

· 专论与综述 ·

水中消毒副产物的监测方法研究进展

胡冠九^{1,2},徐明华³,高占啟¹

(1. 国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室,江苏省环境监测中心,江苏 南京 210019;
2. 江苏省太湖水质监测中心站,江苏 南京 210019;3. 江苏省农药协会,江苏 南京 210024)

摘要:含氯、含氧等杀菌类消毒剂在饮用水生产、废水排放、再生水利用等环节应用广泛,会与水中的前驱物通过取代、氧化还原、水解、加成等反应形成种类繁多的消毒副产物(DBPs)。DBPs的靶标监测基于已知DBPs的特性如挥发性、半挥发性、不挥发性等,采取相应的前处理和仪器分析方法;非靶标鉴别可对大量未知的DBPs进行筛查。综述了三卤甲烷、卤乙酸、卤代苯醌、卤代酚、卤代硝基甲烷、卤代羟基呋喃、N-亚硝胺等7类常见DBPs的靶标监测方法,以及水中DBPs的非靶标鉴别方法,并从重视监测、完善环境监测与评价方法、加强环境管控等方面提出了今后DBPs的监测与管理建议。

关键词:杀菌类消毒剂;消毒副产物;监测方法;水质

中图分类号:X592;X830.2 文献标志码:A 文章编号:1006-2009(2022)01-0010-06

Research Progress on Monitoring Methods for Disinfection By-products in Water

HU Guan-jiu^{1,2}, XU Ming-hua³, GAO Zhan-qi¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210019, China;
2. Jiangsu Provincial Water Monitoring Center of Lake Taihu, Nanjing, Jiangsu 210019, China;
3. Jiangsu Provincial Pesticides Association, Nanjing, Jiangsu 210024, China)

Abstract: Disinfectants containing chlorine and oxygen were widely applied in drinking water production, wastewater discharge and reclaimed water use, and would react with precursors in water through substitution, redox, hydrolysis and addition to form a wide variety of disinfection by-products (DBPs). Based on known characteristics, such as volatile, semi-volatile and non-volatile, the target monitoring of DBPs adopted corresponding pretreatment and instrumental analysis methods. Non-target identification was suitable to screen a large number of unknown DBPs. The target monitoring methods for seven kinds of common DBPs, such as trihalomethanes, haloacetic acids, halobenzoquinones, halophenols, halonitromethanes, halogenated hydroxyfurans, N-nitrosamines, and non-target identification methods of DBPs in water were reviewed. Some suggestions for DBPs monitoring and management in the future were put forward from the aspects of paying attention to monitoring, improving environmental monitoring and evaluation methods and strengthening environmental control.

Key words: Disinfectant; Disinfection by-products; Monitoring methods; Water quality

杀菌类消毒剂(以下简称消毒剂)能杀死水中病原菌、病毒等致病微生物,预防疾病传播,在水处理工艺中不可或缺。消毒剂除了灭菌消毒外,也会与水中物质反应生成消毒副产物(DBPs)。一些DBPs具有细胞毒性、遗传毒性,以及致癌、致畸、致突变性和内分泌干扰性^[1],引起生殖、发育等副作

用^[2],与膀胱癌、直肠癌和结肠癌的发生有关^[3]。自20世纪70年代首次报道饮用水中存在DBPs以

收稿日期:2021-03-16;修订日期:2021-11-12

基金项目:江苏省环保科研基金资助项目(2018002)

作者简介:胡冠九(1969—),女,江苏连云港人,研究员级高级工程师,博士,从事环境监测技术与科研工作。

来,已有700多种DBPs被鉴定出^[2]。随着消毒剂的普遍使用,DBPs在环境中分布广泛,给生态环境和人体健康带来的安全隐患日益受到关注^[4]。今综述消毒剂的种类、DBPs的产生环节与形成机理,以及7类常见DBPs的监测方法,为科学监测水环境中的DBPs、减少其潜在危害提供技术支撑。

