

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.18.006

# 饮用水中总有机卤素分析方法的研究进展

肖融<sup>1</sup>, 方超<sup>1</sup>, 段友丽<sup>2</sup>, 楚文海<sup>1</sup>

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海智态数据科技有限公司, 上海 200072)

**摘要:** 消毒工艺是保障饮用水微生物安全的关键措施, 而由消毒剂与前体物反应生成的消毒副产物(DBPs)被发现具有潜在的健康风险。尽管饮用水中大多数已被识别的DBPs是卤代有机物, 但在消毒后出水中, 已知的DBPs所含有机卤素的浓度之和在总有机卤素(TOX)检测值中的占比通常不超过50%。由此, TOX作为一项可代表所有卤代有机DBPs的综合性参数和毒性指标而在饮用水消毒及DBPs研究中广受关注。针对饮用水中TOX的分析方法, 介绍了两类已有国内外标准指导的常规检测方法, 讨论了检测过程中可能干扰分析结果的影响因素, 对比了几类新型TOX检测方法并汇总了饮用水中TOX的浓度水平, 最后提出了有关TOX分析研究的展望。

**关键词:** 总有机卤素; 消毒副产物; 饮用水

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)18-0036-08

## Research Progress of Total Organic Halogen Analysis in Drinking Water

XIAO Rong<sup>1</sup>, FANG Chao<sup>1</sup>, DUAN You-li<sup>2</sup>, CHU Wen-hai<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Chitech Data Technology Co. Ltd., Shanghai 200072, China)

**Abstract:** Disinfection is a key measure for ensuring the microbiological safety of drinking water, while disinfection by-products (DBPs) formed by the reaction of disinfectants and precursors have been reported to pose potential health risks. Although most of the identified DBPs are halogenated organics, in most cases, no more than 50% of the total organic halogen (TOX) detected in disinfected drinking water could be attributed to known single species. Therefore, TOX, as a collective parameter and a toxicity index of all halogenated organic DBPs, has been widely concerned in the field of disinfection and DBPs research. Focusing on the analysis method of TOX in drinking water, this paper introduced two standard methods, and then discussed the influencing factors during TOX analysis. In addition, several novel TOX analytical methods were introduced, and the concentration levels of TOX in drinking water were summarized. Finally, the development trends and research requirements of TOX analysis were put forward.

**Key words:** total organic halogen; disinfection by-products; drinking water

饮用水消毒工艺可有效地灭活水源水中的致病微生物、抑制供水管网细菌滋生, 被认为是20世

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52325001、52170009); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201005)  
通信作者: 楚文海 E-mail: 1world1water@tongji.edu.cn

纪全球公共健康领域的最大成就之一<sup>[1]</sup>。现如今常用的消毒工艺包括投加化学消毒剂(如氯、二氧化氯、氯胺及臭氧)、物理紫外消毒以及组合消毒工艺(如紫外/氯、紫外/氯胺)等。然而,消毒剂在灭活病原微生物的同时会与水中有机物和/或无机物反应生成一系列具有致癌、致畸、致突变特性的消毒副产物(DBPs)。迄今为止,饮用水中已有超过 700 种 DBPs 被识别,其中仅约百种 DBPs 的细胞毒性和基因毒性得到生物试验研究,而被纳入各国饮用水水质标准中的 DBPs 几乎不超过 30 种<sup>[2-4]</sup>。

尽管饮用水中大多数已被识别的 DBPs 是卤代有机物,但氯消毒饮用水中已知 DBPs 所含有机卤素的浓度之和在总有机卤素(TOX)检测值中的占比约为 50%,而当消毒剂为二氧化氯或氯胺时,该比值通常不超过 20%。实际调研结果显示,饮用水中的 TOX 浓度明显高于天然水体及水厂原水<sup>[5]</sup>,证明饮用水中的 TOX 主要来源于消毒工艺。另外,毒理学研究表明,消毒后出水的毒性与水中 TOX 浓度呈正相关关系<sup>[5-7]</sup>。由此,考虑到分析识别饮用水中所有卤代有机 DBPs 并进行毒性试验的难度较大,TOX 作为一项可代表所有卤代有机 DBPs 的综合性参数和毒性指标在饮用水消毒及 DBPs 研究中日益受到关注。饮用水中 TOX 相关研究主要分为以下几个方面:①TOX 分析方法的开发和优化;②TOX 在不同原水水质条件、不同前体物类型以及不同消毒过程中的生成特性与生成机制;③TOX 在饮用水中的浓度水平及其与已知 DBPs 浓度和之间的差异;④TOX 的健康风险以及物化性质;⑤TOX 的源头及末端控制方法。

