

综述

饮用水质污染物监测技术综述

李建钊^{1,2} 李仙³ 朱瑞瑞¹ 钟红艳^{4*}

(1. 湖南省生态环境监测中心,长沙 410019; 2. 国家环境保护重金属污染监测重点实验室,长沙 410019;
3. 邵阳市生态环境局邵东分局,邵阳 422899; 4. 岳阳市岳阳县生态环境监测站,岳阳 414100)

摘要: 水质监测是确保饮用水安全的首要因素。传统的饮用水质监测技术是以手动操作为基础的,费时费力。随着技术的进步,自动化监测设备,分析仪器逐渐应用到水质监测领域,包括我国自主研发的蒸气发生-原子荧光光谱法以及气相分子吸收光谱法。本文综述了饮用水污染物监测技术,包括物理及非专一性化学指标检测方法、无机物及有机物化学指标测定方法及微生物指标测试方法。此外,本文还展望了水质检测方法的发展趋势,在低浓度污染物监测方面具有显著优势的微流控传感器将发挥越来越大的作用。

关键词: 饮用水质 监测 化学指标检测 微流控技术

DOI:10.3969/j.issn.1001-232x.2021.03.001

Review on monitoring technology of pollutants in drinking water. Li Jianzhao^{1,2}, Li Xian³, Zhu Ruirui¹, Zhong Hongyan^{4*} (1. Hu'nan Ecological Environment Monitoring Center, Changsha 410019, Hu'nan, China; 2. State Key Laboratory of Heavy Metal Pollution Monitoring for Environmental Protection, Changsha 410019, Hu'nan, China; 3. Shaodong Branch of Shaoyang Ecological Environment Bureau, Shaoyang 422899, Hu'nan, China; 4. Ecological Environment Monitoring Station of Yueyang County, Yueyang 414100, Hu'nan, China)

Abstract: This paper reviewed the monitoring technology of drinking water pollutants, including physical and non-specific chemical index testing methods, inorganic and organic chemical index testing methods, and microbial index testing methods including vapor-generation atomic fluorescence spectrometry and gas-phase molecular absorption spectrometry. In addition, this paper also looked forward to the development trend of water quality detection methods. Microfluidic sensors, which had significant advantages in the monitoring of low concentration pollutants, would play an increasingly important role.

Key words: Drinking water quality; Monitoring; Determination of chemical index; Microfluidic technology

水是地球上生命的基本元素之一。随着世界经济的快速发展和城市化工业化进程的加速,人们的饮用水源遭到越来越多的污染,严重威胁居民的身体健康。传统的水质检测方法虽然准确度高,成本低,但多为手工操作,费时费力,很难应用于大样本量检测。一些新型检测方法的出现,为快速精准预警水污染提供了科学依据,在水质监测中发挥越来越重要的作用。本文对水质监测中的物理、化学

和微生物指标监测方法进行了综述。并讨论了这些技术的优点和缺点,并对今后水质监测的发展提出了建议。

1 物理及非专一性化学指标检测方法

物理及非专一性化学指标主要包括 pH 值、浊度等。世卫组织认为,这些指标不会对人类健康问题产生直接影响,但其特征可作为指示水污染风险

的指标,而水污染可能对人类有害。一般来说,一个好的饮用水感官指标应低浊度或清澈,无味道和气味。

1.1 浊度检测方法

浊度管是一种便携式试剂盒,用于通过目测评估浊度。由于它不需要任何电源和更换零件,因此使用起来简单实用。而且,在去除污垢后,可用清水冲洗,保养起来也很方便。浊度管的测量范围为 0~2000ntu,但小于 10ntu 的浊度读数困难,存在一定的局限性。数字浊度计是一种需要电源或电池的替代装置。与浊度管相比,它提供了更准确的结果^[1]。数字浊度计的测量范围为 0 至 1000 ntu。它可用于测量浊度小于 10ntu 的浊度,这是浊度管难以检测的。与浊度管相比,数字式浊度计容易损坏。另外,由于浊度计光学元件上的灰尘也会影响测量结果,因此需要存放在干燥清洁的环境中。此外,水样瓶也需要定期清洗,以避免灰尘、水滴和划痕导致的杂散光干扰的影响。

