

上海某黄浦江原水供水系统中主要致嗅物质的迁移规律分析

白晓慧¹,张明德²,贾程慎¹

(1. 上海交通大学生命科学技术学院水质科学与工程实验室,上海 200240; 2. 上海市自来水市南有限公司,上海 200002)

摘要:采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用研究了上海市某黄浦江水源供水系统中 2-甲基异莰醇(MIB)、土味素(GSM)和余氯的迁移变化规律.结果表明,黄浦江源水及其各级净水工艺处理水、管网水和二次供水系统末端水中均含有 MIB 和 GSM,分别在 2~18 ng/L 和 2.68~5.06 ng/L 之间;其浓度经水厂各级工艺处理后明显下降;在管网输送过程中总体呈下降趋势.对比 2 种物质嗅阈值,认为 MIB 是上海饮用水中的致嗅物质.经过水厂投加的余氯水平在管网中呈显著的衰减,但由于出厂水余氯较高,仍可能造成嗅味影响.

关键词:饮用水;致嗅物质;2-甲基异莰醇;土味素;余氯

中图分类号:X131.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)01-0120-05

Migration of Main Odorous Compounds in a Water Supply System with Huangpu River as Raw Water in Shanghai

BAI Xiao-hui¹,ZHANG Ming-de²,JIA Cheng-shen¹

(1. Laboratory of Water Science and Technology, College of Life Science and Biotechnology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Shinan Waterworks Co. Ltd., Shanghai 200002, China)

Abstract: Migration and variation of odorous compounds as geosmin, 2-methylisoborneol (MIB) and residual chlorine in drinking water taken from Huangpu River were studied by using headspace solid phase microextraction procedure (HSPME) and gas chromatograph with mass spectrometry. The results showed that, raw water, processed water, pipe water (taken from pump station) and secondary-supply water all contained MIB and geosmin ranging from 2 ng/L to 18 ng/L and 2.68 ng/L to 5.06 ng/L respectively and decreased dramatically during the water processing and distribution system. MIB is proved to be a kind of the odorous compounds in drinking water of Shanghai by comparing the concentrations of MIB and GSM with their odor threshold. The concentration of residual chlorine declined greatly in the distribution system, but because of the high value at the outlet of waterworks, it still may exceeded the influence of MIB and cause the odour problems.

Key words: drinking water; odorous compounds; 2-methylisoborneol (MIB); geosmin (GSM); residual chlorine

饮用水中的异臭、异味是由原水、水处理或输水过程中微生物污染和化学污染引起.水的异臭、异味表明水中可能含有某些污染物或水处理、水的输送不当.我国饮用水中的嗅味问题比较严重,水中嗅味主要由有机物和氯化消毒剂造成^[1].土味素(GSM)和 2-甲基异莰醇(MIB)是 2 种最常见且难以排除的土霉味化合物,因而对它们的研究成了水体异味生物学领域的重要内容^[2,3].在纯水中,人对 GSM 的嗅阈值为 1~10 ng/L,对 MIB 的嗅阈值为 5~10 ng/L^[4].《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)建议自来水厂出水的土味素和 2-甲基异莰醇的标准安全值均为 0.01 μg/L.

本研究运用固相微萃取和气相色谱质谱联用对上海黄浦江水源水质净化处理过程和供水管网系统中土味素和 2-甲基异莰醇含量进行了检测;运用便携式余氯仪测定了其中余氯水平,并对主要致嗅物

质在上海某黄浦江原水供水系统中的迁移规律进行了分析.

1 材料与方法

由于土味素和 2-甲基异莰醇在水样中浓度很低,必须对样品进行萃取浓缩.固相微萃取(SPME)适用于富集萃取挥发性和半挥发性物质,集采样、萃取、浓缩、进样于一体,操作方便,可实现快速分析,能与 GC-MS 较好结合^[5~9],因此本实验采用固相微萃取(SPME)进行样品预处理,GC-MS 联用检测 2 种致嗅物质.

