

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2018071201

宋荣娜,杨晓芳,吕明晗,等.HS-SPME-GC/MS 同时测定污废水中多种 VOCs 异味物质[J].环境化学,2019,38(5):1047-1056. SONG Rongna, YANG Xiaofang, LYU Minghan, et al. Simultaneous determination of various odorous VOC substances in sewage wastewater by HS-SPME-GC/MS[J].Environmental Chemistry,2019,38(5):1047-1056.

HS-SPME-GC/MS 同时测定污废水中多种 VOCs 异味物质*

宋荣娜^{1,2} 杨晓芳^{2**} 吕明晗^{1,2} 赵 珊^{2,3,4} 廖桂英¹ 王东升^{1,2,3**}

(1.中国地质大学(武汉),武汉,430000; 2.中国科学院生态环境研究中心,环境水质学国家重点实验室,北京,100085;3.中国科学院大学,北京,100049; 4.北京城市排水集团有限责任公司科技研发中心,北京,100124)

摘 要 采用顶空固相微萃取与气相色谱质谱联用技术(HS-SPME-GC/MS),建立了快速定量分析污废水中 多种挥发性有机异味物质(VOCs)的方法.VOCs 异味污染物主要为含氧有机物(OVOCs)、硫醚类(VSCs)和苯 系物(BTEX)等三大类.针对不同异味物质的物化性质,实验优化了 HS-SPME 条件,如萃取纤维涂层、萃取温 度、萃取时间、盐析效应及解析时间等.研究结果表明,DVB/CAR/PDMS(50/30 µm)萃取头针对三类物质的 选择性最高.同时综合各类异味物质的性质,优化顶空固相微萃取实验条件为:在水样中加入 20%(W/V)的 NaCl,65 ℃孵化条件下萃取 30 min,解析 180 s.所建方法的多种 VOCs 在其各自线性范围内线性良好,R²均大 于0.98,相对标准偏差为 9.8%—15.5%,检出限为 4—55 ng·L⁻¹,加标回收率为 79.1%—108.6%.对不同污废水 进行了检测,实验结果证明,此方法可满足不同污废水中多种痕量 VOCs 异味物质的同时检测. 关键词 固相微萃取,气相色谱质谱联用,VOCs,污废水.

Simultaneous determination of various odorous VOC substances in sewage wastewater by HS-SPME-GC/MS

SONG Rongna^{1,2} YANG Xiaofang²** LYU Minghan^{1,2} ZHAO Shan^{2,3,4} LIAO Guiving¹ WANG Dongsheng^{1,2,3}**

(1. China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, 430000, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;

4. Research and Development Center, Beijing Drainage Group Co., Ltd., Beijing, 100124, China)

Abstract: A rapid and quantitative method based on headspace-solid phase micro-extraction (HS-SPME) with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the volatile organic odorous substances (VOCs) produced in sewage wastewater. The studied VOCs, which mainly include OVOCs, VSCs and BTEX, are major odorous pollutants. According to the properties of different odorous substances, the conditions of the HS-SPME, such as extraction fiber coating, extraction temperature, extraction time, salting out effect and resolution time, were optimized experimentally. The results show that DVB/CAR/PDMS (50/30 μ m) has the highest extraction selectivity for the VOCs. The optimal condition was obtained as follows: 20% (*W/V*) NaCl was

* * 通讯联系人,Tel:13811330111, E-mail:xfyang@rcees.ac.cn;wgds@rcees.ac.cn

²⁰¹⁸年7月12日收稿(Received:July 12,2018).

^{*}国家自然科学基金(21577160,51338010,51290282)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21577160, 51338010, 51290282).

Corresponding author, Tel: 13811330111, E-mail: xfyang@ rcees.ac.cn; wgds@ rcees.ac.cn

added to the water sample, and the VOCs were extracted under incubation conditions at 65 °C for 30 min, and then analyzed for 180 s. The VOCs were found to be linear in the validated range with correction coefficients (R^2) better than 0.98. The detection limits of the method were all less than 4— 55 ng·L⁻¹, while the relative standard deviations (RSD) were in a range of 9.8%—15.5%, the average recovery rate was 79.1%—108.6%. This method was used to detect different sewage wastewaters. The experimental results show that the method can simultaneously identify multiple trace odor substances in different sewage wastewaters.

