

述评与讨论

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2024. 14. 001

## 饮用水中卤乙酸检测标准方法综述

李文妤, 马威, 阳洋, 何欢, 陈白杨

(哈尔滨工业大学<深圳>, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 卤乙酸是生活饮用水氯化消毒过程中的副产物之一,因其具有一定致癌致畸性而受到广泛关注。最新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)已将二氯乙酸和三氯乙酸设为水质常规指标,并将一碘乙酸设为参考指标,因此有必要更深入地汇总比较各种卤乙酸的标准检测方法。系统综述了中国、美国、日本检测卤乙酸的各种标准方法的发展优化历程,包括气相色谱法、离子色谱法和液相色谱法。对比了各国卤乙酸的达标限值,总结分析了三种仪器测定方法的优劣和选择性使用条件,以期制定更加完善的卤乙酸检测体系提供参考。

**关键词:** 消毒副产物; 卤乙酸; 饮用水检测技术

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)14-0001-07

### Review: Standard Methods for Haloacetic Acids Detection in Drinking Water

LI Wen-yu, MA Wei, YANG Yang, HE Huan, CHEN Bai-yang

(Harbin Institute of Technology <Shenzhen>, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Haloacetic acids (HAAs) are by-products commonly produced during the disinfection of drinking water, and the occurrence of HAAs garnered considerable attention due to their toxic effects such as cytotoxicity and carcinogenicity. *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2022) establishes maximum contaminant levels for dichloroacetic acid and trichloroacetic acid as regulatory monitoring compounds. Additionally, monoiodoacetic acid is designated as monitoring indicator. Therefore, it is necessary to summarize and compare the standard detection methods of various HAAs. The optimizing process of standard analytical methods for HAAs in China, the United States, and Japan were herein reviewed, including gas chromatography, ion chromatography, and liquid chromatography. Moreover, the maximum contaminant levels of HAAs in the water quality standards of various countries were compared, and the advantages and disadvantages of the analytical methods and conditions of analysis are summarized. By synthesizing this information, the review aims to offer insights that could contribute to the development of an enhanced detection system for HAAs.

**Key words:** disinfection by-product; haloacetic acid (HAAs); detection technology for drinking water

在城市给水处理过程中,消毒工艺是不可或缺的一步。但水中天然有机物可与消毒剂反应,生成

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978194); 深圳市科创委项目(JCYJ20180306171820685)

通信作者: 陈白杨 E-mail: poplar\_chen@hotmail.com

各种类型的消毒副产物(DBPs)。据报道,目前已有超过600种DBPs被定量发现<sup>[1]</sup>,且有更多未知的DBPs待定性定量鉴定<sup>[2]</sup>。饮用水中含量最大的两类DBPs分别是三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs),分别占典型消毒饮用水中总有机卤素的20%和13%<sup>[3]</sup>。而有关毒性研究报告显示,HAAs的致癌风险占已知DBPs的91.9%以上,说明HAAs是已知DBPs中致癌风险的主要来源<sup>[4]</sup>,其检测和控制值得重视。

HAAs主要包括氯代乙酸(Cl-HAAs)、溴代乙酸(Br-HAAs)和碘代乙酸(I-HAAs)。常见的HAAs有9种物质(HAA<sub>9</sub>),即:一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)、三溴乙酸(TBAA)、一溴一氯乙酸(BCAA)、一溴二氯乙酸(BDCAA)和一氯二溴乙酸(CDBAA)。HAAs的毒性随着卤原子数的增加而降低,如MCAA的毒性大于DCAA;同时,HAAs的毒性随着卤原子相对原子质量的增加而加强<sup>[5]</sup>,即I-HAAs的毒性大于Br-HAAs,而Br-HAAs的毒性大于Cl-HAAs。据文献<sup>[6]</sup>报道,I-HAAs的细胞毒性和遗传毒性分别是Br-HAAs、Cl-HAAs的3~287倍和2~47倍。因此,近年来消毒水中的I-HAAs也受到了重视。综合考虑饮用水中常见HAAs的发生趋势(即Cl-HAAs>Br-HAAs>I-HAAs且三卤代物>二卤代物>一卤代物<sup>[7]</sup>),全球已有很多国家及权威机构(如世界卫生组织WHO)将HAAs纳入饮用水水质标准管控范围,尤其是含量较大且出现频率较高的DCAA和TCAA。而目前仅中国将含量较少但毒性较强的碘乙酸(MIAA)纳入国标参考监管范围。有学者曾调研全球范围内DBPs的发生水平,其中HAAs的浓度在不同消毒条件下均位居DBPs前三,以各国检出HAAs的浓度范围为例,中国为0.45~59.6 μg/L,美国为5.0~130.0 μg/L,加拿大为0.4~244.0 μg/L,英国为11.1~41.0 μg/L<sup>[7]</sup>,其中I-HAAs浓度一般仅为0.002~1.7 μg/L<sup>[8]</sup>。由于HAAs浓度水平通常在μg/L甚至ng/L水平,这使得HAAs的常规检测变得困难。

