

# 微萃取技术在水中土霉味化合物检测的应用

周从燕\*, 李丽蓉, 刘入源

(云南商测质量检验技术服务有限公司, 昆明 650214)

**摘 要:** 土霉味是国内外饮用水处理中最常见的问题之一, 它通常与微生物活动有关。虽然土霉味化合物的浓度非常低( $\text{ng/L}$ ), 但仍然达到了人类的感知阈值。因此为了检测这些低浓度的土霉味化合物就必须采用高灵敏度、高选择性的方法进行富集处理。本文综述了吸附微萃取、液相微萃取等微萃取技术在水中土霉味化合物检测的研究进展, 为提高水中土霉味化合物检测提供借鉴。微萃取效率主要受萃取纤维的种类、萃取模式、添加无机盐的浓度、萃取温度和萃取时间等因素的影响。微萃取是最近发展起来的一种新型样品前处理技术, 该方法操作简单、成本低、富集效率高、所需有机溶剂用量极少, 是一种环境友好的萃取新技术, 可与气相色谱、液相色谱等仪器联用。

**关键词:** 微萃取; 土霉味化合物; 吸附微萃取; 液相微萃取; 水

## Application of microextraction in the determination of musty compounds in water

ZHOU Cong-Yan\*, LI Li-Rong, LIU Ru-Yuan

(Yunnan Shangce Quality Inspection and Technical Services Co., Ltd., Kunming 650214, China)

**ABSTRACT:** The musty or earthy odor is one of the most common problems in domestic and foreign drinking water which is usually associated with microbial activity. The concentration of the soil musty compound is very low ( $\text{ng/L}$ ), but it still reaches the perception threshold of human. In order to detect the very low concentrations of musty compounds, the pretreatment methods must be highly sensitive and selective. In this paper, the progress of microextraction technology including solid phase microextraction and liquid phase microextraction were reviewed, which can be used as references for improving the detection of musty compounds in water. The extraction efficiency is mainly affected by the kinds of extraction fiber, extraction mode, concentration of inorganic salts, extraction temperature and extraction time. Microextraction has been developed rapidly as a new sample pretreatment technique. This method has the advantages of easy operation, low cost, high efficiency and low consumption of organic solvent, which is a kind of environmental friendly extraction technology and can couple with gas chromatography and liquid chromatography for application.

**KEY WORDS:** microextraction; musty compounds; adsorption microextraction; liquid phase microextraction; water

基金项目: 云南省自然科学基金项目(2013FB096)

**Fund:** Supported by Yunnan Province Natural Science Foundation (2013FB096)

\*通讯作者: 周从燕, 质量工程师, 主要研究方向为营养与食品安全。E-mail: 282826273@qq.com

\*Corresponding author: ZHOU Cong-Yan, Assistant Engineer, Yunnan Shangce Quality Inspection and Technical Services Co., Ltd., Kunming 650214, China. E-mail: 282826273@qq.com

## 1 引言

随着我国水质恶化加剧,水的异味问题也日益严重,给居民的生活带来了严重的困扰,而且损害身体健康,使人产生不安全感<sup>[1]</sup>。饮用水中最常见污染是一种土霉味或泥土气味,它通常与微生物活动有关。2-甲基异冰片、土臭素、2,4,6-三氯苯甲醚和2-异丙基-3-甲氧基吡嗪等是产生土霉味的主要物质。当2-甲基异冰片和土臭素的浓度达到0.004~0.02 ng/L时,或三氯苯甲醚的浓度达到30 pg/L时,水体就会发出土霉味<sup>[2-4]</sup>。我国颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)附录A中规定,土臭素和2-甲基异冰片在饮用水中含量不可超过10 ng/L,世界各国对于其他几种物质的限量值一般控制在1~10 ng/L<sup>[5-7]</sup>。因此要解决饮用水的土霉味问题,必须建立具有高分辨率和灵敏度的土霉味物质分析检测方法。

国内外对水体中土霉味物质的分析方法主要有感官分析法和仪器分析法<sup>[8,9]</sup>。感官分析法受主观因素影响较大,且存在无法精确测定低于嗅觉阈值的土霉味化合物的缺点,因此很难有更大的突破<sup>[10]</sup>。仪器分析法主要是先采用不同的前处理方法富集浓缩后,再用气相色谱法及色谱-质谱联用法进行定性和定量分析<sup>[11-14]</sup>。本文综述了吸附微萃取、液相微萃取等微萃取技术在水中土霉味化合物检测中的研究进展。

## 2 吸附微萃取

### 2.1 固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)

自20世纪90年代Pawliszyn等提出SPME以来,SPME快速发展成为一种灵敏、方便、快速、无溶剂、适用于液体和气体样品前处理的技术<sup>[15,16]</sup>。SPME通常将少量具有吸附萃取功能的涂层材料固定于基质表面,与样品直接或间接接触,并根据“相似相溶”原理从样品中富集浓缩待测物,然后在高温条件下进行解吸附,达到准确分析样品中待测物的目的<sup>[17,18]</sup>。与液液萃取、固相萃取相比,SPME具有操作简单、快速(通常约30 min)、样品体积小、易于自动化、无需有机试剂和氮吹浓缩等特点。此外,SPME操作温度低,能防止热不稳定的化合物分解。凭借其独特的优势,SPME一直是水中土霉臭气味化合物检测的样品前处理技术。

