

“湖泛”恶臭物质分析及来源浅析

戴玄吏, 汤佳峰, 章霖之
(常州市环境监测中心站, 江苏 常州 231001)

摘 要:介绍了中国南方“湖泛”中的恶臭物质及检测情况,采用常规分析和气相色谱-质谱(GC-MS)对“湖泛”水样进行检测,认为“湖泛”恶臭物主要是氨和硫醚类物质。根据“湖泛”发生的时间及频次,结合南方地区农业水稻秧田的农药使用情况,推断氨基甲酸酯类农药的使用可能是“湖泛”发生的诱因。

关键词:湖泛;恶臭物质;来源

中图分类号:X512 文献标识码:B 文章编号:1674-6732(2010)-03-0039-03

Analysis of Component and Source of Malodorant of the Lake-flooding

DAI Xuan-li, TANG Jia-feng, ZHANG Lin-zhi
(Changzhou Environmental Monitoring Central Station, Changzhou, Jiangsu 231001, China)

ABSTRACT: There was Lake-flooding in the south china. With GC-MS, it is detected that the malodorant of lake flooding contains mainly ammonia and sulfides. Based on the timing and frequency of Lake-flooding and the usage of pesticides in rice field, it is proposed that carbamate pesticides would be the reason for lake-flooding in the south china.

KEY WORDS: lake-flooding; malodorant; source

每年5月份前后,中国南方地区气温升高,在部分湖泊中出现了局部水域黑水团,即“湖泛”现象。黑水团水域腥臭较其他水域要严重。李镜明等发现某湖的水臭主要为霉臭与腥臭,它们来自水中微生物的代谢作用,故称生物臭^[1, 2]。生物臭物质采用“单向一次性吹脱法”浓集,用色谱仪检测,主要生物臭物质为土味素,此外尚有二甲基异次醇。

现用气相色谱-质谱(GC-MS)对黑水团的水样及正常水域的水样进行了分析,对数据进行统计,判定恶臭物,并对其来源进行浅析。

1 试验材料与研究方法

1.1 主要仪器

7890A/5975C 色质联用仪;DB-624 色谱柱(60 m×0.25 mm×1.4 μm),TERKAR 吹扫捕集仪(STRATUM KEKMAR 98),72 位水土自动进样器(SOLATEK 72)。

1.2 仪器条件

1.2.1 自动吹扫参数

吹扫气:氦气(99.999%);冲洗水温度:90℃;样品杯温度:30℃;样品针温度:30℃;传输

线温度:125℃;针清洗体积:7 mL;针吹扫时间:0.5 min;烘烤清洗体积:7 mL;烘烤吹扫时间:0.5 min;烘烤排空时间:0.5 min;烘烤清洗次数:2次;阀炉温:150℃;吹扫准备温度:35℃;冷凝器准备温度:40℃;冷凝器吹扫温度:20℃;样品吹扫时间:11 min;样品吹扫流量:40 mL/min;样品干燥吹扫时间:2 min;样品干燥吹扫温度:20℃;样品干燥吹扫流量:100 mL/min;气相进样方式:样品解吸进样;解吸预热温度:245℃;解吸温度:250℃;解吸时间:2 min;解吸流量:200 mL/min;烘烤时间:7 min;烘烤温度:260℃;烘烤流量:300 mL/min;冷凝器烘烤温度:200℃;进样时间:1 min;进样温度:180℃。

1.2.2 色质联机参数

载气:氦气(99.999%);进样方式:外部设备;柱流量:1.2 mL/min;柱温:50℃(保持5 min),以5℃/min升至120℃(保持5 min),以10℃/min升至220℃(保持5 min);界面传输线温度:280℃;质

收高日期:2008-12-11;修订日期:2009-11-03
资助项目:常州市科技项目(CS2007015)。
作者简介:戴玄吏(1976—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

谱扫描范围:8~400 AU;四极杆温度:150℃;离子源温度:230℃。

2 结果与讨论

2.1 “湖泛”现象简述

“湖泛”一般表现为长条状或圆形的黑水团,颜色为浅黑色,有较浓的恶臭味,水面有少量的藻类。水中溶解氧较周边水域明显偏低,氨氮浓度较周边水域明显偏高,表明黑水团呈现出厌氧还原性。由此可见,黑水团臭味中部分可能来自氨类物质。同时,随着水流和风向,黑水团会有一定的移动。

2.2 水中恶臭物质及其分析方法简述

在水体中曾经检出过的恶臭物质有:土味素、二甲基异次醇、二甲基硫^[2,3]。对于水中恶臭物质的分析方法主要是气相色谱分离和火焰光度检测器分析,前处理主要为萃取法、吸附富集法、气提冷阱法、顶空法、同位素稀释 GC-MS 法^[4,5]。

