

文章编号: 2096-1618(2024)03-0361-08

超高效液相色谱串联质谱法测定成都市某饮用水厂中的亚硝胺类消毒副产物

肖斐芮, 张雅萱, 方淑红, 孙静
(成都信息工程大学资源环境学院, 四川 成都 610225)

摘要:自来水中亚硝胺类消毒副产物与常见的卤代消毒副产物比较,存在更高的毒性和致癌风险,近年来引起更多重视。拟在现有相关研究基础上优化自来水中亚硝胺类消毒副产物的超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)的检测方法,并对成都市某次氯酸钠消毒工艺的自来水厂中饮用水处理工艺过程中的亚硝胺浓度进行调查。选用活性炭固相萃取柱对水样中 ng/L 级别的亚硝胺类副产物进行富集净化,色谱柱采用 ACQUITY Premier HSS T3 柱(1.8 μm , 2.1 mm \times 50 mm),乙腈和10 mmol/L 乙酸铵/乙酸缓冲溶液(pH=4.1)作为流动相进行梯度洗脱,电喷雾离子源正离子模式,采集时选择多反应监测模式,以二甲基亚硝胺- d_6 为回收率指示物,亚硝基二丙胺- d_4 为定量内标,建立 UPLC-MS/MS 同时检测自来水中主要的9种亚硝胺类消毒副产物的分析方法。针对9种亚硝胺的方法检出限为1.04~2.19 ng/L,回收率74.71%~91.58%,标准曲线(省略样品前处理步骤)的线性范围为5~200 $\mu\text{g/L}$,线性相关系数 $r>0.99$ 。二甲基亚硝胺的检出限低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)中规定的限值。前处理方法操作简单,能同时测定9种亚硝胺类消毒副产物。2022年4月对成都市某自来水厂进行实际调查,9种亚硝胺类消毒副产物均未检出,说明水源水中氨氮浓度较低的情况下,次氯酸钠消毒工艺对亚硝胺的形成影响不明显。

关键词:亚硝胺类;消毒副产物;饮用水厂;消毒工艺;超高效液相色谱串联质谱

中图分类号:X832

文献标志码:A

doi:10.16836/j.cnki.jcuit.2024.03.014

0 引言

自来水厂对自来水消毒时,亚硝胺类物质作为一种非预期的消毒副产物,主要包括亚硝基二甲胺(NDMA)、亚硝基二乙胺(NDEA)、亚硝基吗啉(NMOR)、亚硝基甲乙胺(NMEA)、亚硝基吡咯烷(NPyr)、亚硝基哌啶(NPip)、亚硝基二正丁胺(NDBA)、亚硝基二正丙胺(NDPA)、亚硝基二苯胺(NDPhA)9种。世界卫生组织(WHO)国际癌症研究机构(IARC)致癌物清单中,将NDMA和NDEA列为2A类致癌物质,将NMOR、NMEA、NPyr、NPip、NDBA、NDPA列为2B类致癌物质,将NDPhA列为3类致癌物质。美国环境保护署(USEPA)将NDMA、NDEA、NDBA、NDPA、NMEA、NPyr等6种亚硝胺类消毒副产物列入清单2中要求筛查调查,规定它们在公共水系统中的最低报告限值依次为2、5、4、7、3和2 ng/L。中国的《生活饮用水水质标准》(GB5749-2022)以及上海市地方标准《生活饮用水水质标准》(DB31/T 1091-2018)和深圳市地方标准《生活饮用水水质标准》(DB4403/T 60-2020)中均规定生活饮用水中NDMA的浓度限值为100 ng/L,但没有对另外8种主要的亚硝胺类消毒副产物进行限

定。中国最新《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)将在2023年4月1日起实施,因此亟需合理的标准化分析方法。

针对自来水中亚硝胺的检测分析方法进行研究,Boyd等^[1]认为液相色谱-串联质谱法在测定更多种类的亚硝胺类消毒副产物(NDMA_s)的检测中显示出潜在优势。Zhao等^[2]以固相萃取(SPE)结合液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)检测饮用水中亚硝胺,采用Li-Chrolut EN和Ambersorb-572作为固相萃取柱,LC-MS/MS电喷雾离子源对比ESI和APCI模式,APCI不能产生热不稳定亚硝胺(NDPhA)的母离子,故采用ESI模式,检出限为0.1~10.6 ng/L,平均加标回收率41%~111%。Topuz等^[3]采用SPE结合LC-MS/MS检测地表水、地下水、废水中ng/L级的NDMA,对SPE进行优化,采用炭黑柱进行萃取,结果表明蒸发时间和洗脱液对NDMA固相萃取过程影响最大,蒸发时间缩短,用乙腈和丙酮洗脱回收率达80%。汤庆会等^[4]采用SPE-气相色谱串联质谱(GC-MS/MS)测定饮用水中亚硝胺类物质,回收率在水质标准中接受70%~120%适用于水中痕量存在的亚硝胺类物质的检测。范文哲等^[5]采用SPE-LC-MS/MS自来水中亚硝胺类物质,使用椰壳活性炭小柱对水样进行固相萃取,上样时间为1.5 h,洗脱液用量为13 mL,氮吹时间75 min, pH=8

