



文章栏目：环境监测技术

DOI 10.12030/j.cjee.202309122 中图分类号 X832 文献标识码 A

张永鑫, 仇付国, 王春苗, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱三重四极杆串联质谱同时测定饮用水中 9 种嗅味物质[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3730-3737. [ZHANG Yongxin, QIU Fuguo, WANG Chunmiao, et al. Simultaneous quantification of 9 odorants in drinking water by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3730-3737.]

顶空固相微萃取-气相色谱三重四极杆串联质谱同时测定饮用水中 9 种嗅味物质

张永鑫^{1,2}, 仇付国¹, 王春苗^{2,✉}, 刘婉清^{1,2}, 张晶³, 郭庆园⁴, 周旭捷⁵, 张洪刚², 于建伟², 杨敏²

1. 北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室, 北京 102616; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 工业废水无害化与资源化国家工程研究中心, 北京 100085; 3. 北京市疾病预防控制中心, 北京 100027; 4. 盐城工学院环境科学与工程学院, 江苏 盐城 224051; 5. 上海城投原水有限公司, 上海 200125

摘要 针对新国标背景下饮用水不同异味类型致嗅物的同时检测需求, 建立了基于顶空固相微萃取与气相色谱三重四极杆串联质谱联用的内标法同时测定 9 种关键致嗅物的分析方法。分析了萃取纤维类型、盐浓度、萃取温度、萃取和解析时间等条件对萃取效果的影响, 优化后的测试条件为: 使用 CAR/PDMS-85 μm 萃取纤维, 氯化钠投加量为 3 g, 内标浓度为 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 将 10 mL 水样于 65 $^{\circ}\text{C}$ 条件下萃取 30 min, 250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下解析 300 s。该方法 9 种嗅味物质的标准曲线具有良好的线性 ($R^2 > 0.995$), 检出限为 0.2~1.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 在超纯水、自来水和水源水中的加标回收率分别为 84.0%~115% (10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、80.5%~112% (50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、88.8%~111% (250 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 相对标准偏差小于 16%, 满足样品定量分析要求。采用优化后的方法测定南方某水库水样, 二甲基二硫醚 (12.1~41.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、二甲基三硫醚 (9.9~11.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、 β -环柠檬醛 (5.8~13.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、2-甲基异茨醇 (11.1~25.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和土臭素 (5.6~8.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 均有检出。

关键词 饮用水; 嗅味; 顶空固相微萃取; 气相色谱三重四极杆串联质谱

饮用水嗅味是用户可以直接感受到的水质指标, 关系到人民群众的获得感及对饮用水水质的信任度^[1], 随着用户对饮用水感官品质的要求升高, 新版《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)^[2]更加关注了嗅味指标的重要性。一项针对我国 55 个重点城市自来水厂的水质调查结果显示, 80% 以上的水源及约 40% 的出厂水存在一定嗅味问题, 主要的嗅味类型包括土霉味、腥臭味、化学品味和草木味等^{[3][4]}。关键的致嗅物质涉及藻、微生物、工业等多种来源, 具有不同物质结构与物理化学性质。除广泛报道的 2-甲基异茨醇和土臭素等生物来源的土霉味物质, 与污染有关的 2-甲氧基-3,5-二甲基吡嗪也对土霉味产生贡献, 该物质在极低的纳克/升水平即可导致嗅味问题^[5-8]。二甲基二硫醚、二甲基三硫醚等硫醚类物质是水中腥臭味的主要来源, 也是 2007 年太湖嗅味事件的主因^[9]。藻类代谢物 β -环柠檬醛可以导致水中草木味问题。工业化学品及副产物的排放可能导致水中化学品味、溶剂味、塑料味等问题, 如 2013 年杭州饮用水源 2-叔丁基苯酚污染导致饮用水塑料味问题^[10]。考虑到饮用水中存在多种嗅味类型, 开展不同嗅味类型的关键致嗅物质同时分析检测, 是阐明我国饮用水嗅味污染特征并提出针对性管控措施的基础, 对于进一步提升饮用水水质具有重要的意义。

收稿日期: 2023-09-27; 录用日期: 2023-11-15

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2021YFC3200904, 2022YFC3203603); 国家自然科学基金资助项目 (52100018, 52070185); 国家自然首都卫生发展科研专项 (首发 2022-2G-30114); 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室自由研究课题 (23Z02KLDWST); 上海城投 (集团) 有限公司科技创新计划 (CTKY-ZDXM-2022-001)。

第一作者: 张永鑫 (1998—), 女, 硕士研究生, zyx3141723645@163.com; ✉通信作者: 王春苗 (1990—), 女, 博士, 助理研究员, cmwang@rcees.ac.cn

