

## 城镇水系统全流程水质监测技术专栏

李冰. 箭型顶空固相微萃取-三重四极杆气质联用法测定水中 2 种环状缩醛(2-EMD、2-EDD)、2-甲基异茨醇和土臭素[J]. 净水技术, 2023, 42(11): 191-199.

LI B. Determination of two cyclic acetals (2-EMD, 2-EDD), 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace SPME arrow combined with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(11): 191-199.

## 箭型顶空固相微萃取-三重四极杆气质联用法测定水中 2 种环状缩醛(2-EMD、2-EDD)、2-甲基异茨醇和土臭素

李 冰\*

(上海市供水调度监测中心, 上海 200002)

**摘 要** 采用箭型自动顶空固相微萃取(SPME Arrow)技术,对水中的 2-甲基异茨醇(2-MIB)、土臭素(GSM)、2-乙基-4-甲基-1,3-二氧戊环(2-EMD)、2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环(2-EDD)进行吸附,进入三重四极杆气质联用系统定量分析,重点针对萃取温度、盐析剂浓度、转子速率、进样深度、萃取时间等条件进行了优化。优化后的条件:萃取温度为 40 ℃、盐析剂质量分数为 20%、转子速率为 500 r/min、进样深度为 65 mm、顶空萃取时间为 35 min,在 250 ℃下解吸 5 min 后进入三重四极杆气质联用仪进行分析。该方法检测的 4 种化合物线性较好, $R^2 > 0.995$ ,方法准确度高、重复性好,实际水样分别加标 10、50、100 ng/L,均进行 6 次重复测定。4 种化合物的相对标准偏差最大为 7.06%,加标回收率为 89.96%~113.01%,方法检出限为 0.7~1.0 ng/L,低于各物质的嗅阈值。该方法可以用来快速检测实际水样中的嗅味物质。

**关键词** 箭型自动顶空固相微萃取 三重四极杆气质联用 嗅味物质 2-乙基-4-甲基-1,3-二氧戊环 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环

中图分类号: R123 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)11-0191-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.11.023

## Determination of Two Cyclic Acetals (2-EMD, 2-EDD), 2-Methylisoborneol and Geosmin in Water by Headspace SPME Arrow Combined with Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

LI Bing\*

(Shanghai Water Supply Dispatching and Monitoring Center, Shanghai 200002, China)

**Abstract** Headspace solid-phase micro-extraction (SPME) Arrow technology was used to adsorb 2-methylisoborneol (2-MIB), geosmin (GSM), 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane (2-EMD), 2-ethyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane (2-EDD) in water, and entering gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry system for quantitative analysis afterwards. The article focuses on the optimization in extraction temperature, salting-out agent concentration, agitator speed, inlet penetration depth and extraction time. The optimized conditions were as follows: extraction temperature was 40 ℃, mass fraction of salting-out agent was 20%, agitator speed was 500 r/min, inlet penetration depth was 65 mm, extraction time was 35 min, desorbed at 250 ℃ for 5 min in gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry system for analysis. The linear correlation coefficients of the 4 compounds detected by this method are all greater than 0.995. The method has high accuracy and good repeatability. The water samples were spiked with 10, 50, 100 ng/L respectively, and all the measurements were repeated for 6 times. The maximum relative standard deviation of the four compounds was

[收稿日期] 2023-05-25

[基金项目] 上海市 2019 年度“科技创新行动计划”:基于市政自来水直饮目标的上海市水安全计划与直饮水实施策略研究(19DZ1204402)

[通信作者] 李冰(1993—),女,硕士,主要从事饮用水中有机污染物检测工作,E-mail:libingecust@163.com。

7.06%, and the recoveries were 89.96%~113.01%. The detection limits of the method were 0.7~1.0 ng/L, which was lower than the odor threshold of each compound. This method can be used to detect odorous compounds in water samples efficiently.

**Keywords** SPME Arrow gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry odorous compound 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane 2-ethyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane

嗅味作为饮用者能直接感觉到的重要感官指标,是广大消费者用来判断饮用水水质优劣的重要依据,影响着饮用水的可接受性<sup>[1]</sup>。饮用水中,大多数嗅味主要来自水源本身,多与藻类等微生物的生长代谢或水源污染有关<sup>[2]</sup>。例如,有着土味的土臭素(GSM)和有着霉味/土霉味的 2-甲基异莰醇(2-MIB),就是产嗅藻在生长过程中代谢产生的嗅味物质,嗅阈值分别为 4 ng/L 和 10 ng/L<sup>[3-4]</sup>。这 2 种嗅味物质近些年已经得到了广泛的研究,在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中,也规定了 2-MIB 和 GSM 的限值,均为 10 ng/L<sup>[5-7]</sup>。

随着社会的发展和环境的变化,国内外水源中化学品的泄漏和环境污染导致的嗅味事件多有发生。其中的 2-乙基-4-甲基-1,3-二氧戊环(2-EMD)和 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环(2-EDD)泄漏产生的嗅味引起了人们的关注,他们与国外水资源中的几次嗅味事件有关,2-EMD 和 2-EDD 的嗅阈值分别为 5 ng/L 和 10 ng/L。这种有着甜果味、油漆味、溶剂味的环状缩醛类的化合物大多是由树脂制造业泄漏的,树脂是制造塑料的主要原料,树脂相关企业在长三角及珠三角数量相对较多<sup>[8-9]</sup>。上海处在长江流域的最末端,以长江水系和黄浦江水系为水源,容易遇到上下游问题导致的突发污染事件。杨敏团队近年在对我国的黄浦江水源研究中,也曾检测到过 2-EMD 和 2-EDD,这 2 种物质在黄浦江中的浓度有随季节变化的趋势,在 11 月—次年 3 月会比同年的其他月份浓度高<sup>[10]</sup>。且他们的环状结构活性低,难被化学分解同时具有很高的水溶性,常规的水处理工艺很难除掉这 2 种化合物,因此,只有在源头及时发现,采取措施才能避免水源污染<sup>[11]</sup>。常用的嗅味物质分析主要有液液萃取、吹扫捕集、固相萃取、搅拌棒吸附萃取、闭环捕集与质谱联用的方法<sup>[12]</sup>。这些方法大多需要有机试剂进行前处理,操作时间长,不利于在突发水质污染事件中快速出具检测结果。

