

· 监测技术 ·

吹扫捕集 - GC/MS 法测定饮用水中致嗅物质

沈斐, 苏晓燕, 许燕娟, 陈静

(无锡市环境监测中心站, 江苏 无锡 214000)

摘要: 采用吹扫捕集 - 气相色谱 / 质谱联用法测定饮用水中 6 种致嗅物质, 优化了吹扫捕集条件。方法线性良好, 甲硫醚、二甲二硫、甲苯、异佛尔酮、癸醛、 β - 环柠檬醛的检出限分别为 $10.5 \mu\text{g/L}$ 、 $0.558 \mu\text{g/L}$ 、 $0.862 \mu\text{g/L}$ 、 $47.4 \mu\text{g/L}$ 、 $4.75 \mu\text{g/L}$ 、 $3.77 \mu\text{g/L}$, 标准溶液平行测定的 $\text{RSD} \leq 10.9\%$, 加标回收率为 $71.0\% \sim 125\%$ 。

关键词: 致嗅物质; 吹扫捕集; 气相色谱 / 质谱联用法; 饮用水

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)05-0031-05

Detem ination of Odor M aterials in Drinking W ater by GC/MS w ith Purge and Trap

SHEN Fei, SU Xiaoyan, XU Yanjuan, CHEN Jing

(Wuxi Environmental Monitoring Central Station, Wuxi, Jiangsu 214000, China)

Abstract The six kinds of odor chemical compounds in drinking water were detem ined by GC/MS with purge and trap. By optimizing purge and trap parameter, good linearity was obtained. detection limits of dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, toluene, isophorone, decylaldehyde and β -cyclocitral were $10.5 \mu\text{g/L}$, $0.558 \mu\text{g/L}$, $0.862 \mu\text{g/L}$, $47.4 \mu\text{g/L}$, $4.75 \mu\text{g/L}$ and $3.77 \mu\text{g/L}$ separately. RSD of parallel standard solution was $\leq 10.9\%$; spiked recoveries were between 71.0% and 125% .

Key words Odor materials; Purge and trap; GC/MS; Drinking water

随着水环境质量逐渐下降, 世界范围内的饮用水臭味事件频发, 特别是由藻类次生代谢产物引起的水体异味问题引起了广泛关注。水体异味方面的研究国外开始于 20 世纪 50 年代, 至今已成为世界水环境^[1-2]研究热点之一, 我国在这方面的相关研究则刚刚起步。在 2007 年无锡市的供水危机事件^[3]中, 水源水、污水团和污染期间存留自来水的色谱 / 质谱联用 (GC/MS) 分析结果表明, 原水中含有大量的硫醇、硫醚类化合物, 醛、酮类化合物, 以及杂环与芳香类化合物^[4]。

水中臭味评价及致嗅物质检测方法分为感官分析法和仪器分析法两种。气味的感官检测是通过人的嗅觉来判断气味的类别和强度, 《水和废水监测分析方法》(第四版) 中规定臭味检测可采用文字描述法和嗅阈值法, 国外多采用嗅味层次分析法 (FPA)^[5-6]和嗅阈值法 (TON)。感官分析法可以了解水中气味的物理特性, 但数据客观性不足,

重复性较差, 对于混合气味, 不同气味间会产生协同和中和效应, 导致引起气味的物质无法判断。仪器分析法灵敏度高, 可以精确反映水中致嗅物质的种类和数量, 不受人员主观感觉的影响, 其中 GC/MS 法^[7-9]在各国普遍采用。水中气味分析的关键在于富集, 气味物质的富集方法有密闭循环吹脱法 (CLSA)^[10-11]、开口循环吹脱法 (OLSA)^[12-13]、吹扫捕集法 (R&T)^[14-17]、液液萃取 (LLE)、水蒸气蒸馏萃取 (SDE)、固相萃取 (SPE)^[18]、固相微萃取 (SPME)^[19]等。CLSA-GC 是美国《水与废水标准检验法》中规定的现行致嗅物质的标准检验法, 也是目前世界上公认最精确的异味测定方法, 但该方法对系统压力控制和循环泵质量要求较高, 国内多用

