

气相色谱法测定饮用水中痕量土臭素和二甲基异冰片

马晓雁¹, 高乃云¹, 李青松¹, 顾国芬²

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;

2 上海市杨树浦水厂 分析中心, 上海 200092)

摘要: 对液液微萃取 - 气相色谱法测定饮用水中异嗅物质——土臭素 (geosmin, GSM) 和二甲基异冰片 (2-methylisoborneol, 2-MB) 的方法进行了探讨, 确定了最佳萃取条件, 搅拌时间为 10 min, 搅拌速率为 1 200 r/min, NaCl 加入量为 20 g, pH 值为 5 左右。利用该法对上海市原水及某水厂水样进行检测, 检出 GSM 和 2-MB 含量为 10 ng/L 左右。

关键词: 异嗅物质; 土臭素; 二甲基异冰片; 气相色谱; 程序升温进样口

中图分类号: O657.71; P641.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2007)02 - 0267 - 03

Determination of Trace Geosmin and 2-Methylisoborneol in Drinking Water by Gas Chromatography

MA Xiao-yan¹, GAO Nai-yun¹, LI Qing-song¹, GU Guo-fen²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2 Analysis Center of Yangshupu Waterworks in Shanghai, Shanghai 200092, China)

Abstract: A method for the detection of odorants—geosmin and 2-methylisoborneol in drinking water with liquid - liquid microextraction by gas chromatography was developed. The extraction was carried out in a solution of pH 5 with a dosage of 20 g NaCl. The optimum stirring time and rate were 10 min and 1 200 r/min, respectively. The linear ranges of the calibration curves for GSM and 2-MB were 5 - 1 000 ng/L. The method has been used for the detection of GSM and 2-MB in Huangpu River and waterworks of Shanghai.

Key words: Odorants; Geosmin; 2-Methylisoborneol; Gas chromatography; Programmed temperature vaporizer (PTV) system

土臭素 (GSM) 和二甲基异冰片 (2-MB) 是目前造成饮用水、食品及某些养殖鱼类具有土味和霉味的主要原因, 尽管它们不一定会对人类及其他动物的健康造成威胁, 但是因口感和味道不佳, 常常使人们认为饮用水或者食物遭到污染而无法放心食用。GSM 和 2-MB 为饱和的环叔醇类物质, 主要为蓝绿藻, 放线菌和真菌的分泌物, 其分子结构见图 1。

GSM 和 2-MB 嗅阈值非常低, 大约为 10 ng/L, 因此即使痕量存在, 也常常能被人们感知。由于此两种异嗅物质为半挥发性有机物, 而且在饮用水中常常以 ng/L 级存在, 所以对该物质的检测具有一定的难度。目前, 检测该物质的方法主要可分为感官分析法和仪器分析法, 感官分析法^[1-3]主要是依靠人类的感官对嗅味强度进行等级评定; 仪器分析方法^[4-6]主要利用分析仪器进行检测, 如气相色谱 - 质谱联用, 利用保留时间和质谱图进行定性, 内标法定量。另外使用 GC/FID, 利用保留时间也可以对 2-MB 进行定性, 内标法定量。

本文采用 GC/FID 对 GSM 和 2-MB 进行检测, 主要研究了液液萃取条件的影响以及不同进样口,

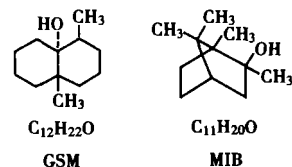


图 1 GSM 和 MIB 的结构式
Fig. 1 Chemical structure of GSM and MIB

收稿日期: 2006 - 01 - 26; 修回日期: 2006 - 05 - 24

基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划资助项目 (2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目资助 (2003BA808A17); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题 (PCRRF05007)

作者简介: 马晓雁 (1978 -), 女, 山东莱州人, 博士研究生, Tel: 021 - 65982691, E - mail: mayaner620@sohu.com

程序升温进样口和普通热进样口对物质检测的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

菲尼根 Finnigan TraceGC Ultra 气相色谱仪 (美国热电集团), 火焰离子检测器 (FD); HP-1 毛细管柱 (30 m \times 0.53 mm \times 0.88 μ m)。CJ 型四连恒温磁力搅拌器 (江苏)。