就 TOX 的检测而言,依据预处理方法对具有特定物化性质的 TOX 进行分类,可将其分为可吸附 TOX、可萃取 TOX 和可吹脱 TOX 等<sup>[8]</sup>,其中活性炭吸附被证明是回收率最高的预处理方法,其研究和应用广泛。现如今,普遍认为可吸附 TOX 测定值能代表水样中的 TOX 含量,另外检测可吸附 TOX 的预处理设备和分析仪器已实现产品化<sup>[8]</sup>。聚焦于饮用水中可吸附 TOX(以下所有“TOX”一词均指“可吸附 TOX”)分析方法的研究现状,介绍两种应用较为普遍且已有标准规程指导的分析方法,并讨论一系列可干扰分析结果的影响因素,对比几种新型检测方法并汇总多地饮用水中 TOX 的浓度水平,最后提出未来研究展望。

## 1 TOX 测定标准方法

### 1.1 微库仑法

除已发表文献外,国内外均有相关标准规范(见表 1)对微库仑法检测 TOX 进行了说明和规定。该方法的基本操作步骤为:①先利用硝酸酸化待测水样(至 pH<2),随后用活性炭吸附水样中的有机卤素(柱吸附或振荡吸附);②用酸化的硝酸钠溶液洗脱分离活性炭上的无机卤素离子;③通过燃烧使活性炭上的有机卤素热解转化为无机卤素;④卤化氢在载气的作用下进入滴定池,随后利用微库仑滴定法测定卤化氢浓度(见图 1)。

表 1 国内外微库仑法测定 TOX 标准比较

Tab.1 Comparison of microcoulometric methods for TOX analysis in domestic and foreign standards

标准名称	颁布组织	检出限/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检测范围/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	取样体积/ mL
GB/T 15959—1995	国家环境保护局	10.0	10~400	
EPA 9020B	美国环保局	10.0		100(TOX: 5~500 $\mu\text{g/L}$ )
				50(TOX: 501~1 000 $\mu\text{g/L}$ )
				25(TOX: 1 001~2 000 $\mu\text{g/L}$ )
EPA 1650C	美国环保局	6.6		
《美国水和废水监测标准方法》5320B	美国公共卫生协会、美国自来水协会和水环境联合会	5.0~10.0		100(TOX: 5~500 $\mu\text{g/L}$ )
				50(TOX: 250~1 000 $\mu\text{g/L}$ )
				25(TOX: 500~2 000 $\mu\text{g/L}$ )
ISO 9562:2004	国际标准化组织	10.0	10~300	

注: GB/T 15959—1995 指《水质 可吸附有机卤素(TOX)的测定 微库仑法》。

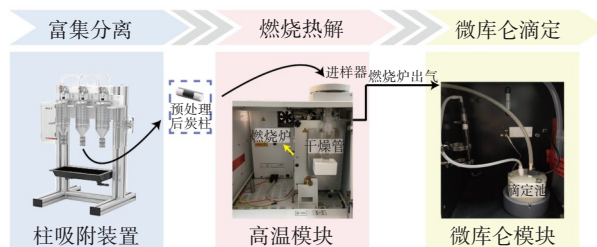


图 1 微库仑法测定 TOX 操作示意

Fig.1 Schematic illustration of the microcoulometric method used for TOX analysis

微库仑法检测 TOX 的原理是基于卤素离子与滴定池中恒定浓度  $\text{Ag}^+$  之间的反应。有机卤素化合物经燃烧热解后生成卤化氢, 进入滴定池后与电极释放的  $\text{Ag}^+$  迅速反应形成卤化银络合物  $\text{AgX}$ 。由于  $\text{AgX}$  不溶于乙酸电解液因而会产生沉淀并引起  $\text{Ag}^+$  浓度和参考电极电位的变化, 因此可通过公式计算进入滴定池的卤化氢浓度以及待测水样中的 TOX。值得说明的是, 一部分卤代有机物在饮用水 pH 条件下是以离子态形式存在, 为提高活性炭对该类卤代有机物的吸附效果, 在检测前需用硝酸调节水样 pH。另外, 由于燃烧管出气中除卤化氢外还含有部分水汽, 故需在燃烧管和滴定池之间设置干燥管, 以避免水汽凝结在管壁表面后再吸附卤化氢, 影响后续无机卤素的测量结果。

