

• 城镇给排水 •

臭味层次分析法在上海市饮用水中的应用

陈国光¹ 蔡云龙² 杨一琼³

(1 上海市供水调度监测中心, 上海 200002; 2 上海市自来水市南有限公司, 上海 200002;

3 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 介绍了臭味层次分析法(FPA)培训内容及其在上海市饮用水臭味识别中的应用。结果表明,经过培训的FPA臭味识别小组能够对水样中不同种类的异臭味进行定性和定量的评价分析;臭味检测人员对上海市水体中含有的典型致臭土霉味物质甲基异茨醇-2和腥臭味物质二甲基三硫的嗅阈值可分别达到1.69 ng/L和24.4 ng/L,并对这两种物质的强度等级评价有较好的重现性。采用FPA评价上海市地区原水及不同供水区域自来水的臭味特征及加标后不同浓度条件下的臭味强度特征,结果表明,FPA优于现行使用的臭味评价方法,能够及时、快速地反映水质问题,是可靠的感官分析方法。

关键词 臭味层次分析法(FPA) 饮用水 嗅阈值

Application of flavor profile analysis in drinking water in Shanghai City

Chen Guoguang¹, Cai Yunlong², Yang Yiqiong³

(1. Shanghai Municipal Water Supply Controlling and Monitoring Center, Shanghai 200002, China;

2. Shanghai Waterworks Shinan Co., Ltd., Shanghai 200002, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Flavor profile analysis (FPA) training process and its application in drinking water in Shanghai City were introduced in this paper. The results showed: the trained FPA panel could identify and quantify the different kinds of odor in water; the odor threshold concentration of MIB and DMTS from musty and stench smell evaluated by the FPA panel could reach 1.69 ng/L and 24.4 ng/L respectively, and strengthen class evaluation recurrences for these two materials were good. FPA was also used to evaluate the odor intensity of raw water, different districts' drinking water and the water added with different concentration of MIB, and the results showed that FPA was better than other current odor evaluation method and could reflect the problems in water quality quickly and timely, which proved it was a dependable sensory analysis method.

Keywords: Flavor profile analysis (FPA); Drinking water; Odor threshold concentration

0 引言

臭味是人类评价饮用水水质的最早参数,因为它是饮用者最直观的判断。过去认为饮用水中的异臭味只是限于感官性不好,降低了水的可饮性及水质的安全性。

随着生活水平的提高和科学技术的进步,对饮用水的质量提出了越来越高的要求,我国供水行业现行的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定生活饮用水不得有异臭和异味。

作为重要的国际化大都市,上海供水水源以污染较重的黄浦江及长江水系为主,黄浦江水源为敞开式取水体系,长江水源位于下游,均易受到外来工

国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07419-002)。

业、农业、运输业等的污染,且有加重的趋势,水源水质状况复杂多变,异味重、口感差,一直是上海饮用水的主要水质问题之一。国内外人士到上海普遍反映自来水有异味、口感很差。近年来上海市政府对饮用水水质安全非常重视,并建设了黄浦江引水一期、二期工程,但居民有关自来水臭味问题的投诉仍然较多,供水区域内已多次发生臭味问题。因此我们引入国际上通用的臭味层次分析法(Flavor Profile Analysis,FPA)^[1],对各供水单位的水质分析人员进行了饮用水中臭味的识别鉴定技术培训,为进一步调查明确原水及水厂出水中臭味的种类及分布情况奠定了基础。

1 FPA 培训程序

FPA 最初应用在食品行业,1981 年在美国水行业中开始采用^[2]。美国《水与废水标准检验法》(第 17 版)已将 FPA 作为标准法^[3]。该法由一个臭味检测小组对水样的臭味进行评价,最后将各臭味检测员的结果综合得出统一的气味特征和气味强度(常分为 7 个等级)。这种方法要求对臭味检测员进行严格的培训并经常用专门的有臭物来校正其臭味反应,因此能给出比较可靠的、有用的气味信息,并据此粗略推测水中大致的气味化合物。

