文章编号 :1001-5914(2010)02-0171-03

饮用水中致嗅物质检测方法的研究进展

张振伟 鄂学礼 张岚

摘要:近年来,饮水嗅味事件频发,饮水嗅味问题逐渐成为人们关注的热点。由于引发水中产生嗅味的物质含量极低且成分复杂,因而对其定性定量测试相对困难。目前,国内外饮用水致嗅物质的检测技术主要包括感官分析法、酶联免疫法、仪器分析法、感官气相色谱分析法,该文就各检测方法的原理、优缺点及研究进展进行了简要介绍。

关键词: 饮用水;致嗅物质;气质联用;检测技术

中图分类号: R123.1

文献标识码: A

Advances in Researches on Detection of Odorous Compounds in Drinking Water ZHANG Zhen-wei, E Xue-li, ZHANG Lan. Institute of Environmental Health and Related Product Safety, Chinese Center For Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China

Corresponding author: E Xue-li, E-mail: exueli66@sina.com

Abstract: In recent years, odor incidents in drinking water occurred frequently, the odor problem is being gradually become the focus of attention. The compounds causing odor in water may be at trace levels and complicated, so their qualitative and quantitative detection are relatively difficult. At present, the determination technology of odorous compounds in drinking water can be divided into four categories, including sensory detection methods, ELISA, instrumental analytical methods, and sensory gas chromatography methods. The principles, advantages and disadvantages and research progress of each detection methods were briefly introduced in this paper.

Key words: Drinking water; Odorous compounds; Gas chromatography/mass spectrometry; Determination technology

近年来,由于水源水质的恶化,饮水嗅味事件频发,自 2007 年 5 月太湖蓝藻水华致无锡自来水发臭事件发生以来,秦皇岛洋河水库、安徽巢湖、云南滇池、武汉东湖相继暴发了类似异味

基金项目 水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07419-002)

作者单位 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所(北京 100050)

作者简介 张振伟(1984-)男,硕士研究生,从事环境卫生学研究。

通讯作者 鄂学礼, E-mail: exueli66@sina.com

异味事件,直接影响了当地居民的日常生活,受到社会各界的普遍关注和重视。研究发现,饮用水中的致嗅物质种类繁多,含量较低,多为挥发性或半挥发性有机物^[1],检测时容易受到其他杂质的干扰,不易进行富集。目前,国内外对水中致嗅物质的检测方法主要分为四类,即感官分析法、酶联免疫法、仪器分析法、感官气相色谱分析法。笔者就上述四类检测方法作一概述。

