

· 监测技术 ·

阳澄湖水源中典型臭味物质测定与来源分析

景二丹,许小燕,李霞,顾青清,张心一

(苏州工业园区清源华衍水务有限公司,江苏 苏州 215000)

摘要:以阳澄湖水源为研究对象,采用固相微萃取-气质联用法测定水中2-甲基异茨醇(2-MIB)、土臭素(GSM)、2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-TAC)、2,3,4-三氯苯甲醚(2,3,4-TAC)、2,3,6-三氯苯甲醚(2,3,6-TAC)、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBMP)、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮、异氟尔酮等10种典型臭味物质,并分析可能的来源藻类。以2018年1月—12月阳澄湖水源中优势藻种为基础,建立上述臭味物质为变量的多元线性回归模型。结果表明,水源中2-MIB、GSM、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮、异氟尔酮5种臭味物质与直链藻、针杆藻、鱼腥藻、色球藻、颤藻、微囊藻、束丝藻7种藻类有较强的相关性。

关键词:臭味物质;藻类;多元回归模型;固相微萃取-气质联用法;阳澄湖

中图分类号:O657.63;X524

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2021)06-0044-04

Determination and Source Analysis of Typical Odor Compounds in Water Source of Yangcheng Lake

JING Er-dan, XU Xiao-yan, LI Xia, GU Qing-qing, ZHANG Xin-yi

(Suzhou Industrial Park Qingyuan HongKong & China Water Co. Ltd., Suzhou, Jiangsu 215000, China)

Abstract: Taking the source water of Yangcheng Lake as the research object, 10 typical odor compounds 2-methylisoborneol (2-MIB), geosmin (GSM), 2,4,6-trichloroanisole (2,4,6-TAC), 2,3,4-trichloroanisole (2,3,4-TAC), 2,3,6-trichloroanisole (2,3,6-TAC), 2-isopropyl-3-methoxypyrazine (IPMP), 2-isobutyl-3-methoxypyrazine (IBMP), β -cyclocitral, β -ionone, isophorone in water were detected by solid-phase microextraction (SPME) GC-MS. The possible sources of algae were analyzed. Based on the dominant algae species in source water of Yangcheng Lake from January to December 2018, a multiple linear regression model with the above odor compounds as variables was established. Results showed that 2-MIB, GSM, β -cyclocitral, β -ionone and isophorone had strong correlation with *Melosira*, *Synedra*, *Anabaena*, *Chroococcus*, *Oscillatoria*, *Microcystis*, *Aphanizomenon* in source water.

Key words: Odor compounds; Algae; Multiple regression model; Solid phase microextraction GC/MS; Yangcheng Lake

阳澄湖作为苏州市某水厂的第二水源地,又是重要的水产养殖区和旅游区,对阳澄湖水体中产生的臭味与其来源探究的报道却不多。水体中产生臭味的物质主要是微生物,如藻类、真菌和放线菌^[1]。一般认为水体富营养化导致藻类大量生长,而藻类等微生物恰是很多异味物质的直接来源^[2]。这类物质所产生的异味严重影响人们对水质的感觉和评价,近年来已逐渐成为水质改善研究的热点^[3]。土霉味物质以2-MIB和GSM为代表,

还包括三氯苯甲醚、甲氧基吡嗪等。草木味物质以 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮等为代表,而异氟尔酮有类似薄荷香或樟脑的气味^[4]。阳澄湖水源藻类春

收稿日期:2020-11-09;修订日期:2021-10-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21206092);水处理技术研究以及相关领域虚拟合作平台创建协议基金资助项目(201608)

