

# 固相微萃取 - 气相色谱 - 三重四级杆质谱检测 饮用水水源中 6 种环状缩醛类致嗅物质

伍银爱\*, 肖裕泽

(广东省环境科学研究院, 广州 510045)

**摘要:** **目的** 建立饮用水水源环状缩醛致嗅物质的检测方法, 以践行高质量发展, 为提升公共服务品质提供技术支撑。**方法** 本研究针对饮用水水源中环状缩醛致嗅物质的检测, 建立固相微萃取 - 气相色谱 - 三重四级杆质谱定量方法。**结果** 固相微萃取法测试饮用水水源中 6 种环状缩醛类物质的最优条件为孵化温度为 50°C, 转速为 500 r/min, 孵化时间为 15 min, 样品孵化后萃取纤维萃取时间为 20 min。定量方法的检出限为 2.87~4.67 ng/L, 相对标准偏差为 6%~16%, 加标回收率范围为 70.7%~115%。采集某水源水样品作为该方法的应用对象, 确认该水样中主要致嗅的环状缩醛物质为 2-EDD, 其检出浓度为 32 ng/L。**结论** 应用结果表明该方法能准确、快速地定量饮用水水源中主要致嗅的环状缩醛类物质, 具有准确性、可靠性和适用性。

**关键词:** 固相微萃取 - 气相色谱 - 三重四级杆质谱法; 饮用水水源; 环状缩醛类致嗅物质

## Determination of cyclic aldehyde compounds in drinking water by solid phase micro extraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

WU Yin-Ai\*, XIAO Yu-Ze

(Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the detection of cyclic aldehyde compounds in drinking water sources, in order to practice high quality development and improve the technical support of public service quality. **Methods** Quantitative detection method of cyclic aldehyde compounds in drinking water by using SPME-GC-MS/MS were established. **Results** The results show that the optimal conditions for SPME aimed at cyclic aldehyde compounds in drinking water are an incubation temperature of 50°C, a rotational speed of 500 r/min, an incubation duration of 15 min, followed by a sample extraction time of 20 min. The detection limits of this quantitative detection method were 2.87~4.67 ng/L, the relative standard deviation were 6%~16%, the recoveries were 70.7%~115%. A specific water sample was collected to ascertain that the key odor-causing compound was 2-EDD, exhibiting concentrations 32 ng/L. **Conclusion** This method can accurately and swiftly identify key odor-causing compounds in drinking water.

**KEY WORDS:** SPME-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; drinking water source; cyclic aldehyde compounds

## 0 引言

饮用水的感官品质, 特别是嗅味, 是用户判断其质量及安全性的主要依据, 是引起用户投诉的敏感问题之一。据文献报道, 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二恶烷 (2-EDD) 及 2-乙基-4-甲

基-1,3-二氧戊烷 (2-EMD) 是引发美国宾夕法尼亚州俄亥俄河、西班牙巴塞罗那等地区饮用水异味的主要致嗅物质, 2-EDD 和 2-EMD 主要呈现出橄榄油味、甜味、青苹果味, 水中嗅阈值为 5~10 ng/L<sup>[1]</sup>。除此之外, 与 2-EDD、2-EMD 具有相似结构的 2,5,5-三甲基-1,3-二氧六环 (TMD)、2-异丁基-4-甲基-1,3-

\*通信作者: 伍银爱, 硕士, 工程师, 研究方向: 环境检测及污染源溯源。E-mail: wu\_yin\_ai@163.com

\*Corresponding author: WU Yin-Ai, Master, Engineer, Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China. E-mail: wu\_yin\_ai@163.com

二氧环戊烷(2-IMD)、2-丁基-4-甲基-1,3-二氧环戊烷(2-BMD),以及2-异丙基-5,5-二甲基-1,3-二恶烷(2-IDD)等其他具有1,3-二氧杂环结构的环状缩醛类物质也可能是饮用水的主要致嗅物质<sup>[2-3]</sup>。环状缩醛类致嗅物质主要来源于树脂制造业,水溶性高且难被污水处理厂处理工艺去除<sup>[4]</sup>,会随着市政污水处理厂排水进入江河湖库中,从而污染饮用水水源,引发饮用水异味事件。目前,采用传统的顶空-气相色谱串联单极杆质谱技术难以准确定量出水中痕量的环状缩醛致嗅物质,发生饮用水异味事件时,由于无法在短时间内精准定量致嗅的环状缩醛物质,从而无法采取有针对性的防控措施,导致因环状缩醛类致嗅物质引起的饮用水异味事件影响范围广,影响时间长,用水用户投诉率高,因此,亟须建立一套快速、准确的饮用水水源中环状缩醛致嗅物质的定量方法。

