toluene [J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2014, 118(25): 4533-4547.
- [26] 黄晓梅, 吴杨, 崔君涛, 等. 高分辨质谱在氯化石蜡分析方法中的应用 [J]. *分析化学*, 2019, 47(3): 323-334.

- HUANG X M, WU Y, CUI J T, et al. Applications of high-resolution mass spectrometry in determination of chlorinated paraffins [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(3): 323-334(in Chinese).
- [27] 黄林艳, 鲁炳闻, 赵彦辉, 等. 高效液相色谱分析四溴双酚A标准样品方法优化及应用 [J]. *环境化学*, 2020, 39(12): 3524-3530.
- HUANG L Y, LU B W, ZHAO Y H, et al. Optimization and application of HPLC method for tetrabromobisphenol A reference material analysis [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(12): 3524-3530(in Chinese).
- [28] 孙腾飞, 向垒, 陈雷, 等. 环境水样及固相样品中全氟化合物分析方法研究进展 [J]. *分析化学*, 2017, 45(4): 601-610.
- SUN T F, XIANG L, CHEN L, et al. Research progresses of determination of perfluorinated compounds in environmental water and solid samples [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(4): 601-610(in Chinese).
- [29] 康春莉, 王英, 杜尧国, 等. 水体中挥发酚测定方法的改进 [J]. *分析化学*, 2000, 28(7): 872-875.
- KANG C L, WANG Y, DU Y G, et al. Improvement on the determination of volatile phenols in water [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 28(7): 872-875(in Chinese).
- [30] 高婷婷, 杜鹏, 徐泽琼, 等. 污水中常见违禁药物分析方法优化及验证 [J]. *环境科学*, 2017, 38(1): 201-211.
- GAO T T, DU P, XU Z Q, et al. Optimization and validation of the analytical method to detect common illicit drugs in wastewater [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1): 201-211(in Chinese).
- [31] 寇弘儒, 刘士峰, 孙艳超, 等. 基于两种前处理对苹果叶片中虫酰肼残留的液相分析方法 [J]. *环境化学*, 2020, 39(1): 179-187.
- KOU H R, LIU S F, SUN Y C, et al. Liquid phase analysis of tebufenozide residues in apple leaves based on two pretreatments [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(1): 179-187(in Chinese).
- [32] ZHANG Z P, ZHANG R J, XIAO H, et al. Development of a standardized food model for studying the impact of food matrix effects on the gastrointestinal fate and toxicity of ingested nanomaterials [J]. *NanoImpact*, 2019, 13: 13-25.
- [33] CAPPIELLO A, FAMIGLINI G, PALMA P, et al. Overcoming matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(23): 9343-9348.