

水中9种亚硝胺类化合物的固相萃取-气相色谱-质谱联用测定方法

沈朝烨, 蔡宏铨, 裴赛峰, 张昀

上海市疾病预防控制中心化学品毒性检定所, 上海 200336

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2019.19235

摘要:

[背景] 亚硝胺类化合物 (NAs) 是一类新型消毒副产物, 其种类较多、毒性较大, 对人群健康具有潜在危害。目前, 国内饮用水监测领域未颁布相关标准方法。

[目的] 建立优化同时测定生活饮用水及其水源水中9种NAs的固相萃取-气相色谱-质谱法。

[方法] 500 mL水样通过椰壳炭填料固相萃取小柱进行NAs富集, 二氯甲烷洗脱, 同位素内标加入法定量, 使用VF-624 MS色谱柱, 气相色谱-质谱联用检测。采集上海不同类型水样以检测NAs含量。

[结果] NAs待测物在10~500 ng/L范围内线性良好, 相关系数均大于0.995, 分别以纯水和水源水为基质, 方法检出限均低于4 ng/L。加标浓度为20、100、200 ng/L时, 纯水、水源水和管网水中NAs的加标回收率在68.7%~113%之间, 相对标准偏差均在10%以下。上海不同类型水样均可检出NAs, 其中N-二甲基亚硝基胺 (NDMA) 和N-二正丁基亚硝基胺 (NDBA) 检出率最高。

[结论] 本方法灵敏度高、检出限低、准确度高, 可实现水中9种NAs的同时测定。

关键词: 气相色谱-质谱法; 固相萃取; 亚硝胺; 椰壳炭; 生活饮用水; 水源水

作者简介

沈朝烨 (1981—), 男, 硕士;
E-mail: shenchao-ye@scdc.sh.cn

通信作者

张昀, E-mail: zhangyun@scdc.sh.cn

利益冲突 无申报

收稿日期 2019-04-12

录用日期 2019-09-27

文章编号 2095-9982(2019)11-1060-06

中图分类号 R115

文献标志码 A

引用

沈朝烨, 蔡宏铨, 裴赛峰, 等. 水中9种亚硝胺类化合物的固相萃取-气相色谱-质谱联用测定方法[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(11): 1060-1065.

► 本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19235

Correspondence to

ZHANG Yun, E-mail: zhangyun@scdc.sh.cn

Competing interests None declared

Received 2019-04-12

Accepted 2019-09-27

► To cite

SHEN Chao-ye, CAI Hong-quan, PEI Sai-feng, et al. Determination of nine nitrosamines in water by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(11): 1060-1065.

► Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19235

Determination of nine nitrosamines in water by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry SHEN Chao-ye, CAI Hong-quan, PEI Sai-feng, ZHANG Yun (Division of Chemical Toxicity and Safety Assessment, Shanghai Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200336, China)

Abstract:

[Background] Nitrosamines in drinking water are a new group of disinfection by-products, with various kinds, high toxicity, and potential health hazards. At present, no relevant standards and methods are issued in the field of drinking water monitoring in China.

[Objective] This methodological study aims to develop and modify a solid phase extraction (SPE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for the simultaneous determination of nine nitrosamines in drinking water and source water.

[Methods] Nitrosamines were extracted by passing a 500 mL water sample through a SPE cartridge composed of coconut charcoal. After elution with methylene chloride, the extracts were analyzed by GC-MS with a VF-624 MS column using isotope internal standard. Nitrosamines in different kinds of water samples collected in Shanghai were detected by the established method.

[Results] The calibration curves of nitrosamines had good linearity in 10-500 ng/L with correlation coefficients greater than 0.995. The method detection limits for both pure water and source water were below 4 ng/L. Recoveries ranged between 68.7%-113% with the relative standard deviations below 10% at 20, 100, and 200 ng/L for pure water, source water, and pipe water, respectively. Nitrosamines were detected in various water samples from Shanghai, with highest positive rates of N-nitrosodimethylamine (NDMA) and N-nitrosodibutylamine (NDBA).

[Conclusion] This method featured with high sensitivity, low detection limit, and good accuracy is applicable to the determination of nine nitrosamines in water simultaneously.

