

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.10.2016032101

朱帅, 贾静, 饶竹, 等. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法联用测定水中典型的臭味物质[J]. 环境化学, 2016, 35(10): 2127-2133

ZHU Shuai, JIA Jing, RAO Zhu, et al. Determination of typical taste and odor compounds in water by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(10): 2127-2133

## 吹扫捕集-气相色谱-质谱法联用测定水中典型的臭味物质\*

朱帅\*\* 贾静 饶竹 路国慧 沈亚婷

(国家地质实验测试中心, 北京, 100037)

**摘要** 本文建立了吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法同时测定水中 2-甲基异冰片、土臭素、2,4,6-三氯苯甲醚、 $\beta$ -环柠檬醛、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、 $\beta$ -紫罗兰酮和二甲基三硫醚等 8 种典型臭味物质的方法,为预警臭味水质突发事件和开展相关研究奠定基础.对 8 种典型臭味物质的样品吹扫条件,如:捕集管的型号、吹扫温度、吹扫时间、解析时间及盐效应等进行优化.本实验测定臭味物质的最佳条件为:样品中加入 NaCl 的质量浓度为 12% ( $m/V$ )、样品吹扫温度 40 °C、吹扫时间 20 min、解析时间 2 min 和解析温度 250 °C 等.通过基质加标实验验证方法的准确度与精密性,8 种臭味物质在 1—50  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度范围内线性良好,相关系数 > 0.999,方法检出限 (LOD) ( $S/N=3$ ) 在 0.4—1.7  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .在高、低加标浓度水平下,8 种典型臭味物质回收率范围是 85.2%—118%,相对标准偏差为 1.03%—4.53%.本方法具有较好的准确性、稳定性和实用性,可用于环境水体中臭味物质的分析.

**关键词** 臭味物质, 吹扫捕集, 气相色谱, 质谱, 水体.

## Determination of typical taste and odor compounds in water by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry

ZHU Shuai\*\* JIA Jing RAO Zhu LU Guohui SHEN Yating

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing, 100037, China)

**Abstract:** A fast, sensitive and solvent-free method for the determination of eight trace taste and odor compounds, including dimethyltrisulfide,  $\beta$ -cyclocitral, 2,4,6-trichloroanisole, geosmin, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine, 2-methylisoborneol and  $\beta$ -ionone in water samples was developed utilizing automatic purge and trap (P&T) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Parameters such as the type of traps, purge time, purge temperature, desorption time and ionic strength were optimized. Taste and odor compounds (T&O) were purged from 40 mL water sample containing sodium chloride ( $m/V=12\%$ ) at 40 °C for 20 min and desorbed 2 min at 250 °C. The calibration curve of these eight T&O showed good linearity in the range of 1—50  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  with a correlation coefficient above 0.999. The limits of detection (LOD) ( $S/N=3$ ) were all below 1.7  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . The technique was applied to spiked water samples, and acceptable recoveries were achieved. The recoveries of the analytes from water samples were between 85.2% and 118%, and the relative standard deviations (RSD) were between 1.03% and 4.53% ( $n=7$ ). This method could be employed for monitoring the eight odors in natural waters with good accuracy, stability and practicability.

2016年3月21日收稿(Received: March 21, 2016).

\* 国家自然科学基金(41201527)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41201527).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13391787181, E-mail: zhu15131215153@126.com

