

分析与监测

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2025. 02. 022

## 饮用水中挥发性卤代烃的气相色谱指纹特征分析

冯 看<sup>1</sup>, 覃 芸<sup>1</sup>, 冯 莲<sup>1</sup>, 叶绍燕<sup>1</sup>, 杨振兴<sup>1</sup>, 李德洁<sup>1</sup>,  
李毅然<sup>1</sup>, 陈可先<sup>2</sup>

(1. 柳州市疾病预防控制中心, 广西 柳州 545007; 2. 钦州市第二人民医院, 广西 钦州 535009)

**摘 要:** 通过建立某城市生活饮用水中挥发性卤代烃的气相指纹图谱, 获得了挥发性卤代烃的指纹特征, 并分析了其在水源水、出厂水、末梢水及二次供水中的变化与水源水中前体物构成变化、水处理设施净化效率、水传输管路和设施老化的相关性, 探讨了指纹特征在水中挥发性卤代烃污染特征分析和污染防控等方面应用的可行性。结果表明, 该市生活饮用水中有5种未知风险的挥发性卤代烃或消毒副产物未纳入监测指标; 水传输过程中挥发性卤代烃指纹特征的变化, 可作为水源水中前体物构成改变、水处理设施净化效率下降及水传输管路和设施老化等问题的发现指征。

**关键词:** 城市生活饮用水; 挥发性卤代烃; 气相色谱; 指纹特征

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2025)02-0132-05

## Gas Chromatography Fingerprint Characteristics of Volatile Halogenated Hydrocarbons in Drinking Water

FENG Kan<sup>1</sup>, QIN Yun<sup>1</sup>, FENG Lian<sup>1</sup>, YE Shao-yan<sup>1</sup>, YANG Zhen-xing<sup>1</sup>,  
LI De-jie<sup>1</sup>, LI Yi-ran<sup>1</sup>, CHEN Ke-xian<sup>2</sup>

(1. Centre for Disease Prevention and Control of Liuzhou, Liuzhou 545007, China; 2. The Second People's Hospital of Qinzhou, Qinzhou 535009, China)

**Abstract:** The fingerprint characteristics of volatile halogenated hydrocarbons were obtained by establishing the gas chromatography (GC) fingerprint of volatile halogenated hydrocarbons in the drinking water in a city. The correlation between the changes of fingerprint characteristics in source water, finished water, pipe end water, and secondary water supply and the variation of precursor composition in source water, the purification efficiency of water treatment facilities, and the aging of transmission mains and facilities was analyzed, and the feasibility of fingerprint characteristics in the analysis of volatile halogenated hydrocarbon pollution in water and pollution prevention and control was discussed. Five types of volatile halogenated hydrocarbons or disinfection byproducts with unknown risks in the drinking water of the city were not included in the monitoring index. The changes in fingerprint characteristics of volatile halogenated hydrocarbons during water transportation could serve as an indication of the alteration in precursor composition in source water, the decline in the purification efficiency of water

基金项目: 广西壮族自治区卫生和计划生育委员会自筹经费科研课题(Z20180263)

通信作者: 覃芸 E-mail: 49047490@qq.com

treatment facilities, and the aging of water transmission mains and facilities.