GSM 和 MB 标准品购于 Sigma - Adrich 公司, 纯度不低于 98%; 氯代辛烷 (1-chlorooctane) 标准品购自 Fluka 公司; 正己烷为色谱纯, 购自 Sigma - Adrich 公司, 纯度不低于 95%; 实验用水为 Milli-Q 超纯水 (18.0 M Ω), 实验所用其它试剂 NaCl 和 Na₂SO₄ 为分析纯, 使用前分别经 105 $^{\circ}$ C, 400 $^{\circ}$ C 烘干。标准储备液的制备: 使用微量进样器精确量取一定量的 GSM 和 2-MB, 将其溶解于超纯水中, 配制成 10 mg/L 的标准储备液。

1.2 色谱条件

PTV (程序升温进样口), 初始温度 60 $^{\circ}$ C, 以 14 $^{\circ}$ C/s 速率升温至 220 $^{\circ}$ C; CT 普通进样口; 无分流进样; 程序升温: 50 $^{\circ}$ C (1 min) 起, 以 8 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 以 35 $^{\circ}$ C/min 升温至 280 $^{\circ}$ C; 检测器温度为 280 $^{\circ}$ C; 载气流速 6.0 mL/min; 进样体积 2 μ L。氯代辛烷、GSM、2-MB 的保留时间分别为 7.04、9.17、12.79 min。

1.3 萃取过程

取 500 mL 水样, 置于 500 mL 容量瓶中, 操作过程中使水样沿瓶壁流下, 尽量避免搅动造成的曝气。根据实验需要加入一定量 NaCl 和 Na₂SO₄。向水样中加入 50 μ L 内标物氯代辛烷溶液 (氯代辛烷质量浓度 50 mg/L), 然后加入 1 mL 正己烷溶液, 搅拌萃取一定时间, 静置 10 min 后, 取上层正己烷溶液, 经过无水硫酸钠干燥后, GC 进样分析。

2 结果与讨论

2.1 液液微萃取最佳条件的选定

试验所采用的样品前处理技术为液液微萃取^[7-9] (Liquid - liquid microextraction, LLME)。采用恒温磁力搅拌器及 500 mL 容量瓶为液液微萃取装置, 研究了萃取过程中多个因素对萃取效率的影响, 确定了最优萃取条件。

2.1.1 搅拌时间 设定磁力搅拌器转子的搅拌速率为 800 r/min, 萃取温度为 30 $^{\circ}$ C, 不加入任何盐类物质, 搅拌时间分别选取 3、6、9、12、15 min。GSM 和 2-MB 的回收率最大分别为 42% 和 54%。GSM 和 2-MB 的回收率随着搅拌时间的延长而增大, 当萃取时间达到 9 min 之后, 回收率升高的趋势逐渐平缓, 为缩短样品前处理时间, 选取萃取时间为 10 min。

2.1.2 搅拌速率 设定搅拌时间 10 min, 萃取温度为 30 $^{\circ}$ C, 不添加任何盐类, 转速分别为 400、800、1 200、1 600、2 000 r/min 进行萃取实验。2-MB 和 GSM 的回收率最大可达 57%, 56%; GSM 和 2-MB 的回收率随着搅拌转速的增大而增大, 当搅拌速率达到 1 200 r/min 之后, 回收率基本保持恒定, 因此选取转速为 1 200 r/min。

2.1.3 NaCl 加入量对回收率的影响 设定上述选定的条件, 加入 5 g Na₂SO₄, NaCl 的添加量分别选定 0~50 g, 进行萃取实验。

实验可知, NaCl 的加入可明显提高回收率, 即具有明显的盐析作用。当 NaCl 的加入量分别为 20、30 g 时, GSM 和 2-MB 的回收分别可达 65% 和 72%, 67% 和 79%, 可达到较好的萃取效果, 因此选定 NaCl 的加入量为 20 g。当 NaCl 的加入量为 40、50 g 时, GSM 和 2-MB 的回收率有明显的下降, 主要是由于 NaCl 的添加量过大, 造成容量瓶内部水力条件变差, 不能产生涡旋, 因此萃取效果变差。

2.1.4 pH 值对回收率的影响 设定上述选定条件, 分别调节水样 pH 值为 3、4、5、6、7, 由萃取实验可见, 在酸性条件下, 2-MB 和 GSM 的回收率明显高于中性水样的回收率, 并且随水样 pH 值的升高, 回收率呈现先上升后下降的趋势, 尤以 GSM 的变化更为明显。两种物质在 pH 5 左右时, 回收率达到最大, 分别为 70% 和 86%。

