

水源水质标准中臭味标准的研究

詹咏, 贾真真, 杨蓉, 郝锦辉, 张焕焕

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要:在我国现有的《生活饮用水水源水质标准》(CJ3020-93)标准中并未对臭味做定性和定量的规定。臭味层次分析方法能够对水样中的臭味种类以及臭味强度做出定性和定量化的判断,通过臭味层次分析方法以及SPME-GC/MS化学分析的结果,给出了饮用水臭味的推荐值。按不同水源地类型对二甲基异莰醇(2-MIB)的标准进行了研究,综合考虑感官分析和化学分析结果,水厂可处理程度以及消费者可接受情况,给出2-MIB标准的推荐值,一级、二级水源地的标准推荐值为10 ng/L,三级水源地的标准推荐值为50 ng/L。二甲基异莰醇(2-MIB)臭味标准推荐值的给出在一定程度上对水源地的划分又提供了一个参考依据,开辟了水质感官分析的新思路,为我国城市水源中2-MIB含量的划分提供了参考。

关键词: 臭味层次分析法; 感官特征; 嗅阈值; 分布规律; 臭味标准

中图分类号: TU991.21

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2017)02-0047-05

Study on the standard of odor in water quality standard

ZHAN Yong, JIA Zhenzhen, YANG Rong, HAO Jinhui, ZHANG Huanhuan

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In the current "Quality standards for drinking water" (CJ3020-93) qualitative and quantitative regulations on the smell of water were not established in our country. Flavor profile analysis can determine the type and magnitude of odor in the water samples qualitatively and quantitatively. Based on the flavor profile analysis method and SPME-GC/MS chemical analysis, a recommended value of the drinking water smell was given. The recommended value of 2-methylisoborneol (2-MIB) standards were obtained by investigating the 2-MIB standards in the diverse type of water sources, while the organoleptic and chemical analyses were considered with the situations of water treatment and the acceptance of consumers. The recommended values for both the first and second levels of water sources were both 10 ng/L and for the third level was 50ng/L. The recommended value of the 2-MIB smell standard provides a reference to divide by the water sources to some extent. Furthermore, this organoleptic analysis of the water quality can also recommend value and provide some profitable suggestions to the amount of 2-MIB in other city's water sources of our country.

Key words: flavor profile analysis; sensory characteristics; odor threshold; distribution laws; odor standard

上海位于长江入海口,坐拥杭州湾、太湖、长江、东海等多个水域,得天独厚的地理优势为上海市提供了充足的饮用水资源。虽然其水量丰富,但是水的质量却不高^[1]。近年来,由藻类次生代谢产物引起的水体臭味污染已经成为一个普遍存在且日趋严重的环境问题^[2]。致嗅物质的检测是目前饮用水

水源痕量污染物检测的重要内容之一,饮用水中的致嗅物质浓度往往低至微克每升,有的甚至是纳克每升。随着人民生活水平的提高,人们对生活饮用水的品质有了更高的要求^[3],因此在新的标准中需要对臭味进行定性和定量化的规定。

我国在水体臭味污染方面的研究起步相对较

收稿日期:2016-09-20; 修回日期:2016-12-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51279108);上海大学生创新创业训练计划项目(SH2016103);上海市科委基础研究重大项目(13DJ1400105)

作者简介:詹咏(1971-),女,江西南昌人,博士,副教授,主要从事水污染控制及水资源利用方面的研究。

晚^[4-8]。卫生部和国家建委于 1956 年颁布了《饮用水 15 项水质指标》,对饮用水和生活用的自来水制定了感官标准:无色透明,20℃ 和 50℃ 时无异嗅异味。2000 年以欧盟标准为基础制定了新的标准,其中感官指标增加 9 项。最新的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)与历年修订的国家标准相比变化不大,只做了定性描述,只在附录 A 中增加了 2-MIB(土霉味)和 Geosmin(土味)的限值(均为 10 ng/L),该标准的制定并没有指定相关量化标准限值,对于水厂对嗅味的处理目标缺乏指导。