Corresponding author, Tel: 13391787181, E-mail: zhu15131215153@126.com

**Keywords:** taste and odor compounds, purge-and-trap, gas chromatography, mass spectrometry, water.

嗅味物质是水环境受到污染后所产生的一类具有特殊异味(土霉味、腐败味、鱼腥味、芳香味和青草味等)的物质,这种特殊的异味严重影响了人们对水质的感觉和评价,而且某些嗅味物质还会直接损害人体的健康<sup>[1]</sup>.我国《生活饮用水卫生标准》明确将嗅味列入出厂水、管网水的必测项目,同时建议自来水厂出水的土臭素和 2-甲基异茨醇的标准阈值均为  $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,这对嗅味物质的富集和检测技术有了较高的要求<sup>[2-3]</sup>.美国《水和废水标准检验法》中规定的前处理方法为闭环吹捕技术(Close Loop Stripping Analysis, CLSA),这种技术是目前世界上各国公认最精确的嗅味物质的前处理方法<sup>[4]</sup>,并且有研究者成功地将这种方法应用于嗅味物质进行富集浓缩<sup>[5]</sup>.但是 CLSA 前处理方法存在费时费力、而且回收率较低(挥发性较小的物质)等缺点.国内对嗅味的研究起步较晚,而且我国的水体污染比发达国家严重,水中致嗅物质的组成要复杂得多<sup>[6-7]</sup>.

国内外文献中对土臭素和 2-甲基异茨醇的报道较多,其他种类的嗅味物质研究较少,且尚未建立相关标准.我国水体致嗅物质组成中,2-甲基异冰片(2-Methylisoborneol, 2-MIB)、土臭素(Geosmin, GSM)、2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-Trichloroanisole, TCA)、 $\beta$ -环柠檬醛( $\beta$ -Cyclocitral)、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(2-Isopropyl-3-Methoxypyrazine, IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(2-Isobutyl-3-Methoxypyrazine, IBMP)、 $\beta$ -紫罗兰酮( $\beta$ -Ionone)和二甲基三硫醚(Dimethyl trisulfide, DMTS)是重要的化合物,其阈值极低且易影响湖泊、水库和饮用水的水质质量<sup>[8-9]</sup>.这几种典型的嗅味物质为挥发性有机物,在污染的水体中常常以  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  级的浓度存在,所以选择合适的前处理方法进行富集萃取,成为嗅味物质精确定量检测的关键.有研究者用液液萃取法(LLE)对 2-MIB、GSM、 $\beta$ -cyclocitral 和  $\beta$ -ionone 富集浓缩,再用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测,方法的检出限可达  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  的浓度范围<sup>[10]</sup>,但是在液液萃取过程中有机溶剂的使用容易造成二次污染,处理过程中可能会产生乳化现象<sup>[11]</sup>.固相萃取(SPE)是一种常见的富集方法,在水中微量有机物的前处理上应用极广.例如 Kim 等<sup>[12]</sup>采用固相萃取法与高选择性的气相色谱-质谱(GC-MS)联用测定水体中的 2-MIB 和 GSM,两种嗅味物质的检出限分别为  $0.87 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.62 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .与 LLE 相比, SPE 能显著减少溶剂的用量,并且前处理过程中不会产生乳化现象.但该法的缺点是在处理含有大量污染物的未知样品时,可能因柱穿透而给准确分析带来困难,并且需多步操作,样品的前处理时间较长<sup>[13]</sup>.

吹扫捕集法是目前应用广泛的痕量挥发性有机物富集方法,是一种无需有机溶剂,绿色环保的技术手段,具有操作简单方便、灵敏度高等优点<sup>[14]</sup>.Andrews<sup>[15]</sup>等将吹扫捕集(P&T)与 GC-MS 联用测定海洋大气中挥发性有机污染物、有机硫、烃类、碳卤化合物和萜烯类的回收率为 89%—105%,检出限均低于  $0.4 \text{ pmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .秦明有<sup>[16]</sup>等建立了吹扫捕集气相色谱质谱联用法测定水中吡啶、丙烯腈、四乙基铅和松节油的方法,方法的检出限在  $0.06$ — $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,地表水回收率在 86.8%—112.1%之间,生活污水回收率在 91.9%—99.7%之间,废水回收率在 82.2%—104.3%之间.刘小华<sup>[17]</sup>等利用吹扫捕集结合三重四极杆气质联用仪测定水中甲硫醚、二甲基二硫、异佛尔酮、2-甲基异茨醇、土臭素等 5 种嗅味物质,方法的检出限在  $0.005$ — $11.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,回收率在 87.2%—119.7%之间.