Keywords: gas chromatography-mass spectrometry; solid phase extraction; nitrosamine; coconut charcoal; drinking water; source water

亚硝胺类 (nitrosamines, NAs) 化合物是一类常见环境污染物, 在生活饮用水中主要由氯胺消毒产生, 包括 N-二甲基亚硝基胺 (N-nitrosodimethylamine, NDMA)、N-二乙基亚硝基胺 (N-nitrosodiethylamine, NDEA)、N-二正丙基亚硝基胺 (N-nitrosodipropylamine, NDPA)、N-二正丁基亚硝基胺 (N-nitrosodibutylamine, NDBA)、N-亚硝基二苯胺 (N-nitrosodiphenylamine, NDPhA)、N-甲基乙基亚硝基胺 (N-nitrosomethylethylamine, NMEA)、N-亚硝基吗啉 (N-nitrosomorpholine, NMOR)、N-亚硝基哌啶 (N-nitrosopiperidine, NPIP)、N-亚硝基吡咯烷 (N-nitrosopyrrolidine, NPYR) 等^[1]。由于 NAs 具有遗传毒性、细胞毒性和致癌性^[2-4], 对人群健康具有潜在危害而受到社会各界的广泛关注。美国环保署 (EPA) 已将 6 种 NAs (NDMA、NDEA、NMEA、NDPA、NDBA 和 NPYR) 纳入非常规污染物监测规范^[5]; 此外, 将 5 种 NAs (NDMA、NDEA、NDPA、NPYR 和 NDPhA) 纳入污染物候选名单^[6]。为保障饮用水安全, 部分组织和国家对饮用水中 NAs 的含量水平设定了限值, 相关卫生限量指标主要针对 NDMA, 主要参照世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 相关标准, 定为 0.0001 mg/L。

由于水中 NAs 浓度相对较低 (ng/L), 相关检测方法需同时监测多种目标化合物等特点, 因此建立一种高灵敏度、高通量的有效检测方法, 并应用于生活饮用水和水源水中 NAs 的日常监测显得格外重要。本研究通过比较相关标准^[7-8]和近年来相关检测技术方法^[9-10]发现, 水中 NAs 的前处理方法包括液液萃取、固相萃取和吹扫捕集法, 检测方法包括气相色谱法、气相色谱-质谱法等。其中, 固相萃取技术可对大体积水样进行萃取, 具有溶剂用量少、浓缩倍数高等特点, 是目前饮用水有机物分析中最常用的富集技术手段, 气相色谱-质谱法的检测灵敏度能够达到相关标准限值要求, 并且仪器普及率高, 方法易于推广。因此, 本方法通过优化固相萃取 (solid phase extraction, SPE) 条件和仪器参数, 采用配有电子轰击 (electron impact, EI) 离子源的气相色谱-质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS), 同时对水中 9 种 NAs 进行检测分析, 同时以实际水样进行检测验证。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

6890/5975 GC-MS 联用仪 (Agilent, 美国); VF-624 MS

毛细管色谱柱 (30 m×0.32 mm×1.8 μm), HP-5 MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), DB-35 MS UI 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), HP-INNOWAX 毛细管色谱柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) (Agilent, 美国); N-EVAPTM112 氮吹仪 (Organomation, 美国); 感量 0.1 mg 电子天平 (Sartorius, 德国); Visiprep DL™ 固相萃取装置 (Supelco, 美国); GM-1.0A 隔膜真空泵 (天津津腾实验设备有限公司, 中国); 椰壳炭填料 SPE 小柱 (1 g, 6 mL, 80~120 目) (CNW, 德国); Oasis HLB SPE 小柱 (300 mg, 3 mL) (Waters, 美国); HC-C18 SPE 小柱 (300 mg, 3 mL) (CNW, 德国)。

标准品和内标 (CNW, 德国) 纯度 ≥ 99.5%, 其中 9 种 NAs 标准混合物溶液 (含有 NDMA、NMEA、NDEA、NDPA、NMOR、NPYP、NPIP、NDBA 和 NDPhA, 均为 2 000 mg/L, 溶剂为二氯甲烷); 氘代 N-二甲基亚硝基胺 (N-nitrosodimethylamine-d₆, NDMA-d₆) 标准溶液 (1 000 mg/L, 溶剂为甲醇); 氘代 N-二正丙基亚硝基胺 (N-nitrosodi-n-propylamine-d₁₄, NDPA-d₁₄) 标准溶液 (1 000 mg/L, 溶剂为二氯甲烷); 二氯甲烷 (色谱纯, ACS, 美国); 甲醇 (色谱纯, Fisher, 美国); 无水硫酸钠 (分析纯, 国药试剂有限公司, 中国)。

