

自来水中非挥发性氯化产物的 GC/MS 分析

张银华* 闵报芳 吴陵松

(中国科学院水生生物研究所 武汉 430072)

刘世良 张惠娟 何尚浦

(同济医科大学公共卫生学院 武汉 430030)

[摘要] 本文采用 XAD-2 和 XAD-8(1:1)混合树脂现场富集采样,循环提取器提取,毛细管 GC/MS 定性的方法,通过对冬夏两季的采样分析,初步分析了某地自来(饮用)水中非挥发性有机氯化产物。从夏天自来水中检测出了 28 种有机氯化物。从冬天自来水中只检出了 1 种有机氯化物。

关键词: 非挥发性氯化产物 自来水 GC/MS 分析

1 前言

由于水过滤和氯化消毒效果很好,许多地区都利用十分经济和便利的水源。1974 年美国一项流行病学研究报道,主要从密西西比河下游取用饮用水的路易斯安那州部分地区某些癌症的死亡率较高。1992 年 Morris R D 等进行一项流行病学调查发现,水氯化与长期饮用氯化水者的膀胱癌和结肠癌有弱至中等程度的相关^[1,2]。氯与饮用水水源中天然存在的有机物反应生成三氯甲烷类及其它消毒副产物。人们对自来(饮用)水氯化会产生三氯甲烷的认识越来越清楚,之所以对这种低分子量的氯化物感兴趣,是因为它被怀疑有致癌性,并且比较容易从水中检出。因此长期以来氯仿一直被认为是地表水氯化所产生的主要氯化产物。1980 年 Rook 指出^[3],在水厂实际生产条件下,水氯化消毒过程中非挥发性有机物所结合的氯超过挥发部分 3~5 倍。国内外有关于在自来水中测三氯乙酸、二氯乙酸和水合三氯乙醛等少数几种非挥发性氯化产物的报道^[4],但关于其它非挥发性氯化产物的报道却极少。为考查某地自来(饮用)水中非挥发性氯化产物,本文通过冬夏两季自来水的采样分析,初步研究此自来(饮用)水中非挥发性氯化产物的存在形式。

自来(饮用)水中的非挥发性氯化产物的分析和水体中有机污染物分析一样,一般需先经富集。过去曾使用溶剂萃取^[5,6]、活性炭^[7]或聚胺酯泡沫塑料^[8]吸附等方法,现在则广泛使用大孔网状高分子树脂小球吸附富集,然后经溶剂洗脱,以 GC 和 GC/MS 分析。本

1993 年 12 月 23 日收

* 通讯联系人

文选用 XAD-2 和 XAD-8(1 : 1)混合树脂现场富集采样,经自制循环提取器^[9]提取后,以毛细管 GC/MS 分析了某地居民家中自来(饮用)水中的非挥发性有机氯化产物。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

美国 HP 5790A 气相色谱仪,英国 VG 7070E-HF 正置双聚焦中分辨磁式质谱仪,配有 VG11/250 数据处理系统。

XAD-2 和 XAD-8 大孔径网状树脂(进口), CH_2Cl_2 、正己烷、 CH_3OH ,均分析纯,经精馏后使用;无水 Na_2SO_4 ,分析纯,使用前 350°C 烘 4h。

2.2 树脂的净化与空白试验^[10]

XAD-2 和 XAD-8(1 : 1)混合树脂置于索氏提取器中,依次用正己烷、 CH_2Cl_2 , CH_3OH 各提取 8h,然后以 CH_3OH 为溶剂装入采样管中,加 50mL CH_2Cl_2 以循环提取器提取 2h,提取液浓缩至 0.5mL,取 1.0 μL 进行 GC 分析,结果表明空白试剂中无杂质峰。

2.3 样品的富集

自来(饮用)水流经 XAD 柱,控制流量在 40mL/min 左右,流出的水样到达 100L 时结束采样。

2.4 样品的提取与浓缩

将 XAD 柱装于自制循环提取器上,加 50mL CH_2Cl_2 回流提取 2h,提取液用无水 Na_2SO_4 干燥,浓缩至 0.2mL,该馏分用 GC/MS 分析。

