

广州市海珠区地表水中致嗅物质及毒性分析*

刘祖发¹, 张素琼¹, 卓文珊¹, 张骏鹏¹, 李文斌¹, 邓哲¹, 王新明²

(1: 中山大学地理科学与规划学院, 广州 510275)

(2: 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要: 为研究广州市海珠区地表水中的致嗅物质及其毒性, 在海珠区珠江前后航道与湖泊池塘采集了 21 个水样, 采用液液萃取-气质联用法对其中的土臭素、二甲基异茨醇等 5 种致嗅物质进行含量检测, 并根据水样相关富营养化指标, 探究这些致嗅物质的分布和来源. 研究结果表明: 海珠区地表水中含量最高的两种致嗅物质依次是土臭素(4.0~69.0 ng/L) 和二甲基异茨醇(4.1~24.9 ng/L); 异臭味问题最严重的地表水体是珠江水, 其次为湖泊池塘, 水厂取水口的异臭味问题不明显; 珠江前航道中致嗅物质的含量高于后航道, 其中含量最高的河段为鳌洲码头段至广州大桥段, 含量高达 40.2~69.0 ng/L; 致嗅物质的含量和分布与水体的污染和富营养化程度密切相关, 广州市海珠区地表水的净化和治理形势严峻. 另外, 在可检出的浓度范围内, 土臭素和二甲基异茨醇对发光细菌抑制率较高.

关键词: 地表水; 异臭味; 液液萃取; 气质联用; 毒性

Research of odor compounds and toxicity in the surface water of Haizhu District in Guangzhou

LIU Zufa¹, ZHANG Suqiong¹, ZHUO Wenshan¹, ZHANG Junpeng¹, LI Wenbin¹, DENG Zhe¹ & WANG Xinming²

(1: *School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, P. R. China*)

(2: *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China*)

Abstract: In this article, the method of GC/MS with liquid-liquid extraction is adopted to analyze the odor compounds in surface water of Haizhu District in Guangzhou. The 21 water samples were collected from the Pearl River and some lakes and ponds. Referring to the related eutrophication index of water samples detected, the source and distribution of the odor compounds have been re-searched. The results show that: Geosmin (4.0-69.0 ng/L) and 2-Methylisoborneol (4.1-24.9 ng/L) has the highest content. Among all the surface water in Haizhu District, the stench problem is most severe in Pearl River, followed by lakes and ponds, and the water intake is the least; The content of the odor compounds in the front channel is higher than that in the back one, especially in the section between Aozhou Dock and Guangzhou Bridge. It is found that the content and distribution of the odor compounds are closely related to the extent of water pollution and eutrophication, and the purification of surface water in Haizhu District is still facing a serious situation. In addition, Geosmin and 2-Methylisoborneol are highly toxic to the luminous bacteria in the detection range.

Keywords: Surface water; odorants; liquid-liquid extraction; GC/MS; toxicity

近年来, 随着世界范围内水环境质量的下降, 地表水的嗅味事件频繁发生^[1-4], 引起了世界范围的广泛关注. 国外对于水体异臭味的研究开始于 1950s, 特别是针对微生物代谢产物类致嗅物质(如土臭素和二甲基异茨醇等)的去除^[5]、分析定量技术^[6]的研究已经开始走向成熟, 有的已经开展实际水厂和实际水体^[7]中臭味的去除工作^[8]. 而我国在这方面的研究相对较晚, 相关工作也刚刚起步^[9].

水体的异臭味主要来源于富营养化水体中藻类的一些次生代谢产物, 其中最典型的五种致嗅物质为土臭素(Geosmin, 简称 GSM)、二甲基异茨醇(也称二甲基异冰片, 2-Methylisoborneol, 简称 2-MIB)、2-甲氧基-3-异丁基吡嗪(2-methoxy-3-isobutylpyrazine, 简称 IBMP)、2-甲氧基-3-异丙基吡嗪(2-methoxy-3-isopropylpyrazine, 简称 IPMP) 和 2,3,6-三氯苯甲醚(2,3,6-Trichloroanisole, 简称 TCA). 目前对致嗅物质的仪器分析

* 国家自然科学基金项目(21077138, 51002196) 和中山大学实验室开放基金项目(KF201004) 联合资助. 2012-12-12 收稿; 2013-03-28 收修改稿. 刘祖发, 男, 1961 年生, 副教授; E-mail: eeslzf@mail.sysu.edu.cn.

