

水中痕量亚硝胺类消毒副产物的分析测试技术

王成坤 张晓健 陈 超 汪 隽

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 亚硝胺类消毒副产物由于其潜在的高致癌风险正引发国内外水处理领域的极大关注。水中痕量亚硝胺的定量分析测试技术是开展各项研究工作的基础。介绍了水中常见亚硝胺消毒副产物主要单体物质的基本特征;探讨了识别定量分析水中亚硝胺消毒副产物所面临的主要困难和关键问题;从样品的预处理技术和测试技术两个方面论述了目前水中痕量亚硝胺消毒副产物定量分析的主要进展。

关键词 亚硝胺 消毒副产物 痕量 测试技术

Analytical technologies of trace N-nitrosamines as disinfection by-products in water

Wang Chengkun, Zhang Xiaojian, Chen Chao, Wang Jun

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Due to their potentially high carcinogenicity, several N-nitrosamines have attracted great attention as disinfection by-products in drinking water. Analytical testing techniques for these N-nitrosamines in water were the foundation of all the related research. Characteristics of the common N-nitrosamines as disinfection by-products in drinking water were reviewed. The pre-concentration problems and key techniques for quantification analysis of the N-nitrosamines in drinking water were discussed, and the quantitative analysis development of the trace N-nitrosamines as disinfection by-products in drinking water was presented from the aspects of pre-treatment and testing techniques of samples.

Keywords: N-nitrosamines; Disinfection by-products; Trace amount; Analytical technologies

0 引言

消毒处理对控制饮水中的病原微生物发挥了巨大作用。但是,消毒剂与水中部分有机物反应所产生的消毒副产物则对人类健康构成巨大隐患。近年来,亚硝胺类消毒副产物由于其巨大危害性,正引起了人们的重视。N-亚硝基二甲胺(N-nitrosodimethylamine, NDMA)是较为常见的具有强烈潜在致癌性的亚硝胺物质。1989年,加拿大安大略省在饮用水中发现了NDMA,并确认是在消毒过程中产生的副产物^[1]。目前,安大略省在饮用水卫生标准中

规定NDMA最高浓度不得超过 $9\text{ ng/L}^{[2]}$ 。

对N-亚硝基二甲胺的毒理学研究表明,其潜在的致癌风险远远高于三卤甲烷等其他消毒副产物。美国环保局确定NDMA为B2类致癌物质。其单位致癌风险对应浓度为 0.7 ng/L ,远远低于受控消毒副产物三氯甲烷 $6\text{ }\mu\text{g/L}$ 的致癌风险浓度^[3]。同时,美国环保局已经将包含NDMA在内的6种亚硝胺消毒副产物列入国家非受控污染物监测法令中^[4]。

准确快速地对水中亚硝胺类消毒副产物进行定量测试是开展相关研究工作的基础。由于该类消毒副产物在水中一般以 ng/L 浓度水平存在,因此,开发高效的样品预富集技术和采用高灵敏度的检测手段是对亚硝胺类消毒产物进行定量的关键。目前,

国家自然科学基金项目(51078208);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07429 005)。

我国还没有出台饮用水中该类消毒副产物的标准测定方法。本文对已有报道的水中亚硝胺类消毒副产物的分析方法进行综述,以期能对开发符合我国实际的亚硝胺消毒副产物的测试技术提供参考。

1 常见亚硝胺类消毒副产物

N-亚硝基化合物具有存在范围广、对人体毒性大、痕量存在、易生成、危害严重等特点。目前,除N-亚硝基二甲胺(NDMA)外,包含N-亚硝基甲基乙胺(N-nitrosomethylethylamine, NMEA)、N-亚硝基二乙胺(N-nitrosodiethylamine, NDEA)、N-亚硝基二苯胺(N-nitrosodiphenylamine, NDPhA)、N-亚硝基二丁胺(N-nitrosodibutylamine, NDPA)、N-亚硝基二丙胺(N-nitrosodipropylamine; NDPA)、N-亚硝基吡咯胺(N-nitrosopyrrolidine, NPyr)、N-亚硝基吡啶胺(N-nitrosopiperidine, NPip)和N-亚硝基吗啉胺(N-nitrosomorpholine, NMor)在内的8种消毒副产物也已经引起了研究人员的关注^[5]。图1和表1分别是上述9种亚硝胺消毒副产物的化学结构式和物化性质。

