

检测水中两种异味物质的SPME-GC-MS/MS方法

卢秋方

宣城市疾病预防控制中心, 安徽 宣城

收稿日期: 2023年11月22日; 录用日期: 2024年1月10日; 发布日期: 2024年2月8日

摘要

本实验室探索了一种新的定量分析测定生活饮用水中2-甲基异茨醇和土臭素两种异味物质的全自动固相微萃取-三重四级杆气质联用仪法, 主要对测定模式进行了优化, 其他条件均相同的情况下, 用dMRM模式和SIM模式进行比较测定, 通过测定最低浓度点计算两种模式下的检出限和定量限, 同时测定浓度为20.0 ng/L、50.0 ng/L的空白加标样品计算加标回收率。结果显示, dMRM模式下2-甲基异茨醇的检出限和定量限分别是0.82 ng/L、2.75 ng/L、回收率91.1%~107.1%, 土臭素的检出限和定量限分别是0.63 ng/L、2.09 ng/L、回收率86.5%~102.0%。本实验中的方法可以高效准确的测定水中痕量异味物质, 能够在检测生活饮用水中异味物质领域得以广泛的应用。

关键词

生活饮用水, 2-甲基异茨醇, 土臭素, SPME-GC-MS/MS

Determination of Two Odor Chemicals in Water Using SPME-GC-MS/MS Method

Qiufang Lu

Centre for Disease Control and Prevention of Xuancheng, Xuancheng Anhui

Received: Nov. 22nd, 2023; accepted: Jan. 10th, 2024; published: Feb. 8th, 2024

Abstract

A new fully automated method for the quantitative analysis of two odor chemicals, 2-methylisoborneol and geosmin, in drinking water was developed and validated in this study. The method involved solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography coupled with tandem mass

spectrometry (GC-MS/MS). The comparative determination was conducted using the dMRM and SIM modes under the same conditions. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for two target chemicals were determined by analyzing the minimum concentration points in both modes. Blank-spiking tests were also performed on standard chemicals of 20.0 ng/L and 50.0 ng/L. Our results show that the LOD and LOQ for 2-methylisogonanol were 0.82 ng/L and 2.75 ng/L, respectively. Additionally, the blank-spiking test exhibited recoveries within the range of 91.1%~107.1% when analyzed in the dMRM mode. For geosmin, the LOD and LOQ were found to be 0.63 ng/L and 2.09 ng/L, respectively, and the blank-spiking test indicated recoveries for this chemical between 86.5% and 102.0%. The method can proficiently and precisely identify trace odor compounds in drinking water, and is expected to have extensive utility.

Keywords

Drinking Water, 2-Methylisoboreneol, Geosmin, SPME-GC-MS/MS

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

现代经济飞速发展，人们的生活水平大大改善，大众对生活饮用水的品质要求随之增高，其中最为明显的是对水的嗅觉异味要求。根据国际水协会制定的嗅味轮中的分类标准，嗅觉异味又分为 8 种[1]，土霉味是嗅觉异味类的一种[2]，土霉味产生的原因主要是水中存在 2-甲基异茨醇和土臭素类的物质[3] [4] [5] [6] [7]，散发出土霉味的异味物质是由水体中微生物经过一系列的新陈代谢后产生的[8] [9]。当水体中 2-甲基异茨醇和土臭素的浓度高于 10 ng/L 时，水体散发出损害人体健康的土臭味，严重影响水质，GB 5749-2022 版《生活饮用水卫生标准》将此两种异味物质指标放到扩展指标中，规定限值均为 0.00001 mg/L。由于环境问题，部分藻类过度繁殖，导致部分湖泊、河流等局部水体中两种异味物质浓度均会超过 0.00001 mg/L [10] [11]，由此可见，检测水体中痕量的 2-甲基异茨醇及土臭素非常重要[12]。

本实验室主要通过固相微萃取法吸附样品中的 2-甲基异茨醇及土臭素，富集两种异味物质后用气质联用仪检测，采用内标法定量。同时在 dMRM 和 SIM 检测模式下，通过采集检测水中 2-甲基异茨醇及土臭素做比对试验，通过优化采集样品模式有效去除检测中的噪音，提高信噪比。通过检测标准曲线最低点的 6 次平行样，计算不同模式的最低检出限、定量限和精密度，同时比对两种检测模式的加标回收率，择取最优检测模式，为检测水体中痕量的 2-甲基异茨醇及土臭素提供了可靠的检测方法，满足水质监测对检测结果精密度和准确性等的要求。

2. 实验

2.1. 实验设备及试剂

实验设备及试剂，见表 1。

2.2. 仪器参数

全自动固相微萃取参数：GC 分析时间 40 min；萃取温度 60℃；萃取时间 40 min；加热磁力搅拌速度 1300 rpm；SSL 进样口老化温度为 250℃；解析时间为 10 min。

气相色谱升温参数：初始设置温度 60℃，60℃下持续保持 2.5 min；以 8℃/min 的速率升温到 250℃；保持 5 min；升温程序共用时为 31.25 min。

色谱柱：安捷伦 HP-5MS (15 m × 250 μm × 0.25 μm)。

质谱参数：EI 离子源；电子能量 70 eV；离子源温度为 230℃；

扫描类型：dMRM 和 SIM；溶剂延迟 9 min。

Table 1. Experimental equipment and reagents

表 1. 实验设备及试剂

设备及试剂名称	生产厂商
三重四级杆气质联用仪(7000D-8890)	美国 Agilent
全自动固相微萃取(CTC 三合一自动进样器)	美国 Agilent
万分之一电子天平	梅特勒
超纯水机	Millipore
微量注射器(10 uL)	美国 Agilent
甲醇中土臭素溶液标准物质	北京北方伟业计量院
甲醇中 2-甲基异莰醇溶液标准物质	天津阿尔塔
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	上海安谱瑾世标准技术公司
氯化钠, 优级纯	国药集团
甲醇, 农残级	阿拉丁

2.3. 标准曲线配置

用农残级甲醇将浓度为 100 ug/mL 的 2-甲基异莰醇溶液标准物质和土臭素溶液标准物质依次稀释成 10 ug/mL、1 ug/mL、10 ug/L 的标准中间工作液，用 10 ug/L 的标准中间工作液配制 2-甲基异莰醇溶液标准物质和土臭素溶液标准物质浓度 2.5 ug/L 的标准工作液，分别取 10、20、40、100、200 uL 的 2.5 ug/L 的标准工作液，加入到 0.02 L 的棕色进样瓶中，分别加入 5 mL 纯水，各加入 1.25 g 氯化钠(450℃烘干 2 小时后冷却备用)，再用 10 uL 移液器加入 5 uL 浓度为 80.0 ug/L 的 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪内标溶液，配制成浓度分别为 5.0 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100.0 ng/L 的标准系列。

3. 结果分析

3.1. 绘制标准曲线

调节仪器处于正常工作状态，按照 2.2 中仪器参数进行设置方法，测试内标浓度为 80.0 ng/L 的 5 个标准系列 5.0 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100.0 ng/L，纵坐标采用异味物质和内标物质的相对峰面积，横坐标采用异味物质和内标物质的相对浓度绘制标准曲线，在 dMRM 和 SIM 两种采集模式下，所得到的两种异味物质标准曲线的相关系数均较好，线性关系良好，见表 2。

3.2. 出峰时间

在相同的仪器条件下，采用不同的采集模式检测两种异味物质，2-甲基异莰醇、土臭素及内标物的出峰时间不同，dMRM 采集模式，2-甲基异莰醇、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪和土臭素的出峰时间分别是 11.016 min、10.907 min 和 14.970 min，SIM 采集模式，2-甲基异莰醇、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪和土臭素

的出峰时间分别是 10.985 min、10.870 min 和 14.917 min。

Table 2. Standard curve equations, linear range and correlation coefficients in both acquisition modes
表 2. 两种采集模式下的标准曲线方程、线性范围及相关系数

采集模式	化合物	线性范围	线性方程	相关系数(r2)
dMRM	2-甲基异莰醇	5~100 ng/L	$y = 0.411802 * x$	0.9993
	土臭素	5~100 ng/L	$y = 1.243499 * x$	0.9993
SIM	2-甲基异莰醇	5~100 ng/L	$y = 0.532312 * x$	0.9991
	土臭素	5~100 ng/L	$y = 0.140629 * x$	0.9993

3.3. 精密度、检出限、定量限、信噪比

在本实验中，配制 6 个浓度为 5.0 ng/L 的混合标准点，每个加入 5 uL 浓度为 80.0 ug/L 的 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪内标溶液，用 dMRM 和 SIM 两种采集模式分别采集测定 6 次，同时检测两种不同模式下两种异味物质的噪音，根据 6 次平行结果，计算精密度(RSD)、检出限(LOD)、定量限(LOQ)、信噪比(S/N)，如表 3 所示。dMRM 模式下采集 6 次 5.0 ng/L 的混合标准点的平行结果，通过安捷伦气质联用仪自带软件自动计算结果显示 2-甲基异莰醇 RSD 为 5.2%，检出限(LOD)为 0.82 ng/L，土臭素 RSD 为 4.1%，检出限(LOD)为 0.63 ng/L，均比 SIM 模式下 2-甲基异莰醇 RSD 是 7.6%、检出限(LOD)是 1.35 ng/L，土臭素 RSD 是 10.4%，检出限(LOD)是 1.72 ng/L 的低，dMRM 模式下采集两种异味物质的噪音均较低，SIM 模式下采集 2-甲基异莰醇，噪音约为 dMRM 模式下的 80 倍，明显影响检测的灵敏度和准确性。dMRM 模式下采集两种异味物质的信噪比明显高于 SIM 模式下采集的结果。

Table 3. Precision, detection limit, limit of quantification, noise and signal to noise ratio in both acquisition modes
表 3. 两种采集模式下的精密度、检出限、定量限、噪音、信噪比

采集指标	dMRM		SIM	
	2-甲基异莰醇	土臭素	2-甲基异莰醇	土臭素
采集结果(ng/L)	5.61	5.37	5.70	5.29
	5.24	5.08	6.11	5.27
	5.29	5.10	5.13	6.14
	4.88	4.83	6.19	6.21
	5.58	5.35	5.82	4.75
	5.15	5.00	6.39	5.24
平均值(ng/L)	5.29	5.12	5.89	5.48
测定浓度(ng/L)	5.0	5.0	5.0	5.0
RSD (%)	5.2	4.1	7.6	10.4
LOD (ng/L)	0.82	0.63	1.35	1.72
LOQ (ng/L)	2.75	2.09	4.50	5.72
噪音	29.65	29.85	2310.31	69.35
S/N	22.61	79.05	3.22	32.36

3.4. 加标回收率

以空白样品做加标回收实验, 分别取 40 μL 、100 μL 的 2.5 $\mu\text{g/L}$ 的 2-甲基异茨醇和土臭素的混合标准工作液, 加入到 5 mL 纯水中, 各加 1.25 g 氯化钠, 再加入 5 μL 浓度为 80.0 $\mu\text{g/L}$ 的 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪内标溶液, 配制成浓度分别为 20.0 ng/L 和 50.0 ng/L 的加标样品, 用两种不同采集模式测定, 计算加标平均回收率, 见表 4。

Table 4. Adding standard recovery in two acquisition modes
表 4. 两种采集模式下加标回收率

采集指标	dMRM				SIM			
	2-甲基异茨醇		土臭素		2-甲基异茨醇		土臭素	
加标浓度(ng/L)	20.0	50.0	20.0	50.0	20.0	50.0	20.0	50.0
	19.40	48.97	17.89	47.49	24.04	56.69	24.43	56.81
	20.19	47.57	18.84	45.09	23.06	57.91	26.62	62.10
采集结果(ng/L)	19.54	48.62	18.37	46.30	24.54	60.91	22.56	63.23
	18.81	49.13	17.31	47.08	21.62	58.55	23.05	62.74
	19.39	53.55	17.75	50.98	26.22	57.95	24.63	58.53
	19.89	45.57	18.54	45.34	23.80	58.53	24.57	56.68
平均值(ng/L)	19.54	48.90	18.12	47.05	23.88	58.42	24.31	60.02
加标平均回收率(%)	97.7	97.8	90.6	94.1	119.4	116.8	121.6	120.0
RSD (%)	2.4	5.4	3.1	4.6	6.4	2.4	5.9	5.0

3.5. 质控样品

采用具有标准证书的质控样品进行检验仪器及方法, 本实验中采用阿纳布认证的 2-甲基异茨醇和土臭素(CQC-067(220727)有效期到 2024 年 7 月 31 日)质控品, 质控样品未开封前在 -10°C 到 -20°C 条件下保存, 使用前平衡至室温, 取 1mL 质控品用纯水稀释定容至 1000 mL, 配制成为质控品标准值浓度, 因质控品中 2-甲基异茨醇的标准值不在标准曲线范围内, 本实验中采取将质控品稀释 10 倍后上机测试质控品中 2-甲基异茨醇的含量, 采用 dMRM 和 SIM 两种不同采集模式采集样品, 虽然两种采集模式下, 两种异味物质的采集结果均在可接受范围内, dMRM 模式下, 两种质控品的采集结果更接近标准值, 显然, dMRM 采集模式具有更高的准确性, 相关结果见表 5。

Table 5. Quality control results of two odor chemicals in two acquisition modes
表 5. 两种采集模式下两种异味物质的质控结果

采集指标	dMRM		SIM	
	2-甲基异茨醇	土臭素	2-甲基异茨醇	土臭素
质控品标准值(ng/L)	252 ± 2.35	7.50 ± 0.07	252 ± 2.35	7.50 ± 0.07
质控品可接受限值范围(ng/L)	151~353	4.50~10.5	151~353	4.50~10.5
采集结果(ng/L)	253.64	8.05	303.32	10.1

续表

	258.07	7.86	293.94	9.43
	261.46	7.37	298.48	9.34
采集结果(ng/L)	260.77	7.02	299.10	9.50
	274.25	8.00	279.71	9.30
	259.17	7.67	288.63	10.1
平均值(ng/L)	261.23	7.66	293.86	9.63

3.6. 实际样品检测

随机采集本地末梢水样品,按 2.2 仪器参数条件设置仪器参数,用 dMRM 和 SIM 两种模式采集谱图,根据谱图中 2-甲基异莰醇和土臭素的响应值,计算样品中两种待测物质的含量,相关结果见表 6。

Table 6. Sample results in the two acquisition modes
表 6. 两种采集模式下样品结果

采集指标	dMRM		SIM	
	2-甲基异莰醇	土臭素	2-甲基异莰醇	土臭素
样品 1 (ng/L)	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限
样品 2 (ng/L)	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限
样品 3 (ng/L)	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限
样品 4 (ng/L)	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限
样品 5 (ng/L)	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限
样品 6 (ng/L)	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限

4. 结论

本实验室采用 dMRM 和 SIM 两种模式,使用全自动固相微萃取-三重四级杆气质联用仪测定方法检测生活饮用水中 2-甲基异莰醇和土臭素两种物质,两种模式下的 5~100 ng/L 浓度系列的相关系数和线性关系均好,且二者的检出限(LOD)均小于 GB/T 5750.8-2023《生活饮用水卫生标准》中的最低检测浓度(2-甲基异莰醇: 2.2 ng/L; 土臭素: 3.8 ng/L),由此说明采用 dMRM 和 SIM 两种模式均可达到采集水中 2-甲基异莰醇和土臭素的要求。

本实验中通过采用 dMRM 和 SIM 两种不同模式采集标准样品、不同加标浓度样品和质控样品进行比较,通过比较两种不同采集模式下的精密度、检出限、定量限、信噪比和质控结果,同等条件下, dMRM 模式比 SIM 模式具有更高的准确度和精密度,检测下限更低,为检测生活饮用水中 2-甲基异莰醇和土臭素两种物质提供更有力的参考依据。

参考文献

- [1] 陈晓萌. 上海 H 水厂二甲基异莰醇和土臭素年变化规律及其影响因素探索[J]. 净水技术, 2022, 41(S2): 1-7+41.
- [2] 许高平. 两种 GC-MS 条件测定水中两种异味物质[J]. 城镇供水, 2020(6): 60-64+9.
- [3] 周广安, 陈滢洁, 潘慧慧, 王晓芳. 全自动固相微萃取-气相色谱串联质谱法检测水中土臭素和 2-甲基异莰醇[J].

- 净水技术, 2021, 40(5): 46-50.
- [4] Wert, E.C., Korak, J.A., Trenholm, R.A., *et al.* (2013) Effect of Oxidant Exposure on the Release of Intracellular Microcystin, MIB, and Geosmin from Three Cyanobacteria Species. *Water Research*, **52**, 251-259.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.001>
- [5] 邹剑敏, 卢奇, 桂源, 钟立强, 宋超, 陈家长. 养殖水体及水产品中土臭素、二甲基异茨醇的变化特征及原因初步分析[J]. 江苏农业学报, 2022, 38(1): 232-238.
- [6] 李一兵, 方华, 韩正双, 田家宇. 活性炭指标对吸附去除 2-MIB 和土臭素效能的影响[J]. 工业水处理, 2021, 41(10): 91-96.
- [7] Huang, X., Shi, B.Y., Hao, H.T., *et al.* (2020) Identifying the Function of Activated Carbon Surface Chemical Properties in the Removability of Two Common Odor Compounds. *Water Research*, **178**, Article ID: 115797.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115797>
- [8] 彭睿, 葛旭, 张文艺. 生活饮用水中 2-甲基异茨醇与土臭素的快速分析方法[J]. 科技视界, 2020(4): 25-26.
- [9] 何云峰, 李翠梅, 薛天一. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定太湖水源水中臭味物质土臭素、2-甲基异茨醇以及 β -紫罗兰酮的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(5): 542-547.
- [10] 成建国, 白敏冬, 刘开颖, 田一平, 张芝涛. 羟基自由基氧化降解水中土臭素的效率与机制[J]. 环境科学学报, 2018, 38(1): 234-241.
- [11] 陈辉, 陈跃安, 余丽娟, 王志平, 刘莉莉, 何金旋. 黄浦江原水中土臭素冬季超标机制研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(4): 1134-1139.
- [12] 杨海毅. 自动 SPME-GCMS 法分析生活饮用水中臭味物质土臭素和 2-甲基异茨醇[J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(2): 123-125.