近年来,随着技术发展,基于固相萃取技术(SPME)富集能力强以及操作方便的特点,气相色谱-三重四级杆质谱(GC-MS/MS)灵敏度高及抗干扰能力强的特点,SPME-GC-MS/MS已被广泛应用于生活饮用水中土臭素和2-甲基异茨醇等异味物质检测<sup>[5-7]</sup>。借鉴已有的异味物质检测方法,本研究采用SPME-GC-MS/MS建立饮用水水源中环状缩醛类致嗅物质定量检测方法,以期有效监控饮用水水源中环状缩醛类致嗅物质,减少饮用水水源中环状缩醛类致嗅物质带来的负面影响,为践行高质量发展,提升公共服务质量提供技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

本实验使用的固相微萃取仪为广州智达实验室科技有限公司生产的自动样品前处理平台,GC-MS/MS型号为安捷伦科技有限公司生产的8890B/7000D。

### 1.2 试剂与耗材

2-EMD, TMD, 2-EDD, 2-IMD, 2-BMD, 2-IDD标准物质购于上海安谱瑾世标准技术服务有限公司,氯化钠(优级纯,经450°C烘烤2 h后置于干燥器内备用),磷酸(优级纯),甲醇(色谱纯),高纯氮气、氦气(>99.999%)。

### 1.3 SPME 参数设置

量取10.0 mL水样置于已加入3.0 g氯化钠的20 mL螺口顶空瓶中,旋紧瓶盖并摇匀,将氯化钠充分溶解,放置于样品盘上待测。SPME萃取头为三相复合涂层DVB/CAR/PDMS,孵化炉温度为50°C,转速为500 r/min,孵化时间为15 min,样品孵化后萃取时间为20 min。

### 1.4 GC-MS/MS 分析条件

色谱条件:色谱柱型号为DB-WAXUIms(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),载气为氦气;柱流量为1 mL/min;不分流模式进样,进样口温度250°C,程序升温设置为在40°C保持3 min,以10°C/min的速率升至250°C保持10 min;MSD传输线温度为230°C。

质谱条件:离子源EI源(70 eV),离子源温度为250°C,四级杆温度为150°C,定量方法使用扫描方式为多反应监测(MRM)。

## 2 结果与分析

### 2.1 SPME 条件优化

SPME是基于化学平衡原理,通过萃取头涂层吸附和富集

水中的目标化合物,SPME对目标化合物的萃取效果受多种因素影响<sup>[8]</sup>,制约检测方法的灵敏度及准确度,因此,为提升SPME对目标化合物的萃取效果,本文重点对比了孵化时间、孵化温度、孵化振荡频率、萃取时间,以及样品盐析等因素对目标化合物峰响应的影响。

#### 2.1.1 孵化温度

孵化温度是SPME的重要影响因素之一,孵化温度升高可降低目标化合物在水中的溶解度,促进目标化合物从水中扩散至顶空层,从而使顶空层目标化合物浓度升高,提高方法灵敏度,但孵化温度过高,会导致顶空层水蒸气增加,会使目标化合物在萃取头涂层的分配系数下降,从而影响SPME萃取头涂层对目标化合物的吸附作用<sup>[9]</sup>。因此,本研究对比在30°C到70°C范围间孵化温度对目标化合物峰响应的影响,实验结果如图1所示。2-EMD在40°C能够达到最优的萃取效果,当孵化温度高于40°C后,化合物响应值逐渐降低。除2-EMD外的其他5种化合物在30~70°C随着温度升高响应值升高并在60°C达到平衡,综合考虑各化合物响应值,后续研究将孵化温度设为50°C。

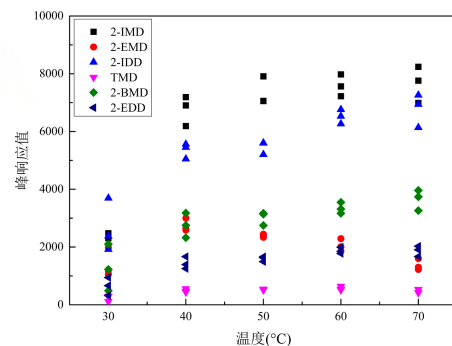


图1 孵化温度对萃取效果的影响

Fig.1 The effect of incubation temperature on extraction efficiency

#### 2.1.2 孵化振荡频率

孵化过程中的振荡频率对SPME萃取效率的重要影响因素,通过高速振荡可促进目标化合物从水中扩散至顶空层,缩短水气平衡时间,提高检测效率<sup>[10]</sup>。本研究对比在350~600 r/min范围间孵化振荡频率对目标化合物的峰响应影响,实验结果如图2所示。从实验结果来看,振荡频率在500 r/min为最佳萃取振荡频率,此振荡频率范围内目标化合物响应值达到最高值,当振荡频率高于500 r/min时,目标化合物响应值有微弱下降趋势,因此,后续研究将孵化的振荡萃取频率设为500 r/min。