鉴于以上背景,本文创建了一个运用气相色谱-质谱法同时对常见的 2-MIB、GSM 和化学品嗅

味 2-EMD、2-EDD 这 4 种化合物进行快速检测的方法。采用的箭型顶空固相微萃取前处理技术富集能力强,简便易操作,检测灵敏度高,可直接对样品进行测试。同时运用三重四极杆提升了对于水样中复杂成分的抗干扰能力。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器和试剂

#### 1.1.1 试验仪器

Agilent 7890A/7000 三重四极杆气质联用仪,配备分流/不分流进样口、Extractor EI 离子源(美国 Agilent 公司);气相毛细管柱:DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 1.0 μm);广州智达样品前处理系统。

#### 1.1.2 材料和试剂

SPME Arrow, 1.1 mm OD, 纤维组件二乙烯基苯/羧基/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)萃取头(智达);20 mL 固相微萃取样品瓶(Agilent);4 种嗅味物质标准品和 2 种内标(标准品物质名称如表 1 所示),其中 2-EMD、2-EDD 为赛默飞世尔科技公司产品,其余均为上海安谱实验科技股份有限公司产品,所有标准品均避光保存在 4 ℃ 的冰箱中。氯化钠为分析纯(江苏强盛功能化学股份有限公司),使用前在马福炉中于 450 ℃ 下烘 4 h;甲醇(色谱纯);超纯水(使用时现制备);氮气(纯度 ≥ 99.999%)。

### 1.2 试验条件

#### 1.2.1 顶空固相微萃取参数

称取 2.0 g 氯化钠到顶空样品瓶中,再加入 10.0 mL 水样,旋紧带有 PTFE 硅橡胶垫瓶盖,将氯化钠充分摇匀溶解,放置于顶空样品盘中,按照设定的程序进行测定。SPME Arrow 孵化炉温度设置为 40 ℃、转速为 500 r/min,水样先孵化 5.0 min 后 Arrow 在顶空瓶内深 32 mm 处萃取 35 min,最后在进样口解吸 5.0 min,进样深度为 65 mm。

#### 1.2.2 气相色谱/质谱条件

载气:高纯氮,恒流模式,流速为 1 mL/min,不分流进样;电子能量:70 eV;程序升温设置:35 ℃(2 min)→8 ℃/min→75 ℃(2 min)→15 ℃/min→

250 ℃ (5 min); 进样口温度: 250 ℃; 传输线温度: 280 ℃; 离子源温度: 230 ℃; 采用多反应监测

(MRM) 模式进行检测, 4 种嗅味物质及 2 种内标物质的保留时间及定量离子对如表 1 所示。

表 1 6 种化合物名称、CAS、保留时间、定量离子对、碰撞能量

Tab. 1 Name, CAS, Retention Time, Quantitative Ion Pair, Collision Energy of Six Compounds

组分名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子对 (m/z)	毛细管电泳 (CE)/eV
2-EMD	4359-46-0	9.383(顺式)/9.667(反式)	87.0 → 59.0	5
氯苯-d <sub>5</sub>	3114-55-4	11.277	117.0 → 82.0	16
2-EDD	768-58-1	12.854	115.0 → 69.0	5
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 (IBMP)	24683-00-9	16.411	124.0 → 94.0	10
2-MIB	2371-42-8	16.858	95.0 → 67.0	13
GSM	19700-21-1	19.290	112.0 → 97.0	10

