

· 解析评价 ·

苏州市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

秦宏兵, 张晓赞, 范苓, 顾海东
(苏州市环境监测中心, 江苏 苏州 215000)

摘要:于2013年每月测定了苏州太湖饮用水源地9种异味物质含量及TP、TN、水温、藻密度等指标,结果表明,苏州太湖饮用水源地主要检出的异味物质有2-甲基异莰醇、土臭素、 β -环柠檬醛和 β -紫罗兰酮等4种。2-甲基异莰醇年均值是其嗅觉阈值的2.9倍,水体主要表现为土霉味。根据异味物质与环境因子相关性分析结果及相关文献讨论,水温是影响异味物质含量的重要因素。微囊藻等藻类对 β -环柠檬醛和 β -紫罗兰酮有明显贡献。
关键词:饮用水源地;异味物质;环境因子;苏州太湖
中图分类号:X524 **文献标志码:**B **文章编号:**1674-6732(2016)03-0039-05

Off-flavor Compounds in Drinking Water Sources of Taihu in Suzhou and Their Correlations with Environmental Factors

QIN Hong-bing; ZHANG Xiao-yun; FAN Ling; GU Hai-dong
(Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215000, China)

Abstract: Nine off-flavor compounds, and several environmental factors such as TP, TN, water temperature, and algal density et al. in drinking water sources of Taihu in Suzhou were measured monthly in 2013. The main off-flavor compounds were 2-methylisoborneol (2-MIB), geosmin, β -cyclocitral, and β -ionone. Annual average concentration of 2-MIB was 2.9 times of its odor threshold value, which caused earthy odor of the water. According to correlation analysis between off-flavor compounds and environmental factors, and together with discussion from related literature, water temperature was one of the main factors affecting concentration of off-flavor compounds. Microcystis contributed obviously to the occurrence of β -cyclocitral and β -ionone.
Key words: Drinking water source; Off-flavor compounds; Environmental factors; Taihu in Suzhou

富营养化水体中由于营养物质过剩,淡水生态系统平衡遭到破坏,造成一些藻类、菌类生物群落生长过剩。这些藻类、菌类不断分泌和释放各种具有异味的次生代谢产物,导致水体产生土腥味、霉味、烟草味等异味(off-flavor),影响供水品质。2-甲基异莰醇和土臭素是最常见的导致水体土霉味物质;主要来源是放线菌、细菌和蓝藻硅藻等浮游藻类代谢产物^[1]。 β -环柠檬醛和 β -紫罗兰酮是球状蓝藻尤其微囊藻等藻类体内 β -胡萝卜素氧化产物,导致水体产生烟草味和紫罗兰香味等异味^[2]。此外吡嗪类物质和三氯代苯甲醚也是导致水体土霉味的物质。人类对这些异味物质的嗅觉阈值很低,水体中ng/L级质量浓度水平的异味物质就能导致水体产生异味。很多国家和地区都有水体异味问题的报道^[3-6]。

苏州太湖饮用水源地处于太湖东部沿岸地区,处于轻度富营养化水平。现于2013年对苏州A、B 2个集中式生活饮用水源地进行异味物质开展调查,测定水体中2-甲基异莰醇(2-MIB)、土臭素(geosmin)、 β -环柠檬醛(β -cyclocitral)、 β -紫罗兰酮(β -ionone)以及2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBMP)、三氯苯甲醚(TCA)等9种异味物质含量和TP、TN、藻密度、温度等环境指标,并对异味物质与TP、TN、藻密度、温度等环境因子进行相关性分析。

收稿日期:2015-12-05;修订日期:2015-12-30
基金项目:苏州市社会发展科技支撑基金资助项目(SS201243)
作者简介:秦宏兵(1974—),男,高级工程师,硕士,研究方向为环境有机污染物监测。

1 研究方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

7890 GC/5975C MS 气相色谱质谱仪(美国安捷伦公司),配有 DB-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 色谱柱。MPS2 多功能自动进样器(德国 Gerstel 公司)。固相微萃取纤维 PDMS/DVB (65 μm),美国 Supelco 公司。

1.1.2 试剂

土臭素和 2-甲基异莰醇、2,4,6-三氯苯甲醚、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪标准值为 100 mg/L;2,3,6-三氯苯甲醚为 10 mg/L;购自 Supelco 公司。2,3,4-三氯苯甲醚(纯度99.5%,)和 2,4,6-三氯苯甲醚-D5 (纯度99.5%,用作内标)购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。β-环柠檬醛(纯度>90%)购自英国 Alfa Aesar 公司,β-紫罗兰酮(纯度 96%)购自比利时 ACROS 公司。上述标准物质用甲醇配制(稀释)成 ρ=100 μg/L 的中间液。