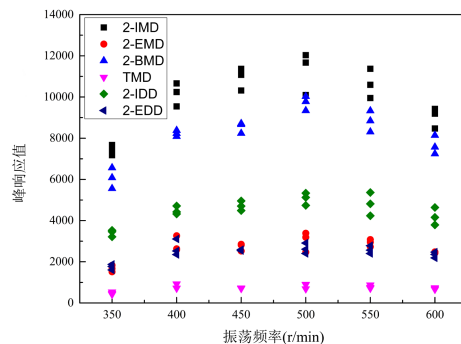


图2 振荡频率对萃取效果的影响

Fig.2 The effect of agitator speed on extraction efficiency

### 2.1.3 孵化时间

孵化时间是指目标化合物达到水气平衡所需的时间, 是影响检测结果重现性的重要因素之一, 本研究比对在 5~20 min 范围内孵化时间对萃取效率的影响, 测试结果如图 3 所示。2-IDD 峰响应值在孵化时间 15 min 达到平衡, 其他目标化合物随孵化时间增加, 峰响应值增加, 综合考虑各目标化合物响应值及试样测试效率, 后续研究将孵化时间设为 15 min。

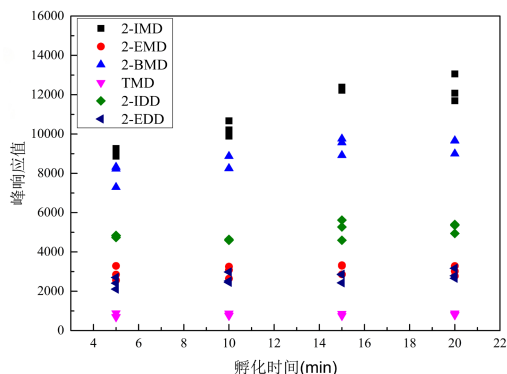


图 3 孵化时间对萃取效果的影响

Fig.3 The effect of incubation time on extraction efficiency

### 2.1.4 萃取时间

萃取时间是指目标化合物在吸附层达到吸附平衡所需要的时间, 与目标化合物的分配系数、物质的扩散速度、样品基质等相关。本研究比对萃取时间在 10~25 min 范围内目标化合物的萃取效果, 实验结果如图 4 所示。从实验结果来看, 随着萃取时间增加目标化合物的峰响应值逐步增加, 萃取时间 20 min 达到吸附平衡, 综合考虑检测效率, 后续研究将萃取时间设为 20 min。

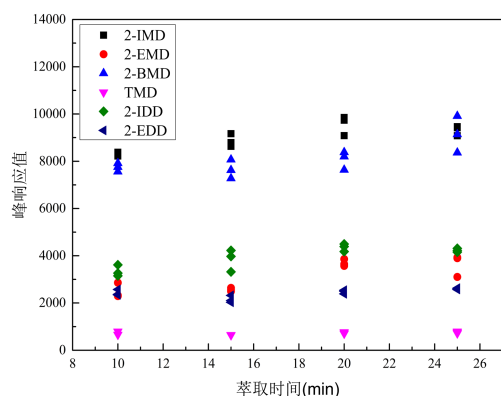


图 4 萃取时间对萃取效果的影响

Fig.4 The effect of extraction time on extraction efficiency

### 2.1.5 样品盐析效应

通过在水质样品中加入氯化钠或其他盐溶液增加水中的离子强度, 从而降低目标化合物在水中的溶解度, 提高孵化过程顶空层中目标化合物的含量, 从而提高目标化合物的萃取效率。本研究使用氯化钠作为盐析剂, 比对 10%~50% 范围内氯化钠质量分数对目标化合物萃取效果的影响, 实验结果如图 5 所示。从实验结果来看, 氯化钠质量比为 30% 时目标化合物的萃取效果达到最佳, 因此, 后续研究氯化钠添加量按质量比 30% 添加。