收稿日期: 2010-02-23 修订日期: 2010-06-18

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目 (0801)

作者简介: 沈斐 (1983-), 男, 江苏无锡人, 助理工程师, 硕士, 主要从事有机污染物分析工作。

OLAS P&T 和 SPME 等方法替代。今采用吹扫捕集 - GC/MS 法测定饮用水中甲硫醚、二甲二硫、甲苯、异佛尔酮、癸醛、 β -环柠檬醛等典型致嗅物质,取得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

DSQ-2 型气相色谱/质谱联用仪,载气为高纯氦气(纯度 > 99.999%),带色谱化学工作站,美国热电公司;DB-624 弹性石英毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 1.4 μ m);Model 4660 型吹扫捕集样品浓缩仪,带 4551A 型液体自动进样器,OI 分析仪器公司;气源:高纯氦气(纯度 > 99.999%);捕集阱:Tenax 硅胶 碳分子筛填充。

甲硫醚、甲苯(纯度 > 99%),美国 Chem Service 公司;二甲二硫、异佛尔酮、癸醛(纯度 > 99%),美国 Alfa Aesar 公司; β -环柠檬醛(纯度 > 96%),美国 Sigma 公司;标准溶液制备:分别取适量 6 种致嗅物质标准品,溶解于甲醇,配制成混合标准储备液,于 4 $^{\circ}$ C 避光保存,使用时用甲醇逐级稀释成混合标准溶液,其中甲硫醚、癸醛、 β -环柠檬醛(400 mg/L),二甲二硫、甲苯(40.0 mg/L),异佛尔酮(4000 mg/L);甲醇,农残级;试验用水为蒸馏水,使用前煮沸,并在氮气下吹脱 30 min 进一步除去挥发性有机物。

1.2 吹扫捕集条件

吹扫阶段:取样体积 40 mL;吹扫管座温度 45 $^{\circ}$ C;样品温度 40 $^{\circ}$ C;吹扫时间 11 min;吹扫气体流量 40 mL/min。

脱附预热:捕集管温度 180 $^{\circ}$ C。

脱附阶段:捕集管温度 190 $^{\circ}$ C;脱附时间 4 min。

捕集阱烘焙阶段:捕集管温度 210 $^{\circ}$ C;时间 18 min。

1.3 GC/MS 条件

色谱柱温度 36 $^{\circ}$ C,恒温 2 min,以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 220 $^{\circ}$ C,恒温 1 min;进样口温度 110 $^{\circ}$ C;不分流进样,分流流量 10 mL/min,不分流时间 0.75 min;EI 离子源温度 220 $^{\circ}$ C;传输线温度 230 $^{\circ}$ C;扫描方式为 SCAN,扫描质量范围 40 a~200 a;载气为氦气(纯度 \geq 99.999%);载气流量 1 mL/min;进样体积 20 mL。采用外标法定量,定量和定性离子见表 1。

表 1 6 种致嗅物质的定量和定性离子

Table 1 Qualitative and quantitative ions of six odorous materials

化合物	定量离子 m/z	定性离子 m/z
甲硫醚	47	61, 62
二甲二硫	94	49, 75
甲苯	91	92
异佛尔酮	82	138
癸醛	43	70, 82
β -环柠檬醛	137	152

2 结果与讨论

2.1 吹扫捕集条件优化

吹扫时间过短,会降低吹扫效率,过长可能会有部分吸附的样品被解吸,并由氦气带出,导致峰面积减小。该试验选择吹扫时间为 11 min,此时峰面积最大。

随着水样温度升高,色谱峰面积逐渐增大,但温度过高会产生水蒸气,对 MS 检测器有较大影响。该试验选择吹扫温度为 40 $^{\circ}$ C,此时效果最佳。

较高的解吸温度能更好地将挥发物送入色谱柱,得到窄的色谱峰。解吸温度过高,对吸附剂和目标化合物的稳定性均有影响,过低则会导致解吸缓慢且可能不完全,对于水中有机物一般选择 180 $^{\circ}$ C ~ 200 $^{\circ}$ C。

