

太湖东岸饮用水主要异味物质年变化规律及来源分析

廖蕾¹, 张晓赞^{1*}, 徐振秋¹, 徐恒省¹, 李建宏²
(1. 苏州市环境监测中心, 江苏 苏州 215004; 2. 南京师范大学, 江苏 南京 210023)

摘 要:于2015年对苏州市太湖东岸饮用水主要异味物质进行了调查。结果表明,主要异味物质为土臭素、2-甲基异莰醇、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮等,检出率分别50.0%、66.7%、70.8%和66.7%,其中2-甲基异莰醇年均值是其嗅觉阈值的2.31倍,其他异味物质年均值未超过其阈值,水体主要表现为土霉味。异味问题爆发时间为夏季(5—9月),土臭素、2-甲基异莰醇、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮检出最高值分别为13.8、170、170和29.6 ng/L。分析了异味物质与环境因子的相关性,初步推断太湖主要异味物质为水中蓝藻的某些种类所致。

关键词:异味物质;气相色谱/质谱;顶空固相微萃取;饮用水;太湖

中图分类号:X832 **文献标志码:**B **文章编号:**1674-6732(2017)02-0010-04

Source and Fluctuation of Main Off-flavor Compounds in Drinking Water of East Taihu

LIAO Lei¹, ZHANG Xiao-yun^{1*}, XU Zheng-qiu¹, XU Heng-sheng¹, LI Jian-hong²
(1. Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215004, China; 2. Nanjing Normal University, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

Abstract: Gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) with headspace solid phase micro-extraction (HS/SPME) has been employed in detecting off-flavor compounds in water. One-year-long investigation on off-flavor compounds was carried out in drinking water of east Taihu in Suzhou. The main off-flavor compounds were geosmin, 2-methylisoborneol (2-MIB), β -cyclocitral and β -ionone; the detection rate were 50.0%, 66.7%, 70.8% and 66.7%, respectively. Annual average concentration of 2-MIB was 2.31 times of its odor threshold value, which caused earthy odor of the water. The annual average concentration of the other three off-flavor compounds was lower than their odor threshold values. The peak concentration of geosmin, 2-MIB, β -cyclocitral and β -ionone were 13.8, 170, 170 ng/L and 29.6 ng/L, respectively, which occurred mainly from May to September. This paper also discussed the correlation analysis between off-flavor compounds and environmental factors. Algae were suspected as the resources of the main off-flavor compounds of Taihu.

Key words: Off-flavor compounds; GC/MS; HS/SPME; Drinking water; Taihu Lake

随着生活水平的不断提高,人们对饮用水质量的要求也越来越高,水体异味问题已引起人们的重视。20世纪50年代,根据美国供水工作协会调查,在388座自来水厂中,约有43%的自来水厂存在持续时间超过一周的异味问题^[1]。20世纪70年代末,挪威Mjosa湖中大量的颤藻水华所引起的霉味影响了20万人的供水。在法国,国际水环境研究中心在1994—1997年间有140个关于水体异味的报道。近年来我国江苏太湖、云南滇池、上海黄浦江、湖北熊河水库等地均有水体异味现象发生^[2-5]。

土霉味是淡水水体中存在最广泛且最难闻的异味,导致水体土霉味的常见化学物质主要有土臭素(geosmin, GSM)、2-甲基异莰醇(2-methylisoborneol, 2-MIB)、2-甲氧基-3-异丙基吡嗪(2-Cmethoxy-3-isopropylpyrazine, IPMP)、2-甲氧基-

收稿日期:2016-06-23;修订日期:2016-12-13
基金项目:江苏省太湖水环境综合治理科研基金资助项目(JSZC-G2014-211)
作者简介:廖蕾(1986—),女,工程师,博士,主要从事环境监测工作。
* 通讯作者:张晓赞 E-mail:274112541@qq.com