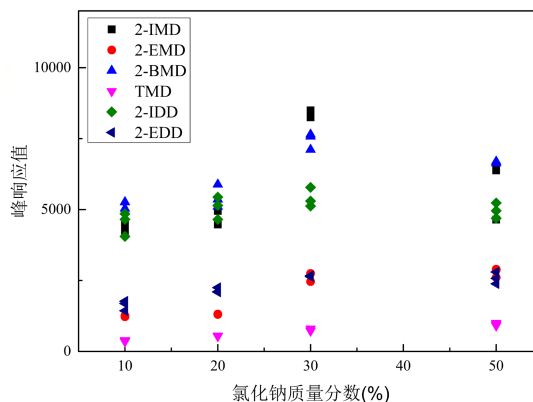


图 5 样品盐效应对萃取效果的影响

Fig.5 The effect of salting-out agent concentration on extraction efficiency

## 2.2 定量方法评价

### 2.2.1 线性及检出限

使用纯水配置 6 种目标化合物浓度为 0、10、20、50、100、200、500、1000 ng/L 的标准系列溶液, 按照上述 SPME 优化条件采用 GC-MS/MS 进行定量测试, 采用外标法建立校准曲线。6 种目标物线性系数均大于 0.995, 满足《生活饮用水标准检验方法 第 3 部分: 水质分析质量控制》要求。6 种目标物检出限范围为 2.87~4.67 ng/L, 据文献报道水中环状缩醛致嗅物质的嗅阈值为 5~10 ng/L, 定量方法检出限低于目标化合物水中嗅阈值, 满足异味事件发生时的痕量检测需求。6 种目标物标准曲线的回归方程、相关系数、检出限如表 1 所示。

表 1 目标化合物线性范围、回归方程式、线性相关系数、检出限  
Table 1 Linear range, regression equation, correlation coefficient, method detection limit of odor compounds

组分简称	线性范围(ng/L)	回归方程式	$r^2$	检出限(ng/L)
2-EMD	0~1000	$y=41.05x-8.16$	0.997	2.87
TMD	0~1000	$y=13.56x+31.75$	0.996	3.77
2-EDD	0~1000	$y=52.24x+147.3$	0.998	4.14
2-IMD	0~1000	$y=241.7x-68.28$	0.999	4.48
2-BMD	0~1000	$y=114.1x-106.2$	0.999	4.52
2-IDD	0~1000	$y=199.3x+821.8$	0.998	4.67

### 2.2.2 精密度和加标回收率

采集未检出目标化合物的某饮用水水源样品开展精密度和准确度试验, 向该水样中分别按 10、50、500 ng/L 加入标准物质进行低、中、高 3 个浓度的精密度和加标试验, 每个浓度级别的样品各平行测定 6 次, 计算方法的精密度和准确度, 测试结果如表 2 所示。6 种目标物的相对标准偏差为 6%~16%, 低于《生活饮用水标准检验方法 第 3 部分: 水质分析质量控制》规定的质量浓度水平在 100 ng/L 时的相对偏差最大允值为 50%。6 种目标物的加标回收率范围为 70.7%~115%, 符合水中有机物加标回收率在 70%~130% 的要求。

## 2.3 方法应用

选择可能受树脂废水影响的饮用水源样品作为方法的应用对象, 在饮用水源主要流域设置 2 个采样点位, 分别为背景断面 (W1) 以及自来水厂取水断面 (W2), 采集 2 个水质样品。除了 W1 和 W2 断面外, 在某树脂企业未经处理的废水储水池 (W3),

树脂企业纳管污水处理厂出水口 (W4), 接纳污水处理厂出水支流的汇入断面 (W5) 布设采样点位。

表2 目标化合物的精密度和加标试验结果

Table 2 Test results of repeatability and recovery of odor compounds

组分简称	加标值 (ng/L)	平均测定值 (ng/L)	回收率(%)	相对标准偏差 (%)
2-EMD	10	9.18	77.2~107	10
	50	50.4	82.1~114	13
	200	182	80.0~99.2	8
TMD	10	8.93	70.7~99.7	14
	50	46.6	84.5~109	10
	200	180	81.8~97.3	6
2-EDD	10	9.61	73.9~114	14
	50	48.9	91.4~120	15
	200	194	89.1~103	6
2-IMD	10	9.20	74.1~112	16
	50	46.4	85.5~103	9
	200	185	85.4~103	14
2-BMD	10	9.88	72.7~115	15
	50	45.5	85.0~107	16
	200	187	83.3~98.7	7
2-IDD	10	10.6	77.8~114	11
	50	43.2	74.5~106	14
	200	186	77.9~103	12

