

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.02.2015091503

孙静, 王锐, 尹大强. 顶空固相微萃取-气质联用法同时测定城市水源水中的九种嗅味物质[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 280-286
SUN Jing, WANG Rui, YIN Daqiang. Simultaneous determination of nine taste and odor compounds in source water of Chinese cities by headspace solid phase micro-extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(2): 280-286

顶空固相微萃取-气质联用法同时测定
城市水源水中的九种嗅味物质*

孙 静 王 锐** 尹大强

(同济大学环境科学与工程学院 长江水环境教育部重点实验室, 上海, 200092)

摘 要 建立了顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HSPME-GC-MS)的分析方法同时检测城市水源水中的 9 种痕量嗅味物质, 具体包括 6 种土霉味物质(2-甲基异茨醇、土嗅素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-甲氧基吡嗪、2-甲基苯并呋喃和 2,4,6-三氯苯甲醚)及 3 种其他种类的嗅味物质(1 种鱼腥味物质反-2,4-庚二烯醛, 1 种干草味物质 β -环柠檬醛和 1 种芳香味物质 β -紫罗兰酮)。在水浴加热搅拌的条件下, 利用固相微萃取纤维顶空吸附水中挥发出来的嗅味物质, 随后在 GC-MS 上进行物质解吸并检测。本研究对比了不同 HSPME 萃取纤维的萃取效果, 并优化了萃取时间、萃取温度及解吸温度等前处理及仪器条件。研究得到的最优检测条件为: 2 cm 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取纤维, 在 65 $^{\circ}$ C 下加热 30 min, 并于 GC 进样口解吸 3 min。9 种嗅味物质在 1—200 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性良好, 方法检出限为 1.36—7.70 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 8 种嗅味物质的检出限均低于 3.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 对水源水的加标回收率为 57.7%—94.8%。测定 3 个不同城市水源水样品中的嗅味物质浓度, 9 种物质在水源水中均有检出。除太湖中所含的 MIB 外, 其余水体中 MIB 及所有水体中的 GSM 均超过了《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)中所规定的值。实验证明, HSPME-GC-MS 可满足城市水源水中 9 种痕量嗅味物质的同时检测。

关键词 顶空固相微萃取, 气质联用, 嗅味物质, 水源水。

Simultaneous determination of nine taste and odor compounds in source
water of Chinese cities by headspace solid phase micro-extraction
combined with gas chromatography-mass spectrometry

SUN Jing WANG Rui** YIN Daqiang

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Key laboratory of Yangtze River
Water Environment, Ministry of Education, Shanghai, 200092, China)

Abstract: Headspace solid phase micro-extraction with gas chromatography combined with mass spectrometry (HSPME-GC-MS) was used to analyze nine taste and odor compounds (T&O), including six compounds with earthy and musty odors (i.e., 2-Methylisoborneol, trans-1, 10-dimethyl-trans-9-decalol, 2-Isopropyl-3-Methoxypyrazine, 2-Isobutyl-3-Methoxypyrazine, 2-Methylbenzofuran, and 2,4,6-Trichloroanisole), and three compounds with other taste and odors (i.e., trans,trans-2,4-heptandienal with fishy odor, β -Cyclocitral with hay odor, and β -Ionone with

2015 年 9 月 15 日收稿 (Received: September 15, 2015).

* 上海市自然科学基金 (13ZR1462500) 和国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07403-002) 资助

Supported by Natural Science Foundation of Shanghai (13ZR1462500) and the Critical Patented Projects in the Control and Management of the National Polluted Water Bodies (2012ZX07403-002)