取 6 种致嗅物质混合标准溶液 10 μ L,注入装有空白水样的 40 mL 吹扫管中,连续吹扫捕集两次,分析各组分两次峰面积之比。结果表明,6 种致嗅物质第二次与第一次出峰面积比值均 < 1.2%,各组分吹扫捕集效率均 > 98.8%,吹扫较完全。

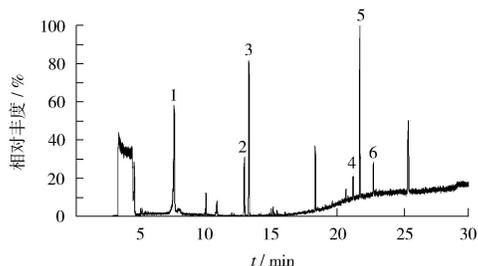
6 种致嗅物质在实验室空白用水中均未检出,EPA 8260 方法中的 52 种挥发性有机物均不干扰测定。

2.2 色谱分离效果

在上述试验条件下,标准水溶液通过吹扫捕集后的气相色谱分析结果见图 1。图 1 表明,6 种致嗅物质分离良好,甲硫醚、二甲二硫、甲苯、异佛尔酮、癸醛、 β -环柠檬醛的出峰时间分别为 7.72 min、12.93 min、13.25 min、21.12 min、21.60 min、22.58 min。6 种致嗅物质的标准质谱峰见图 2。高、低质量浓度癸醛的质谱响应差别较大,质量浓度相差 1 个数量级,其质谱响应会相差 2 个数量级以上。

2.3 标准曲线

分别取不同体积 6 种致嗅物质混合标准溶液,



1—甲硫醚; 2—二甲二硫; 3—甲苯; 4—异佛尔酮;
5—癸醛; 6—β-环柠檬醛。

图 1 6 种致嗅物质的 GC/MS 分离效果

Fig 1 GC/MS chromatograms of 6 odor materials

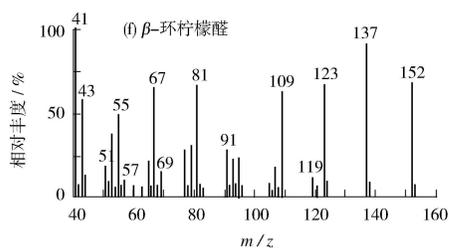
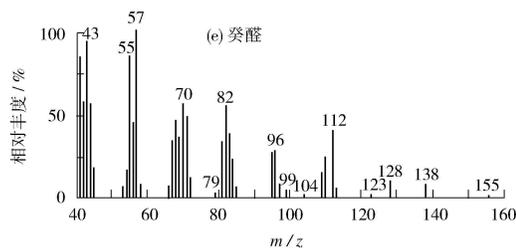
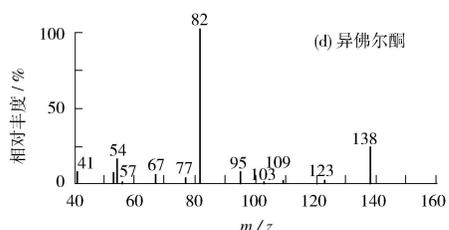
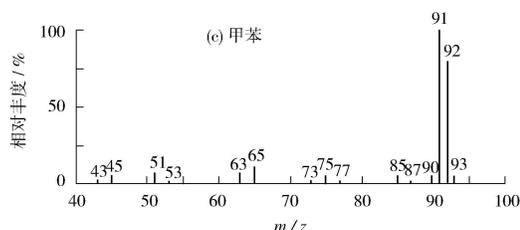
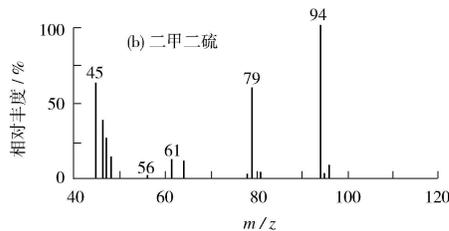
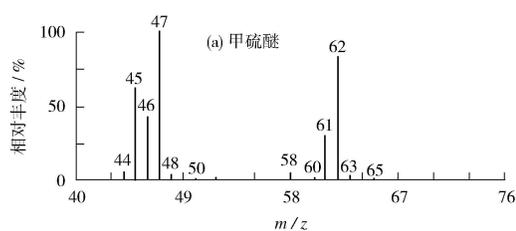


