

固相微萃取结合气相色谱-质谱检测饮用水中 5种异味化合物

张亚, 李泽仟, 刘梦娅, 刘建彬, 宋焕禄*

(北京工商大学分子感官科学实验室, 北京 100048)

摘要: **目的** 建立固相微萃取(SPME)结合气相色谱-质谱法检测饮用水中5种挥发性痕量异味化合物的分析方法。**方法** 采用CAR/DVB/PDMS纤维涂层萃取头插入装有5种标准化化合物的40 mL顶空瓶中, 加入6 g NaCl, 80 °C下平衡20 min, 吸附40 min, 经过气相色谱-质谱检测, 对饮用水中常见的5种致异味化合物(2-甲基异莰醇(MIB)、2,4,6-三氯茴香醚(2,4,6-TCA)、土臭素(GSM)、2-甲氧基-3-异丙基吡嗪(IPMP)、2-甲氧基-3-异丁基吡嗪(IBMP))进行检测。分别优化固相微萃取的萃取头、加盐量、萃取温度以及萃取时间等因素。**结果** 最优提取条件: 65 μm PDMS/CAR/DVB纤维头, 30%(m/v)加盐量, 萃取温度60 °C, 萃取时间40 min。5种异味化合物在1~100 ng/L范围内线性关系良好, $R^2 > 0.971$, 检出限分别为1.0、1.0、0.8、1.0、1.0 ng/L, 精密度小于10%。**结论** 本方法检测限低, 灵敏度高, 是检测饮用水样异味的良好方法。

关键词: 饮用水; 固相微萃取; 气相色谱-质谱法; 致嗅物

Detection of 5 off-flavors in drinking water by solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry

ZHANG Ya, LI Ze-Qian, LIU Meng-Ya, LIU Jian-Bin, SONG Huan-Lu*

(Laboratory of Molecular Sensory Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method to detect 5 kinds of trace amounts of volatile odor compounds in drinking water by solid phase micro-extraction (SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** CAR/DVB/PDMS fiber coating was inserted in 40 mL vial with 5 kinds of standard compounds, adding 6 g NaCl, under 80 °C balancing 20 min, adsorbing 40 min, and 5 kinds of compounds that often causing off-flavor in drinking water, including 2-methylisoborneol (2-MIB), 2,4,6-trichloroanisole (2,4,6-TCA), trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol (Geosmin), 2-isopropyl-3-methoxypyrazine (IPMP) and 2-isobutyl-3-methoxypyrazine (IBMP), were detected by gas chromatography-mass spectrometry. Extraction head, salt amount, extraction temperature and extraction time and other factors were optimized. **Results** The optimum extraction conditions were listed as follows: 65 μm PDMS/CAR/DVB fiber head, 30% (m/v) the amount of salt, extraction temperature 60 °C, and extraction time 40 min. The 5 kinds of odor compounds showed an excellent linear relationship between 1~100 ng/L, with the correlation coefficient more than 0.971, and the detection limits were 1.0, 1.0, 0.8, 1.0, and 1 ng/L, respectively, and the precision was less than 10%. **Conclusion** This method is an effective method to detect the odor of drinking water samples, with

*通讯作者: 宋焕禄, 教授, 主要研究方向为食品风味化学。E-mail: songhl@th.btbu.edu.cn

*Corresponding author: SONG Huan-Lu, Professor, Beijing Technology and Business University, No.11, Fucheng Road, Haidian District, Beijing 100048, China. E-mail: songhl@th.btbu.edu.cn

low detection limit and high sensitivity.

KEY WORDS: drinking water; solid phase micro-extraction; gas chromatography-mass spectrometry; off-flavor

1 引言

饮用水中导致异臭味的化合物有很多种,这些异臭味化合物来源可以简单分为三大类:一类是化学性致臭物,人们日常生活中排放的工业废水或者生活污水,这些水体未经过加工处理排放到天然水体中,加速了水体的富营养化,进而导致了饮用水的异臭味;另外一类是,自然产生的异臭味^[1],即水体中的微生物,如海藻类、菌类等引起的异臭味,有些臭味物在水中产生异味,浓度较低,对人体无害,但是这些异味物严重影响了人们对饮用水的可接受度^[2-7];最后一类,随着现代水体消毒技术的不断发展成熟,饮用水氯化消毒技术越来越广泛使用,但与此同时,消毒副产物卤代烃也伴随产生。

