

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.09.2016012504

陈贝, 刘劲松, 叶伟红, 等. 气相色谱-质谱/嗅辨法同步分析地表水中特征异味物质初探[J]. 环境化学, 2016, 35(9): 1928-1934

CHEN Bei, LIU Jinsong, YE Weihong, et al. Simultaneous identification of key odorous compounds in surface water by gas chromatography — mass spectrometry and olfactometry[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(9): 1928-1934

气相色谱-质谱/嗅辨法同步分析 地表水中特征异味物质初探*

陈 贝¹ 刘劲松^{1,2**} 叶伟红² 王 成² 李沐霏² 张胜军² 冯元群²

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州, 310014; 2. 浙江省环境监测中心, 杭州, 310015)

摘 要 建立了大体积固相萃取-气相色谱-质谱/嗅辨同步分析方法, 实现了实验室定性分析与人体嗅觉相结合的检测体系, 用于地表水中半挥发性主要致味有机物质的鉴别. 该方法能较为准确地判别地表水中 $0.312 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝基苯类、氯苯类、多环芳烃类物质的气味. 采集有代表性的 2 个废水样品和 6 个地表水样品, 结果表明, 同步检测方法定性检出半挥发性主要致味有机物质气味与原始水样气味有显著相关性, 但致味物质与污染物在水体的含量没有相关性. 该方法为水体异味污染事故的鉴定提供方法借鉴, 对水中异味物质的溯源具有指导作用.

关键词 地表水, 异味, 固相萃取, 气质联用, 嗅辨.

Simultaneous identification of key odorous compounds in surface water by gas chromatography — mass spectrometry and olfactometry

CHEN Bei¹ LIU Jinsong^{1,2**} YE Weihong² WANG Cheng² LI Mufei²
ZHANG Shengjun² FENG Yuanqun²

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China;
2. Zhejiang Environmental Monitoring Center, Hangzhou, 310015, China)

Abstract: An integrated method for the identification of key semi-volatile odorous organic compounds in surface water was established by gas chromatography-mass spectrometry and olfactometry. Odorous compounds such as nitrobenzene, chlorobenzene and polycyclic aromatic hydrocarbon were tested accurately at the level of $0.312 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Two wastewater samples and six surface water samples were tested by this method. It was revealed that the main semi-volatile odorous organic compounds had a significant correlation with the odor of water samples, but not with the concentrations of pollutants in water. This method provides an alternative for the survey of environmental pollution accident, beneficial for the source tracing of odorous substances in water.

Keywords: surface water, odor, solid phase extraction, gas chromatography-mass spectrum, odor discrimination.

近年来,随着世界范围内水环境质量的下降,地表水的异味事件经常发生,引起了人们广泛注

2016年1月25日收稿(Received: January 25, 2016).

* 浙江省科技厅项目(2014C03026)及省环保厅项目(2014A011)资助.

Supported by Science Technology Department of Zhejiang Province (2014C03026) and Zhejiang Environmental Protection Bureau (2014A011).

** 通讯联系人: Tel: 18958081370, E-mail: liu70923@163.com

Corresponding author, Tel: 18958081370, E-mail: liu70923@163.com

意^[1-2],如 2013 年杭州市自来水大面积出现橡胶味、塑料味等异味现象,致味原因至今不明.一般来说,地表水异味主要有天然异味和人为异味两大来源,前者主要由水中生物如藻类、微生物引起,后者主要由工业废水或生活污水直接排入水体引起^[3].如引起地表水源湖泊和水库发生异味的藻类和放线菌生长代谢过程中分泌的土味素和 2-甲基异冰片^[4]就属于天然异味源.人为异味来源非常广泛,美国加州大学 Suffet 教授基于前人的研究工作绘制出气味轮位图^[5],并列出一一些常见异味物质.其它特征异味来源及其检测技术也有文献报道^[6-7].前人工作很多关注在挥发性有机物的影响上,但在地表水异味事件处置过程中,大量致味物质并非来源于挥发性有机物或常见致嗅物质^[7]的影响,而是一些含量在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甚至 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别以下、来源于工业废水的排放或者人为源排放物质在水体分解代谢后产物引起的,且种类繁多,虽经实验室分析检出大量有机物,但无法明确究竟是哪一种或几种物质是水体异味的真正产生源.