以中、美、日三国已批准的多种HAAs标准检测方法为主线,总结了各种HAAs标准方法的发展进程和优缺点。同时,系统对比了多个国家水质标准中HAAs的限值,旨在为我国制定更加完善的HAAs检测体系提出建议。

## 1 HAAs的标准检测方法与发展进程

HAAs的标准检测方法分为气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)和离子色谱法(IC)三类。GC方法中电子捕获检测器(ECD)对含卤素物质具有较高的灵敏度,因此应用最多,其中典型的是美国环保署(USEPA)的552.3方法。LC方法无需复杂的预处理,直接用色谱柱对HAAs进行分离,再用质谱(MS)检测器进行定量,目前也已被我国和日本采纳为标准方法。IC方法的原理与LC类似,但色谱柱改为HAAs分离能力更好的离子交换色谱柱,然后通过电导检测器(CD)或MS检测,目前也已被我国和美国采用。

### 1.1 气相色谱法

GC是最先被开发且目前仍广泛应用于HAAs检测的技术,中、美、日应用GC检测HAAs的方法差异见表1。

USEPA于1990年推出了552.0方法,该法使用GC-ECD技术可检测6种HAAs。随后USEPA于1992年—2003年对该方法进行了3次优化并最终将其扩大到HAA<sub>9</sub>的检测,即552.1、552.2和552.3方法。另外,美国标准方法委员会于2007年通过了6251标准方法,该标准方法也是基于与USEPA 552系列方法相似的原理和步骤。

552系列方法的原理是在酸化后利用有机溶剂萃取水中的HAAs,再用衍生试剂将HAAs转化成卤代乙酸甲酯,最后用GC-ECD进行检测分析。以552.3为例(见图1),该方法首先在含有HAAs的水样中加入浓硫酸将pH调节至0.5及以下。由于HAAs的水解离常数( $pK_a$ )处于0.51~3.18范围<sup>[9]</sup>,离子态HAAs在低pH条件下转化为分子态HAAs,因而更易被有机试剂(甲基叔丁基醚MTBE或叔戊基甲醚TAME)萃取;该步骤需同时加入无水硫酸钠( $Na_2SO_4$ )以提高萃取效率并抑制有机溶剂在水中的溶解。经振荡、静置后将萃取剂与水分离,然后往萃取剂中加入过量的酸化甲醇(现配现用),令挥发性较差的HAAs与甲醇反应生成沸点更低的卤代乙酸甲酯,从而在GC色谱柱中实现气化分离和检测。该酯化过程需在水浴加热条件下进行,酯化后再次加入 $Na_2SO_4$ 以分离卤代乙酸甲酯和多余的甲醇并减少萃取剂溶于水相。最后,往萃取剂中加入饱和碳酸氢钠( $NaHCO_3$ )中和多余酸,取上层萃取剂送入GC进行分析。

表 1 中、美、日应用 GC 检测 HAAs 的方法差异

Tab.1 Differences of gas chromatography methods in detecting HAAs among China, the United States and Japan