3-异丁基吡嗪 (2-methoxy-3-isobutylpyrazine, IBMP) 以及三氯代苯甲醚 (Trichloroanisole, TCA)^[6]。苏州太湖饮用水水源地位于太湖东部沿岸地区,处于轻度富营养化水平。根据对2013年太湖9种异味物质的调查研究^[7-8],现继续对2015年太湖2个饮用水水源地4种主要的异味物质(土臭素、2-甲基异茨醇、β-环柠檬醛、β-紫罗兰酮)进行调查,并分析异味物质与环境因子和生物因子的相关性,研究异味物质的来源,以期对防治异味物质污染提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

7890GC/5975C MSD 气相色谱/质谱仪(美国安捷伦公司);MPS2 多功能自动进样系统(德国Gerstel 公司),固相微萃取纤维 PDMS/DVB (65μm)(美国 Supelco 公司)。

1.2 试剂、标准品

土臭素和2-甲基异茨醇标准品,质量浓度为0.1 μg/L(美国 Supelco 公司);实验室用水为超纯水(18.2 MΩ);NaCl 为分析纯,使用前需经105℃烘干。

1.3 实验方法

1.3.1 顶空固相微萃取

称取3 g干燥的NaCl置于20 mL顶空瓶中,加入10 mL水样。在60℃预平衡5 min后,萃取30 min;在250℃下热解析3 min,进样。

1.3.2 气相色谱/质谱

DB-5 ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm)色谱柱,载气为氦气,恒流模式,流量1.0 mL/min。柱温:50℃保持2 min,以8℃/min上升至160℃,再以20℃/min升至280℃,保持3 min。进样口温度250℃,质谱接口温度250℃;不分流进样,进样时间3 min。EI离子源,能量70 eV,温度230℃;四级杆温度150℃,数据采集模式为离子扫描(SIM)。目标化合物的基本分子信息和定量定性离子见表1,图1为4种异味物质的色谱/质谱分析图。

表1 4种异味物质的基本分子信息和定性定量离子信息

化合物	分子量	分子式	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
土臭素	182	C ₁₂ H ₂₂ O	112	125

续表				
化合物	分子量	分子式	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
2-甲基异茨醇	168	C ₁₁ H ₂₀ O	95	107
β-环柠檬醛	152	C ₁₀ H ₁₆ O	137	152
β-紫罗兰酮	192	C ₁₃ H ₂₀ O	177	135,178

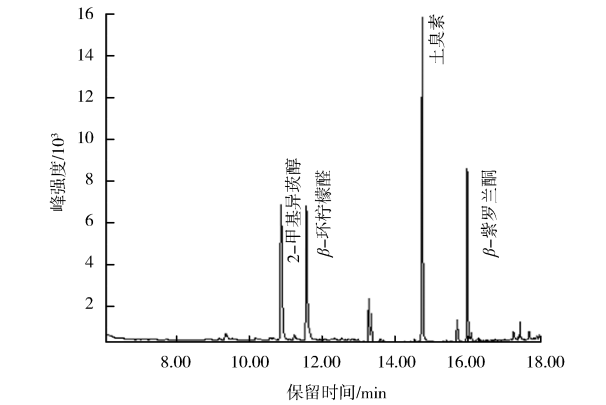


图1 4种异味物质色谱/质谱分析图

2 结果与讨论

2.1 顶空固相微萃取

本实验采用的样品前处理技术为顶空固相微萃取,与传统的液相微萃取相比,该方法具有快速、准确、灵敏度高、环境友好等优点。在前期研究成果中分析了不同萃取纤维、搅拌与否、萃取温度、离子强度、萃取时间等因素对萃取效率的影响^[9],故文中采用最优化的实验条件:PDMS/DVB (65 μm)萃取纤维对目标化合物有很好的富集效果;搅拌能够加速传质速率,使液相组分扩散至气相;60℃为合适的萃取温度,温度升高有利于组分从液相扩散至气相,但是温度过高会导致组分在气相和萃取纤维之间的分配系数降低;离子强度的增加有利于减少极性有机物在水中的溶解度,从而提高萃取效率。

