

doi: 10.12452/j.fxcxb.25091702

顶空箭型固相微萃取/气相色谱-三重四极杆质谱法 同时测定地表水中64种异味物质

陈秀雯, 王磊, 柯天英, 赵俊明, 周铭*

(上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 针对地表水异味问题, 建立了基于顶空箭型固相微萃取/气相色谱-三重四极杆质谱的地表水中64种异味物质同时测定方法, 涉及多个类别的藻源及工业源典型异味物质。通过单因素实验, 优化固相微萃取头种类、萃取时间、萃取温度、孵化时间、氯化钠加入量等参数, 得到最佳条件为: 在5.0 mL样品中加入1.80 g氯化钠, 60 °C下孵化5 min后, 插入DVB/CAR/PDMS固相微萃取头, 萃取30 min。64种异味物质的检出限为0.92~29.06 ng/L, 线性范围为5.0~2 000 ng/L, 相关系数(r^2)均大于0.990。3个加标浓度下的平均回收率为60.1%~134%, 相对标准偏差为1.8%~21%。采用该法检测上海市5个地表水样品, 分别检出二甲硫醚(5.13~18.04 ng/L)、甲硫醇(6.58~25.12 ng/L)和2-甲基异莰醇(11.13~11.42 ng/L)。该方法前处理自动化, 可用于地表水中异味物质的高通量快速筛查。

关键词: 箭型固相微萃取; 气相色谱-三重四极杆质谱法; 异味物质; 地表水

中图分类号: O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)05-0980-09

Simultaneous Determination of 64 Odor-causing Substances in Surface Water by Headspace Arrow Solid-phase Microextraction/Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

CHEN Xiu-wen, WANG Lei, KE Tian-ying, ZHAO Jun-ming, ZHOU Ming*

(Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: To address the odor issue in surface water, a method for the simultaneous determination of 64 odor-causing substances in surface water was established based on headspace arrow solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (HS-SPME Arrow/GC-MS/MS). The targeted odor-causing substances cover multiple categories, including typical algal-derived and industrial-derived ones such as sulfides/thiols, halohydrocarbons/aromatic hydrocarbons, terpenes, pyrazines, esters, phenols, aldehydes and ketones, ethers, and amines. Single-factor experiments were conducted to investigate the effects of parameters, including SPME fiber type, extraction time, extraction temperature, incubation time, and sodium chloride (NaCl) addition amount, on the extraction efficiency of the 64 odor-causing substances. The results indicated that the optimal conditions were as follows: after introducing 1.80 g NaCl to 5.0 mL solution, the bottle was incubated for 5 min at 60 °C, then a DVB/CAR/PDMS (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane) SPME fiber was used for the extraction for 30 min. The limits of detection for the 64 odor-causing substances ranged from 0.92 to 29.06 ng/L, with all linear correlation coefficients (r^2) greater than 0.990 in the linear range of 5.0~2 000 ng/L. At three spiked concentration levels, the average spiked recoveries ranged from 60.1% to 134%, and the relative standard deviations (RSDs) varied between 1.8% and 21%. When this method was used to detect 5 surface water samples from Shanghai, methyl sulfide (5.13~18.04 ng/L), methanethiol (6.58~25.12 ng/L), and 2-methylisoborneol (2-MIB, 11.13~11.42 ng/L) were detected, respectively. This method is characterized by automated sample pretreatment, and can be applied to the high-throughput rapid screening of odor-causing substances in surface water.

收稿日期: 2025-09-17; 修回日期: 2026-02-06

基金项目: 上海市2021年度“科技创新行动计划”科学仪器领域项目(21142201300); 上海市环境科学研究院创新基金(CX2020180202)

* 通讯作者: 周铭, 高级工程师, 研究方向: 环境分析与检测, E-mail: zm_jeff@163.com

网络首发日期: 2026-03-23

Key words: SPME Arrow; GC-MS/MS; odor-causing substances; surface water

水质异味可能来源于藻类生长、细菌代谢和工业排放等多种渠道^[1]。国外普遍用异味轮状图将异味物质分为土霉味、氯味、青草味、沼气味、硫味、鱼腥味、药味和化学品味8种。异味物质不仅会引发人体感官不适,还可能引起心血管、神经系统等健康问题,极易引起公众恐慌^[2-3]。异味物质种类多、浓度低、易挥发,如何精准、快速筛查水中异味物质已成为环境监测领域亟待解决的难题。

目前,检测方法较成熟的异味物质主要集中于分布最广泛、影响最大的土臭素和二甲基异茨醇^[4],但实际异味水体中检出的异味化合物种类远不止此。水质异味事件包含土霉味、腥臭味、化学品味等多种类型,涉及硫醚/硫醇类、卤代烃/芳香烃类、萜烯类、吡嗪类、酯类、酚类、醛酮类、醚类、胺类等污染物。2025年7月杭州余杭区自来水异味事件由藻类厌氧降解产生的二甲二硫醚、二甲三硫醚等硫醚类物质引起^[5]。Wang等^[6]在我国黄浦江水源水中检测到环状缩醛类化合物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),但国内尚无相关的国家标准或行业标准^[7]。李丰铎等^[8]在苏州某河道干流断面水样中检出 β -环柠檬醛、苯甲醛等6种异味物质。上述案例表明水中异味物质的多样性远超现有常规检测范围,急需建立高通量的异味物质筛查方法以满足现实检测需求。

分析方法方面,新修订的《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)^[9]中推荐以顶空固相微萃取(HS-SPME)结合气相色谱-质谱法(GC-MS)测定土臭素和二甲基异茨醇。但单四极杆质谱难以解决基质背景干扰的问题,检测灵敏度较差。气相色谱-三重四极杆质谱(GC-MS/MS)通过消除基质干扰和降低噪声提高分析的选择性和灵敏度,非常适用于痕量有机污染物的检测。预处理方面,顶空固相微萃取富集较吹扫捕集^[10]、固相萃取^[11]等表现出富集效果好、快速简单、无溶剂污染、可有效消除基质干扰等优点^[12]。近年来出现的顶空箭型固相微萃取(HS-SPME Arrow)技术^[13-14],兼具高灵敏度与机械性能优势,其采用涂层更厚、长度更长、拥有更大吸附相表面积和体积的萃取头,萃取效率约是普通SPME纤维的1.6倍^[15],且萃取头寿命更长。目前,已有报道采用HS-SPME Arrow与GC-MS/MS实现了多种水质中异味物质的高效灵敏检测^[16-17],但现有异味物质的检测范围和技术实际应用仍需进一步完善。