2.3 “湖泛”有机物检测情况

经检测,5月未出现“湖泛”的湖水中未检出硫醚类化合物,检出了甲苯和2,6-二特丁基-4-甲基酚甲基氨基甲酸酯;在“湖泛”边界处检出硫醚类、甲苯、2,6-二特丁基-4-甲基酚甲基氨基甲酸酯及2,2,6-三甲基环己烯-1-甲醛等,硫醚类化合物占检出有机物的5%左右(质量分数,下同),2,6-二特丁基-4-甲基酚甲基氨基甲酸酯占65%以上,2,2,6-三甲基环己烯-1-甲醛占25%左右;“湖泛”水样中检出的有机物组分有硫醚类、甲苯、2,6-二特丁基-4-甲基酚甲基氨基甲酸酯及2,2,6-三甲基环己烯-1-甲醛,见图1;其中二甲硫醚占50%以上,硫醚类化合物占检出有机物的70%以上,见表1。

表1 “湖泛”有机物分布情况					%
化合物	湖水(未 有“湖泛”) 5月30日	“湖泛” 边界 5月30日	“湖泛” 5月 30日	“湖泛” 7月 10日	
甲 苯	4.87	3.22	8.46	6.49	
二甲硫醚	0.00	0.00	53.96	56.17	
二甲二硫醚	0.00	3.52	7.28	7.23	
二甲三硫醚	0.00	1.22	10.52	25.36	
2,6-二特丁基- 4-甲基酚甲基 氨基甲酸酯	95.13	67.16	8.81	3.98	
2,2,6-三甲基 环己烯-1-甲醛	0.00	24.88	10.98	0.78	

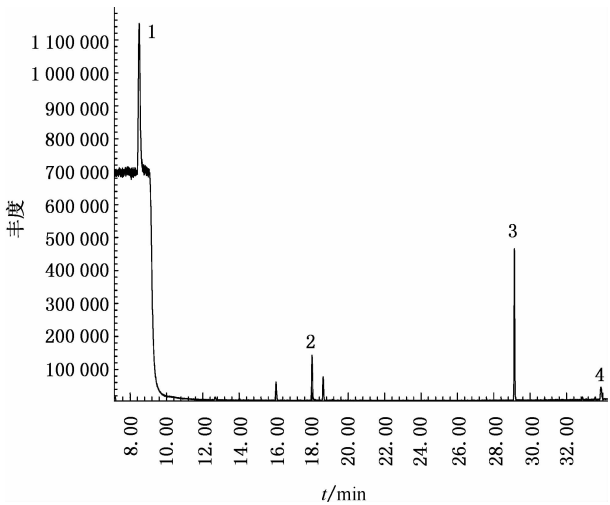


图1 5月“湖泛”总离子流

1. 二甲硫醚(8.51 min); 2. 二甲二硫醚(18.01 min); 3. 二甲三硫醚(29.13 min); 4. 2,6-二特丁基-4-甲基酚甲基氨基甲酸酯(33.90 min)

5—7月在湖水和“湖泛”中都检出了2,6-二特丁基-4-甲基酚甲基氨基甲酸酯,其响应值为173 749~362 920 AU之间,一直保持在一个较为稳定的水平,其在挥发性有机物中占比为3.98%~100%,变化幅度很大。8月,湖体未出现“湖泛”现象,湖水中未检出硫醚、氨基甲酸酯及环己烯甲醛等有机物,见表1—2。

2.4 “湖泛”有机物来源简析

对水体中二甲硫(DMS)的来源,LOVELOCK和TAYLOR等对海水及陆地淡水进行过研究。LOVELOCK等人第一次进行了海水中DMS的测量,认为生物圈普遍存在的DMS能起到过去被错误地认为由H₂S所承担的向大气输送生源硫化物的作用^[6]。TAYLOR等认为在陆地,甲硫氨酸和S-甲基甲硫氨酸可能是DMS的主要前身物,它们生成DMS的条件也不相同,有关这方面的研究相对较少^[7]。

从表1中可以看出,5月30日,湖水(未有“湖泛”)未检出含硫化合物,“湖泛”边界处水样含硫有机物比例较小,“湖泛”水样含硫有机物比例大幅上升,二甲硫醚比例从0升高至53.96%。由此可见,“湖泛”臭味物质中含有硫醚类,尤其是二甲硫醚;有机物质由“湖泛”区向外呈扩散趋势。5月底和7月初“湖泛”中检出物种类相同且各化合物所占比例相似,见图2。由此推断,5月黑水团与7月黑水团有机恶臭物质来源相同。

