

广州市饮用水中挥发性有机物的研究

刘祖发^{1*}, 刘嘉仪¹, 张骏鹏¹, 邓哲¹, 卓文珊¹, 张洲², 王新明²

1. 中山大学地理科学与规划学院, 广东 广州 510275; 2. 中国科学院广州地球化学研究所 广东 广州 510640

摘要: 饮用水中的挥发性有机化合物(VOCs)来源于水源水受到的环境污染或是在净化消毒工艺处理工程中反应产生的副产物, 可对人体健康造成极大的危害。改革开放以来, 广州人口和经济得到突飞猛进的发展, 也带来了包括饮用水安全在内的诸多严重的社会和环境问题。虽然饮用水中 VOCs 的研究已经得到越来越多的重视, 但是目前对广州市饮用水中挥发性有机物的研究还鲜有报道。本文在广州市中心城区选取 15 个不同位置的采样点进行了自来水水样采集, 并利用吹扫-捕集-气相色谱-质谱(GC-MS)联用系统分析技术测定水中 VOCs 的种类和三卤甲烷的质量浓度。结果表明, 广州市中心城区的自来水中 VOCs 有 20 种, 以三卤甲烷 (THMs) 和芳香烃类为主, 占了所检出的物质总量的 78%以上。THMs 中四种化合物 (氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、溴仿) 的检出率达 100%, 总三卤甲烷的平均质量浓度为 $46.46 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值为 $53.31 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最小值 $39.91 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据 2006 版国家饮用水标准, 四种三卤甲烷质量浓度均低于标准限值, 符合标准要求。对市面上一般的瓶装水的研究发现, 瓶装水中三卤甲烷的质量浓度非常低, 总三卤甲烷平均质量浓度仅为 $1.47 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 约是自来水中质量浓度的 1/30。为了解温度及煮沸对自来水中 THMs 质量浓度的影响, 本研究设计了实验进行探究。结果发现加热至沸腾过程中, THMs 质量浓度随温度升高而升高, 而沸腾后 THMs 骤降, 煮沸 5 min 可降低水中约 95%的 THMs, 接近瓶装水中 THMs 质量浓度。

关键词: 挥发性有机物; 三卤甲烷; 饮用水; 广州; 温度

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2014) 01-0113-09

引用格式: 刘祖发, 刘嘉仪, 张骏鹏, 邓哲, 卓文珊, 张洲, 王新明. 广州市饮用水中挥发性有机物的研究[J]. 生态环境学报, 2014, 23(1): 113-121.

LIU Zufu, LIU Jiayi, ZHANG Junpeng, DENG Zhe, ZHUO Wenshan, ZHANG Zhou, WANG Xinmin. Research of VOCs in drinking water of Guangzhou [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, 23(1): 113-121.

饮用水中的 VOCs 来源于水源水受到的环境污染或水源水在某些净化消毒工艺处理过程中与水中有机污染物反应产生的副产物。VOCs 挥发性强, 种类繁多, 大多数在水中含量极微, 但可对人体健康造成极大的危害。国内外的有关研究指出, 饮用水中挥发性有机化合物摄入人体后造成的危害主要有致畸形、致突变、致癌变, 还可导致肝脏和肾脏损害, 免疫系统、神经系统、生殖系统等一系列潜在的慢性疾病(CANTOR, 1997; CLAYTON 等, 1999; FAWELL, 2000; 刘慧等, 2003)。尤其是含有机污染物的饮用水经氯化消毒后, 其致癌、致突变作用较水源水明显(BULL 等, 1995; 吴静等, 2001)。

为保障人体健康, 许多国家制定的饮用水标准已经把一部分确定会对人体造成不利影响的消毒副产物列入控制指标。我国在 2006 版的新饮用水标准中, 对人体危害最为严重的有机化合物总量 (COD_{Mn}) 代表的主要超标指标, 由原先的 5 项扩增至 53 项, 表明我国对饮用水中的有机污染物的监测正在逐步重视和加强。目前, 国内外测定饮用

水中挥发性有机物含量的方法主要有顶空气相色谱法(孙仕萍等, 2007)、固相微萃取气相色谱法(赵国有等, 2000)、吹扫捕集气相色谱法(许瑛华等, 2006)、吹扫捕集气相色谱质谱联用法(周雯, 1999; 罗添等, 2006; 罗光华等, 2006)等。国内外很多城市都对饮用水中的 VOCs 进行报道, 我国城市如黑龙江、大连等也对水中 VOCs 进行了相关研究。

然而, 走在改革开放前沿的广东省省会——广州市随着经济和人口的迅猛发展, 城市环境发生了巨大变化, 其饮用水的品质能否达标? 饮用水中挥发性有机物种类和质量浓度水平如何? 这些问题仍鲜有文献报道。分析检测广州市内饮用水中挥发性有机物的情况, 详细调研饮用水中 VOCs 的种类和质量浓度水平, 不仅可以让我们了解到广州市饮用水的卫生安全状况, 为地方环境标准的出台提供依据, 还可以让我们有针对性地去去除饮用水的 VOCs, 进一步提高广州市的水质, 确保饮用水的卫生安全, 保障人体健康, 更为珠三角地区饮用水以及地下水的有机物分析提供参考。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21077138; 51002196); 中山大学实验室开放基金 (KF201202; KF201203)

作者简介: 刘祖发 (1961 年生), 男, 副教授, 博士, 研究方向为环境化学与地球化学。E-mail: eeslzf@mail.sysu.edu.cn; *通讯作者