本研究采用HS-SPME Arrow结合GC-MS/MS建立了快捷简便、准确高效的地表水中64种典型异味物质高通量检测方法,涵盖硫醚/硫醇类、卤代烃/芳香烃类、萜烯类、吡嗪类、酯类、酚类、醛酮类、醚类、胺类等,拓展了目标物种类。本方法可实现水中异味物质的快速检测,明确引发水体异味的污染物种类和浓度,对于制定有效的污染控制策略、保障公众健康具有重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC8890A/MS7010B型气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(美国安捷伦科技有限公司); CTC PAL 3型自动样品处理装置,包含孵化炉、箭型固相微萃取老化模块、加热磁力搅拌模块(瑞士CTC Analytics公司);箭型固相微萃取进样器及PDMS/DVB和DVB/CAR/PDMS材质(厚度120 μm ×长度20 mm)的SPME Arrow萃取头(美国Agilent公司)。甲醇、二氯甲烷(均为色谱纯)、NaCl(分析纯)均购于上海安谱实验科技股份有限公司。64种异味物质标准品(表1)购自天津阿尔塔科技有限公司,其中 β -紫罗兰酮为纯品,其余为100~1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 顶空条件 取5.0 mL水样加入22 mL顶空瓶中,加入1.80 g氯化钠(预先经400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤3 h),将磁力瓶盖拧紧放入样品盘。在CTC自动样品处理平台顶空60 $^{\circ}\text{C}$ 加热孵化后,箭型固相微萃取萃取针头插入顶空瓶上方空气中萃取30 min,上GC-MS/MS的进样口进行解吸。

1.2.2 气相色谱条件 DB-Wax UI柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm , 美国安捷伦科技有限公司),柱温在40 $^{\circ}\text{C}$ 保持3 min后,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至250 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min。进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.3 质谱条件 质谱接口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;载气:氦气,恒流模式,流量为1.0 mL/min;进样方式:不分流进样;进样时间:21.25 min;HES离子源,能量为70 eV,离子源温度为250 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度:

150 °C; Q2碰撞气: 高纯氩气。64种异味物质的基本信息及质谱参数见表1。

表1 异味物质的基本信息和质谱参数

Table 1 Basic information and mass spectrometry parameters of odor-causing substances