在优化的 SPME 条件下, 对采集水样的环状缩醛物质进行定量分析, 测试结果显示水样中检出的致嗅环状缩醛物质是 2-EDD, 其中, W2 水样中 2-EDD 检出浓度为 32 ng/L, W3 水样中 2-EDD 检出浓度为  $2.43 \times 10^6$  ng/L, W4 水样中 2-EDD 检出浓度为  $4.19 \times 10^3$  ng/L, W5 水样中 2-EDD 检出浓度为 617 ng/L, 测试结果如表 3 所示。从测试结果可看出, 树脂企业废水中高浓度的 2-EDD 未能被污水处理厂有效净化, 2-EDD 随污水处理厂出水排至水环境中, 从而影响下游饮用水水源。

表3 水中6种环状缩醛物质的含量(ng/L)

Table 3 Concentration of odor compounds in different water samples (ng/L)

组分简称	W1	W2	W3	W4	W5
2-EMD	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
TMD	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2-EDD	n.a.	32.0	$2.43 \times 10^6$ *	$4.19 \times 10^3$ *	617
2-IMD	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2-BMD	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2-IDD	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

注: 1. n.a. 表示测试结果低于方法检出限。2. "\*" 表示该样品稀释后再进行定量检测。

### 3 讨论与结论

为了提升饮用水源在发生异味物质污染时的快速响应与精准识别能力, 本研究建立了饮用水水源中环状缩醛类致嗅物质

定量检测方法。固相微萃取技术作为前处理方法比传统方法减少人工操作且更省时, 气相色谱-三重四级杆质谱作为定量检测技术比传统方法检出限更低, 抗干扰能力更高, 定量分析更准确。该方法被应用于某水源水样品的检测, 准确定量出主要致嗅的环状缩醛物质为 2-EDD, 且明确饮用水水源中 2-EDD 的来源, 应用结果充分证明该方法的准确性、可靠性与适用性。

本研究建立的饮用水水源中环状缩醛类物质的定量方法具有显著的优势与潜力, 可为精准解决因环状缩醛类致嗅物质引起的饮用水异味投诉事件提供技术支撑, 有望在未来的饮用水水源检测与保护中发挥重要作用。

### 参考文献

- [1] SCHWEITZER L, NOBLET J, SUFFET I H. The formation, stability, and odor characterization of 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane (2-EMD) [J]. *Water Sci Technol*, 1999, 40(06):293-298.
- [2] QUINTANA J, VEGUE L, MARTIN-ALONSO J, *et al.* Odor Events in Surface and Treated Water: The Case of 1,3-Dioxane Related Compounds [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(01):62-69.
- [3] 杜宇宁. 南方某微污染源水化学类致嗅物质的发生及可处理性研究 [D]. 北京: 北京建筑大学, 2022.
- [4] SCHWEITZER L, NOBLET J, YE Q, *et al.* The environmental fate and mechanism of formation of 2-ethyl-5,5'-dimethyl-1,3-dioxane (2-EDD): A malodorous contaminant in drinking water [J]. *Water Sci Technol*, 1999, 40(06):217-224.
- [5] 侯磊, 俞超, 向华, 等. 顶空固相微萃取-三重四级杆气质联用法测定水中 2-甲基异茨醇和土臭素 [J]. *净水技术*, 2015, 34(05):70-75.
- [6] 黄波涛, 陈秀雯. 顶空顶固相微萃取-气相色谱-串联质谱法测定水中 9 种藻致异味物质 [J]. *环境污染与防治*, 2023, 45(06):837-842.
- [7] 蒋万枫, 张宁, 张辉珍. 顶空-气相色谱-飞行时间质谱鉴定分析饮用水中的异味成分 [J]. *色谱*, 2019, 37(02):222-226.
- [8] 张永鑫, 仇付国, 王春苗, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱三重四级杆串联质谱同时测定饮用水中 9 种臭味物质 [J]. *环境工程学报*, 2023, 17(11):3730-3737.
- [9] 李冰. 顶空固相微萃取-三重四级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.
- [10] 狄欣宜. 顶空固相微萃取-气质联用法测定水中 4 种痕量环状缩醛类异味物质 [J]. *净水技术*, 2024, 43(03):194-203.

### 作者简介



伍银爱, 硕士, 工程师, 研究方向: 环境检测及污染源溯源。