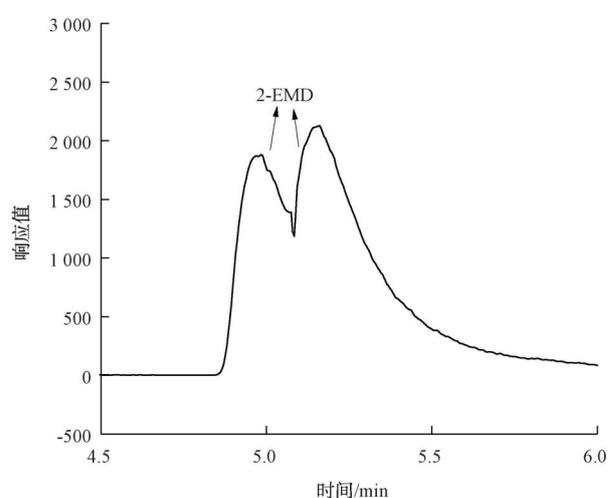
## 2 结果与讨论

### 2.1 气相毛细管柱的选择

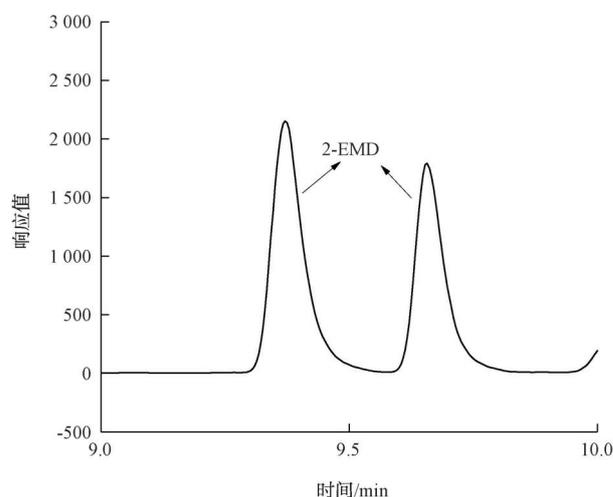
本研究中测试的 4 种化合物, 因 2-EMD 有顺式和反式两种结构, 较其他化合物难分离。本研究分别选用 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)、DB-624(30 m × 0.25 mm × 1.4 μm)、DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 1.0 μm) 3 种规格的色谱柱对 2-EMD 的分离情况进行比较。研究发现, 在 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 色谱柱上 2-EMD 的两个异构体色谱峰无法完全分开, 不能分别对两异构体浓度进行定量, 如图 1(a) 所示; DB-624(30 m × 0.25 mm × 1.4 μm) 色谱柱虽然可以将顺式和反式两个 2-EMD 色谱峰分离开, 但是在两峰中间存在一个由 Arrow 萃取头本身材质带来的大干扰峰, 此干扰在质谱离子化过程中可以碎裂出与 2-EMD 定量离子对相同的碎片离子, 并且通过改变程序升温设置依然无法将此干扰峰从两峰之间移开; DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 1.0 μm) 色谱柱经测试可以将两个 2-EMD 色谱峰完全分离, 且所有待测物质定量离子对的色谱峰附近无明显干扰, 如图 1(b) 所示。本试验选用 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 1.0 μm) 色谱柱对 4 种目标化合物进行分离。

### 2.2 方法抗干扰情况分析

复杂基质中的目标物检测有可能会存在基质干扰的情况, 2-EMD 因其有顺反两种结构且响应较低、出峰最早, 在 4 种嗅味物质中比较容易受到杂质干扰。本研究分别用选择离子扫描模式 (SIM) 和 MRM 两种质谱扫描方法对 50 ng/L 的样品进行测试, 主要考察两种方法对 2-EMD 检测的干扰情况。对 2-EMD 的美国国家标准与技术研究院 (NIST) 谱



(a) DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)



(b) DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 1.00 μm)

图 1 2-EMD 在色谱柱的分离情况

Fig. 1 Separation of 2-EMD on the Columns

库质谱图进行分析, 适合用作 SIM 定性、定量离子的主要有 87、72、59、41, 采集到的色谱图如图 2(a)

所示, SIM方法中的41 ( $m/z$ )干扰最多, 对于87、59 ( $m/z$ )来说, 在2-EMD第一个峰的左边有一个小杂峰, 2-EMD第2个峰右侧有一个大杂峰, 会影响实际样品中2-EMD的检测。而对于MRM方法, 适合用作MRM定性、定量的离子对主要有87→59、87→41、87→39 ( $m/z$ ), 采集到的色谱图如图2(b)所示, 2个2-EMD峰前后均没有杂峰, 抗干扰能力更强。因此, 本方法采用气相色谱-三重四极杆质谱对4种臭味物质进行检测, 提高了方法对复杂基质的抗干扰能力。

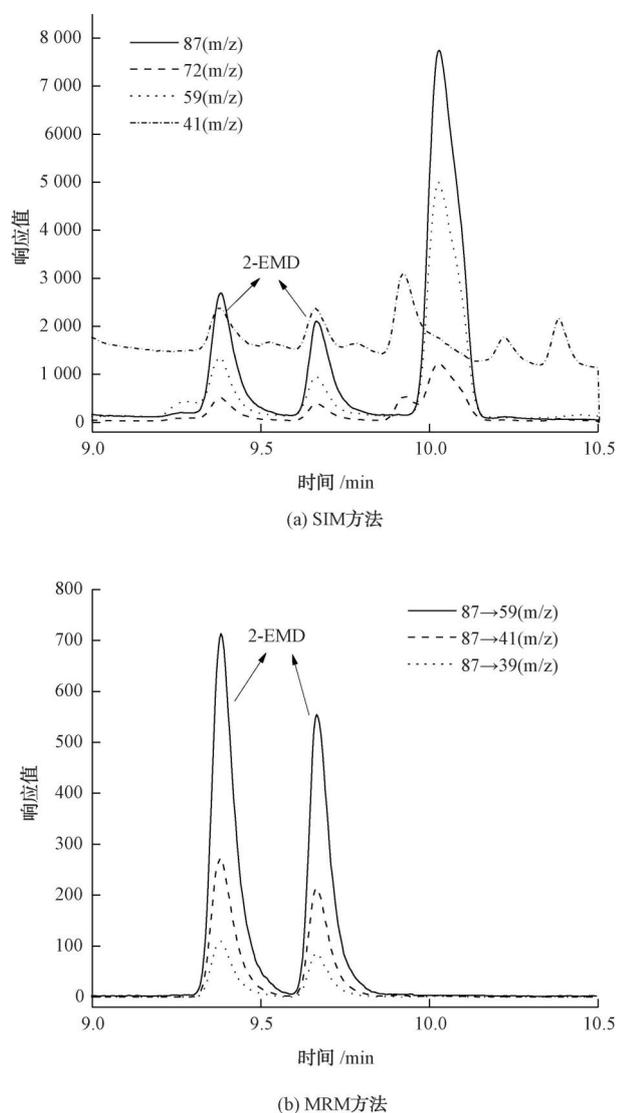


图2 SIM MRM方法检测2-EMD的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of 2-EMD Detected by SIM and MRM