## 1.2 离子色谱法

微库仑法测定 TOX 通常是将所有卤素视为 Cl, 得到的质量浓度以 Cl 计, 但考虑到 Br 和 I 的相对原子质量大于 Cl, 则微库仑法的测定值不能很好地反映溴代有机物和碘代有机物的质量浓度。此外, 研究表明溴代 DBPs 和碘代 DBPs 的毒性高于其氯代同类物<sup>[2]</sup>, 总有机氯 (TOCl)、总有机溴 (TOBr)、总有机碘 (TOI) 已被用于考察处理工艺对饮用水 DBPs 以及毒性的控制效果<sup>[9]</sup>, 依据卤素的不同将 TOX 分开检测十分重要。我国环境行业保护标准《水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 离子色谱法》(HJ/T 83—2001) 对离子色谱法分类测定 TOX 给出了指导规

定, 该方法也是利用吸附—燃烧将待测水样中的有机卤素转化为无机卤素, 同样地, 在吸附前需要对待测样品进行酸化处理, 吸附后也需用酸化的硝酸钠溶液洗脱分离无机卤素。但在离子色谱法中, 燃烧产生的卤化氢并非进入滴定池, 而是先收集在吸收液中, 随后送至离子色谱 (IC) 直接检测其中的无机离子, 再由无机离子浓度推算得到待测水样中的有机卤素含量<sup>[10-13]</sup> (见图 2)。

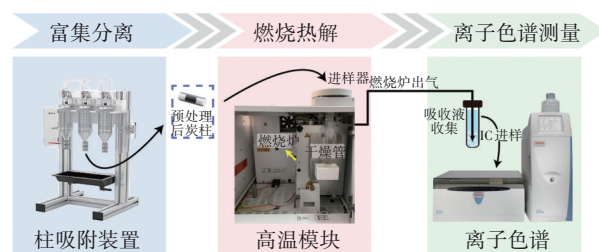


图 2 离子色谱法测定 TOX 操作示意

Fig.2 Schematic illustration of the ion chromatography method used for TOX analysis

HJ/T 83—2001 规定, 取样体积为 50~200 mL 时, TOCl 检测浓度范围为 15~600  $\mu\text{g/L}$ , TOBr 检测浓度范围为 9~1 200  $\mu\text{g/L}$ 。用吸附—热解—IC 检测 TOX 时, IC 后接检测器类型通常为电导检测器或紫外检测器。表 2 列出了已发表文献中用离子色谱法测定 TOCl (以 Cl 计)、TOBr (以 Br 计) 及 TOI (以 I 计) 的检出限和 (或) 对应研究中 IC 测量无机卤素离子的检出限<sup>[10-14]</sup>, 其中富集倍数为预处理水样与吸收液的体积比。

表 2 离子色谱法测定 TOX 的检出限

Tab.2 Detection limits of TOX analysis methods using ion chromatography method

水样体积/mL	吸收液种类	富集倍数/倍	色谱柱型号	检测器类型	检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
100	硫化钠溶液	20	IonPac AS9-SC(分析柱) IonPac AG9-SC(保护柱)	电导检测器	TOCl: 1.8, $\text{Cl}^-$ : 30.0, $\text{Br}^-$ : 70.0
100	硫化钠溶液	20	IonPac AS9-SC(分析柱) IonPac AG9-SC(保护柱)	紫外检测器	TOBr: 0.5, TOI: 0.5, $\text{Br}^-$ : 10.0, $\text{I}^-$ : 10.0
50	超纯水	10	IonPac AS19(分析柱) IonPac AG19(保护柱)	电导检测器	TOCl: 5.0, TOBr: 2.0, TOI: 2.0, $\text{Cl}^-$ : 3.0, $\text{Br}^-$ : 2.0, $\text{I}^-$ : 1.0
100	强还原性溶液	50	Metrosep A Supp 4(分析柱) Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0(保护柱)	电导检测器	TOCl: 0.9, TOBr: 9.7, TOI: 20.4
50	去离子水	2.5	$\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 测定: IonPac AS14A(分析柱) IonPac AG14A(保护柱) $\text{I}^-$ 测定: IonPac AS16(分析柱) IonPac AG16(保护柱)	电导检测器	$\text{Cl}^-$ : 3.1, $\text{Br}^-$ : 5.3, $\text{I}^-$ : 10.3
80	去离子水	4	Dionex AS-19(分析柱) Dionex AG-19(保护柱)		TOCl: 2.5, TOBr: 2.5, TOI: 6.3, $\text{Cl}^-$ : 10.0, $\text{Br}^-$ : 10.0, $\text{I}^-$ : 25.0