萃取条件选择:选用 100 μm 聚二甲基硅氧烷

收稿日期:2010-01-16;修订日期:2010-05-11
基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07421-005)
作者简介:白晓慧(1969~),男,副教授,主要研究方向为水污染控制理论与技术,E-mail:xhbai@sjtu.edu.cn

(PDMS)萃取纤维萃取头;取 5 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中;萃取温度为 60℃;萃取时间为 40 min;投加电解质(氯化钠 1.5 g,650℃煅烧 2 h,冷却);在搅拌加热器上搅拌并水浴加热,搅拌速度为 350 r/min.

色谱质谱联用仪采用美国 Perkin Elmer 公司 AutoSystem XL GC/TurboMass MS. 色谱柱:DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);柱温:60℃保持 2 min,以 10℃/min 升至 280℃保持 6 min;进样温度:260℃;载气:氦气(99.999%);控制模式:恒流,1.0 mL/min;分流比:无分流;接口温度:260℃;离子源温度:200℃;电离方式:EI+,70 eV;光电倍增管电压:400 V;扫描方式为全扫描,质量扫描范围:25 ~ 300 u;选择离子监测(SIM):95 和 112;搜索谱:NIST98 和 WILEY7.0 谱库.

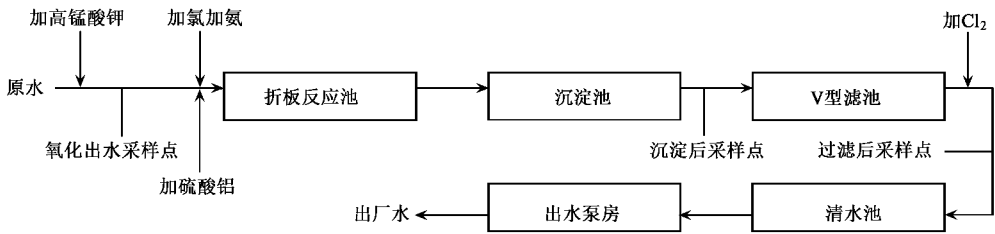


图 1 水厂净水工艺

Fig. 1 Purification process of the water treatment

2 结果与讨论

2.1 MIB 和 GSM 检测方法的建立

取混合标准品(GSM 和 MIB 浓度均为 100 μg/mL)100 μL 于 900 μL 甲醇溶液,配备成标准储备液,将其稀释为 6 个浓度的 1 mL 标准使用液,分别为:0.05、0.25、0.5、2.5、5、15 ng/mL. 分别取标准使用液 10 μL 于 5 mL 超纯水中,即得标准品浓度为 0.1、0.5、1、5、10、30 ng/L,经浓缩预处理后上样分析. 以 MIB 浓度作为 X 轴,MIB 峰面积作为 Y 轴,作标准曲线,拟合得到直线方程为 $Y = 122.59 + 157.76X$,相关系数(R)为 0.999 6. 以 GSM 浓度作为 X 轴,GSM 峰面积作为 Y 轴,作标准曲线,拟合得到直线方程为 $Y = 14.847 + 180.99X$,相关系数(R)为 0.999 9. 在浓度 0.1 ~ 30 ng/L 的范围内,2 种组分的水样经 SPME 萃取后在质谱检测器上的响应值与浓度之间都有很好的线性相关性,检出限为 0.1 ng/L.

取样品水样 5 组进行预处理后平行测定,统计 2 种待测物检测值的相对标准偏差(RSD),MIB 相

主要试剂:2-甲基异莰醇和土味素混合标准液(GSM 和 MIB 浓度均为 100 μg/mL),进口色谱纯(GC);甲醇:色谱纯;丙酮:色谱纯;硫代硫酸钠:国产优质纯;氯化钠:国产分析纯,使用前在马弗炉中 650℃烘 2h 以消除其中混有的有机化合物;碳酸氢钠:国产分析纯;超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm).

余氯测定采用 HACH 便携式余氯仪.