表2 “湖泛”有机物响应值

AU

化合物	湖水(未有“湖泛”)5月30日	“湖泛”边界5月30日	“湖泛”5月30日	湖水(未有“湖泛”)6月12日	“湖泛”7月10日	湖水(未有“湖泛”)8月18日
甲 苯	12 361.00	14 166.00	265 088	0.00	226 703	0.00
二甲硫醚	0.00	0.00	53.96	0.00	56.17	0.00
二甲二硫醚	0.00	3.52	7.28	0.00	7.23	0.00
二甲三硫醚	0.00	1.22	10.52	0.00	25.36	0.00
2,6-二特丁基-4-甲基酚甲基氨基甲酸酯	241 362.00	295 389.00	272 327	362 920	173 749	0.00
2,2,6-三甲基环己烯-1-甲醛	0.00	109 415.00	339 675	0.00	40 134	0.00

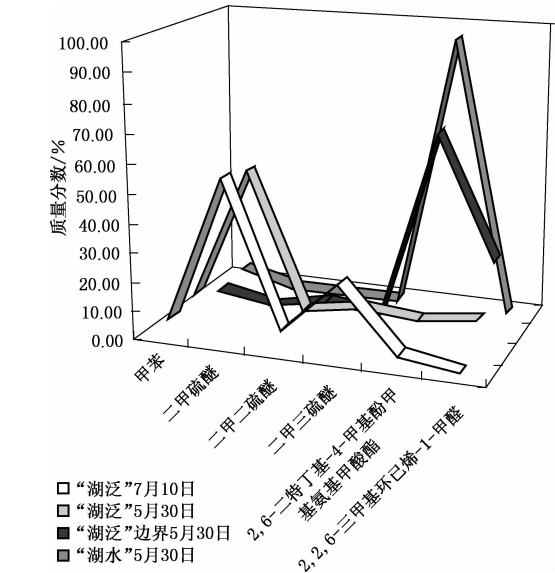


图2 “湖泛”中有机物分布

从表2可以看出,5月底和7月初,在南方“湖泛”中检出二甲硫醚、二甲二硫醚、二甲三硫醚等物质的同时,还检出了2,6-二特丁基-4-甲基酚甲基氨基甲酸酯和2,2,6-三甲基环己烯-1-甲醛;6月中下旬和8月,湖泊中并未出现明显“湖泛”现象,在6月中下旬,湖水中检出了2,6-二特丁基-4-甲基酚甲基氨基甲酸酯,而在8月湖水中未检出有机物。

经调查分析,5月底至6月初,为防治水稻秧田病虫害,南方水稻秧田开始集中使用异丙威和丁硫克百威。异丙威(邻异丙基苯基甲基氨基甲酸酯)和丁硫克百威[2,3-二氢-2,2-二甲基苯并呋喃-7(二丁基氨基硫)甲基氨基甲酸酯]都属于氨基甲酸酯类药剂,其中丁硫克百威是复配剂。同时,氨基甲酸酯类化合物在环境中容易分解,在环境中残留时间短,无法自然生成。由此推断,湖体中检出的氨基甲酸酯可能是由于水稻秧田近期使用的氨基甲酸酯

类农药通过地表径流进入湖体导致的。

在环境微生物的作用下,异丙威和丁硫克百威可能分解为2,6-二特丁基-4-甲基酚甲基氨基甲酸酯,进一步分解为2,2,6-三甲基环己烯-1-甲醛。丁硫克百威在微生物作用下,分解为小分子硫醚类。“湖泛”中检出的二甲硫醚、二甲二硫醚和二甲三硫醚等可能来源于丁硫克百威的分解产物。

3 结语

通过常规分析和气相色谱-质谱(GC-MS)对“湖泛”水样及其他水域的水样进行了分析比较,对数据进行统计,推断恶臭物主要是氨和二甲硫醚、二甲二硫醚、二甲三硫醚。根据“湖泛”发生的时间及频次,结合南方地区农业水稻秧田使用农药情况,氨基甲酸酯类农药的使用可能是“湖泛”的诱发原因。

[参考文献]

[1] 李镜明. 富营养化湖泊水除臭试验研究[J]. 给水排水, 1996,22(3):5-7.

[2] 陈振楼. 长江三角洲地表水环境污染规律及调控对策[J]. 长江流域资源与环境,2001,10(4):353-358.

[3] 崔贞. 海水中二甲基硫(DMS)的测定方法及其来源的研究[J]. 黄渤海海洋,1999,17(1):70-74.

[4] 王永华,焦念志. 顶空气相色谱法测定海水二甲基硫和浮游植物细胞二甲基硫丙酸的研究[J]. 海洋与湖沼,1996,27(1):46-49.

[5] ROBERT G, RIDGEWAY Jr., ALAN R, et al. Determination of aqueous dimethyl sulfide using isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry[J]. Marine Chemistry, 1991,33(4):321-334.

[6] LOVELOCK J E. Atmospheric dimethyl sulphide and the natural sulphur cycle[J]. Nature(London), 1972,237(6):452-453.

[7] TAYLOR B F. Microbial metabolism of dimethyl sulfide. In: Biogenic sulfur in the environment[M]. Washington, D. C.: Americanchemical Society, 1989:202-220.