## 2 TOX 测量的影响因素

### 2.1 待测样品水质参数

#### 2.1.1 无机卤素浓度

在有机卤素的富集过程中,被吸附在活性炭上的无机卤素离子若未被洗脱,则会进入燃烧炉并随即在滴定池中与  $\text{Ag}^+$  反应形成卤化银络合物,致使 TOX 检测值高于真实浓度。ISO 9562:2004 规定,25 mL 浓度为 0.01 mol/L 的硝酸钠溶液可有效洗脱 1 000 mg/L 的  $\text{Cl}^-$ ,GB/T 15959—1995 也提出若待测水样中  $\text{Cl}^-$  浓度高于 1 g/L 时必须在分析前进行稀释,但有研究发现更低浓度的  $\text{Cl}^-$  也有可能对 TOX 的检测产生干扰<sup>[12]</sup>。Kinani 等<sup>[12]</sup>采用超纯水配制的加标溶液研究了  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  对微库仑法测量 TOX 的影响,结果显示, $\text{Br}^-$  对 TOX 检测的影响较小,但约 50% 的  $\text{I}^-$  被检测为 TOX,证明  $\text{I}^-$  对 TOX 检测的影响不可忽视。

#### 2.1.2 有机卤素性质

当饮用水中含有挥发性较强的有机卤化物时,这类物质可能会在水样的采集、运输、保存、操作以及样品预处理过程中损失,导致测得的有机卤素浓度较真实值偏低。此外,饮用水中一些难以被活性炭吸附的有机卤代物(如氯乙醇)以及一些在洗脱环节易于从活性炭上被洗脱分离的有机卤代物(如氯乙酸)在 TOX 检测过程中的回收率较低。

#### 2.1.3 溶解性有机碳含量

除无机卤素离子外,待测水样中的溶解性有机碳(DOC)也会影响 TOX 的测量。当水样中 DOC 浓度过高时,其会与待测样品中的有机卤素争夺 GAC 上的吸附活性位点,从而减少吸附用活性炭上的有效比表面积,使得 TOX 的检测值低于真实浓度。我国国家标准 GB/T 15959—1995 规定,若待测水样中的 DOC 浓度高于 10 mg/L 时必须在分析前对样品进行稀释。

#### 2.1.4 含硫物质

在用微库仑法测定燃烧热解生成的无机卤素时,若燃烧管出气中含有其他可与  $\text{Ag}^+$  反应生成沉淀的离子(如硫离子),这些离子也会引起  $\text{Ag}^+$  浓度以及参考电极电位的变化,则此时的检测值不能反映水样中 TOX 的真实浓度<sup>[8]</sup>。另外,在利用离子色谱法分开测定实际水样中  $\text{TOCl}$ 、 $\text{TOBr}$  和  $\text{TOI}$  时,Hua 等<sup>[13]</sup>发现在特定色谱柱和检测器条件下硫酸根

和亚硫酸根会干扰 IC 对  $\text{Br}^-$  的测定。

### 2.2 分析用试剂材料

#### 2.2.1 淬灭剂种类及淬灭时间

为抑制管网中微生物对水质的负面影响,自来水厂的出水中通常会存在一定量剩余的消毒剂(尤其是自由氯、氯胺等氯系消毒剂),其会继续与饮用水中的有机物反应,进而影响 DBPs 或 TOX 的检测结果<sup>[15]</sup>。此外,剩余消毒剂还可能在样品预处理时与活性炭吸附的或活性炭表面原有的有机物反应。为了防止 DBPs 或 TOX 在样品采集后继续生成,必须在取样后立即加入淬灭剂以中和剩余消毒剂<sup>[16]</sup>。就 TOX 检测而言,EPA 9020B、ISO 9562:2004 及我国 GB/T 15959—1995 和 HJ/T 83—2001 标准均规定在采样后加入亚硫酸钠以去除水样中剩余的活性氯。另外,美国 EPA 1650C 推荐选用的淬灭剂为硫代硫酸钠。考虑到亚硫酸盐已被证明有较强还原性,可导致卤代有机物被还原<sup>[17]</sup>,其他淬灭剂的使用也受到了越来越多的关注。Liu 等<sup>[18]</sup>以弱还原性淬灭剂亚砷酸钠为研究对象,探究了淬灭剂投加时间和投加剂量对 TOX 检测的影响,研究结果表明,当加入淬灭剂的化学计量数与剩余消毒剂的比值为 1:1,且淬灭时间控制在 15~60 min 时,亚砷酸钠的淬灭效果最好。

