顶空固相微萃取 - 色谱质谱联用测定饮用水中二甲基异冰片和土味素

白晓慧[1]，孟明群[2]，贾程慎[1]（1. 上海交通大学生命科学技术学院水质科学与工程实验室，上海 200240；
2. 上海市供水调度监测中心，上海 200100）

摘 要：研究了顶空固相微萃取 - 气相色谱质谱联用测定饮用水中二甲基异冰片和土味素的方法。结果表明，当选用聚二甲基硅氧烷（PDMS）萃取纤维萃取头，萃取温度为 60℃，萃取时间为 40min 时，得到二甲基异冰片标准曲线方程为 $y = 122.59 + 157.76x$，相关系数（R）0.9998；土味素的标准曲线方程为 $y = 14.847 + 180.99x$，相关系数（R）0.9999；检出限为 0.1ng/L，相对标准偏差在 0.99% ~4.05% 之间，加标回收率 86.4% ~109.5%。

关键词：饮用水；二甲基异冰片；土味素；顶空固相微萃取；气相质谱 - 色谱联用
中图分类号：X832 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6002（2010）03-0014-03

2-Methylisoborneol and Geosmin Detection by Headspace Solid Phase Microextraction Procedure and Gas Chromatograph with Mass Spectrometry in Drinking Water

BAI Xiao-hui[1], et al (1. Lab of Water Science and Technology, College of Life Science and Biotechnology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Trace amounts of geosmin (trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol) and MIB (2-methylisoborneol) in drinking water was identified and quantifed by using headspace solid phase microextraction procedure (HSPME) and gas chromatograph with mass spectrometry. Results showed that, after extracting geosmin and MIB for 40 minutes under the extraction condition of 65μm PDMS/DVB fibre, 60℃ water bath, the standard curve equations of geosmin and MIB were $y = 122.59 + 157.76x$ and $y = 14.847 + 180.99x$; the correlation coefficient of initial calibration curve of geosmin and MIB maintained above 0.999; the detection limit is 0.1ng/L; the spiked recovery and the relative standard deviation were 86.4% ~109.5% and 0.99% ~4.05% respectively.

Key words: Drinking water; 2-methylisoborneol (MIB); Geosmin (GSM); Headspace solid phase microextraction procedure (HSPME); Gas chromatograph - mass spectrometry (GC-MS)

收稿日期：2009-07-03
基金项目：水体污染控制与治理科技重大专项资助项目（2009ZX07421-005）
作者简介：白晓慧（1969 - ），男，山西太原人，博士，副教授.

参考文献：

[1] 许国飞，张志国，孟俊，王俊，姚多喜. 我国大气中有机氯杀虫剂的研究进展 [J]. 安徽农业科学，2009，37(6)：2690 - 2693.
[2] SCHERINGER M. Characterization of the environmental distribution behavior of organic chemicals by means of persistence and spatial range [J]. Environ Sci Technol，1997，31：2891 - 2897.
[3] WEBSTER E，MACKAY D，WANIA F. The effects of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals [J]. Environmental Toxicology and Chemistry，1998. 17：2148 - 2158.
[4] 姜安玺，刘丽艳，李一凡等. 我国持久性有机污染物的污染与控制 [J]. 黑龙江大学学报：自然科学学报，2004，21(2)：97 - 101.
[5] 邵丁丁，周丽，史双昕. 北京市春季和秋季大气中有机氯农药的调查分析 [J]. 环境化学，2007，26(1)：110 - 111.
[6] 刘国卿，张干，李军等. 利用 SPMD 技术监测珠江三角洲大气有机氯农药 [J]. 环境科学研究，2004，17(6)：1 - 4.
[7] 吴水平，曹军，李本纲等. 城区大气颗粒物中有机氯农药的含量与分布 [J]. 环境科学研究，2003，16(4)：36 - 39.
[8] BIDLEMAN T，FALCONER R. Using enantiomers to trace pesticide emission [J]. Environ Sci Teehnol，1999，33：206 - 209.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

嗅味是人们评价饮用水质量最早和最直接的参数之一，带有嗅味的饮用水使饮用者直接对水质产生不信任感和不安全感。水中嗅味主要由有机物和过量投氯造成。土味素和2－甲基异冰片是大多数被报导的地表水异嗅和异味事件的主要原因[1]。据报导，土味素和2－甲基异冰片的嗅阈值分别为1～10ng/L和5～10ng/L[2]。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749－2006)建议自来水厂出水的土味素和二甲基异冰片的标准安全值均为0.01μg/L。