1 常用消毒剂

常用的化学消毒剂包括含氯消毒剂如氯(氯气或液氯)、次氯酸钠、氯胺、二氧化氯等,以及含氧消毒剂如臭氧、过氧乙酸等。氯在水中生成次氯酸,能穿透细胞壁,氧化破坏细菌、病毒的酶系统。由于氯的杀菌效果受pH值影响,不能完全抑制水中微生物再生长,且氯气或液氯的使用具有潜在安全风险,因而氯化消毒陆续被二氧化氯、臭氧、氯胺等消毒技术所替代。在上述几种消毒技术中,氯消毒较普遍应用于集中式供水和分散式供水,成本较低;二氧化氯主要应用于中小型集中式供水,成本较高,杀灭水中病原微生物的效果较好,能有效灭活贾第鞭毛虫和隐孢子虫,缺点是其化学性质不稳定,贮存、运输比较困难,稳定制剂的生产成本高;臭氧消毒能力强于氯,较多应用于欧洲集中式供水,成本较高,须现制现用,无持久消毒能力,难以在大中型管网系统维持长久的消毒效果;氯胺灭活微生物的能力较弱,常作为二次消毒剂应用于中大型集中式供水,成本适中^[5]。

2 DBPs产生环节

在饮用水生产、废水排放、再生水使用等场合均会使用消毒剂。

在饮用水生产流程,最终会使用消毒工艺以减少源水中的病毒、细菌等。除了杀灭病原体外,消毒剂还作为氧化剂对水除味、除色,氧化铁、锰,改善凝结、过滤效率,抑制沉淀池、过滤器底部藻类生长和饮水系统中生物再生长^[3]。饮用水氯消毒时,末端出水须保持一定量的余氯,作为指示饮用水安全的指标之一,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定管网末梢水中余氯的质量浓度应≥0.05 mg/L。

在医疗废水的一级处理(简单处理)、二级处理(生化处理)和三级处理(深度处理)中均有加氯消毒工艺。多数医疗废水经一级处理后排入市政污水管道,与普通生活污水一并进行后续再处理,

经二、三级处理的医疗废水达标后可排入自然水体^[6]。纺织品印染加工行业在用次氯酸钠或亚氯酸钠漂白棉纤维,或用亚溴酸钠氧化退浆时,纤维素会水解、降解生成有机卤化物,成为可吸附有机卤素(AOX)的来源^[7]。次氯酸钠等在此过程中虽然主要被用作氧化剂,但也会产生DBPs。

市政污水经混凝、沉淀、过滤,最后经消毒处理成为再生水,主要用作工业用水、农业用水及城市杂用水。再生水虽然不会被人直接饮用,但会通过皮肤、呼吸途径与人接触,还会通过地表径流、农业灌溉、渗入地下水等途径间接被人体吸收。

水产养殖水体、游泳池等场所的常规例行消毒,在抗击震灾、防治疫情时临时使用大量消毒剂对建筑、垃圾、生物残留、医疗废物等消毒,以及消毒剂越来越多的居家使用,均会造成消毒剂及DBPs直接或经城镇污水处理厂进入环境。

3 水中DBPs的形成机理及危害

消毒剂能与水中天然有机质(如腐殖酸、富里酸、胡敏酸、羧酸、糖类、氨基酸等),以及工农业生产的生活排入水中的有机物(含羧基、芳香基、氨基和羟基等基团)与无机物(溴化物、碘化物)等前驱物生成各种DBPs,细菌、病毒也会与消毒剂反应形成DBPs。以氯消毒剂消杀细菌为例,细菌细胞膜的通透性被氯改变,细胞壁、细胞膜和细胞质(核酸、氨基酸和蛋白质)等释放入水中,与氯反应生成DBPs^[8]。DBPs可分为含碳消毒副产物(C-DBPs)和含氮消毒副产物(N-DBPs),常见的C-DBPs有三卤甲烷、卤乙醛、卤代酮、卤乙酸、卤代芳香类、卤代苯醌类、卤代酚、醛类和卤酸盐(氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐)等,常见的N-DBPs有卤化氰、卤乙腈、卤代硝基甲烷、卤代羟基呋喃类、卤代乙酰胺和N-亚硝胺等^[3,8-10]。

DBPs生成过程中涉及的反应有取代、氧化还原、水解、加成等^[1,4],其中取代反应在氯化消毒中最常见。消毒剂次氯酸极化成Cl⁺-OH⁻,带有部分正电荷的氯原子攻击带有部分负电荷的碳原子形成氯代产物。如在氯化消毒时,若水中含有间二苯酚,则其极易与次氯酸通过取代反应形成单氯、二氯及三氯取代的间二苯酚;若用氯胺处理含碘化的水,则水中天然有机质会生成碘取代的DBPs,如碘仿、碘乙腈、碘乙酰胺、碘乙酸等^[1,11]。