1.1 FPA 培训人员

测试人员均为各供水单位水质分析人员及一线工作人员,有参加训练的意愿,且不易受他人意见支配;必须避免外来气味的刺激,如避免检验前吃食物,或使用香皂、香水、修脸剂;保证检验人员不因感冒或厌烦而对测臭不合要求;在他们出现疲劳之前,给以有限的检验次数,并经常在无气味的房间休息;保持在检臭实验室不分散注意力,不受气流及气味的干扰;不要让检验人员制备试样或知道试样的稀释浓度。

1.2 FPA 实验室环境要求

实验室建筑的外围要求有良好的自然环境,空气新鲜且无太浓的树木花草香味及其他异味,最好与交通干线、产生废气和烟尘等致臭物质的污染源保持一定距离,以避免烟尘等对测试分析带来的不良后果。

实验室内环境包括光照、空气、噪声、温度和湿度等,具体见表 1。

表 1 实验室内环境要求

项目	技术要求	对闻测的影响
光照	充足的阳光,反射率为 40%~50%	能提高视觉的功能和代谢的功能;有平衡兴奋与镇静的作用,能提高情绪和工作效率
噪声	≤40 dB	噪声在 30~40 dB 是比较安静正常的环境,超过 50 dB 对休息有影响;超过 70 dB 会干扰谈话,造成精神不集中,心烦意乱,影响闻测工作
温度	20~25 ℃	温度直接影响臭味物质被人感觉到的程度
湿度	60%	温度适宜,湿度相当,会使人感到温馨、安详、心情放松,是各种器官处于最灵敏的状态。闻测的正确率大大提高 ^[4]

1.3 FPA 培训内容

FPA 培训内容包括嗅觉辨识测试、不同水样辨识、标准溶液练习、嗅阈值测试、臭味强度训练和臭味强度进阶训练。

1.3.1 嗅觉辨识测试

利用 UPSIT(University of Pennsylvania Smell Identification Test)嗅觉测试薄对参与测试成员进行筛选,以确定测试员是否对相应味道具有足够的敏感性,60% 以上的正确率为初步筛选成员的标准。测试前 30 min 不能吃东西、喝饮料及抽烟,并用无味肥皂洗手,若有感冒及过敏症或其他相关问题不能参加此项测试^[5]。

1.3.2 不同水样辨识

该训练主要是训练测试员辨别不同水样的能力,训练时准备 6 组未知样品,以无味水(超纯水)、自来水及饮用水(自来水煮沸冷却后)为样品,让测试员对其分别进行辨识。

1.3.3 标准溶液练习

准备 10 瓶左右在水中常见的不同味道的参考溶液,在室温下让每个测试员闻测,并写下每种溶液的气味描述。测试的最后进行开放讨论,以求得 FPA 小组对同种物质共同的气味描述。

1.3.4 嗅阈值测试

通过用无臭水不断稀释水样,检测人群能够闻到的臭味下限,以确定产生臭味的该物质的阈值。共进行 6 组测试,每组有 3 个样品,让测试者挑选出不同于另外两瓶的那一瓶并作记录,同时描述出味道特征。休息 30 s 后,继续进行下一组的测试。

1.3.5 臭味强度训练

该培训内容旨在令学员掌握如何确定不同浓度标准品的强度。训练时,配制 3 种不同浓度的标准溶液,标定其强度分别为 4、8、12,给测试人员一定时间进行闻测记忆,然后另配一组已知强度为 0(无臭水)、4、8、12 的标准溶液,让学员根据标准系列判断另外几瓶未知强度溶液的强度等级。

1.3.6 臭味强度进阶训练

此训练项目主要是针对自来水中常见臭味物质做进一步的强度训练及重现性测定。据已知 6 种不同浓度的标准溶液,告知其强度等级分别为 2、4、6、8、10、12 及无臭水,于恒温水浴锅中加热至 45℃,让闻测人员闻测并记忆强度。另外配置一组已知强度为 0(无臭水)、2、4、6、8、10、12 的标准系列。然后根据标准系列,来定位另外 6 种不同强度盲样的强度等级。分别记下相应的臭味强度,最后经讨论取得共识的平均强度值。