饮用水中含有的致臭化合物导致水体异味,破坏了水的感官性状^[8]。有研究表明,水中突出的致异昧化合物主要有 2-甲基异莰醇(2-methylisoborneol, 2-MIB)、2,4,6-三氯茴香醚(2,4,6-trichloroanisole, 2,4,6-TCA)、土臭素(trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol, geosmin, GSM)、2-甲氧基-3-异丙基吡嗪(2-isopropyl-3-methoxypyrazine, IPMP)和 2-甲氧基-3-异丁基吡嗪(2-isobutyl-3-methoxypyrazine, IBMP)等^[1,9-11]。随着人们消费水平的提高,对饮用水的品质越来越重视,建立一种有效臭味化合物分析鉴定方法和分析手段是社会各界和水科学研究者持续关注的热点。

固相微萃取法(solid-phase microextraction, SPME)^[12-14]发展于20世纪90年代,是集采样、萃取和富集于一体的样品前处理方法。固相微萃取具有操作简单、样品用量小、快速、稳定性好、重现性好、灵敏度高、无需有机试剂和氮吹浓缩等诸多优点,是一种极为有效的分析方法。李林等^[15]采用顶空固相微萃取技术测定了水中常见的3种异味化合物,2-甲基异莰醇、土臭素和 β -柠檬醛,张秋菊等^[16]利用顶空固相微萃取技术测定液体样品中7种亚硝胺类化合物,张锡辉等^[6]运用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)结合气相色谱测定水中异臭味,并利用氢离子火焰检测器(flame ionization detector, FID)

进行测定。

饮用水中致臭味的化合物分析检测方法,主要包括水样的预处理技术和气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)定性定量检测技术,该法具有选择性强、灵敏度高等优点。

饮用水中致臭味化合物含量较低,仅为 $\mu\text{g/L}$ 或 ng/L 水平^[17-20],因此需对样品进行浓缩富集。本实验采用固相微萃取(SPME)前处理方法结合气质联用对饮用水中常见的5种臭味化合物进行检测分析,建立引用水中异味物快速、有效检测的方法。优化该提取方法的关键操作参数,从而为饮用水异味物检测以及水质的鉴定提供新的技术手段,同时也为食品分析提供方法上的参考。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

MIB(2-甲基异莰醇)、Geosmin(土臭素)、TCA(2,4,6-三氯茴香醚)、IBMP(2-甲氧基-3-异丁基吡嗪)、IPMP(2-甲氧基-3-异丙基吡嗪)均为 100 mg/L ,购自美国Sigma-Aldrich公司;Hexanes(正己烷) $>99\%$,购自赛默飞世尔科技(中国)有限公司;NaCl(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 仪器与设备

7890A/7000B 气相色谱-质谱联用仪、DB-WAX($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)色谱柱(美国Agilent公司);固相微萃取手动进样手柄, $65\text{ }\mu\text{m}$ CAR/DVB/PDMS 萃取头(美国Supelco公司);固相微萃取顶空瓶(40 mL)(美国QEC公司);微量注射器($10\text{ }\mu\text{L}$)(美国Agilent公司);HH-1 恒温水浴锅(国华电器有限公司);JA5003 电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品前处理方法

20 g 超纯水中加入5种浓度为 10 mg/L 的标准化合物,固相微萃取利用纤维涂层 CAR/PDMS/DVB(碳分子筛/聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯),加热置于 40 mL 顶空瓶中,加入 6 g NaCl, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下平衡 20 min ,

吸附 40 min, 进入气相色谱-嗅闻仪-质谱中 250 °C 高温下解吸 5 min。

2.3.2 分析条件

气相色谱条件(GC): 色谱毛细管柱为 DB-WAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 起始温度 40 °C, 保持 3 min, 然后以 5 °C/min 的升温速度升温到 200 °C, 再以 10 °C/min 的升温速度升温到 230 °C 保持 3 min, 载气为(He), 恒定流速为 1.2 mL/min, 进样口温度 250 °C, 压力 14.87 psi。分流比 1:1。

