

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.18.024

顶空固相微萃取/气质联用测定水中10种致嗅物质

彭睿, 马越, 张文艺

(深圳市深水龙华水务有限公司, 广东 深圳 518110)

摘要: 采用顶空固相微萃取/气相色谱质谱法测定水体中二乙基二硫醚、二甲基三硫醚、2,4-辛二烯醛、正壬醇、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、 β -环柠檬醛、吲哚、2,4,6-三氯苯甲醚、2-甲基异莰醇、土臭素等10种微生物源致嗅物质。用单因素实验优化了气相色谱升温程序、固相微萃取纤维头涂层、氯化钠加入量、萃取温度、萃取时间、解吸时间。结果表明,使用85 μm CAR/PDMS萃取纤维头、每10 mL水样中加入3.5 g氯化钠、于80 $^{\circ}\text{C}$ 萃取温度下萃取60 min、于250 $^{\circ}\text{C}$ 进样口中解吸5 min时,对10种嗅味物质的测定效果良好。同时,在《生活饮用水标准检验方法 第8部分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)推荐的2-甲基异莰醇检测方法基础上,将2-甲基异莰醇与内标物2-异丁基-3-甲氧基吡嗪保留时间附近处的升温速率调整至0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,可有效避免两物质难以分离,从而导致低浓度下2-异丁基-3-甲氧基吡嗪在95 m/z 处的碎片会影响2-甲基异莰醇定量的问题。在此条件下,10种嗅味物质在5.0~80.0 ng/L范围内线性良好,方法检出限为0.05~3.26 ng/L,加标回收率为74.3%~128.1%,相对标准偏差为1.9%~14.4%。此方法预处理简便、检测快速、灵敏度高,适用于水体中10种微生物源致嗅物质的检测。

关键词: 致嗅物质; 固相微萃取; 气相色谱-质谱法

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)18-0147-08

Online Headspace Solid-phase Microextraction/Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Determination of Ten Odorous Compounds in Water

PENG Rui, MA Yue, ZHANG Wen-yi

(Shenzhen Shenshui Longhua Water Co. Ltd., Shenzhen 518110, China)

Abstract: A headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry method was used to determine 10 microbial-derived odorous compounds in water, including diethyl disulfide, dimethyl trisulfide, 2,4-octadiene aldehyde, n-nonanol, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, β -cyclocitral, indole, 2,4,6-trichloroanisole, 2-methylisoborneol and geosmin. The gas chromatography ramp-up procedure, solid phase microextraction fiber head coating, dosage of sodium chloride, extraction temperature, extraction time and desorption time were optimized by single factor experiments. The 10 microbial-derived odorous compounds were well detected under the following conditions: 85 μm CAR/PDMS extraction fiber head, adding 3.5 g of sodium chloride to every 10 mL of water sample, extracting at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 60 min and desorption at 250 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min in the injection port. Based on the 2-methylisoborneol detection method recommended in *Standard Examination Methods for Drinking Water—Part 8: Organic Indices*, the temperature rise rate near the retention time of 2-methylisoborneol and 2-isobutyl-3-methoxypyrazine was adjusted to 0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, which effectively avoided the 2-isobutyl-3-methoxy pyrazine

fragments at 95 m/z at low concentration affecting the quantification of 2-methylisobornol caused by the difficult separation between 2-methylisoborneol and 2-isobutyl-3-methoxypyrazine. Under these conditions, the linearity of the 10 microbial-derived odorous compounds was good in the range of 5.0–80.0 ng/L, the detection limits were 0.05–3.26 ng/L, the spiked recoveries were between 74.3% and 128.1%, and the relative standard deviations were 1.9%–14.4%. This analytical method is simple, rapid and sensitive, and is suitable for the detection of 10 kinds of microbial-derived odorous compounds in water.

Key words: odorous compounds; solid-phase microextraction; GC-MS

目前饮用水中致嗅物质数量多、种类复杂、来源多样。刘则华等^[1]按照易致嗅物质的来源进行分类,建立了一个涵盖了800余种易致嗅物质的数据库,并在此基础上圈定了200余种优先异味化学物质。其中2,4,6-三氯苯甲醚、2-甲基异茨醇(2-MIB)、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、土臭素(GSM)是典型的土霉味致嗅物质。2-甲基异茨醇可从放线菌、蓝藻中分离得到^[2-3],在水体产生藻华时,水体中也能检出2-甲基异茨醇、土臭素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪^[2]。2,4,6-三氯苯甲醚容易在给水管网中由生物甲基化作用而形成,造成管网水中出现嗅味问题^[4]。二乙基二硫醚、二甲基三硫醚主要是在水体出现藻华后厌氧微生物活动而产生的腐败恶臭类的致嗅物质,太湖、无锡都曾因为藻华后厌氧微生物产生极高浓度的二甲基三硫醚而导致水体发臭^[5-6]。目前,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)已将二甲基二硫醚和二甲基三硫醚列入水质标准中,限值为30 ng/L,因此硫醚类物质的致嗅问题愈发值得关注。除藻类暴发外,水生生物腐败后也容易产生吲哚等腐败味致嗅物质。 β -环柠檬醛、2,4-辛二烯醛也是典型的由藻类产生的致嗅醛类^[7]。此外,还有报道铜绿微囊藻能产生正壬醇等致嗅物质^[8]。