- [8] Mereish KA, Solow R. Effect of antihepatotoxic agents against microcystin-LR toxicity in cultured rat hepatocytes [J]. *Pharmaceutical Research*, 1990, 7:256-259.
- [9] Mereish KA, Bunner DL, Ragland DR, et al. Protection against microcystin-LR-induced hepatotoxicity by silymarin: biochemistry, histopathology, and lethality [J]. *Pharmaceutical Research*, 1991, 8:273-277.
- [10] 陈宏, 姜黄的药理作用研究概况 [J]. *国外医学中医中药分册*, 1996, 18(6):3.
- [11] 陈华, 薛常镐, 陈铁辉, 等. 姜黄及姜黄素对微囊藻毒素致急性肝损伤的化学预防作用 [J]. *中国药理学通报*, 2005, 21(12):1517-1519.
- [12] 陈铁辉, 薛常镐, 汪家梨, 等. 姜黄素拮抗水华微囊藻毒素致动物肝氧化损伤 [J]. *中国公共卫生*, 2006, 22(11):1402-1403.
- [13] Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G. Structure antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids [J]. *Free Radic Biol Med*, 1996, 20:933-956.
- [14] Higdon JV, Frei B. Tea catechins and polyphenols: health effects, metabolism, and antioxidant functions [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2003, 43:89-143.
- [15] Mustata GT, Rosca M, Biemel KM, et al. Paradoxical effects of green tea (*Camellia sinensis*) and antioxidant vitamins in diabetic rats: improved retinopathy and renal mitochondrial defects but deterioration of collagen matrix glycooxidation and cross-linking [J]. *Diabetes*, 2005, 54: 517-526.
- [16] 张连祥, 冯功. 绿茶茶多酚对微囊藻毒素诱导生长调控原癌基因表达的抑制 [J]. *中国医学检验杂志*, 2005, 6(6):455-457.
- [17] Xu C, Shu WQ, Chen JA, et al. Protective effects of green tea polyphenols against subacute hepatotoxicity induced by microcystin-LR in mice [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2007, 24:140-148.
- [18] 许川, 舒为群, 邱志群, 等. 绿茶对微囊藻毒素 LR 诱导肝细胞凋亡、Bcl-2 表达及骨髓嗜多染红细胞微核的影响 [J]. *癌变·畸变·突变*, 2007, 19(1):29-32.
- [19] 许川, 舒为群, 曹佳, 等. 绿茶对微囊藻毒素诱导肝肾氧化损伤的拮抗效应 [J]. *中华预防医学杂志*, 2007, 41(1):13-16.
- [20] Aszalos A. Cyclosporin: some aspects of its mode of action [J]. *J Med*, 1988, 19:297-316.
- [21] Shaw LM. Advances in cyclosporine pharmacology, measurement, and therapeutic monitoring [J]. *Clin Chem*, 1989, 35:1299-1308.
- [22] Adams WH, Stoner RD, Adams DG, et al. Prophylaxis of cyanobacterial and mushroom cyclic peptide toxins [J]. *J Pharmacol Exp Ther*, 1989, 249:552-556.
- [23] Hermansky SJ, Casey PJ, Stohs SJ. Cyclosporin A—a chemoprotectant against microcystin-LR toxicity [J]. *Toxicology Letters*, 1990, 54:279-285.
- [24] Hermansky SJ, Wolff SN, Stohs SJ. Use of rifampin as an effective chemoprotectant and antidote against microcystin-LR toxicity [J]. *Pharmacology*, 1990, 41:231-236.
- [25] Hermansky SJ, Stohs SJ, Eldeen ZM, et al. Evaluation of potential chemoprotectants against microcystin-LR hepatotoxicity in mice [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 1991, 11:65-73.
- [26] Lakshmana-Rao PV, Jayaraj R, Bhaskar ASB. Protective efficacy and the recovery profile of certain chemoprotectants against lethal poisoning by microcystin-LR in mice [J]. *Toxicol*, 2004, 44: 723-730.
- [27] Gehringera MM, Downs KS, Downing TG, et al. An investigation into the effect of selenium supplementation on microcystin hepatotoxicity [J]. *Toxicol*, 2003, 41: 1-8.
- [28] Atencio L, Moreno I, Jos A, et al. Effects of dietary selenium on the oxidative stress and pathological changes in tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to a microcystin-producing cyanobacterial water bloom [J]. *Toxicol*, 2009, 53 :269-282.

(收稿日期: 2009-10-28 修回日期: 2009-12-31)

© 1994-2014 China Academic Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net (本文编辑: 杜宇欣)

1 感官分析法

感官分析法主要依靠人的嗅觉、味觉直接对水样进行测定。这类方法具有快速方便、成本较低的优势,缺点是易受个体差异等因素的影响,无法对致嗅物质进行定量分析。该法主要包括:

1.1 嗅阈值法(threshold odor numbers, TON)

TON^[2]是以水样用无臭水稀释到嗅味刚好不被感知的临界点的稀释倍数来表示嗅味的大小。采用 TON 进行分析时,需要选出一定数量(不少于 5 人,最好 10 人或更多)的检测评定人员,在一个无嗅味的环境中进行检测。所有评定人员在进行检测前 15 min 不可进食及吸烟,保证身体无恙,并不可使用有气味的物质以防干扰检测的可靠性。嗅阈值的计算为 $TON=(A+B)/A$ (A —水样体积, ml; B —无臭水体积, ml)。