收稿日期: 2012-12-12

1 采样分布和分析方法

1.1 研究地区概况

目前,广州市(十区二市)共有 51 家供水企业、63 间水厂分布在中心城区、番禺区、南沙区、花都区、增城市、从化市等。其中,广州市自来水公司 6 间水厂负责中心城区供水,供水量占全市供水总量 70%,而且中心城区供水管网为环状,已实现联网调度。表 1 列出广州市自来水公司的供水情况。

1.2 采样点布设

为使样品能较好的反映广州中心城区自来水的 VOCs 水平,本研究综合考虑表 1 中 6 间自来水水厂的地理位置、供水范围及其它采样因素等,最终选择了 15 个采样点进行样品的采集。采样时间是 2012 年 4 月 12 日,各取 3 个不同位置样本的均值代表各厂的挥发性有机物质量浓度水平,所采集样品均在 4℃ 恒温箱内运输和保存,避光处理,5 天内完成样品的分析。

1.3 样本分析方法

本实验参照 USEPA-524 标准方法,采用吹扫-捕集-气相色谱-质谱联用系统分析测定水中挥发性有机污染物(康莉等, 2009; 皱学贤, 2006; 魏复盛, 1997; 戴军升等, 2005)。分析操作为:取 5 mL 样品移入 Tekmar 2016 水样吹扫管中,用氮气吹脱水中的挥发性有机物,吸附在 Tekmar 3000 捕集阱中,捕集

阱快速升温使被吸附有机物脱附,热脱附的有机物随氮气进入 GC-MS 系统进行定性、定量分析。

主要实验条件如下:

Tekmar 吹扫捕集条件:样品量 20 mL,吹扫气体为高纯氦气,吹扫流量 40 mL·min⁻¹,吹扫时间为 11 min。捕集阱捕集时温度为 40℃,脱附时温度 220℃,脱附时间 2 min;捕集阱烘烤温度 225℃,烘烤时间 10 min。

Agilent7890 GC 条件:色谱柱为 HP-1(60 m×0.32 mm×1.0 μm)毛细管柱,载气为 99.999% 高纯度氦气。升温程序:初温 35℃,保持 3 min;以 5℃·min⁻¹ 的速率升温至 120℃,再以 15℃·min⁻¹ 的速率升温至 250℃,保持 10 min。

Agilent5975 MSD 条件:接口温度 285℃;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;溶剂延迟 2.75 min;扫描方式:全扫描,质荷比范围:35-350 amu。

1.4 参数分析

在已确定的分析条件下,依次往装有 20 mL Milli-Q 超纯水的吹扫管中加入 0 μL、1 μL、2 μL、3 μL、4 μL、5 μL 混标准应用液 (20.0 μg·mL⁻¹) 和 2 μL 内标标准应用液 (20.0 μg·mL⁻¹) 进行分析,以内标峰面积校正标准物质峰面积后,用校正后得到的目标化合物峰面积与进样量(质量)数据作标准曲线。目标化合物在 0~100 ng 范围内线性良好,

表 1 广州市自来水公司的供水情况
Table 1 Water supply situation in Guangzhou

水厂	设计规模/(万 m ³ ·d ⁻¹)	供水范围
水厂 1	40	白云区同和、太和、江高、神山等地区、花都区雅瑶
水厂 2	80	白云区尖彭路、同泰路以南、金沙洲、芳村、越秀、天河部分地区
水厂 3	100	荔湾区、越秀区、天河区部分地区
水厂 4	100	海珠区、大学城、长洲岛、部分芳村地区
水厂 5/水厂 6	70/50	新塘镇、萝岗区(含知识城)、黄浦区、天河区华南快速以东等地区