1.2 样品前处理

用 3 mL 二氯甲烷和 3 mL 甲醇依次清洗 SPE 小柱 2 次, 负压抽去溶剂, 再用 6 mL 甲醇和 6 mL 超纯水依次活化 SPE 小柱。活化结束后, 将 500 mL 经预处理的水样连续通过 SPE 小柱, 流速为 10 mL/min。上样完成后, 将 SPE 柱真空抽干 10 min, 用 9 mL 二氯甲烷洗脱 SPE 小柱, 在机械泵恒定负压条件下使洗脱液呈液滴状方式流出并收集。洗脱液加入 2 g 无水硫酸钠, 充分混匀, 除去残留水分, 于 24℃ 以下条件下氮吹浓缩至 0.2 mL 待检。

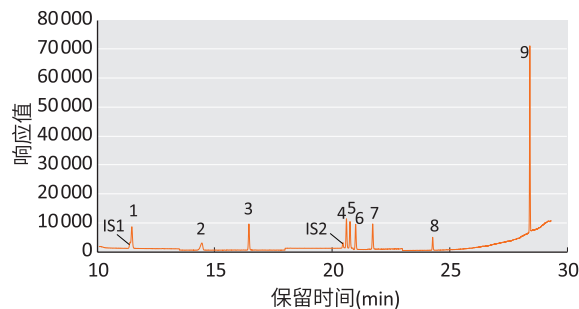
1.3 GC-MS 检测条件

色谱柱, VF-624 MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.32 mm×1.8 μm); 进样口温度, 250℃; 进样方式, 分流进样 (5:1); 进样量, 1 μL; 程序升温, 起始温度 50℃ 保持 8 min, 以 8℃/min 升温至 170℃, 再以 15℃/min 升温至 250℃ 保持 1 min; 载气 (高纯氦气, 纯度 ≥ 99.999%), 流速 1.8 mL/min; 离子源, EI 源; 离子源温度, 250℃; 接口温度, 250℃; 溶剂延迟时间, 10 min; 扫描模式, 选择离子扫描模式。9 种 NAs 和内标化合物色谱图见图 1, 质谱学参数见表 1。

1.4 校准曲线的绘制

取 6 个 500 mL 具塞磨口棕色玻璃瓶, 加入 500 mL

纯水，配制成内标均为 50 ng/L，NAms 待测物分别为 10、20、50、100、200、500 ng/L 的工作曲线系列。加盖密封，振摇 10 min，静置 30 min，按样品前处理方法进行处理，经 GC-MS 仪器分析，得到 NAms 不同浓度的选择离子色谱图，内标法绘制 NAms 工作曲线。



[注] 1：NDMA；2：NMEA；3：NDEA；4：NDPA；5：NMOR；6：NPYR；7：NPIP；8：NDBA；9：NDPhA；IS1：NDMA-d₆；IS2：NDPA-d₁₄。

图 1 9 种 NAms 和内标化合物的混合标准溶液测定总离子流图

表 1 NAms 及内标化合物的保留时间及特征离子

NAms 及内标	保留时间 (min)	定量离子 (质荷比)	定性离子 (质荷比)
NDMA-d ₆	11.4	80	46, 48
NDMA	11.5	74	42, 43
NMEA	14.4	88	56, 73
NDEA	16.5	102	56, 57
NDPA-d ₁₄	20.4	144	78, 126
NDPA	20.5	130	70, 113
NMOR	20.8	116	56, 86
NPYR	21.0	100	41, 68
NPIP	21.7	114	55, 84
NDBA	24.2	116	141, 158
NDPhA	28.4	167	168, 169

2 结果

2.1 水样基本性状的影响

2.1.1 pH 值 配制 8 组 500 mL NAms 质量浓度为 1000 ng/L 的纯水加标平行样（内标质量浓度 500 ng/L），pH 值分别为 5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5 和 9.0，研究水样 pH 值对 NAms 待测物的影响。配制当日测定结果表明，pH 值对水样中 NAms 待测物的测定结果基本无影响；水样于 4℃ 避光保存 14 d 后再次测定结果表明，pH 值对保存水样中 NAms 待测物的测定结果基本无影响（图 2）。