项目	美国 552.0 方法	美国 552.1 方法	美国 552.2 方法	美国 552.3 方法	美国 6251 方法	中国 GB/T 5750—2023	中国 HJ 758—2015	日本检测法
发布时间	1990 年	1992 年	1995 年	2003 年	2007 年	2023 年	2015 年	2020 年
仪器/检测器	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	GC-MS
进样量/ $\mu\text{L}$	2	2	2	1	2	2	1	1
萃取剂	MTBE	MTBE	MTBE	MTBE/TAME	MTBE	MTBE	MTBE	MTBE
内标物	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-三氯丙烷/1,2-二溴丙烷	1,2-二溴丙烷	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-三氯丙烷
衍生化试剂	DAM	酸化甲醇	酸化甲醇	酸化甲醇	DAM	酸化甲醇	酸化甲醇	DAM
衍生化时间/h	0.5	1	2	2	0.5	2	2	1
盐析试剂	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{CuSO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{CuSO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{CuSO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaCl}$	$\text{NaCl}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$
pH 调节	第一次为强碱性 ( $\text{pH} \geq 11.5$ ), 第二次为强酸性 ( $\text{pH} \leq 0.5$ )	$\text{pH} \approx 5$	$\text{pH} \leq 0.5$	$\text{pH} \leq 0.5$	$\text{pH} \leq 0.5$	$\text{pH} < 0.5$	$\text{pH} < 0.5$	$\text{pH} \leq 0.5$
是否用饱和碳酸氢钠中和溶液中的酸	否	否	是	是	否	是	是	否
其他	无	使用微型阴离子交换柱, 进行柱上衍生化	无	两次加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 第一次促进 HAAs 转移至有机相, 第二次促进甲醇和酯的分离	无	无	两次加入 $\text{NaCl}$	选择具有选择性离子测量 (SIM) 或同等以上性能的 MS

注: GB/T 5750—2023 为《生活饮用水标准检验方法》; HJ 758—2015 为《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》。

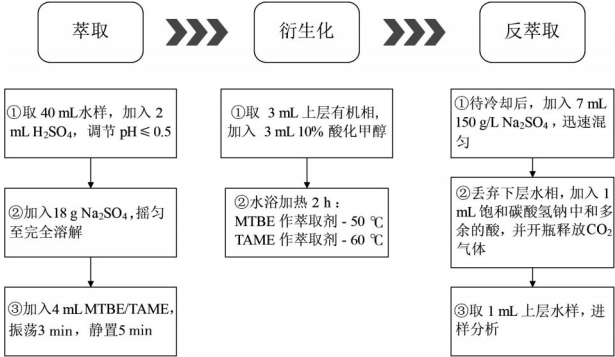


图 1 USEPA 方法 552.3 的简要步骤

Fig.1 Brief steps of method 552.3 issued by USEPA

与 552.3 方法不同, 552.0 方法先将 pH 调节为碱性, 使 HAAs 呈离子态, 利用 MTBE 去除中性和碱性的有机物, 再调节溶液  $\text{pH} \leq 0.5$ , 用 MTBE 萃取分子态 HAAs。经干燥浓缩后加入过量的重氮甲烷 (DAM) 将 HAAs 甲酯化, 然后用 GC-ECD 进行检测分析。因 DAM 是一种毒性极强且易燃易爆的危险化学品, 其使用存在较大安全隐患, 且 DAM 与 TBAA、CDBAA 和 BDCAA 反应效率较酸化甲醇的酯

化效率更低或相当<sup>[10]</sup>, 故后续 552.0 方法中不再使用 DAM。552.1 方法被称为柱上衍生化方法, 即先将样品 pH 调至 5.0 后再用微型阴离子交换柱进行萃取, 随后用酸化甲醇在加热条件下酯化。然后, 加入适量 MTBE 溶解和提取卤乙酸甲酯, 待静置分层后进样分析。相比于检测时间长达 2 h 的 552.0 和 552.3 方法, 552.1 方法可将前处理时间缩短至 1 h, 但其前期耗材昂贵、操作复杂且 HAAs 在离子较多时回收率较低<sup>[11]</sup>, 因此该方法并未得到广泛应用。