TON 设备简单、操作容易、检测范围广,适用于检测从几乎无嗅味的天然水到嗅阈值上干的工业废水。使用多人检测评定时,结果受个人影响较小,其结论有一定的实用价值。但是,由于该方法精密度较差,难以准确划分异味的类型,且无法测定水样中低于嗅阈值的致嗅物质,逐渐被其他方法所代替。

1.2 嗅味层次分析法(flavor profile analysis, FPA)

FPA 的原理和过程与 TON 相似,优势是不需稀释水样,可对嗅味种类及强度进行较精确地描述,有一定的定性和定量分析能力。FPA 在测定时要求由 4 人以上经过长期培训的测试人员组成一个嗅味测试小组,先按照饮用水嗅味轮图所划分的嗅味类型,分别对水样的气味特征和强度进行评价,最后将结果综合得出统一的嗅味类型和强度平均值^[3]。FPA 目前已被欧美许多水厂所采用,并列于水质分析标准方法中^[4]。但由于该法对分析者要求较高,须经专门培训,因此目前尚未在国内推广应用。

1.3 嗅味等级描述法(flavor rating assessment, FRA)

FRA 是检验人员依靠自己的嗅觉,分别在水样为 20 °C 时和煮沸稍冷后嗅气,并用适当的文字描述其嗅味特征。我国 GB 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》中,嗅味的测定采用的就是 FRA。在对水样嗅气尝味后,用适当的语言描述,分六级记录其强度大小。FRA 是一种粗略的检验方法,操作简单,成本低廉,能直观地表示水中嗅味的强度。缺点是该方法易受个体差异及水样基体的影响,无法精确地对嗅味定性和定量分析,在水厂的运行管理中难以发挥作用。

2 酶联免疫法(ELISA)

ELISA^[5]是基于抗原-抗体反应原理发展起来的一种新的检测方法,具有专一性强、灵敏度高、简便快速等优点,近年来广泛应用于生命科学领域。但由于嗅味化合物的分子质量一般小于 300 u,故不易得到高效价的抗体。Chung 等^[6]最先报道建立了二甲基异茨醇(2-MIB)的 ELISA 分析方法,用樟脑(与 2-MIB 结构相近)和牛血清蛋白生成配合物,再制得多克隆抗体。因得到的多克隆抗体效价低,该方法对 2-MIB 的检出限只有 1 μg/ml。

3 仪器分析法

仪器分析法主要是将水样预处理后再经大型仪器[主要是气相色谱质谱联用仪(GC-MS)]进行检测。气相色谱法是分离测定挥发性有机物的主要方法,而质谱法则适合于多残留物的分析。水中致嗅物质种类繁多复杂,且多为挥发性或半挥发性有机物,非常适用于 GC-MS 的检测^[7]。在仪器分析法中,水样的预处理是分析的关键,它决定了所能分析的化合物种类,分析的准确

度和精密度以及可能存在的干扰。常用的预处理方法主要有闭路气提法、开环捕集法、同时蒸馏萃取法、液-液萃取法、固相萃取法、固相微萃取法、搅拌棒吸附萃取法及吹扫捕集法。

3.1 闭路气提法(closed-loop stripping analysis, CLSA)