2.1.2 余氯含量 配制 5 组 500 mL NAms 质量浓度为 1000 ng/L 的纯水加标平行样（内标质量浓度 500 ng/L），余氯质量浓度分别为 0.05、0.3、0.5、1.0、3.0 mg/L，研究水样中余氯含量对 NAms 待测物的影响。配制当日测定结果表明，余氯含量对水样中 NAms 待测物的测定结

果基本无影响。水样于 4℃ 避光保存 14 d 后再次测定结果表明，初始余氯质量浓度低于 0.5 mg/L 时，对 NAms 待测物的测定结果基本无影响；余氯质量浓度为 1.0、3.0 mg/L 时，包括同位素内标 NDMA-d₆ 以及待测物 NDMA、NMEA 和 NDEA 的检测峰面积降低（图 3），由此推断在高浓度余氯条件下，NAms 待测物在保存过程中会由于氧化还原反应而逐渐降解。因此，采集水样时需添加稳定剂以去除余氯的影响。

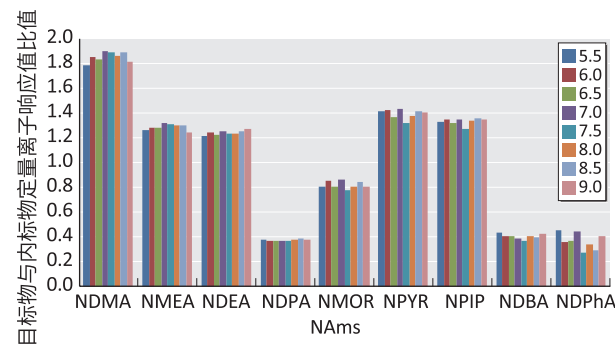


图 2 保存过程中水样 pH 值对 NAms 待测物的影响

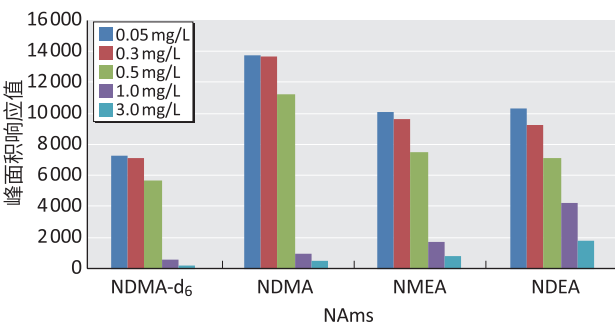


图 3 保存过程中水样余氯浓度对 NAms 检测的影响

2.2 样品前处理的优化

2.2.1 SPE 柱的选择 相关标准方法 [8] 和文献 [11] 中曾使用椰壳炭、LiChrolut EN、Oasis HLB、RP-C18 等填料的 SPE 柱对水样中 NAms 进行富集，其中 LiChrolut EN、Oasis HLB 填料类型均为聚苯乙烯-二乙烯基苯，RP-C18 填料类型为十八烷基硅烷键合硅胶。

本研究中选用椰壳炭（1 g，6 mL，CNW）、Oasis HLB（300 mg，3 mL，Waters）和 HC-C18（300 mg，3 mL，CNW）三种不同类型的 SPE 柱，比较其对加标质量浓度为 1000 ng/L（内标加标质量浓度为 500 ng/L）的 100 mL 纯水中 NAms 待测物的萃取情况。根据不同柱填料的萃取原理，选用不同的 SPE 方法，其中椰壳炭 SPE 柱的洗脱溶剂为二氯甲烷，Oasis HLB 和 HC-C18 SPE 柱的洗脱溶剂为乙酸乙酯/乙腈（体积比为 9：1）。实验结果表明，在使用椰壳炭 SPE 柱萃取富集，二氯