质谱条件(MS): 电子轰击(electron impact, EI)离子源, 电子能量 70 eV, 传输线温度 280 °C, 离子源温度为 230 °C, 四极杆温度为 150 °C, 溶剂延迟 3 min, 质量扫描范围 m/z 55~500。

2.3.3 化合物鉴定

结合经过嗅闻仪实验员嗅闻结果, 实验数据由 MassHunter 软件系统处理完成, 化合物经计算机检索与 NIST 08 谱库相匹配, 要求正反匹配度均大于 800(最大值为 1000)。

3 结果与分析

3.1 固相微萃取法萃取 5 种异味化合物

采用固相微萃取法对 GSM(土臭素)和 2-MIB(2-甲基异莰醇)等进行萃取, 20 g 超纯水中加入 100 mg/L 的 2 种标准化合物, 分别优化萃取纤维头、萃取时间、离子强度、萃取温度等条件, 以期实现对致嗅化合物的高效分析。

3.1.1 萃取纤维头的选择

本实验选取了 2 种适合对水样进行 SPME 前处理的不同涂层材料的萃取头, 分别为: DVB/CAR/PDMS 萃取头和 CAR/PDMS 萃取头。对水中 2 种标准物检测如图 1 所示, 三涂层检测响应值明显高于两涂层, 故选取三涂层的纤维头进行异味物的吸附萃取。

3.1.2 离子强度的选择

采用 65 μm PDMS/CAR/DVB 纤维头分别测定了加入 0%、10%、20%、30%、40% ($m:v$) NaCl 溶液条件下顶空固相微萃取时, 对 GSM(土臭素)和 2-MIB(2-甲基异莰醇)的吸附能力。结果如图 2 所示, 随着加盐量的增加, 两种异味物的峰面积逐步增大, 30% 时达到最大, 40% 时两种异味物的峰面积又降低, 四个不同盐含量采用 Duncan's multiple range test 方法进行显著性分析($P<0.05$), 30%、40% 两点间存在显著性差异, 故选择 30% 为最优加盐量。

3.1.3 萃取温度的选择

加热样品, 可以增加异味化合物从溶液中解离的能, 从而加速传质过程。但顶空温度的升高同时也会降低纤维头对异味化合物的吸附能力。本实验考察了采用 65 μm PDMS/CAR/DVB 纤维头, 30% 的加盐量, 在 40、50、60、65、70 °C 下对 GSM(土臭素)和 2-MIB(2-甲基异莰醇)的萃取效果。结果如图 3 所示, 5 个温度梯度采用 Duncan's multiple range test 方法进行显著性分析($P<0.05$), 每个梯度间均有显著性差

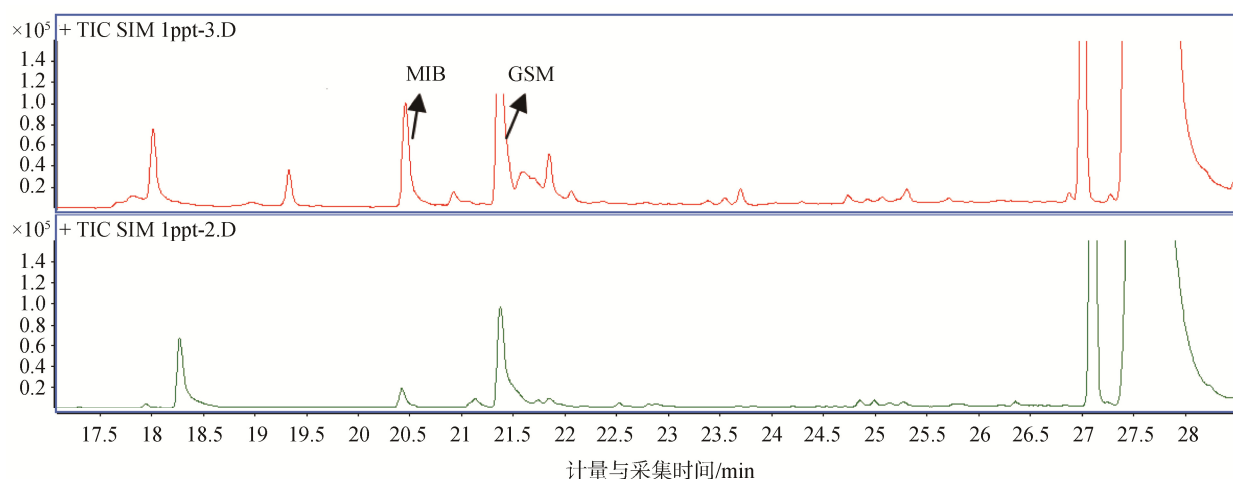


图1 两种纤维涂层萃取 MIB-GSM 的色谱图对比结果

Fig. 1 Result of chromatogram comparison of extraction MIB-GSM using two kinds of fiber coating