二甲基异冰片和土味素的仪器分析检测方法，主要包括水样的预处理技术和GC、GC－MS等利用仪器进行的定性和定量分析技术。就色谱技术而言，GC－MS联用是目前唯一能够对水中异嗅物质进行定性和定量，并具有高分离效率的方法。至今国外研究最多的水样预处理方法是液－液萃取法(LLE)、固相萃取法(SPE)、封闭环路吹脱法(CLSA)、吹扫捕集法(PT)、固相微萃取法(SPME)和搅拌吸附萃取法(SBSE)[1,3－6]。

本文运用固相微萃取和气相色谱质谱联用对饮用水中土味素和二甲基异冰片的检测方法进行了研究。

1 材料与方法

由于土味素和二甲基异冰片在水样中浓度非常低，必须对样品中物质进行萃取浓缩。而固相微萃取法(SPME)适用于富集萃取挥发性和半挥发性物质，集采样、萃取、浓缩、进样于一体，操作方便，可实现快速分析，能与GC－MS较好结合，在饮用水嗅味物质检测中应用最广泛[7]，因此本实验采用固相微萃取(SPME)样品预处理，GC－MS联用检测两种致嗅物质。

萃取条件：选用100μm聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取纤维萃取头；取5ml水样于20ml顶空瓶中；萃取温度为60℃；萃取时间为40min；投加电解质(氯化钠1.5g，650℃煅烧2h冷却)；在搅拌加热器上搅拌并水浴加热，搅拌速度为350r/min。

色谱质谱联用仪采用美国Perkin Elmer公司AutoSystem XL GC/TurboMass MS。色谱柱：DB－5MS(30 m×0.25 mm×0.25μm)；柱温：60℃保持2min，以10℃/min升至280℃保持6min；进样温度260℃；载气为氦气(99.999%)；控制模式：恒流，1.0ml/min；分流比：无分流；接口温度260℃；离子源温度200℃；电离方式：EI＋，70eV；光电倍增管电压：400V；扫描方式：全扫描，25～300；选择离子监测(SIR)，95，112；搜索谱：NIST98和WILEY7.0谱库。

主要试剂：二甲基异冰片和土味素混合标准液(GSM和MIB浓度均为100μg/ml甲醇)，进口色谱纯(GC)；甲醇：色谱纯；丙酮：色谱纯；硫代硫酸钠：国产优质纯；氯化钠：国产分析纯，使用前在马弗炉中650℃烘2h以消除其中混有的有机化合物；碳酸氢钠：国产分析纯；超纯水(电导率为18.2Ω/cm)。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线及检出限

取混合标准品(GSM和MIB浓度均为100μg/ml甲醇)100μl于900μl甲醇溶液，配备成标准储备液，将其稀释为6个浓度的1ml标准使用液，分别为0.05、0.25、0.5、2.5、5、15ng/ml。分别取标准使用液10μl用超纯水制成5ml溶液(即得标准品浓度为0.1、0.5、1、5、10、30ng/L)，经浓缩预处理后上样分析，得出数据如下所示。

MIB浓度作为X轴，MIB峰面积作为Y轴，用以上数据作标准曲线，拟合得到直线方程为$y=122.59+157.76x$，相关系数(R)为0.9998。GSM浓度作为X轴，GSM峰面积作为Y轴，用以上数据作标准曲线，拟合得到直线方程为$y=14.847+180.99x$，相关系数(R)为0.9999。

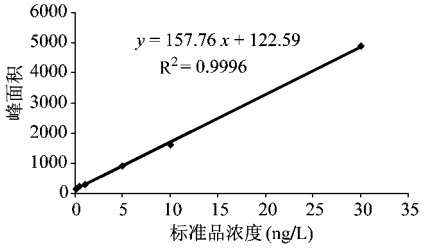

图1 用固相微萃取法测定MIB标准液标准曲线

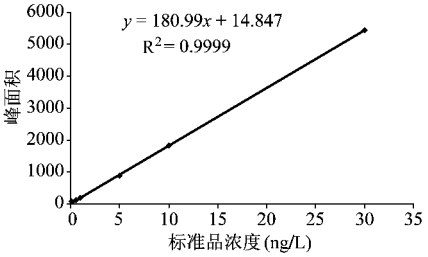

图2 用固相微萃取法测定GSM标准液的标准曲线

可见，在浓度0.1～30ng/L的范围内，两种组分的水样经SPME萃取后在质谱检测器上的响应

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

值与浓度之间都有很好的线性相关性,检出限为0.1ng/L。

2.2 相对标准偏差(RSD)