甲烷洗脱的条件下,除NDPhA外,其他8种NAms待测物的绝对回收率均大于70%(图4)。

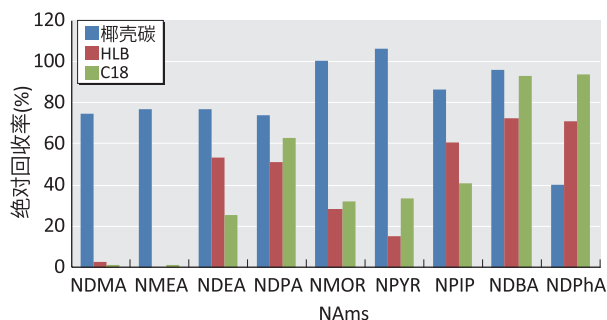


图4 SPE柱的选择对NAms萃取效率的影响

2.2.2 SPE 填料含量 由于水中NAms质量浓度为ng/L级别,配制3份500 mL NAms质量浓度为1000 ng/L的纯水加标平行样(内标质量浓度500 ng/L),比较椰壳炭填料量分别为0.5、1、2 g的SPE小柱对9种NAms的萃取效率。结果表明,除NDPhA以外的NAms待测物在不同柱填料量的SPE柱上的萃取效率基本无差异,NDPhA的萃取效率随填料量的增加而下降(图5)。综合考虑,填料残水量与填料量成正比,为后续洗脱液干燥带来不便,以及椰壳炭的非歧视性吸附效应,实际水样中可能存在污染物竞争性吸附等因素,因此本研究选择椰壳炭填料量为1 g的SPE小柱。此条件下,NDPhA的绝对回收率大于40%,其他8种NAms的绝对回收率大于70%。

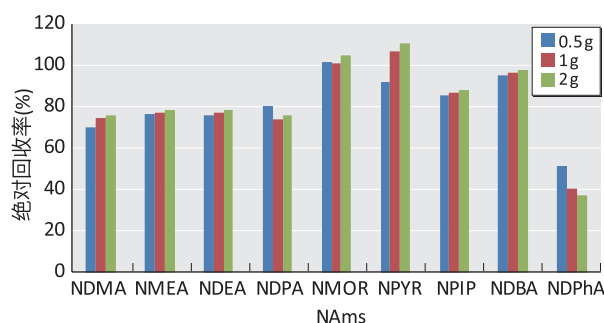


图5 椰壳炭填料量对NAms萃取效率的影响

2.2.3 洗脱溶剂体积 配制500 mL NAms质量浓度为1000 ng/L的纯水加标平行样(内标质量浓度500 ng/L),按样品前处理进行至洗脱步骤,连续6次每次加入3 mL二氯甲烷洗脱剂,分段收集,考察每段的洗脱效率。结果表明:1) 3 mL二氯甲烷能够将SPE柱上的水洗脱下来;2) 6 mL二氯甲烷能够基本洗脱除NDPhA以外的NAms待测物;3) 9 mL二氯甲烷能够洗脱70%的NDPhA(图6)。因此,本研究选择二氯甲烷洗脱剂体积为9 mL。

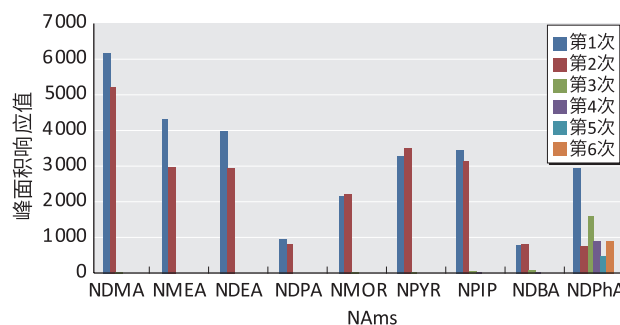
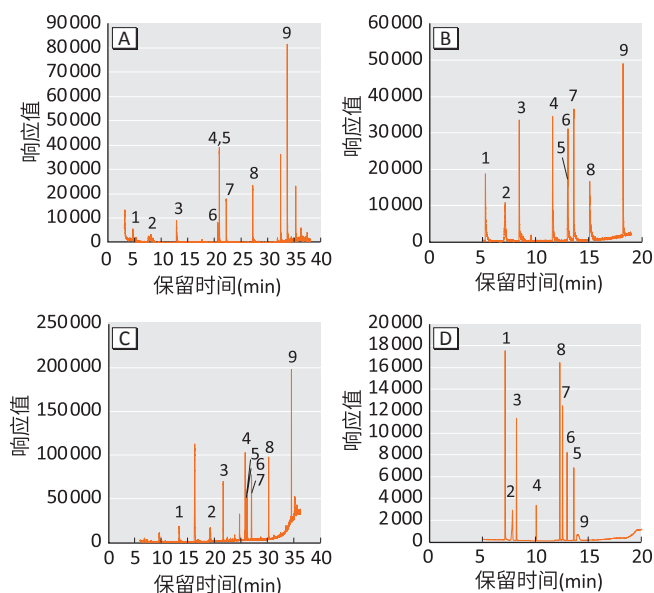