本研究以 8 种化合物(2-甲基异冰片、土臭素、2,4,6-三氯苯甲醚、 $\beta$ -环柠檬醛、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、 $\beta$ -紫罗兰酮和二甲基三硫醚)作为研究对象,尝试采用吹扫捕集技术作为前处理技术,并且与高选择性的气相色谱-质谱(GC-MS)联用建立一种同时测定水体中多种痕量嗅味物质的分析方法,提高目标待测物定性和定量的准确性和灵敏度.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B-5975N 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),Tekmar 3100 型吹扫-捕集浓缩器(美国 Teledyne Tekmar 公司).

8 种臭味物质标准品:2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-TCA, 0.1 g)和土臭素(GSM, 100 mg·L<sup>-1</sup>)标准品均购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司(德国);二甲基三硫醚(DMTS, 1 g)、2-甲基异冰片(2-MIB, 100 mg·L<sup>-1</sup>)、 $\beta$ -环柠檬醛(100 mg·L<sup>-1</sup>)、 $\beta$ -紫罗兰酮(100 mg·L<sup>-1</sup>)、2-异丁基-3-甲基吡嗪(IBMP, 100 mg·L<sup>-1</sup>)和2-异丙基-3-甲基吡嗪(IPMP, 100 mg·L<sup>-1</sup>)标准品购于 Accredited Chemical Testing Lab 公司(美国).所有标准品纯度均大于 95%.甲醇为色谱纯,购自天津科密欧公司;试验用水为 Milli-Q 超纯水;NaCl 为分析纯,使用前经 105 °C 烘干;标准储备液的制备:将固体纯品 2,4,6-TCA 和 DMTS 溶解于甲醇中配制成 100 mg·L<sup>-1</sup>的标准溶液.

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 吹扫-捕集条件

捕集管#10;吹扫气为高纯氮气(纯度>99.999%);吹扫时间为 20 min,温度为 40 °C,吹扫流速为 40 mL·min<sup>-1</sup>;热解吸温度为 250 °C,解吸流速为 300 mL·min<sup>-1</sup>,解吸时间为 2 min;解吸后捕集阱在 250 °C 焙烤 6 min.

### 1.2.2 气相色谱条件

DM-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m,美国 Agilent 公司);柱温为程序升温,起始温度为 50 °C,保持 2 min,以 10 °C·min<sup>-1</sup>升温至 130 °C,以 5 °C·min<sup>-1</sup>升温至 140 °C,以 10 °C·min<sup>-1</sup>升温至 200 °C,保持 2 min;进样口温度为 270 °C,分流进样,分流比为 10:1;载气为高纯氮气,流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>.

### 1.2.3 质谱条件

电离方式为电子轰击(EI),70 eV;质谱扫描范围为 30—300 amu;传输线温度为 280 °C,离子源温度为 230 °C,四极杆温度为 150 °C.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 定性分析与定量离子选择

使用微量进样器精确量取一定量的 8 种臭味物质标准溶液(100 mg·L<sup>-1</sup>),将其溶解于甲醇中,配制成 20  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>的标准储备液.按照“1.2”节所描述中的仪器工作参数进行测定.各化合物的保留时间、定量离子及定性离子参数详见表 1.

表 1 臭味物质的保留时间和选择离子

Table 1 Retention time and selected ions of T&O

序号 No.	化合物 Compounds	保留时间 Retention time/min	特征离子 Selected ion (m/z)
1	DMTS	6.876	126 <sup>a</sup> , 79, 111
2	IPMP	8.851	137 <sup>a</sup> , 152, 124
3	IBMP	10.189	124 <sup>a</sup> , 94, 151
4	2-MIB	10.299	95 <sup>a</sup> , 107, 79
5	$\beta$ -环柠檬醛	10.888	137 <sup>a</sup> , 152, 123
6	2,4,6-TCA	12.681	195 <sup>a</sup> , 210, 167
7	GSM	13.938	112 <sup>a</sup> , 149, 125
8	$\beta$ -紫罗兰酮	15.094	177 <sup>a</sup> , 91, 159

注:<sup>a</sup>定量离子,Target ions for quantitation.