2 试验材料与方法

2.1 试剂与材料

共选取 11 种臭味标准物质:Heptanal(庚醛)、1-octen-3-ol(蘑菇醇)、trans,2-cis,6-nonadienal(反,顺-2,6-壬二烯)、Beta-ionone(紫罗酮)、Benzaldehyde(苯甲醛)、2,3,6-Trichloroanisole(2,3,6-三氯茴香醚)、Hexanal(己醛)、Methylisoborneol-2(甲基异茨醇-2)、Dimethyltrisulfide(二甲基三硫)、Geosmin(土臭素)、NaClO(次氯酸钠)。

设备与材料:UPSIT 嗅觉测试簿(Sensonics Inc,N.J.,USA),恒温水浴锅,500 mL 具塞三角瓶,美国 Milipore 超纯水机(无味水)。

2.2 试验方法

取 200 mL 试样于 500 mL 具塞直口锥形烧瓶中,轻轻塞上,在盛有无臭水的恒温水浴锅中加热到约 45℃,使臭味物质挥发,容易被闻到;检测人员用手尽量拿锥形瓶靠下部接近瓶肚的位置,从水浴锅中取出锥形瓶,闻测水样时,以单手托底摇动烧瓶 2~3 s,同时另一只手轻轻抵住瓶塞(防止瓶塞因瓶内温度变化及臭味气体冒出而脱落),然后取下瓶塞,闻测并记录味道种类及强度。

3 结果与讨论

3.1 嗅觉辨识测试结果

共有 254 人参加了嗅觉辨识测试,在规定时间内每人独立答题 40 道。图 1 为参加测试人员的性别及年龄对嗅觉测试簿辨识结果的影响。结果表明,94%的测试人员均能答对 25 道以上,符合 60%正确率的成员筛选标准。而答对 25 道以下的人员中,主要以年龄大于 40 岁者居多,且男性所占比重较大。这表明,随年龄增长,嗅觉灵敏度降低,且男性嗅觉受吸烟影响较大。根据嗅觉测试簿结果,我们选取正确率达到 60%的人员进行接下来的测试。

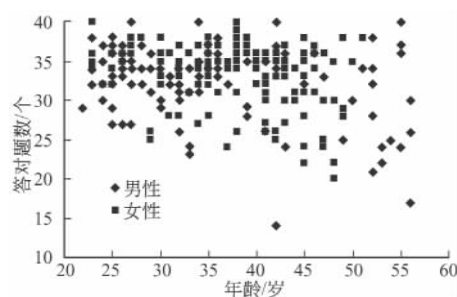


图 1 性别及年龄对嗅觉测试簿结果的影响

3.2 不同水样辨识

参加测试的人员对 6 组分别为自来水 1、煮开自来水 1、超纯水 1、超纯水 2、自来水 2 及煮开自来水 2 的水样的辨识率分别为 76.54%、72%、82.19%、75.3%、74.93%和 63.56%(见图 2)。

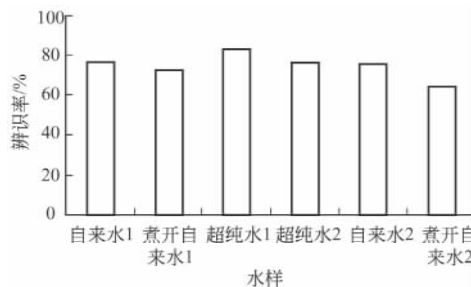


图 2 不同水样辨识结果

测试人员易将自来水和煮开后自来水混淆,这说明上海市自来水煮开后仍有部分氯味及土霉味和腥臭味,需要经过 FPA 强化训练,通过臭味种类及强度作出进一步正确的判断。

3.3 标准溶液练习

选取 11 种水体及生活中常见的臭味标准物质,

让学员熟悉并丰富对味道的描述,闻测人员写下每个标准品气味特征的最佳味道描述特征,测试最后进行开放讨论,以得到 FPA 小组对同种物质共同的气味描述,具体味道描述见表 2。

表 2 闻测人员对常见臭味物质气味描述结果

物质名称	气味描述	物质名称	气味描述
Heptanal	核桃味、油哈味	2,3,6-Trichloroanisole	皮革味、溶剂味、木头味
1-octen-3-ol	草味、蘑菇味、木头味	Hexanal	青草味
trans, 2 - cis, 6-nonadienal	黄瓜味	Methylisoborneol-2	霉味、土霉味
Beta-ionone	青草味、莴苣味、辣椒味	Dimethyl trisulfide	腥臭味、鱼腥味
Benzaldehyde	杏仁、塑料溶剂味	Geosmin	土味、霉味
		次氯酸钠	氯味、漂白水味