检测方法主要有闭环捕集法、开环捕集法、吹扫捕集法、液液萃取法、固相萃取法以及固相微萃取法等^[2]。

经笔者调查,广州市以河流为主的地表水体异臭问题十分突出。本文选取其中具有代表性的水源地点,包括珠江前后航道、公园湖泊、校园池塘以及自来水厂取水口,运用液液萃取——气质联用法^[10]对土臭素和二甲基异茨醇等5种典型致嗅物质进行检测与分析,并根据相应的水质参数,对其来源和分布规律进行分析与探究,为海珠区地表水的污染控制和进一步治理提供参考。

1 样品来源与分析方法

1.1 采样点分布

本文针对广州的地表水进行分析研究,主要包括珠江河道水和地表湖泊池塘水,对不同的水体类型分别采样。本次实验的样品包括1个水厂取水口样品、15个河道水样以及5个地表湖泊和池塘水样(图1,表1)。采样时间为2012年4月14日(汛期来临之前),采样过程严格按照标准规范,能够保证水样不受污染,数据结果可靠。



图1 广州市海珠区采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites in Haizhu District of Guangzhou

1.2 样品分析方法

本研究采用液液萃取的方法对样品进行前期的浓缩富集处理,用微量进样器(10 μl)准确抽取5 μl的正己烷萃取液,导入GC/MS(7890GC, 5975MSD, 美国Agilent公司,色谱柱为HP-5MS,带色谱化学工作站)中测定。

色谱条件:采用无分流进样的方式,数据的采集和处理采用GC/MS solution软件工作站;进样口温度为295℃;程序升温条件为:70℃起温,以5℃/min升至105℃,改作以1.5℃/min升至110℃,然后以15℃/min的速率升至160℃,接着以30℃/min的速率升至280℃,保持5 min。

质谱条件:离子源温度为230℃,电子能量为70 eV,传输线温度为280℃。先以保留时间和质谱全扫描方式进行

表1 实验的采样点及位置

Tab. 1 Location of sampling sites

水厂取水口	西村水厂取水口	
河道取水点	前航道取水点	荔豪宾馆附近河道 白鹅潭广场 广州鳌洲码头 海珠桥 海印桥 中大北门码头 广州大桥 猎德大桥 琶洲大桥 广东质检公司附近河道
	后航道取水点	鹤洞大桥 旭威精细化工院附近河道 新业大桥 三围码头 新洲码头
湖泊和池塘		海印公园 晓港公园 东山湖公园 中大北门池塘 熊德龙池塘

定性分析,质量范围为 m/z 30 ~ 500; 然后根据标液中各物质的出峰时间和各自的特征离子,采用分段的质谱选择离子(SIM)方式单扫,进行定量分析.

1.3 实验参数

表 2 5 种目标物的特征离子和保留时间

Tab. 2 Characteristic ion and retention time of 5 target compounds

目标物质	IPMP	IBMP	2-MIB	TCA	GSM
特征离子	137, 152, 124	124, 151	95, 124, 151	210, 167, 195	112, 125
出峰时间/min	6.205	8.239	8.337	13.06	13.541

本实验中,将 5 种标准物质的混合溶液用正己烷作溶剂,分别配置成浓度为 2、5、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的溶液,使用 GC/MS 测定标样. 根据标准样品色谱图确定目标化合物的特征离子,先以全扫方式确定出各自的出峰时间(表 2); 据此,用分时段单扫的方式得到浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的混合标样谱图(图 2).