No.	Analyte	Retention time/min	Quantitative ion pair	Collision energy/eV	Qualitative ion pair	Collision energy/eV
1	Methanethiol(甲硫醇)	1.869	48.1/47.0	15	47.1/45.0	20
2	Methyl sulfide(二甲硫醚)	1.988	62.0/47.0	15	45.1/44.0	30
3	1-Bromopropane(正丙基溴)	2.618	122.0/43.1	0	43.0/41.1	5
4	2-EMD <i>cis</i> (2-EMD 顺式)	5.000	59.0/41.1	5	87.0/41.1	10
5	2-EMD <i>trans</i> (2-EMD 反式)	5.300	87.0/59.1	5	87.0/41.1	15
6	Dimethyl disulfide(二甲基二硫醚)	5.883	94.0/79.0	15	45.1/44.1	35
7	β -Pinene(β -松烯)	6.327	91.0/63.0	5	93.0/91.1	10
8	Diethyl carbonate(碳酸二乙酯)	6.475	90.9/63.0	5	90.9/45.1	30
9	Amyl formate(甲酸正戊酯)	6.700	70.0/55.1	5	41.0/39.1	10
10	Methyl isoamyl ketone(甲基异戊酮)	7.100	58.0/43.1	10	115.0/69.0	5
11	2-EDD(2-乙基-5, 5-二甲基-1, 3-二氧六环)	7.164	56.1/41.1	10	114.9/69.1	20
12	Isopropylbenzene(异丙苯)	7.500	104.9/77.0	25	104.9/51.0	45
13	Pyridine(吡啶)	8.057	79.0/52.1	20	51.0/50.0	20
14	Cineole(桉叶素)	8.257	93.0/77.0	20	93.0/51.1	40
15	Pyrazine(吡嗪)	8.424	80.0/53.1	10	52.0/51.0	20
16	<i>p</i> -Cymene(对伞花烃)	8.680	90.9/65.0	15	90.9/39.1	35
17	1, 3-Diethylbenzene(1, 3-二乙苯)	9.000	105.0/51.1	25	119.0/91.1	15
18	Pyrimidine(嘧啶)	9.294	80.0/53.1	10	52.0/51.0	25
19	4- <i>tert</i> -Butyltoluene(4-叔丁基甲苯)	9.400	132.9/105.1	15	104.9/77.0	25
20	Terpinolene(萜烯)	9.500	92.9/77.0	15	92.9/51.1	35
21	Cyclohexanone(环己酮)	9.597	69.0/41.1	10	98.0/83.1	20
22	<i>tert</i> -Amylbenzene(叔戊苯)	9.653	104.9/77.0	20	118.9/91.1	15
23	1, 2, 3-Trimethylbenzene(1, 2, 3-三甲苯)	10.061	119.0/91.1	15	105.0/77.0	25
24	2, 5-Dimethyl pyrazine(2, 5-二甲基吡嗪)	10.130	107.9/42.1	20	107.9/81.0	10
25	Anisol(苯甲醚)	10.256	108.0/78.0	15	108.0/65.0	25
26	Dimethyl trisulfide(二甲基三硫醚)	10.790	125.9/79.0	15	125.9/64.0	50
27	Pentyl valerate(戊酸戊酯)	11.243	85.0/57.1	5	102.9/75.0	5
28	IPMP(2-异丙基-3-甲氧基吡嗪)	11.580	137.0/109.1	10	137.0/41.1	30
29	Acetylacetone(乙酰丙酮)	12.593	98.9/43.1	20	98.9/71.0	20
30	IBMP(2-异丁基-3-甲氧基吡嗪)	12.831	123.9/94.1	15	123.9/81.0	10
31	N, N-Dimethylacrylamide(N, N-二甲基丙烯酰胺)	12.829	55.0/54.0	5	55.0/41.1	40
32	Linalool(芳樟醇)	13.056	92.9/77.0	15	92.9/51.1	35
33	Isobornyl acetate(乙酸异冰片)	13.739	92.9/77.0	15	120.9/93.1	5
34	2-Methylisoborneol(2-甲基异莰醇)	13.612	106.9/91.1	15	94.9/55.1	15
35	Isophorone(异佛尔酮)	13.780	82.0/39.1	15	82.0/54.1	5
36	Cyclocitral(环柠檬醛)	14.000	122.9/81.1	15	108.9/41.1	35
37	Dicyclohexylamine(二环己胺)	14.265	138.0/41.1	40	138.0/83.1	10
38	<i>L</i> -Menthol(<i>L</i> -薄荷醇)	14.268	94.9/67.1	10	94.9/55.1	15
39	<i>trans</i> -2-Decenal(反-2-癸烯醛)	14.268	83.0/55.1	5	83.0/39.1	30
40	4-Ethylbenzaldehyde(4-乙基苯甲醛)	15.433	132.9/105.1	10	132.9/77.0	35
41	Naphthalene(萘)	15.467	127.9/102.1	30	127.9/78.0	30
42	Perillaldehyde(紫苏醛)	15.984	79.0/77.0	15	79.0/51.1	30
43	Ethyl salicylate(水杨酸乙酯)	16.248	120.0/92.1	10	120.0/63.1	45
44	2, 4, 6-Trichloroanisole(2, 4, 6-三氯苯甲醚)	16.293	194.7/166.9	15	196.7/168.9	15
45	Geosmin(土臭素)	16.499	111.9/97.1	10	111.9/83.1	10
46	2-Chlorophenol(2-氯苯酚)	16.611	127.9/63.1	40	129.9/63.1	40
47	β -Ionone(β -紫罗兰酮)	16.696	177.0/147.1	30	177.0/162.1	20
48	α -Ionone(α -紫罗兰酮)	16.699	121.0/77.0	20	136.0/77.0	6
49	Isatin(靛红)	16.701	91.0/65.0	20	91.0/51.0	35
50	2-Methylnaphthalene(2-甲基萘)	16.711	140.9/115.1	25	140.9/89.1	45
51	2, 6-Dichlorophenol(2, 6-二氯苯酚)	17.244	106.9/77.0	20	121.9/77.0	15
52	4-Ethylaniline(对乙基苯胺)	17.245	77.0/51.1	20	105.9/63.0	25
53	2, 3, 6-Trichloroanisole(2, 3, 6-三氯苯甲醚)	17.628	209.7/166.9	25	166.8/83.0	25
54	Methyl cinnamate(肉桂酸甲酯)	19.028	130.9/77.1	30	130.9/103.1	10
55	2, 6-Dichlorophenol(2, 6-二氯苯酚)	19.413	161.8/63.1	40	163.8/63.0	40
56	2, 4-Dichlorophenol(2, 4-二氯苯酚)	19.915	161.8/63.1	40	163.8/97.9	15

(续表1)

No.	Analyte	Retention time/min	Quantitative ion pair	Collision energy/eV	Qualitative ion pair	Collision energy/eV
57	2, 3, 4-Trichloroanisole(2, 3, 4-三氯苯甲醚)	20.636	194.7/167.0	15	196.7/169.0	15
58	Dihydrojasmonic acid methyl ester(甲基二氢茉莉酸)	20.974	83.0/55.1	15	152.9/97.1	10
59	2, 4, 6-Trichlorophenol(2, 4, 6-三氯苯酚)	22.191	195.8/97.0	35	131.9/97.0	5
60	4-Chlorophenol(4-氯苯酚)	22.247	127.9/65.1	25	127.9/39.1	50
61	4-Chloro-3-methylphenol(4-氯-3-甲基苯酚)	22.810	106.9/77.0	15	141.9/77.1	15
62	Ethyl vanillin(乙基香兰素)	23.036	137.0/81.0	20	136.9/53.1	10
63	4-Bromophenol(4-溴苯酚)	23.677	171.8/65.1	25	171.8/93.1	15
64	Benzyl benzoate(苯甲酸苄酯)	23.948	211.7/105.0	10	104.9/77.0	15

1.2.4 工作曲线绘制 以样品分析相同的步骤, 配制质量浓度为1.0、3.0、5.0、10.0、25.0、60.0、100、200、500、1 000、2 000 ng/L的异味物质混合标准溶液, 采用GC-MS/MS测定。以目标组分的峰面积与质量浓度绘制标准曲线, 外标法定量。

1.2.5 样品采集与保存 采集所选取断面表层以下0.5 m水样, 先用采样点水样润洗采样器和采样瓶3次, 每个断面水样采集量不少于1 L, 水样密封保存于棕色玻璃瓶内且瓶内不留空气。4 °C密封保存, 采集后6 h内测定。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

使用Agilent 70X0 GC-TQ优化工具配合MassHunter采集软件优化前级离子、产物离子及碰撞能量。优化质谱条件后异味物质的总离子流图见图1, 图中标号1和2的色谱峰分别为甲硫醇、二甲硫醚, 两者出峰时间接近, 色谱峰重合, 但因定性定量离子不同, 提取离子后互不干扰。