552.2 方法与 552.3 方法的原理和操作步骤相近, 但 552.3 方法较 552.2 方法对 TBAA、CDBAA 和 BDCAA (HAA<sub>3</sub>) 三种物质的甲酯化效率更高。原因主要是 552.3 方法仅使用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为盐析试剂而未使用  $\text{CuSO}_4$ , 而铜离子可能会降解 HAA<sub>3</sub> 而造成损失<sup>[10]</sup>。另外, 552.3 方法提供了另一种萃取剂 (即 TAME) 选择。因为适当升高水浴温度有助于提高 HAA<sub>3</sub> 的甲酯化<sup>[10]</sup>, 而 TAME 的沸点 (85  $^{\circ}\text{C}$ ) 比 MTBE

(55℃)高,因此TAME可以接受更高的酯化温度并能提高HAA<sub>s</sub>的酯化效率。考虑到TAME成本较高,且多数国家并未将HAA<sub>3</sub>列入监管范围,故选择MTBE作衍生化试剂更为普遍。

美国6251方法既采用了类似552.0方法的液液微萃取技术,也参考了552.2方法中投加CuSO<sub>4</sub>和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>提高萃取效率的做法。虽然所得方法检出限(MDL)较低,但6251方法仍使用危险性较高的DAM作为衍生剂,故其接受度较低。

我国GB/T 5750—2023原理和步骤与美国552.3方法基本一致,但仅检测三种HAA<sub>s</sub>。我国环境保护部发布的HJ 758—2015虽然也用GC-ECD检测HAA<sub>s</sub>,但目标物质包括HAA<sub>9</sub>。值得一提的是,该方法用NaCl代替了552.3方法中所用Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为盐析试剂,两种萃取盐的使用优劣似乎还存在争议。

日本《水道法》规定应用GC-MS检测MCAA、DCAA和TCAA,这与中美两国方法中普遍使用的GC-ECD设备不同。该方法也采用NaCl作为盐析试剂,衍生剂用DAM而不是酸化甲醇。

总体看,虽然各国方法的仪器条件、操作细节和MDL不同,但分析原理一致,即先加酸加盐萃取酯化衍生,最后送样至GC检测。其中我国GB/T 5750—2023与美国552.3方法较为成熟,所用设备较便宜、对操作人员的危害较小,因而使用率最高。

## 1.2 离子色谱法

虽然GC方法稳定可靠且测得的检出限较低,但其前处理过程复杂,耗时较长且对操作人员的专业性要求很高,因此研究人员后续开发了基于IC和LC的HAA<sub>s</sub>检测方法。

2007年—2019年,USEPA先后颁布了基于离子色谱串联质谱(IC-ESI-MS/MS)和二维离子色谱串联电导检测器(2D IC-CD)的557.0和557.1标准方法,显示出IC法在HAA<sub>s</sub>测量中的认可程度。我国于2023年新发布的GB/T 5750—2023中,也增加了IC-CD法用于检测MCAA、DCAA、TCAA、MBAA和DBAA(HAA<sub>5</sub>)。

美国557.0方法操作原理是先通过IC分离目标离子和样品中的干扰性物质,而后用ESI作为电离源将液体气化为离子,最后用MS检测。该方法所用季胺型离子交换柱可以分离水中常见的阴离子,如氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子等。该系统以

淋洗液发生器产生的氢氧化钾作流动相,经持续再生捕获柱去除杂质后进行梯度淋洗。进入MS前流动相经抑制器除盐,并输入乙腈助力目标物质溶解。该方法几乎无任何特殊前处理操作(过滤除外),只需对程序进行设置,是目前最简单的HAA<sub>s</sub>检测方法。但其缺点是设备昂贵且无HAA<sub>s</sub>富集功能,因此无法检测浓度极低的痕量物质(如MIAA)。

美国557.1方法采用2D IC-CD技术(见图2),其原理是在一维色谱系统中先将HAA<sub>s</sub>与基质分离,然后经阴离子浓缩柱预浓缩后进入二维色谱系统(采用0.4 mm毛细管柱作为二维色谱柱),实现第二步分离和富集,最后洗脱HAA<sub>s</sub>,再用CD进行分析。样品每次进入浓缩柱均可以富集一倍,如果在柱容范围内多次进样,则可以实现多倍富集。而二维色谱系统中若选择粒径更小的色谱柱填料,还可以进一步提高检测灵敏度<sup>[12-13]</sup>。该标准方法可用于检测HAA<sub>9</sub>,耗时144 min;若只检测HAA<sub>5</sub>,则时间可缩至121 min。