目前,国内外针对典型土霉味物质 2-甲基异茨醇和土臭素及腥臭味物质硫醚的检测方法已经有了较多报道,常采用气相色谱-质谱联用技术,并且已有了相应的标准检测方法。一些突发的致嗅新污染物如 2-甲氧基-3,5-二甲基吡嗪、2-叔丁基苯酚等,检测方法鲜有报道,导致水厂应对能力不足。由于致嗅物质种类繁多、物理化学性质各异,但部分嗅阈值极低,可能存在多种低浓度嗅味物质协同致嗅,如何提升复杂样品中痕量致嗅物的分析准确度与精确度,是限制供水行业多种痕量致嗅物同时检测的关键。近年来发展的气相色谱-三重四极杆串联质谱法(GC-MS/MS)因其二级碎片的引入可以有效降低噪声干扰,提高分析的灵敏度。此外,在测试中,引入致嗅物的同位素标记物、或结构性类似物作为内标,将进一步提升分析的准确性。除广泛关注的土霉味、腥臭味外,还选取了我国饮用水中存在的化学品味和草木味等问题的潜在致嗅物质,以二甲基二硫醚-d₆为内标,利用顶空固相微萃取结合气相色谱三重四极杆串联质谱建立了一种快速分析水源及自来水中 9 种致嗅物质的同时定量分析方法。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1) 试剂。二甲基二硫醚(C₂H₆S₂)标准品购于 TMstandard (美国),二甲基三硫醚(C₂H₆S₃)、异丙基丙基硫醚(C₆H₁₄S)、β-环柠檬醛(C₁₀H₁₆O)、2-叔丁基苯酚(C₁₀H₁₄O)、2-甲氧基-3,5-二甲基吡嗪(C₇H₁₀N₂O)和内标二甲基二硫醚-d₆(C₂D₆S₂)标准品购于天津阿尔塔科技有限公司(中国);2,4,6-三氯苯甲醚(C₇H₅Cl₃O)、2-甲基异茨醇(C₁₁H₂₀O)和土臭素(C₁₂H₂₂O)标准品购于 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司(德国),9 种嗅味物质和内标标准品纯度均≥94.6%。优级纯氯化钠(NaCl)购于国药试剂,使用前在马弗炉中 450 °C 烘烤 4 h;硫代硫酸钠溶液(Na₂S₂O₃, 99.9%)购于阿拉丁(aladdin, 中国);抗坏血酸(C₆H₈O₆) (优级纯)、有机溶剂甲醇(CH₄O)和二氯甲烷(CH₂Cl₂)均为色谱纯等购于 Fisher Scientific (美国);超纯水(18.2 MΩ·cm)由 Milli-Q 净水系统制备。

2) 仪器。气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(GC-MS-TQ8040 型,日本岛津公司),配置 Gerstel-MPS 型三合一自动进样器(德国 Gerstel 公司);VF-624 MS 色谱柱(60 m×0.32 mm×1.8 μm,美国安捷伦);5 种萃取纤维包括 CAR/PDMS-85 μm、PDMS/DVB-65 μm、polyacrylate-85 μm、DVB/CAR/PDMS-50/30 μm 和 PDMS-100 μm (美国 Supleco 公司);20 mL 固相微萃取样品瓶,PTFE 硅橡胶垫(美国 Supleco 公司)。

1.2 实验方法

1) 顶空固相微萃取条件。设置 200 ng·L⁻¹ 的 9 种嗅味物质溶液,对萃取纤维类型、盐浓度、萃取温度、萃取和解析时间等条件进行优化。优化后的萃取条件如下:将 3 g NaCl 加入 20 mL 固相微萃取样品瓶后加入 10 mL 水样,用配有 PTFE 硅橡胶垫的瓶盖盖紧后放进样品盘,随后样品瓶被转移到自动进样器振荡器中,在 65 °C 下孵化 10 min,转速为 400 r·min⁻¹,顶空萃取 30 min。富集完毕后插入进样口热脱附 300 s (250 °C)。萃取纤维在首次使用时在 250 °C 老化 30 min。

2) 三重四极杆气质联用仪分析条件。载气:高纯氦(纯度 99.999%);CID 气:氙气(纯度 99.999%)。电子能量:70 eV。柱头压:50 kPa。离子源温度:230 °C。进样口温度:250 °C。不分流进样。程序升温条件:40 °C 保持 2 min,然后以 10 °C·min⁻¹ 升至 260 °C 并保持 16 min,总升温程序 40 min。定量分析采用多离子反应监测模式(MRM),10 种物质参数如表 1 所示。

1.3 方法的性能评估

1) 标准曲线。采用内标法进行定量分析,以校正和消除由于操作条件的波动而对分析结果产生的影响,提高分析结果的准确度。配制 5、10、25、50、100 和 250 ng·L⁻¹ 的 6 个浓度梯度的超纯水溶液,在每个浓度梯度添加二甲基二硫醚-d₆ 内标,使水溶液中内标浓度为 100 ng·L⁻¹。以标准系列溶液中目标化合物浓度为横坐标,以目标化合物定量离子峰面积和内标物质定量离子峰面积比值为纵坐标,建立校准曲线。

2) 检出限。参照美国 EPA 方法测定检出限^[12],配制 7 个低浓度嗅味标准溶液,选取浓度为方法检出限的 1~5 倍,根据平行样品分析结果的标准偏差计算方法检出限。公式如式(1)所示。

$$MDL = S \times t(n-1, 0.99) \quad (1)$$

式中:MDL 为方法检出限;n 是样品的平行测定次数;t 是自由度为 n-1,置信度为 99% 时的 t 分布(单侧);