嗅辨仪与质谱联用技术结合了质谱定性定量与人体嗅辨同步检测的优点,在食品分析^[8]、香精香料生产^[9]、白酒鉴别^[10]、以及饮用水异味嗅辨^[11]中应用较广.近年来,该联用技术在环境领域也日益得到应用. Agus 等^[12]利用该技术对由城市污水经多级处理而来的饮用水中异味物质进行了鉴别研究,仍能检测出 2,4,6-三氯苯甲醚、土臭素等异味物质.其它应用如废水处理、垃圾填埋渗滤液等有异味排放领域的研究^[13-14]也在逐年增加,但对于地表水中异味物质的定性定量及鉴别方法的有效建立很少见诸报道.

一般来说,地表水中异味有机物含量极低,常规的液液萃取、固相微萃取、固相萃取等预浓缩方法^[15]很难对超痕量如 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别的物质有效富集,但往往该类物质的嗅觉阈值却能达到该级别.大体积固相萃取技术虽然用时较长但有富集倍数非常高、有机溶剂用量较少、提取有机物广谱等优点,与气相色谱质谱联用,非常适合于地表水等介质中超痕量物质的检测^[16].

为研究地表水中的异味物质,特别是在地表水异味污染事件的应急处置中,探查引起水体主要致味物质非常重要.本文选择具有代表性的水源地采集水样及废水样品,在本实验室建立的大体积固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定地表水中超痕量半挥发性有机物的基础上^[16],初步建立地表水及废水中硝基芳烃类、氯苯类、多环芳烃类、农药类等半挥发性主要致味有机物质的气相色谱-质谱/嗅辨同步方法来实现实验室定性分析与人体嗅辨相结合的检测鉴别体系,以拓宽现有环境监测技术,促进仪器定性定量分析与人体嗅觉测试方法相关性研究.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 仪器与试剂

仪器:气相色谱-质谱联用仪 (Agilent 7890B-5977A);嗅辨仪 (Sniffer 9000 System) 配自动降温补湿功能;全自动固相萃取仪 (Dionex Autotrace280 SPE);超纯水系统 (Milli-Q, Millipore);旋转蒸发仪 (Buchi R-114);氮吹仪 (Organomation).

试剂:甲醇、二氯甲烷均为农残级 (J.T.Baker);无水硫酸钠 (Merck Drug & Biotechnology);12 种嗅辨标准物质 (乙酸丁酯、戊酸乙酯、环己酮、苯甲醛、 α -蒎烯、D-柠檬烯、苯乙酸甲酯、(+)-异薄荷醇、香茅醇、 β -月桂烯、 α -紫罗兰酮、香豆素, $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Sniffer);27 种半挥发性有机物标准物质 (苯胺、苯酚、1,3,5-三氯苯、硝基苯、2,4-二氯苯酚、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、3-硝基氯苯、4-硝基氯苯、2-硝基氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、2,4,6-三氯苯酚、1,2,3,4-四氯苯、1,4-二硝基苯、1,3-二硝基苯、1,2-二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、六氯苯、阿特拉津、五氯酚、2,4,6-三硝基甲苯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、苯并(a)芘、溴氰菊酯, $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, J&K, AccuStandard) 及氘代内标物质 (菲-D10, $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, J&K, AccuStandard);HLB 柱 (乙烯吡咯烷酮/二乙烯苯聚合物, 500 mg), C18 柱 (硅胶键合 C18, 400 mg),均采购于 Waters 公司.27 种半挥发性有机物和菲-D10 校准曲线浓度: $0.5, 1.0, 2.5, 5, 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

气相色谱条件:DB-5MS 色谱柱 ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);初始柱温 $40\text{ }^\circ\text{C}$, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 停留 0 min ,再以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 $310\text{ }^\circ\text{C}$,保持 3 min ;进样口温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$;不分流进样,由于色谱分离后

一半物质分流进入嗅辨仪,为增大灵敏度,将进样量提高至 2 μL ,溶剂延迟 7 min;载气,氦气, 1.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

质谱条件:EI 电离源,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,电子能量 70 eV,传输线温度 300 $^{\circ}\text{C}$,质量扫描范围 m/z : 30—500.