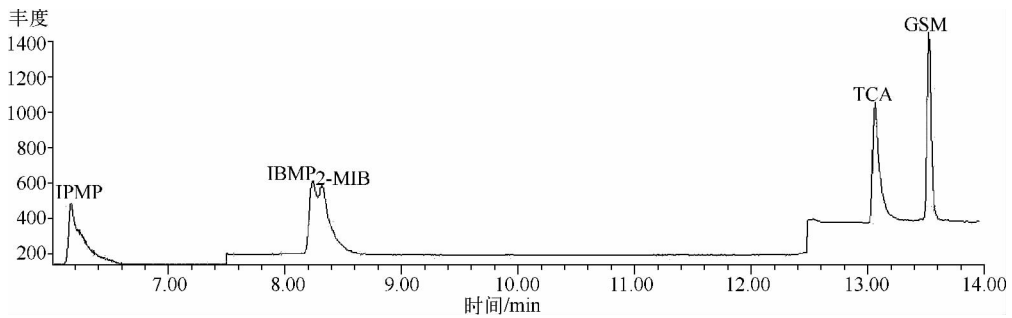


图 2 浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的混合标样的谱图

Fig. 2 TIC of GC/MS of 5 $\mu\text{g/L}$ target compounds

表 3 5 种致嗅物质标准曲线及相关系数

Tab. 3 Standard curve and correlation coefficient of 5 target compounds

目标物	标准曲线	相关系数
IPMP	$y = 20.4x$	0.999
IBMP	$y = 44.4x$	0.998
2-MIB	$y = 27.9x$	0.999
TCA	$y = 49.6x$	0.999
GSM	$y = 24.3x$	0.999

结果表明,气相色谱对于这 5 种致嗅物质的分离程度较好(图 2). 根据配置的几种不同浓度的标样进行 GC/MS 分析的结果,以目标物与所加内标物的浓度比值作为纵坐标(y),以目标物与内标物出峰的峰面积比值作为横坐标(x),得到标准曲线的方程和相关系数(表 3). 结果表明,标准物质在 2 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内时,使用该检测方法,得到的 5 种物质的峰面积比与相应的实际浓度比的相关系数都在 0.998 以上,二者具有良好的线性关系,可以据此来计算样品中目标物的浓度.

表 4 方法对 5 种目标物质的标准偏差、检测限和回收率

Tab. 4 Standard deviation, detection limit and recovery of 5 target compounds

目标物质	IPMP	IBMP	2-MIB	TCA	GSM
标准偏差	0.216	0.118	0.136	0.197	0.143
检测限/(ng/L)	0.65	0.35	0.41	0.59	0.43
回收率/%	26.9	40.5	32.3	51.4	56.1

取 5 种致嗅物质的已知浓度溶液,按照与样品同样的方法进行处理和 GC/MS 分析,根据平行实验得出的结果可以计算出标准偏差,以实验结果的平均值与已知浓度的比值作为该实验方法的回收率; 根据美国 EPA 的标准方法,以 3 倍的信噪比作为计算方法的检出限 MDL (Method Detection Limitation), 即 $\text{MDL} = \text{STD} \times \text{信噪比}^{[12]}$, 信噪比系数取 3, 则得到的计算结果如表 4 所示. 可以看出,液液萃取法的回收率比较低,这是由于这 5 种致嗅物质的挥发性较强,在操作过程中,产生了较大损失,因而导致方法的回收率不佳. 但

该方法对几种致嗅物质的检测限都比较理想,为 0.35 ~ 0.65 ng/L , 低于我国《生活饮用水卫生标准》(GB/

T 5749—2006) 》中的卫生检测标准 因而该方法可以在实际水体的检测中应用; 回收率实验中 样品测定值的离散度较低 精密度较好.

2 结果与讨论

2.1 广州市地表水致嗅物质检测

使用上述方法对所采集的水样进行萃取和分析, 以广州大桥采样点为例, 得到的色谱图如图 3 所示; 检测水体中 5 种致嗅物质的含量 结果见表 5.