收稿日期:2022-11-02

基金项目:四川省科技计划项目-应用基础研究资助项目(2021YJ0384)

通信作者:孙静. E-mail:sunjing@cuit.edu.cn

时,回收率达91.37%,且8种亚硝胺在1~100 $\mu\text{g/L}$ 有较好的线性关系,检出限也较低。赵宇等^[6]采用超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)同时检测水中多种亚硝胺类物质,利用AC柱进行浓缩富集,采用甲醇/碳酸氢氨水作流动相,1.7 μm 粒径的分离柱缩减了分析时间,提高了检测灵敏度和效率,分别用20 mL二氯甲烷和20 mL甲醇淋洗AC柱后用氮气吹干,再用20 mL二氯甲烷洗脱液浓缩后检测,8种亚硝胺在2.5~200 $\mu\text{g/L}$ 有较好的线性关系,该方法灵敏度高、检出限低,适用于饮用水中痕量亚硝胺类消毒副产物的检测。目前关于亚硝胺的检测方法较多,但由于亚硝胺在自来水中痕量存在,且亚硝胺具有热不稳定性、亲水性、半挥发性的特点,GC-MS/MS不能检测热不稳定的亚硝胺类物质,如NDPhA。且气相色谱的分析时间较长,会导致分析实际水样时检测效率低。相关标准《水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 809-2016)仅适用于NDMA、NDEA、NDPA、NDPhA 4种亚硝胺类物质,方法检出限较高,分析时间较长,且前处理过程中使用较多二氯甲烷、乙醚和戊烷等有机物。UPLC-MS/MS参数优化简单,且能大大缩短检测时间,高灵敏度、低检出限,适用于测定低挥发性、热稳定差、亲水性物质,能够更快速全面地检测亚硝胺类化合物。实验采用UPLC-MS/MS检测亚硝胺,此方法可以同时检测所有的亚硝胺包括热不稳定的,且前处理方法操作简单,分析时间缩短,提高了检测效率,且使用较少的有机溶剂,能保护环境、节约成本。

对UPLC-MS/MS的检测条件进行优化,包括前处理、质谱条件、色谱条件等。建立能够同时快速分析9种亚硝胺具有高灵敏度的方法。对将来亚硝胺的分析方法的统一和标准化有重要意义。应用该方法检测成都市某次氯酸钠消毒工艺的自来水厂中亚硝胺类消毒副产物的浓度。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:超高效液相色谱-串联质谱仪(Agilent Ulti-vo UPLC-MS/MS,1290-6465B),包含自动进样系统、超高效液相色谱仪和质谱仪。

试剂:9种亚硝胺类标准品(NDMA、NDEA、ND-BA、NDPA、NMEA、NMOR、NPip、NPyr、NDPhA)购自o2si公司(美国),2000 mg/L溶于甲醇1 mL(纯度大于98%);内标物二甲基亚硝胺- d_6 (NDMA- d_6)购自上海安谱公司,1000 mg/L溶于甲醇1 mL;内标物亚硝基二丙胺- d_{14} (NDPA- d_{14})购自o2si公司(美国),1000 mg/L溶于二氯甲烷(纯度大于99.3%)。丙酮

(购自成都诺尔施)、甲醇(购自成都科隆)、二氯甲烷(购自上海安谱),均为液相色谱HPLC级;甲酸、乙酸均购自上海安谱,UPLC-MS/MS级;乙酸铵购自上海安谱,色谱级;娃哈哈超纯水;活性炭柱(Waters Sep-Pak Plus AC-2, 400 mg),玻璃纤维滤膜(玻璃纤维材质,直径47 mm,孔径0.7 μm ,Whatman公司),针头过滤器(亲水性聚四氟乙烯材质,0.22 μm ,Pall公司)。液相色谱柱:Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18(1.8 μm ,2.1 mm \times 50 mm)、Waters ACQUITY PREMIER HSS T3(1.8 μm ,2.1 mm \times 50 mm)。

1.2 实验方法

方法优化设计:主要遵循质谱优化 \rightarrow 色谱条件优化 \rightarrow 前处理条件优化 \rightarrow 方法验证的顺序进行方法优化。

1.2.1 UPLC-MS/MS检测方法

质谱条件:采用多反应监测模式(MRM),电喷雾离子源正离子模式(ESI+),气体温度380 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度120 $^{\circ}\text{C}$,毛细管电压2800 V,锥孔气流速5 L/min,鞘气流速10 L/min,喷雾器压力15 psi。

色谱条件:色谱柱,Waters ACQUITY PREMIER HSS T3(1.8 μm ,2.1 mm \times 50 mm)、Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18(1.8 μm ,2.1 mm \times 50 mm);流动相A,10 mmol/L乙酸铵和乙酸缓冲溶液(pH=4.1);B,乙腈;流速,0.20 mL/min;进样量,10 μL 。流动相梯度,0 \rightarrow 0.50 min,5%乙腈;0.50 \rightarrow 6.50 min,5%~85%乙腈;6.50 \rightarrow 6.52 min,85%~100%乙腈;6.52 \rightarrow 7.00 min,100%乙腈;7.0 \rightarrow 7.02 min,100%~5%乙腈;7.02 \rightarrow 8.00 min,5%乙腈。