以上这10种由于藻类或微生物活动而形成的致嗅物质在水体中含量极低,且嗅阈值也极低。有报道表明,2-MIB、土臭素、 β -环柠檬醛、二甲基三硫醚的嗅味阈值分别仅为9、4、500、10 ng/L,在无锡自来水嗅味突发事件中,二甲基三硫醚原水浓度曾高达11 399 ng/L^[9]。二乙基二硫醚仅需0.84 ng/L即可引起臭味、土味等不适气味^[10],因此需要高度关注微生物源致嗅物质。为了能够精准测定这10种致嗅物质在水体中的浓度,富集技术为核心关键。目前有文献报道可采用液-液萃取法^[11-12]、固相萃取

法^[13]等,但液-液萃取法需要大量有机溶剂,容易造成环境污染,且操作繁琐、复杂;固相萃取法虽容易完成自动化操作,但是加标回收率较低^[14-15]。顶空固相微萃取是在固相萃取法的基础上发展起来的技术,具有水样前处理简单、痕量挥发性有机物富集效果良好、灵敏度和准确度高、易于实现全自动分析等优点。目前固相微萃取法已成为痕量有机物的热门分析方法,尤为等^[16]参照《水和废水标准检验方法》,使用固相微萃取-气质联用法对水体中2-甲基异茨醇、土臭素进行方法验证及检测,验证得到2-甲基异茨醇、土臭素的工作曲线 r^2 为0.995 7~0.997 9,加标回收率为80%~92%,检出限为0.36~0.91 ng/L;葛璇等^[17]使用顶空固相微萃取-气质联用法对水中4种硫醚类物质进行了检测,结果表明,工作曲线线性良好,相关系数均大于0.995,在不同水质基底的加标回收率为80%~103%;冯桂学等^[18]使用顶空固相微萃取-气质联用法对水中8种致嗅物质进行了检测,其中包含2,4,6-三氯苯甲醚、2,3,6-三氯苯甲醚、2,3,4-三氯苯甲醚等三种多氯苯甲醚,结果表明,8种致嗅物质线性良好, r^2 为0.997 0~0.999 9,加标回收率为89.2%~105.4%;陈克云等^[19]采用顶空固相微萃取-气质联用法测定了水中 β -环柠檬醛等藻源致嗅物质,各物质线性良好,相关系数为0.997 0~0.999 0,加标回收率为82%~125%。

本研究建立了一种在线顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中10种微生物源致嗅物质的痕量分析方法,在对分析条件进行优化的基础上,对方法的有效性进行了验证。

1 实验部分

1.1 仪器及药品

Trace1300-ISQ 气质联用仪(美国 ThermoFisher 公司);CTC 三合一自动进样器(美国 ThermoFisher

公司);HP-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm 色谱柱(美国 Agilent 公司);固相微萃取纤维头为 85 μm CAR/PDMS、30 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB、100 μm PDMS、50/30 μm DVB/CAR/PDMS(美国 Supelco 公司)。

高纯 He(纯度 99.999%,深圳市粤佳气体有限公司);2-甲基异莰醇、土臭素标准溶液(甲醇中,100 mg/L,美国 Supelco 公司);β-环柠檬醛、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2,4,6-三氯苯甲醚标准溶液(甲醇中,100 mg/L,美国 O2Si);二甲基三硫醚标准溶液(甲醇中,1 000 mg/L,美国 O2Si);二乙基二硫醚(25 g,纯度≥99%,上海阿拉丁);正壬醇(1 mL,纯度≥98%,德国 DR 公司);吡啶(10 mg,纯度≥99%,德国 DR 公司);2,4-辛二烯醛(100 mg,纯度≥98%,上海源叶生物);氯化钠(纯度≥98%,上海国药);甲醇(色谱纯,上海国药);Direct-Q8 超纯水系统(德国默克密理博公司)。