**Key words:** urban drinking water; volatile halogenated hydrocarbons; gas chromatography; fingerprint characteristics

在饮用水处理过程中,氯消毒工艺是防止水中病原微生物介水传播疾病的有效途径,但由此产生的消毒副产物如三氯甲烷、四氯化碳等挥发性卤代烃,被列为人类可能或可疑致癌物<sup>[1]</sup>。某市生活饮用水主要采用次氯酸钠消毒,前期对其进行了19种挥发性卤代烃的测定与分析,初步获得了水中19种挥发性卤代烃的污染特征<sup>[2]</sup>,并据此评估了其对人体产生的健康风险<sup>[3]</sup>。但据文献报道,饮用水中的消毒副产物高达600多种<sup>[4]</sup>,这些消毒副产物的种类和含量与水中前体物的种类和含量、pH、温度、消毒剂种类和用量等因素密切相关<sup>[5]</sup>。另外,该市为沿江工业城市,饮用水源水中的前体物具有多污染源、复杂、动态、多变等特点,因此,只对该市生活饮用水中19种挥发性卤代烃进行测定与分析,既无法覆盖水中挥发性卤代烃的种类,也无法满足对复杂多变的挥发性卤代烃进行定性和定量的需求。指纹图谱是将研究对象经过适当处理后,采用一定的分析手段得到的能够反映其化学特征的共有峰的色谱图或者光谱图,具有模糊性和整体性特点,适合宏观判断复杂化学物质的组成,多用于中药质控<sup>[6]</sup>、食品评价<sup>[7]</sup>等,在空气污染<sup>[8]</sup>和水环境污染<sup>[9]</sup>的溯源分析中也有报道。鉴于此,以2018年—2022年该市生活饮用水中19种挥发性卤代烃的色谱图为研究对象,分析获得该市生活饮用水中挥发性卤代烃色谱图的指纹特征,探讨指纹特征分析在污染特征分析中的应用;另外,分析生活饮用水生产和传输过程中挥发性卤代烃的指纹特征变化与水源水中前体物构成改变、水处理设施净化效能变化及传输管网污染等的相关性,通过反向分析,溯源挥发性卤代烃指纹特征变化的原因,旨在为后期干预、处理工作的开展提供指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究对象的选择及数据处理

以2018年—2022年该市生活饮用水(水源水、出厂水、末梢水及二次供水)中19种挥发性卤代烃的色谱图作为研究对象,为确保数据分析结果的可比性,色谱图应按以下检测条件获得:

① 美国OI公司4660吹扫捕集仪,Agilent 6890N气相色谱仪,配有ECD检测器。

② 检测条件:DB-624毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm),进样口温度为200℃,柱流速为1.3 mL/min,分流比为30:1;40℃保持0 min,以2℃/min升至50℃并保持8 min,以10℃/min升至150℃并保持10 min,以30℃/min升至200℃保持2 min;检测器温度为250℃。

③ 吹扫条件:5 mL吹扫管,以N<sub>2</sub>为吹扫载气,吹扫温度为50℃,吹扫流量为40 mL/min,吹扫时间为20.0 min,解吸温度为210℃,解吸时间为4.0 min,烘烤温度为250℃、时间为20.0 min。

将符合要求的色谱图进行AIA格式转换并导出。

### 1.2 指纹图谱的建立及指纹特征的获取

采用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》软件对出厂水、末梢水及二次供水的挥发性卤代烃气相色谱图进行随机导入分析,生成2018年—2022年该市生活饮用水中挥发性卤代烃的标准指纹图谱(见图1),经分析,该指纹图谱有8个指纹共有特征峰。对比出厂水和水源水中挥发性卤代烃的色谱图,发现出厂水色谱图中的指纹峰均为水消毒后产生,因此,指纹图谱中的8个指纹特征峰均属于消毒副产物。

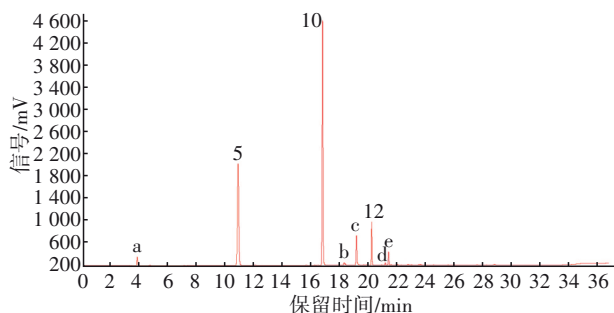


图1 某市生活饮用水中挥发性卤代烃的标准指纹图谱

Fig.1 Fingerprint of volatile halogenated in drinking water in a city

随机抽取出厂水、末梢水、二次供水样品的色谱数据各20份,记录各指纹的保留时间,以10号峰为参照峰,统计计算8个指纹峰的相对保留时间,结

果显示,a、5、10、b、c、12、d、e等指纹峰的相对保留时间分别为0.222~0.225、0.644~0.648、1.000、1.090~1.096、1.142~1.144、1.204~1.207、1.261~1.265、1.275~1.279,表明在该色谱条件下,指纹峰的保留时间较为稳定;另外,对随机生成的出厂水、末梢水、二次供水以及丰水期、枯水期和四季水样中挥发性卤代烃的指纹图谱进行指纹特征验证,结果显示,指纹峰的数量和保留时间均与标准指纹图谱的指纹特征吻合,说明在该色谱条件下,该市生活饮用水中挥发性卤代烃的色谱图具有稳定的指纹特征。