李先锋<sup>[19]</sup>利用固相微萃取快速、高效地萃取水中嗅味物质,通过气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定了水中土霉化合物2-甲基异茨醇。研究表明借助磁力加热搅拌器升高样品温度并充分搅拌样品,可提高被分析物的扩散速度,缩短萃取平衡时间,萃取时间30 min比较适宜,延长时间对待测组分的富集没有明显作用;65  $\mu$ m PDMS/DVB纤维头萃取效果较好。该

方法重现性好,回收率高,相对标准偏差为3.1%~5.5%,2-甲基异茨醇的检出限为4 ng/L。梁存珍等<sup>[20]</sup>采用固相微萃取与GC-MS测定了饮用水中5种常见的土霉味物质。研究发现,萃取温度为65  $^{\circ}$ C时萃取效率最高。这是由于提高样品的温度可以增加嗅味物质从溶液中解离的能量,从而加速传质过程,同时也会降低SPME萃取头对嗅味物质的吸附能力。但是当萃取温度达到85  $^{\circ}$ C时,萃取头上附着的水柱会对非极性色谱柱造成损害。结果表明在萃取温度为65  $^{\circ}$ C、盐含量为25%和萃取时间为1 h的条件下,该方法的相对标准偏差<10%,样品的加标回收率89%。该方法可准确测定饮用水中的土霉味物质,便于水厂及时地采取措施控制嗅味,保障供水水质。

顶空萃取(headspace extraction, HS)、直接浸没萃取(direct immersion extraction, DI)和膜保护萃取是SPME萃取样品中分析物常采用的3种模式<sup>[21]</sup>。其中DI和HS这2种模式广泛应用于固相微萃取-气相色谱联用中。DI-SPME是将吸附纤维完全浸没到样品基质中,待样品基质与吸附纤维两相之间达到吸附平衡后,再将针插入进样口热解吸分析。DI-SPME较适合于气体或简单的液体样品基质,但是DI-SPME的萃取效率较低,也可能增加注射器系统的污染和缩短固相微萃取纤维和GC柱的寿命。HS-SPME是指将吸附纤维置于液态样品上方的顶部空间,使待测组分在样品基质、吸附纤维和顶空部三相之间达到平衡,再将针插入进样口热解吸分析。萃取复杂液体样品和固体样品则首选HS-SPME。对于非常脏的样品只能用HS-SPME。HS-SPME对高挥发性、低极性的物质较为敏感。

李林等<sup>[22]</sup>采用顶空固相微萃取-GC-MS测定了水中常见的3种土霉味化合物,并探讨了纤维头的类型等因素对土霉味化合物萃取量的影响。结果表明,最佳条件为采用65  $\mu$ m PDMS/DVB纤维头于60  $^{\circ}$ C顶空萃取40 min。3种异味化合物在5~1000 ng/L的范围内线性关系良好,相关系数均大于0.997。孙静等<sup>[23]</sup>利用顶空固相微萃取-GC-MS分析方法同时检测了城市水源水中6种土霉味物质和3种其他嗅味物质。研究得到的最优检测条件为:50/30  $\mu$ m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 ng/L范围内线性关系良好,方法检出限为1.36~7.70 ng/L,其中8种嗅味物质的检出限均低于3.3 ng/L,对水源水的加标回收率为57.7%~94.8%。实验证明,HS-SPME-GC-MS对饮用水中痕量的嗅味物质具有良好的检测效果。马康等<sup>[24]</sup>建立了同时测定环境水样中2-甲基异冰片、土臭素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2,3,4-三氯苯甲醚、2,3,6-三氯苯甲醚和2,4,6-三氯苯甲醚等7种痕量土霉味物质的顶空-固相微萃取气相色谱-质谱联用方法。该方法最佳萃取条件为:离子强度0.3 g/mL NaCl、萃取温度90  $^{\circ}$ C、萃取体积20 mL、萃取时间30 min、搅拌速率1000 r/min,解析时间5 min。方法的线性范围为1~100 ng/L,检出限均低

于 1 ng/L, 日间精密度( $n=7$ )为 4.2%~6.9%。将本方法用于环境水样中 7 种痕量土霉味物质分析, 其回收率为 84.0%~105.0%。与文献方法比较, 本方法具有简便快速、灵敏度高、无交叉污染和环境友好等优点。

固相微萃取强烈依赖于实验条件和样品基质, 实际操作中受萃取纤维的种类、萃取模式、添加无机盐的浓度、萃取温度和萃取时间等多种因素的影响<sup>[25,26]</sup>。其中纤维涂层是萃取的关键材料。发展高效、高选择性、高稳定性、长寿命的固定相涂层材料是 SPME 不断取得进展的关键。非极性的聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)和二乙烯基苯(divinylbenzene, DVB)/碳分子筛/PDMS 已经被广泛地用于提取水中霉味化合物<sup>[27-29]</sup>。尽管如此, 其他纤维如极性聚丙烯酸酯(polyacrylate, PA)或 PDMS/DVB 也具有较好的萃取性能<sup>[30]</sup>。此外, 涂层厚度对于分析物的吸附量和平衡时间都有影响。一般来说, 针对大分子或半挥发性的化合物选择薄的涂层, 而稍厚一些的涂层更适合萃取挥发性化合物。在样品中加入强电解质, 可利用“盐效应”降低嗅味物质在溶液中的溶解度, 从而促使化合物从样品溶液向顶空挥发。加热样品, 可以增加异味化合物从溶液中解离的能量, 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。