作者简介:景二丹(1985—),女,山东菏泽人,工程师,本科,主要从事水质检测及水处理研究工作。

季以硅藻为主,夏季以蓝藻为主,冬秋以蓝藻、绿藻为主,而绿藻、蓝藻和硅藻中有大量产生臭味的藻类^[5]。国内外对于臭味物质的限值没有统一规定,嗅阈值一般定为 10 ng/L。阳澄湖水体检测出 β -紫罗兰酮最高质量浓度是 27.51 ng/L。水体产生异味不仅增加企业安全风险,还危害人体健康。水源水的水质情况直接影响生活饮用水的质量及饮水安全,进而对水厂的处理工艺提出了更高的要求^[6]。为解决水体臭味问题,必须研究其来源和变化规律。今以阳澄湖水源为试验水样,通过检测分析水源中优势藻种及臭味物质,在此基础上进行多元线性回归分析,找出臭味物质与优势藻种的相关性,为供水行业提供参考。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890B - 7000C 型气相色谱/串联质谱仪,美国 Agilent 公司;德国 Gerstel MPS2 型多功能样品前处理平台;Nikon Ci - S 型显微镜,日本尼康公司;血球计数框(0.1 mL, 20 mm × 20 mm);有机玻璃采样容器;50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 固相微萃取纤维,美国 Supelco 公司;Milli - Q 纯水器。

100 mg/L 的标准物质,包括 2-MIB、GSM、2,4,6-TAC、2,3,4-TAC、2,3,6-TAC、IPMP、IBMP(色谱纯),上海安谱实验科技股份有限公司; β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮(纯度为 98%),美国 Sigma 公司;异氟尔酮(纯度 99.3%),德国 Dr 公司;甲醇(GR),碘、碘化钾(AR)。

1.2 仪器条件

顶空固相微萃取条件:加热温度 65 $^{\circ}$ C;萃取时间 25 min;氯化钠添加量 1.7 g;萃取头插入瓶深度 25 mm;解析时间 5 min。

色谱条件:HP - 5MS 型毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m);高纯氦(纯度为 99.999%),流量 1.2 mL/min;柱温起始温度 40 $^{\circ}$ C 保持 3 min, 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 180 $^{\circ}$ C,保持 1 min,再以 30 $^{\circ}$ C/min 升温至 240 $^{\circ}$ C,保持 4 min;进样口温度 260 $^{\circ}$ C,不分流进样。

质谱条件:EI 源电子能量 70 eV;离子源温度 230 $^{\circ}$ C,四极杆温度 150 $^{\circ}$ C,传输线温度 280 $^{\circ}$ C;采集方式为全扫描(SCAN)定性,选择离子(SIM)模式定量;溶剂延迟 5 min。

1.3 测定

按照《水和废水监测分析方法》(第四版)^[7]中的方法检测藻类形态。有机玻璃采样容器取水后,立即加入固定液固定(固定液为 40 g 碘溶于 1 L 60 g/L 的碘化钾溶液中,每升水样中加 15 mL 左右)。静置沉淀 24 h 后,用虹吸管小心抽掉上清液,余下 20 mL 沉淀物转入 25 mL 容量瓶里,用上清液定容。充分摇匀后,用移液枪移取 100 μ L 的混合物,注入血球计数框,在 10 × 40 倍显微镜下对藻类的形态进行分析检测。

在 20 mL 顶空瓶中加入 1.7 g 氯化钠,取待测水样 10 mL 盖上瓶盖密封,置样品瓶于多功能样品前处理平台的样品盘上预处理,并自动进样,用气相色谱-串联质谱法检测水中 10 种臭味物质。若不能立即检测,则在冰箱中保存,并在 7 d 内完成检测。

2 结果与讨论

2.1 自变量的因子选择

多元线性回归模型是一种因变量受两种及以上重要因素的影响,以多种自变量为基础来分析自变量的变化。以藻类为自变量(x),以臭味物质为因变量(y),对臭味物质与藻类进行多元线性预测分析。

2018 年 1 月—12 月对阳澄湖水源藻类进行形态检测统计,水体中存在藻类有 5 门 36 属,其中,对藻类及产生的时间进行筛选,得出直链藻、针杆藻、鱼腥藻、色球藻、颤藻、微囊藻、束丝藻是优势藻种(数量 10 万个/L 及以上)。其中,针杆藻、直链藻属于硅藻门,鱼腥藻、色球藻、颤藻、微囊藻、束丝藻属于蓝藻门。针杆藻、直链藻在春季大量生长;在春夏交替期间,鱼腥藻、色球藻大量生长;在夏季,颤藻、微囊藻数量占主导地位;夏末期间,束丝藻数量呈上升趋势。直链藻数量为 10 万个/L ~ 35 万个/L,针杆藻数量为 20 万个/L ~ 50 万个/L,鱼腥藻数量为 110 万个/L ~ 300 万个/L,色球藻数量为 40 万个/L ~ 200 万个/L,颤藻数量为 40 万个/L ~ 300 万个/L,微囊藻数量为 90 万个/L ~ 500 万个/L,束丝藻数量为 80 万个/L ~ 360 万个/L。故选择直链藻、针杆藻、鱼腥藻、色球藻、颤藻、微囊藻、束丝藻作为自变量。

2.2 因变量的因子选择

在藻类形态检测的同一期间,用固相微萃取-

气质联用法测定阳澄湖水源中的10种藻类产生的臭味物质。水源中2-MIB、异氟尔酮、 β -环柠檬醛、GSM、 β -紫罗兰酮最高测定值分别为26.34 ng/L、4.60 ng/L、3.23 ng/L、35.34 ng/L、27.51 ng/L；2,4,6-TAC、2,3,6-TAC、2,3,4-TAC、IPMP、IBMP这5种臭味物质均为未检出。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定2-MIB、GSM的检出限为10 ng/L；异氟尔酮、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮国际上没有统一标准,限值为1 ng/L ~ 1 010 ng/L。故选择2-MIB、异氟尔酮、 β -环柠檬醛、GSM、 β -紫罗兰酮作为因变量。

2.3 多元线性模型预测相关性

以直链藻、针杆藻、鱼腥藻、色球藻、颤藻、微囊藻、束丝藻为自变量 $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7$,分别对2-MIB(y_1)、异氟尔酮(y_2)、 β -环柠檬醛(y_3)、GSM(y_4)、 β -紫罗兰酮(y_5)建立多元线性模型,相关性系数分别为0.67、0.44、0.67、0.74、0.64。多元线性模型中,回归统计相关系数 >0.3 的变量视为与其有较强的关联性。说明直链藻、针杆藻、鱼腥藻、色球藻、颤藻、微囊藻、束丝藻的数量与2-MIB、异氟尔酮、 β -环柠檬醛、GSM、 β -紫罗兰酮的浓度有较强的相关性,可作为产生臭味物质的藻类来源进行分析。

2.4 多元回归方程分析相关性

根据预筛选的自变量与因变量,对数据进行多元线性分析,多元回归方程如下:

$$y_1 = 23.5784 + 0.0042x_1 - 0.0609x_2 - 0.0085x_3 - 0.0579x_4 + 0.0674x_5 + 0.022x_6 - 0.0095x_7$$

$$y_2 = -0.4597 + 0.0387x_1 + 0.0092x_2 + 0.0008x_3 + 0.0005x_4 + 0.0005x_5 - 0.0004x_6 + 0.0015x_7$$

$$y_3 = 1.8783 + 0.0274x_1 + 0.0387x_2 + 0.0026x_3 - 0.0009x_4 - 0.0044x_5 - 0.0001x_6 + 0.0015x_7$$

$$y_4 = 7.4664 - 0.1237x_1 - 0.2863x_2 + 0.0052x_3 + 0.0277x_4 + 0.0667x_5 + 0.006x_6 - 0.0018x_7$$

$$y_5 = 7.8452 + 0.3299x_1 + 0.236x_2 + 0.015x_3 - 0.0513x_4 - 0.0291x_5 + 0.0107x_6 + 0.0028x_7$$

对回归方程进行检验,显著性 Sig. 值分别为0.00128、0.27242、0.0011、0.000051、0.00303。当 Sig. 值 <0.05 时,认为自变量和因变量有很强的相关性,回归方程有显著意义。由此可知,自变量 x 对方程 y_1, y_3, y_4, y_5 有显著意义,对方程 y_2 无

显著意义。自变量前的数为回归系数,回归系数为正,说明因变量与自变量成正比例变化,回归系数为负,说明因变量与自变量成反比例变化。由方程 y_1 可知,2-MIB的浓度随着颤藻、微囊藻数量的升高而增加,随着针杆藻、鱼腥藻、色球藻、束丝藻的增加而减少;由方程 y_3 可知, β -环柠檬醛的浓度随着直链藻、针杆藻、鱼腥藻、束丝藻的增加而增加,随着颤藻的增加而减少;由方程 y_4 可知,GSM的浓度随着色球藻、颤藻的增加而增加,随着直链藻、针杆藻的增加而减少;由方程 y_5 可知, β -紫罗兰酮的浓度随着直链藻、针杆藻的增加而增加,随着色球藻、颤藻的增加而减少。表明直链藻、针杆藻、鱼腥藻、色球藻、颤藻、微囊藻、束丝藻的数量不是影响异氟尔酮浓度的主要因素,是2-MIB、 β -环柠檬醛、GSM、 β -紫罗兰酮的主要来源。颤藻、微囊藻产生的臭味物质主要是散发土腥味的2-MIB、GSM,直链藻、针杆藻产生的臭味物质主要是散发芳香味的 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮。