供水系统中的取样点包括:黄浦江原水、水厂高锰酸钾预氧化出水、混凝沉淀出水、滤后加氯出水、出厂水. 水厂净水工艺及采样点如图 1 所示. 管网取样点为:水厂供水区域中途加压泵站、供水区域用户龙头水(其中用户 1 为某高层顶楼用户龙头水,离屋顶水箱较近,用户 2 为某高层底楼用户水),某学校水房煮沸冷却水,采样时间为上海 3 ~ 5 月,共计 5 次.

对标准偏差(RSD,%)为 4.05%,GSM 相对标准偏差(RSD,%)为 0.99%,均小于 5%,本实验的可重复性良好.

在 9 种样品水样中分别加入 10 μL 标准储备液配制的浓度为 5 ng/mL 的标准使用液,即加标量为 10 ng/L,在不同浓度范围内测定其回收率. MIB 和 GSM 的加标回收率为 86.4% ~ 109.5%,在 ±15% 之内,此方法回收率良好,能满足样品处理要求.

2.2 上海供水系统中 MIB 和 GSM 的变化规律

采用 SPME 和 GC-MS 对上海某黄浦江原水供水系统中 MIB、GSM 的变化规律进行了监测分析. 为了使 GC-MS 仪器保持稳定以减小误差,标准曲线的制作、实际水样和加标水样的测定按标准步骤连续处理后进行,测定结果如图 2.

如图 2 所示,在供水系统中,除了个别点有起伏变化外,致嗅物质 MIB 总趋势是逐渐降低的;GSM 虽有起伏,但变化不大. 水厂出厂水和管网水及供水末端 2 种致嗅物质都达到了国家饮用水标准中的安全值. 但 MIB 浓度均超过嗅阈值:2 ~ 20 ng/L(室温),GSM 浓度均未超过嗅阈值 6 ~ 10 ng/L(室

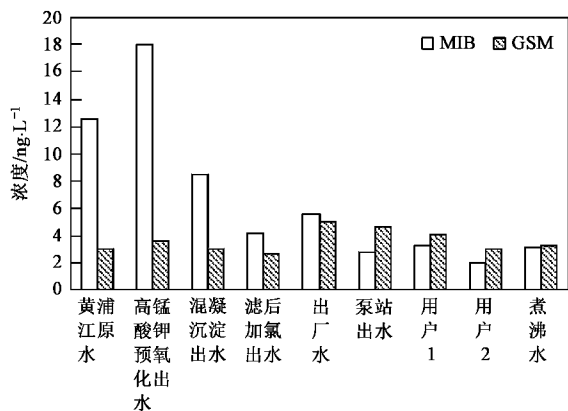


图2 供水系统中 MIB 和 GSM 迁移变化规律

Fig.2 Migration of MIB and GSM in the water supply system

温)^[10,11].

图2中,原水中添加高锰酸钾氧化剂对 MIB 没有去除效果,反而使 MIB 的浓度增大.分析认为,向原水投加高锰酸钾时,高锰酸钾作为氧化剂既有与有机物间的直接氧化作用,又在反应过程中形成新生态水合二氧化锰对微量有机物有吸附与催化作用从而起到消毒作用.但高锰酸钾与 GSM 和 MIB 反应需要较长时间才能完成,而常规处理工艺无法实现.高锰酸钾预氧化工艺可以使产生 MIB 的藻类等微生物细胞破裂,胞内 MIB 释放到胞外,如颤藻产生的 MIB 约 60%~75% 保留在胞内^[12,13].

水样经预加氯混凝沉淀后使得 MIB 浓度大大降低.其原因是:氯气在水中分解产生的 HClO 作为氧化剂可将水中 MIB 氧化分解,去除部分胞外 MIB;在原水中投加混凝剂,经混凝反应使水中悬浮物和胶体杂质形成易于沉淀的大颗粒絮凝体,而后通过沉淀池进行沉降分离.混凝沉淀对产生 MIB 的微生物有一定去除效果,去除的为胞内 MIB.另外一些水中的细菌,主要是异养需氧生物,能够生物降解 MIB 和 GSM,还包括挥发、光合作用分解等,均为次要原因^[14,15].