#### 2.2.2 活性炭种类及还原作用

Hua 等<sup>[13]</sup>对比了椰壳质活性炭及煤制活性炭用于 TOX 检测时的吸附效能,实验结果表明,使用椰壳质活性炭时 TOX 回收率更高。此外,以往的文献大多关注活性炭对有机卤素的吸附效果,但忽略了活性炭作为一种还原剂可能会与有机卤素发生反应并影响 TOX 检测的问题。Li 等<sup>[19]</sup>研究发现,活性炭的使用会导致 TOX 中部分有机氯胺被还原,而还原产物  $\text{Cl}^-$  会被洗脱液洗脱,使得 TOX 检测值比真实值低约 20%。在已有研究基础上,Li 等<sup>[20]</sup>进一步探究了活性炭对  $\text{TOBr}$  以及  $\text{TOI}$  的影响,结果显示,以腐殖酸为模型前体物时,消毒后水样中约 10% 的溴代有机物可被活性炭还原为  $\text{Br}^-$ ,而活性炭对碘代有机物的还原效果不明显。

#### 2.2.3 离子色谱法中的载气、吸收液类型

在用离子色谱法测定 TOX 时,燃烧管载气及吸收液的选择一直是研究热点。Hua 等<sup>[13]</sup>以去离子水为吸收液,对比了以纯氧为载气和以氧气和二氧化碳混合气体为载气时 TOX 的检测效果。研究显示,

以纯氧作为载气时实现了TOCl、TOBr及TOI的最高回收率。考虑到吸附了有机卤素的活性炭在氧气流中燃烧也会产生卤氧化物等其他无机卤化物,有研究者通过在吸收液中加入还原性物质从而将燃烧产物还原为卤化氢。Oleksy-Frenzel等<sup>[10]</sup>研究表明,利用硫化钠溶液作为吸收液,既提高了有机卤素向无机卤素的转化率,又避免了IC检测时产生叠峰的问题,使得TOX的检测更加精确。Kinani等<sup>[12]</sup>对比了过氧化氢、亚硫酸钠、硫化钠以及硫代硫酸钠四种还原性吸收液对TOX检测结果的影响,结果表明以硫代硫酸钠作为吸收液可实现更高的回收率。

需要说明的是,在选择吸收液的时候应考虑以下几个因素:①吸收液能够有效地将其他无机卤化物转化为卤化氢;②吸收液需与离子色谱有较好的兼容性;③吸收液所含物质不能影响IC对卤素离子的检测<sup>[12]</sup>。

离子色谱法检测TOX常用吸收液的种类及其优缺点如表3所示。

表3 离子色谱法检测TOX常用吸收液的优缺点  
Tab.3 Advantages and disadvantages of common absorbent solutions used for TOX analysis with ion chromatography method

吸收液种类	优点	缺点
纯水	与离子色谱的兼容性较好	无法还原高价态无机卤化物
过氧化氢	Cl <sup>-</sup> 和Br <sup>-</sup> 的回收率均高于85%	可氧化I <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> 的回收率小于10%
亚硫酸钠	Cl <sup>-</sup> 和Br <sup>-</sup> 的回收率均在90%以上	亚硫酸根会反应生成硫酸根, I <sup>-</sup> 的回收率低于60%
硫化钠	Cl <sup>-</sup> 和Br <sup>-</sup> 的回收率均高于95%, I <sup>-</sup> 的回收率可达90%以上	可产生Cl <sup>-</sup> 的分裂峰
硫代硫酸钠	Cl <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 和I <sup>-</sup> 的回收率均高于95%	

### 3 TOX测定新型方法

#### 3.1 超高效液相色谱-质谱法检测TOI

考虑到被测水样中无机盐离子浓度过高时会影响电喷雾离子化效果,而TOX检测过程中的活性炭吸附预处理几乎可去除所有的无机盐离子, Pan等<sup>[21]</sup>提出可充分利用超高效液相色谱(UPLC)的分离能力以及电喷雾质谱(ESI-MS)的检测能力,在

TOI检测过程中高效地检测I<sup>-</sup>。

与离子色谱法类似,该种新型方法是在吸附-热解-吸收处理后利用UPLC/ESI-MS检测吸收液中的I<sup>-</sup>。采用UPLC/ESI-MS检测I<sup>-</sup>主要面临两个难题:首先是在检测过程中需要在负离子模式下将质荷比设置为127,但UPLC流动相以及ESI-MS样品锥中可能有一些与I<sup>-</sup>有相同质荷比的物质,影响I<sup>-</sup>的测定;此外,为使I<sup>-</sup>出峰面积与被测水样中的TOI有较好的相关性,需要选择合适的标准品。研究发现,用超纯水作为吸收液并加入甲酸酸化(使碳酸氢根变为二氧化碳),随后用氮气吹走残留的二氧化碳即可消除与I<sup>-</sup>拥有相同质荷比的其他物质的干扰;而在一系列芳香类和脂肪烃类含碘物质中,碘乙酸被证明是适合用于TOI检测的标准品<sup>[21]</sup>。结果显示,该方法中TOI的检出限为3.7 μg/L(以I计),且I<sup>-</sup>的检测仅需4 min即可完成,充分证明该种新型方法具有一定优越性。