### 2.3 条件的优化

顶空固相微萃取过程中, 影响萃取效果的因素

主要有萃取头涂层类型、萃取温度、转子速率、盐析剂浓度、萃取时间等<sup>[13-14]</sup>。本文着重对萃取温度、转子速率、盐析剂浓度、萃取时间进行考察, 在本试验中发现, 解吸过程中, 萃取头进入进样口的深度对峰形有影响, 在优化其他萃取条件的同时, 也优化了萃取头进入进样口的深度。萃取头涂层类型的选择上, 考虑到本试验中的4种待测物质性质不相似, 选用极性和非极性相结合的萃取涂层来满足不同性质化合物的萃取要求, 所以本研究中的萃取头选用三相复合涂层 DVB/CAR/PDMS 萃取头。在《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, 对于2-MIB、GSM的测试选用的是石英纤维的固相微萃取纤维头 (SPME Fiber), 本研究选用的是箭型顶空固相微萃取头 (SPME Arrow)。该方法与SPME Fiber相比, 响应值更高, 测定得到的2-MIB方法检出限为1.0 ng/L, GSM为0.7 ng/L, 而GB/T 5750.8—2023中2-MIB的检出限为2.2 ng/L, GSM的检出限为3.8 ng/L, 可见SPME Arrow较SPME Fiber灵敏度更高。三相复合涂层 DVB/CAR/PDMS 的SPME Fiber和SPME Arrow测试4种臭味物质质量浓度均为50 ng/L的样品的峰响应值如图3所示, 4种臭味物质Arrow的响应值远高于Fiber的响应值, 在测试低浓度样品时, 响应值高会使结果更加准确。所以本研究中的萃取头选用了长度为2 cm、直径为1.1 mm的Arrow三相复合涂层 DVB/CAR/PDMS 萃取头。

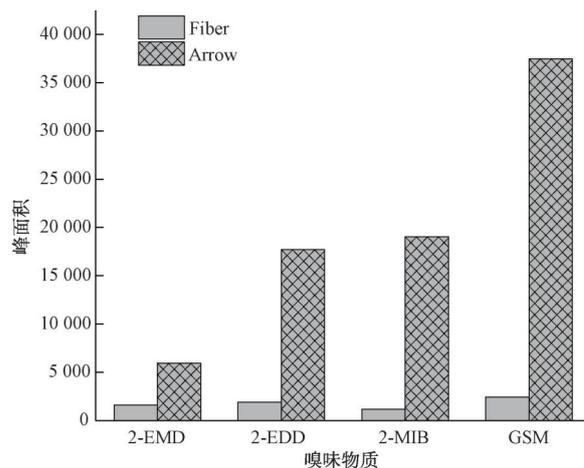


图3 SPME Fiber和SPME Arrow对4种臭味物质萃取效果的对比

Fig. 3 Comparison of SPME Fiber and SPME Arrow for Extraction Efficiency of Four Odorous Compounds

### 2.3.1 萃取温度的选择

本研究测试了4种化合物在萃取温度为35~80℃下的萃取效果,如图4所示。对于2种环状缩醛2-EMD和2-EDD,萃取温度在35~40℃能够达到最优的萃取效果。随着温度升高,2种环状缩醛的峰面积逐渐降低,萃取效果下降,响应降低<sup>[15]</sup>。对于2-MIB,在35~55℃,萃取效率随温度升高而变大,在55℃后,萃取效率随温度升高没有明显变化。GSM当萃取温度高于35℃后,随着萃取温度的升高,萃取效率一直是升高的趋势。考虑到2-EMD的响应值较其他3种化合物响应值低,且高温会导致萃取瓶中水汽的量增加,影响检测结果,所以本试验的萃取温度选择40℃。

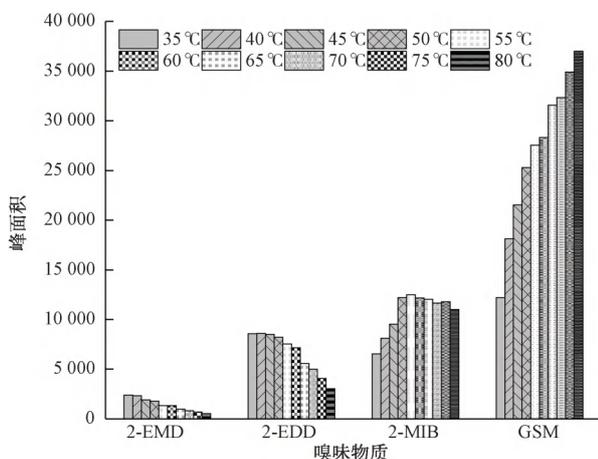


图4 不同萃取温度对4种臭味物质萃取效果的影响

Fig. 4 Effect of Different Extraction Temperature on Extraction Efficiency of Four Odorous Compounds

### 2.3.2 盐析剂浓度的选择

有机物因水中加入无机盐类而使其在水溶液中的溶解度降低,从而溢出至顶空气相中,对提高本试验检测的灵敏度有很大帮助<sup>[13]</sup>。本试验使用氯化钠作为盐析剂,在4种臭味物质质量浓度均为50 ng/L样品中分别加入了质量分数为5%、10%、15%、20%、25%、30%的氯化钠,在40℃萃取温度下萃取30 min后,测试了氯化钠含量对萃取效果的影响,如图5所示。随着盐析剂浓度的增加,4种化合物的峰面积均呈上升趋势。氯化钠的含量越高,萃取效果越好。但氯化钠添加量会影响溶液体积变化和在水中溶解难易程度。本试验中质量分数为20%的盐析剂已经能够达到测试要求,接下来的试验中均用质量分数为20%的盐析剂。