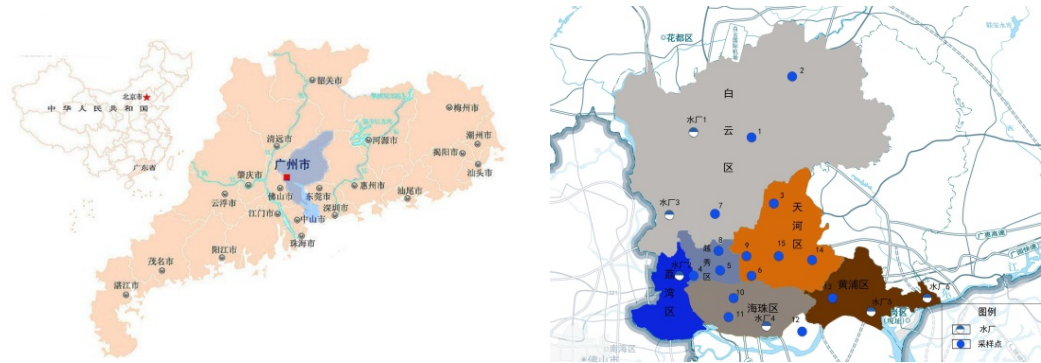


图 1 广州市自来水管网采样点布设
Fig.1 Distribution of drinking water sample sites

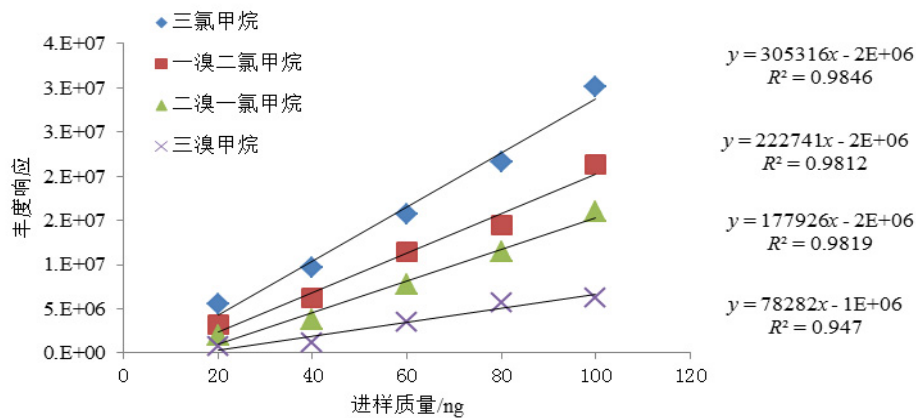


图2 THMs 标准曲线图
Fig.2 Canonical plotting of THMs

相关系数 (R^2 值) 除三溴甲烷 (0.95) 外, 其余物质均在 0.98 以上, 证明了该方法的可靠性可满足定量分析的需要。THMs 标准曲线如图 2 所示。

将检测限定义为信噪比 (S/N) 3:1 时的质量浓度, 得到最低检测限可至 $0.053\ 0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 根据 IUPAC 国际纯粹与应用化学联合规定, 用相对标准差 RSD 表示分析测试结果的精密性。分别取 $5\ \mu\text{L}$ 混标标准应用液和 $2\ \mu\text{L}$ 内标标准应用液连续进样 5 次, 以 5 次实验结果计算相对标准偏差除三溴甲烷外, RSD

均小于 15%; 对于同一个样品, 用同样的方法分析处理 4-5 次, 直至 GC/MSD 系统响应趋于稳定, 用第一次的响应与其余几次响应的比值作为该实验的回收率。得到的参数列于表 2。

2 实验结果与分析

2.1 广州自来水中 VOCs 的种类

通过广州市中心城区 6 间自来水厂生产的 15 个饮用水样品分析测定, 共检出挥发性有机化合物 20 种, 20 种化合物的出峰情况如图 3 所示。具体

表 2 三卤甲烷实验参数
Table 2 Experimental parameters

THMs	分子式	定量离子	回归方程	相关系数	平行性/%	回收率/%	$\rho(\text{检测限})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
三氯甲烷	CHCl_3	83	$y=305316x-1771531$	0.9846	10.71	98.21	0.05
一溴二氯甲烷	CHBrCl_2	83	$y=222741x-2019611$	0.9812	7.74	93.37	0.14
二溴一氯甲烷	CHBr_2Cl	129	$y=177926x-2475246$	0.9819	11.22	82.7	0.16
三溴甲烷	CHBr_3	173	$y=78282x-1217630$	0.947	34.22	67.84	0.24

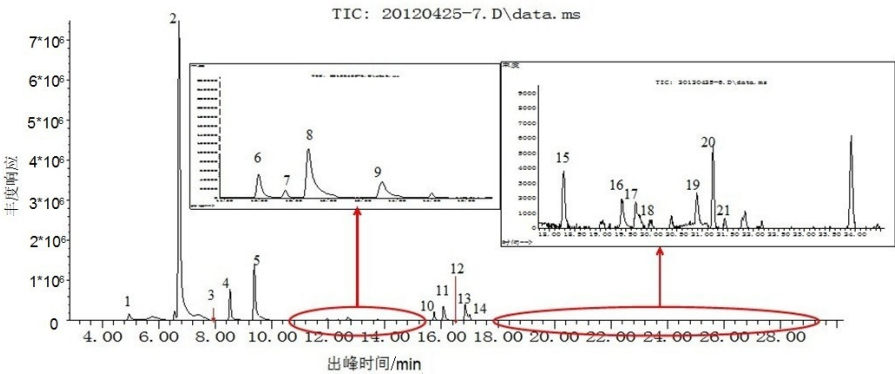


图3 广州市中心城区自来水样品中主要 VOCs 总离子图
Fig.3 TIC of GC-EIMS of VOCs in drinking water samples

注: 1. 二氯甲烷; 2. 三氯甲烷; 3. 苯; 4. 氟苯 (内标); 5. 一溴二氯甲烷; 6. 甲苯; 7. 四氯化碳; 8. 二溴一氯甲烷; 9. 四氯乙烯; 10. 乙苯; 11. 间/对-二甲苯; 12. 三溴甲烷; 13. 苯乙烯; 14. 邻-二甲苯; 15. 异丙基苯; 16. 正丙基苯; 17. 间/对-乙基甲苯; 18. 1,3,5-三甲基苯; 19. 1,2,4-三甲基苯; 20. 2-甲基-1-戊醇; 21. 1,2,3-三甲基苯。

各自来水厂的饮用水中各类化合物检出情况分布见表 3。

从表 3 可知,除水厂 1 自来水所含 VOCs 种类较多外,广州市中心城区的饮用水检出 VOCs 种类和种数基本相同;检测出的 VOCs 主要包括三卤甲烷类和芳香烃类,占总检测物质总类 78%以上。

由表 3 与表 4 可以发现,除三卤代甲烷和芳香烃类,其他类别 VOCs 的检出种类较少:氯代烷烃类中检出二氯甲烷、四氯化碳,而 1,1-二氯乙烷和 1,1,1-三氯乙烷等未检出;氯乙烯类仅四氯乙烯有检出;氯苯类均未检出;其他类中检出 2-甲基-1-戊醇。与其他城市的研究相比(杨丽莉等,