** 通讯联系人, Tel: 18516113149, E-mail: wangr@tongji.edu.cn

Corresponding author, Tel: 18516113149, E-mail: wangr@tongji.edu.cn

flowery odor) in drinking water sources analyze. HSPME fiber was used to adsorb T&O evaporated from the water sample under water bath condition with stirring. After extraction, HSPME fiber was injected into GC-MS for desorption and analysis. We tested the relative extraction efficiencies using different HSPME fibers and under varied operation conditions (i.e., extraction time, extraction temperature, and desorption time). The optimal procedure was obtained as follows: 2 cm 50/30 μm DVB/CAR/PDMS fiber, 30 min extraction under 65 $^{\circ}\text{C}$, and desorption for 3 min in GC injection port. All the nine T&O exhibited good linear relationships within the range of 1—200 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, and the detection limits were between 1.36 and 7.70 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (eight T&O were below 3.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). The recoveries of those source water samples were between 57.7% and 94.8%. The tested nine T&O were all detected in the source water of three cities. The MIB and GSM levels in all source water samples exceeded the limits of national standards for drinking water quality (GB5749—2006), except the MIB concentration in Taihu Lake. Our study supported that HSPME-GC-MS is an ideal method for simultaneous determination of nine T&O in source water of Chinese cities.

Keywords: headspace solid phase micro-extraction, gas chromatography tandem mass spectrometry, taste and odor compounds, drinking water source

饮用水嗅味是人们能直接感知到的水质性状,是消费者评判饮用水水质的首要参数.水中存在的嗅味物质是产生水体嗅味的主要原因,这类物质大多为挥发性物质,具有很低的嗅阈浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别)^[1].在我国,由于水源水水质恶化,近年来多地有饮用水存在大量易挥发性、刺鼻嗅味的报道,给居民的生活带来了严重的困扰^[2-5].要解决饮用水嗅味问题,首先必须对嗅味物质的种类、浓度进行准确、有效地评价,这就要求建立具有高分辨率和灵敏度的嗅味物质分析检测方法.

实验室检测饮用水中痕量嗅味物质的主要方法是先将水样中的嗅味物质富集后再进行检测.嗅味物质的富集方法主要有:吹扫捕集、液液萃取、固相萃取和顶空固相微萃取等.顶空固相微萃取(HSPME)是目前使用最为广泛的富集浓缩方法.该方法将萃取纤维暴露在水样的上空,通过加热及溶液的盐离子效应,使样品中的嗅味物质溶出并吸附于萃取纤维上^[6],然后对吸附在萃取纤维上的嗅味物质进行热解吸,并进行检测.顶空固相微萃取克服了其它方法浪费大量有机溶剂、耗时、选择性差等缺点^[7-9],而具有操作时间短、样品量少、重现性好、效率高、能同时完成分离和浓缩等优点.气相色谱-质谱联用对嗅味物质的检测反应灵敏,低浓度下仍具有较好的响应值^[10].

水体中嗅味物质的种类多样,主要有鱼腥味、土霉味、腐败味等^[11],具有代表性的有土霉味物质 2-甲基异莰醇、土嗅素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪和 2-异丁基-甲氧基吡嗪等;鱼腥味物质反,反-2,4-庚二烯醛;干草味 β -环柠檬醛等;芳香味 β -紫罗兰酮等.土霉味物质 2-甲基异莰醇和土嗅素由于分布最广、影响最大,目前研究较多.《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)中,建议生活饮用水中 2-甲基异莰醇和土嗅素的限值为 10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,而其他种类的嗅味物质尚未建立相关标准.建立饮用水中痕量嗅味物质的同步检测方法,是研究有关控制标准及方法的重要基础.

本文选取了建立了顶空固相微萃取-气质联用的方法同时测定水体中 9 种不同种类的嗅味物质(2-甲基异莰醇、土嗅素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基苯并呋喃、2,4,6-三氯苯甲醚、反,反-2,4-庚二烯醛、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮),并对检测方法进行了深入优化,九种嗅味物质的方法检出限均达到了 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别,精密度和加标回收率较好,对长三角地区饮用水水源中痕量嗅味物质的检测也证明了该方法适用于饮用水中嗅味物质的检测.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

仪器:Agilent 7890A 型气相色谱(内接 Agilent HP-5MS 色谱柱),Agilent 5975C 型质谱检测器;顶空固相微萃取自动进样手柄(57330U, Supelco);60 mL 顶空瓶(CNW 24-400,上海安谱科学仪器有限公

司);85 μm CAR/PDMS (57334-U, Supelco);50/30 μm DVB/CAR/PDMS (1 cm,57328-U, Supelco);50/30 μm DVB/CAR/PDMS(2 cm,57348-U,Supelco);箱式电阻炉(SX2-8-10,上海一恒科学仪器有限公司);水浴恒温磁力搅拌器(SHJ-1,金坛市美特仪器制造有限公司);超纯水仪(美国 Millipore 公司).