Keywords: headspace solid phase micro-extraction, gas chromatography-mass spectrometry, volatile organic odorous substances, sewage wastewaters.

市政生活污水和工业废水在处理过程中产生的恶臭和挥发性有机物(volatile organic compou-nds, VOCs)逸散到环境空气中,降低环境空气质量,并有可能对厂区工作人员及附近居民的健康造成不良影响^[1-2].因此,近年来有关污水和废水处理过程中的异味污染控制研究得到越来越多的关注,污染废水处 理过程中的异味物质除硫化氢和氨等无机恶臭物质外,各种逸散释放的 VOCs 是主要的化学污染物,并 且多数 VOCs 具有特殊气味,易造成异味或恶臭污染^[3-5].由于污废水中释放的 VOCs 种类和浓度变化非 常复杂,可能包括苯系物、硫化物、含氮有机物和醛、酮等含氧有机物等数十种甚至更多的 VOCs 类物 质,给高效快速分析和识别特征污染物造成困难,使得污染控制技术研究和污染排放监管缺少理论 依据^[4].

使用 CC-MS 方法定性定量测定 VOCs 物质具有测定物质种类多、快速、灵敏度较高的优点^[6].但由 于污废水处理厂水质组分复杂,直接测定气体样品中的 VOCs 存在污染物被稀释、浓缩倍数不足、干扰 因素较多的问题.前期研究发现,为筛查识别特征 VOCs 异味物质,直接测定不同处理环节的污废水样品 则可以极大提高检测效率.此外,有效的样品前处理是分析痕量 VOCs 的关键因素^[7].一般前处理方法有 吹扫捕集法、液液萃取法、固相萃取法.黄旭锋等^[8]采用吹扫捕集与气相色谱-质谱联用法测定水中54 种 VOCs,得到较好的分析结果.但这 54 种 VOCs 主要为烃类和卤代烃,对于水溶性极强的含氧化合物,用 吹扫捕集法测定过程中往往存在回收率低的问题.GUO 等^[9]采用液液萃取法测定水中多种 VOCs,结果 表明,液液萃取前处理技术存在萃取效率低,萃取剂不能满足同时对多种 VOCs 的高灵敏度分析,并且 存在萃取操作复杂等弊端.董军等^[10]比较了不同前处理方法对 GC-MS 法测定水中多种 SVOCs 效率的 影响,结果表明,固相萃取法萃取膜成本高、固体吸附剂容易堵塞、萃取时间长、不适用于大批量样品的 前处理,且对一些低沸点的物质萃取效率极不稳定^[11].固相微萃取(SPME)技术克服了传统样品前处理 技术的缺陷,可根据不同极性和分子量的目标物选择对应的萃取纤维涂层,前处理步骤少、无需有机溶 剂、集样品萃取浓缩进样为一体、灵敏度高、重现性好,大大加快了分析检测的速度^[3,12].孙静、吴颖娟 等^[13-14]使用顶空固相微萃取-气质联用法分别测定原水中不同种类嗅味物质,均得到了较低的检出限和 较好的加标回收率.

本文选取顶空 SPME 做为分析的预富集方法,选取最有代表性的含氧、含硫有机物及苯系物等共 19 种具有特殊气味且嗅阈值较低的 VOCs 异味物质,并用 GC-MS 法进行分析及检测.建立了 HS-SPME-GC/MS 快速测定污废水中 VOCs 异味物质的分析方法.该方法检出限低、加标回收率较好,可以为有关 VOCs 异味污染评价和控制技术的研发提供依据.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

GC/MS-QP2010 气质联用仪(日本岛津公司); MPS 全自动固相微萃取装置;自动进样器连接到程 控温度蒸发器(PTV)人口.带卡口密封盖的 20 mL 萃取瓶.萃取纤维头有 100 μm PDMS (Polydimethysicoxane,聚二甲基硅氧烷)(1 cm, 57300-U Supelco)、50/30 μm DVB /CAR/PDMS (Polydimethysicoxane/ Divinylbenzene/ Carboxen,二乙烯苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷)(1 cm, 57328-U Supelco)、 75 μm CAR /PDMS (Carboxen/ Polydimethy-sicoxane, 碳分子筛/聚二甲基硅氧烷)(1 cm, 57318-U Supelco)、65 μm PDMS/DVB (Polydimethy-sicoxane/ Divinylbenzene, 二乙烯苯/碳分子筛/聚二甲基硅 氧烷)(1 cm, 57310-U Supelco).