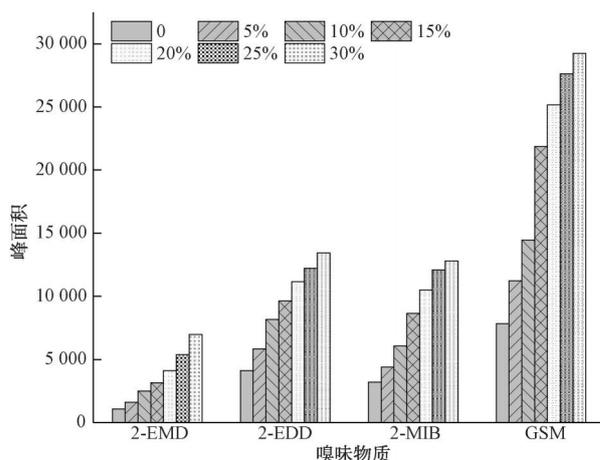


图5 不同盐析剂浓度对4种臭味物质萃取效果的影响

Fig. 5 Effect of Different Salting-Out Agent Concentration on Extraction Efficiency of Four Odorous Compounds

### 2.3.3 转子速率的选择

萃取装置的搅拌速率对萃取效果也有一定的影响。本试验在萃取温度为40℃,盐析剂质量分数为20%条件下,对50 ng/L的混合标准溶液萃取30 min。分别测试了100、200、300、400、500、600、700、800、900、1 000 r/min转速下对萃取效率的影响,如图6所示,当转速为100 r/min时,萃取效率略小于其他萃取效率,转速在200~1000 r/min,萃取效率受转速影响不大,因此,选择中间转速为500 r/min继续后续研究。

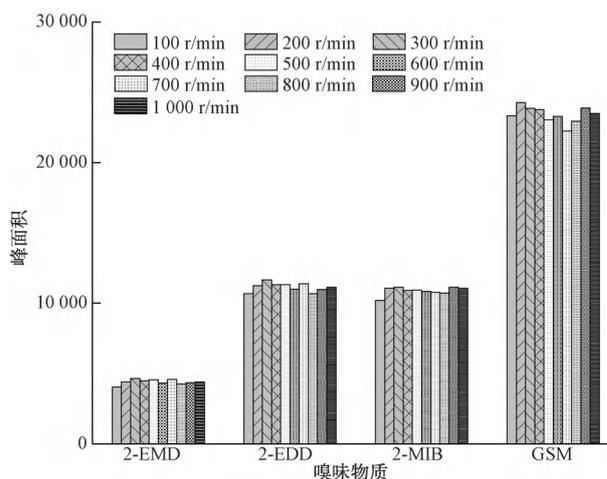


图6 不同转子速率对4种臭味物质萃取效果的影响

Fig. 6 Effect of Different Agitator Speed on Extraction Efficiency of Four Odorous Compounds

### 2.3.4 进样深度的选择

萃取头在进样口解吸的深度对化合物的

峰形和响应均有影响。本试验在萃取温度为 40 ℃、盐析剂质量分数为 20%、转子速率为 500 r/min 的条件下,测试了 50 ng/L 的混合标准溶液进样口进入的深度对峰形和响应的影响。测试的进样口进入深度分别为 40、45、50、55、60、65 mm,图 7 为 2-EMD 在进样口进入不同深度下的峰形和响应。可以看出,随着 Arrow 萃取头在进样口进入的位置加深,峰形越窄,响应度越高。这是因为进样口下面的衬管中下部的温度比衬管上部温度高,当 Arrow 萃取头进入得越深,上面吸附的物质解析速度越快,峰形越尖锐,响应越高。

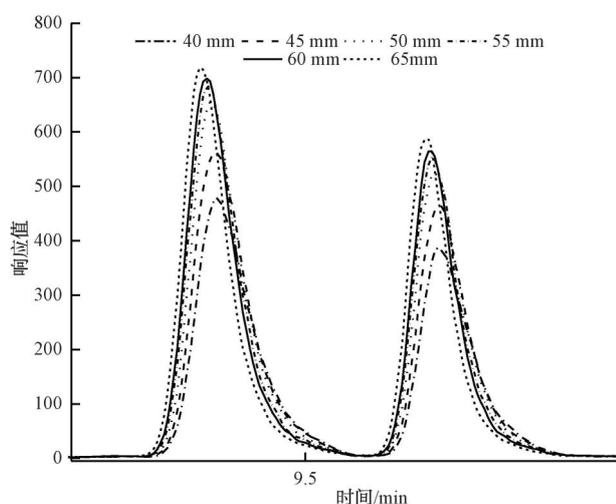


图 7 不同进样深度对萃取效果的影响

Fig. 7 Effect of Different Inlet Penetration Depth on Extraction Efficiency

### 2.3.5 萃取时间的选择

萃取时间长短会影响 Arrow 萃取头吸附待测物质的量,进而影响分析灵敏度。试验中,在萃取温度为 40 ℃、盐析剂质量分数为 20%、转子速率为 500 r/min、进样深度为 65 mm 的条件下,测试了萃取时间在 10~45 min 下的萃取效果。随着萃取时间的延长,萃取效率逐渐升高,如图 8 所示,在萃取时间到达 35 min 后,随着萃取时间延长,萃取效率升高的趋势变小。35~45 min,萃取效果相差不大,考虑试验效率及 Arrow 萃取头中水分的影响,因此,最终选择 35 min 为本试验的萃取时间。