SPME 克服了固相萃取易堵塞吸附剂孔道的缺点, 且具有操作便捷、快速、回收率高等优点, 已被广泛地用于监测饮用水、湖水、河水等水体中土霉味化合物。但其商品化的装置具有选择性较低、萃取头应用范围有限等缺点。因此, 应该深入研究具有更高萃取效率、更高稳定性和更低成本的新型萃取涂层材料。同时, SPME 与更多的检测仪器联用, 也将使检测结果的准确度与精密度都到达新的高度。

## 2.2 搅拌棒吸附萃取(stir bar sorptive extraction, SBSE)

搅拌棒吸附萃取是 1999 年 Baltussen 等提出的一种新型无溶剂样品萃取技术。搅拌棒是涂覆有萃取涂层的内封磁芯的玻璃管, 吸附萃取时将搅拌棒放置于样品溶液中搅拌一定的时间, 使样品中的目标化合物进入涂层, 再将搅拌棒放置于热解吸装置, 解析后进行分析<sup>[31]</sup>。其原理与 SPME 类似, 都是基于待测物质在萃取涂层和样品中平衡分配的萃取过程。

搅拌棒吸附萃取包括直接搅拌棒吸附萃取(direct-SBSE)和顶空吸附萃取(headspace sorptive extraction, HSSE)。直接搅拌棒吸附萃取是搅拌棒在萃取时自身完成搅拌, 避免了固相微萃取中磁子搅拌的竞争吸附。HSSE 是由 Bicchi 等针对挥发性有机物而设计<sup>[32]</sup>。由于 HSSE 的固定相体积比顶空固相微萃取的固定相体积大 50 倍以上, 因此 HSSE 的检出限达到 nmol/L, 更适合于痕量分析<sup>[33,34]</sup>。搅拌棒的萃取涂层材料必须对所萃成分有好的萃取

能力、有良好的热稳定性和机械强度, 能经受解吸溶剂尤其是强极性溶剂及其流动相的腐蚀和溶解<sup>[35]</sup>。

搅拌棒吸附萃取具有操作简单、灵敏度高、重现性好、回收率好、不使用有机溶剂、无需外加搅拌子、可避免竞争性吸附、能在自身搅拌的同时实现萃取富集等优点, 所萃取化合物可在搅拌棒中储存一周时间, 克服了传统样品运输带来的样品保存和变质的难题, 极大地方便了野外采样。随着 SBSE 与气相色谱-质谱、高效液相色谱、液相色谱-质谱等分析技术在线联用的成功, SBSE 在食品、环境、生物样品分析领域中的应用越来越广, 尤其是在挥发性及半挥发性有机物的微、痕量测定中有着独特的优势<sup>[36,37]</sup>。

范苓等<sup>[38]</sup>采用搅拌棒萃取-热脱附/气质联用法测定了水中 2-甲基异莰醇和土臭素等土霉味化合物。SBSE 是基于待测组分在样品相和萃取涂层间分配平衡的前处理方法, 需要足够的时间达到分配平衡, 2 种物质萃取效率随萃取时间的延长而提高, 且在萃取时间为 60 min 达到最大。2 种目标化合物在 1.00~200 ng/L 范围内线性良好, 2-甲基异莰醇和土臭素的相关系数分别为 0.9993 和 0.9997, 方法检出限分别为 0.31 ng/L 和 0.15 ng/L; 样品的加标回收率为 82.4%~116%。Benanou 等<sup>[39]</sup>采用搅拌棒吸附萃取、直接热解吸-气相色谱-质谱法检测了 2-甲基异莰醇和土臭素。2-甲基异莰醇和土臭素的回收率为 87%~117%, 相对标准偏差为 7%~14.6%, 检出限在 10 ng/L 以下。在相同条件下, 搅拌棒吸附萃取对土臭素的灵敏度较固相微萃取高 54 倍, 搅拌棒吸附萃取对 2-甲基异莰醇的灵敏度较固相微萃取高 10 倍。

Nakamura 等<sup>[40]</sup>采用 SBSE/气相色谱-质谱法检测了水样中的 2-甲基异莰醇和土臭素, 其检出限分别为 0.18 ng/L 和 0.091 ng/L, 他们比较了 SBSE 和 SPME 的前处理效果, 发现采用 SPME 对水样进行前处理时 2-甲基异莰醇和土臭素的检出限分别为 9.7 ng/L 和 0.94 ng/L。结果表明 SBSE 的灵敏度较 SPME 高。尽管 SBSE 富集需要 120 min, 但可以多个样品同时制备, 且操作简单, 因此每天可以完成约 20 个样品。此外, 搅拌棒允许采样后存储因此实现了分批分析或现场分析。现有研究结果表明, 搅拌棒吸附萃取可以提高萃取效率, 有利于分析饮用水、废水中嗅味物质浓度<sup>[41]</sup>。