表 1 9 种臭味物质多离子反应监测质谱参数

Table 1 Mass parameters of multiple reaction monitoring of 9 odorants

臭味类型	物质名称	保留时间/ min	定量离子/ ($m \cdot z^{-1}$)	Ch1/ ($CE \cdot eV^{-1}$)	参考离子1/ ($m \cdot z^{-1}$)	Ch2/ ($CE \cdot eV^{-1}$)	参考离子2/ ($m \cdot z^{-1}$)	Ch3/ ($CE \cdot eV^{-1}$)
腥臭味	二甲基二硫醚	13.027	94.00>79.00	15	94.00>61.00	9	94.00>64.00	27
	二甲基三硫醚	18.026	126.00>79.00	18	79.00>64.00	18	126.00>61.10	6
	异丙基丙基硫醚	14.788	118.00>76.10	9	103.00>61.00	6	118.00>103.10	9
草木味	β -环柠檬醛	22.477	137.00>109.20	6	152.00>137.20	9	152.00>123.10	6
土霉味	2,4,6-三氯苯甲醚	23.926	195.00>166.90	18	197.00>169.00	18	210.00>194.90	12
	2-甲基异茨醇	21.985	95.00>67.10	15	95.00>55.10	18	108.00>93.10	12
	土臭素	25.595	112.00>97.10	12	112.00>83.10	12	112.00>69.10	21
	2-甲氧基-3,5-二甲基吡嗪	18.735	138.00>120.10	6	138.00>109.10	9	120.00>52.10	21
化学品味	2-叔丁基苯酚	23.309	135.00>107.10	12	107.00>77.10	18	150.00>135.10	9
—	二甲基二硫醚- d_6	12.915	100.00>82.00	12	82.00>64.00	12	100.00>66.00	9

注: MRM参数引自课题组前期研究^[1]; Ch表示通路, CE表示相应通路的碰撞能量。

S 为 n 次平行测定的标准偏差。

3) 准确度和精密度。配制高 ($250 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、中 ($50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、低 ($10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 3 个浓度梯度的超纯水、自来水和水源水臭味样品, 每种水质基质下每个浓度梯度设置 7 个平行样品, 评估方法的准确度和精密度。自来水用硫代硫酸钠溶液脱氯, 每 100 mL 水样加 0.1 mL 硫代硫酸钠溶液。

1.4 实际水样分析

2023 年 6 月采集南方某水库水源 9 个点位的水样。采用 2 L 的棕色玻璃瓶采集水样, 使水样在瓶中溢流出而不留气泡, 加入少量抗坏血酸并于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏带回实验室, 24 h 内测定分析。

2 结果与讨论

2.1 顶空固相微萃取条件优化

1) 萃取纤维的选择。根据硫醚、醛类、萜类、苯酚、吡嗪和醚类等目标物的物理化学性质, 本研究选择 CAR/PDMS- $85 \mu\text{m}$ 、PDMS/DVB- $65 \mu\text{m}$ 、polyacrylate- $85 \mu\text{m}$ 、DVB/CAR/PDMS- $50/30 \mu\text{m}$ 和 PDMS- $100 \mu\text{m}$ 5 种固相微萃取纤维, 在萃取温度为 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 、NaCl 投加量 3 g、顶空固相微萃取 30 min 的条件下, 比较了目标物的萃取效果。各萃取纤维对目标致嗅物的萃取效果如图 1 所示。土臭素、 β -环柠檬醛、2-甲基异茨醇、2-甲氧基-3,5-二甲基吡嗪采用 5 种纤维涂层的萃取效果相近, 腥臭味物质二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、异丙基丙基硫醚采用 CAR/PDMS- $85 \mu\text{m}$ 涂层萃取效果最好, 2,4,6-三氯苯甲醚、2-叔丁基苯酚采用 CAR/PDMS- $85 \mu\text{m}$ 的萃取纤维萃取效率略低于其他萃取头, 而 PDMS- $100 \mu\text{m}$ 涂层对臭味物质的萃取效果最差。萃取纤维的涂层极性和厚度影响目标物质的萃取容量和效率。PDMS 萃取头是一种非极性纤维, 适用于分子量大的非极性挥发和半挥发性物质; PDMS/DVB 萃取头更倾向于萃取分子量大的半挥发性物质, 广泛用于水中农药残留物的检