1.2.2 水样前处理

取一定体积水样(1000 mL),水样先加入抗坏血酸除去余氯,加入碳酸氢钠调节pH值为8,再用活性炭柱萃取;活性炭柱活化:二氯甲烷2 \times 3 mL、甲醇2 \times 3 mL及超纯水2 \times 3 mL依次活化;水样在添加40 ng亚硝胺类混标及50 ng回收率指示物NDMA- d_6 后以5~10 mL/min的流速通过活化好的活性炭柱,上样时间为1.5 h;用二氯甲烷13 mL洗脱活性炭柱,洗脱液置于15 mL收集瓶,经无水硫酸钠脱水后,氮吹60 min除去二氯甲烷至体积为200 μL 左右时加入甲醇作溶剂置换,继续氮吹至200 μL 时,加入50 ng定量内标(NDPA- d_{14}),添加超纯水定容至1 mL。经0.22 μm 针头过滤器过滤后UPLC-MS/MS进行分析。

1.2.3 水样采集及分析

2022年4月在某采用次氯酸钠消毒的自来水厂采集水样,每个采样点采集水样1000 mL两瓶,6个采样点分别为原水、混合池(加入聚丙烯酰胺PAM)、折板反应斜管预沉池(加入PAM、聚合氯化铝PAC、一次加氯)、折板反应平流沉淀池、清水池(二次加氯)、出

厂水。括号中加入的试剂均在进行该工艺前加入。水样采集后保存在棕色玻璃瓶中,储存温度10 ℃。

采用哈希 HQ30d 便携式分析仪,采样后立即对水样 pH 值、溶解氧(DO)、电导率(EC)、氧化还原电位(ORP)进行检测。采用 HJ 536-2009 水杨酸分光光度法测定水样中氨氮含量。采用 HJ 586-2010 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法测定水样中余氯含量。

2 结果与分析

2.1 质谱条件

亚硝胺类物质易与流动相结合形成质子化的[M+H]⁺正离子,因此电喷雾离子源模式采用 ESI(+)模式能得到更高的信号响应。亚硝胺类物质的分子量偏低,均小于 200,在质谱响应较弱,因此为得到更高的响应、更大的灵敏度,优化质谱条件尤为重要。为同时快速分析 9 种亚硝胺类物质,采用多反应监测模式(MRM),在 MRM 模式下优化母离子、子离子、锥孔电压和碰撞能量,得到最佳质谱参数,结果如表1所示。

表 1 9 种亚硝胺的质谱参数

亚硝胺类	母离子	子离子	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
NDMA	75	43 [*] /58	45	11/10
NDMA-d ₆	81	46 [*] /64	43	15
NMOR	117	87 [*] /45	63	10/13
NMEA	89	61 [*] /43	53	9/12
NPyr	101	55 [*] /59	65	14/15
NDEA	103	75 [*] /47	73	6/20
NPip	115	69 [*] /41	75	12/20
NDPA	131	43 [*] /89	60	10/5
NDPA-d ₁₄	145	50 [*] /97	70	20/16
NDBA	159	57 [*] /103	85	11/7
NDPhA	199	66 [*] /169	93	44/37

注: * 表示定量离子。

表 2 不同的无机流动相条件下亚硝胺类(1 mg · L⁻¹)的色谱峰面积

亚硝胺	响应值					
	0.01% (v/v)	0.1% (v/v)	10 mmol/L 碳酸氢氨/	10 mmol/L 乙酸铵和乙酸	10 mmol/L	3 mmol/乙酸铵/
	甲酸	甲酸	0.1% (v/v) 甲酸	缓冲溶液(pH=4.1)	碳酸氢氨	0.1% (v/v) 甲酸
NDMA	\	63.93	54.88	11757.84	\	132.96
NMOR	106.31	190.33	248.68	415.65	\	226.48
NMEA	190.33	\	\	1334.93	\	327.77
NPyr	10563.87	5072.48	2221.02	29140.26	25568.00	17699.48
NDEA	\	430.70	\	1587.15	\	\
NPip	5285.74	2119.15	1222.14	12330.91	\	1559.03
NDPA	1417.26	835.66	1185.80	4517.50	1524.12	851.69
NDBA	65751.00	133027.43	89996.70	34810.88	34647.68	62035.93
NDPhA	671.99	1964.60	1105.88	13263.76	880.63	1799.84

注:\表示未检测到色谱峰。

实验发现离子源温度对亚硝胺的响应有较大影响,由于 NDMA、NMEA、NDEA 沸点较低,离子源温度不宜过高,当离子源温度为120 ℃时亚硝胺类消毒副产物的响应值较高。研究发现毛细管电压对亚硝胺响应无明显影响^[7-8],选择毛细管电压为2800 V。电喷雾离子源(ESI)正离子模式下,鞘气流速不宜过高,故选择鞘气流速为10 L/min。