甲醇(色谱纯),购自美国 merk 公司。氯化钠(优级纯)550℃烘干 4 h。

1.2 异味物质及其他环境因子监测分析

水样为表层水(水下 0.5 m)。水样中 9 种异味物质采用顶空固相微萃取气相色谱质谱法测定^[7];TP、TN、NH₃-N 等采用连续流动分析法;NO₃⁻-N 采用紫外分光光度法;I_{Mn}采用酸性高锰酸钾法测定;藻密度、叶绿素 a 和水温采用 YSI 多功能水质参数测定;透明度采用塞氏盘法测定。

为保证数据质量,每月测定异味物质、TP、TN、NH₃-N、NO₃⁻-N 等参数时采用了全程序空白测定、平行样测定、加标回收率实验等质量控制措施。

1.3 数据统计与相关性分析

对异味物质和环境因子的监测结果进行统计,分析其复以及浓度变化趋势;并采用 SPSS 软件对异味物质与环境因子的相关性进行分析。

2 结果与分析

全年共采集水样(包括全程序空白和平行样)48 个,共获得监测数据 768 个,其中全程序空白、平行样等质控数据 331 个,均符合相关质控要求。

2.1 异味物质种类

对 2 个集中式饮用水源地 9 种异味物质监测数据统计分析,异味物质检出率及年均值见表 1。

表 1 苏州市区太湖饮用水源地异味物质检出率及年均值					ng/L
序号	异味物质	年均值	最大值	检出率/%	嗅觉阈值
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪			0	7
2	2-甲基异莰醇	29.2	104	95.8	10
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪			0	2
4	β-环柠檬醛	96.6	923	100	10 000
5	2,4,6-三氯苯甲醚			0	2
6	土臭素	4.1	14.6	70.8	10
7	2,3,4-三氯苯甲醚			0	2
8	β-紫罗兰酮	8.3	33.8	91.7	7
9	2,3,6-三氯苯甲醚	<1.0	1.2	8.3	2

由表 1 可见,检出率最高的 4 种异味物质依次是 β-环柠檬醛、β-紫罗兰酮、2-甲基异莰醇、土臭素等。其余 5 种物质检出率<10%。饮用水源地水体主要异味物质是 β-环柠檬醛、β-紫罗兰酮、2-甲基异莰醇、土臭素,与文献[8]报道基本一致。比较各异味物质的年均值和嗅觉阈值,2-甲基异莰醇年均值是其嗅觉阈值的 2.9 倍,β-紫罗兰酮年均值略高于其嗅觉阈值,其余 2 种物质年均值低于嗅觉阈值。可见导致饮用水源地异味的主要物质是 2

-甲基异莰醇,水体异味表现为土霉味。

2.2 异味物质季节变化

苏州 A、B 2 个饮用水源地 4 种异味物质季节变化趋势见图 1(a)(b)(c)(d)。

由图 1 可见,B 饮用水源地土臭素和 2-甲基异莰醇含量变化趋势基本一致,2013 年有 2 个峰值,分别出现在春末夏初和夏季高温时期。其他异味物质含量变化趋势均不同。B 饮用水源地土霉味物质含量高于 A 饮用水源地。