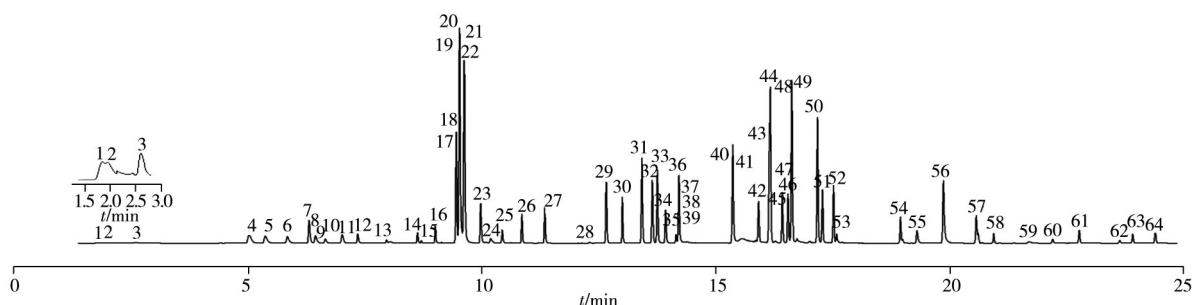


图1 异味物质的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of odor-causing substances
the peak numbers denoted were the same as those in Table 1

2.2 顶空进样条件优化

2.2.1 固相微萃取头的选择 固相微萃取头涂层的极性、孔径、厚度等特性需与目标物的极性、分子量匹配。活性炭(CAR)具有多孔结构, 适合吸附小分子、挥发性物质; 聚二甲基硅氧烷(PDMS)是非极性涂层, 适合非极性/弱极性物质; 二乙烯基苯(DVB)是极性多孔材料, 适合极性/小分子物质。本实验选取PDMS/DVB和DVB/CAR/PDMS两种固相微萃取头(均为长度2 cm、直径1.1 mm、涂层厚度120 μm), 在同一萃取条件下萃取64种异味物质。结果表明, 在萃取温度为60 °C、萃取时间为40 min时, 上述2种萃取头对大多数异味物质均具备较好的萃取效果, 这是由于PDMS/DVB对多种极性的异味物质具有广谱吸附能力^[18]。DVB/CAR/PDMS萃取头因含有CAR多孔结构, 对分子量较小、挥发性较强的物质萃取效果更好, 例如二甲硫醚、甲硫醇、正丙基溴、2-EDD、环己酮等。尹燕敏^[19]和吴颖娟^[20]等也分别证实使用含CAR的萃取纤维萃取2-EDD、2-EMD等环状缩醛类和甲硫醚、二甲三硫醚等硫醚类异味物质的萃取效果更好。由于本研究中目标物较多, 分子量和极性范围宽, DVB/CAR/PDMS三相复合涂层对异味化合物的总体响应更高, 综合考量选用该萃取头用于异味物质分析。

2.2.2 萃取时间优化 采用DVB/CAR/PDMS涂层, 考察了萃取时间(5、10、20、30、40 min)对异味物质萃取效果的影响(见图2)。多数异味物质的萃取效果呈现萃取10 min显著优于5 min的规律, 这是

由于固相微萃取头对目标物的吸附随时间推进逐渐饱和, 萃取效果在某一时间达到峰值后变化趋缓或下降, 且不同物质因化学性质差异达到饱和的时间不同。具体表现为三类特征: 小分子物质(如二甲硫醚、甲硫醇、正丙基溴): 在 5~10 min 即可达到最佳萃取效果, 20~40 min 峰面积略有降低; 典型氯苯甲醚类物质(2, 3, 4-三氯苯甲醚、2, 4, 6-三氯苯甲醚、2, 3, 6-三氯苯甲醚)的峰面积也在 5~10 min 达到最大值, 后续时间显著下降。大分子物质(如甲基二氢茉莉酸、2, 4, 6-三氯苯酚、苯甲酸苄酯等 7 种最后出峰物质): 峰面积随萃取时间持续增加, 在 40 min 左右达到峰值; 环状缩醛类物质 2-EDD 也呈现类似趋势, 40 min 达到最佳萃取效果。中等分子物质(如 4-叔丁基甲苯、1, 2, 3-三甲基苯): 在 30 min 达到最大峰面积。综上, 目标物的萃取效率整体随时间延长呈提升趋势, 多数物质在萃取 30 min 基本达到稳定, 继续延长时间无明显增加。综合考虑萃取效果与实验效率, 确定萃取时间为 30 min。