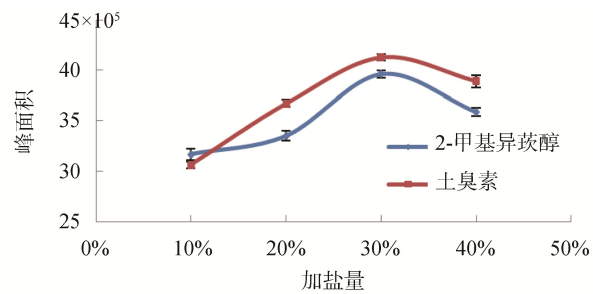


图 2 两异味化合物峰面积随加盐量变化
Fig. 2 Peak area changes with amount of salt of two off-flavors

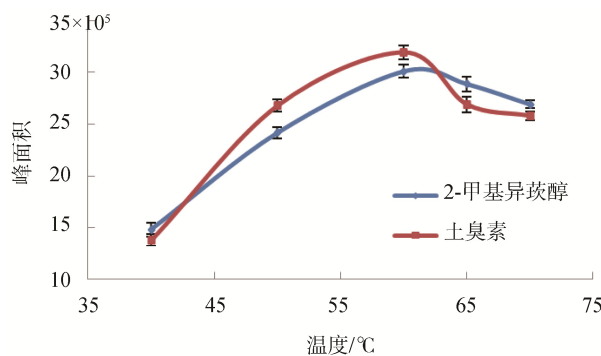


图 3 两异味化合物峰面积随萃取温度变化
Fig. 3 Peak area changes with temperature of two off-flavors

异。随着温度的升高, 挥发性异味物的峰面积呈现递增趋势, 60 ℃达到最高, 萃取效果最好, 超过 65 ℃时, 峰面积可以明显看出有所减少, 所以该实验选择 60 ℃为最佳萃取温度。

3.1.4 萃取时间的选择

在 60 ℃、30%(m:v)的 NaCl 溶液及搅拌的条件

下, 65 μm PDMS/DVB/CAR 纤维头对 2 种异味化合物萃取。时间分别选择 20、30、40、50 min 分别萃取。萃取结果如图 4 所示, 对 40 min、50 min 两组萃取时间采用 Duncan's multiple range test 方法进行显著性分析($P<0.05$), 具有显著性差异, 40 min 萃取量最大, 故选择 40 min 作为最佳的萃取时间。

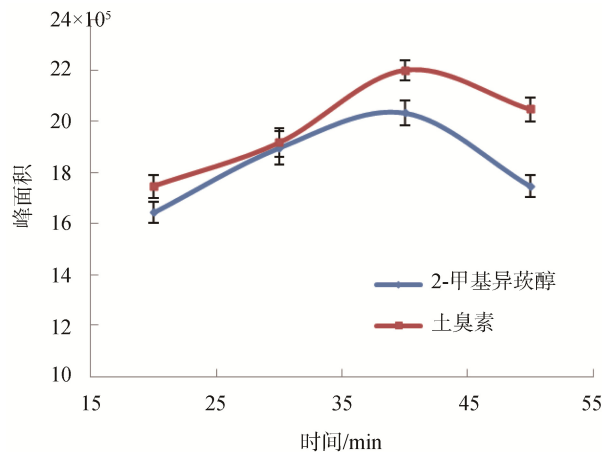


图 4 两异味化合物峰面积随萃取温度变化
Fig. 4 Peak area changes with extraction time of two off-flavors