水中的嗅味虽不会直接影响消费者的身体健康,但含有嗅味的水却大幅降低了饮用水的口感。美国和中国的消费者对饮用水中的嗅味抱怨最多^[9]。当今,对水质进行嗅味分析逐渐成为国际水问题的研究热点和重点,感官分析方法是量化检测嗅味的重要尝试。因此,采用化学分析法和 FPA 嗅味分析法对上海 3 个水厂的嗅味浓度和强度做出分析和比较,以及嗅评小组和消费者的闻测实验,对嗅味浓度和强度进行探讨,以期对饮用水嗅味标准的制定提供一定的基础支持。

1 材料与方法

1.1 FPA 感官分析法实验

FPA(Flavor Profile Analysis, FPA)法^[10]对实验室环境有一定的要求:在一个干净的,照明条件好,安静的,没有气味的,且温度得到有效控制的房间。小组成员围绕同一张桌子坐下,便于在讨论中交换意见。在房间里放置一块所有的小组成员能够看到的黑板或者画架。最好采用一个无嗅标记的画架(例如蜡,瓷器标记)。实验室内环境对湿度、噪声、温度和光照等都有要求,具体见文献[11]。实验具体步骤如下:

(1)水样采集:采集的样本置于干净无嗅棕色玻璃试剂瓶(1 L)中,取样时使紊乱最小化。迅速冷却或者冷藏水样,在采集之后尽可能在 24h 内分析水样,水样储存时间不要超过 48 h。

(2)样本准备:将 200 mL 水样倒置 500 mL 直口锥形瓶中,避免易挥发物质的损失。分析水样之前通过将水样放置于水浴中 15min 来调整水样温度至 $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。每个嗅味检测人员在对水样进行嗅辨之前准备一个标准水样,在嗅辨之前记忆标样的性质。

(3)水样分析:加热水样至 $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。分别给每个嗅味检测人员派发水样,在感知的过程中记录

有印象的嗅味种类,且估计每一种气味的强度。

(4)重新检验水样:第一印象是最重要的,尤其对于嗅味强度的评估来讲。因疲劳或气体挥发可能引起嗅味强度等级下降时需重新检查。

(5)个人闻测结果:一旦品尝或闻过水样,记录个人闻测结果,信息记录包括描述闻到的嗅味种类、强度以及嗅味特征。

(6)休息间隔:在闻两水样之间可以通过闻无嗅水,以及休息 2 min 来缓解嗅味检测人员的嗅觉疲劳。

(7)结果讨论:当所有的检测人员完成水样的检测时,进行开放讨论。

(8)记录小组结论:水样描述;取样时间;小组成员的身份;嗅味、气味和感情因素的描述;强度等级;每个描述项的范围和平均值。

1.2 化学分析方法

实验采用顶空固相微萃取技术(HS-SPME)与气相色谱质谱(GC-MS)联用的方法测定饮用水中的痕量致嗅物质。气相色谱条件如下:载气:He,流速 1 mL/min;脱附时间:2.5 min;进样模式:不分流进样;进样温度:250℃;传输线温度 280℃;程序升温过程:起始温度为 60℃,维持 2.5 min,再以 8℃/min 升高至 250℃,在 250℃ 下维持 5 min;离子源温度:230℃。

2 结果与讨论

2.1 嗅味强度和浓度随月份的变化

由 5 位嗅味检测人员组成的嗅评小组采用 FPA 法和化学分析法分别对原水和出厂水中主要嗅味物质 2-MIB 进行分析,每天对水厂原水和出厂水进行分析,每月的嗅味强度和浓度取其平均值。图 1 是南市、长桥和泰和 3 个水厂不同时期原水和出厂水的嗅味强度和浓度随月份的变化。(注:图中 2-MIB 浓度指化学分析法测得的 2-MIB 的浓度值,2-MIB 闻测强度指通过 FPA 嗅味层次分析法人工闻测的值。)