#### 3.2 电感耦合等离子体质谱法检测TOI

IC对I<sup>-</sup>的灵敏性较差且检测耗时长,而UPLC/ESI-MS法以碘普罗胺作为模型物质时则检测不到碘峰。针对以上两种方法的不足, Sayess等<sup>[22]</sup>提出可利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析TOI检测时热解产生的I<sup>-</sup>,该方法对水样的预处理方式依然是吸附-热解-吸收。

已有研究发现ICP-MS对碘元素具有极高的响应值,但考虑到尚未有将ICP-MS用于TOI检测的实例, Sayess等<sup>[22]</sup>从待测水样预处理时pH调节范围、吸收液种类以及ICP-MS清洗液组分等方面对该方法展开了研究。结果显示,在活性炭吸附前将待测水样的pH调节到1以下可使更多离子化合物转化为其质子化形式,提高活性炭的吸附效果;选用2%(体积比)的四甲基氢氧化铵溶液作为吸收液,既可以使溶液呈碱性、提高碘元素的保留率和信号稳定性,又不会增加溶液中的无机盐浓度影响ICP-MS的检测效果;此外,选用0.1%(体积比)的四甲基氢氧化铵溶液作为ICP-MS的清洗液可以达到I<sup>-</sup>检测的最佳效果;该方法对TOI的检出限为0.95 μg/L(以I计)。随后, Kimura等<sup>[23]</sup>用该种ICP-MS方法测量人体尿液中的TOI,此实验中ICP-MS对I<sup>-</sup>的检测限低至0.14 μg/L。

表4对比了已有TOI检测方法的检测限(以I计)及优缺点。

表 4 TOI 检测方法的检出限和优缺点  
Tab.4 Detection limits of TOI analytical methods  
and their advantages and disadvantages

检测方法	检出限/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	优点	缺点
离子色谱法	见表 2	可分开检测 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 和 $\text{I}^-$	对所有离子都有响应,缺乏特异性; $\text{I}^-$ 的检测通常需要 30 min 以上
UPLC/ESI-MS 法	3.70 <sup>[21]</sup>	快速、灵敏, $\text{I}^-$ 检测 仅需 4 min	个别物质检测不到 碘峰
ICP-MS 法	0.95 <sup>[22]</sup>	绝大多含碘有机 物的回收率高	

3.3 电渗析-紫外-离子色谱法检测非离子型 TOX

常规 TOX 检测方法价格较昂贵且难检测到不易被活性炭吸附的有机卤素,Zhang 等<sup>[24]</sup>针对非离子型 TOX(NTOX)开发了一种绿色经济的新型检测

方法。该方法主要分为以下三个步骤:①通过电渗析方法分离 NTOX 和无机卤素离子;②利用 UV 使 NTOX 转化为无机卤素离子;③利用 IC 检测无机卤素离子。随后,Bu 等<sup>[25]</sup>进一步探究了真空紫外技术与紫外联用的光催化技术将 NTOX 转化成无机卤素离子的效能,值得说明的是,在碱性条件下进行光解实验可使光解过程中生成的卤氧化物(如溴酸盐和碘酸盐)被还原成卤素离子。对比标准检测方法以及新型检测方法后发现,尽管 NTOX 检测值比常规可吸附 TOX 检测值更低,但这两种方法检测结果的相关性极高( $R^2>0.97$ )<sup>[25]</sup>。

4 饮用水中 TOX 浓度水平

国内外不同地区饮用水中 TOX 的浓度调研结果<sup>[14,26-31]</sup>表明,水厂出厂水、管网水及龙头水中 TOX 的质量浓度通常为几十至几百  $\mu\text{g/L}$ (以  $\text{Cl}$  计),其中  $\text{TOCl}$  的浓度普遍高于  $\text{TOBr}$  和  $\text{TOI}$ (见表 5)。

表 5 不同地区饮用水中 TOX 浓度水平  
Tab.5 Concentration levels of TOX in drinking waters collected from different regions