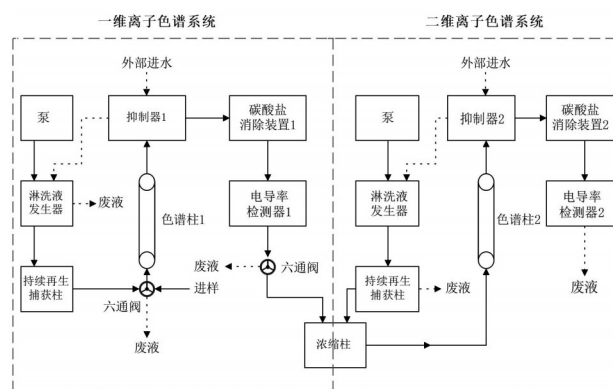


图2 557.1方法的系统工作流程

Fig.2 System working flow of method 557.1

我国GB/T 5750—2023采用普通IC-CD法测定HAA<sub>5</sub>,其原理与美国方法有所不同。此法并非直接进样,而是先进行干扰离子的去除操作。其要求步骤是将样品通过氢柱、银柱和钡柱去除水中常见离子如碳酸氢根、氯离子和硫酸根离子,再利用IC分离和CD检测。虽然该预处理方法可去除大量特定离子,但无法去除水中其他常见离子(如硝酸根)。此外,该方法不具有富集功能,因此HAA<sub>s</sub>的MDL较高。我国生态环境部在《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》(HJ 1050—2019)中也推荐采用IC-CD法检测DCAA和TCAA,其操作方式与国标方法类似,但其

淋洗液选项中不仅有氢氧根还有碳酸盐溶液。

综上,美国 557 系列方法摒弃了复杂的前处理操作而采用直接进样模式,虽然操作简便、对执行人员更友好,但其设备和维护成本较高。我国 GB/T 5750—2023 中的方法仅用普通 IC-CD,虽然需进行预处理,但测试成本更低且对操作人员的要求不高,因此更适合我国当前国情下使用。

1.3 液相色谱法

我国 GB/T 5750—2023 中新增了高效 LC-MS 技术用于测定 DCAA 和 TCAA。该方法参考美国检测高氯酸盐的 USEPA 331.0 方法,采用可挥发的甲胺和乙腈溶液作为流动相,但仍用季胺型离子交换柱进行 HAAs 分离。该方法无需复杂的前处理操作,样品经 0.22 μm 膜过滤后即可直接进样检测。

日本《水道法》也规定了 LC-MS 作为 HAAs 的标准检测方法,但目标 HAAs 数目比我国多一个(即 MCAA)。该方法选用甲醇和甲酸作为流动相,在标准方法中举例用 LC 常见色谱柱 C18 作为分离柱,这

与我国方法显著不同。若水样中离子浓度较高,须先经预处理柱(如氢柱、银柱和钡柱)去除后再进样,这与 GB/T 5750—2023 的 IC-CD 方法一致。因此,其本质上也是一种基于 IC 原理的 LC 操作办法。

我国在建立 LC-MS 方法时,主要以 USEPA 331.0 和 557.0 方法作为参考。虽然 MS 的定性能力很强,但 LC 分离离子态物质的能力较弱,因此该方法似乎仅适用于检测 2~3 种 HAAs,且 MDL 较高。我国国标之所以推出 LC-MS 法而不是 IC-MS 法,可能考虑了以下因素:①与 IC-MS 相比,LC-MS 的结构较简单。比如 IC-MS 的样品在分离后需要使用抑制器进行脱盐,而 LC-MS 一般无需除盐就可以直接进入 MS 分析。②IC-MS 在我国的普及度不如 LC-MS 高。据了解,目前仅有少量省级检测单位配备 IC-MS,而 LC-MS 在换用离子色谱柱后也能检测离子物质,适合在基层部门推广使用。