图 2 6 种致嗅物质的标准质谱峰

Fig 2 Standard mass spectrum of 6 odor materials

表 2 6 种致嗅物质的标准曲线

Table 2 Standard curves of six odor materials

化合物	线性范围 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回归方程	相关系数 R^2
甲硫醚	10.0~100	$y = 5.53 \times 10^3 x - 2.45 \times 10^4$	0.9904
二甲二硫	1.00~10.0	$y = 2.97 \times 10^6 x - 1.02 \times 10^6$	0.9890
甲苯	1.00~10.0	$y = 4.81 \times 10^5 x + 2.45 \times 10^4$	0.9834
异佛尔酮	100~1000	$y = 9.17 \times 10^3 x - 2.37 \times 10^5$	0.9857
癸醛	10.0~100	$y = 4.89 \times 10^3 x - 2.28 \times 10^6$	0.9872
β-环柠檬醛	10.0~100	$y = 6.08 \times 10^4 x - 2.45 \times 10^5$	0.9855

表 3 6 种致嗅物质的方法检出限

Table 3 Method detection limits of six odor materials

化合物	加标量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
甲硫醚	10.0	10.5
二甲二硫	1.00	0.558
甲苯	1.00	0.862
异佛尔酮	100	47.4
癸醛	10.0	4.75
β-环柠檬醛	10.0	3.77

注入装有 40 mL 空白水样的吹扫管中, 在上述条件下分析, 以峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 结果见表 2。

2.4 方法检出限

取 6 种致嗅物质混合标准溶液, 注入装有 40 mL 空白水样的吹扫管中, 在上述条件下重复分析 10 次, 计算标准偏差 s , 按 $\text{MDL} = s \times t_{(n-1, 0.95)}$ 计算方法检出限。式中, $t_{(n-1, 0.95)}$ 为置信度 95%、自由度 $(n-1)$ 时的 t 值; n 为重复样品数。6 种致嗅物质的方法检出限见表 3。

2.5 精密度试验

分别取两个质量水平的 6 种致嗅物质混合标准溶液, 注入装有 40 mL 空白水样的吹扫管中, 在上述条件下重复分析 10 次, 结果见表 4。

表 4 精密度试验结果 ($n = 10$)Table 4 Test results of method precision ($n = 10$)

化合物	加标量	测定均值	RSD
	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	%
甲硫醚	30.0	29.8	7.4
	80.0	80.3	10.6
二甲二硫	3.00	2.96	7.0
	8.00	8.19	10.6
甲苯	3.00	3.07	9.8
	8.00	8.29	10.0
异佛尔酮	300	299	7.6
	800	825	10.0
癸醛	30.0	29.1	4.2
	80.0	80.9	9.3
β -环柠檬醛	30.0	29.8	9.1
	80.0	81.4	10.9

2.6 加标回收试验

将 10 份实验室空白用水分别加入 40 mL 吹扫瓶中, 再加入 6 种致嗅物质混合标准溶液, 在上述条件下重复分析 10 次, 做加标回收试验, 结果见表 5。

表 5 加标回收试验结果

Table 5 Test results of spiked recovery

化合物	加标量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率 %
甲硫醚	20.0	90.0~125
二甲二硫	2.00	81.8~117
甲苯	2.00	71.0~109
异佛尔酮	200	93.1~119
癸醛	20.0	88.2~121
β -环柠檬醛	20.0	80.8~123