多数化学消毒剂是氧化剂,在消毒过程中经常

发生氧化还原反应,如水中酚类化合物在消毒时会被氧化成苯醌。此外,氯化消毒系统中还存在 Baeyer-Villiger 氧化反应,将酮氧化成相应的酯,或将环酮氧化成内酯。在消毒过程中还有水解反应,如二氯乙腈水解成二氯乙酰胺后,再进一步水解成二氯乙酸。有报道表明,卤乙酸与一些其他三卤代 DBPs(如水合氯醛)会发生水解形成三卤甲烷^[12]。天然有机质及人类活动产生的物质中有多种不饱和化学键,如烯键(C=C)、炔键(C≡C)、酮键(C=O)、亚胺键(C=N)、腈键(C≡N)等,这些物质易与消毒剂次氯酸或氯胺发生加成反应,形成加成产物或其异构体。如在丙烯酰胺氯(胺)化时,初始的 Cl⁺转移到双键上形成一个氯𬭩离子,然后加成 OH⁻,生成中间体羟基氯化丙烯酰胺^[13]。

由于实际水体中所含的前驱物种类各异,消毒过程中的化学反应非常复杂,很多反应同时进行,导致 DBPs 种类繁多,且最终产物难以预测。以 DBPs 中间体三卤羟基环戊烯二酮为例,其生成过程包括苯环的溴取代、氧化、加成和脱羧等反应,在过量游离氯存在时,其最终被分解成三卤甲烷和卤乙酸^[14]。

一些 DBPs 具有很强的危害性^[1-3]。如三卤甲烷对动物具有致癌作用;二氯乙酸、三氯乙酸等卤乙酸具有致突变活性;二氯乙腈已被确认具有致癌、致畸、致突变性;3-氯-4-(二氯甲基)-5-羟基-2-(5氢)-呋喃酮是一种强的致诱变化合物(Mutagen X, MX);卤代硝基甲烷的动物细胞遗传毒性甚至超过 MX,且具有很强的致突变性。

4 DBPs 监测方法

目前已被识别的 DBPs 有 700 多种,其中氯化 DBPs 有 300 多种^[2],还有更多未知的 DBPs。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》(GB/T 5750.10—2006)中仅规定了 14 种 DBPs 的检测方法,包括三氯甲烷、三溴甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、二氯甲烷、甲醛、乙醛、三氯乙醛、二氯乙酸、三氯乙酸、氯化氰、2,4,6-三氯酚、亚氯酸盐、溴酸盐等,其余 DBPs 的检测方法还在不断研发中。DBPs 的检测主要包括靶标分析和非靶标鉴别。靶标分析基于已知 DBPs 的特性,针对挥发性、小分子有机 DBPs 如三卤甲烷等的前处理方法有顶空、吹扫捕集等,针对半挥发、不挥发有机 DB-

Ps 如卤乙酸、卤代苯醌、卤代酚、卤代硝基甲烷、卤代羟基呋喃、N-亚硝胺等的前处理方法有液液萃取、固相萃取、固相微萃取、膜萃取、衍生化(重氮甲烷、酸化甲醇)等,检测方法有气相色谱(GC)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)、高效液相色谱(HPLC)、高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)、毛细管电泳(CE)等。对于无机 DBPs 如卤酸盐,可用离子色谱(IC)、分光光度法等检测^[15-16]。当化合物成分未知时,常用非靶标技术筛查样品中的化合物种类,该技术具有灵敏、快速、高通量等特点,一次检测可识别出几十乃至几千种物质^[17]。

DBPs 种类繁多,目前仍有大量 DBPs 或 AOX 中的具体成分未能鉴别,无法进行有效的风险管理。因此,需要发展多种 DBPs 同步、高效的检测方法,对大量未知 DBPs 进行识别与鉴定。

4.1 几类常见 DBPs 的分析方法

4.1.1 三卤甲烷

三卤甲烷是首次在经氯气消毒的饮用水中发现的 DBPs,氯代和溴代三卤甲烷等的研究最早开展,国内外标准分析方法主要采用顶空、吹扫捕集前处理,GC-ECD、GC-MS 检测^[18-22]。碘代三卤甲烷采用上述前处理方法的回收率较低(<50%),宜采用液液萃取^[3,23]。近年来,也有将固相微萃取应用于饮用水中三卤甲烷前处理的报道^[24]。