标准物质:2-甲基异莰醇(2-Methylisoborneol, MIB, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 土霉味)、土嗅素(trans-1, 10-dimethyl-trans-9-decalol,GSM, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,土霉味),2-甲基苯并呋喃(2-Methylbenzofuran, MB, 纯品, 土霉味)标准样品,德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司; β -环柠檬醛(β -Cyclocitral, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,干草味)、 β -紫罗兰酮(β -Ionone, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 芳香味)、2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-Trichloroanisole,2,4,6-TCA, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,土霉味)标准样品,美国 O2si smart solutions 公司;2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(2-Isopropyl-3-Methoxypyrazine,IPMP, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 土霉味)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(2-Isobutyl-3-Methoxypyrazine, IBMP, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 土霉味)标准样品,美国 Supelco 公司;反,反-2,4-庚二烯醛(trans,trans-2,4-heptandienal,heptandienal,纯品,鱼腥味)标准样品,美国 Sigma-Andrich 公司.

药品:氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;甲醇(色谱纯),德国默克公司.

1.2 实验方法

1.2.1 顶空固相微萃取

在 60 mL 顶空瓶中,加入 10 g 氯化钠(W/V 为 25%,450 $^{\circ}\text{C}$ 下烘 2 h,去除杂质)和小型磁力搅拌子(加速水体中嗅味物质的溶出),然后加入待测溶液,最后拧紧衬有聚四氟乙烯垫片的瓶盖.设定恒温磁力搅拌器的温度,待温度稳定且溶液中的盐完全溶解后,用 HSPME 萃取针头刺破瓶口垫片后,推出萃取纤维,于溶液上空进行顶空吸附.吸附一定的时间后,将 HSPME 萃取针头插入气相色谱手动进样口,推出萃取纤维进行解吸.

1.2.2 GC-MS 操作条件

载气:高纯 He,恒流 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;进样方式:不分流进样;程序升温:40 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min),升温速率 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 至 120 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 至 130 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 至 250 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min),共 27 min;传输线温度:280 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;电子轰击能量:70 eV;色谱柱:HP-5MS, 30 $\text{m}\times 250\text{ }\mu\text{m}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$.质谱全扫描方式用于鉴定水体中未知的嗅味化合物,质量范围为 50—450 amu.水体中嗅味物质的定量测定采用质谱选择离子模式(SIM),特征离子和出峰时间见表 1.实验结果用峰面积表示.

表 1 嗅味物质的响应时间和特征离子

Table 1 Response time and characteristic mass ions for taste and odor compounds

目标物 Compounds	特征离子 Character-istic ion (m/z)	响应时间 Response time/ min	目标物 Compounds	特征离子 Character-istic ion (m/z)	响应时间 Response time/ min
heptandienal	81	9.193	β -Cyclocitral	137	13.443
IPMP	137	10.916	2,4,6-TCA	195	15.418
MB	131	11.228	GSM	112	16.534
IBMP	124	12.585	β -Ionone	177	17.452
MIB	95	12.696			

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 实验条件优化

2.1.1 萃取纤维的选择

根据分析物的极性、挥发性和分子量等参数的不同,需要选择适合于同时吸附多种嗅味物质的萃取纤维,以求萃取纤维既有较强的萃取能力,使分析物在纤维表面涂层顺利扩散并快速达到平衡,又可以在热解吸时迅速脱离^[15].本实验根据各类纤维涂层的物理参数、特性和应用范围,选择了两种适合挥发性物质的纤维头:CAR/PDMS (Carboxen/Polydimethy-sicoxane, 碳分子筛/聚二甲基硅氧烷)和

DVB/CAR/PDMS (Polydimethylsioxane/Divinylbenzene/Carboxen, 二乙烯苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷),并选择了两种不同长度的DVB/CAR/PDMS纤维涂层(1 cm与2 cm)进行实验,以探究不同纤维长度对吸附效果的影响.在65℃、25%(W/V)的NaCl、顶空固相微萃取30 min的条件下,使用85 μm CAR/PDMS、1 cm 50/30 μm DVB/CAR/PDMS和2 cm 50/30 μm DVB/CAR/PDMS等3种纤维头对50 ng·L⁻¹多种嗅味物质混合标准品的萃取效果进行比较.由图1可见,50/30 μm DVB/CAR/PDMS(2 cm)萃取纤维对混合标准品中的9种嗅味物质均有最优的吸附效果.故于后文的分析中,均使用具有该种涂层的萃取纤维进行顶空固相微萃取前处理.