1.2 顶空固相微萃取程序

取一定量的氯化钠于 20 mL 顶空瓶中,加入 10 mL 水样,使用含聚四氟乙烯垫片的瓶盖进行密封并放入样品盘中。随后通过自动进样器的机械臂将顶空瓶移入加热振荡器中,振荡器转速设定为 250 r/min。在加热振荡器中顶空瓶及水样预热至一定萃取温度后平衡 2 min。在平衡结束后将纤维头插入样品瓶中,在一定萃取温度下萃取一定时间。最后将萃取纤维头移入 250 °C 的进样口中解吸一定时间。本实验在单因素条件下对萃取纤维头、加盐量、萃取温度、萃取时间、脱附时间进行了优选。

在每种纤维头使用之前,均需按照每种纤维头的说明书对其进行老化处理。并且在每一针进样之后,将纤维头移至 270 °C 老化模块中,用氮气气吹 2 min,以彻底清除残留在纤维头上的 10 种微生物源致嗅物质,防止交叉污染。

1.3 气相色谱分析条件

在国标《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)中,2-MIB 和 GSM 的顶空固相微萃取-气质联用检测法里推荐使用色谱柱 HP-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm。推荐使用的升温程序为 60 °C 保持 2.5 min,以 8 °C/min 的速度升温至 250 °C 并保持 5 min。此方法中,由于内标物 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪与 2-甲基异莰醇保留时间相近,且内标物易在 HP-5 柱子中拖尾,因此

容易导致两种物质难以分离。

从 NIST 谱图库中得知,内标物第五大丰度的峰为 95 *m/z*,与 2-甲基异莰醇的定量离子相同,而在 107 *m/z* 处丰度极低。因此 2-甲基异莰醇使用 95 *m/z* 作为定量峰时,会有部分来自内标物的 95 *m/z* 碎片离子计入峰面积中,且 2-甲基异莰醇浓度越低,内标物对其定量影响越大。对 2-甲基异莰醇浓度为 10 ng/L 的水样进行检测,分别用 95 *m/z* 与 107 *m/z* 作为定量峰制作工作曲线,结果表明,使用 95 *m/z* 作为定量峰时测得的结果比使用 107 *m/z* 作为定量峰测得的结果高出 22.6%;对 2-甲基异莰醇浓度为 5 ng/L 的水样进行检测时高出 30.4%。因此对低浓度的 2-甲基异莰醇而言,使用 95 *m/z* 作为定量峰时不可忽略内标物对其定量的影响。

从 NIST 谱图库中得知,2-甲基异莰醇 95 *m/z* 离子丰度为 107 *m/z* 离子丰度的 4.08 倍。选用 107 *m/z* 离子作为定量离子,虽可避免内标物影响其定量,但会降低检测方法的灵敏度。对 10 ng/L 的 2-甲基异莰醇进行扫描,在 TIC 通道中提取 95 *m/z* 与 107 *m/z* 两个通道,结果见图 1。因此,考虑尽可能将两物质分开,应使用 95 *m/z* 作为 2-甲基异莰醇的定量峰。

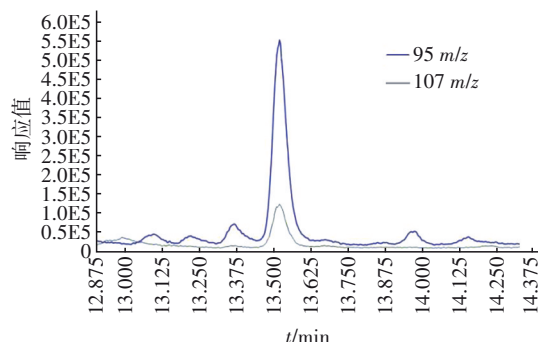


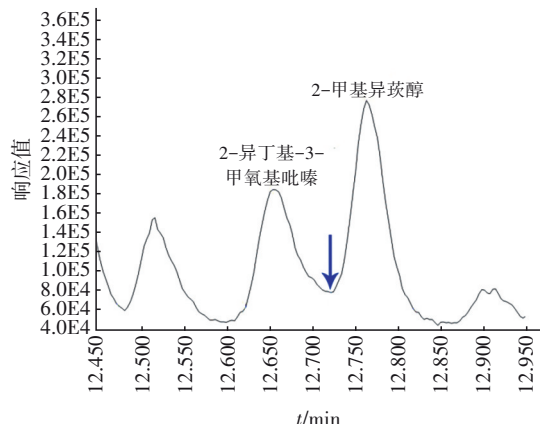
图1 10 ng/L 2-甲基异莰醇 95 *m/z* 与 107 *m/z* 通道信号对比

Fig.1 Comparison of channel signals of 10 ng/L 2-methylisoborneol at 95 *m/z* and 107 *m/z*