2.2 色谱条件

目标化合物在液相色谱上的分离度取决于色谱柱的选择,合适的色谱柱能够得到更好的分离度。对比了 Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 (1.8 μm, 2.1 mm × 50 mm); Waters ACQUITY PREMIER HSS T3 (1.8 μm, 2.1 mm × 50 mm) 两种色谱柱。使用 HSS T3 柱分离时,9 种亚硝胺的色谱峰型均较好,且在8 min内 9 种亚硝胺即分析完成,相比使用 C18 柱缩短了分析时间,且分离度和响应值均得到提高,提高了检测灵敏度和效率。

色谱条件很大程度上决定了目标化合物在质谱的信号响应,对不同无机流动相和有机流动相进行比较,结果见表 2。无机流动相 A:0.01% 甲酸、0.1% 甲酸、0.1% 乙酸、10 mmol/L 甲酸铵/0.1% 甲酸、10 mmol/L 乙酸铵和乙酸缓冲溶液(pH=4.1)、10 mmol/L 碳酸氢氨、10 mmol/L 碳酸氢氨/0.1% 甲酸。有机流动相 B:乙腈或甲醇。选用甲醇为有机流动相时 NDMA、NDEA、NMEA、NDBA、NDPhA 的响应比乙腈为有机流动相低,峰形较差,故选用乙腈作为有机流动相。使用 HSS T3 柱时,9 种亚硝胺在10 mmol/L 乙酸铵和乙酸缓冲溶液(pH=4.1)中得到较好的分离,色谱峰明显变好,故选用10 mmol/L 乙酸铵和乙酸缓冲溶液(pH=4.1)作为无机流动相,色谱图如图 1 所示。

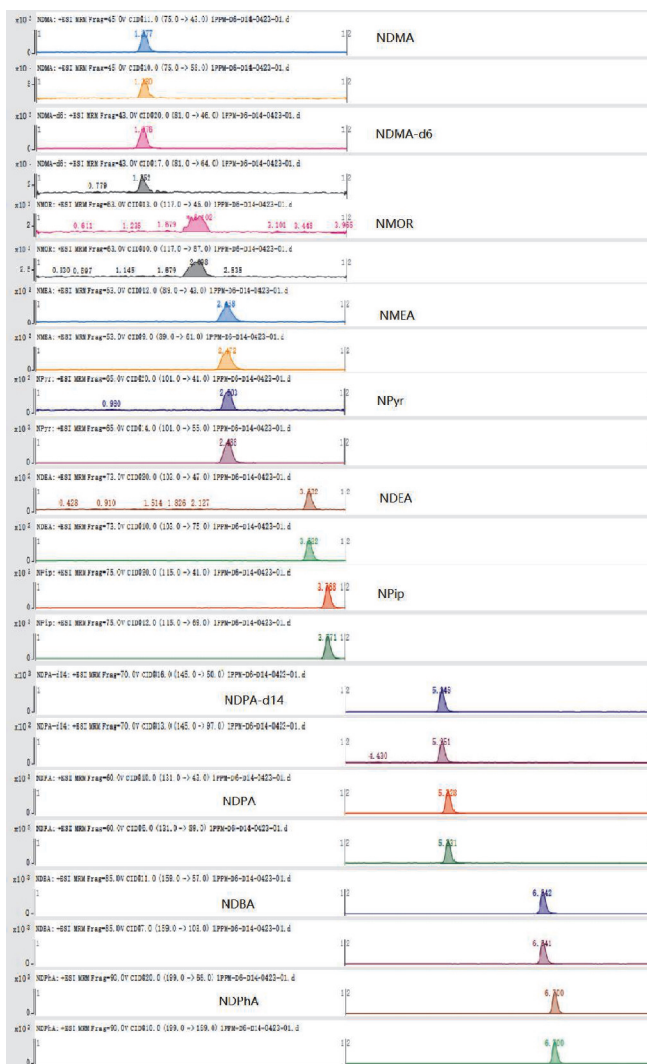


图1 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的9种亚硝胺标准溶液的MRM色谱图

2.3 SPE 前处理

研究发现,萃取柱、上样时间、洗脱液量、氮吹时间、pH值和定容溶剂等对9种亚硝胺物质的回收率均有影响。

其他研究对比了不同固相萃取柱的回收效果,HLB柱对弱极性的物质(NDPA、NDBP、NDPhA)有较好的保留,对极性较强的物质几乎没有保留^[8-9]。Ambersorb 572柱对NDMA、NDPhA的回收率只有43%、34%^[10-11]。中性活性炭柱对NDPA、NDPA、NMOR、NDPhA的回收率在1%~36%^[10]。HLB柱串联活性炭柱对NMEA、NDPA、NDPA、NDPhA的回收率在30%~68%^[10]。采用椰壳活性炭柱对9种亚硝胺的回收率在73%~91%,回收率较高^[10-11]。可见单独使用椰壳活性炭柱对9种亚硝胺的保留效果最好。