### 2.4 标准曲线及检出限

将 4 种待测臭味物质标准溶液配成 100 mg/L 的混合标准使用液,溶剂为甲醇。用纯水稀释为 1、5、10、25、50、75、100 ng/L 的标准系列溶液,向其中

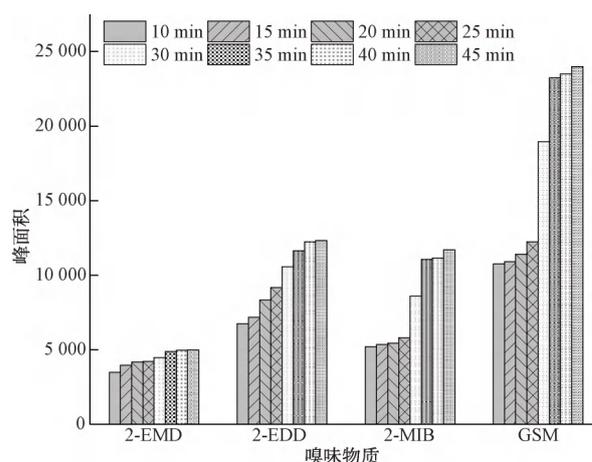


图 8 不同萃取时间对 4 种臭味物质萃取效果的影响

Fig. 8 Effect of Different Extraction Time on Extraction Efficiency of 4 Odorous Compounds

加入 2 种内标物质,2 种内标物质加入水中后质量浓度均为 20 ng/L,氯苯-d<sub>5</sub> 作为 2-EMD 和 2-EDD 的内标,IBMP 作为 2-MIB 和 GSM 的内标,用内标法绘制出浓度-峰面积校正曲线,结果如表 2 所示。所得的 100 ng/L 标准溶液总离子流图如图 9 所示。在本试验优化好的条件下,4 种待测化合物和 2 种内标物检出限为 0.7~1.0 ng/L,6 种化合物之间的分离效果好,可以准确地定性与定量。

表 2 4 种臭味物质测定线性范围、回归方程、线性相关系数、检出限

Tab. 2 Linear Range, Regression Equation, Correlation Coefficient, Method Detection Limit of Four Odorous Compounds

组分名称	线性范围/(ng·L <sup>-1</sup> )	回归方程	R <sup>2</sup>	检出限/(ng·L <sup>-1</sup> )
2-EMD	1.0~100	$y = 0.179x - 0.009$	0.997 2	0.9
2-EDD	1.0~100	$y = 0.314x - 0.023$	0.996 9	0.9
2-MIB	1.0~100	$y = 0.508x - 0.035$	0.998 2	1.0
GSM	1.0~100	$y = 1.136x - 0.028$	0.998 3	0.7

### 2.5 回收率与实际水样

用本试验最终确定的优化条件对超纯水和实际水样进行加标试验,同时测试本检测方法的准确度和精密度。分别配制 10、50、100 ng/L 3 个加标浓度的超纯水待测样品,实际加标水样选择华东某市 1 号水库输水口水样(表 3),向 1 号水库输水口水样中分别加标 10、50、100 ng/L 进行高、中、低 3 个质量浓度的加标试验。不同本底和加标浓度均重复测定 6 次,计算本检测方法的准确度和精密度,如表 3 所示。

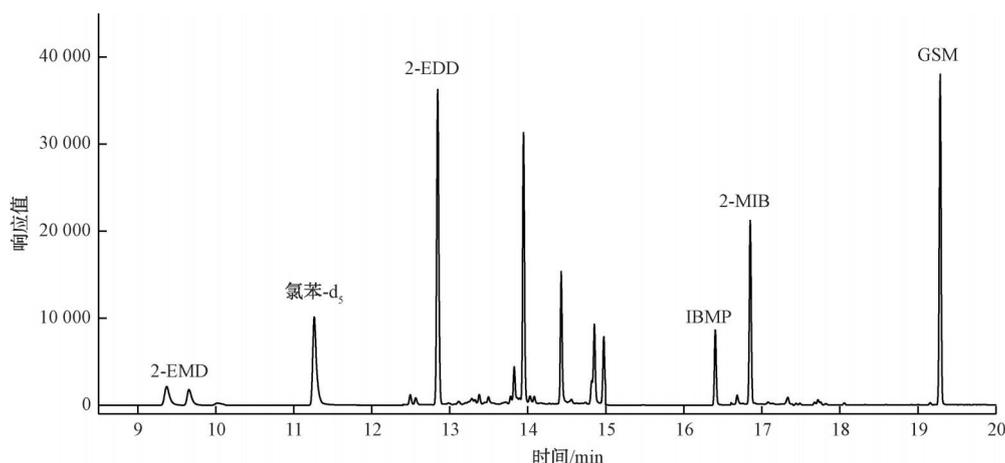


图9 总离子流

Fig. 9 Total Ion Chromatogram

表3 4种嗅味物质的加标回收试验结果(n=6)

Tab. 3 Test Result of Standard Recovery of Four Odorous Compounds(n=6)

组分名称	超纯水				实际水样			
	加标值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	测定值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率	相对标准偏差	加标值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	测定值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率	相对标准偏差
2-EMD	10	10.64	106.42%	3.57%	10	11.42	96.66%	4.05%
	50	51.39	102.78%	4.20%	50	51.80	100.11%	5.69%
	100	93.22	93.22%	2.39%	100	100.68	98.93%	6.17%
2-EDD	10	11.30	113.01%	4.21%	10	11.14	95.88%	4.27%
	50	48.40	96.80%	3.69%	50	48.15	93.19%	4.93%
	100	93.37	93.37%	2.27%	100	99.11	97.56%	5.69%
2-MIB	10	10.92	109.15%	5.19%	10	10.88	92.50%	1.30%
	50	46.74	93.48%	3.07%	50	46.61	89.96%	1.57%
	100	90.77	90.77%	1.97%	100	91.74	90.11%	2.42%
GSM	10	10.70	106.97%	7.06%	10	10.41	97.79%	0.84%
	50	46.89	93.78%	4.38%	50	49.24	97.22%	2.79%
	100	96.81	96.81%	1.44%	100	99.21	98.58%	1.64%