2006;林长清等,2007;高建等,2009),广州市中心城区自来水中检出的主要化合物种类基本相同,总检出种类相对较少。

通过与国家水质标准及其他城市研究的对比,可以看出广州市中心城区自来水中的 VOCs 种类较少,推断可能原因是广州水源水中所含有有机物种类不多,说明广州市近 10 年来对水源水的治理有一定成效。

由于实验条件的限制,本研究只对 4 种三卤代甲烷进行了定量分析。虽然不能给出所有检出化合物的绝对量,但根据质谱总离子流图中各化合物的峰面积及峰高,仍可得知各化合物含量的相对大

表 3 广州市中心城区自来水中 VOCs 的检出情况

Table 3 Test result of VOCs in drinking water samples

水厂	三卤甲烷类	氯代烷烃类	氯乙烯类	芳香烃类	氯苯类	其他类
水厂 1	4	2	1	12	ND	1
水厂 2	4	2	1	7	ND	ND
水厂 3	4	2	1	9	ND	ND
水厂 4	4	2	1	10	ND	ND
水厂 5、6	4	2	1	7	ND	ND

ND 表示没有检测出

表 4 不同国家(组织)饮用水标准中 VOCs 含量限值(μg·L⁻¹)的对比

Table 4 VOCs content standard limit of different countries (organizations)

VOCs 类型	GB ^[36]	WHO ^[37]	USEPA ^[38]	EU ^[39]
三卤甲烷类(消毒副产物)	三氯甲烷	60	200	80
	一溴二氯甲烷	60	60	80
	二溴一氯甲烷	100	100	80
	三溴甲烷	100	100	80
氯代烷烃类	二氯甲烷	20	20	5
	四氯化碳	2	2	5
	1,1-二氯乙烷	-	NAD	-
	1,2-二氯乙烷	30	30	5
	1,1,1-三氯乙烷	2000	2000	200
	1,1,2-三氯乙烷	-	-	5
氯乙烯类	氯乙烯	5	5	2
	1,1-二氯乙烯	30	30	7
	1,2-二氯乙烯	50	50	170
	三氯乙烯	70	70	5
	四氯乙烯	40	40	5
芳香烃类	苯	10	10	5
	甲苯	700	700	1000
	二甲苯	500	500	10000
	乙苯	300	300	700
	苯乙烯	20	20	100
氯苯类	一氯苯	300	300	100
	1,2-二氯苯	1000	1000	600
	1,3-二氯苯	-	NAD	-
	1,4-二氯苯	300	300	75
	三氯苯(总)	20	20	70
其它类	环氧氯丙烷	0.4	0.4	-
	六氯丁二烯	0.6	0.6	未检出
	挥发酚(以苯酚记)	2	-	-

NAD: 没有足够的资料用于确定推荐的健康指导值; -: 表示标准中无此项

小。从图 2-1 以及提取出各化合物的峰面积的比较可以得出, 含量较高的 5 种化合物依次为: 三氯甲烷、一溴二氯甲烷、邻二甲苯、间/对二甲苯、乙苯; 而甲苯、三溴甲烷等含量则相对较低。

2.2 广州市自来水中 THMs 的质量浓度水平

广州市内采集的自来水中 THMs 的检出率达 100%, 由 GC/MS 系统分析的总离子图 3 可知, 三氯甲烷和一溴二氯甲烷的响应最高。为检测广州市中心城区自来水所含 THMs 是否符合国家最新的饮用水标准, 利用外标法进行定量, 得出各水厂管网末梢水中所含 THMs 的质量浓度, 如表 5 所示。

从样品分析数据 (表 5) 可知, 广州市中心城区 6 间自来水厂末梢水均能检出 4 种 THMs, 物质质量浓度排序为: $\text{CHCl}_3 > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHBr}_3$, 其中, 三氯甲烷含量最大, 最高质量浓度达 $42.73 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 6 间自来水厂中, 水厂 1 检测出的 THMs 质量浓度最高 ($53.31 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 水厂 4 质量浓度最低 ($39.91 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 其他水厂质量浓度相差不多 ($44.60 \sim 48.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。推测引起差别的原因可能是水源水的不同, 处理工艺不同或是管网材质及距离不同。

由图 4 可以分析得出, 广州市中心城区的自来水中, 三氯甲烷的平均含量占 THMs 总量的 75.9%, 是 THMs 的主体。其中, 水厂 4 检测出的三氯甲烷的百分含量相对较低 (69.5%), 而水厂 1 的三氯甲烷百分含量则相对较高 (80.2%)。与其他水厂相比, 水厂 4 检测出的一溴二氯甲烷的百分含量较大 (23.0%), 水厂 1 的一溴二氯甲烷百分含量则相对较小 (16.5%)。相比之下, 三溴甲烷则比较稳定, 所占比例小, 在 1.0%-1.5% 范围内。