2.7 实际水样测定

将 40 mL 吹扫瓶用蒸馏水清洗多次, 于 120 °C 烘干后密封备用。现场采样时, 将水过滤后直接注入瓶中, 不留气泡, 并加入抗坏血酸以延长保存时间 (如在 12 h 内分析完毕则可不加)。将该方法用于无锡水源水致嗅污染物环境分布调研, 部分点位样品的测定结果见表 6。

表 6 实际水样测定结果

Table 6 Detecting results of water samples

点位	测定值					β -环柠檬醛
	甲硫醚	二甲二硫	甲苯	异佛尔酮	癸醛	
闽江口	67.6	—	—	—	—	—
梅园水厂	9.63	—	—	—	—	—
马山水厂	11.2	—	—	—	—	—
灵湖码头	10.4	—	—	—	—	—
八房港南 1	1.03×10^4	495	—	—	—	25.6
八房港南 2	960	4.54	—	—	—	—
八房港北 (外)	225	1.92	—	—	—	—
八房港北 (里)	5.83×10^3	211	—	—	—	25.5

3 结语

采用吹扫捕集 - GC/MS 法测定饮用水中挥发性致嗅物质, 样品前处理不需要使用有机溶剂, 避免了对环境造成二次污染, 并具有取样量少、富集效率高、受基体干扰少等优点。质谱检测器在 SCAN 模式下灵敏度高, 可精确反映水中致嗅物质的种类和数量。

[参考文献]

- [1] SAGEHASHIM, SHIRASHIK, FUJITA H, et al. Ozonolysis decomposition of 2-methylisobornol (MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation [J]. Water Research, 2005, 39(13): 2926-2934.
- [2] 李勇, 张晓健, 陈超. 我国饮用水中嗅味问题及其研究进展 [J]. 环境科学, 2009, 30(2): 583-588.
- [3] 于建伟, 李宗来, 曹楠, 等. 无锡市饮用水嗅味突发事件致嗅原因及潜在问题分析 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1771-1777.
- [4] 张晓健, 张悦, 王欢, 等. 无锡自来水事件的城市供水应急除臭处理技术 [J]. 给水排水, 2007, 33(9): 7-12.
- [5] YOUNG JM, TRASK BJ. The sense of smell: genomics of vertebrate odorant receptors [J]. Human Molecular Genetics, 2002, 11(10): 1153-1160.
- [6] MORRAN J, MARCHESAN M. Taste and odour testing: how valuable is training [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(9): 69-74.
- [7] WANG XM, FU JM, SHENG GY, et al. Determination of liquid mass transfer coefficient correction factor α by purge and trap pre-concentration and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 5(suppl): 2768.
- [8] ALFREDO D, FRANCESCO M, TERESA G. Determination of odorous mixed chlorobromobenzenes in water by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass detection [J]. Journal of Chromatography A, 2005(1064): 972106.
- [9] 周斐. GC/MS 法测定自来水中挥发性有机化合物 [J]. 环境