DVB/CAR/PDMS为中等极性、高度交联涂层.其外层为DVB/PDMS,内层为CAR/PDMS,具有一定的分子筛选能力.小分子优先通过外层DVB涂层,后吸附在内层CAR上,而较大分子则保留在外层DVB表面.其具有的高度交联性,使各吸附涂层中的网络结构交错,形成较大的内部空间和比表面积,提升了该纤维涂层的萃取能力^[15].本实验所检测的9种嗅味物质的碳原子数为7—12,位于该纤维涂层的萃取容量内.CAR/PDMS纤维涂层更适用于小分子萃取^[15],对本文选择的部分嗅味物质有较好的吸附效果.对比9种嗅味物质的综合吸附效果,DVB/CAR/PDMS总体而言优于CAR/PDMS,而2 cm的DVB/CAR/PDMS由于具有更多的吸附表面积,因此较1 cm DVB/CAR/PDMS具有更佳的吸附效果.

2.1.2 萃取时间

萃取时间对萃取纤维的吸附效果具有较大影响,决定着萃取纤维的吸附量.在65℃、25%(W/V)的NaCl及恒定速度搅拌的条件下,使用2 cm 50/30 μm DVB/CAR/PDMS对溶液中的嗅味物质进行吸附萃取,考察了萃取时间为20、30、40、60 min时对50 ng·L⁻¹多种嗅味物质混合标准品的萃取效果.由图2可知,嗅味物质的响应值总体而言随着萃取时间的增加而增加,然而当萃取时间从30 min延长至40 min时,嗅味物质的响应值却呈现下降或者不明显增长趋势,类似的趋势在之前的相关研究中也曾被报导^[12].

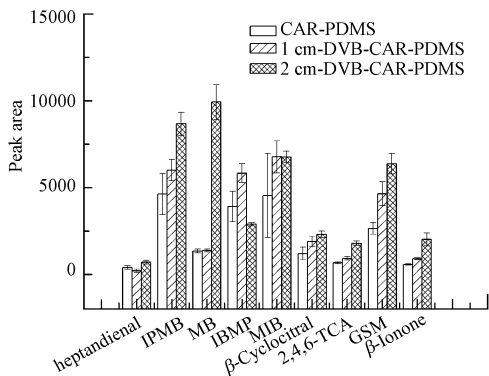


图1 不同萃取纤维对萃取效果的影响
Fig.1 Effects of different HSPME fibers on the relative extraction efficiencies of taste and odor compounds

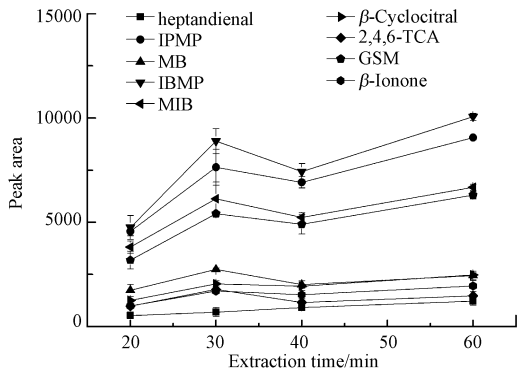


图2 不同萃取时间对萃取效果的影响
Fig.2 Effects of extraction time on the relative extraction efficiencies of taste and odor compounds

理论上,随着萃取时间的延长,萃取纤维上可被检测出的物质的量增大,但可能由于几种待测物质之间存在竞争吸附,延长萃取时间可能使得具有更好吸附性能的物质取代萃取纤维上已被吸附的吸附性能较差的物质^[13],从而导致有些物质的响应值反而相对下降.考虑到GC-MS整体运行加冷却时间为30 min,可使样品的富集与检测同时进行,提高实验效率.因此,从萃取效率和实验效率两方面考虑,选择30 min为最佳萃取时间.

