

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.01.009

# 2-MIB和GSM指标融入HACCP体系的可行性

彭睿, 杜英豪, 张文艺

(深圳市深水龙华水务有限公司, 广东 深圳 518110)

**摘要:** 建立了一种单点内标比对法,用于检测水中2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)的浓度。在连续进样时,每个样品的检测时间约为10 min,为两种检测指标融入危害分析及关键控制点(HACCP)体系提供了可能性。以深圳4座水厂为例,证明了该检测方法适用于不同工艺的水厂水体。同时,讨论了如何将2-MIB和GSM指标融入不同工艺水厂的HACCP体系,可为供水行业的水质管理提供借鉴。

**关键词:** 2-甲基异莰醇; 土臭素; 固相微萃取; 危害分析及关键控制点(HACCP)体系  
**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)01-0059-05

## Feasibility of Integrating 2-MIB and GSM into HACCP System

PENG Rui, DU Ying-hao, ZHANG Wen-yi

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

**Abstract:** A single-point internal standard method was established for the determination of 2-methylisoborneol (2-MIB) and geosmin (GSM) concentrations in water. With a detection time of approximately 10 minutes per sample during continuous injection, this method offers the possibility of integrating the detection indicators for the two substances into the hazard analysis and critical control point (HACCP) system. Taking four water treatment plants in Shenzhen as examples, it was proved that the detection method was applicable to water bodies of water treatment plants with different processes. Meanwhile, the integration of 2-MIB and GSM indexes into the HACCP system of various water treatment plants was discussed, which can offer a reference for water quality management in the water supply industry.

**Key words:** 2-methylisoborneol; geosmin; solid phase microextraction; hazard analysis and critical control point (HACCP) system

嗅和味一直以来都是饮用水行业关注的问题。在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)、深圳市地方标准《生活饮用水水质标准》(DB 4403/T 60—2020)、上海市地方标准《生活饮用水水质标准》(DB 31/T 1091—2018)中,均含有2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)两项指标,限值均为10 ng/L。近年来,2-MIB和GSM超标事件频发<sup>[1-2]</sup>,严重威胁人民

群众的用水安全,嗅味也成为了投诉比例最高的一类问题<sup>[3]</sup>。然而,如何在不同处理工艺的水厂中建立2-MIB和GSM的持续监测及管理体的研究目前较为缺乏。

危害分析及关键控制点(HACCP)体系最初是应用于食品行业中的一套识别、评估、预防、控制风险的体系。其核心在于预防,对生产系统中潜在的

威胁尽可能早识别、早控制、早纠正,改变了以往只检测终端产品质量的监管模式,弥补了传统监测系统中检测结果滞后的缺点。20世纪90年代,国外供水企业就已将HACCP体系应用于供水系统中<sup>[4]</sup>。在国内,张金松等<sup>[5]</sup>、蔡倩等<sup>[6]</sup>率先将HACCP体系应用于水质全流程监测,以全局的视角评估供水行业全流程的风险,并取得了良好成效。

根据《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的检测方法,连续进样时每个水样的检测时间约为54 min,在水样数量较多时难以提供足够的检测频率去维持HACCP体系的运行。检测时间过长的同时也会导致数据严重滞后,违背了HACCP体系的核心。在国家标准检测方法中,2-MIB和GSM均需要频繁地更新工作曲线。更新工作曲线期间,实验室对两种物质的检测能力通常会处于瘫痪状态,HACCP体系也会随之处于失效的状态。因此,难以直接将2-MIB和GSM指标融入HACCP体系中。

笔者建立了一种单点内标比对法用于2-MIB和GSM的检测。该方法的原理为制作一个标准样品比对点,通过待测水样中2-MIB、GSM、内标物质的峰面积,即可直接计算出待测水样中2-MIB和GSM的浓度。经过优化以后,该检测方法在连续进样时每个样品的检测时间约为10 min,为这两项指标融入HACCP体系提供了重要的检测速度基础。同时,该方法不需要建立工作曲线,仅需更新单个标准样品比对点即可。这使得两项指标在融入HACCP体系后,HACCP体系可持续、稳定地运行。选取深圳4座水厂为研究对象,验证该检测方法的可靠性。同时,讨论如何将2-MIB和GSM检测指标融入水厂HACCP体系中。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器及试剂

实验仪器:Trace 1300-ISQ单四极杆气相色谱-质谱联用仪,配备CTC三合一自动进样器;DVB/CAR/PDMS萃取纤维头;Direct-Q8超纯水仪;DB-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm色谱柱。