## 2 结果与分析

### 2.1 指纹特征在污染特征分析中的应用

#### 2.1.1 应用思路 and 方式

对该市生活饮用水中的19种挥发性卤代烃进行定性与定量分析,检出反1,2-二氯乙烯、三氯甲

烷、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷、六氯丁二烯、四氯乙烯、邻二氯苯、1,2,3-三氯苯等10种挥发性卤代烃,检出率在0.89%~100%之间。该市生活饮用水中挥发性卤代烃标准指纹图谱中有8个指纹共有特征峰,8个指纹特征在每个样品色谱图中的出现率均为100%,采用19种挥发性卤代烃标准物质的保留时间对指纹特征峰进行定性,发现5、10和12号指纹峰依次为三氯甲烷、一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷,而a、b、c、d、e这5个指纹峰所代表的污染物不在19种挥发性卤代烃检测种类范围内。

两种分析方法获得的污染物种类和数量不同,仅三氯甲烷、一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷这3种挥发性卤代烃为共性污染特征。综合两种污染特征分析结果,该市生活饮用水中共有15种挥发性卤代烃污染物,见表1。

表1 三种污染特征分析方法的比较

Tab.1 Comparison of three analysis methods of pollutants characteristics

| 方法               | 污染特征获取方式                            | 污染特征分析结果   | 污染物种类 | 优缺点                                     |
|------------------|-------------------------------------|--|-------|---|
| 定性与定量分析法         | 以标准物质定性、定量检出的种类作为污染特征种类             | 反1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷、六氯丁二烯、四氯乙烯、邻二氯苯、1,2,3-三氯苯                 | 10    | 兼具定性、定量结果,但分析结果受标准物质种类覆盖面的限制            |
| 指纹特征分析法          | 图谱指纹峰数目即为污染特征种类                     | 三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷,以及未知成分a、b、c、d、e   | 8     | 直观便捷,但不能对未知成分定量                         |
| 定性与定量分析法+指纹特征分析法 | 标准物质定性与定量获知的种类+指纹图谱未知物质峰的种类为总污染特征种类 | 反1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷、六氯丁二烯、四氯乙烯、邻二氯苯、1,2,3-三氯苯,以及未知成分a、b、c、d、e | 15    | 无需增加检测工作,可同时获得定量数据和未知物质种类,获取的信息涵盖更广、更丰富 |

#### 2.1.2 可行性分析

以上分析结果表明,采用标准物质定性与定量分析,虽可获得定性与定量结果,但挥发性卤代烃的污染特征分析结果局限在使用标准物质的种类范围内,污染特征分析结果不一定能代表实际的污染种类。指纹特征分析方式具有“整体性”和“模糊性”特点,在无标准物质的情况下,仍可直观地通过色谱峰的数量获知污染物种类,虽不具备定性与定量的能力,但可提示相关部门水中可能还存在未知风险物质,在一定程度上可弥补日常监测项目覆盖不全的缺点。两种分析方式结合,不需要扩大监测项目范围就可获得定性与定量结果以及未知污染物种类的情况,有利于相关部门在今后监测工作中动态发现未知风险,并进行精准监测,形成该市生

活饮用水中挥发性卤代烃的重点监测方向及区域监测特色的工作思路。

### 2.2 指纹特征在污染防控中的应用

#### 2.2.1 应用思路和方法

生活饮用水中的挥发性卤代烃或消毒副产物污染种类和含量在饮用水的生产及传输过程中因受到各种因素的影响而处于动态变化的过程。建立各城区水厂生活饮用水生产和传输过程中水源水、出厂水、末梢水和二次供水中挥发性卤代烃的标准指纹图谱,与相应的水源水、出厂水、末梢水及二次供水日常监测图谱的指纹特征进行横向对比,结果如图2所示,可获得如下信息:水源水标准指纹图谱无指纹峰,若水源水中挥发性卤代烃的日常监测图谱有指纹特征变化,提示该市水源水中有挥发