中、美、日三国液相色谱检测法的方法检出限或最小浓度报告限值(LCMRL)对比结果见表 2。

表 2 中、美、日应用 GC/IC/LC 检测 HAAs 的 MDL 或 LCMRL

Tab.2 MDL or LCMRL of gas/ion/liquid chromatography for HAAs detection among China, the United States and Japan

μg·L<sup>-1</sup>

HAAs 种类	美国方法							中国方法					日本方法	
	552.0	552.1	552.2	552.3	557.0	557.1	6251	GB/T 5750—2022	GB/T 5750—2022	GB/T 5750—2022	HJ 758—2015	HJ 1050—2019	GC	LC
	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	IC-MS	2D IC-CD	GC-ECD	GC-ECD	IC-CD	LC-MS	GC-ECD	IC-CD	GC-MS	LC-MS
MCAA	0.052	0.21	0.273	0.170	0.200/0.580 <sup>a</sup>	0.085 <sup>a</sup>	0.082	5.0	1.9	—	—	—	1.0 <sup>b</sup>	2.0 <sup>b</sup>
DCAA	0.015	0.45	0.242	0.020	0.055/0.130 <sup>a</sup>	0.410 <sup>a</sup>	0.054	2.0	3.7	8.1	—	5.0	1.0 <sup>b</sup>	2.0 <sup>b</sup>
TCAA	0.085	0.07	0.079	0.019	0.090/0.270 <sup>a</sup>	0.260 <sup>a</sup>	0.054	1.0	4.4	10.0	—	10.0	1.0 <sup>b</sup>	2.0 <sup>b</sup>
MBAA	0.007 4	0.24	0.204	0.027	0.064/0.190 <sup>a</sup>	0.100 <sup>a</sup>	0.087	—	3.0	—	—	—	—	—
DBAA	0.015	0.09	0.066	0.012	0.015/0.062 <sup>a</sup>	0.090 <sup>a</sup>	0.065	—	8.3	—	—	—	—	—
TBAA	—	—	0.820	0.110	0.067/0.250 <sup>a</sup>	0.260 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
BCAA	0.140	0.1	0.251	0.016	0.110/0.160 <sup>a</sup>	0.300 <sup>a</sup>	0.040	—	—	—	—	—	—	—
CDBAA	—	—	0.468	0.054	0.410/0.080 <sup>a</sup>	0.055 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
BDCAA	—	—	0.091	0.034	0.050/0.190 <sup>a</sup>	0.029 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
HAA <sub>9</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—

注:—代表“无”;<sup>a</sup>为 LCMRL;<sup>b</sup>为定量下限;美国方法的 MDL=  $S t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ , 其中,  $t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$  指自由度为  $n-1$ 、置信度  $1-\alpha$  为 99% 时对应的 Student  $t$  值,  $n$  为重复测定的样本数量,  $S$  为  $n$  次加标测定浓度的样本标准偏差;中国方法的 MDL 为检测器恰能产生与基线噪声相区别的响应信号时所需进入色谱柱的物质最小量,一般为基线噪声的两倍。

总体来看,GC 法的 MDL 值最低,其次是 IC 法,最高的是 LC 法。这与上述各种方法的样品富集功能及检测器灵敏度息息相关。虽然 GC 法的前处理操作麻烦,但 MDL 最低,因此,目前中、美、日三国均

以 GC 法为主。美国 557 系列 IC 法操作最简便,虽然成本较高,但或许是未来的发展趋势。当前国标 IC 法虽需通过前处理操作,但可以弥补昂贵仪器缺乏的不足,所以 IC 法是符合我国国情的一种合理选

择。国标LC法虽然旨在利用LC-MS设备较普及的国情,但该方法在分离多种HAA<sub>s</sub>和共存离子方面可能存在困难,也不具备富集HAA<sub>s</sub>能力,因此其需要结合IC色谱柱共同进行。

## 2 HAA<sub>s</sub>水质标准

目前,世界上已有不少国家将常规HAA<sub>s</sub>(如Cl-HAA<sub>s</sub>)纳入饮用水水质管制范围并对其进行检测。表3为部分国家(或组织)和地区饮用水水质标准中的HAA<sub>s</sub>浓度限值<sup>[14-15]</sup>。