3.1.5 5 种异味化合物检测结果

确定 GC-MS 对该 5 种标准化合物检测限, 结合定量分析(MS)软件, 依次用超纯水把 100 mg/L 的标品稀释成 6 个浓度梯度, 分别为 100、50、20、10、5、1 ng/L, 采用已优化的固相微萃取方法, 结合 GC-MS 检测技术, 分别检测。方法的检出限($S/N=3$)、线性范围和相关性系数如表 1 所示。

表 1 5 种嗅味物 GC/MS 参数、相关性系数、线性范围和检出限
Table 1 GC/MS parameters, correlation coefficients, linear ranges, detection limits of 5 off-flavors

化合物	保留时间/min	定量离子 QI(m/z)	定性离子 SI(m/z)	相关性系数 (R^2)	线性范围 (ng/L)	检测限 LOD(ng/L)
2,4,6-TCA	28.792	195	209、197	0.998	1~100	1
IBMP	21.843	124	151、94	0.997	1~100	1
MIB	23.695	95	57、93	0.990	1~100	1
IPMP	19.324	137	152、124	0.991	1~100	1
Geosmin	29.168	112	97、207	0.971	1~100	0.8

表 2 异味物的检测与精密度实验
Table 2 Detection and precision experiment of off-flavors

化合物/物质浓度(ng/L)	1	2	3	RSD(%)
2,4,6-TCA	ND	ND	ND	-
IBMP	ND	ND	ND	-
MIB	30	30	35	9
IPMP	ND	ND	ND	-
Geosmin	ND	ND	ND	-

注: 1, 2, 3 分别代表同一样品, 连续测定 3 次。

表 3 湖水样品检测结果以及回收率($n=5$)
Table 3 Detective results of lake water samples and recovery ($n=5$)

样品中各异味物质	样品中含量(ng/L)	加入含量(ng/L)	检测含量(ng/L)	回收率(%)
2-甲基苄醇(MIB)	80.6	90.0	165.8	94.0
2,4,6-三氯茴香醚(2,4,6-TCA)	100.2	90.0	179.5	89.3
土臭素(GSM)	24.5	20.0	42.3	91.0
2-甲氧基-3-异丙基吡嗪(IPMP)	16.2	20.0	30.0	85.2
2-甲氧基-3-异丁基吡嗪(IBMP)	22.4	20.0	39.8	88.3

由表 1 可以看出, 5 种致异味化合物在 1~100 ng/L 范围内线性关系良好, $R^2>0.971$, 检出限低于 1 ng/L。

3.1.6 实际样品检测

选择已经优化好的方法, 对消费者反映有异味的一份自来水样和经过净水机处理的水样分别进行检测, 结果发现, 在自来水样中检出 MIB 浓度为 30 ng/L, 在净水机处理过的水中未检测出致异味化合物。

3.2 精密度实验

精密度实验主要考察仪器的精密度。取同一饮用水样品, 按照上述前处理方法(SPME), 并连续进样 3 次。考察利用色谱峰面积求得异味物相对含量的一致性。通过比较各异味物相对含量的精密度, 验证仪器检测的精准性。

由表 2 可以看出, 异味物相对含量的 RSD 在 10%以下, 说明仪器的状态和前处理方法具有一致性, 精密度好, 符合对饮用水中异味物检测的要求, 经 GC-MS 检测结果, 相对保留时间和相对峰面积的相对标准偏差较小, 重现性较好。

3.3 样品分析和回收率

采用某地严重有异味的湖水, 经过过滤以及超滤, 按照优化好的固相微萃取前处理方法提取异味化

合物, 并结合 GC-MS 分析, 样品中加入一定量的各异味化合物, 得到个异味物的回收率, 结果如表 3。

4 结 论

本研究采用优化条件下固相微萃取 SPME 前处理方法, 结合 GC-MS 检测技术, 分别对水中常常出现的 5 种致异味化合物进行检测, 线性关系良好, 检测限低。结果显示, 固相微萃取 SPME 萃取能较好的反应饮用水中异味物质, 是较为有效的一种方法。对该方法进行重现性实验发现重现性好, 各异味含量相对标准偏差小, 精密度高。该研究为饮用水中关键异味物质的鉴定及水质的监控进一步研究提供基础。

参考文献

[1] Susan Watson, Brian Brownlee, Trwvor Satchwill, *et al.* Quantitative analysis of trace levels of geosmin and mib in source and drinking water using headspace SPME [J]. *Water Res*, 2000, 34(10): 2818–2828.