1.2 pH 检测方法

传统 pH 之外,电位滴定仪可用于测量水样的 pH 值,这是一种通过电解池中根据溶液的电位变动来指示滴定终点的电极滴定化学分析方法。然而在测量过程中,样品成分之间的差异可能会造成很大的误差,该方法不适用于浓酸碱的测定^[2]。

离子敏场效应晶体管(ISFET)是一种比较新的 pH 值测量方法^[3]。这种方法是将普通的金属-氧化物-半导体场效应晶体管去掉金属栅极,用对氢离子敏感的膜作为栅电极,当敏感膜与被测溶液接触时,由于氢离子的存在,在敏感膜与溶液界面上感应出对氢离子敏感的能斯特响应电位,这个电位会使漏源电流发生变化,得到的漏源电流与氢离子的浓度呈线性关系,只要测定出漏源电流的变化,就能实现对氢离子浓度的检测,测出溶液的 pH 值。ISFET 具有电极机械强度高、样品消耗量小、易于携带的优点,但在较长的使用时间内,它们的稳定性和效率较差。

2 无机物及有机物化学指标测定方法

无机物指标包括有毒金属,硝酸盐,亚硝酸盐,磷酸盐等,有机物包括总耗氧量,化学需氧量,高锰酸盐指数,酚类等。这些指标与人类健康密切相关。

2.1 色谱法

色谱法是一种用于分离复杂混合物中单个组

分的技术。该技术可以与质谱联用来测定水样中的化学污染物^[4]。色谱法的原理是待分离物质分子在固定相和流动相之间分配平衡的过程,不同的物质在两相之间的分配会不同,这使其随流动相运动速度各不相同,随着流动相的运动,混合物中的不同组分在固定相上相互分离,而位于通道末端的检测器会对样品的浓度进行量化。具体包括液相色谱法、气相色谱法、离子色谱、凝胶渗透色谱等。有研究采用反相高效液相色谱和液相微萃取相结合的方法,配置紫外/可见光可变波长检测器,在自来水、井水和湖水中检测到 5 种有机磷农药,含量在 0.01~0.1ng/mL 之间,与传统的液相色谱法相比,这种技术的提取效率提高了 98%^[5]。气相色谱法可以选择配置火焰离子化检测器(FID),热导检测器(TCD)、电子捕获检测器(ECD)等多种检测器,也可以与氮磷检测器(NPD)相结合,检测饮用水中的农药浓度^[6]。但由于农药本身不易挥发且摩尔质量较高,其检测灵敏度不如液相色谱法。K. Tirumalesh 提出了一种新的离子色谱法^[7],通过使用低容量阴离子交换柱,结合安培滴定法和吸光度检测法检测污染水中的溴化物(Br^-)和硝酸盐(NO_3^-)。使用 3 mM 氢氧化钠(NaOH)洗脱液分离分析物离子。洗脱液通过安培检测器和阴离子抑制器单元进行紫外检测,以定量测定 Br^- 和 NO_3^- 的浓度。 Br^- 的浓度可根据安培法中的峰面积来确定,而 NO_3^- 的浓度可通过从总峰面积中减去 Br^- 并计算其在紫外检测器中的响应值来获得。该方法相对准确性更高,并且对于上述离子的检出限低至 0.03 mg/L。

2.2 原子吸收光谱法

原子吸收光谱(AAS)可对水样中金属元素进行微量测定。该法通过气态原子对特征辐射吸收,使原子外层的电子从基态变化为激发态,通过吸收程度能够有效检测出样品中的特定元素的含量^[8]。在实际的应用中,通常会采用石墨炉法、火焰法以及氢化物发生法来进行检验^[9],在之前的工作中,利用火焰原子吸收光谱法测定了饮用水中重金属铜、锌、铅与镉含量,重金属含量在选定浓度范围内具有良好的线性关系,相关系数 r 为 0.999,加标回收率在 94.7%~101.5%,铜、锌、铅与镉的检测限分别为 $3\mu\text{g/L}$ 、 $1\mu\text{g/L}$ 、 $10\mu\text{g/L}$ 和 $2\mu\text{g/L}$,该方法在准确度、检出限等方面能满足检测的要求^[10]。而