4.1.2 卤乙酸

卤乙酸多采用液液萃取、固相萃取、固相微萃取、萃取衍生同步、封闭环路萃取前处理,GC、GC-MS 检测,也有用 HPLC、CE、IC 等检测,检出限一般能达到 μg/L 级^[25]。我国饮用水中一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸的标准检测方法是液液萃取衍生-GC-ECD 法,美国 EPA 检测卤乙酸通常采用甲基叔丁基醚液液萃取,加入 1,2-二溴丙烷作为内标物,酸化甲醇或叠氮甲烷衍生化后 GC-ECD 或 GC-MS 测定^[26-27]。李少霞等^[28]采用 GC-ECD 测定饮用水中卤代乙酸,检出限为 0.5 μg/L ~ 1.25 μg/L。刘丽菁等^[29]采用 IC 测定饮用水中二氯乙酸和三氯乙酸,回收率分别为 90.5% ~ 99.4% 和 86.5% ~ 97.0%,检出限分别为 1.22 μg/L 和 1.90 μg/L。

4.1.3 卤代苯醌

水中卤代苯醌类 DBPs 的前处理方法包括液液萃取、分散液液微萃取、固相萃取、固相微萃取

等,检测方法有 GC-MS、HPLC、超高效液相色谱(UPLC)、HPLC-MS 等,固相萃取-HPLC-MS 的方法检出限在 ng/L 级,其余方法的检出限略高^[30]。

4.1.4 卤代酚

水中氯酚类化合物检测方法主要有 GC、GC-MS、HPLC、HPLC-MS 等。《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》(GB/T 5750.10—2006)规定用 GC-ECD 和顶空固相微萃取-GC-ECD 测定饮用水中 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚及五氯酚;水和废水中五氯酚的标准测定方法为萃取/反萃取/衍生化-GC-ECD 法,检出限为 0.01 μg/L^[31];2-氯酚、4-氯酚、五氯酚、2,4-二氯酚、2,6-二氯酚、2,4,6-三氯酚、2,4,5-三氯酚、2,3,4,6-四氯酚等的标准测定方法还有液液萃取或固相萃取/衍生化后 GC-MS 法,检出限为 0.1 μg/L ~ 0.2 μg/L^[32],以及液液萃取-GC-FID 法,检出限在 1 μg/L 左右^[33]。美国 EPA 采用液固萃取-GC-MS 测定饮用水中氯酚类^[34],液液萃取-GC-MS 测定地表水和废水中氯酚类^[35]。LC 法的检出限更低,冷俊等^[36]采用固相萃取-HPLC 检测水体中 7 种氯酚类化合物,检出限为 0.015 μg/L ~ 0.5 μg/L;陈建华等^[37]采用固相萃取-UPLC 检测水中氯酚类化合物,测定下限为 50.8 ng/L ~ 128 ng/L。

4.1.5 卤代硝基甲烷

美国 EPA 采用液液萃取-GC-ECD 测定氯代硝基甲烷(包括一氯硝基甲烷、二氯硝基甲烷和三氯硝基甲烷)^[38],结合固相萃取-GC-MS 或吹扫捕集-GC-MS/MS 对分析结果进行确认。Plewa 等^[39]采用 GC-低分辨或高分辨 MS 分析了 9 种硝基甲烷,包括一氯硝基甲烷、二氯硝基甲烷、三氯硝基甲烷、一溴硝基甲烷、二溴硝基甲烷、三溴硝基甲烷、二溴一氯硝基甲烷、一溴二氯硝基甲烷和一氯一溴硝基甲烷。三卤代硝基甲烷具有热不稳定性,在高温下易分解成三卤甲烷,当采用 GC-ECD 或 GC-MS 分析时,应特别注意控制系统温度,如控制 GC 进样口温度为 170 °C,GC-MS 接口温度为 225 °C^[40]。卤代硝基甲烷还可以采用跟踪炉温模式(Track Oven Mode)下的冷柱头进样联合 GC-MS 分析^[41],该冷柱头进样方式与传统的分流/不分流进样相比,减少了水中卤代硝基甲烷尤其是二溴氯甲烷和三溴硝基甲烷的热解。Huang