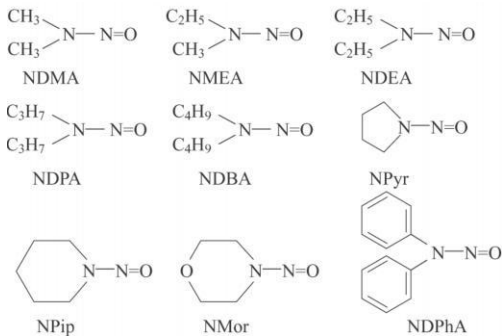


图1 水中常见亚硝胺消毒副产物化学结构式

表1 水中常见亚硝胺消毒副产物的物化性质

物质	CAS 号	相对分子质量	沸点 / °C	水溶性 / mg/L ^[6]	K_{ow} ^[6]
NDMA	62-75-9	74.08	153	1.0×10^6	0.27
NMEA	10595-95-6	88.11	154.4	3.0×10^5	1.10
NPyr	930-55-2	100.12	214	$1.0^6 \times 10^5$	3.02
NDEA	55-18-5	102.14	173.9	1.0×10^6	0.65
NPip	100-75-4	114.15	229.8	1.3×10^4	2.29
NMor	59-89-2	116.12	226.1	8.6×10^5	0.36
NDPA	62-164-7	130.19	206	7.6×10^4	22.9
NDBA	924-16-3	158.24	250.6	1 270	427
NDPhA	86-30-6	198.22	268	35	1 349

2 分析水中痕量亚硝胺类消毒副产物的关键

已有研究表明,不论对污水处理二级出水还是饮用水进行消毒,亚硝胺类消毒副产物的浓度均在 ng/L 水平^[7]。因此,选取高效的预富集前处理方式和具有高灵敏度的检测方法是定量分析水中亚硝胺类消毒副产物的关键。另外,亚硝胺类副产物具有较强的极性和亲水性,这些都是研究者选择提取富集浓缩程序时所需考虑的重要问题。

3 预处理方法

3.1 液液萃取

美国环保局给出了分离有机物的液液萃取法^[8]。其适用于从水环境中分离水溶性较差的有机物质。以该法为基础,Michth等开发了用于NDMA分析的液液萃取法,其以二氯甲烷为萃取剂,将1 L待测水样经过两个小时液液分离三次,然后利用旋转蒸发仪将得到的提取液浓缩至1 mL,其方法回收率为17%~21%^[9]。液液萃取法由于其分析水样体积大、样品回收率低以及消耗大量的有毒有机试剂,限制了其进一步的发展应用。

3.2 固相萃取

2004年美国环保局公布了饮用水中亚硝胺检测方法标准。该方法前处理采用椰壳活性炭萃取柱,然后用二氯甲烷进行洗提。其平均方法回收率大于80%^[10]。除椰壳活性炭固相萃取小柱外,Charrois等发展了采用Ambersorb 572和LiChroun EN滤料的萃取方法,提取分离时,先后使用各15 mL正己烷和二氯甲烷对固相小柱进行清洗,接着利用各15 mL超纯水和甲醇通过固相萃取小柱,水样萃取速度约为3~5 mL/min^[11]。

除普通的SPE萃取技术得到广泛应用外,应用自动固相萃取和固相微萃取方法技术富集亚硝胺副产物也有报道^[12]。目前,我国相关机构和研究人员对于固相萃取分离水中的亚硝胺消毒副产物研究较少,还主要处于学习借鉴国外相关方法的阶段^[13, 14]。

4 检测方法

4.1 气相色谱法

气相色谱与质谱检测器(GC-MS)结合是亚硝胺消毒副产物研究中常用的一种分析方法。Charrois等使用GC-MS分析亚硝胺副产物时应用

正电化学氮离子化技术,该方法表现出较高的选择性和灵敏性,方法检测下限为 0.4~1.6 ng/L^[11]。美国环保局推荐采用气相色谱与双串联质谱联用(GC/MS/MS)分析七种亚硝胺。该方法使用熔融硅胶毛细管柱和三重四极杆质谱仪,采用温控程序和大体积方式进样,选择化学电离源。使用固相萃取预富集,方法检测限为 0.26~0.66 ng/L。其离子检测方式如表 2 所示。该方法具有超低的检测限,方法成熟可靠,已被广泛应用于亚硝胺副产物的研究中^[10]。