### 2.2 捕集管的选择

捕集管的选择对整个吹扫捕集-气相色谱-质谱分析检测过程至关重要,它影响分析方法的准确性与重现性.捕集管的填充材料有很多,常用的有硅胶、Tenax 和碳分子筛等.根据所测定目标物的性质和为了获得最大的富集效率,本研究选取 9#(Tenax/silica gel)、10#(Tenax/silica gel/碳分子筛)和 Vocarb3000(碳分子筛)等 3 种捕集管作为研究对象.使用微量进样器精确量取一定量的 8 种臭味物质标准溶(100 mg·L<sup>-1</sup>),将其加到空白水样中定容,配制成 DMTS 浓度为 5  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>,2-MIB、 $\beta$ -环柠檬醛、TCA 和  $\beta$ -紫罗兰酮浓度为 20  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>,IPMP、IBMP 和 GSM 浓度为 10  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>的标准储备液.在“1.2”节所

描述的仪器工作条件下,改变捕集管的型号,所得结果见图 1.从图 1 中可以看出,这三种捕集管对所测定的 8 种臭味物质均有不同程度的富集,2-MIB 在 9#捕集管上的捕集效果较差,且其它 7 种臭味物质在 9#捕集管上的捕集效率也低于 Vocab3000 和 10#捕集管. $\beta$ -环柠檬醛和 GSM 在 Vocab3000 捕集管上捕集效率稍微优于 10#捕集管,但  $\beta$ -紫罗兰酮在 Vocab3000 捕集管上的捕集效果较差,捕集效率效率仅为 10#捕集管的 1/3.综合考虑,8 种臭味物质在 10#捕集管上的捕集效果是比较好的,因此本实验选择 10#捕集管.

### 2.3 吹扫温度的选择

将“2.2”节中所配的标准储备液分别在 20、30、40、50、60 °C 的吹扫温度下,研究吹扫温度对目标物吹扫效率的影响.如图 2 所示,随着温度的升高,目标物的信号峰面积缓慢增加.这说明升高吹扫温度可促进臭味物质从水中解离.但温度太高,会导致水蒸气进入热解吸管,影响目标物的吸附和解析.故本实验选择 40 °C 为最佳吹扫温度.