对比国家最新饮用水标准以及 WHO、美国

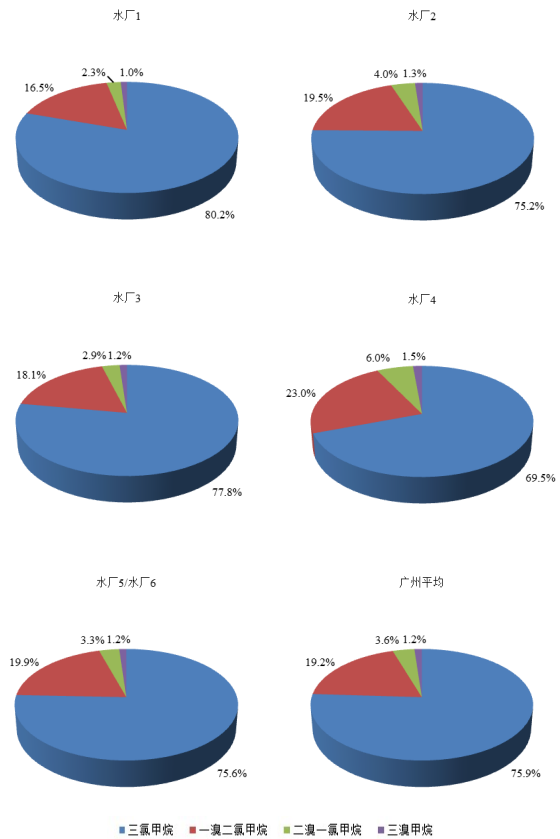


图 4 广州市中心城区各自来水厂四种 THMs 的百分含量

Fig.4 Percentage of four THMs in drinking water samples

欧盟的城市饮用水标准, 广州市自来水中检测出的 4 种 THMs 的质量浓度均达到要求, 而且含量相对较低。

2.3 瓶装水中 THMs 的质量浓度水平

由于瓶装水在城市饮用水中占了很大的比例, 所以本实验挑选了广州各大超市普遍都有销售的 5 种瓶装水进行分析, 如表 6 所示:

表 5 广州市中心城区自来水中 THMs 的质量浓度水平 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 5 THMs levels in drinking water samples

THMs	水厂1	水厂2	水厂3	水厂4	水厂5/水厂6	广州平均	国家标准
三氯甲烷	42.73	34.95	34.67	27.72	36.33	35.28	60
一溴二氯甲烷	8.78	9.07	8.07	9.19	9.54	8.93	60
二溴一氯甲烷	1.25	1.85	1.30	2.40	1.60	1.68	100
三溴甲烷	0.55	0.59	0.55	0.59	0.56	0.57	100
总三卤甲烷	53.31	46.46	44.60	39.91	48.04	46.46	-

表 6 广州市瓶装水中 THMs 的质量浓度水平 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 6 THMs levels in bottle water samples

类型	纯净水				矿泉水			平均
	#1	#2	#3	平均	#1	#2	平均	
三氯甲烷	0.46	0.5	1.08	0.68	0.33	0.43	0.38	0.56
一溴二氯甲烷	0.46	0.49	0.72	0.56	ND	ND	-	0.33
二溴一氯甲烷	0.7	0.7	0.73	0.71	ND	ND	-	0.42
三溴甲烷	ND	ND	ND	-	0.78	ND	0.39	0.16
总三卤甲烷	1.62	1.69	2.53	1.95	1.11	0.43	0.77	1.47

注: ND 表示没有检测出

从表6中数据可以看出,瓶装水中三氯甲烷检出率为100%,矿泉水中一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷都低于检测限,而三溴甲烷在纯净水中未检出。矿泉水所含的THMs种类比纯净水少,质量浓度较纯净水低,如一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷的在矿泉水中没有检出,而纯净水中均有检出。

推测该结果与水源水有关,若纯净水水源为市政供水,经过氯消毒的公共自来水即使再进一步去除氯,也有可能含有低质量浓度的消毒副产物。总体来说,瓶装水所含的THMs质量浓度很低,总三卤甲烷平均 $1.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最大值为 $2.53 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.4 广州市自来水与瓶装水中三卤甲烷的比较

由图5可知,无论是自来水还是瓶装水,均可检测出THMs。而自来水中所含的THMs质量浓度($46.46 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)明显高于瓶装水所含的THMs质量浓度($1.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。其中,自来水中的三氯甲烷是瓶装水的63倍,一溴二氯甲烷是瓶装水的27倍。两者所含的二溴一氯甲烷和三溴甲烷质量浓度都相对较低,自来水中这两种物质是瓶装水的4倍左右。另外,自来水中三氯甲烷质量浓度最高,是二溴一氯甲烷的21倍;而饮用水中,两者质量浓度相近。

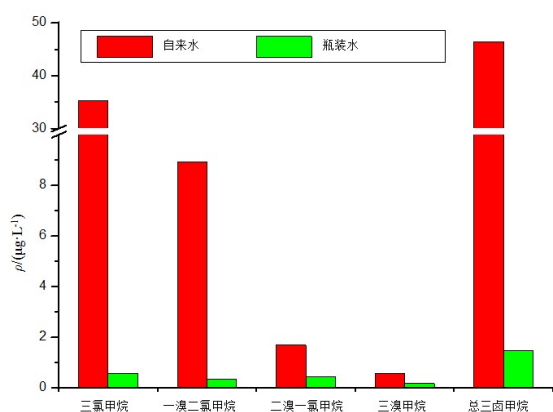


图5 广州市自来水与瓶装水中THMs对比

Fig.5 Comparison between THMs levels in drinking water and bottle water samples

从上述分析所得,虽然广州市中心城区自来水中的THMs已经符合我国最新的饮用水标准,但其质量浓度仍然高出瓶装水许多。饮用水与人们的生活健康息息相关,广州市自来水的处理工艺仍需不断加强提高,确保饮用水安全供应。