SBSE 是一种新型的样品前处理技术, 与 SPME 相比, SBSE 具有可用吸附剂的数量更大, 样品提取的容量更高、灵敏度更好、可重复使用且无溶剂等诸多优点, 因此在水中土霉味物质分析领域中展现出越来越广阔的前景<sup>[42-44]</sup>。SBSE 技术也存在一些缺点, 如 SBSE 涂层的制备及使用都需要手动操作, 对操作者的技术要求高; 与液相色谱联用的解吸一般是离线进行, 且部分体积进样, 影响分析的灵敏度和准确度; 涂层的种类有限, 不能满足极性化合物的萃取分析; 涂层的选择性低, 难以满足复杂基体中痕量物

质的分析要求。因此有待进一步研制选择性强、灵敏度高的新型涂层及其制备技术,实现与液相色谱等大型分析仪器的在线联用。

### 3 液相微萃取技术(liquid phase microextraction, LPME)

Dasgupta 和 Cantwell 2 个课题组在 20 世纪 90 年代中期率先提出液相微萃取技术<sup>[45,46]</sup>。液相微萃取技术克服了经典液-液萃取消耗大量溶剂以及固相微萃取萃取头较昂贵、寿命短、多次使用存在交叉污染等缺点。该技术集采样、分离、纯化、浓缩、进样于一体,具有操作简单、成本低、快捷、富集倍数高、无需特殊仪器设备、有机溶剂用量少(约几至几十  $\mu\text{L}$ )等优点,是一种能适应复杂介质、痕量成分、特殊性质成分的样品前处理技术<sup>[47,48]</sup>。目前,LPME 包括单液滴微萃取(single drop microextraction, SDME)和分散液液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)等形式<sup>[49,50]</sup>。

#### 3.1 单滴微萃取

Jeannot 等于 1997 年根据液-液萃取的基本原理建立了一种新的液相微萃取方法<sup>[51]</sup>。他们将萃取液滴悬挂在微量注射器的针头上,目标分析物在萃取液滴和样品溶液之间进行分配,萃取与进样用一个注射器就可完成,待萃取完成后注入检测仪器进行分析测定。由于萃取剂是悬挂在微量注射器针头上的单一液滴,因此将该方法命名为单滴微萃取。SDME 是一种集萃取和富集于一体样品前处理技术,和其他前处理技术相比,具有以下特点:(1)萃取的选择性高;(2)萃取装置简单、成本低、简便、快速;(3)萃取剂用量极少;(4)重现性好;(5)可手工操作,亦可实现自动化<sup>[52,53]</sup>。此种方法在痕量分析领域展现出愈来愈广阔的应用前景,是值得广泛关注的一个新兴研究领域。

单滴微萃取分为两相和三相单滴微萃取两类,包括直接单滴微萃取(direct immersion SDME, DI-SDME)、顶空单滴微萃取(headspace SDME, HS-SDME)、悬浮式微萃取(DSDME)、液-液-液三相单滴微萃取(liquid-liquid-liquid microextraction, LLLME)和连续流动微萃取(continuous flow microextraction, CFME)等几种模式<sup>[54]</sup>。其中,DI-SDME 和 HS-SDME 的应用较多。DI-SDME 多适于基质较简单的样品。HS-SDME 适合于挥发性、半挥发性分析物的萃取,是目前单滴液相微萃取技术的主要模式。

Márquez-Sillero 等<sup>[55]</sup>首次提出了采用离子液体单滴微萃取(IL-SDME)和离子迁移谱(IMS)连用的方法测定水中的 2,4,6-三氯苯甲醚。他们发现萃取效率在 30~70  $^{\circ}\text{C}$  范围内随温度增加而减小。最佳条件为:温度 30  $^{\circ}\text{C}$ 、氯化钠浓度 350  $\text{g/L}$ 、搅拌速度 1100  $\text{r/min}$ 、萃取时间 20 min、样品体积 20 mL。方法检测限和定量限分别为 0.2  $\text{ng/L}$  和 0.66  $\text{ng/L}$ 。在 10  $\text{ng/L}$  时方法精度为 1.4% ( $n=5$ )。Ma 等<sup>[56]</sup>采用

顶空单滴微萃取-气相色谱-质谱法测定了水中的土霉素和 2-甲基异茨醇。研究表明环己烷是最佳萃取剂、最佳萃取条件为:在 20 mL 顶空小瓶中最佳样品和顶空体积比 1:1、微滴体积为 3  $\mu\text{L}$ 、搅拌速率 1000  $\text{r/min}$ 、平衡和萃取时间 30 min。在优化条件下土霉素和 2-甲基异茨醇的线性范围为 5~1000  $\text{ng/L}$ ,检出限分别为 1.1  $\text{ng/L}$  和 1.0  $\text{ng/L}$ ,平均回收率为 95.45%~113.7% ( $n=5$ )。

影响单滴微萃取的因素包括被测定物质的性质、萃取剂性质、温度和时间等。一般而言,萃取剂挥发性低、不溶于水且对目标物溶解力大;随萃取剂液滴体积增大,萃取效率提高,但体积太大,液滴不稳定,易脱落。提高样液温度,可以增加分析物在顶空内的量。温度升高加快传质过程,转移到微滴内的分析物量增多。萃取针端的微滴温度低,萃取效率高。为此,有时须使用控温装置如水浴将试液和萃取针端保持一定温度。被萃取的分析物在开始时快速增加,随后一段时间内增加速度趋缓,SDME 区别于液液萃取和固相萃取,不是一个耗尽式萃取,所以定量分析时不必达到平衡。SDME 具有快速、简单可以自动化、无需设备等特点。SDME 技术非常适合与多种分析仪结合使用,简化了样品处理的时间和步骤,是固相微萃取的一个很好的补充,是液-液萃取技术的一次跃升,所以这一技术还在进一步研究和改进中。

#### 3.2 分散液液微萃取

2006 年 Rezaee 等提出了 DLLME 技术,该技术具有操作简便、富集倍数高、快速、有机溶剂用量少等优点<sup>[57]</sup>。其原理是在能溶于水的分散剂作用下将萃取剂分散在样品溶液中形成细小的液滴,振摇后形成萃取剂/样品溶液/分散剂三相乳浊液体系,从而增大了待测物与萃取剂小液滴间的接触面积,使萃取迅速达到平衡<sup>[58]</sup>。

DLLME 的整个萃取过程在水相中完成,理论上它只适用于亲脂性高或中等极性的分析物,不适于高度亲水的分析物及离子型有机化合物的分析。对于高极性和离子型的分析物,可通过控制样品溶液的 pH 值使分析物以非离子化状态存在来提高分配系数<sup>[59]</sup>。影响其萃取的因素主要有萃取剂的种类及体积、离子强度、分散剂的种类及体积、样品溶液 pH 值、萃取时间等<sup>[60,61]</sup>。

付杰<sup>[62]</sup>以四氯乙烯作萃取剂,丙酮为分散剂利用分散液液微萃取-气相色谱-质谱法测定了水样中 4 种嗅味物质(二甲基异茨醇、土臭素、 $\beta$ -环柠檬醛和  $\beta$ -紫罗兰酮),对影响萃取富集效率的因素进行了优化,当水样体积为 5 mL 时,选择 10  $\mu\text{L}$  四氯乙烯作为萃取剂,0.6 mL 丙酮作为分散剂,超声震荡 3 min,然后离心 3 min,取 1  $\mu\text{L}$  沉积相进样分析。在选择离子监测模式下,4 种嗅味物质的线性范围均为 0.05~20  $\mu\text{g/L}$ 。二甲基异茨醇、土臭素、 $\beta$ -环柠檬醛和  $\beta$ -紫罗兰酮的检出限分别为 0.03、0.01、0.02 和 0.01  $\mu\text{g/L}$ 。该方法用于自来水和河水样品分析,4 种嗅味物质的

回收率在 87.7%~102% 之间,测定值的相对标准偏在 1.8%~7.8% 之间。

超声可以增加溶剂的渗透能力,从而增加物质在溶剂中的传输速度<sup>[63]</sup>。2008 年 Regueirod 等<sup>[64]</sup>结合超声辅助液液萃取(USALLE)和 DLLME 的优点建立了超声乳化液相微萃取(USAEME)方法。该方法基于超声的乳化作用大大提高了两相的接触面积,在超声过程中产生的空化效应、热效应、机械搅拌、强化扩散、乳化作用等一系列效应可以提高分析物从水相到有机相的质量转移率。该方法适用于所有的萃取试剂,大大提高了萃取效率,而且具有操作简单、使用有机溶剂少和富集倍率高等优点,并克服了 DLLME 法操作过程中仍需使用大量有机溶剂从而对操作者具有一定危害性的缺点。

Cortada 等<sup>[65]</sup>开发了一种快速、简单和环保的超声辅助分散液液微萃取程序去富集水中 2-甲基异莰醇和土臭素,并利用气相色谱质谱对其进行了检测。他们采用 Plackett-Burman 法设计了两阶段多元优化方法筛选超声辅助分散液液微萃取过程中的主要变量并用中心复合序贯设计进行了优化,获得的最佳工艺条件为:四氯乙烯溶剂体积为 8  $\mu\text{L}$ ,样品体积为 12 mL;离心速度为 2300 r/min;提取温度为 20  $^{\circ}\text{C}$ ;提取时间为 3 min,离心时间为 3 min。在优化的实验条件下 2-甲基异莰醇和土臭素方法检出限分别为 9 ng/L 和 2 ng/L。他们对比了萃取剂三溴甲烷和四氯乙烯的萃取效果,发现使用三溴甲烷做萃取剂时其掩盖了土臭素的色谱峰,同时 2-甲基异莰醇色谱峰面积变小。因此,四氯乙烯被选为萃取剂。Fontana 等<sup>[66]</sup>也证明超声辅助分散液液微萃能有效地分析生产供水中的土霉味化合物 2, 4, 6-三氯茴香醚。他们研究了盐浓度和 pH 对检测结果的影响,发现加入 0.07~0.28 mL 6.15 mol/L 氯化钠时,2, 4, 6-三氯茴香醚的回收率显著提高,因为氯化钠增加了样品溶液的离子强度,减少了溶液对 2, 4, 6-三氯茴香醚的亲合力。2, 4, 6-三氯茴香醚的回收率随 pH 增加先增加后减小,在 pH 6 时回收率最大。

DLLME 作为一种新型的液液微萃取方法,具有萃取时间短、操作简单、成本低、富集效率高、有机溶剂用量少等优点,是一种非常有潜力的样品预处理方法。DLLME 方法仍然还存在一定的局限性,如不适用于复杂基质样品如高盐溶液,常使用密度比水大的有毒溶剂作为萃取剂等。将来 DLLME 的主要研究方向包括新的萃取剂或分散剂的开发、与其他萃取方法和各种分析仪器联用、方法的自动化等。

## 4 结 论

微萃取技术是一种新型的样品前处理技术,具有操作简便、快速、萃取效率高和灵敏度高等特点,将在水中土霉味化合物检测中展现出愈来愈广阔的应用前景。微萃

取技术方法仍然还存在一定的局限性,如 SBSE 搅拌棒涂层的材料种类还非常少,与各仪器联用的自动化程度也将进一步加强等。但是随着人们对其理论研究的不断深入和多种微萃取技术的联用,微萃取技术将在分析水中土霉味化合物大显身手。

## 参考文献

- [1] 张晓赞, 廖蕾, 徐振秋, 等. 苏州市太湖异味物质主要成分研究[J]. 广东化工, 2016, 43(17): 67-68.  
Zhang X, Liao L, Xu Z, *et al.* Research on main component of odor compounds in Taihu lake in Suzhou city [J]. Guangdong Chem Ind, 2016, 43(17): 67-68.
- [2] Bai X, Zhang T, Wang C, *et al.* Occurrence and distribution of taste and odor compounds in subtropical water supply reservoirs and their fates in water treatment plants [J]. Environ Sci Poll Res, 2016: 1-10.
- [3] Peter A, Von GU. Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water [J]. Environ Sci Technol, 2015, 41(2): 626-631.
- [4] 秦宏兵, 张晓赞, 范苓, 等. 苏州市太湖饮用水源地异味物质种类及其与环境因子相关性分析[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(3): 38-42.  
Qin HB, Zhang XY, Fan L, *et al.* Off-flavor compounds in drinking water sources of Taihu in Suzhou and their correlations with environmental factors [J]. Environ Monit Forewarn, 2016, 8(3): 38-42.
- [5] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].  
GB 5749-2006 Hygienic standard for drinking water [S].
- [6] Nyström A, Grimvall A, Krantz-Rüilcker C, *et al.* Drinking water off-flavour caused by 2, 4, 6-trichloroanisole [J]. Water Sci Technol, 1992, 25(2): 241-249.
- [7] Bagheri H, Salemi A. Headspace solvent microextraction as a simple and highly sensitive sample pretreatment technique for ultra trace determination of geosmin in aquatic media [J]. J Separ Sci, 2006, 29(1): 57-65.
- [8] 曾小磊, 蔡云龙, 陈国光, 等. 臭味感官分析法在饮用水测定中的应用[J]. 给水排水, 2011, 37(3): 14-18.  
Zeng XL, Cai YL, Chen GG, *et al.* Application of odor sensory analysis method in drinking water test [J]. Water Wastewater Eng, 2011, 37(3): 14-18.
- [9] 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(2): 518-524.
- [10] 张杨, 张福全, 王宇, 等. 嗅味层次感官分析法在水质检测中的应用[J]. 产业与科技论坛, 2014, 20: 038.  
Zhang Y, Zhang FQ, Wang Y, *et al.* Application of olfactory sensory analysis in water quality detection [J]. Ind Sci Trib, 2014, 20: 038.
- [11] Wu D, Duirk SE. Quantitative analysis of earthy and musty odors in drinking water sources impacted by wastewater and algal derived contaminants [J]. Chemosphere, 2013, 91(11): 1495-1501.
- [12] Ueta I, Mitsumori T, Kawakubo S, *et al.* Determination of musty-odor compounds in water by gas chromatography-mass spectrometry with a needle-type sample-preparation device [J]. Anal Sci, 2014, 30(10): 979-983.

- [13] Malleret L, Bruchet A, Hennion MC. Picogram determination of "earthy-musty" odorous compounds in water using modified closed loop stripping analysis and large volume injection GC-MS [J]. *Anal Chem*, 2001, 73(7): 1485-1490.
- [14] Peng S, Ding Z, Zhao L, *et al.* Determination of seven odorants in purified water among worldwide brands by HS-SPME coupled to GC-MS [J]. *Chromatographia*, 2014, 77(9-10): 729-735.
- [15] Kataoka H, Lord HL, Pawliszyn J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis [J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2016, 80(1-2): 35-62.
- [16] Jiang R, Ouyang G. Application of solid-phase microextraction in soil and sediment sampling [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [17] Érica A. Souza-Silva, Gionfriddo E, *et al.* A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices II. Food analysis [J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2015, 71(1): 236-248.
- [18] Souza-Silva ÉA, Jiang R, Rodríguez-Lafuente A, *et al.* A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis [J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2015, 71: 224-235.
- [19] 李先锋. 固相微萃取-气质联用测定水中霉味的研究[J]. *安徽化工*, 2011, 37(3): 75-76.
- LI XF. Research of determination for MIB by SPME-GC-MS [J]. *Anhui Chem Ind*, 2011, 37(3): 75-76.
- [20] 梁存珍, 王东升, 桑义敏, 等. 饮用水中土霉味物质测定方法的优化[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(10): 76-78.
- Liang CZ, Wang DS, Sang YM, *et al.* Optimization of determination method of earthy-musty odorants in drinking water [J]. *China Water Wastewater*, 2007, 23(10): 76-78.
- [21] Merkle S, Kleeberg KK, Fritsche J. Recent developments and applications of solid phase microextraction (SPME) in Food and environmental analysis-a review [J]. *Chromatography*, 2015, 2(3): 293-381.
- [22] 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.* Determination of odorous compounds in water by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2005, 33(8): 1058-1062.
- [23] 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臭味物质[J]. *环境化学*, 2016, 35(2): 280-286.
- Sun J, Wang R, Yin DQ. 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]. *Environ Chem*, 2016, 35(2): 280-286.
- [24] 马康, 张金娜, 何雅娟, 等. 顶空固相微萃取-气质联用测定环境水样中 7 种痕量土霉味物质[J]. *分析化学*, 2011, 29(12): 1823-1829.
- Ma K, Zhang JN, HE YJ, *et al.* Determination of seven musty odor compounds in water by gas chromatography mass spectrometry with headspace solid phase micro-extraction [J]. *Anal Chem*, 2011, 29(12): 1823-1829.
- [25] Ridgway K, Lalljie SPD, Smith RM. Analysis of food taints and off-flavours: a review [J]. *Food Addit Contam*, 2010, 27(2): 146-168.
- [26] Thomas SC, Anna H, Susan EE. Analysis of haloanisoles in corks and wines [J]. *Acs Symposium*, 2012, 1098(11): 109-127
- [27] Vlachos P, Kampioti A, Kornaros M, *et al.* Matrix effect during the application of a rapid method using HS-SPME followed by GC-ECD for the analysis of 2, 4, 6-TCA in wine and cork soaks [J]. *Food Chem*, 2007, 105(2): 681-690.
- [28] Adams JB, Lock SJ, Toward MR, *et al.* Bromophenol formation as a potential cause of disinfectant taint in foods [J]. *Food Chem*, 1999, 64(3): 377-381.
- [29] Pizarro C, Pérez-del-Notario N, González-Sáiz JM. Multiple headspace solid-phase microextraction for eliminating matrix effect in the simultaneous determination of haloanisoles and volatile phenols in wines [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1166(1): 1-8.
- [30] Riu M, Mestres M, Busto O, *et al.* Comparative study of two chromatographic methods for quantifying 2, 4, 6-trichloranisole in wines [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1138(1): 18-25.
- [31] Baltussen E, Sandra P, David F, *et al.* Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles [J]. *J Microcolumn Separ*, 1999, 11(10): 737-747.
- [32] Bicchi C, Cordero C, Iori C, *et al.* Headspace sorptive extraction (HSSE) in the headspace analysis of aromatic and medicinal plants [J]. *J High Resolut Chromatogr*, 2000, 23(9): 539-546.
- [33] Bicchi C, Cordero C, Liberto E, *et al.* Impact of phase ratio, polydimethylsiloxane volume and size, and sampling temperature and time on headspace sorptive extraction recovery of some volatile compounds in the essential oil field [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1071(1): 111-118.
- [34] Kawaguchi M, Takatsu A, Ito R, *et al.* Applications of stir-bar sorptive extraction to food analysis [J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2013, 45: 280-293.
- [35] 禹春鹤, 胡斌, 江祖成. 搅拌棒吸附萃取研究进展[J]. *分析化学*, 2006, 34(9): S289-S294.
- Yu CH, Hu B, Jiang ZC. Research progress in stir bar sorptive extraction [J]. *Chin J Anal Chem*, 2006, 34(9): S289-S294.
- [36] Kawaguchi M, Ishii Y, Sakui N, *et al.* Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for determination of chlorophenols in water and body fluid samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 533(1): 57-65.
- [37] Ruan ED, Aalhus J, Juarez M. Sensitive Analysis of off-flavor compounds, geosmin and 2-methylisoborneol, in water and farmed sturgeon by using stir bar sorptive extraction coupled with thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr Separ Tech*, 2014, 5(3): 1.
- [38] 范苓, 张晓贤, 秦宏兵, 等. 搅拌棒萃取-热脱附/气质联用法测定水中 2-MIB 和土臭素[J]. *环境监测管理与技术*, 2013, 25(6): 24-27.
- Fan L, Zhang XY, Qin HB, *et al.* Determination of 2-methylisoborneol and geosmin in water using stir bar sorptive extraction-thermal desorption/gas chromatography coupled with mass spectrometry [J]. *Admin Tech Environ Monit*, 2013, 25(6): 24-27.
- [39] Benanou D, Acobas F, De Roubin MR, *et al.* Analysis of off-flavors in the aquatic environment by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary GC/MS/olfactometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 376(1): 69-77.
- [40] Nakamura S, Nakamura N, Ito S. Determination of 2-methylisoborneol and geosmin in water by gas chromatography-mass spectrometry using stir bar sorptive extraction [J]. *J Separ Sci*, 2001, 24(8): 674-677.
- [41] Ferreira AMC, Möder M, Laespada MEF. GC-MS determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in water by in situ derivatisation