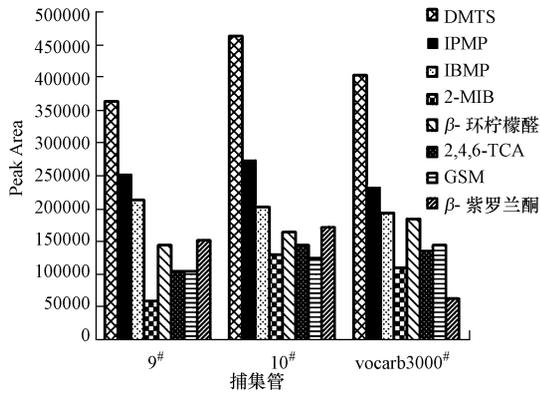


图 1 捕集管对提取效率的影响

Fig.1 Effect of traps on the extraction efficiency

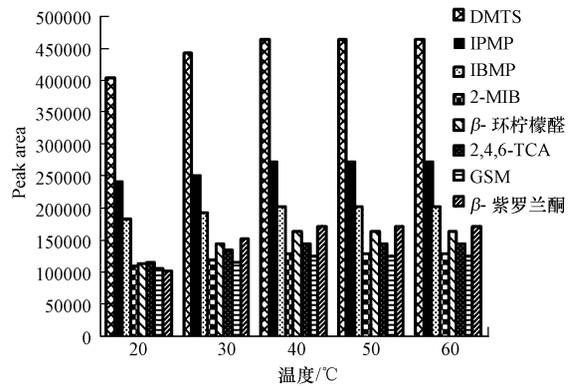


图 2 样品吹扫温度对提取效率的影响

Fig.2 Effect of sample purge temperature on the extraction efficiency

### 2.4 吹扫时间的选择

本研究选取 6 种吹扫时间(5、10、15、20、25、30 min)对比目标物的提取效果,加标浓度同“2.2”节.由图 3 可知,随着时间增加,目标物的峰面积不断升高,但到 20 min 时,8 种目标物的峰面积不再增加.这说明吹扫时间延长,会促进水中目标物的挥发.但继续增加吹扫时间(25 min 和 30 min),目标物的峰面积却出现下降的趋势,这是一部分目标物被载气带走,影响了捕集效率,因此 20 min 为最优的吹扫时间.

### 2.5 解析时间的选择

在解析温度确定和目标物完全解析的前提下解析时间越短越好,可得到尖锐、对称、分离完全的色谱峰,并有较高的响应值.故本研究的解析时间分别选择 0.5、1、2、3、和 4 min.从图 4 中可以看出,解析时间从 0.5 min 增加到 2 min 的过程中解吸时间越长脱附越完全.解析时间大于 2 min 后,对解析的效率影响不大,但色谱峰可能会展宽,因此为了得到良好的峰形,将解析时间设为 2 min.

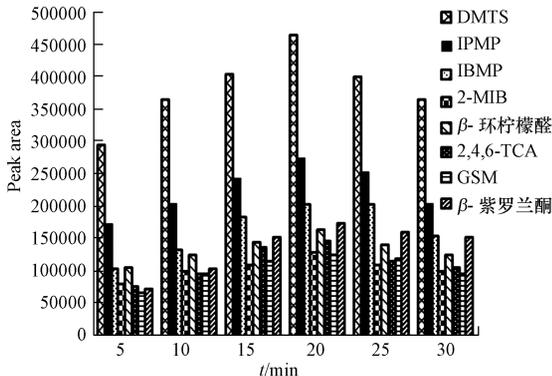


图 3 样品吹扫时间对提取效率的影响

Fig.3 Effect of sample purge time on the extraction efficiency

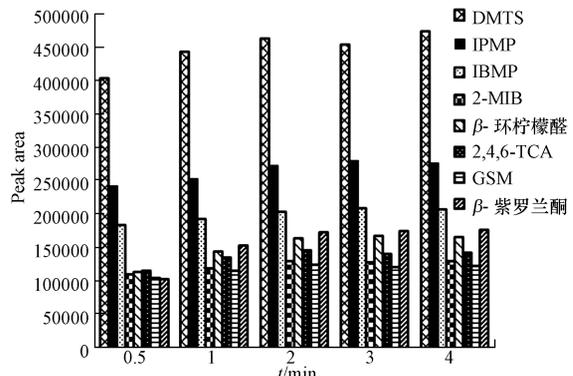


图 4 样品解析时间对解析效率的影响

Fig.4 Effect of sample desorption time on the desorption efficiency

## 2.6 盐效应的影响

在 40 mL 的样品瓶加入“2.2”节配制好的标准储备液,再分别加入 0、5、10、15 g 的 NaCl,研究盐效应对目标物的影响.从图 5 可以看出,NaCl 质量为 0—5 g 时,随其浓度的增加,目标物的峰面积不断增大,尤其是 IPMP 与 IBMP 的峰面积增大较多;当 NaCl 质量从 5 g 继续增大至 15 g 时目标物的峰面积不再增加.这说明加入 NaCl 有利于提高溶液的离子强度,降低目标物在溶液中的溶解度,促进臭味物质的挥发.但在吹扫过程中管路中含盐量过大,易造成仪器管路和阀堵塞或腐蚀,不利于仪器运行和维护.因此,本实验选择加入 5 g NaCl,即 NaCl 的质量浓度为 12% ( $m/V$ ).