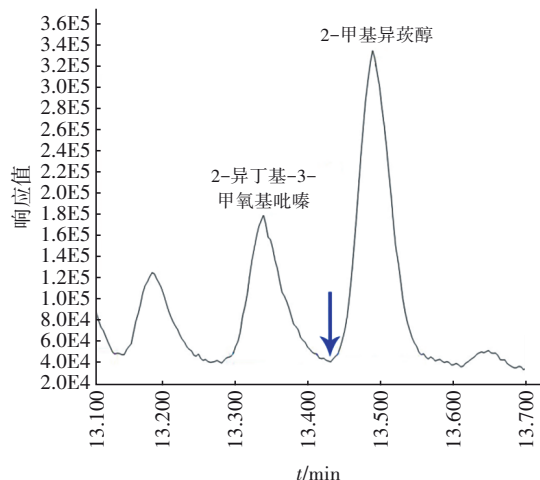
经实验发现,在内标物与 2-甲基异莰醇的保留时间附近将升温速率设置为 0 °C/min,此条件下两物质分离度达 1.55,可认为两物质达成了分离,极大降低了使用 95 *m/z* 作为定量峰时内标物对 2-甲基异莰醇定量的影响。采用该方法,内标物添加量为 10 ng/L、2-甲基异莰醇为 10 ng/L 时优化的分离效果如图 2 所示。

具体方法:载气为恒流模式,流速为 1.2 mL/min,

解吸温度 250 ℃, 30 ℃保持 2 min, 以 8 ℃/min 的速度升温至 120 ℃并保持 2 min, 以 25 ℃/min 的速度升温至 250 ℃并保持 5 min。在此方法下, 配制每种物质均为 100 ng/L 的混标溶液, 分离效果见图 3。



a. 2-MIB 为 10 ng/L 时国标法分离图



b. 2-MIB 为 10 ng/L 时调整后分离图

图2 国标法优化前、后分离效果对比

Fig.2 Comparison of the separation effect before and after optimization of the national standard method

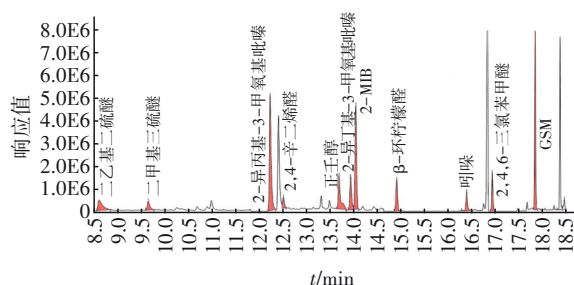


图3 100 ng/L 混标溶液中 10 种微生物源致嗅物质及内标的 SIM 谱图

Fig.3 SIM spectra of 10 microbial-derived odorous compounds and internal standards in 100 ng/L mixed standard solution

由图 3 可见, 各物质峰型良好, 分离度良好。因此可认为能使用此气相分析条件来建立 10 种微生物源致嗅物质的分析方法。

1.4 质谱分析条件

质谱分析条件: 离子源温度 300 ℃, 传输线温度 280 ℃, 电离能量 70 eV, 扫描模式为 SIM, 溶剂延迟时间 6 min。

10 种微生物源致嗅物质的选择性离子参数和保留时间如表 1 所示。

表 1 10 种微生物源致嗅物质的选择性离子参数和保留时间

Tab.1 Selective ions and retention times of 10 microbial-derived odorous compounds

| 项 目 | 保留时间/ min | 定量离子 (m/z) | 定性离子 (m/z) |
|----------------|--------------|---------------|---------------|
| 二乙基二硫醚 | 8.630 | 122 | 66 |
| 二甲基三硫醚 | 9.670 | 126 | 79 |
| 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪 | 12.220 | 137 | 152 |
| 2,4-辛二烯醛 | 12.500 | 81 | 67 |
| 正壬醇 | 13.670 | 70 | 69 |
| 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪* | 13.910 | 124 | 94 |
| 2-甲基异莰醇 | 14.020 | 95 | 107 |
| β -环柠檬醛 | 14.880 | 137 | 152 |
| 吡嗪 | 16.354 | 117 | 90 |
| 2,4,6-三氯苯甲醚 | 16.890 | 195 | 210 |
| 土臭素 | 17.790 | 112 | 125 |

注: *2-异丁基-3-甲氧基吡嗪为内标物。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取条件的优选

2.1.1 纤维头

选取常用的 85 μm CAR/PDMS (A)、30 μm PDMS (B)、65 μm PDMS/DVB (C)、100 μm PDMS (D)、50/30 μm DVB/CAR/PDMS (E) 等 5 种固相微萃取纤维头, 在其他前处理条件相同的情况下, 对 10 种微生物源致嗅物质进行富集。