滤后加氯水中 MIB 和 GSM 浓度继续降低,证明投加氯气能够氧化分解水中 MIB 和 GSM.

出厂水 MIB 和 GSM 浓度略有升高.分析认为:经过清水池的停留,未除尽的产 MIB 和 GSM 的藻类和放线菌等微生物可能再繁殖,并释放微生物细胞胞内的 MIB 和 GSM^[16~20].

随着管网输送,MIB 和 GSM 浓度持续下降,说明长距离运输有利于 MIB 和 GSM 的去除.其原因是:长距离运输控制了藻类生长,促进了管道中微生物,尤其是降解 MIB 和 GSM 的异养需氧生物的生

物降解作用^[21].

经过二次供水,用户龙头水中 MIB 的含量略有升高.原因可能是:用户1距楼顶水箱较近,水箱壁上黏附有产 MIB 的藻类和放线菌等微生物,分泌 MIB;未除尽的产 MIB 的藻类和放线菌等微生物再繁殖,分泌 MIB.而底楼用户经过室内配水管网微生物作用则明显降低^[22].

沸水水样采用学校水房中煮沸后的冷却水,其中 MIB 含量略有升高.结果表明,煮沸自来水不仅不利于去除水中的异嗅物质,反而会加剧异嗅的情况.其原因是:高温使产 MIB 的藻类和放线菌等微生物细胞破裂,胞内 MIB 释放到胞外^[23].

对管网用户2水样和所在供水区域饮用水沸水水样进行 GC-MS 检测,所得的 TIC 模式下的色谱图比照谱库,发现管网末端水中有有机物种类也比煮沸后饮用水中含有的有机物要少(以色谱图相似度值 800 以上为界),其中管网末端水样检出 27 种,煮沸水水样检出 31 种,如图3和图4.说明自来水经煮沸,不仅致嗅物质浓度有所上升,有机物种类也有所增加.

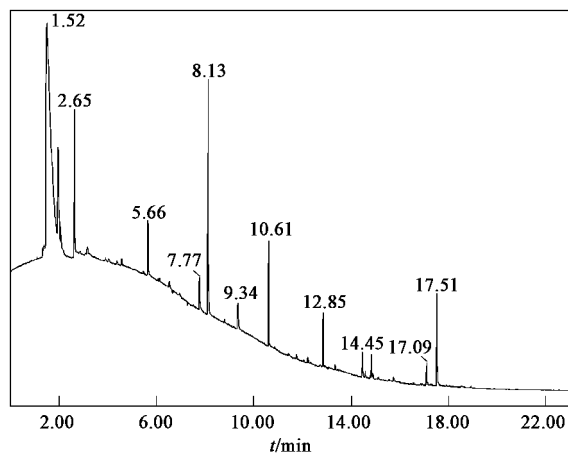


图3 管网用户2水样全扫描(TIC)模式下的样品色谱图

Fig.3 Chromatogram under TIC mode in pipe sample 2

2.3 供水系统中余氯含量变化

余氯来源于自来水处理工艺和管网二次加氯中的氯消毒,属于在水处理过程中引入的异嗅.水厂投放液氯作为消毒剂,加氯分为前加氯和后加氯,前加氯的作用主要有帮助混凝,防止沉淀池、滤池产生藻类以及消毒作用,后加氯的作用主要是消毒,管网中途加氯则是为了补充余氯在管网中的消耗.氯易溶于水可逆生成次氯酸和盐酸,次氯酸水解为氢离子和次氯酸根.氯气、次氯酸和次氯酸根统称为有效氯,在水中同时存在.