嗅辨仪条件:传输线温度 200 $^{\circ}\text{C}$,自动降温补湿水蒸气流速 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.3 样品前处理

采用全自动固相萃取技术大体积富集地表水或废水中有机污染物.将 HLB 柱与 C18 柱串联,使用前分别用 10 mL 二氯甲烷、甲醇、水活化及预淋洗固相萃取串联柱.每根串联柱约富集 4 L 地表水样,各采样点水样用 4 根串联柱富集,共计水样 16 L 左右(废水样品只需富集 1 L 左右).水样富集后,加入 3 mL 甲醇去除萃取柱中残留的大部分水,将串联柱分开,分别依次用 20 mL 二氯甲烷和 10 mL 甲醇淋洗两根萃取小柱.将所有二氯甲烷相收集合并后用无水硫酸钠脱水,加入 1.0 μg 氘代内标,并用二氯甲烷定容至 1.0 mL.同时收集所有甲醇相并浓缩定容至 1.0 mL.各取定容后二氯甲烷相样品和甲醇相样品用于气相色谱质谱/嗅辨法定性定量检测半挥发性有机物及臭味鉴别.

全程序空白样品分析:取 16 L 实验室超纯水,按全程序空白要求进行采样、运输、保存,并按照上述固相萃取条件进行样品富集分析.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 同步分析方法

取 2 μL 大体积固相萃取富集后地表水样品进入气相色谱进行毛细管色谱分离,分离后样品经三通阀一半进入质谱定性定量分析,另外一半由一定长度的空毛细管引入嗅辨仪.分析人员在观察色谱峰的同时,由嗅辨仪喇叭口同步进行人工嗅辨,记录色谱出峰时间、嗅味时间及嗅味特征.为保证嗅辨效果,在人工嗅辨前,控制嗅辨仪传输线温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,水蒸气流速为 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右,对色谱分离后高温样品气进行加湿、降温,以模拟实际环境条件,增强嗅辨的可比性.样品分析完成后,将质谱定性结果、嗅辨同步检验结果和原始水样嗅辨结果相比较,得出水质异味的可能主要致味物质.

2.2 嗅辨标准物质定性识别

为提高检测结果的准确性,嗅辨人员在样品检测前需要进行嗅味识别.在选定的色谱条件下,对 5.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的嗅辨混标进行仪器定性分析和嗅辨同步检验.表 1 列出了不同嗅辨标准物质在气相色谱/质谱中的定性结果、出峰时间、以及嗅辨仪嗅辨时间和鉴定气味.由表 1 可知同一物质嗅辨时间较色谱保留时间延迟 0.1 min 左右,可能和分流后辅助加湿导致样品峰在毛细管中运行距离加长有关,也和人体嗅辨后反应延迟有关,但在实际水样测定中可以用修正值进行补偿.

表 1 嗅辨标准物质质谱定性及嗅辨结果

Table 1 The results of GC/MS identification and odor discrimination of standard compounds

| 质谱保留时间 Retention time/min | 定性物质 Identified compounds | 嗅辨时间 Odor time/min | 嗅辨气味鉴定 Odor discrimination |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 16.15 | 乙酸丁酯 | 16.24 | 果香 |
| 17.90 | 戊酸乙酯 | 17.98 | 苹果香 |
| 18.72 | 环己酮 | 18.82 | 泥土气息 |
| 19.20 | 苯甲醛 | 19.29 | 苦杏仁味 |
| 19.68 | α -蒎烯 | 19.79 | 松木,树脂香 |
| 20.23 | D-柠檬烯 | 20.35 | 橘子味 |
| 22.79 | 苯乙酸甲酯 | 22.88 | 蜂蜜香甜味 |
| 23.01 | (+)异薄荷醇 | 23.12 | 清凉,薄荷香 |
| 23.22 | 香茅醇 | 23.32 | 甜玫瑰香 |
| 23.82 | β -月桂烯 | 23.94 | 清淡的香脂香气 |
| 25.19 | α -紫罗兰酮 | 25.30 | 紫罗兰味 |
| 26.84 | 香豆素 | 26.95 | 芳香 |