2.1.3 萃取温度

当水体温度升高,将加速水体中挥发性物质从水体中挥发的速度,提高萃取纤维的萃取效果.在25%(W/V)的NaCl、加热30 min及恒定速度搅拌,使用2 cm 50/30 μm DVB/CAR/PDMS对溶液中的嗅味物质进行吸附萃取,考察了萃取温度为35℃、45℃、55℃、65℃及75℃时对50 ng·L⁻¹多种嗅味物质混合标准品的萃取效果.由图3可知,萃取温度在35℃—75℃时的响应值随温度增加而增长.

加热有助于嗅味物质从水样中挥发至顶空中,适当提高加热温度将增强萃取纤维的萃取效果^[14].

但由于热解吸的存在,温度不断增加将促使物质从吸附纤维上解吸下来^[14],且温度升高至 75 ℃ 时,可明显观察出水蒸气的产生,且萃取纤维上的水分可能对 GC-MS 产生损伤^[10].综合考虑以上因素,选择最佳萃取温度为 65 ℃.

2.1.4 解吸时间

解吸时间将影响萃取纤维上萃取物质的解吸程度及再次检测时该物质的响应值.在 65 ℃、顶空固相微萃取 30 min、25% (W/V) 的 NaCl 溶液及恒定速度搅拌的条件下,使用 2 cm 50/30 μm DVB/CAR/PDMS对溶液中的嗅味物质进行吸附萃取,吸附后将萃取纤维插入仪器进样口,分别解吸 1、2、3 min.在仪器运行结束后,再次将萃取纤维进行第二次热解吸.第二次热解吸后残留率见图 4,萃取纤维上嗅味物质的残留率随着热解吸时间的延长而降低,在 3 min 时降至 5% 以下,因此选择解吸 3 min 为最佳解吸时间.

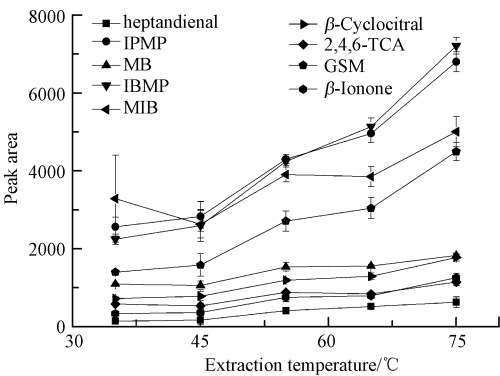


图 3 不同萃取温度对萃取效果的影响

Fig.3 Effects of extraction temperature on the relative extraction efficiencies of taste and odor compounds

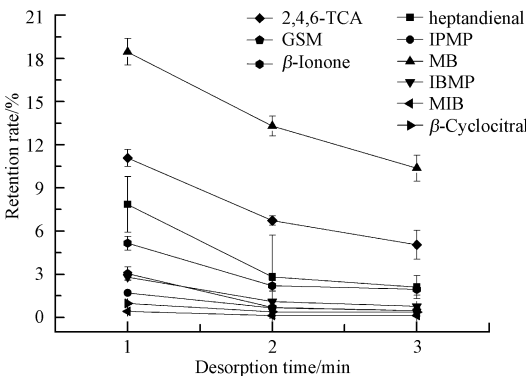


图 4 不同解吸时间对萃取效果的影响

Fig.4 Effects of desorption time on the relative extraction efficiencies of taste and odor compounds

2.2 方法的线性、检出限和加标回收率

在最优顶空固相微萃取-气质联用的前处理条件:萃取纤维:2 cm 50/30 μm DVB/CAR/PDMS;萃取时间:30 min;萃取温度:65 ℃;盐离子浓度:25% (W/V) NaCl 溶液;解吸时间:3 min,用浓度为 1、5、10、20、40、60、100、200 ng·L⁻¹ 的 9 种组分的混合标准溶液建立标准曲线.9 种物质在 1—200 ng·L⁻¹ 范围内线性良好,回归系数 $R^2>0.9$,详见表 2.