2.5 定性分析

取上述样品 1.0 μL 作 GC/MS 分析。色谱条件:美国 J & W 科学公司产 DB-5 弹性石英毛细管柱 30m \times 0.315mm(i. d.),载气为 He,汽化温度 280°C ,色谱柱程序升温:起始温度 60°C ,升温速率 $8^\circ\text{C}/\text{min}$,终止温度 290°C ,不分流进样;质谱条件:GC/MS 接口温度 250°C ,离子源温度 200°C ,分辨率 1000,EI 源,电离电流 70eV,加速电压 6kV。

2.6 峰面积归一化定量分析

样品定量分析在 GC/MS 上进行。用 VG11/250 数据系统对总离子流图上的每个峰都进行面积积分处理,然后用峰面积归一化方法计算各种非挥发性氯化产物的相对含量,再除以 500000 就得到各种非挥发性氯化产物在水体中的相对含量。这种计算方法不准确,一般只能预测数量级的含量,是一种近似的定量方法。

3 结果和讨论

3.1 GC/MS 共检测到了 28 种有机氯化物,它们以及相关化合物的化学名称和在自来(饮用)水中的相对含量如表 1 所示。

表 1 自来水样中非挥发性氯化产物及其相关化合物的 GC/MS 分析结果

扫描号	分子量	化合物名称	峰面积	相对含量
70	164	水合三氯乙醛	184	0.5
284	126	氯甲苯	219	0.6

503	135	苯并噻唑	41326	115.7
519	166	1-氯萘满	12260	34.3
543	166	1-氯甲基-4-丙烯基苯	1025	2.9
573	166	(2-氯-1-甲烯基丙基)-苯	2366	6.6
597	166	1-氯-1-甲基茛满	13406	37.5
606	166	1-氯-2-甲基茛满	2266	6.3
610	169	2-氯苯并噻唑	160	0.4
613	164	1-氯-1,2-二氯萘	665	1.9
631	196	2,4,6-三氯苯酚	164	0.4
639	182	1-氯甲基-4-特丁基苯	801	2.2
655	180	1-氯-1-甲基萘满	540	1.5
659	202	(1,2-二氯-1-甲烯基)-苯	939	2.6
661	200	1-氯-4-甲基萘满	335	0.9
662	212	1,4-二氯萘满	101	0.3
664	202	(1-氯甲基-1-氯丙基)-苯	203	0.6
671	195	2,4,6-三氯苯胺	566	1.6
694	204	2,4-二氯苯乙酸	445	1.2
702	202	1,4-二(1-氯乙基)-苯	4122	11.5
721	202	1-氯甲基-4-(1-氯-1-甲乙基)苯	2709	7.6
761	216	1-二氯甲基-4-特丁基苯	158	0.4
913	151	2(3H)-苯并噻唑酮	8252	23.1
1217	219	N-苯基-2-萘胺	538	1.5
1252	253	N-苯基-1-氯-2-萘胺	1096	3.1
1352*	253	N-(2-氯苯基)-2-萘胺	11704	32.8
1355	253	N-(4-氯苯基)-2-萘胺	2842	8.0
1363	287	N-(2,4-二氯苯基)-2-萘胺	723	2.0
1407	287	N-(4-氯苯基)-1-氯-2-萘胺	491	1.4
1434	287	N-(2,6-二氯苯基)-2-萘胺	597	1.7
1477	287	N-(2-氯苯基)-1-氯-2-萘胺	1352	3.8

* 冬天自来水样中检测到的氯化产物

3.2 表 1 中有 7 个有机氯化物是从 N-苯基-2-萘胺氯取代衍生而来。N-苯基-2-萘胺经常用于橡胶、润滑油和油品中作抗氧化剂，它可能是橡胶厂排出的污染物，自业水厂的水源水如含有 N-苯基-2-萘胺，取水后经氯化消毒的同时，N-苯基-2-萘胺也被氯化，其氯化