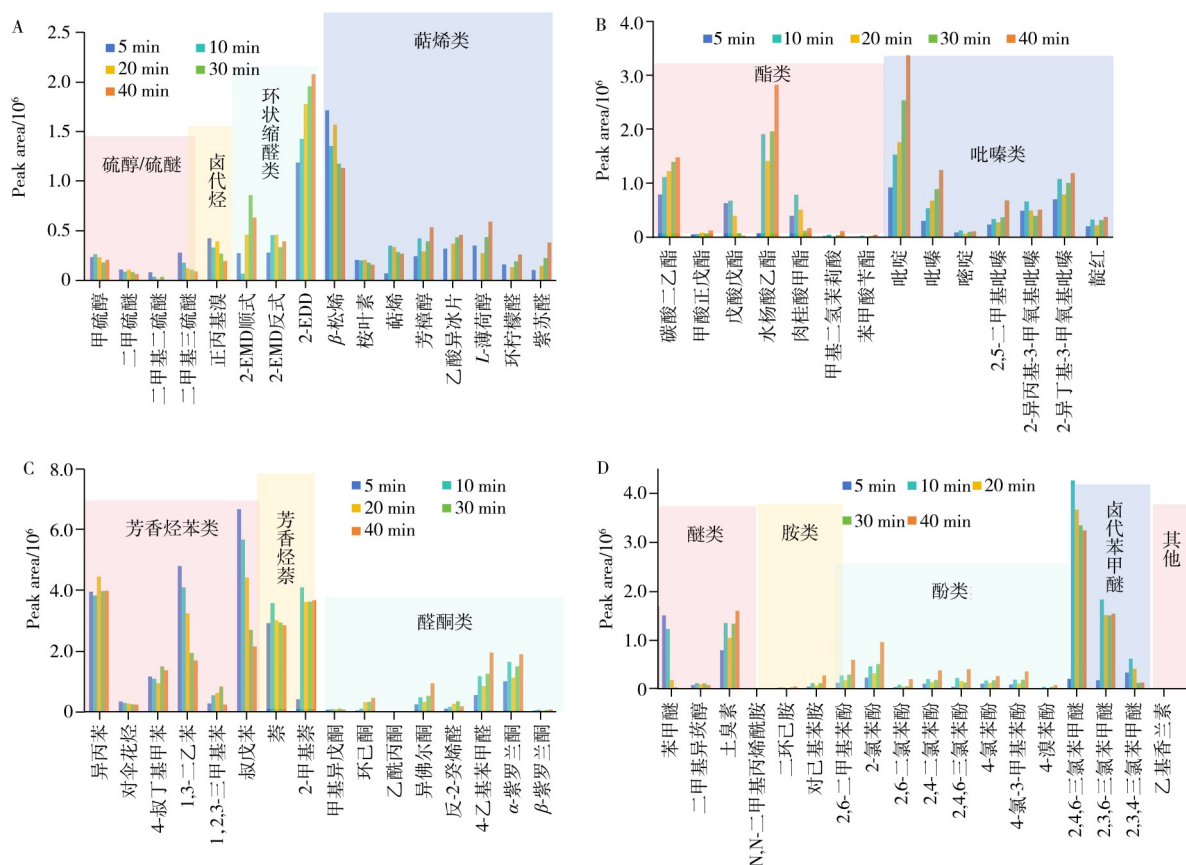


图 2 不同萃取时间测定 64 种异味物质的峰面积变化

Fig. 2 Changes of peak area of 64 odors at different extraction time

A: 4 thiols/thioethers, 1 halogenated hydrocarbon, 3 acetals, 8 terpenes; B: 7 esters, 7 pyrazines; C: 6 aromatic hydrocarbons (benzene series), 2 aromatic hydrocarbons (naphthalene series), 8 aldehydes and ketones; D: 3 ethers, 3 amines, 8 phenols, 4 halogenated anisoles, 1 other compound (A: 4 种硫醇/硫醚类、1 种卤代烃、3 种缩醛类、8 种萜烯类; B: 7 种酯类、7 种吡嗪类; C: 6 种芳香烃苯类、2 种芳香烃萜类、8 种醛酮类; D: 3 种醚类、3 种胺类、8 种酚类、3 种卤代苯甲醚、其他 1 种)

2.2.3 萃取温度选择 考察了不同萃取温度(30、40、50、60、70 °C)对异味物质萃取效果的影响。结果显示, 随着萃取温度的增加, 低沸点目标物的萃取效率逐渐降低, 高沸点目标物的萃取效率逐渐增加。保留时间较短的 3 种物质(二甲硫醚、甲硫醇、正丙基溴)沸点低、挥发性强, 在萃取温度为 30 °C 时达到最佳萃取效果, 此后随着萃取温度的增加, 峰面积逐渐降低。保留时间较长的 20 种物质(编号 45~64, 见表 1)分子量较大、沸点较高, 随着萃取温度的增加, 峰面积逐渐增加, 在 70 °C 达到峰值。1, 2, 3-三甲基苯、1, 3-二乙苯、叔戊苯等在 40 °C 时峰面积达到最大值, 此后峰面积逐渐降低; 萜烯的挥发性较强, 在 30、40 °C 达到较好的萃取效果^[21]; 2-EMD 在 60 °C、2-EDD 在 70 °C 有最高响应, 这与已有研究结果吻合^[22]。综上, 当萃取温度为 60 °C 或 70 °C 时, 绝大部分物质的回收率达到最高, 但考虑到部分小分子物质在 70 °C 响应太低, 且温度升高会减弱微萃取涂层对目标物的吸附、降低灵敏度等, 确定萃取温度为 60 °C。

2.2.4 孵化时间选择 顶空加热孵化足够的时间可使目标物在气液两相充分平衡。研究中分别将孵化时间设定为5.0、10.0 min,发现两者的谱图响应值无明显变化,表明孵化时间对实验结果的影响较小。为缩短实验时间、提高效率,将孵化时间设置为5 min。

2.2.5 离子强度选择 向待测样品中加入氯化钠,增加溶液的离子强度,可减少待测物在基质中的溶解,提高待测物在顶空气相中的含量,进而提高萃取效率。向5.0 mL水样中加入不同量的氯化钠(0、0.5、1.0、1.5、1.85 g),在孵化时间5 min、萃取时间30 min、萃取温度60 °C条件下考察盐含量对萃取效果的影响。随着NaCl加入量的增加,大部分异味物质的峰面积逐渐增大,且信号值在1.85 g时达到最高。但正丙基溴、异丙苯、叔戊苯等物质信号值随着盐含量的增加无明显变化,受离子强度影响较小,其他研究中也有该现象^[23]。这可能是因为该类物质的挥发性和疏水性较强、溶解度较低,在低离子强度下也易挥发。考虑到盐加入量达到1.85 g时已饱和(NaCl在50 °C的溶解度为37.0 g/100 g水),为避免加盐量过多造成萃取头堵塞,因此确定NaCl加入量为1.80 g。

2.3 方法学验证

2.3.1 标准曲线与检出限 按照样品分析的步骤,连续分析7个空白加标样品,以样品定量结果的标准偏差(SD)乘以置信值得到方法检出限(LOD)。由表2可知,64种目标化合物质量浓度在5.0~2 000 ng/L范围内与响应的线性关系良好,相关系数(r^2)均大于0.990,方法检出限为0.92~29.06 ng/L。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)^[24]中规定土臭素、2-甲基异茨醇的限值为10 ng/L,二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的限值为30 ng/L,《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)^[25]中规定2,4-二氯苯酚的限值为0.093 mg/L,2,4,6-三氯苯酚的限值为0.2 mg/L。本方法检出限可满足水体中多种低浓度微量异味物质的检测要求。

表2 目标物的线性关系、检出限、平均回收率及相对标准偏差

Table 2 Linear relation, limits of detection, average recoveries and relative standard deviations of target analytes