2.3 环境人为源标准物质半定量初步识别

为了解人为源对地表水异味的影响,初步建立人体嗅辨与气相色谱质谱同步分析定性定量技术,参照“地表水环境质量标准”(GB3838—2002)及文献[16],将 5.0 μg 的 27 种优控半挥发性有机物标准添加至 16 L 地表水样品中进行基体加标实验,制备成 0.312 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的基体加标水样,采用前述大体积固相萃取进行富集,浓缩,加入 1.0 μg 内标定容至 1.0 mL,进行气相色谱-质谱与嗅辨同步分析,结果见表 2。根据内标与标准物质的峰面积比及精确加入的内标量,计算出该富集方法的加标回收率在 73.3%—106.2%之间,方法性能符合质量控制要求。由表 2 可知,苯酚、1,3,5-三氯苯、六氯苯、阿特拉津、邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)和溴氰菊酯等物质可能由于组分在毛细管柱分离后仍未能达到足够的时间间隔导致嗅辨时间与邻近组分产生嗅觉干扰或掩盖,或因组分浓缩后的浓度仍低于其异味阈值等因素而未能被有效辨别,其它物质包括痕量的硝基苯类、氯苯类、多环芳烃类物质经浓缩后可以明显被嗅辨出来,嗅辨气味与文献标识纯物质气味类似度较高。因此,该方法为定量鉴别水中异味物质提供了一定的参考,但受有机物色谱分离效果、相邻致嗅物质气味的差异性、个体嗅觉灵敏度的差异及致嗅物质阈值大小的影响,建立不同嗅味物质的定量限仍需开展大量的实验。

表 2 0.312 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 地表水优控半挥发性有机物嗅辨分析结果

Table 2 The odor discrimination results of 0.312 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ priority controlled semi-volatile organic compounds in surface water

| 类别 Categories | 物质 Compounds | 标准品气味(文献值) Standards odor(literature data) | 嗅辨气味 Odor discrimination | 基体加标回收率 Matrix recovery/% |
|----------------------------|-----------------|---|-----------------------------|------------------------------|
| 地表水环境质量 标准优控半挥发 性有机物 | 苯酚 | 墨水味 | 未能识别 | 82.0 |
| | 苯胺 | 刺激性气味,油墨味 | 微氨味 | 76.6 |
| | 硝基苯 | 苦杏仁味 | 坚果味 | 81.2 |
| | 1,2,3-三氯苯 | 特殊气味,芳香味,刺鼻油漆味 | 油漆味 | 73.3 |
| | 2,4-二氯苯酚 | 特殊臭味 | 刺激性气味 | 81.3 |
| | 1,2,4-三氯苯 | 特殊气味,芳香味,刺鼻油漆味 | 油漆味 | 76.7 |
| | 1,3,5-三氯苯 | 特殊气味,芳香味,刺鼻油漆味 | 未能识别 | 77.0 |
| | 3-硝基氯苯 | 苦杏仁味 | 烘烤味 | 76.3 |
| | 4-硝基氯苯 | 苦杏仁味 | 烘烤味 | 78.4 |
| | 2-硝基氯苯 | 苦杏仁味 | 烘烤味 | 76.9 |
| | 1,2,3,5-四氯苯 | 令人不愉快的气味 | 略刺激性气味 | 73.8 |
| | 1,2,4,5-四氯苯 | 令人不愉快的气味 | 略刺激性气味 | 76.3 |
| | 2,4,6-三氯苯酚 | 强烈的苯酚气味 | 刺激性气味 | 81.8 |
| | 1,2,3,4-四氯苯 | 令人不愉快的气味 | 略刺激性气味 | 74.6 |
| | 1,4-二硝基苯 | 刺鼻气味 | 刺激性气味 | 88.1 |
| | 1,3-二硝基苯 | 刺鼻气味 | 刺激性气味 | 84.8 |
| | 1,2-二硝基苯 | 刺鼻气味 | 刺激性气味 | 81.7 |
| | 2,4-二硝基甲苯 | 刺激性气味 | 微烘烤味,芳烃味 | 82.3 |
| | 2,4-二硝基氯苯 | 苦杏仁味 | 坚果味 | 93.7 |
| | 2,4,6-三硝基甲苯 | 刺激性气味 | 微烘烤味,芳烃味 | 81.4 |
| | 六氯苯 | 略有香气 | 未能识别 | 75.2 |
| | 阿特拉津 | 刺激性气味 | 未能识别 | 80.2 |
| | 五氯酚 | 苯味,辛辣臭味 | 微臭 | 89.0 |
| | 邻苯二甲酸二丁酯 | 稍有芳香味 | 微甜味 | 102.6 |
| | 邻苯二甲酸二(2-乙基己酯) | 特殊气味,芳香味,刺鼻油漆味 | 未能识别 | 106.2 |
| | 苯并(a)芘 | 芳香味 | 芳烃味 | 96.4 |
| | 溴氰菊酯 | 无味 | 未能识别 | 102.9 |
| 其它主要定性 检出物质 | 1-金刚烷醇 | 无 | 土腥味 | — |
| | 二叔丁基苯酚 | 墨水味 | 苯酚臭味 | — |
| | 雪松醇 | 杉木芳香味 | 芳香味 | — |
| | 直链及支链烷烃类物质 | 特殊气味 | 焦味 | — |