国家/地区	水样类型	TOX(以 $\text{Cl}$ 计)/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TOCl(以 $\text{Cl}$ 计)/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TOBr(以 $\text{Br}$ 计)/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TOI(以 $\text{I}$ 计)/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	分析方法
中国山东	出厂水	11~238				微库仑法
中国	龙头水	31~220	27~194	ND~113	ND~16	TOCl、TOBr: 离子色谱法 TOI: UPLC/ESI-MS 法
美国	出厂水	21~284	87~206	36~229		TOX: 微库仑法 TOCl、TOBr: 离子色谱法
美国	出厂水&管网水	26~242	20~208	11~261	ND	离子色谱法
美国&加拿大	出厂水&管网水	22~273				微库仑法
加拿大	出厂水	6~396				微库仑法
加拿大	管网水	11~572				微库仑法
澳大利亚昆士兰	出厂水	26~266				离子色谱法

注: ND 表示未检出。

5 展望

饮用水中的 TOX 是一项可代表所有卤代有机 DBPs 的综合性参数和毒性指标,其中以活性炭吸附作为预处理方法测定得到的可吸附 TOX 普遍被认为能代表水样中 TOX 浓度水平,除已有标准指导的微库仑法和离子色谱法外,新型 TOX 检测方法的开发和优化也受到了广泛关注。未来相关研究可考虑以下几方面:

① 试剂材料的择优化。待测水样的水质参数以及分析用试剂材料都可能是干扰饮用水中 TOX 检测的影响因素,但考虑到水质参数难以控

制,优先选择分析过程中使用的试剂材料成为提高 TOX 检测方法准确度和精确度的关键,需要关注的试剂材料包括但不限于水样采集后投加的淬灭剂、预处理吸附用活性炭以及离子色谱法中的载气和吸收液。

② 分析操作的简单化。现如今微库仑法测定 TOX 的预处理设备和分析仪器已实现产品化,但检测过程中水样的预处理和进样步骤之间仍需人工操作。此外,利用离子色谱法分开检测  $\text{TOCl}$ 、 $\text{TOBr}$  和  $\text{TOI}$  的操作更为复杂,还需在用吸收液收集燃烧炉出气后手动进样至离子色谱,使其应用通常局限



于研究型实验室中。未来有关TOX分析仪器的设计开发应关注操作的简单化以及仪器的自动化,以实现TOX类水质参数在水厂的在线监测。

③ 水质指标的综合化。TOX指标已被用于考察污水消毒排放尾水的生态风险,而将TOX类综合性水质指标纳入饮用水标准有助于在保证消毒效果和微生物安全的情况下进一步提升饮用水水质,并有助于推动TOX检测方法的开发优化以及分析仪器的升级改造。未来的研究一方面可基于现有分析方法开展饮用水中TOX浓度与DBPs浓度的同步调研,另一方面还需关注饮用水中TOX浓度与水质毒性的相关关系。

### 参考文献:

- [1] LI X F, MITCH W A. Drinking water disinfection byproducts (DBPs) and human health effects: multidisciplinary challenges and opportunities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1681-1689.
- [2] WAGNER E D, PLEWA M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: an updated review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58:64-76.
- [3] RICHARDSON S D, KIMURA S Y. Water analysis: emerging contaminants and current issues [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(1):473-505.
- [4] 肖融, 楚文海. 全球饮用水标准中消毒副产物管控指标对比与启示 [J]. *环境科学研究*, 2021, 34(6): 1328-1337.
- XIAO Rong, CHU Wenhai. Disinfection by-products regulatory compliance in global drinking water standards: comparison and enlightenment [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(6):1328-1337 (in Chinese).
- [5] NEALE P A, ANTONY A, BARTKOW M E, *et al.* Bioanalytical assessment of the formation of disinfection byproducts in a drinking water treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(18): 10317-10325.
- [6] YANG Y, KOMAKI Y, KIMURA S Y, *et al.* Toxic impact of bromide and iodide on drinking water disinfected with chlorine or chloramines [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(20): 12362-12369.
- [7] LYON B A, MILSK R Y, DEANGELO A B, *et al.* Integrated chemical and toxicological investigation of UV-chlorine/chloramine drinking water treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(12): 6743-6753.
- [8] CHEN B Y, BU Y N, YANG J, *et al.* Methods for total organic halogen (TOX) analysis in water: past, present, and future [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399:125675.
- [9] STALTER D, O'MALLEY E, VON GUNTEN U, *et al.* Point-of-use water filters can effectively remove disinfection by-products and toxicity from chlorinated and chloraminated tap water [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2016, 2(5): 875-883.
- [10] OLEKSY-FRENZEL J, WISCHNACK S, JEKEL M. Application of ion-chromatography for the determination of the organic-group parameters AOCl, AOBr and AOI in water [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 366(1):89-94.
- [11] KRISTIANA I, MCDONALD S, TAN J, *et al.* Analysis of halogen-specific TOX revisited: method improvement and application [J]. *Talanta*, 2015, 139:104-110.
- [12] KINANI A, SALHI H, BOUCHONNET S, *et al.* Determination of adsorbable organic halogens in surface water samples by combustion-microcoulometry versus combustion-ion chromatography titration [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1539:41-52.
- [13] HUA G, RECKHOW D A. Determination of TOCl, TOBr and TOI in drinking water by pyrolysis and off-line ion chromatography [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 384(2):495-504.
- [14] KIM D, KANAN A, SHARMA N, *et al.* Total organic halogen (TOX) species formation at different locations in drinking water distribution systems [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(9):2542-2552.
- [15] LI R A, MCDONALD J A, SATHASIVAN A, *et al.* Disinfectant residual stability leading to disinfectant decay and by-product formation in drinking water distribution systems: a systematic review [J]. *Water Research*, 2019, 153:335-348.
- [16] KRISTIANA I, LETHORN A, JOLL C, *et al.* To add or not to add: the use of quenching agents for the analysis of disinfection by-products in water samples [J]. *Water Research*, 2014, 59:90-98.