表 2 九种嗅味物质的标准曲线及其相关性

Table 2 Linear relationships and relativities of standard curves of nine taste and odor compounds					
目标物 Compounds	回归方程 Regression equation	回归系数 (R^2) Regression coefficient	目标物 Compounds	回归方程 Regression equation	回归系数 (R^2) Regression coefficient
heptandienal	$y = 12.499x - 43.315$	0.9364	β-Cyclocitral	$y = 30.413x + 40.578$	0.9976
IPMP	$y = 120.54x + 129.43$	0.9987	2,4,6-TCA	$y = 20.484x + 42.393$	0.9980
MB	$y = 27.715x + 135.75$	0.9983	GSM	$y = 89.261x + 97.921$	0.9959
IBMP	$y = 120.02x + 80.188$	0.9984	β-Ionone	$y = 19.864x + 6.9422$	0.9857
MIB	$y = 97.447x + 128.93$	0.9982			

重复测定七组低浓度(预估能产生仪器信噪比(S/N)2.5—5 倍的待测浓度,此处设为 3 ng·L⁻¹)混合嗅味物质,当置信水平为 99%时,方法检出限 (MDL) = 3.14SD;方法的测定下限(能够准确定量测定被测物质的最低浓度)为四倍方法检出限浓度.采集太湖水,向其中加入 50 ng·L⁻¹ 的混合标准溶液,按照前文所述的最优条件,测定该方法的加标回收率.该方法的检出限、测定下限及加标回收率详见表 3.

表 3 九种嗅味物质的方法检出限、测定下限及加标回收率

Table 3 The method detection limits (MDL), reliable quantitation limits (RQL) and recoveries ($n=6$) of nine taste and odor compounds

目标物 Compounds	方法检出限 Method detection limits/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定下限 Reliable quantitation limits/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率 Recoveries/%
heptandienal	7.70	30.79	70.2
IPMP	2.30	9.18	78.3
MB	2.66	10.63	67.7
IBMP	1.58	6.31	57.7
MIB	2.70	10.80	84.3
β -Cyclocitral	2.65	10.61	94.8
2,4,6-TCA	1.36	5.43	58.2
GSM	1.76	7.06	78.2
β -Ionone	3.49	13.95	93.8

2.3 饮用水水源地源水中嗅味物质的检测

采用最优的萃取条件及 GC-MS 条件对 2015 年 5 月中旬上海青草沙水库(上海市饮用水水源)、黄浦江水(上海市饮用水水源)、太湖水(苏州市饮用水水源)及石臼漾湿地水(嘉兴市饮用水水源)中的 9 种嗅味物质进行测定.水体中各种嗅味物质的详细结果见表 4.

表 4 城市水源水中 9 种嗅味物质的含量

Table 4 Concentrations of nine taste and odor compounds in drinking water sources

目标物 Compounds/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	青草沙水库 Qingcaosha Reservoir	黄浦江 Huangpu River	石臼漾湿地 Shijiuyang Wetland	太湖 Lake Taihu
heptandienal	73.63±1.05	46.18±8.40	38.95±0.26	47.56±1.60
IPMP	12.49±0.05	12.40±0.02	12.52±0.02	13.05±0.32
MB	34.50±0.86	18.27±0.82	18.57±5.61	67.32±3.17
IBMP	18.27±0.03	18.08±0.01	18.17±0.01	19.29±0.51
MIB	14.27±1.11	12.93±1.02	13.51±2.56	3.94±0.36
β -Cyclocitral	45.90±24.76	17.73±0.27	17.37±0.18	20.35±0.79
2,4,6-TCA	21.51±0.39	19.34±0.05	20.67±0.23	39.72±4.84
GSM	13.56±0.27	12.79±0.17	14.79±0.24	13.99±1.16
β -Ionone	212.51±48.98	47.43±0.33	52.53±3.80	51.19±1.11

在 4 种水源水中 9 种嗅味物质均可检出,且浓度差异不大.在所检测的 9 种嗅味物质中,4 种水源水中的鱼腥味 heptandienal 及芳香味 β -Ionone 的浓度均明显高于其他种类的嗅味物质.除了太湖中 MIB 的含量未超过《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)中规定的限值($10\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)外,其余水体中 MIB 及所有水体中的 GSM 均超过了其限值.