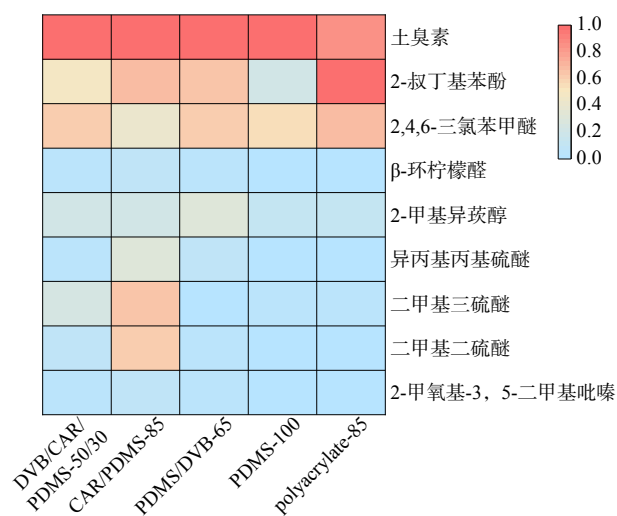


图 1 萃取纤维对 9 种臭味物质的萃取效果 (峰面积归一化)

Fig. 1 Effect of extraction fibers on the extraction of 9 odorants

测^[13]。Carboxen (CAR) 具有较高度度的微孔, 适合富集小分子极性有机物^[14]。具有 CAR/PDMS 涂层的纤维结合了 PDMS 涂层和 CAR 涂层的特性, 可以富集具有不同极性和分子量的挥发、半挥发组分^[15]。厚的萃取头固定相通常用来萃取挥发物, 并且在传输萃取头到进样口的过程中不会有样品丢失。因此, 本研究采用 CAR/PDMS-85 μm 萃取纤维建立分析方法。

2) 盐浓度。在样品中加入一定量的盐, 可以改变溶液中的离子强度, 降低有机物在水中的溶解度, 提高萃取效率。为了探究盐浓度对 9 种嗅味物质萃取效果的影响, 在固相微萃取瓶中分别加入 1、2、3、4、5、6 g 的 NaCl, 在 65 $^{\circ}\text{C}$ 条件下萃取 30 min, 结果见图 2。可见, 随着 NaCl 投加量的增加, 大部分嗅味物质的响应峰面积逐渐增大, 当加入量大于 3 g 时, 盐浓度对 9 种嗅味物质萃取效果的影响已不明显, 因此, NaCl 最佳投加量为 3 g。

3) 萃取温度。在 45、55、65 和 75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下考察萃取温度对 9 种嗅味物质的萃取效率, 结果见图 3。随着温度增加嗅味物质的响应增强, 在 65 $^{\circ}\text{C}$ 时效果最佳, 这是因为气相和液相之间的分配系数随着温度的升高而升高, 有利于目标化合物从水相扩散至气相。当温度达到 75 $^{\circ}\text{C}$ 时, 9 种嗅味物质的萃取效果下降, 可能与温度过高嗅味物质热解吸有关。因此 65 $^{\circ}\text{C}$ 时萃取效果最佳。

4) 萃取时间。在 65 $^{\circ}\text{C}$ 条件下不同萃取时间 (20、25、30、35 min) 时 9 种嗅味物质的萃取效率见图 4。在 20~30 min 内, 9 种嗅味物质的萃取效率随时间延长迅速提升, 在 30 min 后, 萃取纤维吸附位点接近饱和, 此时萃取时间的增加对萃取效果影响较小, 因此 30 min 为最佳萃取时间。

5) 解吸时间。解析时间分别为 120、180、240、300、360 s 时的萃取效果见图 5。可见, 随着解析时间的增加, 9 种嗅味物质的解析脱附量增加, 当解析时间为 300 s 时, 解析脱附量达到平衡。因此, 解析时间为 300 s 时脱附效果最好。

2.2 方法的线性、检出限、准确度和精密度

表 2 为 9 种嗅味物质的标准曲线方程和检出限结果。由表 2 可知, 9 种嗅味物质的标准曲线线性关系良好 ($R^2 > 0.995$), 方法检出限为 0.2~1.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。大部分物质检出限低于其嗅阈值, 其中土臭素和 2-甲基异茨醇、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚的检出限均低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)^[2] 中规定的限值 20 倍以上。而