所以本方法在水样中加入了质量分数为30%的NaCl;选择最佳萃取时间为30 min,在这之后基本达到萃取平衡。

分别配置质量浓度为2,5,10,50,100 ng/L的4种异味物质标准溶液,按照所述的实验方法进行分析,绘制标准曲线,见表2。

采用顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用法分析4种异味物质的检出限分别为0.53,0.45,0.45和0.65 ng/L,在线性范围2~100 ng/L内,相关性良好。

表 2 4 种异味物质的标准曲线、相关系数和检出限

化合物	保留时间 /min	线性范围 /(ng·L ⁻¹)	标准曲线	相关系数	检出限 /(ng·L ⁻¹)
土臭素	14.992	2~100	$y=499x+327$	0.999 6	0.53
2-甲基异莰醇	11.102	2~100	$y=265x+212$	0.999 8	0.45
β -环柠檬醛	11.792	2~100	$y=105x-22.4$	0.998 5	0.45
β -紫罗兰酮	16.203	2~100	$y=194x-72.2$	0.993 2	0.65

2.2 水中异味物质调查及来源分析

2.2.1 异味物质调查结果及月变化规律

对 2015 年太湖东岸水源地异味物质进行调查发现,相比 2013 年,4 种异味物质的检出率和均值都有所下降^[10]。比较各异味物质年均值与嗅觉阈值,2-甲基异莰醇年均值是其嗅觉阈值的 2.31 倍,其他 3 种异味物质年均值均低于其对应的嗅觉阈值。可见导致饮用水水源地水体土霉味的主要物质是 2-甲基异莰醇(表 3)。

表 3 2015 年太湖东岸饮用水水源地异味物质检出率及年均值

化合物	年均值 /(ng·L ⁻¹)	检出率 /%	嗅觉阈值 /(ng·L ⁻¹)
土臭素	2.7	50.0	10
2-甲基异莰醇	23.1	66.7	10
β -环柠檬醛	24.5	70.8	10 000
β -紫罗兰酮	6.4	66.7	7

图 2(a)(b)揭示了 2015 年 A、B 2 个水源地水中 4 种异味物质质量浓度随月份变化情况。4 种异味物质质量浓度随季节变化趋势基本一致,A 水源地主要异味物质为 β -环柠檬醛,出现 2 个峰值分别在 9 月和 11 月,检出最高值为 170 ng/L,低于其嗅觉阈值;2-甲基异莰醇 9 月值,最高为 32.9 ng/L,是其嗅觉阈值的 3.29 倍; β -紫罗兰酮 2 月最高值为 16.6 ng/L,是其嗅觉阈值的 2.37 倍。B 水源地主要异味物质为 2-甲基异莰醇,出

现 2 个峰值分别在 5 月和 8 月,检出最高值为 170 ng/L,是其嗅觉阈值的 17 倍;其他 2 种异味物质土臭素和 β -紫罗兰酮检出最高值分别为 13.8 和 29.6 ng/L,分别是其嗅觉阈值的 1.38 和 4.23 倍,B 水源地异味物质总体较多。