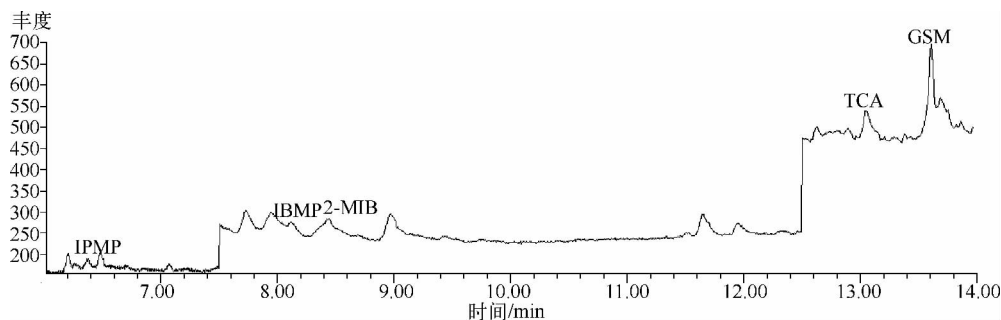


图 3 广州大桥附近水样的色谱分析图

Fig. 3 TIC of GC/MS of water samples near Bridge site of Guangzhou

表 5 海珠区水样测定结果

Tab. 5 Test results of water samples from Haizhu District

取水地点		IPMP/(ng/L)	IBMP/(ng/L)	2-MIB/(ng/L)	TCA/(ng/L)	GSM/(ng/L)
水厂取水口	西村水厂取水口	—	—	—	—	2.5
珠江 上游	荔豪宾馆附近河道	2.9	—	24.9	—	32.6
	白鹅潭广场	36	—	19.1	—	33.5
前航道	广州鳌洲码头	3.3	—	15.8	—	40.2
	海珠桥	—	9.3	5.0	—	48.5
	海印桥	6.8	—	—	—	46.9
	中大北门码头	7.6	—	17.7	10.3	42.9
	广州大桥	3.5	13.3	13.9	0.76	69.0
	猎德大桥	4.5	—	—	—	35.5
	琶洲大桥	—	—	12.0	—	37.0
后航道	广东质检附近河道	—	—	7.6	—	35.2
	鹤洞大桥	—	—	—	—	40.4
	旭威化工院附近	4.1	—	—	—	38.1
	新光大桥	—	—	—	—	38.4
	三围码头	—	—	12.5	—	23.0
	新洲码头	—	—	4.1	—	42.9
	地表湖泊池塘	海印公园	—	—	11.9	—
晓港公园		—	—	10.6	—	4.0
东山湖公园		4.3	—	15.1	—	14.7
中大北门池塘		—	—	13.0	—	41.0
熊德龙池塘		—	—	7.4	—	15.1
空白水样		—	—	—	—	—

—表示未检出.

海珠区的地表水体中,几种致嗅物质的含量变化表现为:珠江前、后航道水体含量最高,可检出的致嗅物质不仅种类较多,而且含量也比较高,例如采集的15个水样中,GSM的平均含量高达38.0 ng/L;湖泊池塘水体其次,所采集的5个水样中,仅可检出GSM和2-MIB,且平均水平明显低于珠江河道水;在水厂取水口附近,各项致嗅物质的含量最低,除了少量GSM之外,其他致嗅物质均未检出;仅对于珠江水来说,前航道水体中致嗅物质的整体含量水平高于后航道(表5)。

测定结果表明,地表水体中含量最高的两种致嗅物质是GSM和2-MIB,尤其是GSM,在水体中的含量达4.0~69.0 ng/L。另外,在海珠区前航道的海珠大桥至广州大桥一段,以及后航道的新洲码头附近,GSM的含量均达到了42.0 ng/L以上,远远高于10 ng/L的卫生检测标准,GSM的含量在广州大桥附近达到最大值(表5)。

除了GSM之外,在地表水体中,含量较高的另一种致嗅物质是2-MIB,含量在4.1~24.9 ng/L之间。同GSM的含量分布类似,珠江前航道的含量要高于后航道,二者的区别在于2-MIB在湖泊水体中的含量也比较高(表5)。

根据表5的数据,作出GSM和2-MIB含量沿河道上下游的分布趋势图,并对前后航道中的含量进行对比(图4)。

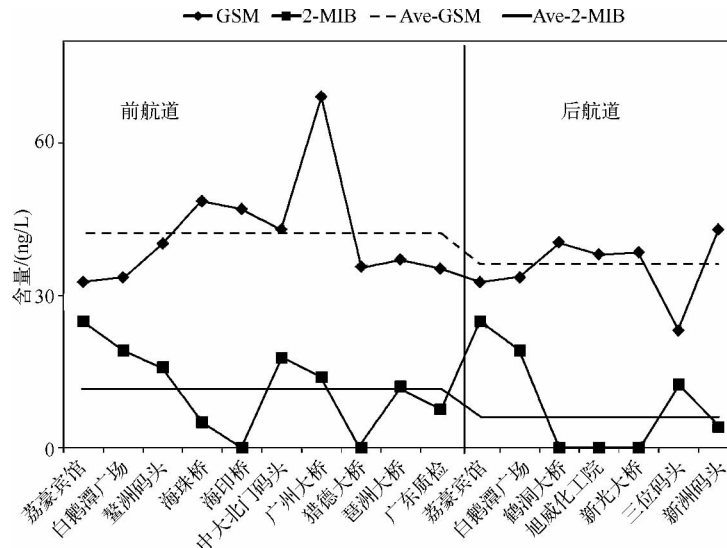


图4 GSM和2-MIB在珠江前航道和后航道含量的沿程变化

Fig. 4 Variation of GSM and 2-MIB along the front channel and back channel in Pearl River