利用石墨炉原子吸收法测定水污染中铅含量,设计的新的测量方法,能够有效防止基体造成的干扰,检出限大大降低,较传统方法测定的准确性大大提高^[11]。

2.3 电感耦合等离子体-光谱法和质谱法

电感耦合等离子体(ICP)起到离子源的作用,将样品分解到原子级,并通过发射光谱仪(OES)或质谱仪测定金属的浓度。采用电感耦合等离子体作为激发(离子)源的原子光谱仪可分为两大类:电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)。ICP-MS是一种对金属元素高度灵敏的质谱法,能够区分所选离子的同位素形态^[12]。该方法精密度高,检出限低,同位素分析时间短。ICP-OES涉及到对微量元素的检测,以测定不同元素的浓度。在以前的工作中,将电感耦合等离子体光谱和质谱相结合,建立了水中23种元素(Ca、Mg、Fe、Mn、B、Cr、Si、Zn、Be、Al、V、Co、Ni、Cu、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Tl、Pb)测定的新方法,元素的检出限在0.0005~0.2之间,加标回收实验证明,回收率介于94.5%~116.2%,经水质标准物质验证及国标法比对,表明结果准确可靠^[13]。

2.4 原子荧光光谱法

蒸气发生-原子荧光光谱法(VG-AFS)因化学蒸气分离、非色散光学系统等特性,是测定微量砷、锑、铋、汞、硒、碲、锗等元素最成功的分析方法之一。我国科技工作者发明了高强度空心阴极灯、小火焰原子化、扣除光源漂移和脉动装置、自动低温点火装置、去除水蒸气装置等许多专利技术,为原子荧光光谱分析的发展作出了重要贡献。在水环境监测中,砷、汞、铅、硒4种元素的氢化物发生(汞为冷蒸气发生)-原子荧光光谱测定技术已成为水利行业的测定地表水和地下水的标准方法^[14],生活饮用水的国标方法中,4种元素也推荐使用原子荧光光谱法测定^[15]。在以前的工作中,采用氢化物发生(汞为冷蒸气发生)-原子荧光法对水中砷、汞、硒3种元素进行测定。标准曲线的相关系数R值均大于0.999,检出限小于检测标准要求,相对标准偏差(RSD)均小于5%,标准样品验证实验结果均符合要求,加标回率在90%~100%之间,表明方法准确可靠,灵敏度高^[16]。

2.5 气相分子吸收光谱法

气相分子吸收光谱法是基于被测成分所分解

成的气体对光的吸收强度与被测成分浓度的关系遵守光吸收定律这一原则来进行定量测定的。对于液体样品(如水样)的测定,其测定过程是将被测成分从液相分解成气体,用载气(一般为空气)载入气相分子吸收光谱仪的测量系统测定吸光度,采用标准曲线法等定量方法得出样品的测定结果^[17]。基于该方法的气相分子吸收光谱仪是继蒸气发生-原子荧光光谱仪之后,我国又一项自主创新成果,在水中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、总氮、硫化物等含氮含硫化合物指标测试中得到了广泛应用。随着仪器技术的日趋完善,气相分子吸收光谱法纳入多项行业标准,已经成为环境水质的重要监测手段^[18-23]。之前的研究工作中,用气相分子吸收光谱法测定生活饮用水及其水源水中氨氮,亚硝酸盐氮和硫化物,线性关系良好($r > 0.9995$),精密度高($RSD < 5\%$),氨氮,亚硝酸盐氮和硫化物的检测限分别为0.005,0.001和0.002 mg/L,加标回收率氨氮在96.0%~105.0%之间,亚硝酸盐氮在95.5%~104.4%之间,硫化物在96.8%~104.8%之间,方法操作简单快速,准确,灵敏度高,检出限低,适用于生活饮用水及其水源中氨氮,亚硝酸盐氮和硫化物的检测^[24]。