图6 洗脱溶剂体积对NAms洗脱效率的影响

2.3 色谱条件的选择与优化

本实验比较了9种NAms在不同极性弹性石英毛细管色谱柱上的气相色谱保留行为。实验结果表明,NDPA和NMOR在HP-5 MS色谱柱上无法达到基线分离,且NMEA的峰形差,无法满足检测需求;NMOR和NPYR在DB-35 MS UI色谱柱上无法达到基线分离;NDPhA在HP-INNOWAX色谱柱上的峰形差,无法满足检测需求;9种NAms在VF-624 MS柱上能够有效分离(图7)。因此,本方法选用中等极性弹性石英毛细管色谱柱(6%氰丙基苯-94%二甲基硅氧烷弹性石英毛细管色谱柱,VF-624 MS)。



[注] A: HP-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm); B: DB-35 MS UI (30 m×0.25 mm×0.25 μm); C: VF-624 MS (30 m×0.32 mm×1.8 μm); D: HP-INNOWAX (30 m×0.32 mm×0.25 μm)。1: NDMA; 2: NMEA; 3: NDEA; 4: NDPA; 5: NMOR; 6: NPYR; 7: NPPI; 8: NDPA; 9: NDPhA。

图7 9种NAms在不同极性弹性石英毛细管色谱柱的色谱保留行为

2.4 方法验证

2.4.1 工作曲线和检出限 根据10 ng/L的NAms检测图谱信噪比确定用于估算检出限(method detection limit,

MDL) 的加标质量浓度为 4 ng/L。配制 7 份 500 mL 的纯水和水源水加标样 (内标质量浓度 50 ng/L), 按样品前处理后经 GC-MS 仪器分析。根据公式 $MDL=S\times t(n-1, 0.01)$ 计算检出限, 其中 S 为加标样重复测定标准差, $n=7$, $t(n-1, 0.01)$ 为显著性水平为 0.01 (单侧)、自由度为 $n-1$ 的 t 值。9 种 NAmS 的线性范围均为 10~500 ng/L, 线性方程和检出限结果见表 2。结果表明, NAmS 标准工作曲线线性较好, 相关系数均大于 0.995, 检出限均低于 4 ng/L, 满足水中 NAmS 痕量检测要求。

表 2 9 种 NAmS 工作曲线及在纯水、水源水质基质中的检出限

NAms	线性方程	相关系数	检出限 (ng/L)	
			纯水	水源水
NDMA	$\hat{y}=8.24\times10^{-1}x+1.69\times10^{-2}$	0.9999	0.85	0.97
NMEA	$\hat{y}=7.57\times10^{-1}x+9.45$	0.9999	1.01	1.66
NDEA	$\hat{y}=8.24\times10^{-1}x+2.12\times10^{-1}$	0.9999	0.85	1.18
NDPA	$\hat{y}=1.30x-1.87\times10^{-2}$	0.9999	1.54	2.11
NMOR	$\hat{y}=1.44x+4.29\times10^{-4}$	0.9999	1.41	1.61
NPYR	$\hat{y}=3.17x-2.13\times10^{-1}$	0.9999	0.72	1.62
NPIP	$\hat{y}=3.34x+3.89\times10^{-1}$	0.9999	1.10	0.95
NDBA	$\hat{y}=1.22x+2.55\times10^{-2}$	0.9999	1.48	3.30
NDPhA	$\hat{y}=2.97x-2.14\times10^{-2}$	0.9999	2.61	3.07

2.4.2 方法的准确度和精密度 配制 NAmS 质量浓度分别为 20、100、200 ng/L 的 500 mL 纯水、管网水和水源水加标样 (内标浓度 50 ng/L) 各 6 份, 按样品前处理后经 GC-MS 仪器分析。准确度用回收率指标表示, 精密度用相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 表示。9 种 NAmS 加标回收率和 RSD 结果见表 3。结果表明, NAmS 在不同样品基质中的精密度为 1.10%~9.60%, 均小于 10%, 满足检测要求。