- and stir-bar sorptive extraction [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 399(2): 945–953.
- [42] Fontana AR. Analytical methods for determination of cork-taint compounds in wine [J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2012, 37: 135–147.
- [43] David F, Sandra P. Stir bar sorptive extraction for trace analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1152(1): 54–69.
- [44] Alves RF, Nascimento AMD, Nogueira JMF. Characterization of the aroma profile of Madeira wine by sorptive extraction techniques [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 546(1): 11–21.
- [45] Matisová E. Liquid phase microextraction techniques as a sample preparation step for analysis of pesticide residues in food [J]. *Separ Purif Rev*, 2015, 44(1): 1–18.
- [46] 王素利, 杨素萍, 刘丰茂, 等. 液相微萃取技术在农药残留分析中的应用研究进展[J]. *农药学报*, 2012, 14(5): 461–474.
- Wang SL, Yang SP, Liu FM, *et al*. Review on the application of liquid phase microextraction in pesticide residue analysis [J]. *Chin J Pest Sci*, 2012, 14(5): 461–474.
- [47] Andraščíková M, Matisová E, Hrouzková S. Liquid phase microextraction techniques as a sample preparation step for analysis of pesticide residues in food [J]. *Separ Purif Rev*, 2015, 44(1): 1–18.
- [48] Spietelun A, Marcinkowski L, de la Guardia M, *et al*. Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques [J]. *Talanta*, 2014, 119: 34–45.
- [49] Ghambarian M, Yamini Y, Esrafil A. Developments in hollow fiber based liquid-phase microextraction: principles and applications [J]. *Microchim Acta*, 2012, 177(3–4): 271–294.
- [50] Asensio-Ramos M, Ravelo-Pérez LM, González-Curbelo MÁ, *et al*. Liquid phase microextraction applications in food analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(42): 7415–7437.
- [51] Jeannot MA, Cantwell FF. Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle [J]. *Anal Chem*, 1997, 69(2): 235–239.
- [52] Jeannot MA, Przyjazny A, Kokosa JM. Single drop microextraction-development, applications and future trends [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(16): 2326–2336.
- [53] Kokosa JM. Recent trends in using single-drop microextraction and related techniques in green analytical methods [J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2015, 71: 194–204.
- [54] Jahan S, Xie H, Zhong R, *et al*. A highly efficient three-phase single drop microextraction technique for sample preconcentration [J]. *Analyst*, 2015, 140(9): 3193–3200.
- [55] Márquez-Sillero I, Aguilera-Herrador E, Cárdenas S, *et al*. Determination of 2, 4, 6-trichloroanisole in water and wine samples by ionic liquid-based single-drop microextraction and ion mobility spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 702(2): 199–204.
- [56] Ma J, Lu W, Li J, *et al*. Determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water by headspace liquid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Lett*, 2011, 44(8): 1544–1557.
- [57] Kocúrová L, Balogh I S, Šandrejová J, *et al*. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction using organic solvents lighter than water A review [J]. *Microchem J*, 2012, 102: 11–17.
- [58] Viñas P, Campillo N, López-García I, *et al*. Dispersive liquid-liquid microextraction in food analysis. A critical review [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406(8): 2067–2099.
- [59] Saraji M, Boroujeni MK. Recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406(8): 2027–2066.
- [60] Yan H, Wang H. Recent development and applications of dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1295: 1–15.
- [61] Kocúrová L, Balogh IS, Šandrejová J, *et al*. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction using organic solvents lighter than water. A review [J]. *Microchem J*, 2012, 102: 11–17.
- [62] 付杰. 水中藻类代谢异味物质检测前处理方法研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2012.
- Fu J. Study on the pretreatment method for the determination of odorous substances in algae [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2012.
- [63] Capote FP, Castro MDL. Ultrasound in analytical applications [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387(1): 249–257.
- [64] Regueirod J, Liompart M, Garcia-Jares C, *et al*. Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1190: 27–38.
- [65] Cortada C, Vidal L, Canals A. Determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water and wine samples by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(1): 17–22.
- [66] Fontana AR, Altamirano JC. Sensitive determination of 2, 4, 6-trichloroanisole in water samples by ultrasound assisted emulsification microextraction prior to gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis [J]. *Talanta*, 2010, 81(4): 1536–1541.

(责任编辑: 姚 菲)

## 作者简介



周从燕, 质量工程师, 主要研究方向为营养与食品安全。

E-mail: 282826273@qq.com