表3 部分国家(或组织)和地区饮用水水质标准中HAA<sub>s</sub>指标的对比

Tab.3 Regulatory limits of HAA<sub>s</sub> in drinking water quality standards of some countries (or organization) and region  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	MCAA	DCAA	TCAA	HAA <sub>5</sub>	MIAA
中国	—	50	100	—	20*
日本	20	30	30	—	—
韩国	—	—	—	100	—
马来西亚	—	50	100	—	—
新加坡	20	50	200	—	—
菲律宾	20	50	200	—	—
美国	—	—	—	60	—
加拿大	—	—	—	80	—
澳大利亚	150	100	100	—	—
新西兰	20	50	200	—	—
俄罗斯	50	—	5000	—	—
WHO	20	50	200	—	—
欧盟	—	—	—	60	—

注: \*表示生活饮用水水质参考指标;—代表“无”。

美国于2006年发布的《第二阶段消毒剂DBPs规则》规定,饮用水中HAA<sub>5</sub>的标准限值(MCL)为60  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。此外,还规定MCAA、DCAA和TCAA的单独最高浓度水平目标值(MCLG)分别为70、0和20  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。美国虽未对四种Br-HAA<sub>s</sub>(TBAA、BDCAA、CDBAA和BCAA)进行正式管控,但在2016年颁布的《第四批非限定污染物监控条令》中已将它们纳入监测体系。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)已将DCAA和TCAA提升为水质常规检测指标,限值分别为50和100  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。日本于2015年推出了《自来水水质标准》,规定MCAA、DCAA和TCAA的标准限值分别为20、30和30  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。欧盟在2020年前对HAA<sub>s</sub>无限值规定,但其最新水质标准(2020/2184)与美国标准一致,即HAA<sub>5</sub>的总

量不超过60  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

虽然各国已意识到管控HAA<sub>s</sub>的必要性,但目前仅有少数国家对Br-HAA<sub>s</sub>和I-HAA<sub>s</sub>进行了限制。在这方面,我国及国内某些省市已走在世界的前列。以I-HAA<sub>s</sub>为例,我国GB 5749—2022和深圳地方标准《生活饮用水水质标准》(DB 4403/T 60—2020)均已将MIAA纳入水质参考指标,限值均为20  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。现阶段对Br-HAA<sub>s</sub>和I-HAA<sub>s</sub>进行管控可能三个制约因素:①缺少全国性的发生浓度数据,其毒理性质尚未得到系统研究<sup>[1]</sup>;②Br-HAA<sub>s</sub>和I-HAA<sub>s</sub>的存在浓度较低,其并非HAA<sub>s</sub>的主要存在形式,故现阶段未优先监控;③Br-HAA<sub>s</sub>和I-HAA<sub>s</sub>的检测难度较高,现有的检测技术尚不足以支撑标准的执行。为突破第三个制约,笔者团队利用HAA<sub>s</sub>类物质在 $\text{pK}_{\text{a}}$ 值前后辛醇水分配系数( $K_{\text{ow}}$ )的性质差异,发明了“连续萃取-反萃取”的前处理方法<sup>[16]</sup>,可将水中HAA<sub>s</sub>富集几十倍甚至几百倍后再进行检测,为极低浓度的Br-HAA<sub>s</sub>和I-HAA<sub>s</sub>检测提供了技术支撑。

## 3 结语

总结了中、美、日三国检测HAA<sub>s</sub>的标准方法,分析了其利弊,回顾了其发展历史,得到如下结论:①GC法的发展历史最长、方法稳定可靠且测得的检出限最低。但因HAA<sub>s</sub>本身具有挥发性差、沸点高等特征,分析前需将HAA<sub>s</sub>转化为挥发性较好的卤代乙酸甲酯。这一步骤不仅耗时长、操作复杂,还存在一定安全风险,如使用DAM可引起中毒。②IC法是近年来兴起的新型检测方法,其避免了繁杂冗长的前处理步骤。但因水样中存在多种干扰离子,必须联用MS检测器、2D-IC技术或固相离子交换柱进行预处理,使用成本较高,且IC法不具有快速高倍富集能力,故IC法的MDL普遍较高。③随着LC-MS的普及,目前LC法已成为部分HAA<sub>s</sub>的标准检测方法。虽然其还具有同步检测溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐等物质的能力,但对多种HAA<sub>s</sub>的分离能力较IC弱。相对GC法而言,其优缺点和IC法类似。