标准品:己醛、庚醛、辛醛、壬醛、苯甲醛(以上醛类均为色谱纯);2-甲基异莰醇(2-Methylisoborneol, 2-MIB)、土味素(trans-1,10-Dimethyl-trans-9-decalol, Geosmin)、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、二 丙基二硫醚、二丁基二硫醚、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间+对二甲苯、苯乙烯、1,2,4-三甲苯、氯苯、1,2-二氯 苯(均溶于甲醇中,浓度均为1000 μg·mL⁻¹);高纯氮气(>99.999%).

药品:氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司,需在 450 ℃下烘烤 2 h 备用;甲醇(色谱纯), 购自天津科密欧公司.

标准储备液:10 mL 容量瓶中加入甲醇,在恒温恒湿(25 ℃,相对湿度 50%)条件下准确称重后,向 其中依次加入己醛 10 mg、庚醛 5 mg、辛醛 5 mg、壬醛 5 mg、苯甲醛 6 mg,用甲醇定容至刻度线,得到标 准储备液,各物质质量浓度:己醛 1000 μ g·mL⁻¹、庚醛 500 μ g·mL⁻¹、辛醛 500 μ g·mL⁻¹、壬醛 550 μ g·mL⁻¹、苯甲醛 600 μ g·mL⁻¹;另使用甲醇配制含 2-甲基异莰醇 (2-Methylisoborneol, 2-MIB)、土味 素(trans-1,10-Dimethyl-trans-9-decalol, Geosmin)、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、二丙基二硫醚、二丁基 二硫醚、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间+对二甲苯、苯乙烯、1,2,4-三甲苯、氯苯、1,2-二氯苯(浓度均为 1000 μ g·mL⁻¹)的混合标准储备液.标准储备液在-20 ℃黑暗条件下最多保存1个月.

1.2 实验方法

1.2.1 顶空固相微萃取

在 20 mL 顶空瓶中,加入 2 g 氯化钠,加入 10 mL 待测溶液,拧紧衬有聚四氟乙烯垫片的瓶盖.设定 孵化温度 65 ℃、孵化时间 30 min 及自动搅拌速度 500 r·min⁻¹,待溶液中的氯化钠完全溶解且温度稳定 后,自动萃取装置将瓶口垫片刺破后,推出萃取纤维,于溶液上空进行顶空吸附.萃取 30 min 后,萃取针 头自动插入气相色谱进样口,推出萃取纤维进行解吸,解析时间为 180 s.

1.2.2 GC-MS 操作条件

通过测定,确定最佳的 GC-MS 条件最大灵敏度,分析物的基线分离和高斯分析峰形.

色谱条件: VF-624MS 色谱柱, 柱长 60 m, 内径 0.32 mm, 液膜厚度 1.8 μ m; 载气 He: 流量 1 mL·min⁻¹;不分流进样;进样口温度 250 ℃, 升温程序: 起始温度 40 ℃, 保持 2 min, 以 8 ℃·min⁻¹升温 至 110 ℃, 保持 1 min, 然后以 10 ℃·min⁻¹升温至 260 ℃, 保持 8 min.总升温程序为 34.75 min.通过优化 条件使得分析物的色谱峰得到了很好的分离.

质谱检测条件:EI离子源,电子能量 70 eV;离子源温度 230 ℃;传输线温度 260 ℃;扫描质量范围 50—450 amu.使用这些化合物的保留时间,比较质谱数据的纯化合物与 NIST1998 数据库和每个组分的 特定诊断离子片段来鉴定和分离这些目标化合物.监测离子如表 1 所示^[6, 15].