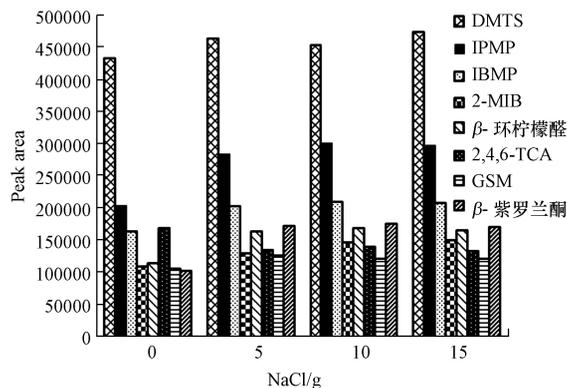


图 5 NaCl 含量对提取效率的影响

Fig.5 Effect of NaCl concentration of the sample on the extraction efficiency

## 2.7 方法评价

吸取 8 种臭味物质标准样品,用纯水定容,配制成混合标准工作液,其浓度分别为 1、5、15、30、50  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,配制的标准工作液需立即使用,不得存放.按照“1.2”节所描述的仪器参数,分别测定 8 种臭味物质,以峰面积( $y$ )对质量浓度( $x$ )进行线性回归,得到峰面积—浓度校准曲线.根据 0.05  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准溶液的数据,将其逐级稀释获得信噪比( $S/N$ )为 3 时的混合标准溶液浓度即为方法的检出限( $LOD$ ).由表 2 可见,本方法的检出限完全可以满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中关于土臭素(10  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和 2-MIB(10  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )检测的要求.

表 2 方法的校准曲线、相关系数和检出限

Table 2 The calibration curve, correlation coefficients and limit of detection ( $LOD$ ) of the method

化合物 Compounds	标准曲线 Standard curve	相关系数 Correlation coefficients ( $r^2$ )	检出限 $LOD/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$
DMTS	$y = 20239.082726x + 362900.993883$	0.9992	1.7
IPMP	$y = 10410.617023x + 168591.449537$	0.9995	0.5
IBMP	$y = 18125.258665x + 21822.052605$	0.9998	0.4
2-MIB	$y = 2555.466032x + 78166.147276$	0.9997	1.2
$\beta$ -环柠檬醛	$y = 7342.775545x + 17510.280871$	0.9990	0.8
2,4,6-TCA	$y = 4907.5628980x + 47061.188335$	0.9991	0.9
GSM	$y = 6438.377394x + 60848.529836$	0.9995	0.5
$\beta$ -紫罗兰酮	$y = 8297.206985x + 8527.172409$	0.9990	0.9

在空白水样分别加入一定量的混合标准溶液振荡摇匀,获得低浓度和高浓度的基质加标水样的浓度分别为 5  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 30  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .每个基质加标水样平行测定 7 次,计算回收率及相对标准偏差,结果见表 3.8 种臭味物质的回收率 85.2%—118%, $RSD$  为 1.03%—4.53%,均符合检测要求.

如表 4 所示,本实验所采用 P&T 与 GC-MS 联用的方法,所测定的臭味物质的种类更多,检出限与液液萃取、固相萃取和闭环吹扫相当,但回收率与液液萃取和固相萃取相比较好,此外,在吹扫捕集的过程中不需要使用有机溶剂,不会造成二次污染,大大节省了人力和时间.

表 3 方法的回收率 ( $n=7$ ) 和相对标准偏差Table 3 The recovery and relative standard deviation (RSDs) of the method ( $n=7$ )

化合物 Compounds	加标 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		加标 $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
DMTS	118	4.01	95.3	1.08
IPMP	91.2	2.46	103	1.66
IBMP	103	2.23	104	1.56
2-MIB	102	3.76	97.2	1.55
$\beta$ -环柠檬醛	87.4	2.25	100	1.03
TCA	103	3.39	104	1.50
GSM	85.2	2.40	102	1.21
$\beta$ -紫罗兰酮	86.0	4.53	112	1.06