实验试剂:高纯度氦气(气体纯度为99.999%)、2-MIB和GSM混合标准溶液(溶于甲醇中,2-MIB为100 mg/L、GSM为100 mg/L)、2-异丁基-3-甲氧基吡啶(IBMP)标准溶液(溶于甲醇中,100 mg/L)、

氯化钠(优级纯)、甲醇(色谱纯)。

### 1.2 顶空固相微萃取条件

称取一定质量的氯化钠至20 mL顶空瓶中,再移取10 mL纯水或水样至顶空瓶。CTC三合一自动进样器将顶空瓶转移至转速为250 r/min的加热旋转模块中,在此模块中使用萃取纤维头对水样中的2-MIB和GSM进行萃取。水样在固定温度下萃取一定时间,随后纤维头在气相色谱进样口处以250 °C解吸一定时间。每次解吸后,萃取纤维头应在老化模块中以260 °C老化1 min。

### 1.3 气相色谱分析条件

程序升温设置如下:在60 °C时保持2 min,以25 °C/min升温至120 °C以后,再以35 °C/min升温至250 °C并保存2 min,总时长为10.114 min。配制2-MIB浓度为300 μg/L、GSM浓度为300 μg/L、IBMP为650 μg/L的甲醇混标溶液,以液体进样的形式在气相色谱进样口处进样1 μL,得到的总离子流(TIC)如图1所示。可知,IBMP、2-MIB、GSM的分离度和峰形良好,无明显拖尾现象。初步判断此升温程序可用于检测2-MIB和GSM。

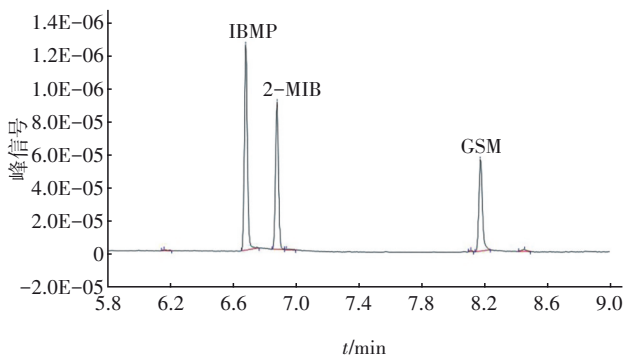


图1 TIC图谱

Fig.1 TIC spectrogram

### 1.4 质谱分析条件

传输线温度设置为280 °C,离子源温度设置为300 °C,电离能量为70 eV,使用SIM扫描模式,溶剂延迟6 min。IBMP、2-MIB和GSM的选择性离子参数及保留时间见表1(IBMP为内标物)。

表1 选择性离子参数及保留时间

Tab.1 Selective ion parameters and retention time

项 目	保留时间/min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
IBMP	6.682	124	94, 151
2-MIB	6.882	95	107, 135
GSM	8.174	112	125

## 2 结果与讨论

### 2.1 固相萃取条件的优选

#### 2.1.1 萃取温度的优选

当处理条件相同时,分别使用萃取纤维头在温度为50、55、60、65、70、75℃下萃取2-MIB和GSM,两种物质峰面积的变化见图2。在50~65℃,温度的升高能促进2-MIB和GSM挥发至顶空部分,两种物质的萃取效率明显提高。当萃取温度>65℃以后,2-MIB的萃取效率几乎无变化甚至稍下降;GSM的萃取效率也趋于平缓。这可能是由于萃取温度过高时,纤维头存在热解吸现象,使得2-MIB和GSM在萃取纤维头处边萃取边解吸。可见继续提高温度对2-MIB和GSM的萃取无明显帮助,因此选择65℃作为2-MIB和GSM的最佳萃取温度。

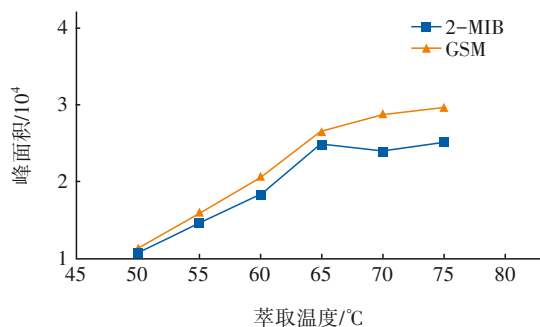


图2 温度对2-MIB和GSM萃取效率的影响

Fig.2 Effect of temperature on extraction efficiency of 2-MIB and GSM

#### 2.1.2 加盐量的优选

固定萃取温度为65℃,当处理条件相同时,分别向10 mL水样中加入0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g氯化钠,2-MIB和GSM最终峰面积的变化如图3所示。