NAmS 在不同样品基质中的平均回收率分别为: 纯水中平均回收率为 88.3%~112%; 管网中平均回收率为 81.1%~111%; 水源水中平均回收率为 68.7%~113%。其中, NDPhA 在管网水和水源水中的平均回收率分别为 81.1%~83.4% 和 68.7%~80.6%, 低于其他 8 种 NAmS 待测物。

2.5 实际水样验证

根据本方法对上海市不同类型水体, 包括水源水、地表水、末梢水和出厂水, 进行了检测, 实验结果见表 4。结果表明, 各类水源均可检出 NAmS, 其中 NDMA 和 NDEA 检出率最高, NDBA 次之。出厂水中 NDMA 的浓度较其他水体中 NDMA 的浓度高。

表 3 纯水、管网水和水源水中 NAmS 的加标平均回收率、精密度 (RSD) ($n=6$)

NAms	加标浓度 (ng/L)	纯水		管网水		水源水	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
NDMA	20	103	1.40	108	3.54	105	3.57
	100	101	2.84	106	2.07	106	1.34
	200	102	1.59	100	1.35	103	1.62
NMEA	20	101	6.99	94.4	5.37	98.3	7.76
	100	101	2.74	100	4.09	101	2.89
	200	98.2	3.53	97.1	1.32	95.8	2.72
NDEA	20	99.5	3.13	105	6.66	103	3.37
	100	97.8	3.98	100	2.26	97.7	2.09
	200	96.8	2.35	95.0	1.59	95.7	2.21
NDPA	20	112	2.88	96.3	5.46	113	3.18
	100	100	1.44	99.8	3.53	105	4.17
	200	99.0	4.14	96.1	1.36	98.6	1.46
NMOR	20	108	2.79	104	3.45	109	2.00
	100	102	4.47	107	2.61	108	1.87
	200	102	2.92	103	2.70	106	1.11
NPYR	20	112	4.54	101	4.28	98.9	3.95
	100	100	4.05	104	2.23	104	1.10
	200	102	2.61	102	2.28	104	2.33
NPIP	20	88.3	5.73	111	4.75	109	5.40
	100	97.4	4.34	109	3.09	109	2.02
	200	102	3.22	107	2.95	106	2.83
NDBA	20	104	5.69	111	4.00	95.6	6.36
	100	98.9	3.02	101	3.49	100	1.98
	200	97.8	3.41	99.5	2.46	93.3	5.48
NDPhA	20	108	5.28	82.8	6.25	76.1	3.96
	100	101	8.92	83.4	7.10	80.6	9.17
	200	95.6	7.97	81.1	8.50	68.7	9.60

表 4 上海市水源水、地表水、末梢水和管网水中 NAmS 含量 ($n=2$)

水体	编号	NAms (ng/L)								
		NDMA	NMEA	NDEA	NDPA	NMOR	NPYR	NPIP	NDBA	NDPhA
水源水	1-1	2.80	ND	2.61	ND	ND	ND	ND	2.08	ND
	1-2	3.07	ND	3.46	ND	ND	ND	ND	2.96	ND
地表水	2-1	ND	ND	2.47	ND	ND	ND	4.55	ND	ND
	2-2	2.19	ND	3.61	ND	ND	ND	ND	4.88	ND
末梢水	3-1	1.12	ND	2.46	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3-2	2.50	ND	2.60	ND	ND	ND	ND	ND	2.69
出厂水	4-1	9.62	3.55	ND	ND	ND	ND	ND	1.48	ND
	4-2	9.88	3.51	ND	ND	ND	ND	ND	4.43	ND

[注] ND 表示未检出 (浓度小于各 NAmS 待测物在纯水基质中的 MDL)。

3 讨论

本研究探讨了水样 pH 值对 NAmS 待测物的影响, 结果显示, 5.5~9.0 范围内的 pH 值对水样中 NAmS 待测物的检测基本无影响。而 Jurado-Sánchez 等^[11] 的研究表明, NAmS 在中性水样 (pH=6.5~8.5) 中回收率