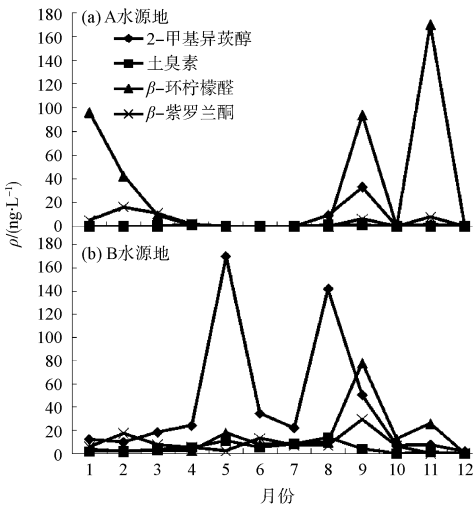


图 2 2015 年 A、B 水源地异味物质质量浓度月变化调查结果

2.2.2 异味物质与环境因子的相关性分析

采用 SPSS 16.0 软件对 A、B 2 个饮用水水源地异味物质和环境因子进行相关性分析(Pearson 相关系数,双边分析),分析结果见表 4。

表 4 A、B 水源地异味物质之间以及与环境因子相关性分析结果^①

异味物质与环境因子	土臭素		2-甲基异莰醇		β -紫罗兰酮		β -环柠檬醛	
	A 水源	B 水源	A 水源	B 水源	A 水源	B 水源	A 水源	B 水源
土臭素	1.000	1.000						
2-甲基异莰醇	0.581 *	0.867 **	1.000	1.000				
β -紫罗兰酮	-0.181	-0.028	0.069	-0.048	1.000	1.000		
β -环柠檬醛	-0.084	0.032	0.304	0.163	0.464	0.663 *	1.000	1.000
水温	0.545	0.682 *	0.484	0.578 *	-0.633 *	0.233	-0.225	0.479
透明度	0.394	0.626 *	0.110	0.558	-0.302	-0.099	-0.249	-0.195
溶解氧	-0.368	-0.213	-0.504	-0.207	-0.588 *	-0.144	0.129	-0.448
叶绿素 a	0.563	0.090	0.372	0.024	-0.102	0.262	-0.264	0.346

异味物质与环境因子	续表							
	土臭素		2-甲基异莰醇		β -紫罗兰酮		β -环柠檬醛	
	A 水源	B 水源	A 水源	B 水源	A 水源	B 水源	A 水源	B 水源
高锰酸盐指数	-0.552	0.338	-0.336	0.136	0.712**	0.016	0.480	0.161
氨氮	-0.616*	0.161	-0.412	-0.216	0.102	-0.031	-0.157	-0.190
总磷	-0.100	0.546	-0.226	0.318	0.475	0.241	0.226	0.438
总氮	-0.093	-0.012	-0.444	-0.329	-0.127	-0.036	-0.596*	-0.488
硝酸盐氮	-0.036	-0.189	-0.384	-0.378	-0.134	-0.001	-0.576*	-0.551
藻密度	-0.337	0.397	-0.099	0.351	0.267	0.547	0.579*	0.777**
氮磷比	-0.161	-0.346	-0.220	-0.394	-0.364	-0.158	-0.411	-0.594*

① * $P < 0.05$ 水平显著相关; ** $P < 0.01$ 水平显著相关。

水温、光照、营养盐等许多环境因子影响着藻类和放线菌等微生物的生长^[10],同时也影响其产生 2-甲基异莰醇、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮等异味物质的能力。A 水源地 β -紫罗兰酮、B 水源地 2-甲基异莰醇和土臭素均与水温有相关性。TUNG 等^[11]发现台湾 Feng-Shen 水库中 2-甲基异莰醇与水温及气温显著相关。UWINS 等^[12]对 Hinze 水库调查研究也发现土臭素的浓度与温度有正相关性。

WESTERHOFF 等^[13]对美国 Arizona 州 3 个水库异味物质调查结果表明,2-甲基异莰醇和土臭素浓度从春季到夏末呈上升趋势,冬季时水中 2-甲基异莰醇浓度降至检出限以下。可见水温是影响 2-甲基异莰醇、土臭素异味物质浓度的重要因素之一。水温升高,会促进水中的菌类、藻类生长、代谢和释放 2-甲基异莰醇、土臭素等异味物质,导致水体产生土霉味等水体异味问题。