Table 1 Retention time, ions selected for the SIM mode						
物质名称	分子式	保留时间	特征离子对			
Compounds	Molecular formula	Rentention time/min	Characteristic ions(m/z)			
甲苯	C_7H_8	14.490	91 * ,92			
乙苯	C_8H_{10}	16.985	91 * ,106			
邻二甲苯	C_8H_{10}	17.098	91 * ,106			
间+对二甲苯	C_8H_{10}	17.180	91 * ,106			
苯乙烯	C_8H_8	17.904	104 * ,78			
1,2,4-三甲苯	C_9H_{12}	20.070	105 * ,120			
氯苯	C_6H_5Cl	20.130	112*,77,114			
1,2-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	21.388	146 * ,111,148			
二甲基二硫醚	$C_2H_6S_2$	14.086	94 * ,79			
二甲基三硫醚	$C_2H_6S_3$	20.023	126 * ,45,79			
二丙基二硫醚	$C_6H_{12}S$	22.435	150 * ,43,108			

表1 分析物气相色谱串联质谱检测参	潋
-------------------	---

1050	环 境	化 学	38
			续表1
物质名称 Compounds	分子式 Molecular formula	保留时间 Rentention time/min	特征离子对 Characteristic ions(m/z)
二丁基二硫醚	$C_7H_{14}S$	25.675	57 * ,122,178
己醛	$C_6H_{12}O$	15.634	56 * ,72
庚醛	$C_7H_{14}O$	18.146	70*,71,96
苯甲醛	C_7H_6O	20.128	77 * ,106,105
辛醛	$C_8H_{16}O$	20.332	56 * ,84

 $C_{9}H_{18}O$

 $C_{11}H_{20}O$

 $C_{12}H_{22}O$

注:* 为定性离子.* Quantitative ion.

结果与讨论(Results and discussion) 2

实验条件优化 2.1

2-甲基异莰醇(2-MIB)

土味素(Geosmin)

壬醛

2.1.1 萃取纤维的选择

萃取纤维头的涂层极性对萃取目标物的选择性及灵敏度影响较大.根据目标分析物的极性、分子量 和挥发性等性质的不同,需要选择能同时萃取多种嗅味物质的萃取纤维.这种萃取纤维既能使分析物在 其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解析.在萃取温度为65℃、萃取时间为 30 min以及解吸时间为 180 s条件下,4种不同类型纤维对目标分析物的萃取效果如图 1 所示.



图1 不同萃取纤维对目标物萃取效果的影响(a)含氧有机物(b)硫醚类有机物(c)苯系物 Fig.1 Effects of different extraction fibers on the extraction effect of the VOCs (a) Oxygenated organic matters (b) Thioether organics (c) Monoaromatic hydrocarbons

如图 1 所示,不同萃取纤维头对于不同极性和分子结构的有机物的萃取选择性具有显著差异.对于

22.259

24.284

27.933

57*,70,98

95*,107,135

112*,55,111

含氧有机物,CAR/PDMS 涂层对己醛、庚醛、苯甲醛的萃取效率高于或相当于 DVB/CAR/PDMS 纤维头, 而对辛醛等其他几种分子量较大的含氧有机物的萃取则是 DVB/CAR/PDMS 纤维头最佳.CAR/ PDMS 是多孔聚合物颗粒 CAR 混嵌于液态聚合物 PDMS 中, CAR 多孔颗粒对几乎所有相对分子质量不到 90 的 VOCs 均有强吸附作用. DVB/CAR/PDMS 萃取头为中等极性、高度交联性涂层,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的 DVB 涂层,后吸附在内层的 CAR 上,而较大分子则保留在外层的 DVB 表面.这种萃取涂层具有高度交联性,使各吸附涂层中的网络结构 交错,形成了较大的内部空间和比表面积,提升了纤维涂层的萃取能力.因此,对于含氧有机物的萃取, 优选 DVB/CAR/PDMS 萃取头^[16];对于硫醚类物质,CAR/PDMS 涂层对二甲基二硫醚的萃取效率高于 DVB/CAR/PDMS 涂层,但对于其他几种硫醚的吸附能力均低于 DVB/CAR/PDMS 涂层.因此,对于硫醚 类化合物的萃取,选择 DVB/CAR/PDMS 萃取涂层;对于苯系物,几种不同萃取涂层的萃取效率差别较 小.综上,选取 DVB/CAR/PDMS 作为同时测定这三类化合物的实验萃取纤维头.

2.1.2 萃取温度的影响

萃取温度是影响萃取效率的重要因素之一,对纤维头的萃取效率有双重影响^[4].随着溶液温度的升高,被分析物扩散系数增大,扩散速度随之增大,同时升温加强了对流过程,因此升温有利于缩短平衡时间,提高灵敏度,加快分析速度;温度过高会减小分析物在涂层和溶液中的分配系数,使固相的吸附量减小^[17-18],同时过高温度容易使水蒸发出来对萃取涂层有干扰,降低其分析灵敏度,缩短萃取头寿命.因此,为了避免以上情况的发生,选择合适的萃取温度是保证最佳萃取速度和灵敏度的关键.本研究将DVB/CAR /PDMS (50/30 µm)作为萃取头针,在萃取时间为 30 min 以及解吸时间为 180 s 条件下,分别考察了 30、40、50、60、65、70 ℃下对萃取效率的影响,实验结果如图 2 所示.



图 2 不同萃取温度对目标物萃取效果的影响(a)含氧有机物(b)硫醚类有机物(c)苯系物
 Fig.2 Effects of different extraction temperature on the extraction effect of the VOCs
 (a) Oxygenated organic matters (b) Thioether organics (c) Monoaromatic hydrocarbons

由图 2 可以看出,当温度由 30 ℃升高到 60 ℃时,SPME 的萃取效率有较大幅度的提高,继续升温到

1051

70 ℃时萃取效果反而有所降低.对于己醛、庚醛等小分子量含氧有机物和硫醚类以及苯系物,均在 60— 65 ℃时达到最佳萃取富集效率,进一步提高温度时萃取效率趋于平稳的趋势.壬醛和 2-MIB 等分子量稍 大的含氧有机物,则在温度达到 65 ℃时达到最佳萃取效率.由于过高温度条件下水蒸气对萃取头的寿 命会有很大影响.考虑综合因素,本研究设定 65 ℃为三类物质的最佳萃取温度.

2.1.3 萃取时间的影响

SPME 方法属于动态平衡萃取,萃取时间即为从石英纤维与试样接触到吸附平衡所需要的时间.萃 取时间直接影响到萃取达到平衡,萃取时间短,则吸附不完全;萃取时间过长,则吸附组分可能发生解 析.因此选择合适得萃取时间才能达到最佳的萃取效果,同时实验中保持萃取时间一定可以获得良好的 重现性^[19].本研究将 DVB/CAR/PDMS (50/30 μm)作为萃取头针,在萃取温度为 65 ℃以及解吸时间为 180 s 条件下,分别考察了萃取时间为 15、20、25、30、35 min 对萃取效率的影响.实验结果如图 3 所示.



(a) Oxygenated organic matters (b) Thioether organics (c) Monoaromatic hydrocarbons

从实验结果可以看出,萃取效率随时间的延长先增加后达到稳定或者有所下降,含氧化合物在 25 min达到最高效率,逐渐趋于平稳,在 35 min 时萃取效率降低;含硫有机物在 20-30 min 时依然持续 增加,并在 30 min 后达到稳定状态.为了避免萃取时间过长,其他大分子物质杂质与目标物吸附竞争.因 此,本研究设定 30 min 为最佳萃取时间.

2.1.4 盐浓度的影响

在水样中加入一定的 NaCl 可以降低异味物质在水中的分配比从而可以提高萃取效率^[20],称之为 盐析效应.为了考察盐浓度对各物质萃取效率的影响,本研究将 DVB/CAR/PDMS (50/30 µm)作为萃取 头针,在萃取时间为 30 min,温度为 65 ℃以及解吸时间为 180 s 条件下,分别考察了 0、10%、15%、20%、 25%、30% (W/V)的 NaCl 对萃取效率的影响,实验结果如图 4 所示.实验结果表明,盐浓度在 20%条件 下,这几种物质萃取效率均达到最高,随着盐浓度的增加,萃取效率降低,可能是浓度过高堵塞了纤维涂



层.因此,在20%的盐浓度下萃取纤维头的萃取效果最佳,故实验中采用20%的盐浓度.



(a) Oxygenated organic matters (b) Thioether organics (c) Monoaromatic hydrocarbons

2.1.5 解析时间的影响

解析时间也会影响萃取效率.解析时间过短,可能导致一部分物质未被解析下来;解析时间过长,由于进样口温度较高,则会降低萃取涂层寿命.本研究将 DVB/CAR/PDMS (50/30 µm)作为萃取头针,在 萃取时间为 30 min,萃取温度为 65 ℃条件下,分别考察了在各个实验条件最佳状态下,分别考察了解析 时间为 60、120、180、240、300 s 对萃取效果的影响,结果见图 5.可以看出随着解析时间的延长,目标物解 析效率逐渐变大.对于多数化合物,在 180—300 s 时目标物质的解吸效率趋于平稳,且过长的解析时间 会减小萃取头的寿命,故解吸时间选择 180 s.

2.2 标准曲线的绘制和方法评价

2.2.1 标准曲线的绘制

实验配制不同浓度的标准储备液:将标准储备液准确加入到 10 mL 的超纯水中得到浓度为 50、100、200、500、1000、2000、5000 ng·L⁻¹的各组分的混合标准溶液.在最佳状态下进行测定,绘制标准曲线并进行线性分析.标准工作曲线见表 2,从表 2 可以看出,在水样浓度为 50—5000 ng·L⁻¹的范围内,线性回归系数均在 0.98 以上.说明此标线有良好的线性关系,均可满足进行准确定量分析的要求. 2.2.2 方法评价

按照优化后的方法进行实验,进行加标试验,评价方法的准确度和精密度.配制 2 个不同浓度的超 纯水加标样品(100、1000 ng·L⁻¹),进行加标试验.计算 3 次平行样的 RSD 考察方法的精密度.结果如 表 2所示,该方法的 RSD 在 9.8%—15.5%;按信噪比(信噪比等于 3)确定其检出限,该方法的检出限在 4—55 ng·L⁻¹;加标回收率为 79.1%—108.6%,可满足定量要求.



图 5 不同解析时间对目标物萃取效果的影响(a)含氧有机物(b)硫醚类有机物(c)苯系物 **Fig.5** Effects of desorption time on the extraction effect of the VOCs

(a) Oxygenated organic matters (b) Thioether organics (c) Monoaromatic hydrocarbons

表 2 19 种目标分析物的标准曲线、相关性系数、位出限、相对标准偏差和样品加标画收等	表 2	19种目标分析物的标准曲线	、相关性系数、检出限	、相对标准偏差和样品加标回收率
---	-----	---------------	------------	-----------------

Table 2	Results of calibration	curves, linearity,	detection limits,	, relative standard	deviations, an	d recovery rate of 1	19 VOCs
---------	------------------------	--------------------	-------------------	---------------------	----------------	----------------------	---------

物质名称	回归方程	回归系数(<i>R</i> ²)	检出限	相对标	加标回收	(率 RR/%
Compounds	Regression equation	coefficients	$(ng \cdot L^{-1})$	裡倆差 RSD/%	100 ng•L ⁻¹	1000 ng•L ⁻¹
甲苯	y = 594.48x - 4269.9	0.983	10	15.3	97.5	102.3
乙苯	y = 20064x - 21023.0	0.989	15	14.8	98.3	99.5
邻二甲苯	y = 6119.7x - 6854.8	0.986	18	15.1	102.3	105.2
间+对二甲苯	y = 5484.8x - 6179.1	0.982	24	15.5	99.1	98.3
苯乙烯	y = 6487.3x - 6032.60	0.991	10	11.8	104.8	108.2
1,2,4-三甲苯	y = 9515.2x - 12700	0.982	15	15.3	105.2	103.3
氯苯	y = 391.00x + 1690.4	0.994	20	11.9	104.7	98.3
1,2-二氯苯	y = 4401.6x - 5187.0	0.985	25	14.9	98.5	89.1
二甲基二硫醚	y = 131.20x + 162.04	0.996	27	10.8	99.1	102.4
二甲基三硫醚	y = 437.00x + 7120.6	0.990	55	12.6	79.1	96.8
二丙基二硫醚	y = 1749.5x + 3659.2	0.998	23	9.8	104.3	99.9
二丁基二硫醚	y = 2154.6x + 3906.8	0.992	26	10.2	96.2	89.8
己醛	y = 221.48x + 14478	0.993	8	13.4	91.4	89.5
庚醛	y = 103.87x + 11766	0.991	5	14.2	83.6	102.8
苯甲醛	y = 71.310x + 6905.2	0.993	15	14.8	79.9	90.7
辛醛	y = 788.22x + 62038	0.982	48	15.2	108.6	100.8
壬醛	y = 4935.7x + 712812	0.989	40	15.4	91.2	102.3
2-甲基异莰醇	y = 385.14x + 3229.8	0.996	4	12.1	102.4	95.4
土味素	y = 635.27x + 13535	0.991	4	11.2	103.6	98.3

注: y 表示各化合物的峰面积, x 表示各化合物的浓度. The y represents the peak area of each compound, and x represents the concentration of each compound.

2.3 实际水样的测定

采集制药行业 A 和 B 厂的废水、以及某市政污水厂曝气沉砂池和含水污泥样品进行检测.在 10 mL 水样中加入 20% (W/V)的 NaCl,65 ℃孵化条件下萃取 30 min,解析 180 s,对水样中多种 VOCs 进行同时分析,结果见表 3.在 A 厂废水中总质量浓度最高的是醛类物质,检出总浓度为 54.84 μg·L⁻¹;其次是两种带有土霉味的特殊醇类物质:2-甲基异莰醇和土味素,总质量浓度为 18.87 μg·L⁻¹;硫醚类和苯系物含量较低.A 厂产生的 2-甲基异莰醇和土味素嗅阈值极低,因此造成在 A 厂区的下风向经常有严重的土霉味.B 厂废水中总质量浓度最高的是醛类物质,总浓度为 35.68 μg·L⁻¹;其次是苯系物和硫醚类物质,分别为 24.85 μg·L⁻¹和 20.95 μg·L⁻¹.某市政污水曝气沉砂池工段总质量浓度最高的是硫醚类,总浓度为 30.88 μg·L⁻¹;其次是苯系物,总质量浓度为 10.23 μg·L⁻¹.在含水污泥中,总质量浓度最高的是苯系物,总浓度为 30.88 μg·L⁻¹;其次是苯系物,总质量浓度为 10.23 μg·L⁻¹.在含水污泥中,总质量浓度最高的是苯系物,总浓度为 23.21 μg·L⁻¹;其次是硫醚类物质,总质量浓度为 20.06 μg·L⁻¹.在污水厂下风向经常出现腐败和苦涩味,造成这种异味的物质除硫化氢外,应主要是硫醚类物质.这些物质不仅造成恶臭污染,也是主要的 VOCs 污染物,在污废水处理过程中伴生空气污染问题.

表3 不同污废水中异味物质的含量(ng·L ⁻¹)						
Table 3 Concentration of VOCs in different waste waters $(ng \cdot L^{-1})$						
物质名称	A厂废水	B厂废水	曝气沉砂池	含水污泥		
Compounds	A plant wastewater	B plant wastewater	Aerated grit chamber	Aqueous sludge		
醛类化合物	548.4	356.8	-	_		
2-甲基异莰醇	102.3	—		—		
土味素	86.4	-	U –	—		
苯系物	65.7	248.5	102.3	232.1		
硫醚类	39.9	209.5	308.8	200.6		

注:测定时各水源均稀释 100 倍.The samples were diluted by 100 times.

3 结论(Conclusion)

本研究将 SPME 前处理技术与 GC-MS 联用技术用于同步检测污废水中多种痕量 VOCs 异味物质. 主要异味物质分为含氧有机物、硫醚类和苯系物等 3 类,本方法萃取选择性、检测灵敏度和精度均满足 分析实验要求,所得标准曲线线性关系、重现性良好,可应用于快速、同步测定市政污水和工业废水中多 种 VOCs 异味或恶臭物质,并可以为 VOCs 异味污染评价和控制技术的研发提供支撑.

参考文献(References)

- [1] AGUS E, LIM M H, ZHANG L, et al. Odorous compounds in municipal wastewater effluent and potable water reuse systems [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(21): 9347-9355.
- [2] KOTOWSKA U, ZALIKOWSKI M, ISIDOROV V A. HS-SPME/GC-MS analysis of volatile and semi-volatile organic compounds emitted from municipal sewage sludge [J]. Environ Monit Assess, 2012, 184(5): 2893-2907.
- [3] GHADER M, SHOKOUFI N, ES-HAGHI A, et al. Headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) combined with GC-MS as a process analytical technology (PAT) tool for monitoring the cultivation of C. tetani [J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2018, 1083:222-232.
- [4] ALLARD S, CHARROIS J W, JOLL C A, et al. Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography mass-spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2012, 1238:15-21.
- [5] YANG Y Q, YIN H X, YUAN H B, et al. Characterization of the volatile components in green tea by IRAE-HS-SPME/GC-MS combined with multivariate analysis [J]. PLoS One, 2018, 13(3): e0193393.
- [6] QIN Z, PANG X, CHEN D, et al. Evaluation of Chinese tea by the electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry: Correlation with sensory properties and classification according to grade level [J]. Food Research International, 2013, 53(2): 864-874.
- [7] LARA-GONZALO A, SANCHEZ-URIA J E, SEGOVIA-GARCIA E, et al. Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS [J]. Talanta, 2008, 74(5): 1455-1462.