不同纤维头对致嗅物质的吸附效果如图 4 所示。

由图 4 可见, 除 85 μm CAR/PDMS 外, 其余 4 种纤维头均有至少 1 种致嗅物质极难吸附, 因此选择 85 μm CAR/PDMS 纤维头为最优。

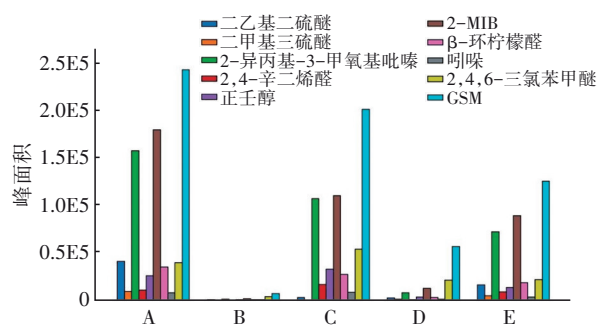


图4 不同纤维头对致嗅物质的吸附效果

Fig.4 Adsorption effect of different fiber on odorous compounds

2.1.2 加盐量

在水样中加入氯化钠,可有效降低10种微生物源致嗅物质在水中的溶解度,使致嗅物质更好地挥发至气相中,萃取纤维头更容易富集水体中的痕量致嗅物质。分别将0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.5、4.5 g盐加到10 mL水样中,在其他前处理条件相同的情况下,各物质的最终峰面积见图5。可见,向10 mL水中加入1.5 g盐时,大部分物质已接近平衡,继续加盐对其最终峰面积大小影响很小,甚至会有所下降。相对于其他致嗅物质而言,纤维头对吡嗪的吸附能力较差,在加盐量为3.5 g时吡嗪最终峰面积最大,因此选择加盐量为3.5 g。

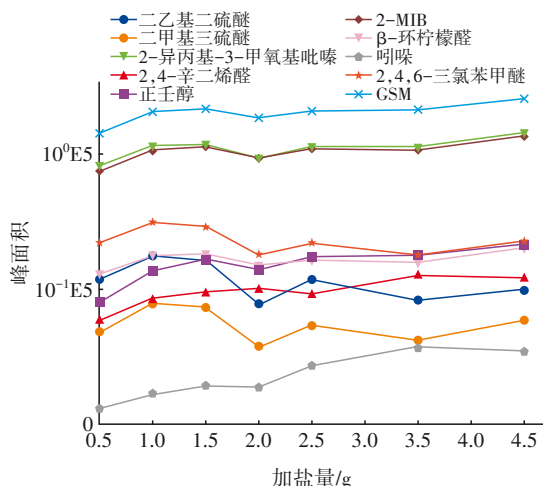


图5 不同加盐量对致嗅物质吸附效果的影响

Fig.5 Effect of different salt addition on the adsorption effect of odorous compounds

2.1.3 萃取时间

随着萃取时间的增加,纤维头涂层会因自身吸附位点的饱和而达到吸附平衡。将各致嗅物质分别萃取10、20、30、40、50、60 min,在其他前处理条件

相同的情况下,各物质的最终峰面积见图6。可见,萃取时间为60 min时,虽有7种致嗅物质的峰面积仍有上升趋势,但已能满足实验分析条件。因此,选择萃取时间为60 min。

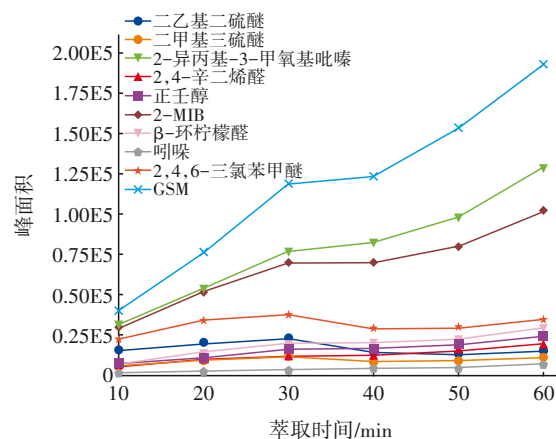


图6 不同萃取时间对致嗅物质吸附效果的影响

Fig.6 Effect of different extraction times on the adsorption effect of odorous compounds

2.1.4 萃取温度

分别选择萃取温度为30、40、50、60、70、80℃,在其他前处理条件相同的情况下,考察萃取温度对纤维头涂层吸附致嗅物质效果的影响,结果见图7。可见,当萃取温度为60℃以上时,除土臭素和2-异丙基-3-甲氧基吡嗪外,其他致嗅物质峰面积都已接近最大值。因此选择80℃为最佳萃取温度。