等^[42]采用液液萃取分析卤代硝基甲烷,方法线性好($r > 0.992$),回收率为 81% ~ 120%,检出限为 0.017 μg/L ~ 0.217 μg/L。

4.1.6 卤代羟基呋喃

3-氯-4-(二氯甲基)-5-羟基-2-(5 氢)-呋喃酮经液液萃取后,用三氟化硼甲醇溶液或酸化甲醇衍生化,GC-ECD、GC-高分辨或低分辨 MS 及 MS/MS 测定。目前饮用水中检测到的 MX 质量浓度通常低于 80 ng/L,而当源水中溴化物浓度较高时,则会生成高达 100 ng/L ~ 310 ng/L 的溴代 MX^[3]。

4.1.7 N-亚硝胺

美国 EPA 8270E-2017^[35]和 EPA 525.3^[34]分别采用液液萃取和液固萃取-GC-MS 测定水中 N-亚硝基二正丙胺和 N-亚硝基二甲胺,EPA 521 采用固相萃取-GC-MS/MS 测定饮用水中的亚硝胺 DBPs^[43]。贾立明等^[44]建立了固相萃取-GC-MS 分析水样中 9 种亚硝胺的方法。张秋菊等^[45]采用顶空固相微萃取-GC-MS 测定了 N-硝基二甲胺、N-亚硝基甲乙胺、N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二丙胺、N-亚硝基二丁胺、N-硝基哌啶、N-亚硝基二苯胺等 7 种亚硝胺类化合物,而该方法不适用于热不稳定亚硝胺(如亚硝基二苯胺)的测定,且灵敏度不高。目前多采用固相萃取-HPLC-MS/MS 检测亚硝胺,检出限可达 ng/L 级,回收率在 70% 以上^[46]。

4.2 DBPs 的非靶标分析

对于未知 DBPs,常用的鉴定方法为 GC-MS 和 HPLC-MS。如用二维 GC × GC-qMS 结合 OECD QSAR Toolbox Ver. 3.2 非靶向筛选方法鉴别原水氯化、氯胺化或臭氧化过程中形成的 DBPs,在每个样品中初步鉴别出 500 多种 DBPs^[47]。近年来,具有质量超高分辨率的傅里叶转化离子回旋加速共振质谱与电喷雾离子化技术(ESI FT-ICR MS)发展很快,在鉴别水中未知 DBPs 及其前驱物的分子组成方面发挥了重要作用。氯化饮用水样品通过 ESI FT-ICR MS 可鉴别出 659 种单氯代产物、348 种二氯代产物、441 种单溴代产物、37 种二溴代产物、178 种单碘代产物、13 种二碘代产物、15 种单氯代和碘代产物^[48-49]。

5 DBPs 的环境监测与管理建议

5.1 重视环境中 DBPs 的监测

不仅在饮用水消毒过程中会产生DBPs,在医疗、纺织印染等排放废水及市政再生水处理过程中,只要水中存在前驱物,就会产生DBPs。然而,目前我国仅在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中对14种DBPs进行控制,在《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)中对AOX进行控制,诸多DBPs尚未被纳入环境管理。因此,应根据水中存在的前驱物,及时识别DBPs的产生场合,将更多的DBPs作为环境特征污染物列入监测计划。

5.2 完善DBPs的环境监测与评价方法

基于DBPs种类多的特点,针对已知DBPs,开发多种类同时测定的高效、灵敏、系统化监测方法;针对未知DBPs,根据源水性质和DBPs生成机理,发展非靶向鉴定技术,定性和筛选出更多的DBPs。此外,还应加强DBPs标准样品的研制和标准监测方法的制修订,实现更多DBPs的准确定量和监测方法标准化。在对环境中DBPs深入监测、调查的基础上,对浓度水平和检出频次高的DBPs进行健康风险和环境风险评估,对源水中相应的前驱物进行甄别,最终确定相应的环境控制或排放标准限值。

5.3 加强环境中DBPs的管控

首先,应加强饮用水水源保护,通过化学预氧化、强化混凝、活性炭吸附/膜滤、生物预处理及组合工艺去除DBPs前驱物,从源头减少DBPs的产生;其次,可通过使用替代消毒剂、改进水处理工艺来减少DBPs;最后,可采用活性炭吸附、曝气吹脱、膜滤等方法去除已生成的DBPs,从而有效管控环境中的DBPs,保障水质安全和人群健康。

[参考文献]