2.4 实际水样测定

2.4.1 废水样品测定

采集两家化工厂废水样品,按照前述固相萃取前处理方法处理,处理后样品进行人体嗅辨与气相色谱质谱同步分析,检测结果见表 3。由表 3 可知,化工厂 1[#]废水经嗅辨员辨别为油漆味,废水经固相萃取前处理后主要检出物质为 3 种二甲苯类异构体和丙二醇甲醚,质谱嗅辨同步辨别气味分别为油漆味和清香味,因此可以定性判断化工厂 1[#]废水主要致味物质为二甲苯类化合物。化工厂 2[#]废水样品人工嗅辨主要为薄荷味和醚样混合气味,质谱定性出的物质相对较多,同步嗅辨物质气味种类也较多,且由于出峰时间接近,各嗅辨气味间会产生一定的干扰,但对于色谱良好分离的环己酮和乙二醇单丁醚,其色谱出峰时所闻到的气味与废水样气味最为相似,故可判断化工厂 2[#]废水的主要致味物质为环己酮和乙二醇单丁醚。该结果为水体污染事故溯源提供了一个参考途径。

表 3 化工厂废水水质谱定性及嗅辨同步分析结果

Table 3 The GC/MS identification and odor discrimination results of chemical plants' wastewaters

| 化工厂 1 [#] 废水 Wastewater of 1 [#] chemical plant | | | 化工厂 2 [#] 废水 Wastewater of 2 [#] chemical plant | | |
|--|---------------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|--------------------------------|
| 水样气味 Odor of wastewater | 定性物质 Identified compounds | 嗅辨气味 Odor discrimination | 水样气味 Odor of wastewater | 定性物质 Identified compounds | 嗅辨气味 Odor discrimination |
| 油漆味 | 丙二醇甲醚 | 清香味 | 薄荷味、醚味 | N,N-二甲基甲酰胺 | 微氨味 |
| | 1,3-二甲苯 | 油漆味 | | N,N-甲基乙酰胺 | 微氨味 |
| | 1,2-二甲苯 | 油漆味 | | 环己酮 | 薄荷味 |
| | 1,4-二甲苯 | 油漆味 | | 乙二醇单丁醚 | 醚味 |
| | | | | 2-甲基环己酮 | 薄荷味,淡 |
| | | | | 三甲基吡嗪 | 坚果味 |
| | | | | 2-乙基己醇 | 花香 |