监测管理与技术, 1999, 11(6): 21-22

- [10] ZHANG L, HU R, YANG Z. Routine analysis of off-flavor compounds in water at sub-part per trillion level by large-volume injection GC-MS with programmable temperature vaporizing inlet [J]. *Water Research*, 2006, 40(4): 699-709
- [11] KRASNER SW, HWANG C J A. standard method for quantification of earthy musty odorants in water sediments and algal cultures [J]. *Wat Sci Tech*, 1983, 15(6/7): 127-138
- [12] BOM H, GRMVAL A. Modified stripping technique for the analysis of trace organics in water [J]. *J Chromatogr* 1982 (252): 139-146
- [13] BOREN H, GRMVAL A. Optimization of the open stripping system for the analysis of trace organic in water [J]. *J Chromatogr* 1985(348): 67-78
- [14] CENTENO J A, TOMILLO F J, FERNANDEZ-GARCIA E, et al Effect of wild strains of lactococcus lactis on the volatile profile and the sensory characteristics of ewes' raw milk cheese [J]. *J Dairy Science*, 2002(85): 3164
- [15] SHARMA S, BARRIE L A, PLUMMER D, et al Flux estimation of oceanic dimethyl sulfide around North America [J]. *J Geophysical Research* 1999, 104(D17): 21327
- [16] DEWULF J, LANGENHOVE H V, EVERAERT M, et al Volatile organic compounds in the scheldt estuary along the trajectory Antwerp-vlissingen: concentration profiles, modelling and estimation of emissions into the atmosphere [J]. *Water Research*, 1998, 32: 2941
- [17] 杜广玉, 刘景泰, 刘扬. 吹扫捕集 - GC/MS - SM 法测定海水中挥发性有机污染物 [J]. *环境监测管理与技术*, 2000, 12(4): 31-32
- [18] CONTE E D, CONWAY S C, MILLER D W, et al Determination of methylisoborneol in channel catfish pond water by solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry [J]. *Water Research* 1996, 30(9): 2125-2127
- [19] LLOYD S W, LEA J M, ZIMBA P V, et al Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures [J]. *Wat Res*, 1998, 32(7): 2140-2146

(上接第 18 页)

- [33] Food and Drug Administration Center for Veterinary Medicine. Environmental impact assessment (EIAS) for veterinary medicinal products (VMPs) — Phase I [EB/OL]. Guidance for Industry # 89, VICH GL6, March 7, 2001.
- [34] Food and Drug Administration Center for Veterinary Medicine. Environmental impact assessment (EIAS) for veterinary medicinal products (VMPs) — Phase II [EB/OL]. Guidance for Industry # 166, VICH GL38, August 2003.
- [35] The European Agency for the Evaluation of Medicine Products. Veterinary Medicines Evaluation Unit Note for guidance: Environment risk assessment for veterinary medicinal products other than GMO-containing and immunological products [EB/OL]. EMEA/CVMP/055/96. Final approval by the CVMP, January 14-16, 1997.
- [36] European Medicine Agency. EMEA conference on environment risk assessment for human and veterinary medicine products [EB/OL]. EMEA/359945/2005. European Medicine Agency Press Office, October 27-28, 2005.
- [37] 李术, 朱蓓蕾, 沈建忠. 浅谈兽药与环境安全 [J]. *中国兽医杂志*, 2002, 38(7): 45-47.
- [38] 胡先春. 兽药残留的危害及原因和控制 (下) [J]. *动物食品安全*, 2004(12): 26-28.
- [39] 张成虎. 规模化养殖与环境安全 [J]. *甘肃农业*, 2005(4): 47.
- [40] Guideline on environmental impact assessment for veterinary medicinal products in support of the vich guidelines GL6 and GL 38 [EB/OL]. EMEA/CVMP/ERA/418282/2005-con. London, 4 September 2007.
- [41] 陈杖榴. 国家兽药风险评估体系、兽药评价与再评价体系以及兽药残留监控体系建设 [J]. *中国家禽*, 2009, 31(6): 1-7.

本栏目责任编辑 姚朝英

• 征订启事 •

欢迎订阅 2011 年《能源研究与利用》

《CAJ-CD》规范执行优秀期刊 / “中国核心期刊 (遴选) 数据库” 收录 / 《中国学术期刊 (光盘版)》全文入编 / 中国学术期刊综合评价数据库来源期刊 / “中国期刊全文数据库” 全文收录

《能源研究与利用》期刊创刊于 1988 年, 是江苏省节能技术服务中心、江苏省能源研究会和东南大学热能工程研究所主办的双月刊。期刊宗旨: 宣传能源方针政策; 探求资源合理利用; 促进学术思想交流; 推动企业技术进步。本刊从 2010 年起改版。改版后杂志的办刊宗旨、国内统一出版物号 (CN32-1196/TK)、国际标准连续出版物号 (ISSN 1001-5523) 和邮发代号 (28-150) 不变。

定价: 10 元 / 期; 全年 6 期, 60 元 / 本 邮发代号: 28-150 邮箱: nyyjly@163.com 联系电话: 025-84876760