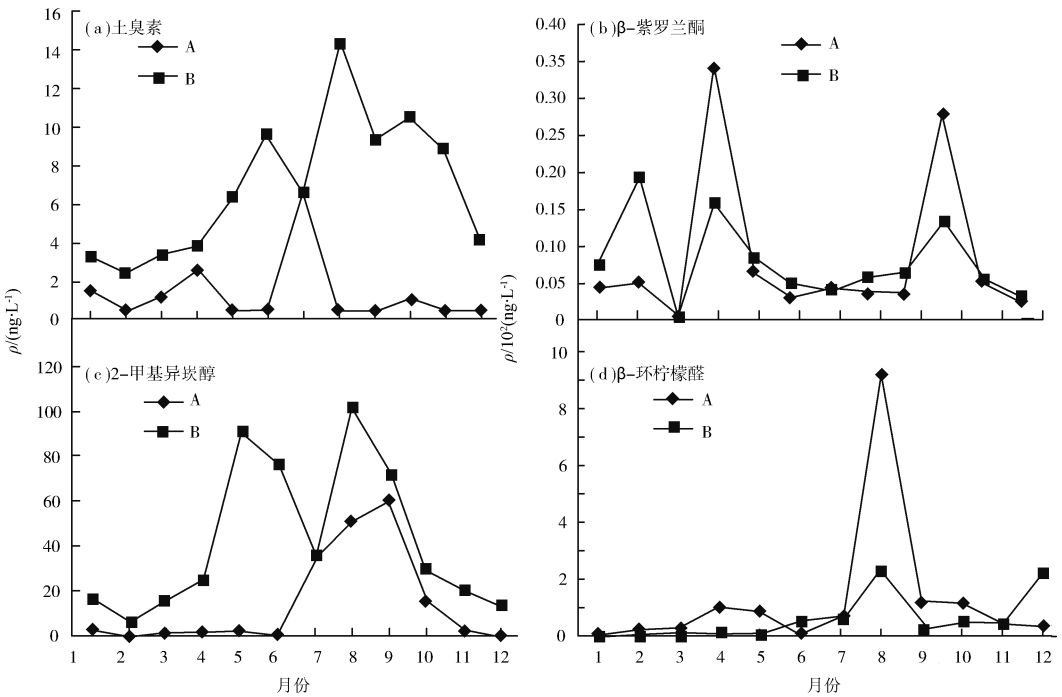


图 1 A、B 2 个水源地 4 种异味物质的季节变化

2.3 异味物质与环境因子相关性分析

2-甲基异戊醇和土臭素这 2 种最常见的土霉味物质微生物主要来源是放线菌和蓝藻^[1]。蓝藻中颤藻 (*Oscillatoria*)、席藻 (*Phormidium*)、鱼腥藻 (*Anabaena*) 等种属均能产生 2-甲基异戊醇和土臭素^[9]。β-环柠檬醛和 β-紫罗兰酮是球状蓝藻尤其是微囊藻属体内 β-胡萝卜素氧化得来的代谢产物^[10-11]。藻类在生长期代谢产生的异味物质大部分储藏在细胞内,少量会分泌到水中。藻类在静止期、衰老期和细胞受损时,胞内异味物质会大量释放出来^[9]。

水温、光照、营养盐等许多环境因子影响藻类和放线菌等微生物的生长^[12-13],同时影响其产生

异味物质的能力。A、B 2 个饮用水源地 4 种异味物质浓度与藻密度、叶绿素 a、TP、TN 等环境因子相关性分析结果见表 2、3。

太湖浮游植物种群丰富,已鉴定出主要藻种包括蓝藻门的微囊藻、鱼腥藻、颤藻;硅藻门的直链藻;绿藻门的盘星藻、栅藻等^[13-14]。其中夏季蓝藻优势种为微囊藻。文献[10-11]认为微囊藻能产生环柠檬醛和紫罗兰酮,不产生 2-甲基异戊醇和土臭素^[11,14]。A 饮用水源地紫罗兰酮与叶绿素 a 正相关,B 饮用水源地 β-环柠檬醛与藻密度明显正相关的结果,验证了微囊藻能产生 β-环柠檬醛和 β-紫罗兰酮的结论。而 2-甲基异戊醇和土臭素与藻密度和叶绿素 a 均无明显相关性,亦与微

表 2 A 水源地 4 种异味物质之间及其和环境因子的相关性分析结果^①

异味物质与环境因子	2-MIB	土臭素	β-紫罗兰酮	β-环柠檬醛	水温	藻密度	叶绿素 a
2-MIB	1.00	0.217	-0.136	0.585 *	0.742 * *	-0.065	-0.141
土臭素		1.00	0.154	-0.127	0.184	-0.284	0.210
β-紫罗兰酮			1.00	0.047	-0.019	0.033	0.609 *
β-环柠檬醛				1.00	0.584 *	0.434	-0.194

异味物质与环境因子	TP	TN	NO ₃ ⁻ -N	NH ₃ -N	I _{Mn}	DO	ρ(N)/ρ(P)	SD
2-MIB	-0.133	-0.319	-0.416	-0.278	-0.313	-0.528	-0.256	0.103
土臭素	-0.128	0.268	-0.249	-0.002	-0.364	0.237	0.280	0.473
β-紫罗兰酮	0.347	0.022	0.306	0.128	0.005	-0.141	-0.078	-0.083
β-环柠檬醛	0.125	-0.178	-0.488	-0.154	-0.271	0.434	-0.203	-0.205