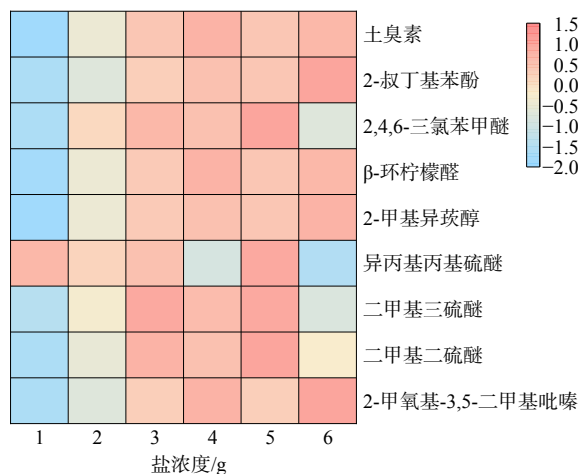


图 2 盐浓度对 9 种嗅味物质萃取效果的影响

Fig. 2 Effect of salt concentrations on the extraction of 9 odorants

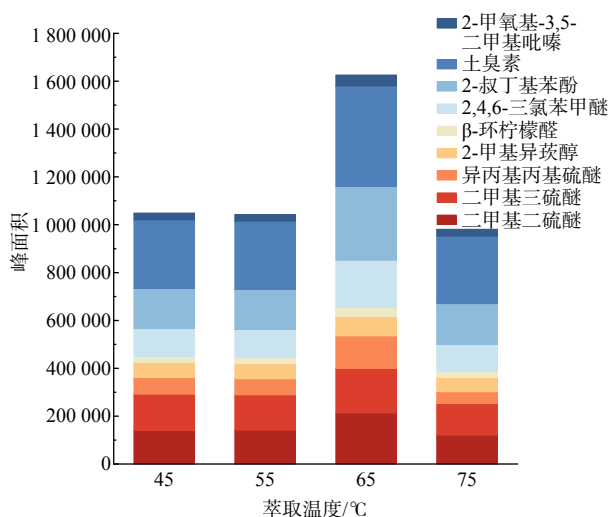


图 3 萃取温度对 9 种嗅味物质的萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the extraction of 9 odorants

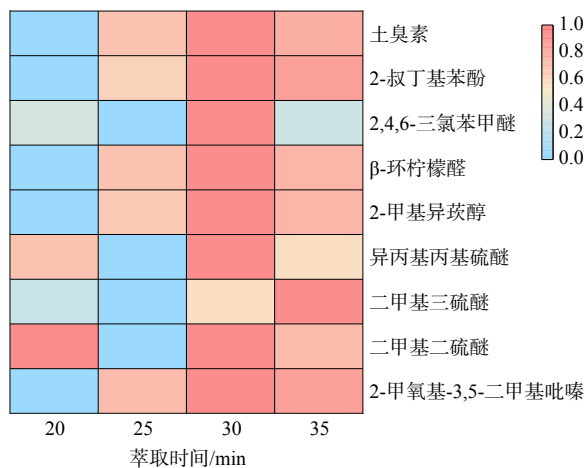


图 4 萃取时间对 9 种嗅味物质的萃取效果的影响

Fig. 4 Effect of extraction time on the extraction of 9 odorants

2,4,6-三氯苯甲醚和 2-甲氧基-3,5-二甲基吡嗪因其嗅阈值极低,敏感人群低至 $0.1 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8,16],受到仪器灵敏度限制,检出限高于其嗅阈值。与已有的 GC-MS 方法相比,本研究建立的基于 GC-MS/MS 的分析方法嗅味物质检出限低于大部分文献报道值^[17-31],如 2-甲基异茨醇和土臭素检出限低于报道检出限的 2 倍以上^[17,23-25,28-30],2-叔丁基苯酚检出限低于文献报道的 $7.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[31]。这表明采用气相色谱-三重四级杆串联质谱技术可以有效降低背景干扰,提升分析的灵敏度,适用于饮用水中多种痕量嗅味物质的同时检测。

超纯水、自来水和水源水的加标回收率见表 3。超纯水 3 种加标浓度的回收率分别为 85.2%~112% ($10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、88.9%~106% ($50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、97.1%~108% ($250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),相对标准偏差分别为 1.5%~15.6%、7.4%~10.2%、5.5%~11.1%;自来水 3 种加标浓度的回收率为 85.7%~115% ($10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、80.5%~94.4% ($50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、91.5%~111% ($250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),相对标准偏差分别为 1.4%~12.7%、2.2%~8.3%、4.0%~6.5%,水源水 3 种加标浓度的回收率为 84.0%~115% ($10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、83.2%~112% ($50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、88.8%~98.7% ($250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),相对标准偏差分别为 7.6%~14.9%、5.9%~9.0%、5.5%~8.8%,以上结果表明准确度和精密度均满足样品定量分析要求。

