

城镇水系统全流程水质监测技术专栏

王咏欣, 黄韬, 李琼霞, 等. 饮用水中典型嗅味物质的顶空固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱测定法[J]. 净水技术, 2026, 45(9): 200-207.

Wang Y X, Huang T, Li Q X, et al. Determination of headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry for typical odor and taste compounds in drinking water[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(9): 200-207.

饮用水中典型嗅味物质的顶空固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱测定法

王咏欣*, 黄 韬, 李琼霞, 谢承恩

(广州市越秀区疾病预防控制中心<广州市越秀区卫生监督所>, 广东广州 510055)

摘 要 【目的】 建立顶空固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱联用法分析饮用水中 5 种典型致嗅物。采用正交试验设计系统考察萃取纤维头材料、萃取时间、萃取温度、加热平衡时间、离子强度、解吸时间、解吸温度对检测结果的影响。【方法】 采用二乙烯苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 80 μm 萃取头, 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下对 10 mL 水样萃取 30 min 后于 250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 240 s, 在多反应监测模式进行检测, 内标法定量。【结果】 本方法的线性相关系数(r^2)均 ≥ 0.998 , 方法检出限为 0.21~0.35 ng/L, 3 个基质加标水平下的平均回收率为 89.4%~105.6% ($n=8$), 相对标准偏差为 1.5%~9.5%。【结论】 该方法简单快捷、准确可靠、灵敏度高, 适用于饮用水中痕量典型嗅味物质的快速筛查和长期监测。

关键词 饮用水; 顶空固相微萃取; 三重四极杆质谱; 典型嗅味物质; 多反应监测

中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)09-0200-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.09.022

Determination of Headspace-Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry for Typical Odor and Taste Compounds in Drinking Water

Wang Yongxin*, Huang Tao, Li Qiongxia, Xie Chengen

(Guangzhou Yuexiu District Center for Disease Control and Prevention <Guangzhou Yuexiu District Health Inspection Institute>, Guangzhou 510055, China)

Abstract [Objective] To establish a method for the simultaneous determination of five typical odorants in drinking water using headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS/MS). The effects of key parameters, including fiber coating materials, extraction time and temperature, equilibration time, ionic strength, desorption time and temperature, were systematically optimized by orthogonal experimental design. [Methods] The targets were extracted from 10 mL water samples using a divinylbenzene/carbon wide range/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) (80 μm) fiber at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min, followed by thermal desorption at 250 $^{\circ}\text{C}$ for 240 s. Detection was performed in multiple reaction monitoring mode, with internal standard for quantification. [Results] All analytes showed excellent linearity ($r^2 > 0.998$) within their respective ranges, and limits of detection ranged from 0.21~0.35 ng/L. Average recoveries at three spiking levels ranged from 89.4% to 105.6% ($n=8$), and relative standard deviations ranged from 1.5% to 9.5%. [Conclusion] This method is rapid, accurate, and highly sensitive, and making it well-suited for both the high-throughput screening and long-term monitoring of typical odorants in drinking water.

Keywords drinking water; headspace-solid phase microextraction; triple quadrupole mass spectrometry; typical odor and taste compound; multiple reaction monitoring

[收稿日期] 2026-03-05

[基金项目] 广州市卫生健康科技项目(20251A010093)

[通信作者] 王咏欣(1988—), 女, 主要从事理化检验等工作, E-mail: 492387083@qq.com。

水安全是影响人类健康的重要问题。饮用水嗅和味是普通人对水质品质最直接、最频繁的感受途径,关系到广大群众的幸福感、获得感^[1]。我国新版《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)强调嗅味物质指标更高层级的监管地位^[2]。二甲基三硫醚(DMTS)、2-甲基异苈醇(2-MIB)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBMP)、土臭素(GSM)及2,4,6-三氯苯甲醚(TCA)等典型嗅味物质多由藻类代谢、微生物分解或环境污染物转化产生^[3-5],常规检测手段难以实现精准定量,具有嗅阈值极低、异味特征明显等特点,即使达到 ng/L 级别仍能被人体感知^[6-8],给居民带来不良饮水体验,甚至引发对水质安全的担忧^[9-10]。