性卤代烃工业或其他来源污染的可能,可为相关部门提供河道水中存在挥发性卤代烃或其他污染物的预警信息;水源水经过混凝沉淀、过滤、消毒等处理达标后形成出厂水,在制水工艺规范稳定、消毒剂种类和用量等影响因素稳定可控的前提下,出厂水日常监测图谱中挥发性卤代烃指纹特征峰改变,提示水源水中有前体物污染结构改变、水处理设备发生故障或过载导致水中前体物去除效率降低的可能,可作为相关部门启动应对和干预措施的提示;在排除二次投加消毒剂的前提下,末梢水、二次供水的挥发性卤代烃日常监测图谱指纹特征峰出现变化,这与水传输管网或者二次供水水箱老化、长期使用后出现沉积物累积和内壁细菌繁殖形成生物膜等因素有关<sup>[10]</sup>,因此,水传输过程的色谱峰迁移和变化等可以作为管路、水箱等设备被污染或者老化的指征,提示相关部门进行水传输管网及水箱清理、维护。

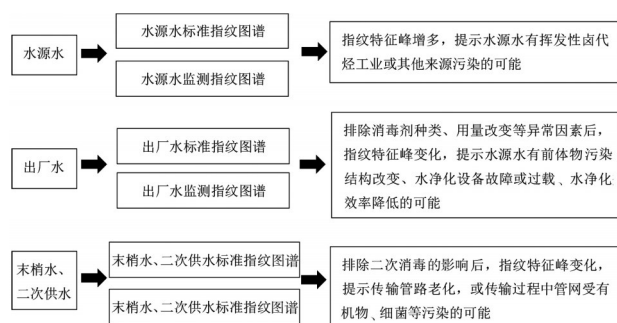


图2 指纹特征分析横向对比

Fig.2 Horizontal comparison of fingerprint features analysis

将同一输水系统的水源水、出厂水及各节点末梢水、二次供水的日常监测图谱的指纹特征进行纵向对比,以某节点水样指纹特征峰的变化作为传输管路出现老化、传输过程受有机物或细菌等污染的定位溯源。图3为该市某城区水厂水源水(S1)、出厂水(S2)、末梢水(S3)、二次供水(S4和S5)的挥发性卤代烃日常监测图谱(“\*”为出现迁移、变化的色谱峰)。5个水样为同一传输管路、同一时段采集,经对比,出厂水和末梢水、末梢水和二次供水(S5)的指纹特征相似,无明显的指纹特征变化;但二次供水(S4)的指纹特征相比末梢水增加了3个指纹特征峰,提示S3~S4段的传输管路可能发生老化或污染,因此指纹特征的迁移、变化信息可作为水传输节点之间管路老化或污染溯源定位信息。

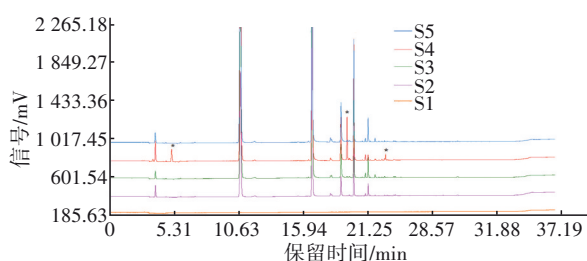


图3 指纹特征分析纵向对比实例

Fig.3 Fingerprint feature analysis for longitudinal comparison examples

## 2.2.2 可行性分析

该市以某江作为饮用水的水源,属于沿江工业城市,水源水中前体物具有多污染来源、复杂、动态、多变等特点,因此,挥发性卤代烃等消毒副产物生成的种类也具有不确定性。当前,该市缺乏对挥发性卤代烃等消毒副产物变化情况的监测,但为了进行相关监测工作,无限地扩大监测项目范围,也缺乏可行性。在缺乏标准物质或其他定性手段的情况下,采用指纹特征比对的方式,以指纹特征变化作为预警提示,并通过反向分析、溯源指纹特征变化原因,可为相关部门采取干预、防控措施提供指导信息,从而达到干预和防控生活饮用水中挥发性卤代烃等消毒副产物污染的目的。

## 3 结论

① 基于某市生活饮用水中挥发性卤代烃监测数据建立的指纹图谱有8个指纹特征峰,以直观的方式呈现水中挥发性卤代烃等挥发性消毒副产物污染特征,可弥补因标准物质种类有限而导致对水中未知挥发性卤代烃等挥发性消毒副产物污染识别、发现能力的不足;另外,在饮用水中挥发性卤代烃健康风险评估方面,因风险评估是基于定量结果进行计算,未知风险物质并未纳入计算范围,相关部门在进行风险判断时,应考虑指纹图谱上未知风险物质对人体产生的健康风险,并留出预判空间。因此,指纹特征分析可作为饮用水中挥发性卤代烃污染特征分析的辅助方式,有利于相关部门发现未知风险后及时调整监测项目,并获得更为精准的风险监测数据,保障居民饮水安全。