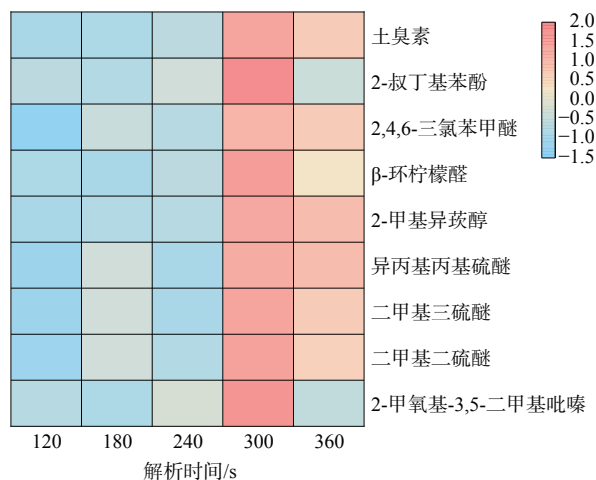


图 5 解析时间对 9 种嗅味物质的萃取效果的影响

Fig. 5 Effect of desorption time on the extraction of 9 odorants

表 2 9 种物质的标准曲线和检出限

Table 2 Standard curves and detection limits of 9 odorants

嗅味类型	物质名称	拟合方程	R^2	线性范围/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$	本研究检出限/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$	文献报道检出限/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$
腥臭味	二甲基二硫醚	$y=8.98\times 10^{-3}x-1.59\times 10^{-2}$	0.999	5~250	1.3	$0.6^{[17]}$ 、 $2.0^{[18]}$
	二甲基三硫醚	$y=3.80\times 10^{-3}x-1.19\times 10^{-2}$	0.997	5~250	0.9	$0.6\sim 2.5^{[17,19-21]}$
	异丙基丙基硫醚	$y=6.35\times 10^{-3}x-1.93\times 10^{-2}$	0.999	5~250	0.3	$1.5^{[22]}$
草木味	β -环柠檬醛	$y=1.27\times 10^{-3}x+1.84\times 10^{-3}$	0.996	5~250	1.1	$0.3\sim 4.4^{[17,21,23-26]}$
土霉味	2,4,6-三氯苯甲醚	$y=3.73\times 10^{-3}x+1.26\times 10^{-2}$	0.998	5~250	1.5	$1.4\sim 3.8^{[19,21,24-28]}$
	2-甲基异茨醇	$y=5.08\times 10^{-3}x+2.32\times 10^{-2}$	0.996	5~250	0.2	$0.3\sim 2.7^{[17,24,25,28-30]}$
	土臭素	$y=1.37\times 10^{-2}x+8.85\times 10^{-3}$	0.997	5~250	0.2	$0.9\sim 2.2^{[17,23-25,30]}$
	2-甲氧基-3,5-二甲基吡嗪	$y=1.12\times 10^{-3}x+4.99\times 10^{-3}$	0.997	5~250	1.2	—
化学品味	2-叔丁基苯酚	$y=7.22\times 10^{-3}x+3.36\times 10^{-2}$	0.997	5~250	1.4	$1.0^{[27]}$ 、 $7.2^{[31]}$

表 3 9 种物质的加标回收率和相对标准偏差

Table 3 Recoveries and relative standard deviation of 9 odorants

嗅味物质	加标浓度/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$	超纯水		自来水		水源水	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
二甲基二硫醚	10	86.7	6.2	85.7	5.3	93.3	13.5
	50	88.9	10.1	89.3	6.9	98.8	9.0
	250	97.1	5.5	106	5.2	97.4	7.0
二甲基三硫醚	10	102	2.9	107	2.5	103	7.6
	50	98.5	7.5	80.5	7.8	100	6.4
	250	107	7.6	99.6	4.0	96.8	6.5

续表 3

嗅味物质	加标浓度/(ng·L ⁻¹)	超纯水		自来水		水源水	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
异丙基丙基硫醚	10	97.3	2.3	101	1.4	97.3	13.3
	50	99.6	9.6	94.4	8.3	91.4	7.9
	250	102	7.8	111	4.6	88.8	6.7
β-环柠檬醛	10	112	3.2	115	1.9	98.2	14.1
	50	100	7.4	87.9	2.8	102	5.9
	250	104	7.2	93.6	6.5	89.7	6.5
2,4,6-三氯苯甲醚	10	100	2.8	103	2.7	103	9.5
	50	102	10.2	93.6	6.5	83.2	6.5
	250	104	8.1	108	4.5	98.7	5.5
2-甲基异茨醇	10	106	3.2	101	2.2	115	9.9
	50	96.7	8.0	93.2	2.2	112	6.8
	250	108	7.4	98.9	6.0	96.1	6.5
土臭素	10	102	1.5	100	1.4	101	9.5
	50	98.9	9.2	85.7	3.6	111	6.0
	250	104	5.7	91.5	5.4	93.3	6.8
2-叔丁基苯酚	10	85.2	5.6	90.8	12.7	85.7	14.1
	50	100	9.2	84.6	3.5	111	6.6
	250	105	11.0	97.4	6.3	96.7	8.8
2-甲氧基-3,5-二甲基吡嗪	10	105	15.6	105	3.6	84.0	14.9
	50	106	8.3	87.6	5.5	106	7.7
	250	107	11.1	99.4	6.2	93.5	7.2

图 6 给出了采用外标法和内标法检测 9 种嗅味物质的回收率情况。超纯水、自来水和水源水外标法的平均回收率分别为 $108\pm 16\%$ 、 $110\pm 22\%$ 和 $95.7\pm 13\%$ ，相对标准偏差分别为 2.2%~16.0%、1.9%~15.7% 和 2.0%~12.8%，而内标法回收率均值分别为 $101\pm 6\%$ 、 $96.7\pm 9\%$ 和 $98.0\pm 8\%$ ，相对标准偏差分别为 1.5%~15.6%、1.4%~12.7% 和 5.5%~14.9%，超纯水和自来水使用内标法准确度更高，重复性更好。