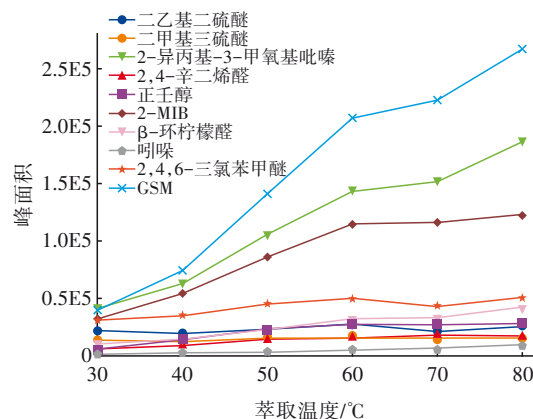


图7 不同萃取温度对致嗅物质吸附效果的影响

Fig.7 Effect of different extraction temperatures on the adsorption effect of odorous compounds

2.1.5 解吸时间

在其他前处理条件相同的情况下,将脱附温度设定为250℃,分别选择解吸时间为3、4、5、6、7 min进行实验,结果如图8所示。可见,当解吸时间为5

min时,所有物质均可获得最大的最终峰面积,因此选择解吸时间为5 min。

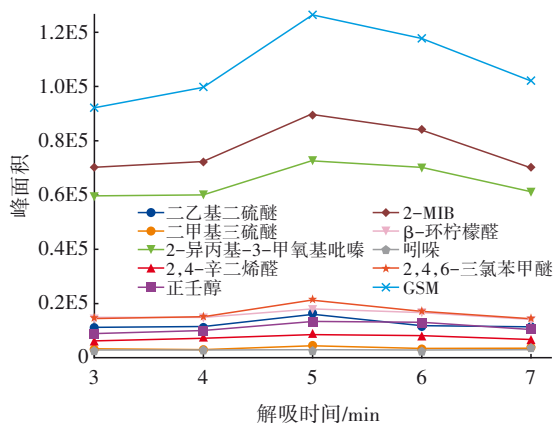


图8 不同解吸时间对致嗅物质检测效果的影响

Fig.8 Effect of different desorption times on the detection of odorous compounds

2.2 各致嗅物质的线性关系与检出限

将10种微生物源致嗅物质配制成浓度为5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、40.0、60.0、80.0 ng/L的标准系列。以标准系列中的物质浓度为横坐标,以各物质的响应面积与内标物的比值为纵坐标,制得工作曲线,结果见表2。由表2可知,10种微生物源致嗅物质线性拟合 $r^2 > 0.9950$,线性良好。

表2 10种微生物源致嗅物质的线性关系和检出限

Tab.2 Linearity and detection limits of 10 microbial-derived odorous compounds

| 项 目 | 拟合方程 | r^2 | LOD/(ng·L ⁻¹) |
|---------------|------------------------|--------|---------------------------|
| 二乙基二硫醚 | $y = 0.5897x + 0.8323$ | 0.9962 | 0.77 |
| 二甲基三硫醚 | $y = 0.4139x - 2.1431$ | 0.9973 | 2.46 |
| 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪 | $y = 5.0185x - 1.2152$ | 0.9979 | 0.11 |
| 2,4-辛二烯醛 | $y = 0.4065x + 0.8901$ | 0.9988 | 1.00 |
| 正壬醇 | $y = 0.7680x + 8.1125$ | 0.9956 | 0.31 |
| 2-甲基异茨醇 | $y = 3.9514x + 1.2559$ | 0.9995 | 0.19 |
| β -环柠檬醛 | $y = 0.9433x - 0.3326$ | 0.9951 | 0.29 |
| 吡咯 | $y = 0.3628x + 2.7260$ | 0.9956 | 1.01 |
| 2,4,6-三氯苯甲醚 | $y = 0.8280x + 3.0226$ | 0.9962 | 3.26 |
| 土臭素 | $y = 8.2305x - 5.2102$ | 0.9956 | 0.05 |

将各物质在3倍信噪比处的浓度视为各物质的最低检出限(LOD),用公式 $LOD = 3C/S$ 进行计算,其中 C 为化合物浓度, S 为该浓度下致嗅物质的信噪比,最终计算得此方法的检出限为0.05~3.26 ng/L。

2.3 实际样品分析

连续进15针样品,考察此方法内标物的稳定性,结果见图9。内标物峰面积RSD为5.6%,在平均线两侧均匀分布,峰面积大,稳定性良好。

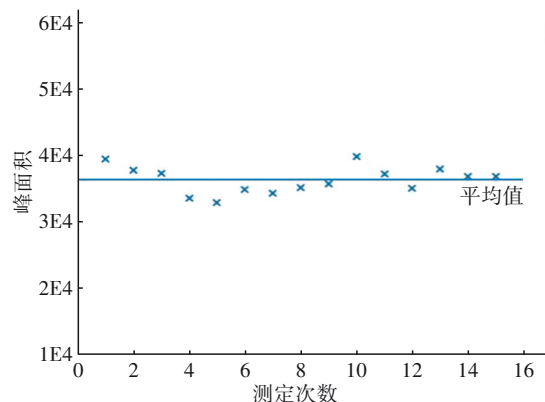


图9 连续15针进样内标物稳定性测试图

Fig.9 Stability test chart of internal standard for continuous 15-needle injection