② 指纹特征分析具有“模糊性”和“整体性”的特点,可脱离标准物质对饮用水中挥发性卤代烃等挥发性消毒副产物污染变化情况进行监控,尤其适用于水中挥发性卤代烃这类具有化学性质相似、

种类复杂、产生过程影响因素众多的污染物的整体性监测。通过饮用水生成和传输过程中指纹信息的变化,反向分析水源水污染、前体物构成改变、水处理设施净化效率降低或水传输管路和设施老化等挥发性卤代烃指纹特征变化的原因,可为后期干预、处理工作的开展提供指导信息,具有直接、经济、便捷等特点,为缺乏标准物质及检测条件落后的基层监测机构进行挥发性卤代烃等消毒副产物污染监测和防控提供了新思路。

### 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] 叶绍燕,冯莲,冯看,等. 柳州市生活饮用水中挥发性卤代烃污染来源及特征分析[J]. *职业与健康*, 2020, 36(22):3115-3118.
- YE Shaoyan, FENG Lian, FENG Kan, *et al.* Analysis on sources and characteristics of volatile halogenated hydrocarbon pollution in drinking water in Liuzhou City [J]. *Occupation and Health*, 2020, 36(22):3115-3118 (in Chinese).
- [3] 冯看,陈柳军,覃芸,等. 柳州市城市生活饮用水消毒安全性评价[J]. *职业与健康*, 2021, 37(7):951-955.
- FENG Kan, CHEN Liujun, QIN Yun, *et al.* Safety assessment on disinfection of urban drinking water in Liuzhou City [J]. *Occupation and Health*, 2021, 37(7): 951-955 (in Chinese).
- [4] 杨克敌. 环境卫生学 [M]. 8版. 北京:人民卫生出版社, 2017:141.
- YANG Kedi. *Environmental Hygiene* [M]. 8th ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 2017:141 (in Chinese).
- [5] 任峰. 水处理工艺对消毒副产物生成及其前体物控制[J]. *净水技术*, 2020, 39(12): 87-93.
- REN Feng. DBPs formation and precursors control by water treatment processes [J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(12): 87-93 (in Chinese).
- [6] 张健. 色谱指纹图谱在中药质量控制中的应用价值分析[J]. *临床研究*, 2018, 26(8):112-113.
- ZHANG Jian. Analysis of application value of chromatographic fingerprint in quality control of traditional chinese medicine [J]. *Clinical Research*, 2018, 26(8):112-113 (in Chinese).
- [7] 刘静,亓超凡,绪扩,等. 指纹图谱技术在食品质量与安全中的应用研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(10): 3189-3197.
- LIU Jing, QI Chaofan, XU Kuo, *et al.* Research progress on the application of fingerprint technology in the field of food quality and safety [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2022, 13(10): 3189-3197 (in Chinese).
- [8] 李歆琰,王淑娟,邢志贤,等. 大气污染物指纹系统构建及在污染溯源中的应用[J]. *中国环境监测*, 2022, 38(5):144-152.
- LI Xinyan, WANG Shujuan, XING Zhixian, *et al.* Construction of atmospheric pollutant fingerprint system and its application in pollution traceability [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2022, 38(5):144-152 (in Chinese).
- [9] 刘琳娟,吴鹏,李丽,等. 南通市开发区化工企业水环境污染源指纹图谱的构建与应用[J]. *环境监控与预警*, 2017, 9(4): 14-16, 21.
- LIU Linjuan, WU Peng, LI Li, *et al.* Construction and application of water environmental pollution fingerprint of chemical enterprise in Nantong Development Zone [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2017, 9(4): 14-16, 21 (in Chinese).
- [10] 苏乐,朱延平,舒诗湖,等. 管网输配系统中消毒副产物生成及控制技术研究[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(14): 42-46.
- SU Le, ZHU Yanping, SHU Shihu, *et al.* Research on generation and control technology of disinfection by-products in pipeline distribution system [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(14): 42-46 (in Chinese).

作者简介:冯看(1982-),女,广西天等人,硕士,副主任技师,研究方向为水质、食品检测分析。

E-mail:41990288@qq.com

收稿日期:2023-12-10

修回日期:2024-03-17

(编辑:刘贵春)