[8] 黄旭锋, 闫海阔, 姚林江,等.吹扫捕集-快速气相色谱-质谱联用法测定水中 54 种挥发性有机物 [J]. 环境工程学报, 2015, 9

(4): 2014-2020.

HUANG X F, YAN H K, YAO L J, et al. Determination of 54 volatile organic compounds in water by purge and trap-fast gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(4): 2014-2020(in Chinese).

- [9] GUO Q, LI X, YU J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry for the screening of potent swampy/septic odor-causing compounds in two drinking water sources in China [J]. Analytical Methods, 2015, 7(6): 2458-2468.
- [10] 董军,武法伟,刘文,等.不同前处理方法对 GC-MS 法测定水中多种 SVOCs 效率的影响 [J].环境监测管理与技术,2017,29 (6):50-53.
 DONG J, WU F, LIU W, et al. Effects of different pretreatment methods on the determination of the efficiency of various SVOCs in water by GC-MS method[J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2017, 29(6): 50-53(in Chinese).
- [11] 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.
- [12] CHEN Q, SONG J, BI J, et al. Characterization of volatile profile from ten different varieties of Chinese jujubes by HS-SPME/GC-MS coupled with E-nose [J]. Food Res Int, 2018, 105:605-615.
- [13] 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 J, WANG R, YIN D. Simultaneous determination of nine odorant substances in urban source water by headspace solid phase microextraction-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(2): 280-286(in Chinese).

- [14] 吴颖娟,陈飒,邓怡,等. HS-SPME/GC/MS 法测定水中甲硫醚和二甲基三硫醚 [J]. 中国给水排水, 2017, 24(33): 124-127.
 WU Y, CHEN W, DENG Y, et al. Determination of methyl sulfide and dimethyl trisulfide in water by HS-SPME/GC/MS method [J]. China Water and Wastewater, 2017, 24(33): 124-127(in Chinese).
- [15] TIAN T, YANG H, YANG F, et al. Optimization of fermentation conditions and comparison of flavor compounds for three fermented greengage wines [J]. LWT. Food Science and Technolog, 2018, 89:542-550.
- [16] SAWOSZCZUK T, SYGUŁA-CHOLEWIŃSKA J, DEL HOYO-MELÉNDEZ J M. The detection of active moulds on historical silk by the means of the headspace-solid phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry method [J]. Textile Research Journal, 2017, 88(9): 1013-25.
- [17] 张怀敏,段国锋,陈嘉,等. 基于 SPME-GC-MS 和 HS-GC-MS 分析变质醋中挥发性成分 [J]. 中国调味品, 2017, 42(1): 31-36.
 ZHANG H, DUAN G, CHEN J, et al. Analysis of Volatile Components in metamorphic vinegar based on SPME-GC-MS and HS-GC-MS [J]. Chinese Condiment, 2017, 42(1): 31-36(in Chinese).
- [18] 刘斐,段凤魁,李海蓉,等.固相微萃取-气相色谱串联质谱法检测北京大气细颗粒物中的多环芳烃 [J].分析化学,2015,43 (4):540-546.

LIU F, DUAN F, LI H, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing fine particles by solid phase microextraction-gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(4): 540-546(in Chinese).

- [19] PAPAGEORGIOU M, LAMBROPOULOU D, MORRISON C, et al. Direct solid phase microextraction combined with gas chromatographymass spectrometry for the determination of biogenic amines in wine [J]. Talanta, 2018, 183:276-282.
- [20] LUCAIRE V, SCHWARTZ J J, DELHOMME O, et al. A sensitive method using SPME pre-concentration for the quantification of aromatic amines in indoor air [J]. Anal Bioanal Chem, 2018, 410(7): 1955-1963.