CLSA 是美国《水与废水标准检验法》规定的饮水致嗅物质的标准检验方法中的预处理方法^[8],原理是通过气泵将一定体积的气体(纯净空气或惰性气体)泵入水中,吹脱出相应的挥发及半挥发性有机化合物,使其吸附在捕集器上,然后用少量溶剂将捕集器富集的有机物洗脱下来,注入 GC-MS 的毛细管柱中进行定性、定量分析。该法可检测 ng/L 级的土臭素(GSM)、二甲基异茨醇(2-MIB)。1996 年 Zander 等^[9]将其改进,在闭路循环系统中,使用微孔中空疏水纤维膜作为水气接触设备,称为中空疏水纤维捕集法(HFSA)。HFSA 重现性好,避免了 CLSA 中易发生的泡沫现象。CLSA 和 HFSA 对系统压力控制和循环泵的质量要求较高,耗时较长、操作复杂,限制了在致嗅物质检测中的应用。

3.2 开环捕集法(open-loop stripping analysis, OLSA)

OLSA 是一种基于吹脱原理的预处理方法,与 CLSA 相比,OLSA 解决了闭路循环的水蒸发问题,提高了水样中挥发性弱、亲水性强的物质的回收率,降低了背景污染。黎雯等^[10]自制了开环洗脱装置及活性炭富集小管,并用玻璃管代替了不锈钢管。在该系统中,水样中挥发性的致嗅物质被纯化空气流从水样中洗脱出来,通过加热 50 °C 的螺旋形玻璃管,以防止水蒸汽冷凝,然后经过活性炭富集管富集,管道间用硅橡胶管相连,活性炭经二氯甲烷萃取后,用气相色谱-火焰离子检测器(GC/FID)进行定量分析。该方法检测水中 GSM、2-MIB 的检出限均为 1.5 ng/L。

3.3 同时蒸馏萃取法(simultaneous distillation and extraction, SDE)

SDE 是一种用于分析样品中挥发性、半挥发性成分的分选方法,原理是把样品和萃取溶剂分别装在不同的烧瓶中进行加热,用溶剂蒸汽来萃取样品中的目标化合物。SDE 主要用于分析含碘二卤甲烷、酚、氯酚以及极性碳氢化合物等嗅味物^[11],它的优势是将水蒸汽蒸馏与溶剂萃取合二为一,减少了实验步骤,缩短了分析时间,缺点是需样量大,灵敏度较低,应用受到限制。

3.4 液-液萃取法(liquid-liquid extraction, LLE)

LLE 是一种传统的预处理方法,测定水中致嗅物质时,采用与水互不相容的有机溶剂将目标化合物从水样中萃取出来,然后对有机相进样分析。LLE 需要使用大量有机溶剂,增大了实验成本,易产生操作人员的健康损害和环境污染,萃取过程耗时耗力,需进行多步操作,易产生乳化现象,难以实现自动化^[12,13]。

3.5 吹扫捕集法(purge and trap, P&T)

自从 Bellar 等发表 P&T 测定水中挥发性有机物的论文以来, P&T 一直受到环境科学与分析化学界的重视,并被美国 EPA 收录为标准方法^[14]。原理是使吹洗气体以一定速度通过样品溶液内部,将其中的挥发性组分吹脱后,使其在装有适当吸附剂的捕集阱中被吸附浓缩,被吸附的物质经加热解吸进入色谱柱进行分析测定。该法与 GC-MS 结合,测定水中 GSM、2-MIB,检出限可达到 5 ng/L^[15]。P&T 具有灵敏度高、可测化合物范围广、无有机溶剂再污染的优点,缺点是精密度较低。

3.6 固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)

SPE 是 20 世纪 70 年代兴起的一种样品富集技术,特别适用于水样处理。其原理是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附,与样品基体和干扰化合物分离,再利用洗脱液洗脱或加热解吸,达到分离和富集目标化合物的目的。根据待测物种

类、性质选择合适的萃取柱和洗脱液及其他优化条件后,可使萃取、富集、净化一步完成。SPE 检测水样中致嗅物质时,大大减少有机溶剂的消耗和废物的产生量,不会出现乳化现象,杂质干扰少,易于实现自动化,但回收率和精密度较低^[16,17],在处理含有大量污染物的未知样品时,可能因为柱穿透造成样品损失,在一定程度上限制了 SPE 的应用。