2.5 温度及煮沸对自来水中THMs的影响

THMs属于挥发性有机物,三氯甲烷和一溴二氯甲烷沸点均低于 100°C ,且煮沸产生的大量微小气泡通过气液交换等会带走水中的VOCs,因此理论上认为,加热煮沸能把自来水中的大部分THMs去除。然而关于温度及煮沸对VOCs质量浓度影响

的问题,相关研究和报道结论不一(王凯华和周智明,1989;陈波林等,1992;王菊香等,2002):有报道指出自来水煮沸后,可以去除部分低沸点的VOCs,在一定程度上降低对人体的危害;也有研究指出煮沸后水样中的有机物种类和质量浓度都会增加,甚至出现致突变性的物质。为探明温度及煮沸对广州市自来水中THMs的影响,笔者进行了相关研究。

在同一地点分别于不同时间,严格按照采样规则采集足量的自来水管网末梢水(10瓶250 mL的水样)。其中,除了代表起始温度的水样外,其它水样采用两种方式进行加热:1、进行温度影响实验时,采用水浴锅加热的形式, $30^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 之间每隔 20°C 取一个水样进行分析,分别在 30°C 、 50°C 、 70°C 、 90°C 保持一分钟再从水浴锅中取出;2、进行沸腾影响实验时,采用清洗干净、并经过润洗的不锈钢锅,以电加热的形式加热至沸腾,分别于煮沸0 min、0.5 min、1 min、3 min、5 min时取样分析。加热过程中,所有水样均敞口。加热后,待水样冷却至常温,再按照实验分析方法(见1.3节)进行分析。实验结果见图6。

从图6可以看出,升温及煮沸会对自来水中THMs的质量浓度产生影响,且煮沸造成自来水中THMs质量浓度明显降低。THMs沸点均在 60°C 以上,因此在起始温度至 50°C 的升温过程中,THMs质量浓度趋于平稳;在 50°C 至 90°C 升温时,THMs总量有明显上升的趋势。其他研究也有类似的现象发现,一些文献还指出在 65°C 时,THMs质量浓度达到最大值(WEISEL和CHEN,1994;WU等,2001)。造成这种实验现象的原因可能与自来水中的余氯及溶解性总有机碳(TOC)有关:升温加速余氯与水中有机物的反应,促使更多THMs的生成,而温度升高加大了其在水中的溶解度,从而导致THMs质量浓度随温度升高而出现极大值。然而,具体原因还有待探究。

在 90°C 与沸腾0.5 min的区间,THMs质量浓度呈现骤降。事实上,THMs中只有三氯甲烷和一溴二氯甲烷的沸点在 100°C 以下,其余两种物质也呈现骤降的趋势可能是因为沸腾及接近沸腾过程中产生的大量的微小气泡增加了气液接触面积,促进气液分配,使大部分THMs从水中转移到气泡中并随之上升而排到大气中,降低了水中VOCs的质量浓度。

该区间THMs质量浓度的降低证明了加热煮沸确实能在一定程度上去除低沸点的VOCs。由于水中THMs质量浓度已经较小从而气液分配转移速率变慢,导致去除速率变缓,再继续煮沸过程THMs质量浓度降低幅度变缓。