目前,测定水中有机物的方法有顶空气相色谱法、吹扫捕集气相色谱法和液液萃取气相色谱法等^[11]。传统液液萃取法、固相萃取法操作具有耗时长、溶剂用量大、回收率欠佳等缺陷,难以满足当前疾控机构常态化、高通量、痕量级监测及快速筛查需求。本文采用全自动顶空固相微萃取-气相色谱-三重四级杆质谱(HS-SPME-GC-MS/MS)联用法,优势在于自动化程度高、样品用量少、富集效率高^[12]、选择性强、灵敏度高、具极佳抗干扰能力,适用于痕量检测^[13]。本文突破前人单因素优化局限^[14-16],通过正交试验设计,系统考察了萃取温度、萃取时间、解吸温度、解吸时间、加热平衡时间、加盐量 6 个关键参数对 5 种嗅味物质检测效果的影响,全面分析和筛选最优试验条件,建立同时测定 5 种典型嗅味物质的高灵敏分析方法,可显著提升水质分析实验室对饮用水痕量嗅味物质的检测效能,为卫生监督机构实施日常监管及水质异味应急处置提供科学可靠的技术支撑,对保障公众健康具有重要公共卫生意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

GSM(CAS 16423-19-1);2-MIB(CAS 2371-42-8)混合标准溶液,质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$,批号为 23110862,相对不确定度为 3%;IBMP(CAS 24683-00-9)纯品,质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$,批号为 24050293,相对不确定度为 3%;2,4,6-TCA(CAS 87-40-1)纯品,质量为 100 mg,纯度为 99.8%,批号为 24020401,相对不确定度为 0.5%;DMTS

(CAS 3658-80-8)纯品,质量为 100 mg,纯度为 98.4%,批号为 23100216,相对不确定度为 0.5%;以上均购自坛墨质检-标准物质中心。氘代二甲基二硫醚- d_6 (DMDS- d_6 ,CAS 7282-94-2)标准溶液,质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$,批号为 S131179,相对不确定度为 5%,购自天津阿尔塔科技有限公司。

甲醇(质谱纯,批号为 C17352122)、氯化钠(色谱纯,批号为 C17744038),均购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

Agilent 8890-7000D GC-MS/MS(配备 EI 电子轰击离子源,Agilent,美国);PAL RS185 全自动多功能进样系统(CTC Analytics,瑞士);电子分析天平(Sartorius,德国,分度值为 0.1 mg);Milli-Q 超纯水系统(Millipore,美国);变速涡旋混合器(Corning,美国)。固相微萃取纤维头(Agilent, Sigma-Aldrich,美国)。

1.3 试验方法

1.3.1 标准曲线的配制

分别取适量 DMTS、2-MIB、IBMP、GSM 及 TCA 标准品,以甲醇为溶剂稀释并制备成质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准储备液,置于冷冻冰箱($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)保存,备用。取适量 DMDS- d_6 标准品,以甲醇为溶剂,逐级稀释并制备成质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的内标工作液,置于冷冻冰箱($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)保存备用。再用超纯水逐级稀释标准储备液,配制成质量浓度为 5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 ng/L 和 200.0 ng/L 标准溶液系列,每个水平中分别加入 10 μL 内标工作液。

1.3.2 顶空固相微萃取条件

选用二乙烯苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CWR/PDMS, 80 μm)萃取头。量取 10 mL 水样加入 20 mL 带聚四氟乙烯垫的螺旋磁吸盖顶空瓶中,密封后放入样品盘,萃取温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,加热平衡时间为 30 s,萃取时间为 30 min,解吸温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,解吸时间为 240 s。

为考察最优萃取条件,本文采用正交表设计进行试验,确定萃取温度、萃取时间、解吸温度、解吸时间、加热平衡时间、加盐量为试验因素,分别记为 A、B、C、D、E、F,各因素均取 3 个水平,如表 1 所示(表 3、表 4 同理)。

1.3.3 气相色谱条件

设置进样口温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒流模式,不分流进样。选用 VF-624MS(60 m $\times$ 320 μm $\times$ 1.8 μm ,