① * P<0.05 水平显著相关; * * P<0.01 水平显著相关。

表 3 B 水源地四种异味物质之间及其和环境因子的相关性分析结果^①

异味物质与环境因子	2-MIB	土臭素	β-紫罗兰酮	β-环柠檬醛	水温	藻密度	叶绿素 a
2-MIB	1.00	0.719 **	-0.273	0.269	0.760 **	0.230	0.430
土臭素		1.00	-0.212	0.467	0.844 **	0.353	0.480
β-紫罗兰酮			1.00	-0.364	-0.142	-0.299	0.170
β-环柠檬醛				1.00	0.325	0.735 **	0.217

异味物质与环境因子	TP	TN	NO ₃ ⁻ -N	NH ₃ -N	I _{Mn}	DO	ρ(N)/ρ(P)	SD
2-MIB	-0.175	-0.385	-0.275	-0.237	0.223	-0.690 *	-0.206	0.580 *
土臭素	0.150	-0.2	0.262	0.002	0.160	-0.835 **	-0.393	0.528
β-紫罗兰酮	-0.079	0.302	-0.004	0.339	0.175	0.252	0.425	-0.240
β-环柠檬醛	0.179	-0.468	-0.171	-0.204	-0.069	-0.294	-0.547	-0.154

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

囊藻不产生 2-甲基异茨醇和土臭素的结论一致。文献报道的蓝藻门中能产生 2-甲基异茨醇和土臭素的颤藻、席藻和鱼腥藻等在水源地均有检出,可以推断这些种属对 2-甲基异茨醇和土臭素均有贡献。

文献[16]发现台湾 Feng-Shen 水库中 2-甲基异茨醇与水温及气温显著相关。文献[17]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;文献[18]对美国 Arizona 州 3 个水库异味物质调查结果表明,2-甲基异茨醇和土臭素浓度从春季到夏末呈上升趋势,冬季时水中 2-甲基异茨醇浓度降至检出限以下。A、B2 个集中式饮用水源地 2-甲基异茨醇、B 饮用水源地土臭素、A 饮用水源地环柠檬醛均与水温正相关。可见水温是影响 2-甲基异茨醇、土臭素、环柠檬醛等异味物质浓度的重要因素之一。水温升高,促进水中产生的菌类藻类生长、代谢和释放 2-甲基异茨醇及土臭素等异味物质,导致水体产生土霉味等水体异味问题。

2-甲基异茨醇和土臭素浓度 B 饮用水源地明显高于 A 饮用水源地,这两种异味物质与透明度、溶解氧呈现出一定的相关性:2-甲基异茨醇与透明度正相关,2-甲基异茨醇、土臭素与溶解氧负相关。表明这两种异味物质与水体中自养生物有一定的相关性。

上述异味物质与 TP、TN、I_{Mn}、NO₃⁻-N 等环境因子均无明显相关性,与文献[16]研究台湾 Feng-Shen 水库中 2-甲基异茨醇与环境因子无相关性的结论一致。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,如微生物生产量,微生物及光降解速率,颗粒物吸附沉降,波浪干扰及异味物质本身的挥发等因素。因此检测到的异味物

质的浓度,是实际产生量和环境因素共同作用的结果。另一方面,N、P 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。

3 结论

苏州太湖 A、B 2 个集中式饮用水源地检出的异味物质主要有 β-环柠檬醛、β-紫罗兰酮、2-甲基异茨醇、土臭素等 4 种。其中 2-甲基异茨醇年均值高于嗅觉阈值 2 倍,使得水体有为土霉味。根据异味物质与环境因子相关性分析结果及相关文献分析,微囊藻等藻类对环柠檬醛和紫罗兰酮有明显贡献;蓝藻门中颤藻、鱼腥藻、席藻等对 2-甲基异茨醇和土臭素均有贡献。水温是影响异味物质的重要因素。异味物质来源有待进一步研究。

[参考文献]

[1] FRIEDRICH J, SUSAN B. Watson Biochemical and Ecological Control of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Source Water [J]. Applied and Environmental Microbiology, July 2007, 4395-4406.

[2] HOCKELMANN C, JUTTNER F. Off-flavours in water: hydroxyketones and β-ionine derivatives as new odour compounds of fresh water cyanobacteria. Flavour and Fragrance Journal [J]. 2005, 20: 387-394.

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

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

[5] LIN T S, WONG JY, KAO H P. Correlation of musty odor and 2-MIB in two drinking water treatment plants in South Taiwan [J]. The Science of the Total Environment, 2002, 289: 225

- 235.