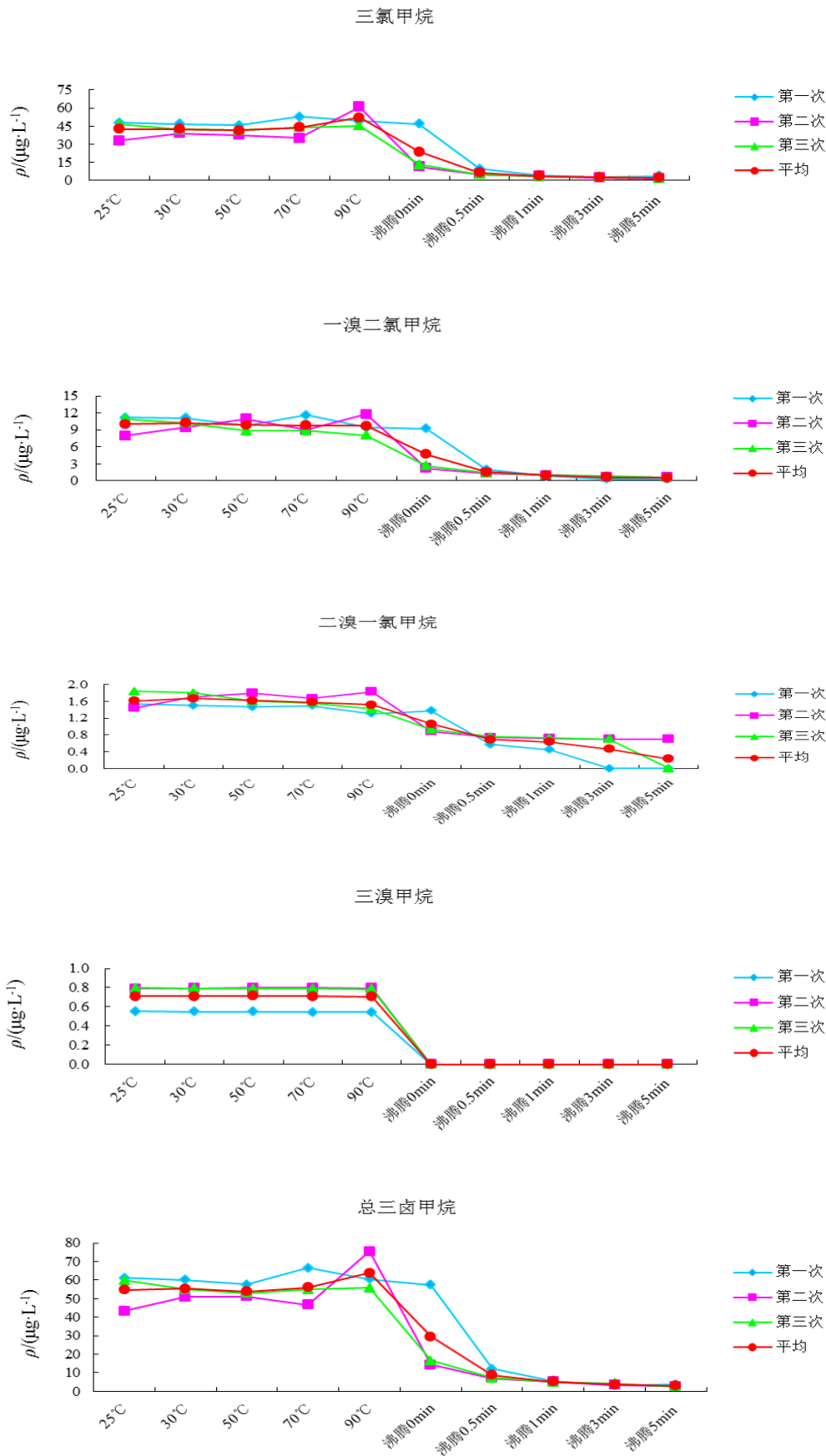


图6 温度及煮沸对自来水中 THMs 的影响
Fig.6 Effects of temperature and boiling to THMs content

表7 加热沸腾不同时间下 THMs 的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 及去除率 (%)

Table 7 THMs levels and removal rate under different boiling time

THMs	初始温度	沸腾0 min	沸腾0.5 min	沸腾1 min	沸腾3 min	沸腾5 min
三氯甲烷	42.39	23.64	6.40	3.63	2.49	2.20
一溴二氯甲烷	10.03	4.68	1.55	0.94	0.60	0.49
二溴一氯甲烷	1.61	1.06	0.70	0.63	0.47	0.23
三溴甲烷	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
总三卤甲烷	54.74	29.38	8.65	5.20	3.56	2.92
总 THMs 去除率	0	46.32	84.37	90.33	93.65	95.42

加热沸腾不同时长下 THMs 的质量浓度及去除率如表 7 所示: 沸腾 0.5 min 已经可以大大降低自来水中 THMs 的质量浓度。平均三次采样分析的结果, 加热沸腾 0.5 min 后总三卤甲烷的质量浓度由 $54.74 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $8.65 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率达 84.37%。而煮沸 3 min 时去除率已经接近 95%, 煮沸 5 min 后水中 THMs 总质量浓度达到 $2.92 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 基本达到瓶装水的浓度水平。

3 结论

VOCs 普遍存在于广州中心城区的管网末梢水,, 除三卤代甲烷和芳香烃类外, 其他类别 VOCs 的检出种类明显较少。THMs 四种化合物的检出率达 100%, 但质量浓度均符合国家最新饮用水标准。通过不同水厂之间总三卤甲烷质量浓度比较, 发现水厂 1 检测出的质量浓度最高 ($53.31 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 水厂 4 的质量浓度最低 ($39.91 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 其余四个水厂检测的质量浓度与平均质量浓度比较接近。

瓶装水除三氯甲烷检出率为 100%以外, 只检测出部分 THMs, 其质量浓度均远低于自来水所含的 THMs 质量浓度和检测限。

温度对自来水中 THMs 的质量浓度有明显的影 响: 室温-50 $^{\circ}\text{C}$ 下质量浓度无明显变化, 50 $^{\circ}\text{C}$ ~90 $^{\circ}\text{C}$ 下 THMs 质量浓度明显有所上升, 90 $^{\circ}\text{C}$ 至沸腾时显著下降。加热至沸腾可显著降低自来水中 THMs 的质量浓度。但煮沸过后的自来水所含的 THMs 质量浓度仍比瓶装水中的 THMs 质量浓度高, 因此有必要对自来水采用深度处理等工艺, 提高自来水的水质。

参考文献:

- BULL R. J.,BRINBAUM L.S.,CANTOR K. P.,et al.1995.Water chlorination: essential process or cancer hazard [J]. *Toxicological Sciences*, 28: 155.
- CANTOR K.P.1997.Drinking water and cancer [J]. *Cancer Causes and Control*, (8): 292-308.
- CLAYTON C.A.,PELLIZZARI E.D.,WHITMORE R.W.,et al.1999.National Human Exposure Assessment Survey (NHEXAS): distributions and associations of lead, arsenic and volatile organic compounds in EPA Region 5 [J]. *Exposure Analysis Environment*

Epidemiology, (9): 381-392.