取样品水样1(S1)共计5组进行预处理后平行测定,统计两种待测物检测值的相对标准偏差(RSD),实验结果如表1。

表1 样品水样1中MIB和GSM的相对标准偏差(RSD) ng/L

	MIB		GSM	
	峰面积	计算所得浓度	峰面积	计算所得浓度
实验1	6488	40.3499	801	4.3437
实验2	6161	38.2771	805	4.3658
实验3	6260	38.9047	802	4.3493
实验4	6105	37.9222	797	4.3216
实验5	5814	36.0775	783	4.2443
标准偏差		1.5533		0.0527
平均值		38.3063		4.3249
相对标准偏差		4.0549%		0.9883%

由表1可以看出,高浓度MIB和低浓度GSM测定的精密度很好,RSD在0.99%~4.05%之间,均小于5%,本实验的可重复性良好。

2.3 回收率

在9种样品水样中分别加入10μl标准储备液配制的浓度为5ng/ml的标准使用液,即加标量为10ng/L,在不同浓度范围内测定其回收率。回收率的计算公式:

$$R = (A - B)/C \times 100\%$$

式中,R为回收率,A为加标后样品测定值,B为本底值,C为加标量。测得结果如表2所示。

本实验的回收率从86.4%~109.5%,在±15%之内,此方法回收率良好,能满足样品处理要求。

表2 加标的MIB和GSM回收率 ng/L

	MIB					GSM				
	初始水样		加标10ng/L			初始水样		加标10ng/L		
	峰面积	浓度	峰面积	浓度	回收率(%)	峰面积	浓度	峰面积	浓度	回收率(%)
S1	2102	12.5474	3511	21.4789	86.7611	552	2.9679	2127	11.6703	86.3961
S2	2964	18.0115	4679	28.8828	105.6035	657	3.5481	2653	14.5766	109.4899
S3	1459	8.4714	2875	17.4474	87.1921	556	2.9900	2391	13.1290	100.6583
S4	786	4.2053	2234	13.3841	89.1626	500	2.6806	2096	11.4990	87.5480
S5	997	5.5428	2733	16.5472	106.8966	930	5.0565	2722	14.9579	98.2995
S6	570	2.8361	1989	11.8311	87.3769	860	4.6697	2463	13.5268	87.9320
S7	638	3.2672	2177	13.0228	94.7660	748	4.0509	2351	12.9080	87.9320
S8	439	2.0057	1893	11.2225	89.5320	560	3.0121	2150	11.7974	87.2189
S9	617	3.1340	2267	13.5933	101.6010	602	3.2442	2466	13.5434	102.2490

3 结论

采用固相微萃取、气相色谱-质谱联用技术建立了饮用水中致嗅物质二甲基异冰片(MIB)和土味素(GSM)含量的测定方法。实验所得MIB和GSM的标准曲线线性相关系数都大于0.999。在高浓度MIB和低浓度GSM下,RSD在0.99%~4.05%之间。回收率测定在86.4%~109.5%之间,检出限为0.1ng/L。

参考文献:

[1] 陆娴婷,张建英,朱荫湄. 饮用水的异嗅异味研究进展[J]. 环境污染与防治,2003,25(1):32-35.

[2] 马晓雁,高乃云,李青松等. 饮用水中异嗅物质土臭素及二甲基异冰片的测定方法[J]. 环境污染与防治,2006,28(8):631-636.

[3] 张锡辉,伍婧娉,王治军等. HS—SPME—GC法测定水中典型嗅味物质[J]. 中国给水排水,2007,1(2):78-82

[4] Tsair-Fuh Lin, Chia-Ling Liu, Feng-Chen Yang, Hsu-Wen Hung. Effect of residual chlorine on the analyses of geosmin, 2-MIB and MTBE in drinking water using the SPME technique [J]. Water Research, 2003(37): 21-26.

[5] Beryl Zaitlina, Susan B. Watsonb. Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water Myths tenets and truths [J]. Water Research, 2006(40): 1741-1753.

[6] 马晓雁,高乃云,李青松等. 上海饮用水中痕量土臭素和二甲基异冰片年变化规律来源研究[J]. 环境科学,2008,29(4):902-908.

[7] 李学艳,陈忠林,沈吉敏等. 固相萃取-气质联机测定水中嗅味物质2-甲基异茨醇和土霉素[J]. 中国环境监测,2006,22(2):18-20.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net