B 水源地土臭素与透明度正相关,A 水源地 β -紫罗兰酮与溶解氧负相关。夏季光照强,透明度高有利于藻类进行光合作用,因此代谢产生和释放的 2-甲基异莰醇等异味物质增加。同时由于藻类生长旺盛,呼吸作用需要消耗大量氧气,造成溶解氧降低。B 水源地 4 种异味物质与总磷、总氮、硝酸盐氮、高锰酸盐指数均没有明显相关性,与文献[1]的结论一致。其原因一方面可能是水体中异味物质浓度受多种因素影响,如细胞产生速率、微生物降解、光降解、颗粒物吸附、波浪干扰及异味物质本身的挥发等;另一方面,氮、磷等营养元素浓度变化与藻类、菌类等微生物的生长不一定同步,可能是微生物生长存在滞后或者受其他水质因素综合作用的结果。

2.2.3 异味物质来源调查

通过对太湖水源地藻类数据进行统计分析得到,2-甲基异莰醇浓度与蓝藻种类和数量在 95% 置信区间呈正相关,相关系数分别为 0.583 和

0.605;土臭素浓度与蓝藻种类在 99% 置信区间呈正相关,相关系数为 0.759,与蓝藻数量在 95% 置信区间呈正相关,相关系数为 0.597; β -紫罗兰酮浓度与鱼腥藻数量在 99% 置信区间呈高度正相关,相关系数为 0.922。太湖的藻类种群组成主要为蓝藻、绿藻、硅藻和隐藻,全年蓝藻均为优势种,有文献报道蓝藻中的某些种类可产生异味物质^[14]。选择了太湖主要蓝藻门部分藻株进行了异味物质分析,特别是选择了蓝藻水华的主要种类微藻,通过分析可见,蓝藻主要产生 β -环柠檬醛和 β -紫罗兰酮这 2 种异味物质。结果见表 5。

表 5 微囊藻产生异味物质结果				ng/L
藻种	ρ (异味物质)			
	2-甲基异莰醇	β -环柠檬醛	土臭素	β -紫罗兰酮
<i>Microcystis</i> sp. JK1	—	540	0.26	146
<i>Microcystis</i> sp. JK2	—	588	0.39	87.8
<i>Microcystis</i> sp. JK3	—	170	0.25	52.1
<i>Microcystis</i> sp. PCC7806	2.45	199	0.22	104
<i>Spirulina platensis</i>	—	29.6	0.79	29.7

3 结论

太湖水源地主要异味物质有土臭素、2-甲基异莰醇、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮等,其中 2-甲基异莰醇年均值是其嗅觉阈值的 2.31 倍,其他异味物质年均值未超过其阈值,水体主要表现为土霉味。虽然 β -紫罗兰酮的年均值并未超过其嗅觉阈值,但在个别月份其浓度最高值是其阈值的 4.23 倍,需引起注意。根据异味物质与环境因子及生物因子相关性分析,以及实验室培养藻类产生异味物质贡献推测,蓝藻主要产生 β -环柠檬醛和 β -紫罗兰酮这 2 种异味物质,至于 2-甲基异莰醇的来源需要进一步研究其他藻类和微生物,水温、溶解氧等环境因子是影响异味物质的重要因素。

(下转第 22 页)

3 结语

建立了液液萃取-气相色谱法测定水中痕量硝基氯苯类的方法。液液萃取方法简便易操作,所得结果良好。方法适用于成分不复杂的实际水样,能够满足环境水体中痕量硝基氯苯类化合物的测定。

[参考文献]

[1] 郭照冰,郑寿荣,郑正,等. MFI 型沸石吸附分离水体中混合硝基氯苯的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(6): 773-778.

[2] 曹美龄,徐立,孙芳,等. 毛细管气相色谱法测定水中 10 种硝基苯及硝基氯苯类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(11): 2465-2467, 2473.

[3] 沈吉敏,李学艳,陈忠林,等. 臭氧化降解水中硝基氯苯 I. 动力学和过程分析[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(4): 540-545.