2.5 影响强度的分析

根据多元回归方程的相关性可知,直链藻、针杆藻、鱼腥藻、色球藻、颤藻、微囊藻、束丝藻对2-MIB、 β -环柠檬醛、GSM、 β -紫罗兰酮均有影响,其影响程度的强度用标准偏回归系数的绝对值表示,见表1。由表1可知,颤藻是2-MIB的主要来源,作用强度为0.733,其次是微囊藻,作用强度为0.638,在色球藻大量生长的春夏交替季节及束丝藻大量生长的夏末,水中2-MIB的浓度下降。针杆藻是 β -环柠檬醛的主要来源,作用强度为0.632,其次是直链藻,作用强度为0.339,由 y_3 可知,颤藻的数量与 β -环柠檬醛浓度成反比,故在颤藻大量生长期间, β -环柠檬醛浓度下降。颤藻也是GSM的主要来源,作用强度为0.567,其次是色球藻和微囊藻,作用强度分别为0.152和0.135。直链藻是 β -紫罗兰酮的主要来源,作用强度为0.492,其次是针杆藻,作用强度为0.465,在蓝藻门的藻种

表1 藻类对代谢产物的标准偏回归系数分析

Table 1 Analysis of standard partial regression coefficient of algae to metabolites

化合物	直链藻	针杆藻	鱼腥藻	色球藻	颤藻	微囊藻	束丝藻
2-MIB	0.006	0.118	0.094	0.408	0.733	0.638	0.201
β -环柠檬醛	0.339	0.632	0.245	0.051	0.408	0.026	0.294
GSM	0.142	0.433	0.046	0.152	0.567	0.135	0.030
β -紫罗兰酮	0.492	0.465	0.170	0.368	0.322	0.316	0.060

大量生长期间, β -紫罗兰酮浓度降低。表明在春季, 针杆藻、直链藻是 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮等芳香物质的主要来源; 在夏季, 颤藻、色球藻、微囊藻是 2-MIB、GSM 等土臭味物质的主要来源。

3 结语

通过对因变量和目标变量的筛选, 确定直链藻、针杆藻、鱼腥藻、色球藻、颤藻、微囊藻、束丝藻与 2-MIB、异氟尔酮、 β -环柠檬醛、GSM、 β -紫罗兰酮的关系, 建立多元回归方程模型, 并进行相关性分析。结果表明, 在春季, 针杆藻、直链藻是 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮等芳香物质的主要来源, 而在夏季, 颤藻、色球藻、微囊藻是 2-MIB、GSM 等土臭味物质的主要来源。通过多元回归方程模型可以看出产生臭味物质的主要来源, 以及影响程度的强弱, 可节省大量的藻类形态检测及臭味物质检测时间。根据藻类形态分析, 可推断出臭味物质, 以便及时调整工艺。通过臭味物质检测浓度, 推断出

(上接第 39 页)

[3] ACUÑA V, VILCHES C, GIORGI A. As productive and slow as a stream can be—the metabolism of a Pampean stream[J]. Journal of the North American Benthological Society, 2011, 30(1): 71–83.

[4] 姜翠玲, 崔广柏, 范晓秋, 等. 沟渠湿地对农业非点源污染物的净化能力研究[J]. 环境科学, 2004, 25(2): 125–128.

[5] 陆琦, 马克明, 倪红伟. 湿地农田渠系的生态环境影响研究综述[J]. 生态学报, 2007, 27(5): 2118–2125.

[6] YU R, WU Q P, LU X W. Constructed wetland in a compact rural domestic wastewater treatment system for nutrient removal[J]. Environmental Engineering Science, 2012, 29(8): 751–757.