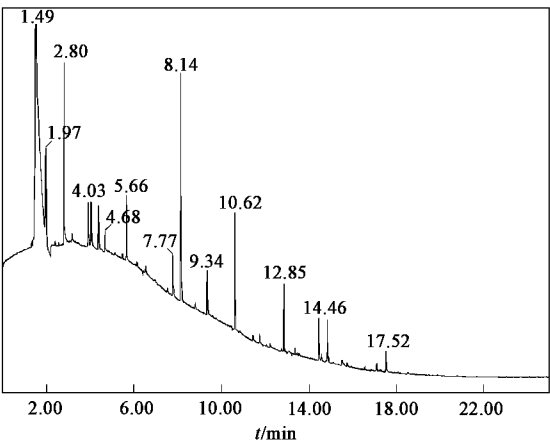


图4 煮沸后饮用水全扫描(TIC)模式下的样品色谱图
Fig.4 Chromatomap under TIC mode in the boiled water

大多数人能尝出或闻出饮用水中远低于 5 mg/L 的氯或由氯气和氨反应生成的一氯胺,有些人可低到 0.3 mg/L. 残留的游离氯浓度在 0.6 到 1.0 mg/L 时,可能会增加某些消费者厌恶这种味道的可能性. 氯和一氯胺的味阈值低于基于健康的准则值.

采用便携式余氯仪对水厂各级处理后水样、出厂水、管网转输泵站水,二次供水末端管网水进行了余氯水平检测,结果如图 5 所示.

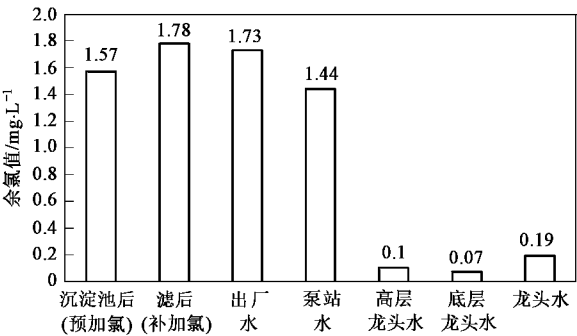


图5 供水系统中余氯含量变化规律

Fig.5 Variation of residual chlorine in the water supply system

实验结果表明,饮用水中的残余氯量在 2 次加氯后随着供水管网的输送递减,经过 2 次供水输送,末端管网水中的余氯含量更低.

余氯是一种强氧化剂,它在管网中的消耗大致包括 3 个方面:与管网水相主体的有机物和无机物反应;与管壁附着的生物膜反应;与管壁材料发生的腐蚀反应. 因此,管网中的余氯浓度是呈逐渐衰减的趋势,它的衰减变化是由出厂水水质、水温、pH 值、管材、管径以及水在管网中的停留时间等诸多因素共同作用的结果.

我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中建议自来水厂出水的土味素和 2-甲基异莰醇的标准安全值均为 0.01 μg/L. 如图 2 所示,上海某黄浦江原水供水系统管网水中 MIB 和 GSM 浓度均小于 10 ng/L 的标准,即上海饮用水针对 2-甲基异莰醇和土味素这 2 种致嗅物质的限值来说,是符合要求的. 但由于水厂出厂水中余氯浓度仍较高,因此水厂附近供水末端可能会有 MIB 造成的土霉味和余氯造成的刺鼻气味,或者仅有氯气的气味,因为有时余氯的气味掩盖了 MIB 的土霉味.

3 结论

(1) 采用固相微萃取,气相色谱-质谱联用技术建立了饮用水中致嗅物质 2-甲基异莰醇(MIB)和土味素(GSM)含量的测定方法. 实验所得 MIB 和 GSM 的标准曲线线性相关系数都大于 0.999. 在高浓度 MIB 和低浓度 GSM 下,RSD 在 0.99% ~ 4.05% 之间. 回收率测定在 86.4% ~ 109.5% 之间.

(2) 所测管网饮用水中 MIB 和 GSM 含量小于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)的规定值. MIB 浓度高于嗅阈值,GSM 浓度低于嗅阈值,MIB 是上海饮用水中的致嗅物质之一.

(3) 所测供水系统中余氯水平随着管网的输送呈明显下降趋势,但由于水厂出厂水中余氯浓度仍较高,因此水厂附近供水末端可能会有 MIB 造成的土霉味和余氯造成的刺鼻气味,或者仅有氯气的气味.