- [1] SUN X F, CHEN M, WEI D B, et al. Research progress of disinfection and disinfection by-products in China [J]. J. Environ. Sci., 2019, 31(5): 52–67.
- [2] RICHARDSON S D, PLEWA M J, WAGNER E D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(10): 666–684.
- [3] 赵玉丽,李杏放.饮用水消毒副产物:化学特征与毒性[J].环境化学,2011,30(1):20–33.
- [4] 李志刚,鲜啟鸣.水中亚硝胺类消毒副产物的污染现状、形成与控制[J].环境监控与预警,2017,9(6):1–7.
- [5] 吕佳,岳银玲,张岚.国内外饮用水消毒技术应用与优化研究进展[J].中国公共卫生,2017,33(3):428–432.
- [6] 陈笠,李正山,黄正文,等.医疗废水消毒技术探讨[J].成都大学学报(自然科学版),2012,31(2):185–187.
- [7] 陈荣忻. AOX与纺织品[J].印染,2009,22(48):51.
- [8] 李林林,刘佳蒙,宋弱尧,等.饮用水中典型微生物消毒过程中消毒副产物的生成规律[J].中国环境科学,2016,36(12):3631–3638.
- [9] JULIEN L R, MICHAEL J P, ELIZABETH D W, et al. Chloramination of wastewater effluent: toxicity and formation of disinfection byproducts [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 58:135–145.
- [10] 李海青,蔡烨,张利明,等.气相色谱-质谱法测定饮用水中消毒副产物卤代腈[J].环境监测管理与技术,2014,26(5):37–39.
- [11] NANA O B A, HANNAH K L, MICHAL J P, et al. Disinfection byproducts and halogen-specific total organic halogen speciation in chlorinated source waters—The impact of iopamidol and bromide [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 89: 90–101.
- [12] LIU W, WEI D, LIU Q, et al. Transformation pathways and acute toxicity variation of 4-hydroxy benzophenone in chlorination disinfection process [J]. Chemosphere, 2016, 154:491–498.
- [13] DING S, CHU W, BOND T, et al. Formation and estimated toxicity of trihalomethanes, haloacetonitriles, and haloacetamides from the chlor(am)ation of acetaminophen [J]. J. Hazard. Mater., 2018, 341:112–119.
- [14] PAN Y, LI W B, LI A M, et al. A new group of disinfection by-products in drinking water: trihalo-hydroxy-cyclopentene-diones [J]. Environ. Sci. Technol., 2016, 50(14):7344–7352.
- [15] 张纯淳. GC-MS/MS法测定水中多种N-亚硝胺类化合物[J].环境监测管理与技术,2019,31(3):57–59.
- [16] 朱剑禾,黄丽萍,朱月芳.顶空气相色谱法在测定水中三氯乙醛的应用[J].环境监控与预警,2012,4(3):29–31.
- [17] 毛佳迪,于南洋,于红霞,等.环境中有机污染物的高通量筛查技术研究进展[J].环境化学,2020,39(1):156–165.
- [18] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法 有机物指标:GB/T 5750.8—2006 [S].北京:中国标准出版社,2006.
- [19] 环境保护部.水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法:HJ 620—2011[S].北京:中国环境科学出版社,2011.
- [20] 环境保护部.水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法:HJ 639—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [21] USEPA. Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry: Method 524.2[S]. Washington D. C.: USEPA, 1995.
- [22] USEPA. 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: Method 551.1[S]. Washington D. C.: USEPA, 1998.
- [23] 李振林,赵芳,马亚红,等.气相色谱法测定饮用水中碘代消毒副产物碘代三卤甲烷的研究[J].分析测试学报,2015,34(1):14–18.