[6]

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.

[7]

范苓, 秦宏兵, 张晓赞. 顶空固相微萃取 – 气相色谱/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.

[8]

齐敏, 孙小雪, 邓绪伟. 太湖不同形态异味物质含量、相互关系及其与环境因子关系的探讨 [J]. 湖泊科学, 2013, 25 (1): 31 – 38.

[9]

WATSON S. B. Cyanobacterial and eukaryotic algal odour compounds: signals or by – products? A review of their biological activity [J]. Phycologia 42 (4): 332 – 350

[10]

SMITH J L, GREGL B, ZIMMER P V. A review of cyanobacterial odorous and bioactive metabolites Impacts and management alternatives in aquaculture [J]. Aquaculture, 2008, 280: 5 – 20.

[11]

WATSON S B, RIDAL J, BOYER G L. Taste and odor and cyanobacterial toxins: impairment, prediction, and management in the Great Lakes [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2008, 65: 1779 – 1796.

[12]

申哲民, 张涛, 马晶. 富营养化与温度因素对太湖藻类生长的

影响研究 [J]. 环境监控与预警, 2011, 3 (2): 1 – 4.

[13]

王亚超, 徐恒省, 王国祥. 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 (1), 7 – 10.

[14]

李钦钦, 邓建才, 胡维平, 等. 太湖金墅湾水源地浮游植物群落结构及其与环境因子的关系 [J]. 应用生态学报, 2010, 21 (7): 1844 – 1850.

[15]

朱春伟, 张锡辉, 王凌云. 水源藻类和底泥对典型臭味物质的耦合影响 [J]. 中国给水排水, 2008, 24 (5): 14 – 17.

[16]

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.

[17]

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.

[18]

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

(上接第 27 页)

探讨。建议采用如下途径进行叶绿素 a 的测定: 水样经过抽滤后, 置于 – 25 ℃ 低温冰箱中冻存 12 h 后取出, 在常温下加入分析纯丙酮, 用力振摇至滤膜充分粉碎后定容到 10 mL, 静置不超过 0.5 h, 在离心机内以 4000 r/min 的速度离心, 取上清液进行比色。

手动剧烈振摇对滤膜中浮游植物细胞进行破碎, 在样品量较少的情况下有效的提高了试验效率。

优化后的实验条件有效降低了滤膜中残存水分及所含杂质对叶绿素 a 测定的影响。后续研究, 将尝试以冻干机内的快速冷冻干燥替代冰箱内冻存的步骤, 进一步提高叶绿素 a 的提取效率。

[参考文献]

[1]

万修志. 提取测定淡水早中叶绿素 a 的方法研究 [D]. 山东建筑大学, 2013.

[2]

闰海, 潘纲, 张明明. 微囊藻毒素研究进展 [J]. 生态学报, 2002, 22 (11): 1968 – 1975.

[3]

INGRID C, JAMIE B. Toxic cyanobacteria in water [M]. Lon-

don and New York: E & FN Spon Publisher, 1999.

[4]

翁笑艳, 林美爱, 严颖. 地表水浮游植物叶绿素 a 测定方法比较研究 [J]. 中国环境监测, 2009, 25 (3): 36 – 38.

[5]

杨玉珍, 夏未铭, 杨瑾, 等. 水体中叶绿素 a 测定方法的研究 [J]. 中国环境监测, 2011, 27 (5): 24 – 27.

[6]

洪法水, 魏正贵, 赵贵文, 等. 金属叶绿素 a 配位结构的研究 [J]. 生物化学与生物物理进展, 2001, 28 (3): 381 – 387.

[7]

丁红兵. 新型超声波克藻技术治理水环境 [J]. 建设科技, 2006 (13): 52 – 53.

[8]

施建乐, 朱明新, 蒋皎梅, 等. 海洋硅藻叶绿素 a 测定方法的改进 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39 (23): 14233 – 14234, 14252.

[9]

国家环保总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 722 – 723.

[10]

陈科伟. 青花椒干燥时叶绿素的酶降解机理及其护色技术的研究 [D]. 西南大学, 2012.

[11]

甘志军, 王晓云. 叶绿素酶的研究进展 [J]. 生命科学研究, 2002, 6 (S1): 21 – 24.

[12]

唐学玺, 颜挺近, 李永祺. 久效磷对扁藻的损伤作用 I . 扁藻细胞的活性氧伤害作用 [J]. 应用生态学报. 1998, 9 (6): 627 – 630.