2.2 致嗅物质毒性分析

本文对致嗅物质中的GSM和2-MIB的毒性进行了研究,将GSM和2-MIB标样以超纯水按阶梯稀释,得到浓度范围大于样本检出范围的浓度梯度,采用HACH的LUMISTox300毒性检测仪对稀释标样进行检测,以致嗅物质对发光细菌光强的抑制强弱来表征其毒性的大小,以样品中有机物的浓度为横轴,以发光细菌发光光强的抑制率为纵轴作出不同浓度样品与水样的毒性的折线关系图,实验结果测得水样的毒性随混凝剂投加量的变化如图5所示。

GSM对远古发光微生物的抑制率为64.42%~83.72%,2-MIB的抑制率为95.01%~97.95%,2种有机物的毒性都随浓度的升高而上升,在检出范围内,这2种物质的毒性对发光细菌均表现出较高的抑制性和毒性(图5)。

2.3 广州市地表水体中异嗅物质来源检测及分析

由于水体中的致嗅物质主要来源于富营养化水体中的蓝藻及微生物的代谢,因此,有必要对所采集的

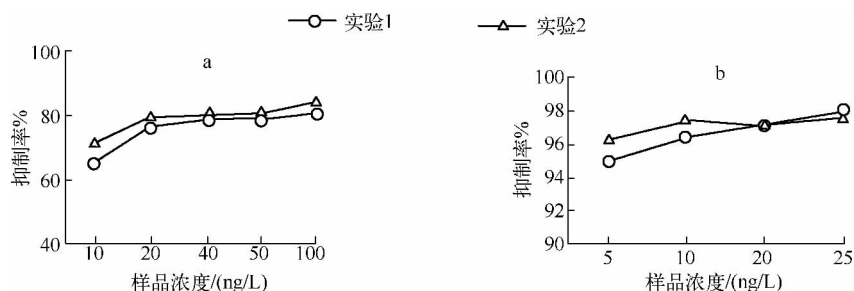


图5 嗅味物质 GSM(a) 和 2-MIB(b) 毒性分析

Fig.5 Analysis of toxicity of odor compounds of GSM(a) and 2-MIB(b)

水样进行水质检测,以便根据水体的富营养化程度,分析嗅味物质的来源.对本次实验所采集的水样,选取其中具有代表性的几个进行水质检测.结果表明,池塘湖泊中的溶解氧含量以及化学需氧量的整体水平高于珠江河道水,但是总氮、总磷的整体含量却低于珠江水(表6),表明河道水体的富营养化程度是高于湖泊水体的;对于河流水体,通过检测珠江前航道的广州大桥取水点和广东质检取水点的水样,以及后航道新光大桥和新洲码头取水点水样的相应指标可以发现,前航道的各项水质指标基本都是高于后航道的,这表明前者的富营养化程度要高于后者.

对比水质指标数据(表6)和致嗅物质浓度数据(表5)可以发现,在富营养化程度比较严重的河道水体中,致嗅物质的含量也相应高于湖泊水体;而单就珠江前后航道而言,前航道富营养化程度高于后航道,相应地,前者的致嗅物质含量也是高于后者的.因此我们可以得出结论:地表水体的异臭味与其富营养化程度存在一定相关关系.水体富营养化的程度越高,其中的蓝藻等微生物越活跃,从而分泌产生的致嗅物质含量就越高,在一定程度上加剧了水体的异臭问题.

水体的富营养化,是由于含氮、磷肥料的生产和使用,食品加工、畜产品加工等产生的工业废水和大量城市生活废水,特别是含磷洗涤剂产生的污水未经处理即行排放,使海水、湖水中富含氮、磷等,从而引起水生植物大量繁殖^[11].因此,分析水体富营养化和污染的来源时,要结合这两段河流附近的工业分布.

海珠区河道水质较差的河段为:前航道的鳌洲码头段至广州大桥段与后航道的新光大桥至新洲码头段.究其原因,在前航道,鳌洲码头至广州大桥段,河道两岸的餐厅、宾馆酒店分布较为密集,另外有重工业公司如广州市客轮公司、三三汽车服务有限公司等沿江分布;而在后航道,珠江两岸同样分布着较多的重工业公司,如英辉南方番禺造船公司、广州建港工程公司、广州筑波混凝土公司等.工业的发展不可避免地造成水体的富营养化,使水体散发恶臭.另外,沿江两岸地理位置优越,因此人口密集,商铺林立,经济和商业发达.珠江前后航道的江面又有客轮和货轮日夜运作,大量的工业废水和生活污水的排放严重破坏了珠江的水质.