3 微生物指标测试方法

3.1 最可能数法

最可能数法(MPN)用于指示水样中存在的细菌数量,是对规定体积水中的特定微生物数目的估计数。由多管标准试验法检验一系列体积试样,综合阳性和阴性结果取得。并且也是国标规定的大肠菌群测定法^[25]。具体做法是将待测样品作一系列稀释,一直稀释到将少量(如1 mL)的稀释液接种到新鲜培养基中没有或极少出现生长繁殖。根据没有生长的最低稀释度与出现生长的最高稀释度,采用“最大或然数”理论,可以计算出样品单位体积中细菌数的近似值。MPN法较为简单,它是现场测定大肠杆菌的常用方法。使用MPN法的主要局限性在于其主要基于统计估计,需要更多的时间成本,并且需要技术培训。此外,这种技术不适合大量测试,因为会产生很多消耗品,例如一次性托盘等。

3.2 膜过滤

膜过滤法是USEPA和UNEP/WHO认可的,

用于测定水样中细菌的数量的方法。它可以在实验室里进行,也可以使用便携式测试工具。膜过滤法主要基于分离大量样品体积内的微生物^[26]。具体测量过程中,用带滤纸的小型泵抽滤 100mL 水样,过滤后将细菌放置在带培养基的培养皿中培养,根据菌种和所用培养基的种类,将培养皿放置在适当温度培养箱中培养适当时间,最后进行菌落计数。用于检测饮用水中大肠杆菌和其他微生物的膜过滤、选择性培养基和培养板的通用标准是 ISO 16654:2001^[27]。使用这种技术有一些局限性,如费时费力。另外由于表型特征的差异,检测低浓度污染物的灵敏度较低^[28]。此外,污水的高浊度会造成滤膜的堵塞,限制滤纸上指示菌的生长,给菌落指标的检测带来困难。

4 展望

如今,水质监测的主要挑战是低浓度的水污染物的监测,而微流控传感器在低浓度污染物监测方面优势显著。微流控传感器是由微电子化学系统(MEMS)技术发展而来的,与传统生物传感器相比,在减少样品使用剂量,实现高通量、快速检测、特异性检测,以及简化实验操作等方面都显示出无可比拟的优越性^[29]。近年来,微流控技术不断应用于水质监测领域,例如利用毛细管电泳微芯片系统来检测饮用水中高氯酸盐含量,可以在较大的线性范围内检测,可检出的最低浓度为 $5.6\mu\text{g/L}$;此外,其检测时间比离子色谱、电导检测法以及质谱法缩短 15~30 倍^[30]。金纳米粒子探针可用于如汞、铅和铜等重金属离子的检测。采用微纳芯片与光学检测相结合的装置,可使砷离子的检出限低至 $10\sim 50\mu\text{g/L}$ ^[31]。目前虽然微流控传感器在水质监测方面已经逐步得到应用,但仍处于实验室研发阶段。随着工业化和检测技术的加速发展,可以预见以微流控传感器为代表的微波技术将在水质监测中发挥越来越重要的作用。未来,高性价比、高灵敏度的微流控商用产品的开发,以及微流控技术同时检测多种污染物时样品的前处理技术将是这一领域的研究重点。

参考文献

- [1]郑善简,袁俊华,爱锦明. 数字浊度计[J]. 仪器仪表与分析监测,1989,1(1):55-56.
- [2]李莉,郑璇,赵彬,等. 自动电位滴定仪测定氯化物的探讨[J]. 环境科学与技术,2012,35(04):104-106.
- [3]Mohammad R, Sun Z X, Liu C R, et al. Development of a detection method based on dielectric spectroscopy for real-time monitoring of meta-cresol contamination in beach-sand [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017,268(12):16-26.
- [4]Dobrowska J S, Erarpat S, Chormey D S, et al. A novel liquid-liquid extraction for the determination of nicotine in tap water, wastewater and saliva at trace levels by GC-MS[J]. *Journal of Aoac International*, 2016,19(4):806-812.
- [5]Albishri H M, Aldawsari N A M, El-Hady D A. Ultrasound-assisted temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction combined with reversed-phase liquid chromatography for determination of organophosphorus pesticides in water samples[J]. *Electrophoresis: The Official Journal of the International Electrophoresis Society*, 2016,37(19):2462-2469.
- [6]Lobo B F L, Pereiro R. Atomic Absorption Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Capabilities [M]. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2018:137-143.
- [7]Tirumalesh K. Simultaneous determination of bromide and nitrate in contaminated waters by ion chromatography using amperometry and absorbance detectors[J]. *Talanta*, 2008,74(5):1428-1434.
- [8]李莹辉. 原子吸收光谱法在水质检验中的应用[J]. 食品安全导刊,2016,21(7):60-61.
- [9]许鹏. 原子吸收光谱法在水质检验中的应用分析[J]. 化工设计通讯,2017,43(2):178.
- [10]张培养,莫开笋,戴英梅,等. 原子吸收光谱法在饮用水中重金属测量中的应用研究[J]. 食品安全导刊,2019,27(3):84-85.
- [11]刘桂. 基于石墨炉原子吸收法的水污染中铅含量测定方法研究[J]. 环境科学与管理,2019,44(9):116-121
- [12]Selih V S, Sala M, Drgan V. Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia [J]. *Food Chemistry*, 2014,153(6):414-423.
- [13]刘桂华,谢建滨. 电感耦合等离子体光谱和质谱法用于饮水中多元素分析的研究[J]. 卫生研究,2000,29(6):359-361.
- [14]中华人民共和国水利部. 水质 砷、汞、硒、铅的测定 原子荧光光度法: SL327. 1-4-2005[S]. 北京:中国水利水电出版社,2006.