2.3 实际样品测定

采用建立的分析方法，对南方某水库 9 个采样点的水样进行测定分析，结果见图 7。该水库主要检出的

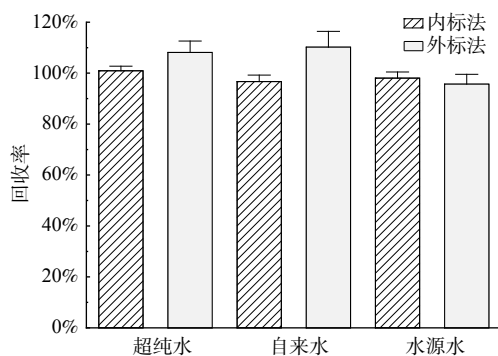


图 6 9 种嗅味物质的内标法和外标法回收率

Fig. 6 Recoveries of 9 odorants using internal and external standard methods

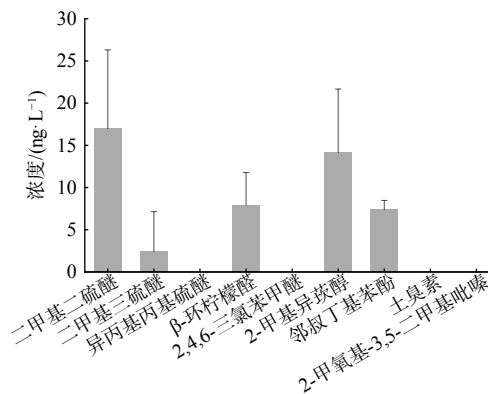


图 7 南方某水库水源中 9 种嗅味物质检出情况

Fig. 7 Occurrence of 9 odorants in reservoir source water in southern China

腥臭味物质包括二甲基二硫醚 ($12.1\sim 41.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、二甲基三硫醚 ($9.9\sim 11.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、草木味物质 β -环柠檬醛 ($5.8\sim 13.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、土霉味物质 2-甲基异茨醇 ($11.1\sim 25.3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和土臭素 ($5.6\sim 8.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。嗅味活性值 (OAV, 嗅味物质浓度与嗅阈值之比) 是评价水样嗅味贡献的参数, 当 $\text{OAV}\geq 1$ 时, 表明嗅味物质对样品整体嗅味有直接贡献。通过计算嗅味物质的嗅味活性值可知, 二甲基二硫醚和 2-甲基异茨醇是这个水库的主要致嗅物质。

3 结论

建立了顶空固相微萃取气相色谱-三重四极杆串联质谱同时测定水中 9 种嗅味物质的分析方法。最佳分析条件为: 顶空瓶中加入 3 g NaCl、10 mL 水样、二甲基二硫醚- d_6 内标溶液 $100\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 使用 CAR/PDMS-85 μm 萃取纤维在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 条件萃取 30 min, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 解析 300 s 后进入 GC-MS/MS 分析。该方法标准曲线线性良好, 检测灵敏度、准确度和精密度均满足定量分析要求, 适用于自来水和水源水中嗅味物质的测定。

参考文献

- [1] DIETRICH AM, BURLINGAME GA. A review: The challenge, consensus, and confusion of describing odors and tastes in drinking water[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 135061.
- [2] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749-2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [3] WANG C M, YU J W, GUO Q Y, et al. Occurrence of swampy/septic odor and possible odorants in source and finished drinking water of major cities across China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 305-310.
- [4] SUN D L, YU J W, YANG M, et al. Occurrence of odor problems in drinking water of major cities across China[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, 8(3): 411-416.
- [5] GUO Q Y, YANG K, YU J W, et al. Simultaneous removal of multiple odorants from source water suffering from septic and musty odors: Verification in a full-scale water treatment plant with ozonation[J]. *Water Research*, 2016, 100: 1-6.
- [6] 毛敏敏. 饮用水中氯代苯甲醚嗅味物质的生成机理研究[D]. 浙江, 浙江大学, 2014.
- [7] WANG C M, AN W, GUO Q Y, et al. Assessing the hidden social risk caused by odor in drinking water through population behavioral responses using economic burden[J]. *Water Research*, 2020, 172: 115507.
- [8] WANG C M, YU J W, DANIEL L, et al. Pyrazines: A diverse class of earthy-musty odorants impacting drinking water quality and consumer satisfaction[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115971.
- [9] 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.
- [10] 孙燕, 肖菁. 2014. 浙江在线. <http://zjnews.zjol.com.cn/system/2014/01/17/019816103.shtml>.
- [11] WANG C M, YU J W, GUO Q Y, et al. Simultaneous quantification of fifty-one odor-causing compounds in drinking water using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 79: 100-110.
- [12] CAROLYN J, WILLIAM T, BROOKE F, et al. New reporting procedures based on long-term method detection levels and some considerations for interpretations of water-quality data provided by the u. s. geological survey national water quality laboratory[R]. U. S. Dept. of the Interior, U. S. Geological Survey, Information Services, 1999: 99-193.
- [13] RODRIGUES F D M, MESQUITA P P R, OLIVEIRA L S D, et al. Development of a headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry method for determination of organophosphorus pesticide residues in cow milk[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 98(1): 56-61.
- [14] SHIREY RE. Optimization of Extraction Conditions for Low-Molecular-Weight Analytes Using Solid-Phase Microextraction[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2000, 38(3): 109-116.
- [15] ZHANG R, TANG C C, JIANG B Z, et al. Optimization of HS-SPME for GC-MS Analysis and Its Application in Characterization of Volatile Compounds in Sweet Potato[J]. *MOLECULES*, 2021, 26(19): 5808.
- [16] KARLSSON S, KAUGARE S, GRIMVALL A, et al. Formation of 2, 4, 6-trichlorophenol and 2, 4, 6-trichloroanisole during treatment and distribution of drinking water[J]. *Water Science and Technology*, 1995, 31(11): 99-103.
- [17] 拜慧雯, 许红睿, 张利明, 等. 全自动顶空固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法测定生活饮用水中 12 种嗅味物质的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2023, 59(3): 350-355.
- [18] 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.
- [19] 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, 50(12): 17-20.
- [20] 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, 33(24): 124-127.
- [21] 彭睿, 马越, 张艺艺. 顶空固相微萃取/气质联用测定水中 10 种致嗅物质[J]. *中国给水排水*, 2023, 39(18): 147-154.
- [22] 郭巧媛, 王春苗, 孙道林, 等. HS-SPME-GC-MS/MS 测定 16 种硫醚类嗅味物质[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(6): 132-138.
- [23] 周雪, 黄勇, 李学艳, 等. HS-SPME-GC/MS 法测定地表水中典型嗅味物质[J]. *中国给水排水*, 2012, 28(20): 146-148.
- [24] 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.
- [25] 闫慧敏, 韩正双, 白雪娟, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定 8 种嗅味物质[J]. *供水技术*, 2018, 12(6): 58-61.
- [26] 冯孙林, 王坤, 郭永东, 等. 动态固相微萃取-气相色谱质谱法测定水中多种异味有机物[J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(5): 56-59.
- [27] 练海贤, 王樊, 邓雷等. 顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法测定水中 11 种异味物质[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(20): 133-138.
- [28] PARINET J, Rodriguez M J, Serodes J, et al. Automated analysis of geosmin, 2-methyl-isoborneol, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-isobutyl-3-