最高,当pH值大于8.5时,NPIP测定值降低。Jurado-Sánchez等的研究与本研究结果的差异可能与使用的SPE小柱类型不同有关(聚苯乙烯-二乙烯基苯 vs. 椰壳炭)。此外,本研究证明了水样中不同余氯浓度对NAmS待测物的实际影响,提示去除样品中余氯是检测NAmS过程中必要的处理要求。

样品前处理步骤中,本研究通过选用椰壳炭填料的SPE柱,并优化选择填料的用量,保证了生活饮用水及其水源水中NAmS的有效富集萃取。在使用同位素内标的基础上,通过降低浓缩体积至0.2 mL,相较于EPA 521中建议的0.5 mL洗脱液浓缩体积^[8],将浓缩液中NAmS的理论浓度提高了2.5倍,进一步提升方法的检测灵敏度,使得本方法检出限更低、灵敏度更高。同时,需要注意的是,在浓缩步骤中应保证洗脱溶液不被吹干,否则将导致部分NAmS待测物回收率明显下降。

应用本方法对上海市地域内不同类型的水体,包括水源水、地表水、末梢水和出厂水中NAmS进行的检测结果表明,NDMA和NDEA的检出率最高,其中出厂水中的NDMA质量浓度高于其他水体中的质量浓度,接近10 ng/L,这与上海市各个水厂普遍由单纯依赖氯消毒转变为臭氧/氯与氯胺消毒相结合的消毒方式有关,有研究表明氯胺消毒会促进NAmS类消毒副产物的生成^[12]。虽然NAmS在水中的浓度较低,但考虑到其具有较强的致癌性和细胞毒性^[2-3],应加强对生活饮用水和饮用水中NAmS的日常监测和控制。

本研究对500 mL水样采用椰壳炭SPE小柱萃取、二氯甲烷洗脱氮吹浓缩,同位素内标加入法GC-MS检测的方式,该方法可重复性强、检出限低、准确度好,可以实际应用于生活饮用水及其水源水中9种NAmS的检测。

参考文献

- [1] KRASNER SW, MITCH WA, MCCURRY DL, et al. Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: a review [J]. Water Res, 2013, 47 (13): 4433-4450.
- [2] SHAH AD, MITCH WA. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-nitrosamines: a critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46 (1): 119-131.
- [3] 刘晓琳, 韦霄. 饮用水中亚硝胺类消毒副产物的识别、遗传毒性和致癌性研究进展 [J]. 卫生研究, 2012, 41 (1): 163-168.
- [4] IARC, Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. Some N-nitroso compounds, volume 17 [EB/OL]. [2019-04-11]. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono17.pdf>.
- [5] USEPA. Second unregulated contaminant monitoring rule (UCMR2) [EB/OL]. [2019-04-11] <https://www.epa.gov/dwucmr/second-unregulated-contaminant-monitoring-rule>.
- [6] USEPA. Contaminant candidate list 3 (CCL3) [EB/OL]. [2019-04-11]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-10/documents/epa815f14001.pdf>.
- [7] 环境保护部. 水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法 HJ 809—2016 [EB/OL]. [2019-04-11]. <http://kjs.mee.gov.cn/hjbhbz/bzwb/jcffbz/201608/W020160803582817253937.pdf>.
- [8] USEPA. Method 521 determination of nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography with large volume injection and chemical ionization tandem mass spectrometry (MS/MS) [EB/OL]. [2019-04-11]. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=P10096KC.txt>.
- [9] CHEN W, LI X, HUANG H, et al. Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry with electron ionization for determination of N-nitrosamines in environmental water [J]. Chemosphere, 2017, 168: 1400-1410.
- [10] 冯媛美, 李仪楠, 刘冉, 等. 饮用水中亚硝胺类物质气相色谱质谱法检测应用 [J]. 中国公共卫生, 2017, 33 (9): 1400-1404.
- [11] JURADO-SÁNCHEZ B, BALLESTEROS E, GALLEGU M. Comparison of several solid-phase extraction sorbents for continuous determination of amines in water by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Talanta, 2009, 79 (3): 613-620.
- [12] LI XF, MITCH WA. Drinking water disinfection byproducts (DBPs) and human health effects: multidisciplinary challenges and opportunities [J]. Environ Sci Technol, 2018, 52 (4): 1681-1689.

(英文编辑: 汪源; 编辑: 汪源, 韩凤婵; 校对: 王晓宇)