表 4 与文献中其它分析方法的比较

Table 4 Performance comparison with other methods in the references

嗅味物质 T&O compounds	分析方法 Analytical method	回收率 Recovery/%	检出限 LOD/( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	文献 References
5 种: GSM、MIB、IPMP、IBMP、TCA	闭环吹捕 GC-MS	99—120	0.8	[18]
7 种: GSM、MIB、IPMP、IPMP、TCA、苯甲醚、反,反-2,4-庚二烯醛	液液萃取 GC-MS	31.6—105	1.0	[19]
2 种: MIB 和 GSM	固相萃取 GC-MS	80—92	MIB: 5, GSM: 2	[20]
8 种: 2-MIB、GSM、TCA、 $\beta$ -环柠檬醛、IPMP、IBMP、 $\beta$ -紫罗兰酮和 DMTS	吹扫捕集 GC-MS	85.2—118	0.4—1.7	本方法

## 2.8 方法的应用

于 2015 年 11 月,用棕色采样瓶分别采集北方某市运河水、工厂污水和湖水水样,加盖密封,在冰箱(约  $4^{\circ}\text{C}$ )中冷藏保存,并维持此温度直到分析.按照 1.2 所描述的仪器条件测定,水体中各种嗅味物质的详细结果列于表 5.受到保护的水源中嗅味物质的浓度最低,运河水中可检出的嗅味物质仅有 3 种,且低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中关于土臭素( $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和 2-MIB( $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )限值的要求.工厂污水中腐败味或烂菜味的 DMTS 的含量可达  $93 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,明显高于其他种类的嗅味物质,这与污水中菌类的存在有直接关系.湖水中 8 种嗅味物质均有检出,具有紫罗兰味的  $\beta$ -紫罗兰酮的浓度明显高于其他种类的嗅味物质,这可能与湖水富营养化,湖水中大量蓝藻的存在有关,因为蓝藻细胞中的  $\beta$ -胡萝卜素经氧化产生  $\beta$ -紫罗兰酮.本方法适用于多种水样中嗅味物质的测定.

表 5 环境水样中 8 种嗅味物质的含量

Table 5 Concentrations of eight taste and odor compounds in environmental samples

样品 Samples	DMTS/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	IPMP/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	IBMP/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	2-MIB/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\beta$ -环柠檬醛/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	2,4,6-TCA/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	GSM/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\beta$ -紫罗兰酮/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )
运河水	2.8	—	—	—	—	4.2	0.8	1.3
污水	93	—	2.3	5.3	3.4	1.9	1.2	16
湖水	8.6	10.3	20.7	14.2	37	1.3	12.4	97

## 3 结论 (Conclusion)

本方法采用吹扫捕集与气相色谱-质谱法联用测定水中 8 种嗅味物质,具有较高的准确性和重现性,方法检出限在  $0.4\text{—}1.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,在高、低加标浓度水平下,8 种典型嗅味物质回收率在  $85.2\%\text{—}118\%$  之间.与固相萃取和液相萃取相比,该方法受水样基体干扰小,不需要使用有机溶剂,不会造成二次污染,是一种对环境友好的前处理技术.本方法适用于多种环境水体中微量甚至痕量嗅味物质的定