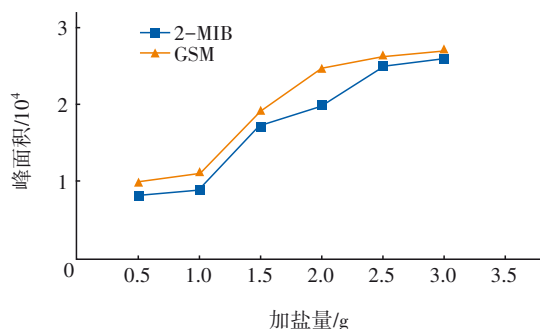


图3 加盐量对2-MIB和GSM萃取效率的影响

Fig.3 Effect of salt addition on extraction efficiency of 2-MIB and GSM

从图3可知,随着氯化钠投加量的增加,2-MIB和GSM的萃取效率明显提高。当加入3.0 g氯化钠时,氯化钠已经处于饱和状态,继续增加氯化钠对2-MIB和GSM的萃取效率无明显影响。因此,选择3.0 g作为加盐量的最优值。

#### 2.1.3 萃取时间和解吸时间的优选

在检测每个样品后需要对纤维头进行老化,时间为1 min。考虑到CTC三合一自动进样器与气相色谱联动,萃取时间、解吸时间、纤维头老化时间总和最好为10 min。因萃取时间会明显影响2-MIB和GSM的萃取量,故需要优先考虑更长的萃取时间和更短的解吸时间。在其他条件相同的情况下,设定萃取时间为8 min,分别将萃取后的纤维头在气相色谱进样口处进行1、2、3、4、5 min的解吸,2-MIB和GSM峰面积的变化如图4所示。可见,由于萃取时间较短,超过1 min即可完全解吸,故确定萃取时间为8 min、解吸时间为1 min。此时,CTC三合一自动进样器和气相色谱-质谱联用仪(GS-MS)能达到最好的联动,使得在连续进样时每个样品的检测时间约为10 min。

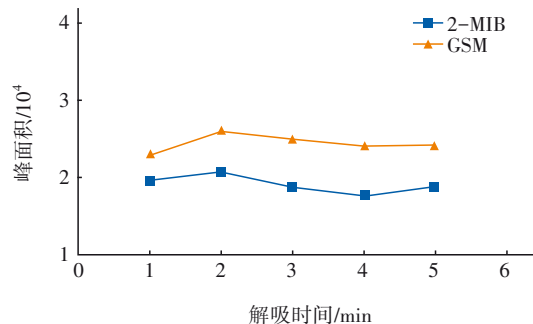


图4 解吸时间对2-MIB和GSM萃取效率的影响

Fig.4 Effect of desorption time on extraction efficiency of 2-MIB and GSM

### 2.2 检测结果计算方法

由于采用了单点内标比对法检测2-MIB和GSM,因此不需要制作工作曲线。在纯水中加入一定量的2-MIB、GSM和IBMP作为标准样品,并在待测水样中加入相同量的IBMP。待测水样中2-MIB和GSM浓度的计算方法见式(1)。

$$c = \frac{A/A_{\text{istd}}}{A_{\text{std}}/A_{\text{istd}}} \times c^* \quad (1)$$

式中: $c$ 为待测水样中2-MIB或GSM的浓度; $A$ 为待测水样中2-MIB或GSM的峰面积; $A_{\text{istd}}$ 为待测水样中IBMP的峰面积; $A_{\text{std}}$ 为标准样品中2-MIB或

GSM的峰面积; $A_{\text{std}}$ 为标准样品中IBMP的峰面积; $c^*$ 为标准样品中2-MIB或GSM的浓度。

## 2.3 检测方法性能测试

### 2.3.1 检测方法稳定性测试

分别以出厂水、水源水为基底,配制2-MIB和GSM浓度均为10 ng/L的样品。使用上述检测方法对其进行测试(检测次数 $n=6$ ),以10倍信噪比处对应的浓度作为该方法的定量限(LOQ),结果见表2。可知,2-MIB和GSM峰面积的相对标准偏差(RSD)均小于10%,经计算两种物质的LOQ均小于5 ng/L,完全可以满足HACCP体系的使用要求。

表2 2-MIB和GSM测试结果

Tab.2 Test results of 2-MIB and GSM

项 目	2-MIB		GSM	
	水源水	出厂水	水源水	出厂水
峰面积RSD/%	9.79	8.86	8.48	9.80
LOQ/(ng·L <sup>-1</sup> )	4.13	4.10	1.44	2.05