表 1 正交因素水平表
Tab. 1 Factors and Levels of Orthogonal Test

水平	试验因素					
	A	B	C	D	E	F
	萃取时间/min	萃取温度/℃	加热平衡时间/s	加盐量/g	解吸时间/s	解吸温度/℃
1	20	40	30	0	120	210
2	30	60	300	1	240	230
3	40	80	600	3	360	250

Agilent CP9105, 填料为 6% 氰丙基/苯基和 94% 聚二甲硅基氧烷) 色谱柱, 初始压力为 30.61 kPa; 程序升温条件如下: 设置起始温度为 40 ℃, 维持 2 min, 以速率 20 ℃/min 升至 150 ℃, 继续以速率 10 ℃/min 升至 260 ℃, 维持 4 min。柱流量控制在 1.0 mL/min。

1.3.4 质谱条件

离子源为电子轰击源; 电离能量为 70 eV; 离子源温度为 230 ℃; 接口温度为 280 ℃; 多反应监测模式。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的选择

2.1.1 萃取纤维头的选择

不同材料与厚度的萃取头对目标组分的吸附性

能、选择性有显著差异^[17]。在同等试验条件下, 比较了不同纤维头材料对 10 mL 50 μg/L 混合标准溶液的富集效果。由表 2 可知, PDMS 30 μm、7 μm 规格的材料对 5 种化合物的萃取浓度均值明显优于其他材料, 但变异系数大, 不适合做定量分析。DVB/PDMS 对 4 种化合物萃取浓度均值比 DVB/CWR/PDMS 的萃取浓度均值高, 使用 DVB/CWR/PDMS 材料(80 μm)进行试验得出内标浓度比为 0.50~0.64, 既保证待测化合物离子信号强度足够, 又可确保内标物离子信号稳定, 避免内标信号过强或过弱, 失去校正效果^[12]。故选择 DVB/CWR/PDMS (80 μm) 萃取头。

2.1.2 萃取条件的建立

通过设计 6 因素 3 水平的正交试验表(表 1),

表 2 不同萃取纤维头对萃取效果的影响分析
Tab. 2 Effect of Extraction Fiber on Extraction Efficiency

化合物名称	DVB/CWR/PDMS 80 μm		DVB/CWR/PDMS 50 μm		PDMS 7 μm		PDMS 30 μm		DVB/PDMS 65 μm	
	质量浓度 均值/ (ng·L ⁻¹)	变异系数	质量浓度 均值/ (ng·L ⁻¹)	变异系数	质量浓度 均值/ (ng·L ⁻¹)	变异系数	质量浓度 均值/ (ng·L ⁻¹)	变异系数	质量浓度 均值/ (ng·L ⁻¹)	变异系数
DMTS	51.74	4.64%	21.02	6.85%	76.74	22.05%	56.93	39.22%	59.37	4.57%
2-MIB	52.06	3.04%	23.79	3.06%	117.30	13.91%	263.70	84.71%	187.42	5.33%
IBMP	60.37	3.43%	16.70	5.36%	148.03	63.84%	158.77	55.23%	140.24	5.97%
GSM	58.31	2.68%	25.81	5.05%	435.89	53.98%	719.28	41.66%	161.33	6.86%
TCA	49.29	2.39%	15.59	8.42%	952.52	80.98%	423.95	27.91%	105.30	4.55%

用质量浓度为 50 ng/L 的 5 种化合物和 100 ng/L DMDS-d₆ 内标混合标准液进行试验, 以得到目标化合物色谱峰响应面积的算术平均值为指标, 综合评价各化合物的萃取效果。采用极差分析判断各因素影响主次与水平趋势, 再通过方差分析对各因素影响进行统计学显著性检验, 排除随机误差干扰, 以量化影响程度、验证极差分析可靠性。L₂₇(3⁶) 正交试

验极差分析结果如表 3、表 4 所示。

根据极差 R 值大小, 以 DMTS 为例, 各因素对其回收率的影响次序为 B>A>C>F>E>D, 最优水平为 B₃A₂C₁F₃E₃D₁(下标表示水平编号)。对于其他臭味物质来说, A 和 B 同为主要因素, 影响次序均为 B>A。方差分析结果显示, A、B、E、F 表现为极显著影响(P<0.01), 表明 4 个因素为决定萃取效率的核

表 3 $L_{27}(3^6)$ 正交试验设计及试验结果 ($n=3$)
Tab. 3 Scheme and Results of Orthogonal Test

序号	因素						响应面积/ $10^5(\bar{x}\pm s)$				
	A	B	C	D	E	F	DMTS	2-MIB	IBMP	GSM	TCA
1	1(20)	1(40)	1(30)	1(0)	1(120)	1(210)	(1.902±0.206)	(0.447±0.019)	1.273±0.121	1.177±0.061	0.422±0.013
2	1	1	2(300)	2(1)	2(240)	2(230)	(1.882±0.113)	(0.487±0.045)	1.317±0.120	1.306±0.025	0.430±0.032
3	1	1	3(600)	3(3)	3(360)	3(250)	1.736±0.080	0.418±0.041	1.428±0.086	1.406±0.051	0.502±0.053
4	1	2(60)	1	2	3	3	2.003±0.176	0.545±0.036	1.688±0.108	1.910±0.190	0.596±0.048
5	1	2	2	3	1	1	1.852±0.166	0.462±0.050	1.498±0.148	1.482±0.108	0.477±0.017
6	1	2	3	1	2	2	1.884±0.337	0.607±0.027	1.732±0.149	1.774±0.056	0.512±0.055
7	1	3(80)	1	3	2	2	1.738±0.139	0.575±0.016	1.880±0.026	2.092±0.037	0.603±0.018
8	1	3	2	1	3	3	1.682±0.040	0.545±0.042	2.006±0.183	1.981±0.013	0.567±0.011
9	1	3	3	2	1	1	1.589±0.113	0.602±0.062	1.870±0.089	1.747±0.035	0.481±0.047
10	2(30)	1	1	3	3	2	2.060±0.189	0.537±0.067	1.577±0.039	1.673±0.142	0.531±0.043
11	2	1	2	1	1	3	2.156±0.202	0.476±0.037	1.683±0.110	1.652±0.182	0.560±0.007
12	2	1	3	2	2	1	2.152±0.219	0.524±0.071	1.591±0.084	1.632±0.173	0.470±0.059
13	2	2	1	1	2	3	2.254±0.128	0.683±0.107	2.074±0.120	2.191±0.176	0.749±0.072
14	2	2	2	2	3	1	2.157±0.084	0.580±0.031	1.810±0.229	1.905±0.092	0.568±0.036
15	2	2	3	3	1	2	1.783±0.183	0.614±0.019	1.831±0.064	1.779±0.092	0.566±0.061
16	2	3	1	2	1	1	1.971±0.060	0.644±0.055	2.035±0.164	1.925±0.202	0.578±0.025
17	2	3	2	3	2	2	1.778±0.069	0.718±0.034	2.100±0.233	2.185±0.112	0.628±0.056
18	2	3	3	1	3	3	1.702±0.109	0.664±0.057	2.080±0.184	2.273±0.149	0.644±0.067
19	3(10)	1	1	2	2	3	2.162±0.066	0.548±0.030	1.739±0.229	1.964±0.080	0.615±0.073
20	3	1	2	3	3	1	2.088±0.163	0.435±0.015	1.391±0.108	1.402±0.133	0.481±0.034
21	3	1	3	1	1	2	2.034±0.055	0.443±0.033	1.544±0.097	1.353±0.086	0.424±0.021
22	3	2	1	3	1	2	2.083±0.058	0.636±0.049	2.084±0.147	2.014±0.066	0.622±0.078
23	3	2	2	1	2	3	2.334±0.154	0.624±0.029	2.062±0.168	2.047±0.154	0.681±0.114
24	3	2	3	2	3	1	2.161±0.040	0.552±0.020	1.836±0.171	1.729±0.180	0.532±0.023
25	3	3	1	1	3	1	1.870±0.150	0.627±0.132	2.075±0.148	2.068±0.486	0.560±0.029
26	3	3	2	2	1	2	1.831±0.142	0.610±0.009	2.132±0.120	2.099±0.105	0.548±0.035
27	3	3	3	3	2	3	1.972±0.127	0.657±0.025	2.331±0.377	2.369±0.211	0.634±0.041

表 4 $L_{27}(3^6)$ 正交试验极差分析结果
Tab. 4 Results of Range Analysis for Orthogonal Test

化合物名称	因素	K_1	K_2	K_3	极差 R	贡献率
DMTS	A	1.810×10^5	2.000×10^5	2.060×10^5	0.252×10^5	32.36%
	B	2.020×10^5	2.060×10^5	1.790×10^5	0.264×10^5	38.02%
	C	2.000×10^5	1.970×10^5	1.890×10^5	0.114×10^5	6.49%
	D	1.980×10^5	1.990×10^5	1.900×10^5	0.091×10^5	4.64%
	E	1.910×10^5	2.020×10^5	1.940×10^5	0.106×10^5	5.62%
	F	1.970×10^5	1.900×10^5	2.000×10^5	0.103×10^5	5.27%

(续表4)

化合物名称	因素	K_1	K_2	K_3	极差 R	贡献率
2-MIB	A	0.521×10^5	0.604×10^5	0.570×10^5	0.083×10^5	17.87%
	B	0.479×10^5	0.589×10^5	0.627×10^5	0.147×10^5	59.35%
	C	0.582×10^5	0.549×10^5	0.564×10^5	0.033×10^5	2.87%
	D	0.568×10^5	0.566×10^5	0.561×10^5	0.007×10^5	0.13%
	E	0.548×10^5	0.602×10^5	0.545×10^5	0.057×10^5	10.63%
	F	0.541×10^5	0.581×10^5	0.573×10^5	0.039×10^5	4.48%
IBMP	A	1.630×10^5	1.860×10^5	1.910×10^5	0.278×10^5	19.27%
	B	1.500×10^5	1.850×10^5	2.060×10^5	0.552×10^5	67.35%
	C	1.830×10^5	1.780×10^5	1.800×10^5	0.047×10^5	0.49%
	D	1.840×10^5	1.780×10^5	1.790×10^5	0.056×10^5	0.78%
	E	1.770×10^5	1.870×10^5	1.770×10^5	0.104×10^5	2.94%
	F	1.710×10^5	1.800×10^5	1.900×10^5	0.190×10^5	7.84%
GSM	A	1.650×10^5	1.910×10^5	1.890×10^5	0.260×10^5	14.07%
	B	1.510×10^5	1.870×10^5	2.080×10^5	0.575×10^5	56.60%
	C	1.890×10^5	1.780×10^5	1.780×10^5	0.106×10^5	2.51%
	D	1.840×10^5	1.800×10^5	1.820×10^5	0.033×10^5	0.19%
	E	1.690×10^5	1.950×10^5	1.820×10^5	0.259×10^5	11.23%
	F	1.670×10^5	1.810×10^5	1.980×10^5	0.303×10^5	15.40%
TCA	A	0.510×10^5	0.588×10^5	0.566×10^5	0.078×10^5	16.12%
	B	0.493×10^5	0.589×10^5	0.583×10^5	0.096×10^5	28.87%
	C	0.586×10^5	0.549×10^5	0.529×10^5	0.057×10^5	8.32%
	D	0.569×10^5	0.535×10^5	0.560×10^5	0.033×10^5	3.04%
	E	0.520×10^5	0.591×10^5	0.553×10^5	0.071×10^5	12.74%
	F	0.508×10^5	0.540×10^5	0.616×10^5	0.109×10^5	30.90%

心可控因素;C 为显著影响 ($P<0.05$);D 影响不显著 ($P>0.05$),盐析效应作用有限。

随着萃取时间延长,DMTS 和 IBMP 响应面积在 40 min 时达到最大,比 60 ℃ 对应响应面积仅增长 2.5~2.9%,但其余 3 种化合物的响应面积比 30 min 时的最高响应面积下降 1.0%~5.7%,表明萃取时间设定为 30 min 时,5 种臭味物质在纤维头与样品基质之间达到吸附平衡,故选择萃取时间为 30 min。萃取温度为 80 ℃ 时,除 DMTS 和 TCA 外,其余 3 种化合物的响应面积比萃取温度 60 ℃ 时高出 6%~11%,但 DMDS- d_6 内标的响应值骤降,表明温度升高提高了化合物蒸汽压,加快扩散速率^[18],但同时降低纤维头对部分化合物的吸

附容量,导致各物质之间产生吸附竞争^[19-20],干扰了内标作准确定量。综合考虑选取萃取温度为 60 ℃,既能保证目标化合物具有足够的蒸汽压和扩散速率,又能维持纤维头的吸附容量,检测结果准确可靠。考察次要因素 E 和 F 的 3 个水平增幅规律,本文选取解吸时间为 240 s,解吸温度为 250 ℃,既能保证目标化合物完全脱附,又能避免解吸时间长、解吸温度高导致的组分扩散损失。对于非显著影响因素 C ($P<0.05$) 和 D ($P>0.05$), C_1 在所有化合物中展现出趋同性。D 因素在各化合物中存在水平冲突,兼顾参数敏感性与实际萃取效果,推导最优为 D_1 。最终选取的萃取条件: DVB/CWR/PDMS 萃取头 80 μm ,加热平衡时间为

30 s,萃取温度为 60 ℃,萃取时间为 30 min,解吸时间为 240 s,解吸温度为 250 ℃。

2.2 质谱条件选择

将 5 种目标化合物的混合标准储备液稀释到 50 μg/L,并加入一定量内标储备液使质量浓度为 100 μg/L,在 1.3.3 气相色谱条件下,用全扫描模式得到 5 种化合物及内标的总离子流图。根据裂解规

律,选取响应强度高、质荷比(m/z)特征强、重现性稳定的离子作为目标物和内标物的母离子,用产物离子扫描模式,施加不同碰撞能量对母离子进行碰撞诱导解离,获得特征碎片离子,在 5~30 eV 碰撞能量范围内优化,调整驻留时间,根据产物离子响应值,选取定性离子和定量离子对,得到质谱参数如表 5 所示。

表 5 各化合物多离子反应监测质谱参数
Tab. 5 Mass Spectra Parameters of Multiple Reaction Monitoring of Odorants

化合物名称	保留时间/min	定量离子(m/z)	Ch/(CE)/eV	定性离子(m/z)	Ch/(CE)/eV
DMDS-d ₆ *	10.602	100.0>82.0	12	100.0>65.9	12
				100.0>63.8	12
				125.9>61.0	8
DMTS	14.164	125.9>78.9	15	78.7>63.9	20
				124.0>94.0	14
IBMP	16.485	124.0>124.0	6	124.0>81.0	14
				95.0>67.0	12
2-MIB	17.481	95.0>95.0	12	107.0>107.0	5
				209.8>194.9	14
TCA	19.296	194.8>166.9	18	195.0>82.9	22
				112.0>83.0	10
GSM	21.003	112.0>97.0	10	112.0>69.0	18

注:“*”表示内标物;Ch—通路;CE—相应通路的碰撞能量。

2.3 方法评价

按优化后的试验条件连续测定 1.3.1 节制备的混合标准液系列。以各目标化合物质量浓度为自变量,各目标化合物定量离子峰面积和内标物定量离子峰面积比值为因变量,建立内标法校准曲线。如表 6 所示,5 种化合物在浓度范围内,相关系数(r^2)为 0.998 1~0.998 9,具优异线性响应;采取空白标准添加法,连续测定接近空白浓度的混合标准溶液 10 次,计算各化合物的标准偏差,以 3 倍的标准偏差计算其检出限、以 10 倍的标准偏差计算其定量限,其中 DMTS、GSM、2-MIB 的检出限均远低于《生活饮用水标准检验方法》(GB 5750—2023)^[21]中规定的检出限。向超纯水、空白自来水中分别加入不同体积混合标准储备液和内标工作液,配制成高(120 ng/L)、中(60 ng/L)、低(15 ng/L)3 个质量浓度,每个质量浓度水平制备 8 份自动进样分析,如表 7 所示,超纯水 3 个加标质量浓度回收率为 89.4%~104.5%($n=8$),相对标准偏差(RSD)为 1.5%~6.6%,自来水 3 个加标质量浓度回收率为 90.5%~

105.6%($n=8$),RSD 为 3.5%~9.5%,结果表明准确度和精密度均在理想范围内,基质稳定性良好,符合日常样品定量分析要求。

表 6 方法的线性范围、相关系数、检出限和定量限

Tab. 6 Linear Range, Correlation Coefficient, Detection Limit, and Quantification Limit of the Method				
化合物名称	线性范围/(ng·L ⁻¹)	相关系数 r^2	检出限/(ng·L ⁻¹)	定量限/(ng·L ⁻¹)
DMTS	5~200	0.998 4	0.35	1.18
IBMP	5~200	0.998 3	0.28	0.93
2-MIB	5~200	0.998 9	0.24	0.81
TCA	5~200	0.998 1	0.21	0.71
GSM	5~200	0.998 1	0.34	1.21

2.4 实际样品测定

按上述优化后的试验条件对广州市越秀区 2025 年 104 宗饮用水样品进行检测,其中自来水、现制现售水均未有本文中 5 种化合物被检出,部分井水和山泉水样品检出 2-MIB 和 GSM,其中 2-MIB

表 7 方法加标回收率
Tab. 7 Method of Standard Recovery

化合物 名称	加标量/ (ng·L ⁻¹)	平均回收率(<i>n</i> = 8)			
		超纯水		自来水	
		回收率	RSD	回收率	RSD
DMTS	15	104.5%	5.0%	90.7%	7.3%
	60	103.8%	5.1%	91.3%	9.5%
	120	98.3%	3.5%	94.4%	6.7%
IBMP	15	101.0%	4.4%	101.2%	3.8%
	60	96.9%	2.5%	97.6%	3.5%
	120	100.4%	2.6%	96.7%	4.6%
2-MIB	15	99.9%	4.9%	105.6%	7.4%
	60	102.6%	6.6%	99.8%	3.9%
	120	99.0%	1.5%	96.9%	3.7%
TCA	15	89.4%	3.6%	90.5%	7.4%
	60	91.8%	5.8%	92.6%	6.7%
	120	102.1%	4.3%	97.9%	7.1%
GSM	15	99.8%	4.7%	103.6%	5.0%
	60	98.6%	5.0%	102.3%	4.5%
	120	101.4%	2.5%	97.3%	6.2%

检出值为 1.6 ~ 9.4 ng/L, GSM 检出值为 1.2 ~ 1.9 ng/L,检测结果均符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)限值要求^[2]。表明广州市饮用水以及现制现售水贩售机无明显嗅味物质污染风险。

3 结论

建立了 HS-SPME-GC-MS/MS 同时测定饮用水中 5 种嗅味物质的分析方法。通过正交多因素试验考察 6 个关键条件对目标化合物的影响,得到最佳分析条件为:顶空瓶中加入 10 mL 水样、DMDS-d₆ 为内标,加热平衡 30 s,采用 DVB/CWR/PDMS 80 μm 萃取头在 60 ℃下萃取 30 min,250 ℃解吸 240 s 后上机分析。该方法线性关系良好,检测灵敏度、准确度及精密度均满足定量分析要求,自动化进样模块提升分析时效,适用于日常大批量自来水样品的检测,有助于及时发现水质异味问题,为卫生行政决策和管理提供科学依据,保障居民饮水健康和生活质量。

参考文献

[1] 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 Y X, Qiu F G, Wang C M, 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.

[2] GB 5749—2022 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749—2022 Standards for drinking water quality [S].

[3] 雷凯,任武洁,王芳,等. 顶空-固相微萃取-气相色谱串联质谱法测定饮水中 7 种异味物质[J]. 环境卫生学杂志, 2025, 15(3): 240-245.

Lei K, Ren W J, Wang F, et al. Determination of seven odorous compounds in drinking water by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2025, 15(3): 240-245.

[4] 张龙浩,陈柯彤,黄辉,等. 受污染水源水处理:25 年回顾与展望[J]. 给水排水,2026,62(1):1-8,15.

Zhang L H, Chen K T, Huang H, et al. Treatment of polluted source water: A 25-year review and outlook [J]. Water & Wastewater Engineering, 2026, 62(1): 1-8, 15.

[5] Zheng D, Wilén B M, Öberg O, et al. Metagenomics reveal the potential for geosmin and 2-methylisoborneol production across multiple bacterial phyla in recirculating aquaculture systems[J]. Environmental Microbiology, 2024, 26(10): e16696. DOI: 10.1111/1462-2920.16696.

[6] 刘一夫,龚思成,刘佳伟,等. 典型藻源性嗅味物质及其去除工艺研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(3): 10-18, 26.

Liu Y F, Gong S C, Liu J W, et al. Research progress of typical algae-derived odorants and its removal processes [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(3): 10-18, 26.

[7] Chang X Y, Qiu F G, Wang C M, et al. Possibility for detecting 14 typical odorants occurring in drinking water by employing human odor-binding protein OBP2a[J]. Environmental Sciences Europe, 2023, 35: 44. DOI: 10.1186/s12302-023-00746-z.

[8] Brescia F F, Passinger J, Wende R C, et al. Determining ultra-low organic molecular odor thresholds in air helps identify the most potent fungal aroma compound[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72(13): 7511-7516.

[9] 周正协,刘志刚,费杰,等. O₃/H₂O₂ 工艺在去除现状水基质中 2-甲基异莰醇和土臭素的应用[J]. 净水技术, 2025, 44(11): 53-60, 71.

Zhou Z X, Liu Z G, Fei J, et al. Application of O₃/H₂O₂ Process in 2-MIB and GSM removal in existing water matrix[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(11): 53-60, 71.

[10] Zhu J, Stuetz R M, Hamilton L, et al. Management of biogenic taste and odour: From source water, through treatment processes and distribution systems, to consumers [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 323: 116225. DOI: 10.

- 1016/j. jenvman. 2022. 116225.
- [11] 滕明德. 环境检测样品前处理技术[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2023.
- Teng M D. Sample pretreatment technology for environmental detection[M]. Beijing: China Atomic Energy Press, 2023.
- [12] Pawliszyn J. Evolution of solid phase microextraction technology [M]. London: The Royal Society of Chemistry, 2023.
- [13] 于尔根·H. 格罗斯. 基础质谱学[M]. 王昊阳, 李博, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2024.
- Gross J H. Mass spectrometry: A textbook[M]. Translated by Wang H Y, Li B, et al. Beijing: Chemical Industry Press, 2024.
- [14] 吕建霞, 赵一哲, 吴一荻, 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.
- [15] 彭睿, 马越, 张文艺. 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.
- Peng R, Ma Y, Zhang W Y. Online headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry for determination of ten odorous compounds in water[J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(18): 147-154.
- [16] 杨洋, 朱振宇, 曾勇, 等. 箭型顶空固相微萃取-气相色谱串联质谱法测定水中 4 种嗅味物质[J]. 环境卫生学杂志, 2025, 15(8): 741-745.
- Yang Y, Zhu Z Y, Zeng Y, et al. Determination of 4 odorants in water by arrow headspace solid-phase microextraction-gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2025, 15(8): 741-745.
- [17] 王咏欣, 谢承恩, 刘虹, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法测定饮用水中挥发性卤代烃[J]. 职业与健康, 2024, 40(5): 620-624.
- Wang Y X, Xie C E, Liu H, et al. Determination of volatile halogenated hydrocarbons in drinking water by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Occupational and Health, 2024, 40(5): 620-624.
- [18] 傅献彩. 物理化学-下册[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- Fu X C. Physical chemistry-Volume 2[M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [19] Attari S G, Bahrani A, Shahna F G, et al. Solid-phase microextraction fiber development for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air [J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2014, 12: 123. DOI: 10. 1186/s40201-014-0123-5.
- [20] Dong Z M, Zhang P Y, Sun T, et al. *In situ* synthetic ZIF-8/ carbon aerogel composites as solid-phase microextraction coating for the detection of phthalic acid esters in water samples[J]. Gels, 2022, 8(10): 610. DOI: 10. 3390/gels8100610.
- [21] GB 5750—2023 生活饮用水标准检验方法[S].
- GB 5750—2023 Standard examination methods for drinking water [S].