3.7 固相微萃取法(solid-phase microextraction, SPE)

SPME 是在 SPE 基础上发展起来的一种集采样、萃取、富集于一体的样品预处理技术,1990 年由加拿大 Waterloo 大学 Arthur 等^[18]首创。原理是利用涂有吸附剂的熔融石英纤维吸附样品中的有机物质,达到萃取浓缩的目的。SPME^[19,20]操作简单,无需有机溶剂,样品用量少,回收率好,灵敏度高,克服了固相萃取回收率低、吸附剂孔道易堵塞的缺点,已广泛应用于水中致嗅物质的测定,对 GSM、2-MIB 的检出限为 1 ng/L^[21,22],远低于其嗅阈值。

3.8 搅拌棒吸附萃取法(stir bar sorptive extraction, SBSE)

SBSE 是 1999 年 Baltussen 等^[23]提出的一种新型样品预处理技术,其原理与 SPME 基本一致,萃取时,将搅拌棒放置于样品溶液中搅拌一定的时间,使样品中的目标化合物进入 Polydimethylsiloxane(PDMS)涂层,再将搅拌棒放置于热解吸装置,解析后用 GC-MS 进行分析。SBSE^[24,25]操作简单、无需有机溶剂、回收率好,灵敏度高,而且所萃取化合物可在搅拌棒中储存一周时间,避免传统样品运输带来的样品保存和变质问题,对于野外采样具有极大的方便性,但目前来看,搅拌棒涂层的材料种类非常少,在一定程度上限制了 SBSE 的应用。

综上所述,仪器分析法选择性强、灵敏度高、结果较准确,能够进行定性和定量分析,已被广泛应用于水中致嗅物质的分析测定。在分析样品时,根据目标化合物的不同理化性质、结构特点,选择合适的预处理技术,可得到较好的检测结果。缺点是所需仪器比较昂贵,设备体积庞大沉重,不适合于进行野外现场检测,目前仅限于实验室的分析。

4 感官气相色谱分析法(Sensory GC)

Sensory GC 是在气相色谱柱末端安装分流口,分流样品到 FID 及鼻,色谱峰与气味的相应关系由检验员来确定。Khiari 等^[26]成功地利用 Sensory GC 对水中的草味、腐烂蔬菜味进行定性分析,中科院的于建伟等^[27]也用法分析了 2007 年太湖水的臭味,并得出主要臭味物质是二甲基三硫和少量的 2-MIB。Sensory GC 操作简单,灵敏度较高,可以较好地鉴定致嗅物质的种类。不足之处在于,由于对水样进行了浓缩预处理,有时水中致嗅物质浓度远低于其嗅阈值浓度时也可能被检测出来,在一定程度上夸大了臭味,忽略了臭味化合物之间协同效应。

5 小结

在饮用水致嗅物质定性、定量分析技术研究方面,我国的研究水平与国外相比,还有一定差距,目前尚未形成标准的水中致嗅物质的定性定量方法,多数水厂也不具备水中臭味测试的设备和技术力量。因此,结合我国的实际情况,积极吸收国外的测试经验,建立并完善一套适合我国国情的水中致嗅物质的标准检验方法,将具有重大的现实意义。

参考文献:

- [1] Suffet IH, Khiari D, Bruchet A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol [J]. Water Sci Technol, 1999,40:1-13.
- [2] APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater Method 2150(S). Washington DC, 2005:12-15.
- [3] 于建伟, 郭召海, 杨敏, 等. 嗅味层次分析法对饮用水中嗅味的识别 [J]. 中国给水排水, 2007,23(8):79-83.
- [4] APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater Method 2170(S). Washington DC, 2005:19-24.
- [5] 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]. 水生生物学报, 2004,28(4):434-439.
- [6] Chung SY, Johnsen PB, Klesius PH. Development of an ELISA using polyclonal antibodies specific for 2-methylisoborneol [J]. J Agric Food Chem, 1990,38:410-415.
- [7] 罗添, 林少彬. PTV-GC/MS 测定饮用水中的土臭素 [J]. 中国卫生检验检疫杂志, 2007,17(12):2227-2228.
- [8] APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater Method 6040(S). Washington D C, 2005:8-19.
- [9] Zander AK, Pingert P. Membrane-based extraction for detection of taste and odors in water [J]. Water Res, 1997,31:301-309.
- [10] 黎雯, 徐盈, 吴文中, 等. 水中异味化合物定量测定的一种有效方法 [J]. 分析测试技术与仪器, 1998,4(2):84-90.
- [11] Suffet IH, Mallevalle J, Kawczynski E. Advances in taste and odor treatment and control [R]. Denver: AWWA Research Foundation, 1995.
- [12] 马晓雁, 高乃云, 李青松, 等. 气相色谱/质谱法测定饮用水中痕量土臭素和二甲基异冰片 [J]. 分析测试学报, 2007,(2):267-271.
- [13] Ahn HS, Shin HS. Simple, rapid, and sensitive determination of odorous compounds in water by GC-MS [J]. Chromatographia, 2000,59:107-113.
- [14] Kessels H, Hoogerwerf W, Lips J. Determination of volatile organic compounds from EPA method 524.2 using purge-and-trap capillary gas chromatography, ECD, and FID [J]. J Chromatogr Sci, 1992,30:247-255.
- [15] George JE, Payne G, Conn D, et al. Cost effective low-level detection of geosmin and MIB in water by large volume purge and trap GC/MS [A]. WQTC1997-1997 Water Quality Technology Conference Proceedings. USA: American Water Works Association, 1997.
- [16] Ma XY, Gao NY, Chen BB, et al. Detection of geosmin and 2-methylisoborneol by liquid-liquid extraction-gas chromatograph mass spectrum (LLE-GC/MS) and solid phase extraction-gas mass spectrum (SPE-GC/MS) [J]. Front Environ Sci Eng in China, 2007,1:286-291.
- [17] 李学艳, 陈忠林, 沈吉敏, 等. 固相萃取-气质联机测定水中臭味物质 2-甲基异冰片和土臭素 [J]. 中国环境监测, 2006,22(2):18-21.
- [18] Arthur CL, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. Anal Chem, 1990,62:2145.
- [19] 梁存珍, 王东升, 桑义敏, 等. 饮用水中土霉味物质测定方法的优化 [J]. 中国给水, 2007,23(10):76-78.
- [20] Saito K, Okamura K, Hiroyuki K. Determination of musty odorants, 2-methylisoborneol and geosmin, in environmental water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008,1186:434-437.
- [21] Sung YH, Li TY, Huang SD. Analysis of earthy and musty odors in water samples by SPME-GC/MS [J]. Talanta, 2005,65:518-524.
- [22] 李林, 宋立荣, 甘南琴, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱测定水中异味化合物 [J]. 分析化学, 2005,33(8):1058-1062.
- [23] Baltussen E, Sandra P, David F, et al. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles [J]. J Microcol Sep, 1999,11:737-747.
- [24] Nakamura S, Nakamura N. Determination of 2-methylisoborneol and geosmin in water by GC/MS using stir bar sorptive extraction [J]. J Sep Sci, 2001,24:674-677.
- [25] Kawaguchi M, Ito R, Saito K, et al. Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006,40:500-508.
- [26] Khiari D, Barrett SE, Suffeti HM. Sensory GC analysis of decaying vegetation and septic odors [J]. Journal American Water Works Association, 1997,89:150-161.
- [27] 于建伟, 李宗来, 曹楠, 等. 无锡市饮用水臭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.

(收稿日期: 2009-12-12, 修回日期: 2010-01-25)

(本文编辑: 杜宇欣)