对IBMP的稳定性进行考察,在水厂实际水样

表3 2-MIB和GSM加标回收测试结果

Tab.3 Spiked recovery test results of 2-MIB and GSM

项 目		加标浓度/ (ng·L <sup>-1</sup> )	加标回收 率/%	RSD/%	项 目		加标浓度/ (ng·L <sup>-1</sup> )	加标回收 率/%	RSD/%
2-MIB	G I 水厂出厂水浓度为 1.44 ng/L	10	80.4 ~ 117	13.70	GSM	G I 水厂出厂水浓度为 0.51 ng/L	10	76.4 ~ 103	10.40
		40	103 ~ 129	9.73			40	105 ~ 112	2.97
	G II 水厂出厂水浓度为 3.62 ng/L	10	95.7 ~ 131	9.84		G II 水厂出厂水浓度为 2.25 ng/L	10	78.0 ~ 118	11.80
		40	87.8 ~ 95.3	2.85			40	83.5 ~ 104	8.75
	LH 水厂出厂水浓度为 3.90 ng/L	10	73.1 ~ 112	11.60		LH 水厂出厂水浓度为 2.75 ng/L	10	82.7 ~ 97.6	6.55
		40	78.5 ~ 101	7.50			40	85.2 ~ 114	9.38
	HM 水厂出厂水浓度为 0.02 ng/L	10	82.9 ~ 98.7	7.02		HM 水厂出厂水浓度为0	10	79.9 ~ 87.1	3.17
		40	86.6 ~ 90.2	1.65			40	97.1 ~ 101	1.70
	G I 水厂水源水浓度为 2.87 ng/L	10	78.1 ~ 87.5	2.91		G I 水厂水源水浓度为 1.20 ng/L	10	92.4 ~ 105	3.87
		40	87.7 ~ 96.7	3.04			40	84.8 ~ 115	11.40
	G II 水厂水源水浓度为 2.92 ng/L	10	80.0 ~ 94.1	4.12		G II 水厂水源水浓度为 3.27 ng/L	10	72.0 ~ 88.5	5.26
		40	98.2 ~ 104	2.09			40	89.8 ~ 103	4.73
	LH 水厂水源水浓度为 3.69 ng/L	10	76.0 ~ 126	15.50		LH 水厂水源水浓度为 2.16 ng/L	10	85.3 ~ 110	7.13
		40	85.7 ~ 92.3	2.35			40	101 ~ 107	1.84
	HM 水厂水源水浓度为 2.60 ng/L	10	70.2 ~ 79.4	3.71		HM 水厂水源水浓度为 0.60 ng/L	10	95.9 ~ 116	6.50
		40	89.9 ~ 101	4.06			40	86.3 ~ 114	12.10

## 2.4 2-MIB、GSM指标融入HACCP体系的可行性

### 2.4.1 HACCP七原则

①建立HACCP小组,列出潜在威胁,根据发生的可能性及发生后造成后果的严重性进行危害分析并制定控制措施。②根据是否能建立可操作的监控方案、能否及时检测数据、能否立即采取纠偏措施来确定适当的关键控制点(CCP)。③根据是否

中加入IBMP标准溶液,使IBMP浓度为50 ng/L。连续进样25针,IBMP峰面积均值为7 812, RSD为7.20%,其峰面积较大、稳定性良好。

### 2.3.2 实际水样测试

对深圳4座水厂的水源水和出厂水进行测试,4座水厂包括G I 水厂、G II 水厂、LH 水厂和HM 水厂,其中G I 水厂的水源水来自于水库,采用下向流臭氧/活性炭深度处理工艺;G II 水厂水源水来自于东深供水北线引水二期,也采用下向流臭氧/活性炭深度处理工艺;LH 水厂的水源水来自于东深供水工程,采用常规工艺;HM 水厂的水源水来自于东部引水工程供水网络干线,采用上向流臭氧/活性炭深度处理工艺。使用上述4座水厂的水源水和出厂水进行10、40 ng/L加标回收测试( $n=5$ ),结果见表3。可知,所有测试水样的检测结果RSD均小于15%,稳定性良好。水样的加标回收率为70.2%~131%,可认为该检测方法适用于不同工艺水厂中2-MIB和GSM的检测。

触发纠偏行为、CCP是否可接受该指标的检测值来确立CCP的关键限值(CL值)。对于无法快速获得数据的指标,则应该有可代替的监测指标。④为确保CCP处于受控状态,建立CCP监控系统。监控系统需确立监测的对象、方法、频率和负责监测的人员。监测系统优先考虑可全程不间断地进行水质在线监测的系统。若无法进行持续不间断监测,可