其他研究发现:(1)上样时间较短时,部分亚硝胺类物质未能富集到萃取柱上,导致亚硝胺的回收率偏

低;上样时间过长时,亚硝胺具有半挥发性导致上样过程中亚硝胺类物质可能存在损失,导致亚硝胺类物质的回收率偏低^[12]。采用1000 mL水样,上样流速 $5 \sim 10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ^[8],上样时间1.5 h,亚硝胺类物质的回收率较高^[10]。(2)文献[8]实验采用二氯甲烷洗脱,将亚硝胺类物质从萃取柱上完全洗脱需要足够的洗脱溶液,然而洗脱液过多时,氮吹时间增加可能导致亚硝胺类物质存在部分挥发损失,使亚硝胺类物质的回收率降低。采用13 mL二氯甲烷洗脱时回收率较高^[10,12]。(4)由于亚硝胺具有半挥发性,氮吹时间对回收率也有较大影响。氮吹时间过短(氮吹速度过快)、氮吹时间过长可能会导致亚硝胺类物质在氮吹过程中存在挥发损失。氮吹时间为60 min时回收率较高^[10,12]。(5)亚硝胺类物质在弱碱性环境中较为稳定,酸性环境中会部分亚硝基化,因此在pH=8时回收率较高^[10,12]。(6)除NDPhA外,其他8种亚硝胺类物质的亲水性强,将超纯水、甲醇、乙腈、二氯甲烷作为定容溶剂进行对比^[8-9],发现用超纯水定容时,9种亚硝胺类物质的色谱峰形和质谱响应均较好,故采用超纯水作为定容溶剂。

根据不同研究结果对比,本研究选择椰壳活性炭(Waters Sep-Pak Plus AC-2, 400 mg)作为SPE萃取柱,以二氯甲烷为洗脱溶剂,超纯水为定容溶剂,对9种亚硝胺类消毒副产物的回收率均大于70%。

2.4 方法验证

2.4.1 标准曲线与检出限

以NDPA-d₁₄为定量内标,NDMA-d₆为回收率指示物,所有分析样品中加入定量内标和回收率指示物50 ng/L。目标的相对浓度为横坐标,相对响应丰度为纵坐标,用水:甲醇=9:1混合溶液稀释配制9种亚硝胺类物质的标准曲线,标准曲线浓度为0、5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 。9种亚硝胺的线性关系和检出限见表3。结果表明,9种亚硝胺的相关系数(r^2)范围:0.9947~0.9996,方法检出限1.04~2.19 ng/L,满足饮用水中亚硝胺类消毒副产物痕量检测需求。现有标准《水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 809-2016)中NDMA、NDEA、NDPA、NDPhA的方法检出限分别为0.6 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.4 $\mu\text{g/L}$ 。与标准方法对比采用UPLC-MS/MS检测亚硝胺类消毒副产物能够得到更低的方法检出限。

表3 9种亚硝胺的标准曲线、检出限结果

亚硝胺类化合物	线性关系	r^2	LOD	LOQ
NDMA	$Y=1.235398x+0.137289$	0.9996	1.12	4.5
NMOR	$Y=0.311141x-0.012501$	0.9991	2.06	8.0
NMEA	$Y=4.041310x+0.157435$	0.9996	2.19	8.5
NPyr	$Y=9.084435x+0.354184$	0.9944	1.62	6.5
NDEA	$Y=2.305645x+0.190087$	0.9977	1.95	7.5
NPip	$Y=5.411504x-0.098054$	0.9971	1.11	4.5
NDPA	$Y=5.182256x-0.118716$	0.9980	2.06	8.0
NDBA	$Y=9.910500x+0.257828$	0.9996	1.20	5.0
NDPhA	$Y=0.814731x+0.064160$	0.9993	1.04	4.0

2.4.2 回收率和精密度

以 NDPA-d₁₄ 为定量内标,NDMA-d₆ 为回收率指示物,分析空白水样和基质加标水样。配置500 mL空白水样 3 份,加入50 ng/L回收率指示物,500 mL基质加标水样 3 份,加入40 ng/L 9 种亚硝胺类化合物混标和50 ng/L回收率指示物,经过固相萃取前处理后,进行UPLC-MS/MS 检测,计算回收率。结果见表4。结果表明,9 种亚硝胺回收率在75% ~ 92%,在EPA 规定的可接受范围内(70% ~ 120%)。相对标准偏差(RSD)在3.20% ~ 9.08%。满足痕量检测需求。

表4 9种亚硝胺的回收率和精密度结果(n=6) 单位: %

亚硝胺类化合物	回收率	RSD
NDMA	86.27	5.11
NMOR	91.27	4.81
NMEA	83.38	3.20
NPyr	91.58	6.44
NDEA	74.71	9.08
NPip	88.19	6.39
NDPA	84.49	5.21
NDBA	75.29	5.03
NDPhA	83.61	7.32