2.6 方法应用

选择华东某市水源地取水口和输水口取样,按本试验优化好的顶空固相微萃取条件进行样品前处理,再用三重四极杆气质联用系统定量分析,如表4所示。结果显示,在4大水库的取水口和输水口,2-EMD、2-EDD、2-MIB均有检出,且浓度差异不大。2-EMD的浓度略高于2-EDD的浓度,2种环状缩醛类物质均小于其嗅阈值。四大水库的2-MIB值均小于10 ng/L,符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中的规定限值。

表4 不同水源水中4种嗅味物质含量

Tab. 4 Concentration of Four Odorous Compounds in Different Raw Waters

	2-EMD/ (ng·L <sup>-1</sup> )	2-EDD/ (ng·L <sup>-1</sup> )	2-MIB/ (ng·L <sup>-1</sup> )	GSM/ (ng·L <sup>-1</sup> )
水库1取水口	2.57	1.65	1.46	0.91
水库1输水口	1.75	1.55	1.63	未检出
水库2取水口	2.63	1.59	1.45	未检出
水库2输水口	2.54	1.56	1.57	未检出
水库3取水口	2.97	1.55	1.50	未检出
水库3输水口	3.17	1.60	1.76	未检出
水库4取水口	2.78	1.63	1.39	未检出
水库4输水口	1.89	1.54	1.56	未检出

### 3 结论

(1)建立了基于箭型固相微萃取-三重四极杆气质联用法,同时测定水中的2-MIB、GSM、2-EMD、2-EDD这4种臭味物质的分析方法,该方法前处理简单,采用MRM模式定量分析可以减少基体中的杂质对分析的干扰。

(2)箭型固相微萃取前处理条件优化后为:直径为1.1 mm Arrow三相复合涂层DVB/CAR/PDMS萃取头,在萃取温度为40℃、盐析剂质量浓度为20%、转子速率为500 r/min、进样深度为65 mm的条件下,顶空萃取35 min。

(3)该方法测定结果的相对标准最大为7.06%,加标回收率在89.96%~113.01%。方法检出限为0.7~1.0 ng/L,低于各物质的嗅阈值。方法具有较高的灵敏度,可用于检测水源水及饮用水中ng/L级别的臭味物质,为日后快速鉴定水污染事件中的致嗅物质做好技术储备。

### 参考文献

- [1] 郭庆园,王春苗,于建伟,等. 饮用水中典型臭味问题及其研究进展[J]. 中国给水排水, 2020, 36(22): 82-88.  
GUO Q Y, WANG C M, YU J W, et al. Research progress on typical taste and odor problems in drinking water [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(22): 82-88.
- [2] 于建伟,李宗来,曹楠,等. 无锡市饮用水臭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.  
YU J W, LI Z L, CAO N, et al. Analyses on cause for odor and potential problems in water source during odor episode event in Wuxi [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(11): 1771-1777.
- [3] 吕建霞,赵一哲,吴一狄,等. 箭型固相微萃取技术与GCMSMS联用方法用于水中异味化合物的检测[J]. 环境化学, 2023, 42(3): 1007-1016.  
LÜ J X, ZHAO Y Z, WU Y D, et al. SPME arrow combined with GCMSMS for determination of odor compounds in water [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(3): 1007-1016.
- [4] WATSON S B, BROWNLEE B, SATCHWILL T, et al. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME [J]. Water Research, 2000, 34(10): 2818-2828.
- [5] 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, YI D Q. 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]. Environmental Chemistry, 2016, 35(2): 280-286.
- [6] 国家市场监督管理总局, 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.  
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards examination methods for drinking water: GB/T 5750—2023 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [7] 陈罡,王良,王伟杰,等. 顶空固相微萃取-气质联用法测定水中五种臭味物质的不确定度评定[J]. 给水排水, 2021, 47(1): 4-9.  
CHEN G, WANG L, WANG W J, et al. Evaluation of uncertainty in the determination of five odor substances in water by headspace solid phase microextraction GC-MS [J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 47(1): 4-9.
- [8] BRUCHET A, HOCHEREAU C, CAMPOS C. An acute taste and odour episode solved by olfactory GC-MS [J]. Water Science Technology, 2007, 55(5): 223-230.
- [9] 杨敏,于建伟,苏命. 饮用水臭味控制与管理技术指南 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2022.  
YANG M, YU J W, SU M. Technical guidelines for odor control and management of drinking water [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2022.
- [10] WANG C M, YU J W, CHEN Y, et al. Co-occurrence of odor-causing dioxanes and dioxolanes with bis (2-chloro-1-methylethyl) ether in Huangpu River source water and fates in O<sub>3</sub>-BAC process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128435. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128435.
- [11] CARRERA G, VEGUÉ L, VENTURA F, et al. Dioxanes and dioxolanes in source waters: Occurrence, odor thresholds and behavior through upgraded conventional and advanced processes in a drinking water treatment plant [J]. Water Research, 2019, 156: 404-413. DOI: 10.1016/j.watres.2019.03.026.
- [12] QUINTANA J, VEGUÉ L, MARTÍN-ALONSO J, et al. Odor events in surface and treated water: The case of 1,3-dioxane related compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50: 62-69. DOI: 10.1021/acs.est.5603409.
- [13] 魏魏,郭庆园,赵云云,等. 顶空固相微萃取-气质联用法测定水中7种致嗅物质[J]. 中国给水排水, 2014, 30(18): 131-135.  
WEI W, GUO Q Y, ZHAO Y Y, et al. Simultaneous determination of seven fishy aldehydes in water samples using

- headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(18): 131-135.
- [14] 刘盛田. 顶空固相微萃取-三重四极杆气质联用法测定水中典型嗅味物质[J]. *中国卫生检验杂志*, 2022, 32(5): 540-543.
- LIU S T. Determination of typical odor compounds in water by using head space-solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2022, 32(5): 540-543.
- [15] PENALVER A, POCURULL E, BORRULL F, et al. Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1999, 18(8): 557-568.
- 
- (上接第 148 页)
- [33] 赵琪, 雍明媛, 刘红梅, 等. 一起生活饮用水污染引起的感染性腹泻暴发事件的调查与分析[J]. *医学动物防制*, 2021, 37(2): 170-174.
- ZHAO Q, YONG M Y, LIU H M, et al. Investigation and analysis on a diarrhea breakout caused by microbial contaminated domestic drinking water [J]. *Journal of Medical Pest Control*, 2021, 37(2): 170-174.
- [34] 王春妍, 忽文静, 王丽萍, 等. 一起暖气水污染生活饮用水事件的调查[J]. *医学动物防制*, 2016, 32(5): 569-570.
- WANG C Y, HU W J, WANG L P, et al. Investigation on an incident of heating water polluting domestic drinking water [J]. *Journal of Medical Pest Control*, 2016, 32(5): 569-570.
- [35] 邹建军, 张艳丽, 陈焕娣, 等. 一起生活饮用水污染事件的调查分析[J]. *中国城乡企业卫生*, 2017, 32(12): 65-67.
- WU J J, ZHANG Y L, CHEN H D, et al. Investigation and analysis of a drinking water pollution event [J]. *Chinese Journal of Urban and Rural Enterprise Hygiene*, 2017, 32(12): 65-67.
- [36] 闻捷, 姬尔高, 陈志刚. 一起生活饮用水突发性污染事件的调查与分析[J]. *疾病预防控制中心通报*, 2014, 29(4): 71-72.
- WEN J, JI E G, CHEN Z G. Investigation and analysis of a sudden domestic drinking water pollution incident [J]. *Bulletin of Disease Control & Prevention*, 2014, 29(4): 71-72.
- [37] 任秀红. 某社区生活饮用水污染致群体性胃肠道感染事件调查报告[J]. *医学动物防制*, 2014, 30(1): 79-80.
- REN X H. Investigation report on a group gastrointestinal tract infection caused by the contaminated community domestic drinking water [J]. *Journal of Medical Pest Control*, 2014, 30(1): 79-80.
- [38] 李智. 一起生活饮用水污染事故调查[J]. *中华预防医学杂志*, 2007, 41(5): 341-341.
- LI Z. Investigation on a drinking water pollution accident [J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine*, 2007, 41(5): 341-341.
- [39] 韦志光, 江世平, 肖经贇. 一起生活饮用水污染引起的感染性腹泻调查[J]. *应用预防医学*, 2007(3): 162-163.
- WEI Z G, JIANG S P, XIAO J Z. Investigation on infectious diarrhea caused by drinking water pollution [J]. *Journal of Applied Preventive Medicine*, 2007(3): 162-163.
- [40] 马少元. 一起饮用污染锅炉水引起慢性汞中毒事件的报道[J]. *环境与职业医学*, 2006(1): 66-66.
- MA S Y. Report on a case of chronic mercury poisoning caused by drinking contaminated boiler water [J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2006(1): 66-66.
- [41] 郭会生. 一起生活饮用水污染事件调查分析[J]. *河南预防医学杂志*, 2018, 29(3): 220-221.
- GUO H S. Investigation and analysis of a drinking water pollution incident [J]. *Henan Journal of Preventive Medicine*, 2018, 29(3): 220-221.
- [42] 蒋兆峰, 姜方平, 丁震, 等. 一起水源苯酚污染引起饮用水异味事件的调查[J]. *环境与职业医学*, 2012, 29(11): 707-709.
- JIANG Z F, JIANG F P, DING Z, et al. Investigation on an incident of drinking water odor caused by phenol pollution in water source [J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2012, 29(11): 707-709.
- [43] 赵锂, 潘云钢, 刘鹏. 《办公建筑应对“新型冠状病毒”运行管理应急措施指南》编制解读[J]. *建设科技*, 2020(6): 15-18.
- ZHAO L, PAN Y G, LIU P. Compilation interpretation of *Guidelines for Emergency Operation and Management of Office Buildings for Dealing with "Novel Coronavirus"* [J]. *Construction Science and Technology*, 2020(6): 15-18.
- [44] 高峰, 赵锂. 建筑给水排水专业工程建设标准化体系建设与发展[J]. *中国标准化*, 2021(15): 155-160.
- GAO F, ZHAO L. Construction and development of the standardization system for building water supply and drainage engineering construction [J]. *China Standardization*, 2021(15): 155-160.
- [45] 戚雷强, 刘思维, 孙晓峰. 基于动态模拟的城市供水管网风险评估研究[J]. *市政技术*, 2022, 40(3): 140-144.
- QI L Q, LIU S W, SUN X F. Study on risk assessment of urban water supply network based on dynamic simulation [J]. *Journal of Municipal Technology*, 2022, 40(3): 140-144.