3.4 嗅阈值测试结果

上海市饮用水中常见的典型致臭物质土霉味物质(MIB)和腥臭味物质(DMTS)的阈值测试结果见图 3。24 组中每组 10 名测试人员的 MIB 和 DMTS 平均阈值分别为 1.69 ng/L 和 24.4 ng/L。

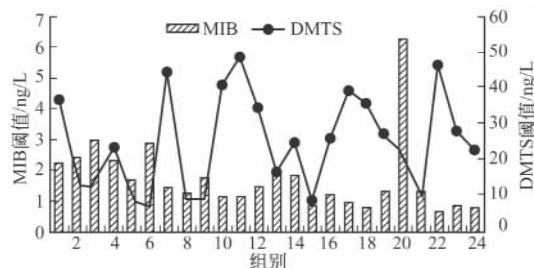


图 3 MIB 和 DMTS 各组评价阈值

由于 MIB 阈值远低于国家参考标准以及国际标准,这说明上海市民对土霉味物质较为敏感,也可能与测试人员本身为水厂或水质监测中心的分析化验人员有关。从而对饮用水中土霉味物质的去除提出了更高的要求。DMTS 为文献中已报道的能够产生腥臭味(沼泽味)的典型物质之一,测定阈值略高于文献中的报道值(10 ng/L),说明长期受饮用水腥味的潜在影响,上海市民对腥味物质的敏感度已经略有钝化。

3.5 臭味强度及进阶训练结果

在强度及进阶训练中,采用上海市饮用水源(黄浦江、长江及内河原水)中常见致臭物质 MIB、

DMTS 分别作为土霉味、腥臭味训练的标准样品。根据前期测试人员对两种物质阈值的测试结果,配制相应浓度的水样,按前文“1.3 FPA 培训内容”进行闻测并得出各小组取得共识的平均强度。

在臭味强度训练中,由于给定的 4、8、12 强度相差较大,测试人员能够明显辨别这三个强度等级。下面仅以强度进阶试验做进一步分析。

对 MIB 导致的土霉味,由于测试人员主要为供水或水质监测部门的分析人员,对相应的土霉味具有较好的辨别能力。但相邻的两个强度容易混淆,后面可定期对相应物质进行进一步强化培训,以进一步提高结果的准确性。

水中的臭味强度和臭味物质浓度关系符合 Weber—Fechner 公式:

$$S = A \lg C + B \quad (1)$$

式中 S ——臭味强度;

C ——臭味物质浓度;

A 、 B ——斜率及截距,即臭味强度值应与浓度对数值呈线性关系。

由图 4 和图 5 可得, $S_{MIB} = 0.0224 \lg C + 2.7742$, $R^2 = 0.8351$, $S_{DMTS} = 0.0021 \lg C + 3.6042$, $R^2 = 0.6585$ 。

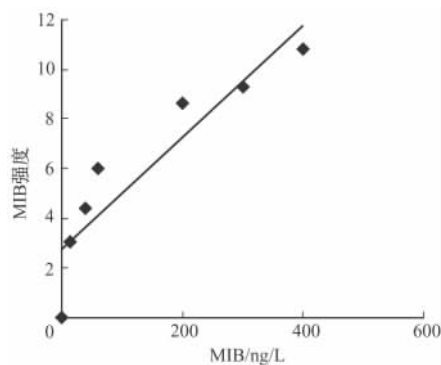


图 4 FPA 训练中 MIB 浓度与强度关系

对于 DMTS 来说,由于其挥发性,最终评价结果表明其强度关系与实际配制浓度有一定差异,对强度 12 的等级判断基本在 10 左右,与 MIB 相比,相邻强度等级的更容易混淆,但对实际样品测定时,仍能够大体评价该类物质导致的异味。