同时,为降低HAA<sub>s</sub>危害,提出如下建议:①结合新兴消毒方式,更新国标中DBPs的种类和相关限值。借鉴国内外研究领域的新型检测技术,从前处理操作的简化、富集能力的强化和仪器设备的自动化三方面着手,研发出适合我国国情的新型检测

方法和设备;②对全国范围内家庭水龙头端的HAA s浓度水平进行定期调研,建立数据库,及时更新并从中发现关键HAA s污染物;③结合更多毒理和毒性研究结果以及HAA s调查结果,将部分常见Br-HAA s和I-HAA s纳入监管范围,进一步强化HAA s控制。

#### 参考文献:

- [1] RICHARDSON S D, POSTIGO C. Formation of DBPs: state of the science [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2014, 248: 1.
- [2] 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.
- [3] WEINBERG H. Disinfection byproducts in drinking water: the analytical challenge [J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(23): 801A-808A.
- [4] 张晓健,李爽.消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸[J].给水排水,2000,26(8):1-6,2. ZHANG Xiaojian, LI Shuang. Haloacetic acids as an indicator of the total carcinogenic risk of disinfection by-products [J]. Water & Wastewater Engineering, 2000, 26(8): 1-6,2 (in Chinese).
- [5] 赵士权,查河霞,嵇童童,等.生活饮用水中卤乙酸的毒性研究及检测技术现状[J].职业与健康,2021,37(19):2718-2722. ZHAO Shiquan, ZHA Hexia, JI Tongtong, *et al.* Status of toxicity research and detection techniques of haloacetic acid in drinking water [J]. Occupation and Health, 2021, 37(19): 2718-2722 (in Chinese).
- [6] PLEWA M J, WAGNER E D, RICHARDSON S D, *et al.* Chemical and biological characterization of newly discovered haloacid drinking water disinfection byproducts [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(18): 4713-4722.
- [7] 楚文海,肖融,丁顺克,等.饮用水中的消毒副产物及其控制策略[J].环境科学,2021,42(11):5059-5074. CHU Wenhai, XIAO Rong, DING Shunke, *et al.* Disinfection by-products in drinking water and their control strategies: a review [J]. Environmental Science, 2021, 42(11): 5059-5074 (in Chinese).
- [8] 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.
- [9] CARDADOR M J, GALLEGO M. Eco-friendly microextraction method for the quantitative speciation of 13 haloacetic acids in water[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1340: 15-23.
- [10] DOMINO M M, PEPICH B V, MUNCH D J, *et al.* Optimizing the determination of haloacetic acids in drinking waters [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1035(1): 9-16.
- [11] SA C S A, BOAVENTURA R A R, PEREIRA I B. Analysis of haloacetic acids in water and air (aerosols) from indoor swimming pools using HS-SPME/GC/ECD [J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, 2012, 47(2): 176-183.
- [12] TEH H B, LI S F Y. Simultaneous determination of bromate, chlorite and haloacetic acids by two-dimensional matrix elimination ion chromatography with coupled conventional and capillary columns [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1383: 112-120.
- [13] VERREY D, LOUYER M V, THOMAS O, *et al.* Direct determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity [J]. Microchemical Journal, 2013, 110: 608-613.
- [14] 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-product regulatory compliance in global drinking water standards: comparison and enlightenment [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(6): 1328-1337 (in Chinese).
- [15] MA W, LI W Y, YANG Y, *et al.* Derivatization-free multi-step extraction for trace haloacetic acids analysis with ion chromatography: performance and mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 436: 129166.

作者简介:李文好(1999-),女,四川绵阳人,硕士研究生,主要研究方向为饮用水中卤乙酸的检测技术。

E-mail:939731273@qq.com

收稿日期:2022-09-07

修回日期:2023-12-08

(编辑:丁彩娟)