No.	Analyte	r^2	Linear range/ (ng·L ⁻¹)	LOD/ (ng·L ⁻¹)	Added 25 ng/L		Added 100 ng/L		Added 200 ng/L	
					Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
1	Methanethiol(甲硫醇)	0.995 3	10.0~200	5.80	102	15	102	9.3	83.2	12
2	Methyl sulfide(二甲硫醚)	0.997 6	5.0~200	3.46	70.3	6.1	97.1	9.9	77.2	7.3
3	1-Bromopropane(正丙基溴)	0.998 2	25.0~1 000	5.34	71.6	10	98.8	11	78.2	9.6
4	2-EMD <i>cis</i> (2-EMD顺式)	0.995 8	10.0~1 000	3.34	72.8	5.0	96.4	6.2	99.9	6.1
5	2-EMD <i>trans</i> (2-EMD反式)	0.999 4	10.0~200	3.27	72.2	5.2	97.2	5.3	98.9	5.8
6	Dimethyl disulfide(二甲基二硫醚)	0.997 9	25.0~1 000	3.58	84.0	6.0	103	5.9	113	5.1
7	β -Pinene(β -松烯)	0.999 4	10.0~1 000	6.76	80.8	10	84.9	7.7	79.5	5.8
8	Diethyl carbonate(碳酸二乙酯)	0.999 8	10.0~2 000	3.90	63.4	8.4	94.3	3.0	93.0	1.8
9	Amyl formate(甲酸正戊酯)	0.997 8	60.0~1 000	7.78	65.0	16	91.0	18	71.2	9.1
10	Methyl isoamyl ketone(甲基异戊酮)	0.999 1	25.0~2 000	5.98	65.9	4.8	91.1	2.4	91.9	4.6
11	2-EDD	0.997 8	5.0~200	3.66	76.9	6.1	85.3	7.7	84.4	4.8
12	Isopropylbenzene(异丙苯)	0.998 5	5.0~2 000	4.86	85.5	4.9	100	4.1	89.8	8.1
13	Pyridine(吡啶)	0.995 9	60.0~2 000	4.43	-	-	69.7	14	118	4.1
14	Cineole(桉叶素)	0.999 1	25.0~2 000	11.67	90.6	9.4	95.5	13	98.9	10
15	Pyrazine(吡嗪)	0.994 7	25.0~500	16.75	107	16	80.5	20	108	16
16	<i>p</i> -Cymene(对伞花烃)	0.990 8	25.0~500	12.39	95.4	5.2	74.5	11	80.2	11
17	1, 3-Diethylbenzene (1, 3-二乙苯)	0.999 3	10.0~2 000	11.77	130	8.5	112	4.5	115	5.0
18	Pyrimidine(嘧啶)	0.996 4	25.0~1 000	14.77	83.2	18	85.2	21	95.8	3.2
19	4- <i>tert</i> -Butyltoluene (4-叔丁基甲苯)	0.996 0	10.0~2 000	3.16	63.2	6.4	61.0	15	68.8	13
20	Terpinolene(萜烯)	0.994 0	25.0~1 000	17.25	74.0	8.4	121	14	72.1	6.8
21	Cyclohexanone(环己酮)	0.992 5	10.0~500	9.24	75.1	8.7	79.7	12	91.6	9.4
22	<i>tert</i> -Amylbenzene(叔戊苯)	0.996 0	10.0~200	7.51	122	7.3	84.0	9.4	98.5	18
23	1, 2, 3-Trimethylbenzene (1, 2, 3-三甲基苯)	0.996 8	10.0~1 000	8.69	77.3	12	76.3	20	85.3	9.4
24	2, 5-Dimethyl pyrazine (2, 5-二甲基吡嗪)	0.995 2	25.0~500	25.04	103	11	67.9	12	103	14
25	Anisol(苯甲醚)	0.990 7	25.0~200	18.26	98.5	17	82.1	16	100	16
26	Dimethyl trisulfide(二甲基三硫醚)	0.997 9	25.0~1 000	5.22	84.0	6.0	106	5.5	113	5.1
27	Pentyl valerate(戊酸戊酯)	0.999 6	25.0~200	14.13	99.6	18	68.7	18	112	17

(续表2)