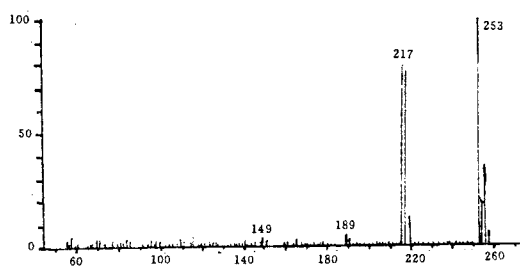


图 1 扫描号 1352 峰的质谱图

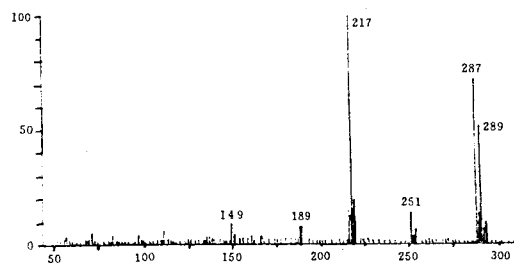
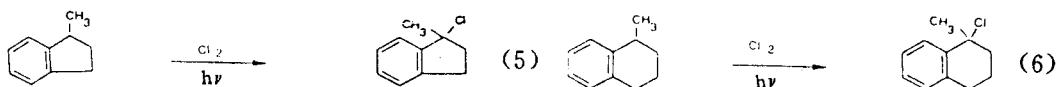
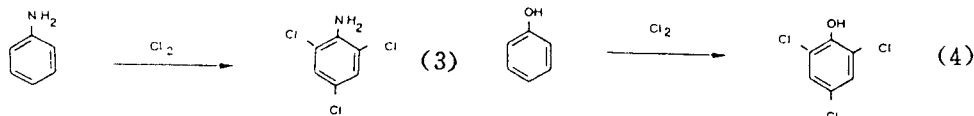
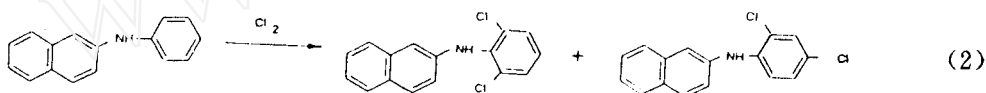
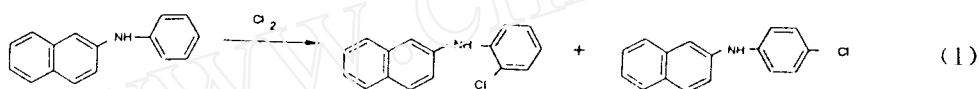


图 2 扫描号 #1477 峰的质谱图

产物的毒性可能更大。在最初进行质谱图解释时，对扫描号 #1352 的质谱图(如图 1)用计算机检索，检索出来的质谱图与我们所得到的质谱图完全不相符合，这说明谱库里没有我们所要检索的化合物，后来只好进行人工解释。首先，质谱图中显示出分子离子峰 m/z 253 和 m/z 255，其比为 3 : 1，表明该分子只含有一个氯原子，另外质谱图中只有一簇较

强的碎片峰 m/z 217(82)和 m/z 218(78), 还有一些很弱的碎片峰 m/z 149(5)和 m/z 189(5)等。这说明含一个氯原子的分子离子失去 HCl 或 \cdot Cl 生成很稳定的碎片离子 m/z 217 和 m/z 218。因此, 可以推断其未被氯化的前体分子的分子量是 219。有机化学反应一般难以进行完全, 在反应体系中既有反应物, 也有反应产物。推测在此自来水中可以检测到该氯化产物的前体化合物, 其分子量为 219。正如所料, 我们找到扫描号 #1217, 即为一氯化产物的前体, 其分子离子峰为 m/z 219(100), 没有很显著的碎片峰。该质谱图的检索结果为 N-苯基-2-萘胺。为此, 我们推断扫描号 #1352 峰即为 N-苯基-2-萘胺的一氯取产物, 见式(1), 其正确结构式有待于进一步研究。