由实验可知, GSM 的回收率高于 2-MB 的回收率, 这与两种物质在水中的溶解度以及极性的强弱有关。与 2-MB 相比, GSM 的溶解度较小, 分配系数较大, 因此, 极性较弱, 易于有机溶剂将其从水溶液中萃取。采用液液微萃取-气相色谱测定 GSM 和 2-MB 回收率可达到 70% 以上, 因此该方法是可行的。

2.2 不同进样口对 2-MB 分析的影响

有资料报道^[10] GSM 的结构属稳定的 Chair 结构, 而 2-MB 为类似五角环结构, 具有热不稳定性, 在较高的温度条件下易分解损失。气相色谱普通热进样口可能造成 2-MB 的分解; 而 PTV (程序升温进样口) 是一种分流/不分流进样口: 样品在相对低的温度下进入, 可以得到更好的精确性和重复性, 然后 PTV 迅速加热, 将组分送到色谱柱中, 可减少热不稳定物质在进样过程中的损失。本试验对比了同等进样量的条件下, PTV 程序升温进样口和普通热进样口对于 2-MB 分析的影响。

2-MB 的质量浓度自 40 ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$ 变化时, 与采用普通热进样口相比, 采用 PTV 进样口 2-MB / 氯代辛烷的峰面积之比提高 8% ~ 14.6%, 因此采用 PTV 进样技术可以明显提高 2-MB 的检测灵敏度。

2.3 标准曲线

配制质量浓度分别为 5、10、20、50、100、200、400、700、1 000 ng/L 的 GSM 和 MB 使用液, 以实验所确定的最佳条件进行检测, 以目标物与内标物峰面积比值为纵坐标 (Y), 目标物质质量浓度 (ng/L) 为横坐标 (X), 绘制 GSM 和 2-MB 的标准曲线, 见表 2。

表 2 以 1-Chlorooctane 为内标的 GSM 和 2-MB 的标准曲线
Table 2 Calibration curve of GSM and 2-MB with 1-chlorooctane as internal standard

Chemicals	Calibration curve	Correlation coefficient r	Linear range $/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$
GSM	$Y = 0.0003X - 0.0009$	0.9994	5 ~ 1 000
2-MB	$Y = 0.0003X + 0.0004$	0.9989	5 ~ 1 000

2.4 饮用水处理工艺流程中异臭物质的测定

于 2005 年 10 月 ~ 2006 年 1 月对上海市某水厂中 GSM 和 2-MB 的含量进行了测定, 水样预处理方法为 LLME 法, GC/FD 分析, 进样量为 4 μL 。主要的取样点为该水厂进厂原水, 沉淀池出水和滤池出水。两种物质的含量分别见表 3。

表 3 上海市原水及某水厂工艺流程 GSM 和 2-MB 的含量
Table 3 GSM and 2-MB concentrations in raw water and treatment unit of waterworks in Shanghai

Index (指标)	Sample (水样)	Date			
		2005. 10	2005. 11	2005. 12	2006. 1
2-MB $/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	1	0.06	7.77	-	2.85
	2	3.80	11.63	-	4.84
	3	1.67	9.87	-	4.48
	4	ND	ND	-	3.20
GSM $/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	1	7.50	10.61	18.35	14.74
	2	8.26	12.82	12.21	13.43
	3	4.68	10.15	15.41	-
	4	4.12	9.29	19.84	8.92

*: 1. 黄浦江原水 (raw water from Huangpu River); 2. 水厂原水 (raw water from waterworks); 3. 沉淀出水 (effluent from sedimentation); 4. 水厂出水 (effluent); ND: 未检出 (no detection)

夏季藻类的繁殖达到高峰后, 在夏末开始死亡, 由于 GSM 和 2-MB 为藻类的代谢产物, 因此 10、11 月是异臭物质的重要观察期, 同时也是异臭物质在水中含量较高的时期。由表 3 可见, 黄浦江原水中均存在一定浓度的 GSM 和 2-MB, 且 GSM 的含量高于 2-MB 的含量, 这与原水中产生上述两种异臭物质的微生物数量有关, 可能分泌 GSM 的微生物数量要大于产生 2-MB 的微生物数量, 有关黄浦江原水中异臭物质的来源问题有待进行深入的研究。11、12 月份异臭物质的浓度较高, 2-MB 最高时达到 7.77 ng/L , GSM 达到 18.35 ng/L , GSM 的含量超出了其嗅阈值。原水中较高浓度的异臭物质与水温的降低存在一定的相关性, 即由于气温降低, 大量浮游生物等微生物死亡, 从而导致异臭物质的大量释放。