[7] 尹澄清, 单保庆, 付强, 等. 多水塘系统: 控制面源磷污染的可持续方法[J]. AMBIO—人类环境杂志, 2001, 30(6): 369–375.

[8] 王沛芳, 王超, 徐海波. 自然水塘湿地系统对农业非点源氮的净化截留效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 782–785.

[9] MA L, HE F, SUN J, et al. Remediation effect of pond-ditch circulation on rural wastewater in southern China[J]. Ecological Engineering, 2015, 77: 363–372.

[10] LIANG H W, LIU J X, GUO X S, et al. A novel bio-eco technology combined system for rural domestic wastewater treatment in a tourism area: A full-scale study[J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(9): 1419–1427.

[11] GUO C Q, CUI Y L, DONG B, et al. Test study of the optimal design for hydraulic performance and treatment performance of free water surface flow constructed wetland[J]. Bioresource Technology, 2017, 238: 461–471.

水体中占优势的藻属, 以便监控水源。

[参考文献]

- [1] WATSON S B. Cyanobacterial and Eukaryotic algal odour compounds: signals or by-products? A review of their biological activity[J]. Phycologia, 2003, 42(4): 332–350.
- [2] 邓绪伟, 陶敏, 张路, 等. 洞庭湖水体异味物质及其藻类和水质的关系[J]. 环境科学研究, 2013, 26(1): 16–21.
- [3] 张锡辉, 伍婧娉, 王治军, 等. HS-SPME-GC 法测定水中典型臭味物质[J]. 中国给水排水, 2007, 23(3): 78–82.
- [4] 冯桂学, 刘莉, 顿咪娜, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定水中 10 种臭味物质的含量[J]. 理化检验, 2017, 53(5): 502–506.
- [5] WATSON S B. Outbreaks of taste/odour causing algal species: theoretical, mechanistic and applied approaches[D]. Alberta: University of Calgary, 1999.
- [6] 陈继峰, 罗健梅, 骆延平, 等. 饮用水源水中藻类污染危害及检测研究现状[J]. 医学动物防制, 2020, 36(8): 765–768.
- [7] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 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.
- [12] GUO C Q, CUI Y L, DONG B, et al. Tracer study of the hydraulic performance of constructed wetlands planted with three different aquatic plant species[J]. Ecological Engineering, 2017, 102, 433–442.
- [13] GUO C Q, CUI Y L, SHI Y Z, et al. Improved test to determine design parameters for optimization of free surface flow constructed wetlands[J]. Bioresource Technology, 2019, 280: 199–212.
- [14] PERSSON J. The hydraulic performance of ponds of various layouts[J]. Urban Water, 2000, 2(3): 243–250.
- [15] 沈德林. 南方农田水塘生态系统构建及其对生态环境影响研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2019.
- [16] 甘曼琴, 刘佩诗, 黄瑜, 等. 稻田氮磷流失控制技术[J]. 环境监测管理和技术, 2020, 32(2): 8–11.
- [17] 王龚博, 李文青, 于忠华, 等. 污染防治攻坚战的地方实践与推进建议[J]. 环境监测管理和技术, 2020, 32(3): 1–4.
- [18] 王圣瑞, 金相灿, 崔哲, 等. 沉水植物对水-沉积物界面各形态氮含量的影响[J]. 环境化学, 2006, 25(5): 533–538.
- [19] 倪兆奎, 李跃进, 王圣瑞, 等. 太湖沉积物有机碳与氮的来源[J]. 生态学报, 2011, 31(16): 4661–4670.
- [20] GE C D, WANG Y, PEDERSEN T F, et al. Variability of organic carbon isotope, nitrogen isotope, and C/N in the Wanquan River estuary, eastern Hainan Island, China and its environmental implications[J]. Quaternary Sciences, 2007, 27(5): 845–852.
- [21] 张敏, 徐耀阳, 邵美玲, 等. 三峡水库香溪河库湾底泥中总氮、总磷含量的时空分布[J]. 应用生态学报, 2009, 20(11): 2799–2805.
- [22] 张媛, 望志方, 张琍, 等. 鄱阳湖丰水期不同底质类型下氮、磷含量分析[J]. 长江流域资源与环境, 2015, 24(1): 135–142.