表 2 串联质谱分析中亚硝胺物质特征峰的保留时间和离子特征^[10]

物质	保留时间/min	母离子/m/z	子离子/m/z
NDMA	8.34	75	43
NMEA	11.76	89	61
NDEA	14.8	103	75
NPYR	22.34	101	55
NDPA	22.4	131	89
NPIP	24.25	115	69
NDBA	30.09	159	57

氮磷检测器(NPD)由碱火焰电离检测器发展而来,其对含有氮和磷的化合物检测灵敏度高,专一性好。使用 GC-NPD 方法对水中的亚硝胺进行定量分析,检测下限可达 ng/L 级水平,可满足对饮用水安全研究的需求^[15]。但是,由于氮磷检测器对于环境清洁程度要求苛刻,在实际分析中经常遇到诸多问题。

4.2 液相色谱法

液相色谱以其测定条件温和,操作参数选择与优化灵活,对热稳定性差的污染物测定表现出独特的优越性。价格低廉且使用普遍的高效液相色谱(HPLC)用于 NDMA 的研究得到了人们的重视。Lee 等对使用 HPLC-UV 测试 NDMA 进行了研究,其方法检测限为 20 nmol/L^[16]。另外,HPLC 与荧光检测器结合用于 NDMA 的检测也有报道^[17]。Zhao 等发展了液相色谱与双串联质谱联用(LC/MS/MS)技术,对加拿大某供水管网中的亚硝胺消毒副产物进行分析,首次检测到 NDPhA^[18]。

5 结语

目前,人们对亚硝胺消毒副产物的前处理技术和分析测试技术进行了大量研究。在前处理技术方面,考虑方法的操作性、适用性、经济性等诸多因素,固相萃取技术得到了广泛应用。在分析测试方面,TEA 和 UV 检测器具有较高的检测限,限制了其在饮用水中研究领域的应用;NPD 具有较高的选择性,但其对操作环境要求苛刻;气相色谱-质谱分析(GC/MS, GC/MS/MS)表现出了高灵敏度和精确度,但其对热稳定性较差的 NDPhA 副产物无法实现检测;LC/MSMS 在对热稳定性较差的亚硝胺副产物检测方面优势明显,但其对相对分子质量较小的亚硝胺副产物检测时受杂质影响明显。另外,由于串联质谱分析仪器价格昂贵,经济因素是其广泛应用的制约因素。因此,采用何种测试技术实现痕量亚硝胺的分析,用户可根据要测试的亚硝胺种类和经济条件进行选择。

参考文献

- Richardson S D. The role of GC-MS and LG-MS in the discovery of drinking water disinfection by-products. J Environ Monit, 2002, 4: 1~9
- Government of Ontario. Safe Drinking Water Act, 2002
- US EPA. Integrated Risk Information Service(IRIS) Substance File, 1997
- US EPA. Unregulated Contaminant Monitoring Rule 2, 2006
- Plumlee, M H. N-nitrosodimethylamine(NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LG-MS/MS. Water Research, 2008, 42: 347~355
- Ventanas S, Ruiz J. On-site analysis of volatile nitrosamines in food model system by solid phase microextraction coupled to a direct extraction device. Talanta, 2006, 70(5): 1017~1023
- Asami M, Oya M, Kosaka K. A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan. Science of the Total Environment, 2009, 407(11): 3540~3545
- US EPA. Method 607, Nitrosamines, SW-846. 1996
- Mieth W A, Sedlak D L. Formation of N-nitrosodimethylamine from Dimethylamine during Chlorination. Environ. Sci. Technol, 2002, 36: 588~595
- US EPA. EPA Method 521, 2004
- Charrois J W A, Arend M W, Froese K L, et al. Detecting N-nitrosamines in drinking water at Nanogram per liter levels using ammoniapositive chemical ionization. Environ Sci Technol, 2004, 38: 4835~4841

• 标准规范交流园地 •

高位水箱的设置高度与湿式报警阀的压力比探讨

黄 建 设

(河南省建筑设计研究院有限公司, 郑州 450014)

摘要 对于自动喷水灭火系统高位消防水箱的设置高度要求, 设计规范与湿式报警阀的产品标准之间不协调。由于设计规范关于水箱设置高度规定没有考虑湿式报警阀压力比的因素, 存在阀组不能及时报警、水泵不能正常启动的隐患。

关键词 高位消防水箱 湿式报警阀 设置高度 压力比

发生火灾时, 自动喷水灭火湿式系统闭式喷头开放喷水, 报警阀上腔压力降低, 当进口压力与出口压力之比达到一定数值, 报警阀组阀瓣开启, 下腔的水供给洒水管网。湿式报警阀的压力比就是报警阀进口压力与出口压力的比值, 反映报警阀组的灵敏度。自动喷水灭火系统的设计, 应考虑高位消防水箱的设置高度满足湿式报警阀初期开放的性能要求, 才能使得火灾时报警阀组正常开启, 系统正常供水。

1 湿式报警阀的压力比

湿式报警阀的压力比是反映报警阀组灵敏度的参数。

《自动喷水灭火系统 第2部分: 湿式报警阀、延迟器、水力警铃》(GB 5135.2—2003)^[1] 的第4.12条规定: 装配好的湿式报警阀, 按5.8.6的规定进行

试验, 进口压力分别为0.14 MPa, 0.70 MPa, 1.20 MPa, 1.60 MPa(适用于额定工作压力大于、等于1.60 MPa的湿式报警阀), 在阀瓣组件开启过程中, 阀瓣组件上下两侧压差最大时, 进口压力与出口压力之比值不应大于1.16。5.8.6条规定: 将湿式报警阀安装在规定的试验装置上, 使阀处于伺应状态, 调节阀进口压力保持在0.14 MPa系统侧缓慢地少量放水, 同时记录进口压力和阀两侧压差值, 在阀瓣开启的瞬间, 进口压力下降之前测得压差的最大值。在进口压力分别为0.70 MPa, 1.20 MPa, 1.60 MPa(适用于额定工作压力大于、等于1.60 MPa的湿式报警阀)条件下, 重复前述试验。

从湿式报警阀的产品性能要求来看, 湿式报警阀在阀瓣组件开启过程中, 阀瓣组件上下两侧压差最大时, 进口压力与出口压力之比值不应大于1.16。

- 12 Chung J, Ahn C H, Chen Z, et al. Bio-reduction of N-nitrosodimethylamine (NDMA) using a hydrogen based membrane biofilm reactor. Chemosphere, 2008, 70(3): 516 ~ 520
- 13 梁闯, 徐斌, 夏圣骥, 等. SPE/LC/MS/MS 检测水中痕量二甲基亚硝胺. 中国给水排水, 2009, 25(14): 82~ 85
- 14 Wang C K, Zhang X J, Wang J, et al. Identification of nitrosamines as disinfection by-products in drinking water using SPE-UPLC-MS/MS. Proceedings of the 3rd IWA Asia Pacific Young Water Professionals Conference. Singapore, 2010
- 15 Grebel J E, Young C C, Suffet I H. Solid-phase microextraction of N-nitrosamines. Journal of Chromatography A, 2006, 1117 (1): 11~ 18
- 16 Lee C, Yoon J, Gunten U V. Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide. Water

Research, 2007, 41(3): 581~ 590

- 17 Cha W, Peter F, Nalinakumari B. High performance liquid chromatography with fluorescence detection for aqueous analysis of nanogram level NDMA. Analytica Chimica Acta, 2006, 566 (1): 109~ 116
- 18 Zhao Y Y, Body J, Hruddy S E, et al. Characterization of New Nitrosamines in Drinking Water Using Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. Environ Sci Technol, 2006, 40 (24): 7636~ 7641

○ 通讯处: 100084 北京清华大学环境科学与工程系 401 陈超

电话: (010) 62781779

E-mail: chen_water@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2010 12 07