由图 1 可知,3 个水厂进水均闻出有土霉味,泰和水厂的较弱。南市水厂进水土霉味的 FPA 平均强度最大值出现在夏季,尤其是 8 月份嗅味强度最大,这与化学分析结果一致,8 月份的进水 FPA 平均嗅味强度为 6.6,土霉味强度在 FPA 强度等级中属适中;出水(脱氯后)中土霉味 FPA 强度全年基本保持在 2 以下,其余大部分月份嗅味强度为 0,嗅味检测人员闻不出出厂水中有嗅味。长桥水厂进水 FPA

平均强度最大也出现在夏季,尤其是 9 月份,与化学分析结果一致,9 月份平均 FPA 强度为 9.7,土霉味强度在 FPA 强度等级中位于适中与强烈之间;出厂水(脱氯后)中 FPA 强度最大值同样出现在 9 月份,与化学检测结果一致,有些月份出厂水中土霉味强度和浓度大于进水中的嗅味强度和浓度,出水 FPA 强度除 9 月份外,其余月份基本保持在 4 以下,土霉味强度等级属弱。泰和水厂进水 FPA 平均强度出现在夏季,尤其是 9 月份,这与化学分析结果保持一致,FPA 强度为 0.9,强度级别接近阈值;通过对比两年 5 月份的结果,发现 5 月份出厂水中土霉味 FPA 强度最大不是普遍现象,有可能是由于水处理构筑物内部藻类滋生导致这个月的嗅味强度大于往年同一月份,但总体来说 FPA 强度处在弱的级别,不会引起较大的嗅味事件。

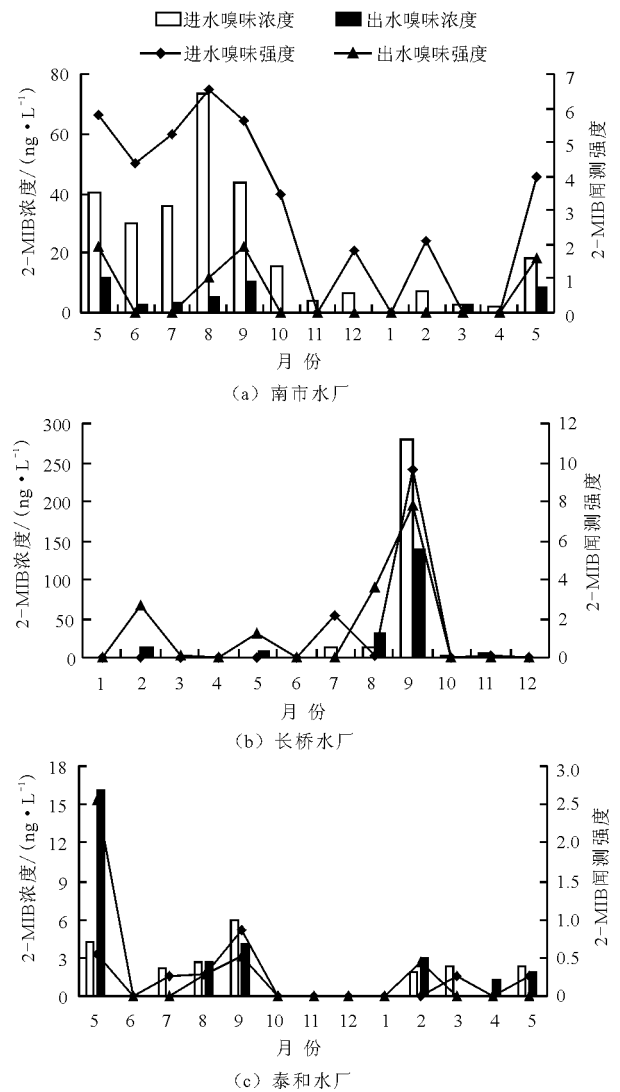


图 1 嗅味强度和浓度随月份的变化

2.2 化学分析与 FPA 分析结果的相关性分析

在实际应用的过程中,两种分析的结果不可能成正比例关系,但有可能两者具有很好的线性相关。通过分析南市水厂原水中 2-MIB 化学分析结果与 FPA 分析结果的内在关系,证明两种方法检测出的数据之间存在相关性,并进行相关性检验,水样感官分析强度(S)和化学分析浓度(C)的回归方程为 $S = 0.103C + 0.804$,相关系数 $R = 0.8226$,具体见图 2。

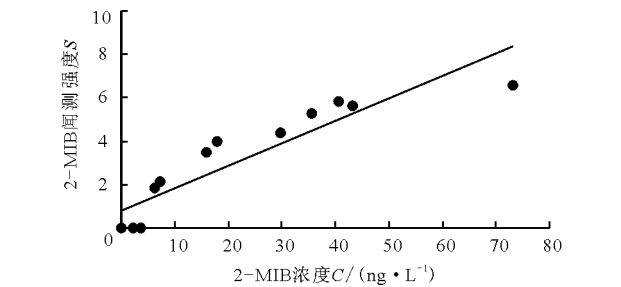


图 2 水样浓度与强度相关性

计算可得显著水平 $\alpha = 0.05$ 时的 F 检验的统计量:

$$F = \frac{61.51993/1}{12.4869/(13-2)} = 54.194334$$

临界值 $F_{\alpha} = 4.97$,表明浓度(C)和强度(S)之间线性关系显著。

同样的显著性水平下统计量 $7.361680 > t_{\alpha/2} = 2.2010$,所以浓度是影响强度的一个显著性因素。

2.3 饮用水原水中 2-MIB 嗅味强度的讨论

上面已证实嗅味层析分析方法检测出的 2-MIB 的强度与化学分析结果的 2-MIB 浓度具有显著相关性,可以用于水质感官性状的分析。因此,在确定 2-MIB 的分析方法后,为使得制定出的 2-MIB 嗅味标准更具普遍性和适用性,还需综合考虑未经培训过的消费者的感官可接受程度。

由 5 人组成的嗅味评价小组针对 2-MIB 浓度分别为 15、40 以及 60 ng/L 对应 FPA 强度分别为 2 (很弱)、4 (弱)以及 6 (适中)3 个强度等级的水样进行闻测。在嗅味检测人员闻测的过程中结合 9 种等级的嗅味描述,以消费者为判断主体,来补充说明消费者对嗅味强度有无明显感觉以及是否有意愿将这种水作为饮用水,在闻测前应告知消费者水样无毒无害。在此选用 9 个等级是因为心理学家认为评价时一般宜选用 7~12 个等级,如果只用 3 个等级,则很难做出决定,如果是采用 20 或 30 个等级,则等级太多,很难区分等级之间的差别。

选用 9 个等级,5 级为中间等级,1 和 9 为两极的等级。9 种等级描述依次如下:(1)我很高兴接受这种水作为我每天的饮用水。(2)我欣然接受这种水作为我每天的饮用水。(3)我肯定我能接受这种水作为我每天的饮用水。(4)我能接受这种水作为我每天的饮用水。(5)也许我能够接受这种水作为我每天的饮用水。(6)我想我不能够接受这种水作为我每天的饮用水。(7)我不能够接受这种水作为我每天的饮用水。(8)我永远不会喝这水。(9)我不能忍受这种水而且我永远不会喝这水。2 - MIB 嗅味强度系列如表 1 所示:

表 1 2 - MIB 嗅味强度系列			
嗅味种类	嗅味特征	浓度/(ng · L ⁻¹)	强度
2 - MIB	土霉味(强)	15	2
		40	4
		60	6

30 名嗅味检测人员在未知嗅味强度的情况下,对 2 - MIB 强度为 2、4 以及 6 进行盲样闻测,同时消费者采用 9 级描述法对不同嗅味强度等级的水样进行描述,最终得到平均的等级描述结果。实验结果表明,FPA 强度等级为 2 时,消费者闻测出的平均 9 级强度指标为 1.2,有 83% 的消费者无明显嗅味发现;FPA 强度等级为 4 时,消费者闻测出的平均 9 级强度指标为 3.6,只有 12% 的消费者发现微弱土霉味,但总体上嗅味强度低,可接受作为饮用水;FPA 强度等级为 6 时,消费者闻测出的平均 9 级强度指标为 5.7,有 72% 的消费者发现有土霉味,嗅味适中。

可见,消费者对 2 - MIB 土霉味的嗅味强度低于 4 时,超过半数的人是可以接受饮用水中土霉味达到这种程度的并且将之作为每天的饮用水的;当土霉味的嗅味强度达到 6 时,有 72% 发现有土霉味并且味道适中,但消费者已经不能够接受这种嗅味强度的饮用水。

2.4 2 - MIB 嗅味浓度标准推荐值的研究

目前,全球范围内具有国际权威性、代表性的饮用水水质标准主要有 3 部:世界卫生组织《饮用水水质准则》第三版(2004 年)、欧盟饮用水水质指令(98/83EC)、美国现行饮用水水质标准(2001 年)3 大水质标准体系。3 大水质标准^[12-17]中均对嗅和味的标准做了规定:WHO《饮用水水质准则》中指标规定没有不快感觉,用户无不满的归为应当可以接受;欧盟饮用水水质指令(98/83EC)中嗅和味的指

导值均为用户可以接受且无异常;美国现行饮用水水质标准(2001 年)国家二级饮用水法规中规定嗅阈值为 3,并未对具体的嗅味物质及其限值做出规定。日本是世界上唯一一个在饮用水相关标准中对致嗅物质的种类和限制做明确规定的国家,规定除在管网水必备性状指标中不得有异味外,在快适水质指标中明确规定嗅阈值为 3,用粉末活性炭处理时甲基异苧醇 - 2 和土臭素不得高于 20 ng/L,具备颗粒活性炭处理工艺时不得高于 10 ng/L^[18]。

根据《生活饮用水水源水质标准》(CJ3020 - 1993)规定一级水源为水质良好,地下水只需消毒处理,地表水经简易净化处理(如过滤)、消毒后即可供生活饮用者。由实验结果知当 FPA 强度低于 2,在 9 级描述中是消费者很愿意接受的饮用水,因此综合考虑一级水源 2 - MIB 的推荐值为 10 ng/L。

《生活饮用水水源水质标准》(CJ3020 - 1993)规定二级水源水水质受轻度污染经常规净化处理如絮凝沉淀过滤消毒等其水质即可达到《生活饮用水卫生标准》(GB5749 - 2006)规定可供生活饮用者。目前我国 95% 以上的水厂还是采用混凝 - 沉淀过滤 - 消毒的常规工艺。采用常规处理工艺对 2 - MIB 基本没有去除效果,因此出厂水浓度近似等于水源水浓度,因此原水中土霉味的嗅味强度大小决定了出厂水中土霉味强度的大小,故二级水源标准的推荐值同于一级标准为 10 ng/L。

在《生活饮用水水源水质标准》(CJ3020 - 1993)中并未规定有三级水源,随着水源污染日趋严重,且藻细胞内物质不易被混凝沉淀工艺去除,有时藻细胞的破裂反而将胞内的 2 - MIB 致嗅物质泄漏到胞外,增强水中的嗅味,目前只有深度处理工艺对其有一定的去除效果。由消费者对 2 - MIB 嗅味的可接受强度限值在 2 ~ 4 之间,对应的浓度范围在 15 ~ 40 ng/L 之间。根据实验结果 5 级强度是消费者愿意接受的最大值,因此综合考虑以上分析结果,三级标准的推荐值为 50 ng/L。

3 结 论

通过实验对嗅味层次分析方法的可行性和准确性做了进一步研究,以及与化学检测结果的比较,现得出以下结论:

(1)嗅味层次分析方法能够对水样中的嗅味种类以及嗅味强度做出定性和定量化的判断,通过运用此方法水厂可以在第一时间发现出厂水中的嗅味问题,将饮用水感官品质控制在最前面。

(2)通过将臭味层次分析方法得出的臭味强度数据与化学分析方法分析得到的数据做相关性分析,发现两者有显著的相关性。可以通过回归方程式快速求出痕量致嗅物质 2-MIB 在水中的浓度,提高工作效率。

(3)通过实验数据分析讨论得出相应的臭味强度与臭味浓度是一致的,因此,推荐臭味标准值为:一级、二级水源地的标准为 10 ng/L,三级水源地标准为 50 ng/L。2-MIB 臭味标准推荐值的给出在一定程度上对水源地的划分又提供了一个参考依据,开辟了水质感官分析的新思路,为我国饮用水标准的制定提供参考性意见。

参考文献:

- [1] 王高旭,陈敏建. 我国水资源配制研究的发展与展望[J]. 水资源与水工程学报,2009,20(5):1-4.
- [2] 李勇,张晓健,陈超. 水中臭味评价与致嗅物质检测技术要就进展[J]. 中国给水排水,2008,24(16):1-6.
- [3] 马芳冰,王恒,李春晖. 水资源脆弱性评价研究进展[J]. 水资源与水工程学报,2012,23(1):30-37.
- [4] 崔莹,徐祖信,尹海龙. 水中藻类污染物及其藻毒素分析方法研究进展[J]. 徽农业科学,2008,36(29):12873-12875+12878.
- [5] 李林,万能,甘南琴,等. 武汉大莲花湖异味化合物日变化及其相关因子分析[J]. 水生生物学报,2007,31(1):112-118.
- [6] 胡嘉东,张锡辉,万正茂,等. 典型城市河流中臭味物质和微生物菌落特征[J]. 环境科学研究,2009,22(1):47-51.
- [7] Jha S K, Josheski F, Marina N, et al. GC-MS characterization of body odor for identification using artificial neural network classifiers fusion[J]. International Journal of Mass Spectrometry,2016,406:35-47.
- [8] Shammay A, Sivret E C, Le-Minh N, et al. Review of odour abatement in sewer networks[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016,4(4):3866-3881.
- [9] 刘珩. 纳米矿物吸附剂的制备及去除饮用水中微污染物质的实验研究[D]. 武汉:中国地质大学,2014.
- [10] 于建伟,郭召海,杨敏,等. 臭味层次分析法对饮用水中臭味的识别[J]. 中国给水排水,2007,23(8):79-83.
- [11] 黄新贵. 规范化品酒室的建立[J]. 酿酒科技,2007,34(3):40-41.
- [12] Zaitlain B, Wastson S B. Aetinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: myths, tenets and truths[J]. Water Research,2006,40(9):1741-1753.
- [13] Westerhoff P, Rodriguez H, Hernandez M, et al. Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs[J]. Water Research,2005,39(20):4899-4912.
- [14] Li Zonglai, Peter Hobson, An Wei, et al. Earthy odour compounds production and loss in three cyanobacterial cultures[J]. Water Research, 2012, 46(16):5165-5173.
- [15] Uwins H K, Teasdale P, Stration 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 & Technology, 2007, 55(5):231-238.
- [16] Tung Shuchu, Lin T F, Yang Fengcheng, et al. Seasonal change and correlation with environmental parameters for 2-MIB in Feng-Shen Reservoir, Taiwan[J]. Environmental Monitoring and Assessment,2008,145(1-3):407-416.
- [17] 曾小磊,蔡云龙,陈国光,等. 臭味感官分析法在饮用水测定中的应用[J]. 给水排水,2011,37(3):14-18.
- [18] 马晓雁. 土臭素和二甲基异冰片的控制技术及其机理研究[D]. 上海:同济大学,2007.