- EPA 524. 2.1995.Methods for the determination of organic compounds in drinking water-r supplement:purgeable organic compounds by capillary column GC/MS spectrometry [S]. Cincinnati.
- FAWELL J., 2000. Risk assessment case study—chloroform and related substances [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 38: S91-S95.
- WEISEL C. P.,CHEN W. J.,1994.Exposure to Chlorination By-Products from Hot Water Uses [J]. *Risk Analysis*, 14(1): 101-106.
- WU W. W., BENJAMIN M. M., KORSHIN G. V.2001.Effects of Thermal Treatment on Halogenated Disinfection By-Products in Drinking Water [J]. *Water Research*, 35(15): 3545-3550.
- 陈波林,周晓蓉,邱向红,等. 1992.煮沸对自来水有机浓集物致突变性影响 [J]. *环境与健康杂志*, 6(3): 97.
- 戴军升,刘鸣,周亚康. 2005.黄浦江水中挥发性有机化合物污染现状[J]. *环境与职业医学*, 22(6): 502- 505.
- 高建,李建平,丁笑莉,等. 2009.哈尔滨地区饮用水中挥发性有机污染物调查[J]. *中国公共卫生管理*, 25(4): 428-429.
- 康莉,杨俊,李端园. 2009.自来水中 28 种挥发性有机物的吹扫捕集气相色谱质谱联用分析[J]. *化学测定方法*, 19(11): 2528-2530.
- 林长清,孙为君,李振国. 2007.气相色谱-质谱法测定自来水中挥发性有机污染物含量[J]. *当代化工*, 36(4): 466-368.
- 刘慧,朱优峰,徐晓白,等. 2003.吹扫-捕集气质联用法测定北京郊区土壤中挥发性有机物[J]. *复旦学报: 自然科学版*, 42(6): 856- 860.
- 罗光华,郭阿丽,丁顾梅,等. 2006.吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定水中 9 种挥发性有机物[J]. *实用预防医学*, 13(4): 1036-1037.
- 罗添,周志荣, 林少彬,等. 2006.吹扫捕集气相色谱质谱法测定饮用水中挥发性有机物[J]. *卫生研究*, 36(6):355-358.
- 孙仕萍,邢大荣,段江平,等. 2008.饮用水中 11 种挥发性有机物的顶空气相色谱测定法[J]. *环境与健康杂志*, 24(8): 630- 632.
- 王菊香,高玉梅,韩永霞,等. 2002.煮沸对自来水有机提取物致突变性影响的实验研究[J]. *中国全科医学*, 5(6): 479-480.
- 王凯华,周智明. 1989.开水中有机浓集物的致突变性研究[J]. *环境与健康杂志*, 6(2): 32.
- 魏复盛,徐晓白,阎吉昌.1997.水和废水监测分析方法指南(下册)[M].北京: 中国环境科学出版社: 37.
- 吴静,王玉鹏,蒋颂辉,等. 2001.自来水及水源水有机提取物对巨噬细胞的损伤作用[J]. *环境与健康杂志*, 18(1) : 3.
- 杨丽莉,胡恩宇,母应峰,等.2006.南京市饮用水中挥发性有机污染物(VOC) 的种类与水平[J]. *化学试剂*, 28(11): 688-690.
- 许瑛华,朱炳辉,杨业,等.2006.吹扫捕集-气相色谱法测定生活饮用水中挥发性有机物[J]. *卫生研究*, 35(5): 644- 646.
- 赵国有,张榕, 殷斌志,等.2000.顶空固相微萃取法检测水中的苯系物[J]. *中国卫生检验杂志*, 10(2): 142- 145.
- 周雯.1999.GC /MS 法测定自来水中挥发性有机物[J]. *环境监测管理与技术*, 11(6): 21- 22.
- 皱学贤.2006.分析化学[M].第 1 版.北京:人民卫生出版社: 359-363.

Research of VOCs in drinking water of Guangzhou

LIU Zufa¹, LIU Jiayi¹, ZHANG Junpeng¹, DENG Zhe¹, ZHUO Wenshan¹, ZHANG Zhou², WANG Xinmin²

1. School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275 China;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640 China

Abstract: The existence of volatile organic compounds (VOCs) in drinking water, which may create adverse health effects on human beings, is due to the organic pollution of the water sources and/or the formation of disinfection by-products (DBPs) during the drinking water treatment and supply processes. Since the reform and opening up, Guangzhou has been undergoing a rapid increase and development of population and economy, which is accompanied by many serious social and environmental problems, such as the safety of drinking water. Although the VOCs in drinking water has received increased attention in the world, the research on this issue in Guangzhou is still scarce.

In this study, 15 tap water samples were collected at different sampling sites in center city district of Guangzhou. The VOCs species and trihalomethanes (THMs) mass concentrations in the samples were analyzed with purge & trap preconcentrator coupled with a gas chromatography-mass selective detector (GC-MSD). 20 VOCs species were detected in the tap water in Guangzhou, and above 78% of these species were aromatic hydrocarbons and trihalomethanes. THMs, which include four species: chloroform (CF), bromodichloromethane (BDCM), dibromochloromethane (DBCM) and bromoform (BF), were found in all samples. The mass concentration of Total THMs was $46.46 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ranged from $39.91 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $53.31 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Compared to the national standards for drinking water in 2006, THMs mass concentrations in Guangzhou tap water is under the corresponding standard limits. As for bottled water which is widely sold in the market, the THMs mass concentration was fairly low, and the total THMs in bottled water was $1.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in average, which is about 30 times lower than the tap water's mass concentration. In this research, we also designed experiments to study the influence of temperature and boiling on the THMs mass concentration in drinking water. It was found that before boiling, the concentration of THMs increased with the increasing temperature, and after boiling, the THMs mass concentrations plummeted. After 5 minutes boiling, more than 95% THMs in drinking water has been removed and the THMs mass concentrations were close to the levels in bottled water.

Key words: volatile organic compounds; trihalomethanes; drinking water; Guangzhou; temperature