No.	Analyte	r^2	Linear range/ (ng·L ⁻¹)	LOD/ (ng·L ⁻¹)	Added 25 ng/L		Added 100 ng/L		Added 200 ng/L	
					Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
28	IPMP(2-异丙基-3-甲氧基吡嗪)	0.995 7	10.0~200	7.25	88.4	9.7	82.0	7.9	114	14
29	Acetylacetone(乙酰丙酮)	0.998 5	60.0~2 000	25.65	-	-	80.5	8.6	80.5	8.6
30	IBM(2-异丁基-3-甲氧基吡嗪)	0.998 0	25.0~200	12.12	87.7	13	73.2	19	117	16
31	N, N-Dimethylacrylamide(N, N-二甲基丙烯酰胺)	0.997 9	60.0~2 000	11.46	-	-	-	-	88.5	17
32	Linalool(芳樟醇)	0.994 8	25.0~2 000	6.21	123	5.7	76.5	14	113	19
33	Isobornyl acetate(乙酸异冰片)	0.993 6	25.0~500	7.78	67.6	9.8	65.6	13	79.4	16
34	2-Methylisoborneol(2-甲基异莰醇)	0.992 3	10.0~1 000	9.52	93.3	11	61.6	13	63.8	8.5
35	Isophorone(异佛尔酮)	0.996 3	25.0~2 000	7.98	60.2	17	67.7	16	101	17
36	Cyclocitral(环柠檬醛)	0.998 8	10.0~500	6.74	104	17	81.7	13	93.3	13
37	Dicyclohexylamine(二环己胺)	0.998 5	60.0~2 000	29.06	-	-	80.4	17	84.2	4.1
38	L-Menthol(L-薄荷醇)	0.997 4	25.0~2 000	25.45	-	-	88.6	14	86.1	5.7
39	trans-2-Decenal(反-2-癸烯醛)	0.993 1	25.0~200	25.80	85.7	6.8	91.7	11	109	9.8
40	5-Ethylbenzaldehyde (4-乙基苯甲醛)	0.994 1	25.0~500	10.14	100	13	72.9	13	74.4	13
41	Naphthalene(萘)	0.995 8	10.0~500	12.99	104	12	79.2	11	84.1	13
42	Perillaldehyde(紫苏醛)	0.994 8	25.0~500	8.69	128	11	80.6	9.1	105	7.5
43	Ethyl salicylate(水杨酸乙酯)	0.991 5	25.0~1 000	6.40	-	-	104	2.0	61.0	16
44	2, 4, 6-Trichloroanisole (2, 4, 6-三氯苯甲醚)	0.997 6	25.0~1 000	15.24	91.1	20	108	13	110	17
45	Geosmin(土臭素)	0.993 6	5.0~200	1.32	102	15	63.9	6.2	63.6	10
46	2-Chlorophenol(2-氯苯酚)	0.995 4	25.0~1 000	2.88	78.2	16	64.9	10	68.3	12
47	β -Ionone(β -紫罗兰酮)	0.991 5	25.0~200	14.96	116	12	76.8	12	100	19
48	α -Ionone(α -紫罗兰酮)	0.991 5	25.0~200	12.63	103	9.8	74.3	11	102	17
49	Isatin(靛红)	0.994 7	25.0~500	20.50	121	18	62.6	17	69.8	8.5
50	2-Methylnaphthalene(2-甲基萘)	0.996 6	25.0~500	11.65	97.7	5.6	86.9	15	87.9	15
51	2, 6-Dichlorophenol (2, 6-二甲基苯酚)	0.995 3	25.0~500	7.49	106	15	67.4	18	80.7	5.8
52	4-Ethylaniline(对乙基苯胺)	0.992 6	25.0~500	17.55	106	21	69.1	12	100	14
53	2, 3, 6-Trichloroanisole (2, 3, 6-三氯苯甲醚)	0.998 5	10.0~500	9.50	119	8.5	73.6	9.2	83.8	4.7
54	Methyl cinnamate(肉桂酸甲酯)	0.996 1	25.0~500	25.72	124	19	70.4	19	84.8	8.7
55	2, 6-Dichlorophenol (2, 6-二氯苯酚)	0.999 0	60.0~1 000	19.87	126	7.6	71.1	15	90.0	18
56	2, 4-Dichlorophenol (2, 4-二氯苯酚)	0.995 2	25.0~1 000	28.48	101	17	64.4	10	66.3	18
57	2, 3, 4-Trichloroanisole (2, 3, 4-三氯苯甲醚)	0.994 5	10.0~500	12.40	132	7.1	79.7	11	85.4	7.2
58	Dihydrojasmonic acid methyl ester (甲基二氢茉莉酸)	0.999 6	60.0~1 000	22.75	-	-	75.5	9.6	68.6	12
59	2, 4, 6-Trichlorophenol (2, 4, 6-三氯苯酚)	0.999 1	10.0~1 000	0.92	134	13	69.5	11	79.6	15
60	4-Chlorophenol(4-氯苯酚)	0.996 9	25.0~1 000	23.21	100	19	60.1	11	62.2	14
61	4-Chloro-3-methylphenol (4-氯-3-甲基苯酚)	0.997 9	25.0~1 000	26.40	100	17	60.3	15	60.5	16
62	Ethyl vanillin(乙基香兰素)	0.998 7	60.0~2 000	25.00	-	-	-	-	105	16
63	4-Bromophenol(4-溴苯酚)	0.993 7	25.0~500	23.21	117	18	78.8	15	82.9	19
64	Benzyl benzoate(苯甲酸苄酯)	0.996 8	10.0~500	5.34	97.8	12	70.4	15	85.5	13

2.3.2 加标回收率及相对标准偏差 采用本方法进行25、100、200 ng/L 3个水平的空白地表水样品加标实验,每个水平重复实验6次。由表2可知,在上述加标水平下,64种异味物质的平均加标回收率分别为60.2%~134%、60.1%~121%、60.5%~118%,相对标准偏差(RSD)分别为4.8%~21%、2.0%~21%、1.8%~19%,该方法可实现对64种异味物质的有效回收。

2.4 实际样品分析

2025年8月采集上海市长江口地表水的5个实际水样,采用本方法进行测定,检出二甲硫醚(5.13~18.04 ng/L)、甲硫醇(6.58~25.12 ng/L)、2-甲基异莰醇(11.13~11.42 ng/L),其他物质低于检

出限(见表3)。2-甲基异茨醇、甲硫醇和二甲硫醚的嗅阈值分别为10、2 100、1 000 ng/L^[26], 本实验的检出物只有2-甲基异茨醇的质量浓度略高于嗅阈值, 但致嗅风险较低。张永鑫等^[27]调研发现, 我国水源水中的主要异味物质包括2-甲基异茨醇、土臭素、环状缩醛类、硫醚类等。本研究检测的物质种类及浓度范围与已有研究结果高度吻合。

表3 地表水水样中检出的3种异味物质浓度(ng/L)
Table 3 Concentrations of 3 odors detected in surface water samples(ng/L)

Sampling point	Methyl sulfide	Methanethiol	2-Methylisoborneol
1	5.13	6.58	11.35
2	12.75	9.25	11.13
3	18.04	25.12	11.19
4	16.89	8.44	11.15
5	10.28	14.64	11.42
Mean±SD	12.62±5.22	12.81±7.51	11.25±0.13

3 结 论

本文采用新型的箭型固相微萃取技术结合GC-MS/MS检测地表水中64种异味物质, 通过单因素实验优化了固相微萃取条件, 确定最佳条件为选用DVB/CAR/PDMS固相微萃取头、萃取时间30 min、萃取温度60℃、孵化时间5 min、氯化钠加入量1.80 g。该方法集萃取、浓缩、进样于一体, 自动化程度高, 无需使用有机试剂进行前处理, 具有检出限较低、灵敏度较高、准确度及精密度较好、简便快速的优点, 适用于地表水中异味物质的快速检测。

参考文献:

- [1] Dai Q Z, Xu B, Xu F, Zhou X S, Wu J. Proceedings of 2023 China Water Resource Academic Conference(Vol. 1)(代倩子, 徐彬, 徐枫, 周鑫盛, 吴娟. 2023中国水利学术大会论文集(第一分册)), **2023**: 273-278.
- [2] Wu J, Lin H J. Proceedings of 14th Flood Control Drought Relief Informatization Forum(吴娟, 林荷娟. 第十四届防汛抗旱信息化论坛论文集), **2024**: 568-576.
- [3] Chen F, Tang F L, Xu J F, Wang Z M, Wang L, Zhang H J. *Environ. Sci.* (陈峰, 唐访良, 徐建芬, 王浙明, 王蕾, 张杭君. 环境科学), **2018**, 39(2): 648-654.
- [4] Gan H H, Yu M F, Liu C Y, Zhou H D, Li Z G. *J. Ningbo Univ.: Nat. Sci. Eng. Ed.* (甘慧慧, 俞梦飞, 柳成荫, 周海东, 李祖光. 宁波大学学报: 理工版), **2025**, 38(1): 73-81.
- [5] Huang J. *Water Purif. Technol.* (黄佳. 净水技术), **2022**, 41(S1): 343-350.
- [6] Wang C M, Yang J W, Chen Y, Li X Y, Qiu F G. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 430: 128435.
- [7] Zhou X S. *Water Purif. Technol.* (周鑫盛. 净水技术), **2024**, 43(S2): 276-283.
- [8] Li F D, Wang X, Shi Y D, Wu S H, Chen J H, Lin H. *J. Instrum. Anal.* (李丰铎, 王洵, 石亚东, 吴淑焕, 陈军辉, 林洪. 分析测试学报), **2024**, 43(4): 582-589.
- [9] GB/T 5750.8-2023. Standard Examination Methods for Drinking Water—Part 8: Organic Parameters. National Standards of the People's Republic of China(生活饮用水标准检验方法 第8部分: 有机物指标. 中华人民共和国国家标准).
- [10] Hu Y B, Wu M L, Fan L Q, Fu J X, Wang S P. *Water Purif. Technol.* (胡颖斌, 吴孟李, 范利青, 傅金祥, 王少坡. 净水技术), **2025**, 44(S1): 436-441.
- [11] Chen X W, Wang W Y, Wang L, Huang B T. *Water Purif. Technol.* (陈秀雯, 王玮祎, 王磊, 黄波涛. 净水技术), **2022**, 41(S1): 338-342.
- [12] Zhang Y X, Qiu F G, Wang C M, Zhou X S, Li M. *Chin. J. Environ. Eng.* (张永鑫, 仇付国, 王春苗, 周鑫盛, 李梅. 环境工程学报), **2023**, 17(11): 3730-3737.
- [13] Liu Q, Zhang H, Ye Y Q, Lai F R, Wu H, Li X F. *J. Instrum. Anal.* (刘琪, 张华, 叶远青, 赖富饶, 吴晖, 李晓凤. 分析测试学报), **2025**, 44(1): 135-144.
- [14] Li B. *Water Purif. Technol.* (李冰. 净水技术), **2023**, 42(11): 191-199.
- [15] Xu L Y, Hou Y, Yang Q, Cui C, Wang C Y. *Chin. Dairy Ind.* (许凌云, 侯阳, 杨倩, 崔春, 王储炎. 中国乳品工业), **2022**, 50(7): 53-60.
- [16] Xing K N, Yang R Q, Dong L P, Song G, Li J Y, Zhang Y F, Ren X X. *Chin. J. Forensic Sci.* (邢凯宁, 杨瑞琴, 董林沛, 宋歌, 李佳宜, 张云峰, 任昕昕. 中国司法鉴定), **2025**, (1): 28-36.
- [17] Guo Q Y, Wang C M, Sun D L, Chen Z, Qiu F G. *Chin. Water Wastewater*(郭巧媛, 王春苗, 孙道林, 陈卓, 仇付国. 中国给水排水), **2022**, 38(6): 132-138.

- [18] Huang B T, Chen X W. *Environ. Pollut. Control*(黄波涛, 陈秀雯. 环境污染与防治), **2023**, 45(6): 837-842.
- [19] Yin Y M, Luo J, Sun X Y, Yu W J, Wang X, Li B. *Chem. Anal. Meterage*(尹燕敏, 骆骏, 孙欣阳, 余文杰, 王欣, 李冰. 化学分析计量), **2025**, 34(4): 85-91.
- [20] Wu Y J, Chen S, Deng Y, Wang H Y, Lin S B. *Chin. Water Wastewater*(吴颖娟, 陈飒, 邓怡, 王红宇, 林少彬. 中国给水排水), **2017**, 33(24): 124-127.
- [21] Liu J Z, Chen Q L, Wu Y J, He J, Wu S J, Lin Z G. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.*(刘建卓, 陈秋玲, 吴岳峻, 何佳, 吴诗剑, 林竹光. 质谱学报), **2023**, 44(4): 576-588.
- [22] Di X Y. *Water Purif. Technol.*(狄欣宜. 净水技术), **2024**, 43(3): 194-203.
- [23] Ma X J, Li M F, Cao F F. *Chem. Anal. Meterage*(马小杰, 李明芳, 曹方方. 化学分析计量), **2024**, 33(6): 45-49.
- [24] GB 5749-2022. Standards for Drinking Water Quality. National Standards of the People's Republic of China(生活饮用水卫生标准. 中华人民共和国国家标准).
- [25] GB 3838-2002. Environmental Quality Standards For Surface Water. National Standards of the People's Republic of China(地表水环境质量标准. 中华人民共和国国家标准).
- [26] Wang Y Z, Zhang C M, Zhu Y X, Gao B, Zheng B H. Proceedings of 2019 China Water Resoure Society Academic Annual Meeting(Vol. 4)(王愿珠, 张春梅, 朱宇轩, 高博, 郑丙辉. 中国水利学会 2019 学术年会论文集第四分册), **2019**: 334-342.
- [27] Zhang Y X, Qiu F G, Wang C M, Zhou X S, Li M. *Acta Sci. Circumstantiae*(张永鑫, 仇付国, 王春苗, 周鑫盛, 李梅. 环境科学学报), **2023**, 43(12): 65-75.

(责任编辑: 丁 岩)