[4] 张丽萍,张占恩. 吹扫捕集-GC-MS 测定废水中的硝基氯苯[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(4): 306-308, 318.

[5] 刘斌,王京平,陈山,等. SPE-GC/MS 法测定水中对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(5): 30-31, 42.

[6] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J].

中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3.

[7] 肖洋,王新娟,韩伟,等. 地表水环境质量标准有机物指标检测分析方法整合[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(2): 28-32, 35.

[8] 环境保护部. 水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法: HJ 648—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.

[9] 环境保护部. 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法: HJ 716—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.

[10] 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 5057. 8—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[11] 中华人民共和国水利部. 水中有机物分析方法 痕量硝基苯类化合物的测定 树脂吸附/气相色谱法: SL/T 237. 1—2001[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2002.

[12] 张欢燕,吴诗剑,刘鸣,等. GC-ECD 测定地表水中的硝基苯类和氯苯类化合物[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(1): 84-88.

[13] 陈忠林,沈吉敏,纪峰,等. 液液微萃取气相色谱法快速测定硝基苯[J]. 中国给水排水, 2006, 22(6): 77-79.

[14] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

(上接第 13 页)

[参考文献]

[1] SUFFET I H, CORADO A, CHOU D, et al. AWWA taste and odor survey [J]. Journal of the American Water Works Association, 1996, 88(4): 168-180.

[2] 于建伟,李宗来,曹楠,等. 无锡市饮用水臭味突发事件致嗅原因及潜在问题分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1771-1777.

[3] LI L, WAN N, GAN N Q, et al. Annual dynamics and origins of the odorous compounds in the pilot experimental area of Lake Dianchi, China [J]. Water Science and Technology, 2007, 55(5): 43-50.

[4] 马晓雁,高乃云,李青松,等. 上海市饮用水中痕量土臭素和 2-甲基异冰片年变化规律及来源研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 902-908.

[5] ZUO Y, LI L, ZHANG T, et al. Contribution of Streptomyces in sediment to earthy odor in the overling water in Xionghe Reservoir, China [J]. Water Research, 2010, 44(20): 6085-6094.

[6] SUFFET I H, KHIARI D, BRUCHET A. The drinking water taste and odor wheel for the millenium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol[J]. Water Science and Technology, 1999, 40(6): 1-13.

[7] 秦宏兵,张晓赞,范苓,等. 苏州太湖饮用水源地异味物质种类及其与环境因子相关性分析[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(3): 38-42.

[8] 李继影,张晓赞,徐恒省,等. 太湖水源水主要异味物质变化规律及来源初探[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(3): 69-71.

[9] 范苓,秦宏兵,张晓赞. 顶空固相微萃取-气相色谱法/质谱法同时测定富营养化水体中 9 种异味物质[J]. 江南大学学报(自然科学版), 2014, 13(3): 355-359.

[10] 王亚超,徐恒省,王国祥,等. 氮、磷等环境因子对太湖微囊藻与水华鱼腥藻生长的影响[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(1): 7-10.

[11] TUNG S C, LIN T F, YANG F C, et al. Seasonal change and correlation with environmental parameters for 2-MIB in Feng-Shen Reservoir, Taiwan [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 145: 407-416.

[12] UWINS H K, TEASDALE P, STRATTON H. A case study investigating the occurrence of geosmin and 2-methylisoborneol (MIB) in the surface waters of the Hinze Dam, Gold Coast, Australia [J]. Water Science and Technology, 2007, 55(5): 231-238.

[13] WESTERHOFF P, RODRIGUEZ H M, BAKER L, et al. Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs [J]. Water Research, 2005, 39: 4899-4912.

[14] JULIETTE L S, GREG L B, PAUL V Z. A review of cyanobacterial odorous and bioactive metabolites: Impacts and management alternatives in aquaculture [J]. Aquaculture, 2008, 280: 5-20.