相比而言,湖泊水体虽是不流动的死水,但是受到工业污染的影响较小,因而其中的致嗅物质含量相对也低.笔者采集的湖泊水样是来自于公园内部的湖泊景观水,与外部的河流水不会发生相互作用,并且这些水体是由公园和市政相关部门专门负责,几乎不会受到工业发展的影响,而日常公园的游客所造成的人为影响也相对较小.对于中山大学校内的两个池塘来说,本身校园内林木和植物较多,校园环境优美,学校也有专门负责人定期清理其中的固体垃圾,因而水质相对较好.

3 结论

1) 对广州市海珠区地表水样进行分析检测的结果表明,水体中含量最高的2种致嗅物质是土臭素和二甲基异茨醇,且前者的整体含量高于后者.

2) 不同水体中的检测结果表明:河道水体的致嗅物质含量要高于湖泊池塘水体,水厂取水口的含量较低.对于河道水体,珠江前航道中的致嗅物质含量要高于后航道.其中最严重的河段为前航道的鳌洲码头段至广州大桥段与后航道的新光大桥至新洲码头段.

表6 部分水样的水质检测结果*

Tab. 6 Water quality test results of some sampling sites

水体	采样点	溶解氧/(mg/L)	BOD ₅ /(mg/L)	总磷/(mg/L)	总氮/(mg/L)	COD/(mg/L)
珠江	白鹅潭广场	0.8	15.1	0.25	5.94	23
	广州大桥	2.0	6.9	0.21	5.30	20
	广东质检附近	2.4	4.0	0.20	5.08	19
	新光大桥	1.8	7.1	0.16	4.81	18
	新洲码头	1.4	7.1	0.21	3.15	20
湖泊和池塘	中大北门池塘	8.9	7.8	0.28	4.62	27
	熊德龙池塘	8.9	3.0	0.03	1.19	19
	晓港公园	8.1	3.4	0.04	2.16	32
	东山湖公园	2.8	6.6	0.14	3.25	25

* 表中数据由珠江流域水环境监测中心测定.

3) 以致嗅物质对发光细菌光强的抑制强弱来表征其毒性的大小,土臭素和二甲基异茨醇标样稀释液的毒性都随浓度的升高而上升,且这两种物质在各自的检出范围内,表现出了较高的毒性.

4) 水体的异臭味问题与其富营养化程度密切相关,以珠江水的情况最为严重.就水体的异臭味问题而言,广州市的地表水环境治理仍面临严峻的形势.

4 参考文献

- [1] Dempster TA. Taste and odor problems in source waters and water treatment facilities [Dissertations]. US: Arizona State University, 2006.
- [2] 靳朝喜,张军伟,王锐等. 饮用水中致嗅和味原因研究进展. 北方环境 2010 22(2): 83.
- [3] 纪荣平,吕锡武,李先宁. 富营养化水源水中嗅味物质的去除技术. 给水排水 2004 10(30): 8.
- [4] 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. 环境科学学报, 2007 27(11): 1771.
- [5] Hoko Z. An assessment of the water quality of drinking water in rural districts in Zimbabwe. The case of Gokwe South, Nkayi Lapane and Mwenezi districts. *Physics and Chemistry of the Earth* 2005 30(11-16): 859-866.
- [6] Jim V. Analysis of taste-and odor-causing compounds in drinking water using solid-phase micro extraction I J J. *American Laboratory* 2003 35(17): 42-46.
- [7] Reiss CR, Robert C, Owen C et al. Control of MIB, Geosmin and TON by membrane systems. *Journal of Water Supply Research and Technology—Aqua* 2006 55(2): 95-108.
- [8] Andreas P, von Gunten U. Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water. *Environmental Science and Technology* 2007 41(2): 626-631.
- [9] 李勇,张晓健,陈超. 我国饮用水中嗅味问题及其研究进展. 环境科学 2009 30(2): 584-586-587.
- [10] 文慧,马继平,肖荣辉等. 环境水体中致嗅有机物分析的样品前处理技术研究进展. 分析测试学报, 2009 28(5): 622.
- [11] 纪荣平,吕锡武,李先宁. 富营养化水源水中嗅味物质的去除技术. 给水排水 2004 10(30): 8.
- [12] 安娜,高乃云,楚文海等. 液液萃取——气质联用法检测水中 IPMP 与 IBMP. 同济大学学报, 2011, (8): 1177-1181.