[2] Nallanthigal Sridhara Chary, Amadeo R, Fernandez-Alba. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters [J]. *Trend Anal Chem*, 2012, 32: 60–75

[3] Sung YH, Li TY, Huang SD. 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: 518–524.
- [4] Yu JW, An W, Cao N, *et al.* Quantitative method to determine the regional drinking water odorant regulation goals based on odor sensitivity distribution: Illustrated using 2-MIB [J]. *J Environ Sci*, 2014, 05: 003.
- [5] 蒋海涛, 韩润平, 高廷耀. LFSA-GC技术测定水体臭气[J]. *江苏环境科技*, 2002, 15(1): 1–2.
- Jiang HT, Han YP, Gao TY. Off-flavor in water using LFSA-GC technology [J]. *Jiangsu Environ Sci Technol*, 2002, 15(1): 1–2.
- [6] 张锡辉, 王治军, 向修传. HS-SPME-GC法测定水中典型嗅味物质[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(2): 78–79.
- Zhang XH, Wang ZJ, Xiang XJ. Determination of the typical odor substance using HS-SPME-GC method [J]. *China W Wastewater*, 2007, 23(2): 78–79.
- [7] 沈斐, 李睿, 苏晓燕. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定饮用水中土臭素和 2-甲基异茨醇[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(4): 125–129.
- Shen F, Li R, Su XY, *et al.* Detection of GSM and MIB in drinking water using solid phase micro extraction combined with gas chromatography-mass chromatography [J]. *Environ Monitor China*, 2013, 29(4): 125–129.
- [8] Keita Saito, Kota Okamura, Hiroyuki Kataoka. Determination of musty odorants, 2-methylisoborneol and geosmin in environmental water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1186: 434–437.
- [9] Steven L, Jeanne ML, Paul VZ, *et al.* Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures [J]. *Water Res*, 1998, 32(7): 2140–2146.
- [10] Deng XW, Liang GD, 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]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 3791–3798.
- [11] Zhang LF, Hu RK, Yang ZG. Simultaneous picogram determination of “earthy-musty” odorous compounds in water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry coupled with initial cool programmable temperature vaporizer inlet [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1098: 7–13.
- [12] Jorge R, Maria L, Carmen GJ, *et al.* Development of a solid-phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for the analysis of chlorinated toluenes in environmental waters [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 2816–2824.
- [13] Chen XC, Luo Q, Yuan SG, *et al.* Simultaneous determination of ten taste and odor compounds in drinking water by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Environ Sci*, 2013, 25(11): 2313–2323.
- [14] Vadoud HN, Leslie B, Janusz P. Fast analysis of volatile organic compounds and disinfection by-products in drinking water using solid-phase microextraction-gas chromatography/time of flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1201: 222–227.
- [15] 李林, 宋立荣, 甘南琴, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱测定水中异味化合物[J]. *分析化学*, 2005, 33(8): 1058–1062.
- Li L, Song LR, Gan NQ, *et al.* Headspace solid phase micro extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry to detect odorous compounds in water [J]. *Chin J Anal Chem*, 2005, 33(8): 1058–1062.
- [16] 张秋菊, 郭祖鹏, 李明珠, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定 7 种亚硝胺类化合物[J]. *中国卫生检验杂志*, 2009, (6): 1234–1236.
- Zhang QJ, Guo ZP, Li MZ, *et al.* Headspace solid phase micro extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry to detect seven kinds of nitrosamine compounds [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2009, (6): 1234–1236.
- [17] Anu M, Egil TG, Tanja L, *et al.* An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 1431–1442.
- [18] 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 Res*, 2014, 53: 215–234.
- [19] Anu Matilainen, Mika Sillanpää. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes [J]. *Chemosphere*, 2010, 80: 351–365.
- [20] Rangesh S, George AS. Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review [J]. *J Environ Sci*, 2011, 23(1): 1–13.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



张亚, 硕士研究生, 主要研究方向为食品风味化学。
E-mail: zhangya1204@126.com



宋焕禄, 教授, 主要研究方向为食品风味化学。
E-mail: songhl@th.btbu.edu.cn