- [15]中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法 金属指标:GB5750.6-2006[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [16]周晓庆,张无敌.氢化-原子荧光法分析水质砷,汞,硒的实验研究[J].云南师范大学学报:自然科学版,2013,33(6):54-58.
- [17]臧平安.气相分子吸收光谱法测定水中氨氮[J].宝钢技术,1996,1(1):49-52.
- [18]国家环境保护总局.水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 195-2005[S].北京:中国环境出版社,2006.
- [19]国家环境保护总局.水质 凯氏氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 196-2005[S].北京:中国环境出版社,2006.
- [20]国家环境保护总局.水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 197-2005[S].北京:中国环境出版社,2006.
- [21]国家环境保护总局.水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 198-2005[S].北京:中国环境出版社,2006.
- [22]国家环境保护总局.水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 199-2005[S].北京:中国环境出版社,2006.
- [23]国家环境保护总局.水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 200-2005[S].北京:中国环境出版社,2006.
- [24]麦浪,麦宗健.气相分子吸收光谱法测定水中氨氮,亚硝酸盐氮和硫化物[J].环境卫生学杂志,2019,9(4):386-390.
- [25]中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.食品卫生微生物学检验 大肠菌群测定:GB/T 4789.3-2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [26]Fratamico P M, Bagi L K, WC Cray et al., Detection by multiplex real-time polymerase chain reaction assays and isolation of Shiga toxin-producing Escherichia coli serogroups O26, O45, O103, O111, O121 and O145 in ground beef[J]. Foodborne Pathog Dis, 2011, 8(5): 601-607.
- [27]Soldovieri F, Crocco L, Brancaccio A, et al. Applications of ground penetrating radar and microwave tomography in water monitoring and managements[J]. International Water Technology Journal, 2011, 1(1):73-82.
- [28]Korostynska O, Mason A, Al-Shamma'A A. Monitoring of nitrates and phosphates in wastewater; current technologies and further challenges [J]. International Journal on Smart Sensing & Intelligent Systems, 2012, 40(1):149-176.
- [29]余明博,陈斌,李卓.微纳米流控芯片传感器研究及其在环境检测中的应用[J].化工进展,2015,34(1):182-186.
- [30]Kang T, Purnendu K D, Todd A A. Determination of trace perchlorate in high-salinity water samples by ion chromatography with on-line preconcentration and pre-elution[J]. Analytical chemistry, 2003,75(3):701-706.
- [31]Merulla D, Buffi N, Beggah S, et al. Bioreporters and biosensors for arsenic detection. Biotechnological solutions for a world-wide pollution problem[J]. Curr Opin Biotechnol, 2013,24(3):534-541.

收稿日期:2021-02-26

作者简介:李建钊,男,1986年出生,硕士,从事环境监测研究,E-mail:315945774@qq.com。

*通讯作者:通讯作者:钟红艳,女,中级工程师,研究方向:水质监测。E-mail:459605472@qq.com。