由 GSM 和 2-MB 的调查数据可见, 常规工艺对异臭物质具有一定的去除效果, 约为 20% 左右; 此外去除效果存在一定的波动性, 甚至出现出水高于原水的情况, 说明常规工艺对异臭物质的去除效果不稳定。

(下转第 273 页)

从表 3 看出, 渣油色谱模拟蒸馏与减压馏程分析结果比较, 在实际样品分析中两者结果基本一致, 同一馏出百分数下温度相差不超过 15 。在装置控制点中 500 馏出收率摆动不超过 2 个单位, 说明该方法准确性较好^[8]。在 538 馏出中, 收率摆动较大, 是因为在模拟蒸馏的高温阶段, 基线容易上漂, 造成误差, 可以通过基线补偿功能来消除影响; 同时, 减压馏程会损失部分轻组分, 造成收率偏低; 样品存在重组分容易堵塞离子头, 要经常清洗。渣油的分析结果在 ASTM D1160 方法的再现性范围内, 但其馏程范围远高于 538 (ASTM D1160 只看到 538), 可以清楚地看出 630 以前的馏分分布。从整个馏程看出, 用色谱模拟蒸馏测定渣油馏程, 装置可以进一步提高切割温度, 获得更多的轻油收率。需要说明的是, 在模拟蒸馏中, 收率单位是质量百分数; 减压馏程的收率单位是体积百分数, 两者可以通过建立关联来减小误差。

参考文献:

- [1] SH/T0558 - 2004 石油馏分沸程分布测定法 (气相色谱法) [S].
- [2] ASTM D6352 - 04e1. Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in boiling range from 174 to 700 degrees C by gas chromatography [S].
- [3] ASTM D2887 - 04a Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography [S].
- [4] 张金锐, 伍意玉. 石油化工分析基础知识问答 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1995: 229.
- [5] ASTM D7169 - 05. Standard test method for boiling point distribution sample with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residue high temperature gas chromatography [S].
- [6] 杨海鹰. 气相色谱在石油化工中的应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 230 - 242.
- [7] ASTM D1160. Standard test method for distillation of petroleum products at reduced pressure [S].
- [8] 徐文炳, 雷荣孝, 楼秀钦. 色谱模拟蒸馏研究及应用 [J]. 石化技术与应用, 2001, 19(3): 195 - 197.

(上接第 269 页)

参考文献:

- [1] KRASNER SW, McGU REM J, FERGUSON V B. Taste and odors: the flavor profile method [J]. JAWWA, 1985, 77: 3 - 34.
- [2] JEROEN H M, BARTELS, BRADY B M, et al Training panelists for the flavor profile analysis method [J]. JAWWA, 1987, 79: 1 - 26.
- [3] ANDREW J W, ANDREA M D. Relationship between intensity, concentration, and temperature for drinking water odorants [J]. Wat Res, 2004, 38: 1604 - 1614.
- [4] LLOYD SW, LEA J M, ZMBA P V, et al Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase microextraction procedures [J]. Wat Res, 1998, 32: 2140 - 2146.
- [5] REBECCA M, PHILLIP P, RUSSELL S, et al Determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid-phase microextraction and gas chromatography - chemical ionisation/electron impact ionisation-ion-trap mass spectrometry [J]. Analyst, 1998, 123: 2155 - 2160.
- [6] WATSON S B, BROWNLEE B, SATCHWELL T, et al Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MB in source and drinking water using headspace SPME [J]. Wat Res, 2000, 34(10): 2818 - 2828.
- [7] MOHAMMAD R, YAGHOUB A, MOHAMMAD - REZA M H, et al Determination of organic compounds in water using dispersive liquid - liquid microextraction [J]. J Chromatogr, A, 2006, 1116(1): 1 - 9.
- [8] ZAFRA A, JUÁREZ M J B, BLANC R, et al Determination of polyphenolic compounds in wastewater olive oil by gas chromatography - mass spectrometry [J]. Talanta, In Press.
- [9] WU J M, EE K H, LEE H K Automated dynamic liquid - liquid - liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography - ultraviolet detection for the determination of phenoxy acid herbicides in environmental waters [J]. J Chromatogr, A, 2005, 1082(2, 5): 121 - 127.
- [10] 杨惠玲. 以二氧化氯对 Geosmin 与 2-MB 氧化去除之研究 [D]. 台湾: 逢甲大学, 2002.