3 结论 (Conclusion)

本研究表明,顶空固相微萃取-气质联用对饮用水中痕量的嗅味物质具有良好的检测效果,方法具有较高的精确度,加标回收率为 57.7%—94.8%,绝大多数物质方法检出限低于 $3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.该方法可应用于检测水源水及饮用水中多种 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级嗅味物质,并为日后建立并完善嗅味物质相关的水质标准提供有力的方法支撑.

参考文献 (References)

- [1] SUNG Y H, LI T Y, HUANG S D. Analysis of earthy and musty odors in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/ion trap mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2005, 65(2): 518-524.
- [2] ZHANG X J, CHEN C, DING J Q, et al. The 2007 water crisis in Wuxi, China: Analysis of the origin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1-3): 130-135.
- [3] GUO L. Ecology-Doing battle with the green monster of Taihu Lake[J]. *Science*, 2007, 317(5842): 1166.
- [4] DIETRICH A M, PHETXUMPHOU K, GALLAGHER D L. Systematic tracking, visualizing, and interpreting of consumer feedback for drinking water quality[J]. *Water Research*, 2014, 66: 63-74.
- [5] PETER A, URS V G. Taste and odour problems generated in distribution systems: A case study on the formation of 2,4,6-trichloroanisole[J]. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 2009, 58(6): 386-394.
- [6] NAKAMURA S, DAISHIMA S. Simultaneous determination of 22 volatile organic compounds, methyl-tert-butyl ether, 1,4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 548(1-2): 79-85.
- [7] 刘佳晶,王鹏辉,吹扫捕集气质联用测定水中嗅味物质的研究[J]. *油气田环境保护*, 2013, 4: 45-47.
- LIU J J, WANG P H. Study on the determination of taste and odor compounds in water by Purge & trap with GC-MS[J]. *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 2013, 24(4): 45-47(in Chinese).
- [8] 付杰,张丽君,张占恩.分散液液微萃取-气相色谱-质谱法测定水样中 4 种嗅味物质[J]. *理化检验-化学分册*, 2013, 49(5): 602-615.
- FU J, ZHANG L J, ZHANG Z E. GC-MS determination of 4 odorous compounds in water sample with dispersive liquid liquid micro-extraction[J]. *PTCA(PART B: CHEM. ANAL)*, 2013, 49(5): 602-615(in Chinese).
- [9] 冯桂学,宋艳,刘莉,等.固相萃取-气相色谱质谱联用法测定地表水中藻致嗅味物质[J]. *中国环境监测*. 2014, 30(6): 163-166.
- FENG G X, SONG Y, LIU L, et al. Determination of taste and odor compounds in surface water using solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2014, 30(6): 163-166(in Chinese).
- [10] CHEN X C, LUO Q, YUAN S, et al. Simultaneous determination of ten taste and odor compounds in drinking water by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(11): 2313-2323.
- [11] SUFFET I H, KHIARI D, BRUCHET A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(6): 1-13.
- [12] 范苓,秦宏兵,张晓赞.顶空固相微萃取气相色谱质谱法同时测定富营养化水体中种异味物质[J]. *江南大学学报(自然科学版)*. 2014, 13(3): 355-359.
- FAN L, QIN H B, ZHANG X Y. Determination of nine off-flavor compounds in water by gas chromatography-mass spectrometry with headspace solid phase micro-extraction[J]. *Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition)*, 2014, 13(3): 355-359(in Chinese).
- [13] BURBANK H M, QIAN M C. Volatile sulfur compounds in Cheddar cheese determined by headspace solid-phase microextraction and gas chromatograph-pulsed flame photometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1066(1-2): 149-157.
- [14] GODAYOL A, ALONSO M, BESALÚ E, et al. Odour-causing organic compounds in wastewater treatment plants: Evaluation of headspace solid-phase microextraction as a concentration technique[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011. 1218(30): 4863-4868.
- [15] 吴采樱,固相微萃取[M].北京:化学工业出版社, 2012: 85-107.
- WU C Y, Solid phase micro extraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 85-107(in Chinese).