性、定量分析,并且为预警臭味水质突发事件和开展相关研究奠定基础。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] ANTONOPOULOU M, EVGENIDOU E, LAMBROPOULOU D, et al. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media[J]. *Water research*, 2014, 53:215-234.
- [ 2 ] SUSAYA J, KIM K H, CHANG Y S. Characterization of major offensive odorants released from lake sediment [ J ]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(6):1236-1241.
- [ 3 ] DAVIES J M, ROXBOROUGH M, MAZUMDER A. Origins and implications of drinking water odours in lakes and reservoirs of British Columbia, Canada[J]. *Water Research*, 2004, 38(7):1900-1910.
- [ 4 ] DENG X W, LIANG G D, CHEN J, et al. Simultaneous determination of eight common odors in natural water body using automatic purge and trap coupled to gas chromatography with mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(24):3791-3798.
- [ 5 ] MALLERET L, BRUCHET A, HENNION M C. Picogram determination of “earthy-musty” odorous compounds in water using modified closed loop stripping analysis and large volume injection GC/MS[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(7):1485-1490.
- [ 6 ] YU D Z, XIE P, ZENG C, et al. In situ enclosure experiments on the occurrence, development and decline of black bloom and the dynamics of its associated taste and odor compounds[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 87:246-253.
- [ 7 ] ZHANG K J, LIN T, ZHANG T Q, et al. Characterization of typical taste and odor compounds formed by *Microcystis aeruginosa* [ J ]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(8):1539-1548.
- [ 8 ] PALMENTIER J P, TAGUCHI V Y. The determination of six taste and odour compounds in water using Amborsorb 572 and high resolution mass spectrometry[J]. *Analyst*, 2001, 126(6):840-845.
- [ 9 ] SUN W F, JIA R B, GAO B Y. Simultaneous analysis of five taste and odor compounds in surface water using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2012, 6(1):66-74.
- [ 10 ] SCHELLIN M, POPP P. Miniaturized membrane-assisted solvent extraction combined with gas chromatography/electron-capture detection applied to the analysis of volatile organic compounds[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1103(2):211-218.
- [ 11 ] LU J, WILLS P S, WILSON P C. Trace analysis of off-flavor/odor compounds in water using liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography—positive chemical ionization-tandem mass spectrometry[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, 3(10):477-481.
- [ 12 ] KIM H, HONG Y, SANG B I, et al. Application of SPE followed by large-volume injection GC/MS for the analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(16):6678-6685.
- [ 13 ] PENG S, DING Z, ZHAO L, et al. Determination of seven odorants in purified water among worldwide brands by HS-SPME coupled to GC-MS[J]. *Chromatographia*, 2014, 77(9):729-735.
- [ 14 ] UETA I, RAZAK N A, MIZUGUCHI A, et al. Needle-type extraction device for the purge and trap analysis of 23 volatile organic compounds in tap water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1317:211-216.
- [ 15 ] ANDREWS S J, HACKENBERG S C, CARPENTER L J. Technical Note: A fully automated purge and trap GC-MS system for quantification of volatile organic compound (VOC) fluxes between the ocean and atmosphere[J]. *Ocean Science*, 2015, 11(2):313-321.
- [ 16 ] 秦朋友,张新申,康莉,等. 吹扫捕集气质联用法测定水中 4 种挥发性有机物[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(1):93-96.  
QIN M Y, ZHANG X S, KANG L, et al. Determination of pyridine, tetraethyl lead, turpentine oil, acrylonitrile in water by gas chromatography/mass spectrometry coupled with purge and trap[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(1):93-96 (in Chinese).
- [ 17 ] 刘小华,叶英,袁宁,等. 吹扫捕集法结合三重四极杆气质联用仪测定水中 5 种臭味物质含量[J]. *环境化学*, 2014, 33(6):1056-1058.  
LIU X H, YE Y, YUAN N, et al. Determination of five odorous compounds in water samples by purge and trap-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(6):1056-1058 (in Chinese).
- [ 18 ] HWANG C J, KRASNER S W, MCGUIRE M J, et al. Determination of subnanogram-per-liter levels of earthy-musty odorants in water by the salted closed-loop stripping method[J]. *Environmental Science & Technology*, 1984, 18(7):535-539.
- [ 19 ] SHIN H S, AHN H S. Simple, rapid, and sensitive determination of odorous compounds in water by GC-MS[J]. *Chromatographia*, 2004, 59(1):107-113.
- [ 20 ] 李学艳,陈忠林,沈吉敏,等. 固相萃取-气质联用测定水中臭味物质 2-甲基异茨醇和土霉素[J]. *中国环境监测*, 2006, 22(2):18-21.  
LI X Y, CHEN Z L, SHEN J M, et al. Determination of MIB and geosmin in water by SPE-GC MS[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2006, 22(2):18-21 (in Chinese).