- [17] DING S K, WANG F F, CHU W H, *et al.* Rapid degradation of brominated and iodinated haloacetamides with sulfite in drinking water: degradation kinetics and mechanisms[J]. *Water Research*, 2018, 143:325–333.
- [18] LIU J Q, ZHANG X R. Effect of quenching time and quenching agent dose on total organic halogen measurement[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2013, 93(11):1146–1158.
- [19] LI Y, ZHANG X R, SHANG C. Effect of reductive property of activated carbon on total organic halogen analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(6):2105–2111.
- [20] LI Y, ZHANG X R, SHANG C, *et al.* Evaluation and improvement of total organic bromine analysis with respect to reductive property of activated carbon [J]. *Water Research*, 2011, 45(3):1229–1237.
- [21] PAN Y, ZHANG X R. Total organic iodine measurement: a new approach with UPLC/ESI-MS for off-line iodide separation/detection [J]. *Water Research*, 2013, 47(1):163–172.
- [22] SAYESS R, RECKHOW D A. An improved method for total organic iodine in drinking water [J]. *Water Research*, 2017, 108:250–259.
- [23] KIMURA S Y, ZHENG W W, HIPPEL T N, *et al.* Total organic halogen (TOX) in human urine: a halogen-specific method for human exposure studies[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58:285–295.
- [24] ZHANG Y L, BU Y N, HAN J R, *et al.* A facile and green pretreatment method for nonionic total organic halogen (NTOX) analysis in water—Step I. using electrodialysis to separate NTOX and halides[J]. *Water Research*, 2018, 145:631–639.
- [25] BU Y N, SONG M R, HAN J R, *et al.* A facile and green pretreatment method for nonionic total organic halogen (NTOX) analysis in water—Step II. using photolysis to convert NTOX completely into halides[J]. *Water Research*, 2018, 145:579–587.
- [26] YAO Z X, SUN S H, WANG M Q, *et al.* The occurrence of THMs and AOX in drinking water of Shandong Province, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(18):18583–18592.
- [27] PAN Y, ZHANG X R, ZHAI J P. Whole pictures of halogenated disinfection byproducts in tap water from China's cities[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2015, 9(1):121–130.
- [28] KRASNER S W, WEINBERG H S, RICHARDSON S D, *et al.* Occurrence of a new generation of disinfection byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23):7175–7185.
- [29] RICHARDSON S D, FASANO F, ELLINGTON J J, *et al.* Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8330–8338.
- [30] WILLIAMS D T, LEBEL G L, BENOIT F M. Disinfection by-products in Canadian drinking water[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(2):299–316.
- [31] FARRÉ M J, LYON B, DE VERA G A, *et al.* Assessing adsorbable organic halogen formation and precursor removal during drinking water production[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 142(3): 04015087.

作者简介:肖融(1996–),女,湖南株洲人,博士研究生,研究方向为饮用水中消毒副产物的分析识别和控制技术。

E-mail:xiaorong1996@tongji.edu.cn

收稿日期:2020-11-13

修回日期:2020-12-28

(编辑:丁彩娟)

环境就是民生,青山就是美丽,蓝天也是幸福