对水厂生产运行中实际使用的水库源头水进行测定,并进行5次10 ng/L的加标回收实验,结果见表3。

表3 水源水水样加标回收实验结果($n=5$)

Tab.3 Results of spiked recovery experiments for surface water samples ($n=5$)

| 项 目 | 背景 值/(ng· L ⁻¹) | 回收率/% | | | | | | RSD/ % |
|-------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----------|
| 二乙基二硫 醚 | 3.8 | 83.1 | 112.1 | 109.2 | 118.6 | 91.0 | 10.7 | |
| 二甲基三硫 醚 | 0.0 | 100.3 | 82.8 | 82.4 | 91.2 | 114.8 | 14.4 | |
| 2-异丙基-3- 甲氧基吡嗪 | 0.7 | 121.1 | 118.4 | 110.4 | 108.4 | 104.3 | 5.9 | |
| 2,4-辛二烯 醛 | 0.6 | 117.8 | 109.0 | 116.6 | 84.5 | 89.3 | 14.1 | |
| 正壬醇 | 40.4 | 114.7 | 98.5 | 121.7 | 101.1 | 110.7 | 1.9 | |
| 2-甲基异茨 醇 | 1.7 | 92.9 | 92.2 | 94.5 | 92.3 | 82.6 | 4.4 | |
| β-环柠檬醛 | 1.9 | 74.3 | 85.2 | 82.4 | 90.1 | 99.7 | 9.0 | |
| 吡咯 | 1.1 | 87.1 | 102.0 | 97.1 | 88.7 | 115.7 | 10.6 | |
| 2,4,6-三氯苯 甲醚 | 5.2 | 128.1 | 118.9 | 126.3 | 124.1 | 122.9 | 2.0 | |
| 土臭素 | 0.0 | 100.4 | 101.1 | 98.5 | 103.1 | 91.4 | 4.6 | |

由表3可见,加标回收率为74.3%~128.1%,RSD为1.9%~14.4%,能满足实际样品的检测需求。

3 结论

建立了采用固相微萃取-气相色谱质谱法测定水中10种微生物源致嗅物质的方法。在气相分析条件中将2-异丁基-3-甲氧基吡嗪与2-MIB保留时间附近的升温速率设置为0℃/min,使两物质的分离度达1.55,可有效避免在水体中2-MIB浓度较低的情况下2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的95 *m/z* 碎片与2-MIB定量离子有较大重叠的情况发生。10种微生物源致嗅物质的固相萃取优选条件为:使用85 μm CAR/PDMS纤维头,每10 mL水样中加入3.5 g氯化钠,在80℃的萃取温度下萃取60 min,最终在250℃的脱附温度下脱附5 min。在此条件下,10种微生物源致嗅物质在5.0~80.0 ng/L范围内线性良好,检出限为0.05~3.26 ng/L。该方法操作简便、检出限低、重现性好、回收率高,可用于地表水中10种微生物源致嗅物质的测定。

参考文献:

- [1] 刘则华,谭奇峰,党志,等. 水体异味化学物质:类别、来源、分析方法及控制[M]. 北京:科学出版社,2019.
LIU Zehua, TAN Qifeng, DANG Zhi, *et al.* Odor Chemicals in Water Bodies: Categories, Sources, Analytical Methods, and Control[M]. Beijing: Science Press, 2019(in Chinese).
- [2] LI Z L, HOBSON P, AN W, *et al.* Earthy odor compounds production and loss in three cyanobacterial cultures[J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5165–5173.
- [3] 李冲炜,邹攀,杨兆光,等. 天然水体中两种主要异嗅物质的来源及迁移转化研究进展[J]. *微生物学杂志*, 2016, 36(2): 74–80.
LI Chongwei, ZOU Pan, YANG Zhaoguang, *et al.* Resource, migration & transformation of two main off-flavor compounds in natural water[J]. *Journal of Microbiology*, 2016, 36(2): 74–80(in Chinese).
- [4] SUN D L, YU J W, AN W, *et al.* Identification of causative compounds and microorganisms for musty odor occurrence in the Huangpu River, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(3): 460–465.
- [5] YANG M, YU J W, LI Z L, *et al.* Taihu Lake not to blame for Wuxi's woes[J]. *Science*, 2008, 319(5860): 158.
- [6] MA Z M, NIU Y, XIE P, *et al.* Off-flavor compounds from decaying cyanobacterial blooms of Lake Taihu[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(3): 495–501.
- [7] ZHAO Y Y, YU J W, SU M, *et al.* A fishy odor episode in a north China reservoir: occurrence, origin, and possible odor causing compounds[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(12): 2361–2366.
- [8] 虞锐鹏,王利平,赵晨凯,等. 基于固相微萃取箭型-气相色谱-质谱法测定铜绿微囊藻中挥发性代谢物[J]. *分析化学*, 2020, 48(6): 750–756.
YU Ruipeng, WANG Liping, ZHAO Chenkai, *et al.* Determination of volatile metabolites in *Microcystis aeruginosa* using headspace-solid phase microextraction arrow combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(6): 750–756(in Chinese).
- [9] 于建伟,李宗来,曹楠,等. 无锡市饮用水异味突发事件致嗅原因及潜在问题分析[J]. *环境科学学报*, 2007(11): 1771–1777.
YU Jianwei, LI Zonglai, CAO Nan, *et al.* Analyses on cause for odor and potential problems in water source during odor episode event in Wuxi[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007(11): 1771–1777(in Chinese).
- [10] 郭巧媛,王春苗,杨帆,等. 感官气相色谱对水中不同化合物臭味特征的同步测定[J]. *净水技术*, 2022, 41(4): 149–154, 163.
GUO Qiaoyuan, WANG Chunmiao, YANG Fan, *et al.* Simultaneous determination of odor characteristics of different compounds in water by gas chromatography-olfactometry[J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(4): 149–154, 163(in Chinese).
- [11] 马晓雁,高乃云,李青松,等. 气相色谱法测定饮用水中痕量土臭素和二甲基异冰片[J]. *分析测试学报*, 2007(2): 267–269, 273.
MA Xiaoyan, GAO Naiyun, LI Qingsong, *et al.* Determination of trace geosmin and 2-methylisoborneol in drinking water by gas chromatography[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2007(2): 267–269, 273(in Chinese).
- [12] HO-SANG S, HYE-SIL A. Simple, rapid, and sensitive determination of odorous compounds in water by GC-MS[J]. *Chromatographia*, 2004, 59(1/2): 107–113.
- [13] 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臭味物质[J]. 中国环境监测, 2014, 30(6):163-166.
- FENG Guixue, SONG Yan, LIU Li, *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).
- [14] MA X Y, GAO N Y, CHEN B B, *et al.* Detection of geosmin and 2-methylisoborneol by liquid-liquid extraction-gas chromatograph mass spectrum (LLE-GCMS) and solid phase extraction-gas chromatograph mass spectrum (SPE-GCMS) [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2007, 1 (3):286-291.
- [15] 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 Xueyan, CHEN Zhonglin, SHEN Jimin, *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).
- [16] 尤为, 彭锋. 固相微萃取-气质联用法测定水中土霉素、2-甲基异茨醇[J]. 中国给水排水, 2016, 32(6): 91-93.
- YOU Wei, PENG Feng. Determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water with solid phase micro-extraction and GC-MS method [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(6):91-93(in Chinese).
- [17] 葛璇, 王在峰, 杜明月, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水中硫醚类研究[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(2):827-833.
- GE Xuan, WANG Zaifeng, DU Mingyue, *et al.* Determining the thioethers in the water solution through solid phase headspace micro-extraction joined with the gas chromatography mass spectrometry [J]. Journal of Safety and Environment, 2021, 21 (2) : 827-833 (in Chinese).
- [18] 冯桂学, 王明泉, 刘莉, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术测定水中8种致臭物质方法优化[J]. 给水排水, 2014, 40(12):17-20.
- FENG Guixue, WANG Mingquan, LIU Li, *et al.* Optimizing the testing methods of eight odor compounds in water by HS-SPME-GC/MS[J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, 40(12):17-20(in Chinese).
- [19] 陈克云, 于建伟, 孙道林, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱/质谱法测定水中藻源臭味物质[J]. 中国给水排水, 2011, 27(12):94-98.
- CHEN Keyun, YU Jianwei, SUN Daolin, *et al.* Analysis of algal odor compounds in water samples by headspace solid phase microextraction coupled with GC/MS[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(12): 94-98(in Chinese).
- 作者简介: 彭睿(1995-), 男, 广东深圳人, 本科, 助理工程师, 水质分析师, 主要研究方向为水体中致嗅物质的检测及去除。
- E-mail: 1154915456@qq.com
- 收稿日期: 2022-08-08
- 修回日期: 2023-04-15

(编辑: 孔红春)

完善水利基础设施网络
增强水安全保障能力