2.5 实际水样分析

2.5.1 浓度水平分析

对某自来水厂原水、各单元处理水、出厂水进行检测,每个样品测定3次。从实际样品色谱图可以看出,定量内标 NDPA-d₁₄ 和回收率指示物 NDMA-d₆ ,在保留时间内均有出峰,而9 种亚硝胺类消毒副产物在相应保留时间内均未出峰,9 种亚硝胺类消毒副产物均未在实际样品中检出,实际样品 MRM 色谱图如图2 所示。

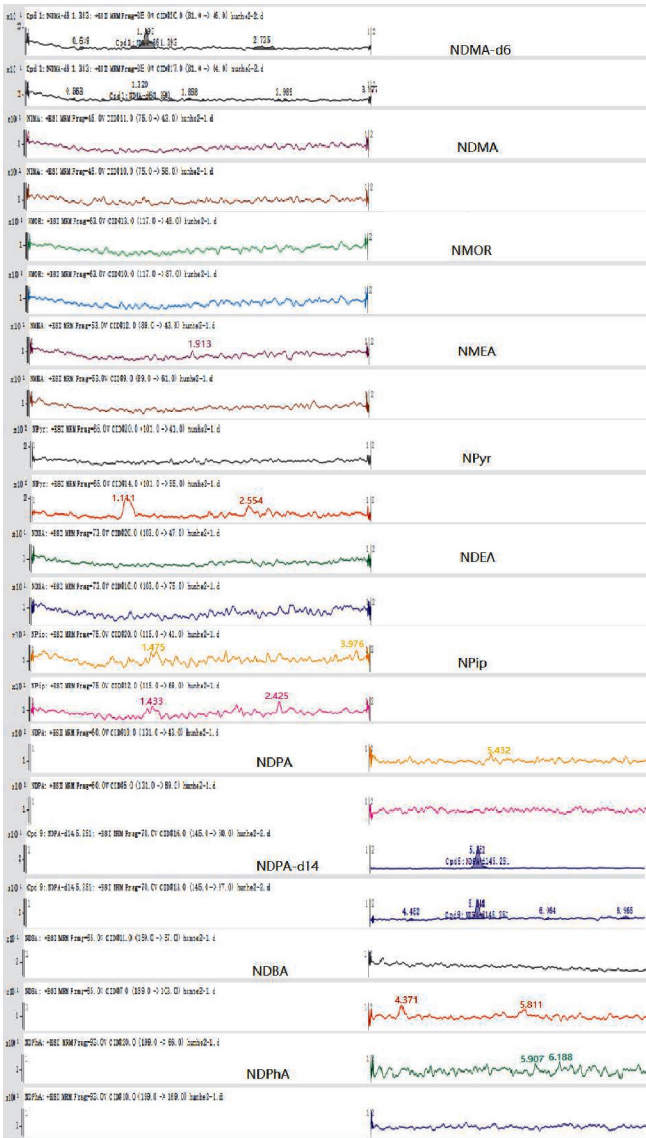


图2 实际样品中9种亚硝胺的MRM 色谱图

2.5.2 水质对亚硝胺的影响

常规水质参数如表5 所示。研究发现,pH 通过影响 NDMA 的前体物(如 DMA)的生成,以及影响消毒剂氯胺的种类及含量,以此来影响 NDMA 的生成,发现在中性偏碱性条件下,NDMA 更容易生成^[13]。研究发现以次氯酸钠为消毒剂时,氨氮与次氯酸钠反应生成一氯胺以及二氯胺,可以通过偏二甲胍和氯化-偏二甲胍途径形成 NDMA,一定程度上随水中氨氮浓度增加,生成 NDMA 的浓度也会增加^[14],故水中氨氮含量也会对 NDMA 的生成有一定影响。此外发现溶解氧(DO)可以通过氧化氯化-偏二甲胍生成 NDMA^[15],DO 也在活性炭催化 DMA 形成 NDMA 中有着重要作用^[16]。由表5 可知,本实验实际水样 pH 在7.50 ~ 7.98,余氯 0.25 ~ 0.70 mg/L,氨氮 0.031 ~ 0.049 mg/L,DO 8.39 ~ 9.19 mg/L。虽然 pH 为弱碱性容易生成 NDMA,但是水中氨氮余氯含量较少,综合

分析可能会影响亚硝胺类消毒副产物生成的因素,发现对实际水样中 NDMA 生成影响不明显。故实际样

品中亚硝胺类消毒副产物未检出,浓度低于方法检出限。

表 5 各采样点水样水质检测结果

采样点	pH	DO/(mg/L)	EC/(μs/cm)	ORP/mv	NH ₄ ⁺ /(mg/L)	余氯/(mg/L)
原水	7.50	8.65	313	185.9	0.049	/
混合池	7.93	8.96	317	179.5	0.037	/
预沉池	7.97	8.68	322	579.8	0.032	0.70
平流池	7.89	9.19	317	520.9	0.036	0.25
清水池	7.71	8.39	323	596.6	0.033	0.58
出厂水	7.98	8.63	323	562.1	0.031	0.57

注:/表示未投加次氯酸钠。

2.5.3 消毒工艺对亚硝胺的影响

本实验 9 种亚硝胺均未检出,NDMA 浓度在《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)限值100 ng/L内。本实验自来水厂出厂水中亚硝胺检出结果与文献^[7-8,17-21]对比,见表 6。