#1252、#1352 和 #1355 三张质谱图完全一样, 但三个峰的面积大小各不相同。根据有机化学单取代芳香烃化学反应规律和气相色谱保留行为, 初步推测 #1352 峰为 N-(2-氯苯基)-2-萘胺。

#1363、#1407、#1434 和 #1477 四张质谱图也基本相似, 分子离子是 m/z 287, 其同位素峰表明分子中含有两个氯原子, 说明都是 N-苯基-2-萘胺的双氯取代产物。#1477 次扫描的质谱图如图 2 所示。

3.3 在自来(饮用)水的氯化消毒过程中, 氯将水中的微量有机污染物氯化成毒性更大的有机氯化物, 其氯化反应包括如下 3 种反应历程:

第一种是亲电取代氯化反应历程, 反应式见式(2)~(4)。

第二种是自由基取代氯化反应历程, 氯化均在苯基的 α 位置发生。反应式见式(5)和(6)。

第三种是氯加成反应历程。经过该反应历程所得产物很少, 反应物中一般有双键才能与氯加成。

式(1)~(4)是热化学反应, 式(5)和(6)是光化学反应。夏天有充足的阳光和很高的气温, 给水中的氯解离成氯自由基提供了条件, 也给亲电取代氯化反应和加成氯化反应提供了有利条件。所以夏天所产生的氯化物的量比冬天高很多。冬天的自来(饮用)水中只检测到一种有机氯化产物 N-(2-氯苯基)-2-萘胺, 尽管冬天自来水中的总有机碳和余氯含量都比夏天自来水中的高许多。这说明自来(饮用)水消毒副产物的生成量主要受水温和光照强度的制约, 其次才是水源中有机物浓度和氯浓度的制约。本文结果与北卡罗来州大学

Singer 的结论基本一致^[1]。

3.4 本文所检测到的许多氯化产物特别是 N-苯基-2-萘胺的氯化产物毒性数据未见文献报导。研究其毒理学参数对研究饮用水与人体健康的关系具有重要的理论意义。

参 考 文 献

- 1 国外医学卫生学分册,1993,(1):58
- 2 Morris R D. Am J Public Health,1992,82(7):955
- 3 RooK J J. In "Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects";Jolley R L ,Brungs W,Cumming R Eds. 1980, Ann Arbor Scientific: Ann Arbor,MI,13:85
- 4 安琼,钱文恒. 有毒有机物环境行为和生态毒理论文集,北京:中国科学技术出版社,1990,383
- 5 Ahnoff M *et al.* Chem. 46:658
- 6 Wu C *et al.* Anal. Chem, 1971, 49:231
- 7 Grob K *et al.* J. Chromatogr, 1976, 117:285
- 8 Gesser H D *et al.* Anal. Lett, 1971, 4:883
- 9 魏爱雪等. 环境化学,1986,5(2):47
- 10 王西奎等. 有毒有机物环境行为和生态毒理论文集,北京:中国科学技术出版社,1990,374

Analysis of Nonvolatile Chlorinated Compounds in Tap Water by GC/MS

Zhang Yinhua, Wen Gengfang, Wu Lingsong
(Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of
Sciences, Wuhan 430072, China)

Liu Shiliang, Zhang Huijuan, He Shangpu
(School of Public Health, Tongji Medical
University, Wuhan 430030, China)

Received 1993-12-23

Abstract

The nonvolatile chlorinated compounds in tap water were investigated. The tap water samples were first enriched by XAD-2 and XAD-8(1:1) mixed resins on-site and then extracted with CH_2Cl_2 and analyzed by capillary GC/MS. 28 chlorinated organic compounds were detected from summer sample and one from winter sample. 7 chlorinated organic compounds of them were derivated from the N-phenyl-2-naphthylamine (PBNA) that often used in rubber, greases and oils as antioxidant.

Key Words: nonvolatile chlorinated compounds, tap water, GC/MS analysis.