methoxy-pyrazine and 2, 4, 6-trichloroanisole in water by SPME-GC-ITDMS/MS[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2011, 91(6/7/8/9/10): 505-515.

[29] 陈丽君, 吴宇伉, 孔令灿, 等. 水中异味物质的顶空固相微萃取-气相色谱-三重四级杆质谱联用测定法[J]. 环境与健康杂志, 2019, 36(2): 153-155.

[30] 尤为, 彭锋. 固相微萃取-气质联用法测定水中土臭素、2-甲基异莰醇[J]. 中国给水排水, 2016, 32(6): 91-93.

[31] 陈峰, 来勇, 王奕奕, 等. 顶空固相微萃取气质联用法测定地表水中痕量邻叔丁基苯酚[J]. 分析实验室, 2018, 37(6): 681-685.

(责任编辑: 金曙光)

Simultaneous quantification of 9 odorants in drinking water by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry

ZHANG Yongxin^{1,2}, QIU Fuguo¹, WANG Chunmiao^{2,*}, LIU Wanqing^{1,2}, ZHANG Jing³, GUO Qingyuan⁴, ZHOU XUjie⁵, ZHANG Honggang², YU Jianwei², YANG Min²

1. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment, Ministry of Education, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 102616, China; 2. Research Center of Ecology and Environment, Chinese Academy of Sciences, National Engineering Research Center for Harmless and Resource recovery of industrial wastewater, Beijing 100085, China; 3. Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100027, China; 4. Yancheng Institute of Technology, College of Environmental Science and Engineering, JiangSu Yancheng 224051, China; 5. Shanghai Chengtuo Water Group co., Ltd, ShangHai 200125, China

*Corresponding author, E-mail: cmwang@rcees.ac.cn

Abstract In response to the implementation of the new national drinking water quality standard in China, an internal standard method based on headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was developed for the simultaneous determination of nine typical odorants in water, including 2-methylisoborneol, and dimethyl disulfide. The effects of extraction fiber type, salt concentration, extraction temperature, extraction and resolution time on the extraction efficiencies were analyzed. The optimized HS-SPME procedures were as follows: CAR/PDMS-85 μm fiber was used to extract odorants. After adding 3 g NaCl, the extraction of 10 mL water sample with $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ internal standard was carried out at $65 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min, and the resolution was carried out at $250 \text{ }^\circ\text{C}$ for 300 s. The standard curves of nine odorants had good linearity ($R^2 > 0.995$) under the optimized conditions, and the detection limits ranged from 0.2 to $1.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. The spiked recoveries in ultrapure water, tap water, and source water were 84.0%~115% ($10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 80.5%~112% ($50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), and 88.8%~111% ($250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), respectively, with relative standard deviations (RSD) less than 16%, which met the requirements of quantitative analysis of water samples. The optimized method was used to determine odorant concentration in water samples collected from a reservoir in southern China. Dimethyl disulfide ($12.1\sim 41.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), dimethyl trisulfide ($9.9\sim 11.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), β -cyclocitral ($5.8\sim 13.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 2-methylisocamphol ($11.1\sim 25.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) and geosmin ($5.6\sim 8.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) were detected.

Keywords drinking water; taste and odor; headspace solid phase micro-extraction; gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry