

三卤甲烷和卤乙酸测定中样品保存时间与其在萃取液中稳定性研究

陈鑫 韦霄 周颖 郑唯韡 陈越火 张东¹ 吴雨欣¹ 蒋颂辉 屈卫东²

复旦大学公共卫生学院环境卫生学教研室 公共卫生安全教育部重点实验室,上海 200032

摘要:目的 研究水样中三卤甲烷 (THMs: 氯仿、二溴一氯甲烷、二氯一溴甲烷和溴仿) 和卤乙酸 (HAAs: 一溴乙酸、二溴乙酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸和一溴一氯乙酸) 浓度随保存时间的变化及其在萃取液中的稳定性。方法 采集 2 份管网末梢水,分别加入 10 μ g/L 三卤甲烷混标和 10 μ g/L 卤乙酸混标,于采样后的当天及 3、7、14 天以美国 EPA 551.1 和 552.3 法测定 THMs 和 HAAs 浓度,比较其随样品保存时间的变化;加入混标的萃取液在保存的当天及 7、14、21、30 天时分别测定 THMs 和 HAAs 浓度,比较萃取液中目标物浓度随时间的变化。结果 样品保存时间是影响目标物浓度的重要因素,目标物浓度随保存时间延长明显降低;萃取液中的目标物浓度除二氯乙酸下降外,在测试期内均较为稳定。结论 样品保存时间对 THMs 和 HAAs 测定影响较大。因此,建议样品在采集当天进行测定或完成前处理;除二氯乙酸外,保存于萃取液中的目标物浓度在萃取物中可稳定 30 天以上。

关键词:三卤甲烷 卤乙酸 萃取物 保存时间 样品保存

中图分类号:Q-34

文献标识码:A

Determination of trihalomethanes and haloacetic acids in the sample holding time, and their stability in the extract

CHEN Xin, WEI Xiao, ZHOU Ying, ZHENG Weiwei, CHEN Yuehuo,

ZHANG Dong, WU Yuxin, JIANG Songhui, QU Weidong

Key Laboratory of Public Health and Safety, Ministry of Education, Department of Environment Health, School of Public Health, Fudan University, Shanghai 20032, China

Abstract: **Objective** The purpose of this study is to investigate the changes of concentration of trihalomethanes (THMs: chloroform, bromodichloromethane, chlorodibromomethane, bromoform) and haloacetic acids (HAAs: monochloroacetic acid, monobromoacetic acid, dichloroacetic acid, dibromoacetic acid, trichloroacetic acid, bromochloroacetic acid) in water samples with holding time and their stability in extract. **Method** Two water samples from pipe network were collected and added 10 μ g/L of THMs mixed standards and 10 μ g/L of HAAs mixed standards respectively. The concentrations of THMs and HAAs were measured by U. S. EPA methods 551.1 and 552.3 on the day after sampling, 3 days, 7 days and 14 days, and compared the changes with holding time. The extract with THMs or HAAs mixed standards in the preserving of the day, 7 days, 14 days, 21 days and 30 days were measured by the concentration of THMs and HAAs, compared the changes of targets concentration with holding time. **Results** Impact of sample holding time is an important factor in the concentration of the targets which significantly decreased with the extension of the time. The concentration of targets in extract except dichloroacetic acid, keep stable in the periods of measurement. **Conclusion** Sample holding times have a greater impact on the determination of THMs and HAAs, therefore, we suggest that samples be measured or finished pretreatment on the day when sample was collected. In addition to dichloroacetic acid, the concentration of other targets in the extract can be stable for more than 30 days.

Key words: trihalomethanes, haloacetic acids, extract, holding time

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (No. 30771770); 国家“十一
五”科技支撑计划 (No. 2006BAI19B02); 上海市曙光计划 (No. 07SG01)

作者简介:陈鑫,女,硕士研究生, E-mail: 072102100@fudan.edu.cn.

¹ 城市水资源开发利用 (南方) 国家工程研究中心

² 通讯作者:屈卫东, E-mail: wdqu@fudan.edu.cn

我国现行的《生活饮用水卫生标准/生活饮用水标准检验方法》(GB5749—2006/GB5750.1 ~ 5750.13—2006) 与美国环保署 (Environmental Protection Agency, EPA) 502.2^[1]、551.1^[2] 和 552.3^[3] 法案分别推荐了三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs) 和卤乙酸 (haloacetic acid, HAAs) 的测定方法。美国 EPA 法案具有高灵敏度、快速、一针进样多

组分同时测定等优点,且该方法检测限比我国现行方法低一至两个数量级,可同时测定 4 种 THMs^[1-2]或 9 种 HAAs^[3],因此被各国广泛借鉴。国标与美国 EPA 方法的目标物略有不同,而不同目标物的稳定性存在差异,因此二者在样品及萃取液保存时间规定上有较大差别。鉴于现代分析技术的发展,痕量、快速、多种目标物的同时检测成为目前主导的发展方向,本研究以美国 EPA 推荐方法为基础,通过样品基质加标,观察不同样品及萃取液保存时间对目标物浓度的变化,以期明确保存时间对消毒副产物 THMs 和 HAAs 测定的影响,进一步指导实验室的样品处理和检测工作。

1 材料与方法

1.1 试剂

THMs 混标(包括氯仿、二氯一溴甲烷、二溴一氯甲烷和溴仿)为 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)溶液,HAAs 混标(包括三氯乙酸、二氯乙酸、一氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸和一溴一氯乙酸)为 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 MTBE 溶液,与 THM₄ 替代物十氯联苯、THM₄ 内标邻溴氯苯、HAAs 替代物 2,3-二溴丙酸、HAAs 内标 1,2-二溴丙烷、氯化铵、无水硫酸钠、碳酸氢钠均购自美国 Sigma 公司。磷酸二氢钾购自美国 Alfa Aesar 公司;甲基叔丁基醚(MTBE)、甲醇购自美国 Tedia 公司;磷酸氢二钠、浓硫酸购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

气相色谱仪:Agilent 6890GC,配自动进样器和电子捕获检测器(ECD);毛细管色谱柱:DB-1MS(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μm);玻璃微量注射器:1、5、10、25、50、100、1000 μl ;pH 计:PB10 型,德国 Sartorius 公司;Milli-Q 超纯水仪:Milli-Q Academic,美国 Millipore 公司。

1.3 样品前处理

1.3.1 THMs 样品前处理 取出采样管放置至室温,从采样管(65ml)中取出 15ml 水样后立即拧紧瓶盖,称重。向样品管中加入 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 替代物后再依次加入 3ml MTBE 和 20g 硫酸钠,剧烈晃动至固体完全溶解后再萃取 4min,静置 5min。定量移取上层溶液 1ml 于自动进样瓶,加入内标后进行测定。倒空采样管后再次称重,计算实际萃取体积。

1.3.2 HAAs 样品前处理 取出采样管放置至室温,量取 40ml 水样于采样管中,加入 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 替代物后再依次加入 2ml 浓硫酸和 18g 硫酸钠,剧烈晃动至固体完全溶解。加入 4ml 含有内标的 MTBE 后萃取 3min,静置 5min,将上层有机相 3ml 转移至 15ml 圆锥玻璃螺口离心管后,加 3ml 10% 酸化甲醇密封后置 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中衍生化 2h;取出置 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷却 10min,加入 7ml 150g/L 硫酸钠溶液充分混匀、静置并弃去下层无机相,再加入 4ml 饱和碳酸氢钠溶液进行中和反应,混匀放气(重复 4 次)后静置。取上层有机相进行测定。

样品采集后置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱、萃取液置于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中密封避光保存。

1.4 GC-ECD 色谱条件

1.4.1 THMs 分析色谱条件 载气:氮气(纯度 > 99.999%);载气流速 1.0ml/min,恒定流量;进样口温度:200 $^{\circ}\text{C}$;进样量:1 μl ,不分流进样;检测器温度:290 $^{\circ}\text{C}$;ECD 尾吹气:氮气(纯度 > 99.999%);流速:60ml/min;柱温:起始温

度 35 $^{\circ}\text{C}$,保持 13 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 145 $^{\circ}\text{C}$,然后再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 260 $^{\circ}\text{C}$,保持 1min。

1.4.2 HAAs 分析色谱条件 载气:氮气(纯度 > 99.999%);载气平均线速度:50cm/s,恒定压力;进样口温度:170 $^{\circ}\text{C}$ ^[5];进样量:1 μl ,不分流进样;检测器温度:290 $^{\circ}\text{C}$;尾吹气:氮气(纯度 > 99.999%);尾吹气流速:60ml/min;柱温:起始温度 37 $^{\circ}\text{C}$,保持 25 min,以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 205 $^{\circ}\text{C}$,保持 3min。

1.5 实验设计

对 THMs 和 HAAs 测定,准备 2 组采样管,每组 4 套(每套含 7 只),分别用于 THMs 和 HAAs 在样品保存 0、3、7、14 天时测定。将采样管采满管网末梢水(拧紧瓶盖不留气泡),采样结束后立即使用微量进样针向两组采样管中分别加入 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ THMs 混标和 HAAs 混标,加标后立即密封。

在加标后将用于样品保存 3、7、14 天测定的采样管立即置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存,在对应时间点每组各取出一套采样管按 1.3 中的流程进行前处理,使用 1.4 中色谱条件当天测定。

加标后按 1.3 中流程进行样品保存 0 天的前处理,将每只采样管处理后所得萃取液分装至 5 个自动进样瓶,分别在萃取液保存 0、7、14、21、30 天使用 1.4 中色谱条件进行测定。

1.6 实验室质量控制

1.6.1 实验室空白测定:用超纯水为样品进行分析时,在目标物保留时间处无杂质峰出现,表明目标物在样品采集、前处理和检测过程中未受污染因素影响。

1.6.2 每次样品测定前先测定 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的持续校准检查液,其内标响应值均控制在平均值的 30% 内,各目标物浓度均在真实值的 20% 内,表明仪器运行稳定,每次测定值间有可比性。

1.6.3 替代物加标回收率在 70% ~ 130% 之间,表明样品前处理重复性较好。

1.6.4 测定 7 份平行样 相对标准差 < 8%,表明仪器检测系统重复性较好。

1.7 数据采集与整理

Excel 2003 进行数据录入与整理,SPSS 16.0 统计软件包进行统计分析:One-way ANOVA 对不同样品保存时间中目标物浓度水平进行比较;重复测量资料的 Multivariate Test 对不同萃取液保存时间中目标物浓度水平进行比较;One-way ANOVA 中的 LSD 法进行每组间的两两比较。

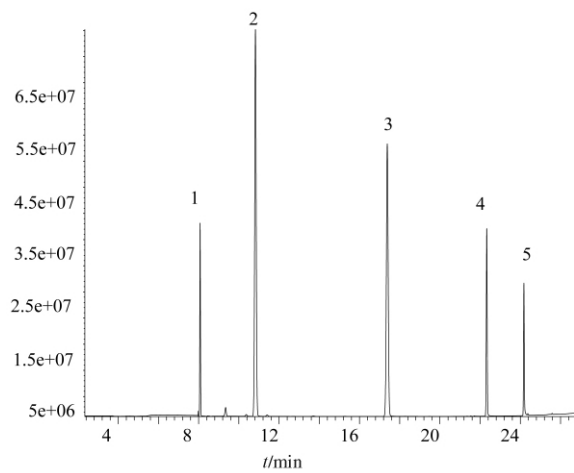
2 结果

2.1 空白加标色谱图

将 THMs 和 HAAs 标准品分别加入超纯水中,按照 1.3 样品前处理方法分别进行处理,并使用优化后的 1.4 中色谱条件分别进行测定,可达到较为理想的分离效果,色谱图如图 1、2。

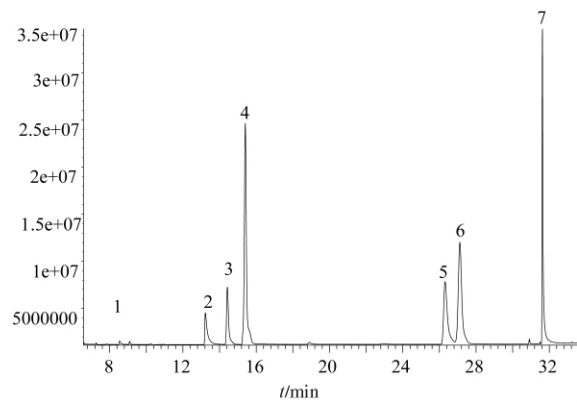
2.2 样品保存时间对 THMs 浓度的影响

样品保存 3 天时,样品中 4 种 THMs 浓度均呈明显下降趋势。One-way ANOVA 结果显示样品保存 0 天与样品保存 3、7、14 天的氯仿、二氯一溴甲烷和二溴一氯甲烷浓度间差异均有统计学意义($P < 0.05$),表明 3 种目标物在样品保存时间内衰减幅度大,其中变化最大的二氯一溴甲烷在 3 天时浓



1. 氯仿;2. 二氯一溴甲烷;3. 二溴一氯甲烷;4. 溴仿;5. 内标

图 1 THMs 的 GC-ECD 色谱图
Figure 1 GC-ECD chromatograph of THMs



1. 一氯乙酸;2. 一溴乙酸;3. 二氯乙酸;4. 内标;
5. 三氯乙酸;6. 一溴一氯乙酸;7. 二溴乙酸

图 2 HAAs 的 GC-ECD 色谱图
Figure 2 GC-ECD chromatograph of HAAs

表 1 THMs 浓度随样品保存时间的变化情况

Table 1 The changes of the THMs concentration with sample holding time ($\bar{x} \pm s$) μg/L				
THMs	0 天	3 天	7 天	14 天
氯仿	11.40 ± 0.83	8.50 ± 1.23	7.35 ± 0.60	7.26 ± 0.58
二氯一溴甲烷	16.81 ± 0.72	10.90 ± 1.69	10.01 ± 0.95	9.27 ± 0.46
二溴一氯甲烷	12.78 ± 0.54	10.04 ± 1.46	9.40 ± 0.94	8.44 ± 0.36
溴仿	11.24 ± 0.54	10.37 ± 1.44	9.86 ± 0.97	8.79 ± 0.38

度仅为 0 天时的 71.40% ,随着时间延长浓度进一步下降 ,至 7、14 天时浓度分别衰减为 0 天时的 58.47%、53.92% ;而溴仿在样品保存的前 3 天内稳定性较好 ,浓度变化无显著性差异 ,至 7 天时浓度水平显著下降 ($P < 0.05$) (见表 1)。

2.3 样品保存时间对 HAAs 浓度的影响

样品保存 3 天时 HAAs 中不同物质随时间延长变化趋势各异:一氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸的浓度在样品保存 3 天

时即出现明显下降 ($P < 0.05$) ,并随时间延长浓度进一步下降 ,其中一氯乙酸下降速度最快 ,至样品保存 3 天时浓度下降至 0 天时的 29.55% ,7 天与 14 天分别下降至 0 天时的 14.67% 和 4.07% ;而二氯乙酸与三氯乙酸 3 天时浓度尚无变化 ,7 天时仍较为稳定 ($P > 0.05$) ,直至 14 天浓度才出现明显变化 ($P < 0.05$) ;一溴一氯乙酸在样品保存的 14 天内浓度均较稳定 ($P > 0.05$) (见表 2)。

表 2 HAAs 浓度随样品保存时间的变化情况

Table 2 The changes of the HAAs concentration with sample holding time ($\bar{x} \pm s$) μg/L				
HAAs	0 天	3 天	7 天	14 天
一氯乙酸	13.51 ± 0.88	4.46 ± 0.64	2.55 ± 0.64	1.19 ± 0.08
一溴乙酸	10.06 ± 0.38	6.46 ± 0.82	2.36 ± 0.70	0.49 ± 0.07
二氯乙酸	14.99 ± 0.37	14.99 ± 0.19	12.80 ± 0.53	11.19 ± 0.38
三氯乙酸	13.73 ± 0.91	14.51 ± 0.52	8.91 ± 1.02	7.40 ± 0.38
一溴一氯乙酸	15.20 ± 1.08	16.28 ± 0.65	16.48 ± 0.97	16.32 ± 0.42
二溴乙酸	10.73 ± 0.28	9.53 ± 0.90	2.92 ± 1.33	0.94 ± 0.05

2.4 THMs 在萃取液中的稳定性

样品中 4 种 THMs 在萃取液保存 30 天内浓度仅有轻微下降 ,但差异无统计学意义 ($P > 0.05$) ,表明 THMs 在萃取液

中浓度相对稳定。美国 EPA 551.1 法案^[2]中规定 THMs 的萃取液只可保存 14 天 ,本研究表明 THMs 在萃取液中至少可稳定 30 天 (见表 3)。

表 3 THMs 浓度在萃取液中的稳定情况

Table 3 The changes of the THMs concentration with sample holding time ($\bar{x} \pm s$) μg/L					
THMs	0 天	7 天	14 天	21 天	30 天
氯仿	9.09 ± 0.78	9.12 ± 0.83	6.60 ± 1.34	6.32 ± 1.37	5.05 ± 0.80
二氯一溴甲烷	16.57 ± 0.51	17.39 ± 1.00	14.06 ± 2.43	13.69 ± 2.11	11.14 ± 2.05
二溴一氯甲烷	12.63 ± 0.46	13.19 ± 0.73	13.10 ± 1.83	12.23 ± 1.70	10.12 ± 1.52
溴仿	11.12 ± 0.49	11.50 ± 0.45	12.24 ± 1.53	12.11 ± 1.51	10.37 ± 1.19

2.5 HAAs 在萃取液中的稳定性

一氯乙酸、一溴乙酸、三氯乙酸、一溴一氯乙酸、二溴乙酸在衍生液保存 30 天时浓度与 0 天时相比无明显变化 ($P > 0.05$) ,表明在 30 天内目标物浓度保持相对稳定。但二氯乙酸在 7 天时可观察到显著下降 ($P < 0.05$) ,为 0 天时浓度的

94.51% ,14 天下降至 92.22% ,此后浓度趋于稳定 ($P > 0.05$) 。我国现行方法与美国 EPA 552.3^[3] 法案分别规定 HAAs 样品衍生液保存时间为 7 天、14 天 ,本研究数据表明 ,除二氯乙酸外的其余目标物在衍生液中至少可稳定 30 天 (见表 4)。

表 4 HAAs 浓度在萃取液中的稳定情况

Table 4 The changes of the HAAs concentration with sample holding time ($\bar{x} \pm s$)						$\mu\text{g/L}$
TAAAs	0 天	7 天	14 天	21 天	30 天	
一氯乙酸	13.27 $\pm$ 0.79	13.84 $\pm$ 0.85	14.22 $\pm$ 0.67	13.73 $\pm$ 0.33	14.05 $\pm$ 0.69	
一溴乙酸	10.54 $\pm$ 0.22	10.58 $\pm$ 0.34	10.58 $\pm$ 0.34	10.69 $\pm$ 0.27	10.73 $\pm$ 0.28	
二氯乙酸	15.05 $\pm$ 0.31	14.24 $\pm$ 0.26	13.89 $\pm$ 0.27	13.18 $\pm$ 0.55	13.85 $\pm$ 0.25	
三氯乙酸	13.99 $\pm$ 0.67	14.16 $\pm$ 0.50	14.64 $\pm$ 0.43	14.40 $\pm$ 0.55	14.36 $\pm$ 0.40	
一溴一氯乙酸	15.58 $\pm$ 0.39	15.71 $\pm$ 0.48	16.18 $\pm$ 0.60	14.06 $\pm$ 0.72	14.22 $\pm$ 0.40	
二溴乙酸	10.82 $\pm$ 0.16	10.96 $\pm$ 0.33	11.05 $\pm$ 0.42	11.18 $\pm$ 0.43	11.39 $\pm$ 0.50	

3 讨论

3.1 样品保存时间对 HAAs 和 THMs 浓度的影响

本研究表明 ,在 THMs 和 HAAs 测定中 ,样品保存时间是影响目标物浓度的重要因素 ,不同目标物随样品保存时间延长而表现出不同的变化趋势 :氯仿、二氯一溴甲烷、二溴一氯甲烷、一氯乙酸和一溴乙酸在样品保存 3 天时浓度即出现显著下降 ($P < 0.05$) ,而二溴乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸在样品保存 3 天时浓度尚可维持在较高水平 ($P > 0.05$) ,但至 7 天时浓度下降明显 ($P < 0.05$) ;氯仿和一溴一氯乙酸样品浓度受时间影响相对较小 ,前者至少可稳定 7 天 ,后者浓度在样品保存 14 天内可一直维持稳定。

目标物在样品中的稳定性受诸多因素影响 ,如温度、光照、pH 值、时间、化合物自身的性质^[7]等。在 THMs 检测中目标物的挥发性是影响测定的重要因素 ,氯仿、二氯一溴甲烷和二溴一氯甲烷的沸点分别为 61.7℃、87℃ 和 97℃ ,均为挥发性较强的有机物 ,随样品保存时间延长水样中浓度逐渐下降 ;而溴仿沸点为 111.8℃ ,挥发性相对较小 ,在水中稳定性好 ,不易被生物降解 ,因此浓度在样品保存过程中相对稳定。另外 ,光照、pH 值的升高都可使 THMs 的降解速度加快^[7]。在 HAAs 测定中 ,某些目标物自身发生脱羧基反应而降解 ,二氯一溴乙酸、二溴一氯乙酸以及三溴乙酸目前已证实可相应生成二氯一溴甲烷、二溴一氯甲烷以及溴仿^[5] ,而三氯乙酸不发生该降解反应^[6] ;目标物的浓度还可能受水样基质的干扰 ;此外 ,HAAs 对光照、生物降解^[7] 等因素都很敏感 ,都可不同程度上影响 HAAs 稳定性。

综上所述 ,样品保存 3 天时 THMs 测定中的溴仿以及 HAAs 测定中的三氯乙酸、二溴乙酸、二氯乙酸和一溴一氯乙酸能够维持在较高的水平 ,如果测定的目标物为上述 5 种化合物中的一种或几种 ,则样品的最长保存时间可延长为 3 天 ,否则应在采样当天及时完成样品分析。

3.2 HAAs 和 THMs 在萃取液中的稳定性

本次研究还发现 ,目标物在萃取液中浓度较为稳定 ,受时间影响较小 :4 种 THMs 和除二氯乙酸外的其余 5 种 HAAs 在萃取液保存 30 天内浓度均未出现明显下降 ($P > 0.05$) ;HAAs 测定中二氯乙酸浓度在衍生液保存 7 天时与 0 天相比浓度明显下降 ($P < 0.05$) ,且 7 天时浓度为 0 天时的

94.51% ,14 天时为 92.22% 。

当将样品中目标物转移到有机溶剂中后 ,THMs 和甲基化的 HAAs 在 MTBE 中的溶解度都远高于水溶液 ,目标物相对稳定而不易挥发 ,减少了损失 ;另外经萃取和 (或) 衍生化后 ,目标物受基质干扰减少 ,且避光低温 (- 20℃) 保存有效减少了目标物自身或受其他因素影响而发生降解。

综上所述 ,THMs 测定时 , - 20℃ 条件下样品在萃取液中至少可保存 30 天。在 HAAs 测定中 ,可根据目标物与准确性的要求适当选择萃取液保存时间。

参考文献

- 1 U. S. EPA Method 502.2: Volatile organic compounds in water by purge and trap capillary column gas chromatography with photonization and electrolytic conductivity detectors in series [S]. CINCINNATI, OHIO: EPA Press, 1995.
- 2 U. S. EPA Method 551.1: Determination of chlorination disinfection by-products, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection [S]. CINCINNATI, OHIO: EPA Press, 1995.
- 3 U. S. EPA Method 552.3: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection [S]. CINCINNATI, OHIO: EPA Press, 2003.
- 4 MA Y C, CHIANG C Y. Evaluation of the effects of various gas chromatographic parameters on haloacetic acids disinfection by-products analysis [J]. J Chromatography A, 2005, 1076: 216-219.
- 5 HELLER-GROSSMAN L, MANKA J, LIMONI-RELISE B, et al. Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water [J]. Water Res, 1993, 27 (8): 1323-1331.
- 6 ZHANG X G, MINEAR R A. Decomposition of trihaloacetic acids and formation of them corresponding trihalomethanes in drinking water [J]. Water Res, 2002, 36: 3665-3673.
- 7 LEKKAS T D, NIKOLAOU A D. Degradation of disinfection byproducts in drinking water [J]. Environ Engineering Sci, 2004, 21 (4): 493-506.

收稿日期:2009-10-10