参考该项目的历史数据以确定监测频率,确保监测的频率及数量能使CCP处于受控状态。⑤HACCP小组制定详细、可操作性强的纠偏措施。纠偏措施应尽可能考虑在工艺的前端部分实施,在工艺后端的纠偏措施应谨慎制定。⑥为确保HACCP体系的适应性及有效性,建立完整的HACCP确认和验证程序。⑦建立完整的文件记录系统。

#### 2.4.2 可行性分析

以深圳4座水厂为例,CCP分别设置在取水口、预氧化工段、活性炭投加工段、预/主臭氧接触池、砂/炭滤池。其中,取水口的纠偏措施为增加2-MIB和GSM监测频率;预氧化工段的纠偏措施为增加2-MIB和GSM监测频率、适当减少预氧化药剂使用量;活性炭投加工段的纠偏措施为增加2-MIB和GSM监测频率、适当增加活性炭投加量;预/主臭氧接触池的纠偏措施为增加2-MIB和GSM监测频率、适当增加臭氧投加量;砂/炭滤池的纠偏措施为增加2-MIB和GSM监测频率、将滤池中水体排放至回收池内、将滤池中水体排放至排水管道、停产。验证上述CCP的纠偏措施,方法包括:①热嗅水样,主管人员复核嗅味结果;②2-MIB和GSM检测结果均小于CL值。使用本研究中2-MIB和GSM检测方法时,一台GC-MS每日最多可检测约140个样品,能同时支持多个水厂HACCP体系的运行。

### 3 结论

①建立了一种2-MIB和GSM检测方法。优化固相微萃取和程序升温条件后,在连续进样时每个样品的检测时间约为10 min,为两项指标融入HACCP体系提供了重要的检测速度基础。同时,该方法不需要制作工作曲线,为2-MIB和GSM指标融入HACCP体系并持续稳定运行提供了可能性。

②经验证,该检测方法稳定性良好。在不同浓度水源水、出厂水的加标回收实验中RSD均小于15%。LOQ为1.44~4.13 ng/L,能满足HACCP体系的使用要求。

③以深圳4座水厂为例,探讨了2-MIB和GSM应如何融入常规工艺、上向流臭氧/活性炭深度处理工艺、下向流臭氧/活性炭深度处理工艺水厂的HACCP体系,并提供了HACCP简易计划、CCP设置、纠偏措施等。

④新检测方法每日可检测约140个水样。在

合理设置水厂中CCP的点位后,一台GC-MS即可同时支持多个水厂HACCP体系的运行。

#### 参考文献:

- [1] 解魁,刘红丽,廖兴广. 2021年郑州市饮用水及其水源水中土臭素和2-甲基异莰醇的污染调查[J]. 河南预防医学杂志,2022,33(7):499-502.  
XIE Kui, LIU Hongli, LIAO Xingguang. Investigation on the pollution of geosmin and 2-methylisoborneol in drinking water and its source water in Zhengzhou in 2021 [J]. Henan Journal of Preventive Medicine, 2022, 33 (7):499-502(in Chinese).
- [2] 陈辉,陈跃安,余丽娟,等. 黄浦江原水中土臭素冬季超标机制研究[J]. 环境科学学报,2019,39(4):1134-1139.  
CHEN Hui, CHEN Yue'an, YU Lijuan, et al. Mechanism of geosmin over-limitation in winter in the raw water of Huangpu River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(4):1134-1139(in Chinese).
- [3] LI L, YANG S H, YU S L, et al. Variation and removal of 2-MIB in full-scale treatment plants with source water from Lake Tai, China [J]. Water Research, 2019, 162: 180-189.
- [4] HAVELAAR A H. Application of HACCP to drinking water supply[J]. Food Control, 1994, 5(3):145-152.
- [5] 张金松,徐荣,刘波,等. 推进饮用水HACCP体系建设实现水质全过程管控的探索与实践[J]. 净水技术, 2021,40(8):1-8.  
ZHANG Jinsong, XU Rong, LIU Bo, et al. Promoting construction of HACCP system for drinking water and realizing the whole process control of water quality [J]. Water Purification Technology, 2021, 40 (8): 1-8 (in Chinese).
- [6] 蔡倩,安娜,王锋,等. 城市供水系统风险评价与防范对策[J]. 净水技术,2021,40(7):29-34,99.  
CAI Qian, AN Na, WANG Feng, et al. Risk assessment and preventive countermeasures of urban water supply system [J]. Water Purification Technology, 2021, 40 (7):29-34,99(in Chinese).

作者简介:彭睿(1995-),男,广东深圳人,本科,工程师,主要研究方向为水质监测。

E-mail:1154915456@qq.com

收稿日期:2024-05-02

修回日期:2024-07-10

(编辑:任莹莹)