(4) MIB 和 GSM 经过水处理工艺后总体浓度降低. MIB 和 GSM 在管网输送过程中浓度变化略有起伏,原因包括再合成、再释放、生物降解、挥发、吸附等作用.

参考文献:

[1] 李勇,张晓健,陈超. 我国饮用水中嗅味问题及其研究进展[J]. 环境科学,2009,30(2):583-588.

[2] 宋立荣,李林,陈伟,等. 水体异味及其藻源次生代谢产物研究进展[J]. 水生生物学学报,2004,7(4):434-439.

[3] 陆娴婷,张建英,朱荫涓. 饮用水的异嗅异味研究进展[J]. 环境污染与防治,2003,2(1):32-35.

[4] 马晓雁,高乃云,李青松,等. 上海市饮用水中痕量土臭素和二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] 张锡辉,伍婧娉,王治军,等. HS-SPME-GC 法测定水中典型嗅味物质[J]. 中国给水排水,2007,1(2):78-82.

[6] Wheltona A J, Andrea M D. Relationship between intensity, concentration, and temperature for drinking water odorants[J]. Water Research,2004,38:1604-1614.

[7] 李学艳,陈忠林,沈吉敏,等. 固相萃取气质联机测定水中嗅味物质 2-甲基异莰醇和土霉素[J]. 中国环境监测,2006,**4**(2):18-21.

[8] Benanou D,Acobas F,De Roubin M R. Optimization of stir bar sorptive extraction applied to the determination of odorous compounds in drinking water [J]. Water Science and Technology,2004,**49**(9):161-170.

[9] Lloyd S W,Lea J M,Zimba P V,*et al.* Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures[J]. Water Research,1998,**32**(7):2140-2146.

[10] Young W F,Horth H,Crane R,*et al.* Taste and odor threshold concentrations of potential potable water contaminants[J]. Water Research,1996,**30**(2):331-340.

[11] Watson S B,Brownlee B,Satchwill T,*et al.* Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME [J]. Water Research, 2000, **10**: 2818-2828.

[12] Beryl Z,Susan B W. Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water Myths tenets and truths[J]. Water Research, 2006,**40**:1741-1753.

[13] 李学艳,马军,陈忠林,等. 若干氧化剂对水中异嗅物质 2-MIB 的氧化去除[J]. 黑龙江大学学报自然科学版,2007,**2**(1):76-80.

[14] Lin T F,Liu C L,Yang F C,*et al.* Effect of residual chlorine on the analyses of geosmin,2-MIB and MTBE in drinking water using the SPME technique[J]. Water Research,2003,**37**:21-26.

[15] Huang W J,Lai C H,Cheng Y L. Evaluation of extra cellular products and mutagenicity in cyanobacteria cultures separated from a eutrophic reservoir[J]. Science of the Total Environment, 2007,**37**:214-223.

[16] Paul W,Larry B,Milton S. Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs [J]. Water Research,2005,**39**:4899-4912.

[17] 周鑫辉,余健. 富营养化水体中致嗅物质的产生及其去除工艺[J].环境工程,2006,**24**(4):88-91.

[18] 徐盈,黎雯,吴文忠. 东湖富营养水体中藻菌异味性次生代谢产物的研究[J]. 生态学报,1999,**19**(2):212-216.

[19] 赵艳梅. 国内水源水典型嗅味物质调查及控制技术研究 [D]. 北京:中国地质大学(北京),2008.

[20] 于建伟,李宗来,曹楠,等. 无锡市饮用水嗅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.

[21] Lionel H,Daniel H,Franziska B,*et al.* Biodegradation rates of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin through sand filters and in bioreactors [J]. Chemosphere,2007,**66**:2210-2218.

[22] 白晓慧,蔡云龙,支兴华,等. 供水管网不同管材内壁微生物分布的显微观察[J]. 环境科学,2009,**30**(9):2555-2559.

[23] 李伟光,李大鹏,张金松. 用粉末活性炭去除饮用水中嗅味 [J]. 中国给水排水,2002,**18**(4):47-49.