研究表明,相比传统液氯消毒的方式,次氯酸钠与氯胺消毒对亚硝胺的形成影响较小^[17];臭氧-氯胺消毒

对亚硝胺的形成有促进作用^[18,20]。本研究实际样品采集自成都市某自来水厂,采用次氯酸钠消毒,实际样品中未检测出亚硝胺类物质,且与文献中出厂水的亚硝胺浓度对比,可以认为次氯酸钠消毒在一定程度上对亚硝胺的形成影响较小。影响自来水中亚硝胺生产的因素较多,与氧化剂、消毒剂、水质情况等多种因素相关,亚硝胺在自来水中的浓度水平还需更全面的调查。

表 6 不同文献自来水厂出厂水中亚硝胺检出结果

单位:ng/L

时间	消毒工艺	NDMA	NMOR	NMEA	NPyr	NDEA	NPip	NDPA	NDBA	NDPhA	文献
2022	次氯酸钠	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	本实验
2011	氯胺	3.50	5.30	n. d.	1.60	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	[7]
2018	-	<2	<2	<2	5.88	<2	<2	<2	<2	<2	[8]
2019	液氯	7.44~13.56	/	/	/	/	/	/	/	/	[17]
	次氯酸钠	7.00~9.96	/	/	/	/	/	/	/	/	[17]
	次氯酸钠+氯胺	6.04~9.44	/	/	/	/	/	/	/	/	[17]
2016	臭氧-氯	31.18	n. d.	n. d.	n. d.	23.55	12.48	n. d.	n. d.	/	[18]
	氯	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	16.30	n. d.	9.70	n. d.	/	[18]
2021	次氯酸钠	5.10	n. d.	n. d.	3.50	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	/	[19]
2019	臭氧-氯胺/氯	9.62	n. d.	3.55	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	1.48	n. d.	[20]
2021	-	9.19	1.96	n. d.	n. d.	1.53	0.54	n. d.	n. d.	/	[21]

注:/表示未检测;n. d.表示未检测出;-表示未提及。

3 结束语

通过对 UPLC-MS/MS 的质谱条件——母离子、子离子、锥孔电压、碰撞能等;色谱条件——色谱柱、流动相种类及配比、流速等进行优化。采用 ACQUITY PREMIER HSS T3(1.8 μm,2.1 mm×50 mm)对 9 种亚硝胺类消毒副产物进行分离,乙腈和10 mmol/L 乙酸铵和乙酸缓冲溶液(pH=4.1)为流动相,建立了基于 UP-

LC-MS/MS 同时检测 9 种亚硝胺类消毒副产物的分析方法。

检出限为1.04~2.19 ng/L,9 种亚硝胺类消毒副产物的回收率为74.71%~91.58%,相对标准偏差(RSD)在3.20%~9.08%。

对成都市某自来水厂的原水、各单元处理水、出厂水进行检测,9 种亚硝胺类消毒副产物均未检出。对影响亚硝胺形成的因素与文献进行比较进行分析,发现次氯酸钠消毒工艺对亚硝胺的形成影响不明显,余

氯、氨氮、DO 可能会影响亚硝胺在自来水中的形成。

目前最新出台的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)NDMA 限值 100 ng/L,将在 2023 年 4 月 1 日实施。目前有关自来水中亚硝胺的研究,检测分析方法种类较多,GC-MS/MS 为主要的分析方法,但 UPLC-MS/MS 可同时快速分析 9 种亚硝胺类消毒副产物,所以对此方法的研究优化有助于多种亚硝胺类消毒副产物的形成机理。目前有关自来水中亚硝胺的形成机制,影响因素的研究也相对较少,对控制亚硝胺在饮用水中的浓度水平造成困难。自来水中亚硝胺类消毒副产物,已经证实与氯胺消毒有关,管网水中余氯对亚硝胺的浓度也有影响,今后,研究亚硝胺在自来水厂中的形成机制和影响因素对自来水消毒工艺的改进、控制亚硝胺在自来水中的浓度水平和人类健康风险有着重要意义。

致谢:感谢成都信息工程大学科技创新能力提升计划(KYQN202214);成都信息工程大学大学生创新创业训练计划项目(202110621042)对本文的资助

参考文献:

- [1] Boyd JM, Hrudey SE, Li XF, et al. Solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography mass spectrometry analysis of nitrosamines in treated drinking water and wastewater[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(9): 1410-1421.
- [2] Zhao YY, Boyd J, Hrudey SE, et al. Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Environmental science & technology. 2006, 15;40(24): 7636-41.
- [3] Topuz E, Aydin E, Pehlivanoglu-Mantas E, et al. A practical LC-MS/MS method for the detection of NDMA at nanogram per Liter concentrations in multiple water matrices [J]. Water, Air and Soil Pollution, 2012, 223: 5793-5802.
- [4] 汤庆会, 余沛芝, 陆坤, 等. 固相萃取-气相色谱串联质谱测定饮用水中 N-亚硝胺类消毒副产物[J]. 净水技术, 2018, 37(10): 28-32.
- [5] 范文哲, 姜遥, 黄正根, 等. 固相萃取联合液相色谱-三重四级杆质谱测定饮用水中的亚硝胺类物质[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2019, 55(1): 73-78.
- [6] 赵宇, 杨潘青, 孟君丽, 等. 超高效液相色谱/串联质谱同步测定水中多种亚硝胺类物质[J]. 净水技术, 2019, 38(4): 21-27.
- [7] 罗茜, 王东红, 王炳一, 等. 超高效液相色谱串联质谱快速测定饮用水中 9 种 N-亚硝胺的新方法[J]. 中国科学:化学, 2011, 41(1): 82-90.
- [8] 唐雪惠, 吴艳芬, 李朝晖, 等. 超高效液相色谱质谱法测定饮用水中亚硝胺[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(7): 1190-1196.
- [9] 朱翔, 李伟, 刘玉灿, 等. 超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪同时检测水中 9 种亚硝胺[J]. 分析测试学报, 2014, 33(8): 866-872.
- [10] 姜遥. 南方某城市饮用水中亚硝胺类消毒副产物的分布、形成和控制研究[D]. 上海: 东华理工大学, 2018.
- [11] 张蓓蓓, 赵永刚, 孙慧婧, 等. 固相萃取-超高效液相色谱/三重四级杆质谱法同时测定地表水中 8 种亚硝胺类化合物[J]. 环境监控与预警, 2020, 12(5): 82-86.
- [12] 范文哲, 姜遥, 黄正根, 等. 固相萃取联合液相色谱-三重四级杆质谱测定饮用水中的亚硝胺类物质[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2019, 55(1): 73-78.
- [13] 杨磊. 水中亚硝胺类消毒副产物生成规律及其前质去除方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [14] 殷世忠. N-亚硝基二甲胺在水处理过程中生成规律及影响因素研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [15] 王佳仪. 饮用水中亚硝胺的典型前体物的氯化特性及其控制[D]. 广州: 暨南大学, 2018.
- [16] 周超. 饮用水典型含氮消毒副产物亚硝胺类的生成机制研究综述[J]. 净水技术, 2014, 33(3): 22-29.
- [17] 罗曼, 李凌, 张付刚, 等. 2019 年长江江苏段饮用水中二甲基亚硝胺的现状调查[J]. 环境与健康杂志, 2019, 36(11): 1025-1028.
- [18] 董蕾, 王海燕, 蔡宏铨, 等. 我国六城市饮用水中含氮消毒副产物的现状调查[J]. 环境与健康杂志, 2016, 33(3): 232-235.
- [19] 苏广宁, 钟秀华, 邓靖, 等. 固相萃取 GC-MS 测定饮用水中 8 种亚硝胺化合物[J]. 环境卫生学杂志, 2022, 12(1): 64-69.
- [20] 沈朝辉, 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.

联质谱法检测生活饮用水 8 种 N-亚硝胺类化

[21] 张力群,刘少颖,任韧,等.超高效液相色谱-串

合物[J].预防医学,2021,33(8):855-858.

Determination of Nitrosamines Disinfection By-products in Drinking Water Treatment Plant in Chengdu City by Ultra-high Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

XIAO Feirui, ZHANG Yaxuan, FANG Shuhong, SUN Jing

(College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: Compared with common halogenated disinfection byproducts, N-nitrosamines in drinking water have higher toxicity and carcinogenic risk, which has attracted more attention in recent years. The detection method of nitrosamines disinfection by-products in waterworks was optimized by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and the method was applied to a drinking water plant in Chengdu under a sodium hypochlorite disinfection process. Active carbon column was used for solid-phase extraction at trace level (ng/L) in water samples. ACQUITY Premier HSS T3 column was used for separation, acetonitrile-10 mmol/L ammonium acetate and acetic acid buffer solution (pH=4.1) as mobile phase for gradient elution. An analytical method for simultaneous detection of 9 nitrosamines disinfection by-products in drinking water by UPLC-MS/MS was established, using NDMA-d6 as recovery indicator and NDPA-d14 as internal quantitative standard by ESI+ multiple reaction detection modes. The method detection limits of this analytical method for the nine nitrosamines range from 1.04-2.19 ng/L. The recoveries were 74.71% - 91.58%. The liner range (without sample pretreatment) was 5-200 μg/L, with $r>0.99$. The detection limit of dimethylnitrosamine is lower than that specified in the Standards for Drinking Water Quality (GB 5749-2022). The sample pretreatment method is simple. This method can determine 9 nitrosamines disinfection byproducts simultaneously. In April 2022, an investigation of a drinking water plant in Chengdu was carried out. It was found that none of the 9 main nitrosamines were detected. The effect of sodium hypochlorite disinfection process on the formation of nitrosamine was not obvious when concentrations of ammonia nitrogen were relatively low.

Keywords: nitrosamines; disinfection by-product; drinking water treatment plant; disinfection process; UPLC-MS/MS