- (11):1302–1306.
- [24] 刘金明,徐斌,朱文倩,等.固相微萃取(SPME)–气质(GC/MS)联用法分析饮用水中痕量碘代三卤甲烷[J].给水排水,2015(8):9–15.
- [25] 褚春莹,谭培功,房贤文.气相色谱–质谱联用法测定水中卤代乙酸类化合物[J].环境监测管理与技术,2016,28(5):55–57.
- [26] USEPA. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection: Method 552.3[S]. Washington D. C.: USEPA, 2003.
- [27] USEPA. Disinfection by-products: haloacetic acids and trichlorophenol, micro liquid-liquid extraction GC method: Method 6251B [S]. Washington D. C.: USEPA, 1995.
- [28] 李少霞,梁旭霞,杨业,等.气相色谱法测定饮用水中的消毒副产物——卤乙酸[J].华南预防医学,2007,33(2):57–59.
- [29] 刘丽菁,林麒,杨艳.免试剂离子色谱法测定饮水消毒副产物二氯乙酸、三氯乙酸[J].中国卫生检验杂志,2013,23(10):2236–2237.
- [30] 姜名珊,马继平,李爽,等.水中卤代苯醌类消毒副产物分析方法研究进展[J].青岛理工大学学报,2019,40(2):107–111.
- [31] 环境保护部.水质 五氯酚的测定 气相色谱法:HJ 591—2010[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [32] 环境保护部.水质 酚类化合物的测定 气相色谱–质谱法:HJ 744—2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [33] 环境保护部.水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法:HJ 676—2013[S].北京:中国环境科学出版社,2013.
- [34] USEPA. Determination of semivolatile organic chemicals in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): Method 525.3[S]. Washington D. C.: USEPA, 2012.
- [35] USEPA. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry: Method 8270E – 2017[S]. Washington D. C.: USEPA, 2017.
- [36] 冷俊,夏青,汤洁.固相萃取–高效液相色谱法测定水中氯酚类化合物[J].环境监控与预警,2016,8(2):20–22.
- [37] 陈建华,彭刚华,乔支卫,等.固相萃取–超高效液相色谱法检测地表水中7种氯酚类化合物[J].中国环境监测,2015,31(3):144–149.
- [38] WEINBERG H S, KRASNER S W, RICHARDSON S D, et al. The occurrence of disinfection by-products(DBPs) of health concern in drinking water: Results of a nationwide DBP occurrence study[R/OL].[2020-04-07].www.epa.gov/athens/publications/EPA-600-R-02-068.pdf.
- [39] PLEWA M J, WAGNER E D, JAZWIERSKA P, et al. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: Chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity [J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(1):62–68.
- [40] CHEN H, YIN J, ZHU M, et al. Cold on column injection coupled with gas chromatography/mass spectrometry for determining halonitromethanes in drinking water[J]. Anal. Meth., 2016, 8(2):362–370.
- [41] CHEN P H, RICHARDSON S D, MAJETICH G, et al. Hydrogen abstraction and decomposition of tribromonitromethane and other trihalocompounds by GC/MS [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(15):3362–3371.
- [42] HUANG F Q, RUAN M Y, YAN J D, et al. An improved method for determining HNMs in drinking water [J]. Water Science & Technology Water Supply, 2013, 13(5):1257–1264.
- [43] USEPA. Determination of nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column and solid phase extraction and capillary column gas chromatography: Method 521 [S]. Washington D. C.: USEPA, 2004.
- [44] 贾立明,陈鑫,林楠,等.固相萃取气质联用法测定饮用水中亚硝胺类消毒副产物[J].环境化学,2016,35(6):1325–1328.
- [45] 张秋菊,郭祖鹏,李明珠,等.顶空固相微萃取–气相色谱–质谱法测定7种亚硝胺类化合物[J].中国卫生检验杂志,2009,19(16):1234–1236.
- [46] ZHAO Y Y, BOYD J, HRUDEY S E, et al. Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Environ. Sci. Technol., 2006, 40(24):7636–7641.
- [47] LI C M, WANG D H, LI N, et al. Identifying unknown by-products in drinking water using comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometry and in silico toxicity assessment[J]. Chemosphere, 2016, 163:535–543.
- [48] WANG X, WANG J, ZHANG Y H, et al. Characterization of unknown iodinated disinfection byproducts during chlorination/chloramination using ultrahigh resolution mass spectrometry[J]. Sci. Total Environ., 2016, 554/555:83–88.
- [49] ZHANG H F, ZHANG Y H, SHI Q, et al. Characterization of unknown brominated disinfection byproducts during chlorination using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. Environ. Sci. Technol., 2014, 48(6):3112–3119.

本栏目编辑 姚朝英

启事

本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据–数字化期刊群、重庆维普中文科技期刊数据库,凡被录用的稿件将同时在相关数据库产品中进行网络出版或提供信息服务,其作者著作权使用费与本刊稿酬一并支付。如作者不同意将文章编入数据库,请在来稿中注明,本刊将做适当处理。