3.6 真实水样 FPA 分析

FPA 培训的最后,利用臭味层次分析法,评价

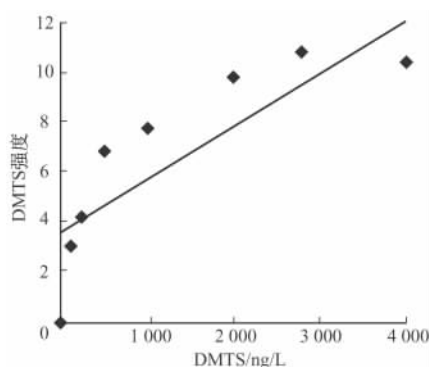


图5 FPA训练中DMTS浓度与强度关系

上海市地区原水及不同供水区域自来水的臭味特征及加标后不同浓度条件下的臭味强度特征,每组经10名左右闻测员闻测后进行开放讨论,得到的测定结果见表3。结果表明,上海市供水水源及饮用水均存在不同程度的臭味问题,长江水质略优于黄浦江水质;而由于供水管网需保证一定的余氯量,到达用户的饮用水氯味强度等级均在7左右。通过对实际水样加标评价,FPA法能够通过感官分析,第一时间反映水质臭味浓度变化情况。

表3 真实水样及水样加标FPA评价结果

水样	FPA评价结果
黄浦江原水	土霉味(7.8),腥臭味(6.5)
长江原水	土霉味(5),腥臭味(3)
黄浦江自来水	氯味(7),土霉味(4),腥臭味(4)
长江自来水	氯味(7),土霉味(2)
黄浦江自来水脱氯	腥臭味(5),土霉味(5)
黄浦江原水+MIB 15 ng/L	土霉味(8),腥臭味(4)
黄浦江原水+MIB 40 ng/L	土霉味(9),腥臭味(5)

4 结论

对上海饮用水来说,臭味一直是长期存在的问题,此次FPA培训的目的在于使各供水单位水质检测人员,包括一线工作人员通过系统培训后能够及时、快速地反映水质问题,同时有效地对水质进行感官检测。

通过不断规范FPA在饮用水中的应用,在实际水处理过程中应用FPA评价法是完全可行的,能够直接有效地对原水及自来水水质进行监测。结合化

学分析方法,在调查上海供水中主要臭味问题的基础上,可阐明存在的典型异味种类及致臭物质,研究出相应的处理工艺使出厂水臭味满足消费者可接受异味强度的要求,更好地为上海市民提供优质的自来水。

参考文献

- 1 Rashash D M C, Dietrich A M, Hoehn R C. FPA of selected odorous compounds. JAWWA, 1997, 89(2): 131~140
- 2 Morran J, Marchesan M. Taste and odour testing: how valuable is training? Water Sci Technol, 2004, 49(9): 69~74
- 3 Dietrich A M, Mirlohi S, Dacosta W F, et al. Flavor profile analysis and GC/MS detection of phenolic iodinated disinfection by-products in drinking water for the USA space program. Water Sci Technol, 1999, 40(6): 45~51
- 4 黄新贵. 规范化品酒室的建立. 酿酒科技, 2007, 154(4): 88~93
- 5 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. 中国给水排水, 2007, 23(8): 79~83

○ E-mail: chenguoguang@yahoo.com

收稿日期: 2010-12-16

修回日期: 2010-12-21

北京市海淀区城区雨水利用工程项目

工程位于北京市海淀区, 涉及小区、学校、工业园区、部队(军干所)等28处。

本工程施工共划分2段。第一段透水砖铺设13处, 共48 680 m², 其中普通透水砖26 602 m², 生态砂基透水砖19 928 m², 嵌草砖2 150 m²; 建设钢筋混凝土蓄水池3座, 其中1座为300 m³, 另两座为500 m³, 存蓄水容积共计1 300 m³; 草坪喷灌面积为9 000 m²; 安装195个集雨尊, 存蓄水容积共计2 800 m³。第二段透水砖铺设10处, 共27 480 m², 其中普通透水砖16 803 m², 生态砂基透水砖10 677 m²; 建设钢筋混凝土蓄水池4座, 其中1座100 m³, 1座500 m³, 2座300 m³, 存蓄水容积共计1 200 m³; 其他存蓄水设施4处, 存蓄水容积共计37 870 m³, 草坪喷灌面积为2 000 m²。

工程计划于2011年3月15日开工, 2011年8月31日完工。

(通讯员 武云甫 任晓艳)