2.4.2 地表水样品测定

采集某流域 5 个地表水样和 1 个水厂出口水样。A、B 为该流域上游的不同支流地表水,区域分布有较多的工业区;C、D 为流域干流地表水,E、F 为流域下游某水厂进口与出口。样品采集后,现场记录水样外观的清澈或混浊程度,并由不同人员对水样的气味进行初步判断,回实验室后由专业嗅辨员嗅辨并记录水样气味。利用大体积固相萃取方法对 6 个水样进行富集,加标定容后进行人体嗅辨与气相色谱质谱同步分析(表 4)。不同地区的水样中均检测出一定量的直链及支链烷烃类、长链脂肪酸类物质,由于共性较大,且该类物质对地表水异味贡献相对较小,未列入结果中。由表 4 可知,质谱定性检出物质嗅辨气味与原始水样气味之间有一定的相关性。A、C、D、E 各采样点地表水的主要致味物质初步判定分别可能为 3-三氟甲基苯胺、2-氟代吡啶、2,4-二叔丁基苯酚、1-金刚烷醇等或者与该类物质有关联的一些污染物,不同地区致味物质并不相同。但受地表水水质有机物质来源复杂性、有机物本身气味是否具有明显的特征性、不同异味物质气味协同或拮抗相互作用、色谱分离的有效性不足致不同异味物质之间相互干扰、污染物质谱定性检出限与人体嗅辨灵敏度的差异性以及样品中有机物提取效率的充分性等因素影响,质谱定性检出物质的气味与原始水样异味无法完全对应,但该鉴别结果对水质异味物质的判别及溯源有较强的指导意义。B 点地表水和 F 点采集的饮用水样品中虽然能检出一些异味物质,但该类物质与水样原始气味相关性较弱。另外,在异味物质鉴别过程中发现,在 GC/MS 总离子流图中能够观察到一些峰面积相对较高的有机物,在嗅辨仪中却无明显异味辨别出来;或者色谱分离后嗅辨仪能感觉到明显的异味,在总离子流图上并无明显的色谱峰出现,致使该类致味物质无法进行质谱定性。这可能是由于异味物质的气味强度不仅与该物质的浓度有关,更重要的影响因素在于该物质的异味阈值以及更深层次的韦伯-费希纳定律影响(W-F 斜率)^[17-18]。总之,异味物质的气味强弱与物质在水体中的浓度不存在简单的线性比例关系,致味物质不一定为水中的主要污染物。

表 4 各采样点水样性状、气味、特征异味物质 GC/MS 定性及嗅辨结果

Table 4 The clarity, odor of water samples and GC/ MS identification and odor discrimination results of key odorous compounds

| 采样点 Sampling point | 水样外观 Clarity of water samples | 水样气味 Odor of water samples | 特征异味物质 Key odorous compounds | 嗅辨气味 Odor discrimination |
|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 空白 | 清澈 | 无 | 邻苯二甲酸二丁酯 | 无 |
| | | | 邻苯二甲酸二甲酯 | 无 |
| | | | 长链烷烃类物质 | 橡胶味 |
| A | 稍浑浊 | 油味 | 3-三氟甲基苯胺 | 油墨味 |
| | | | 3-三氟甲基苯酚 | 刺激性气味 |
| | | | 二乙二醇乙醚 | 醚味 |
| | | | 4-乙基-3-甲基苯酚 | 塑料味 |
| | | | 三乙基磷酸 | 未能识别 |
| | | | 2-氯-5-三氟甲基苯胺 | 刺激性气味 |
| | | | 2,5-二甲基苯甲醛 | 杏仁味 |
| | | | 1,2-二乙氧基苯 | 未能识别 |
| | | | 二叔丁基苯酚 | 苯酚臭味 |
| | | | B | 浑浊 |
| 乙草胺 | 甲苯味 | | | |
| 异丙甲草胺 | 刺激性气味 | | | |
| C | 浑浊 | 土味,略刺激性气味 | 2-氟代吡啶 | 土腥味,腐味 |
| | | | 3-氯代苯胺 | 氨臭味 |
| | | | 4-硝基氯苯 | 苦杏仁味 |
| | | | 雪松醇 | 杉木芳香 |
| | | | 二苯酮 | 甜味,玫瑰香味 |
| D | 浑浊 | 腐味 | 4-硝基氯苯 | 苦杏仁味 |
| | | | 1-金刚烷醇 | 土腥味 |
| | | | 2,4-二叔丁基苯酚 | 腐臭味 |
| E | 稍浑浊 | 土腥味 | 3-氯代苯胺 | 氨味 |
| | | | 4-硝基氯苯 | 杏仁味 |
| | | | 1-金刚烷醇 | 土腥味 |
| | | | 二苯酮 | 未能识别 |
| | | | 四甲基联苯 | 芳烃味 |
| F | 清澈 | 消毒水味 | 苯甲酮 | 未能识别 |
| | | | 1-金刚烷醇 | 土腥味 |
| | | | 四甲基联苯 | 未能识别 |

3 结论 (Conclusions)

本实验建立了半挥发性有机物大体积固相萃取-气相色谱-质谱/嗅辨同步分析方法来实现实验室分析与人体嗅觉相结合的检测鉴别体系.对 $0.312 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的基体加标地表水样能较准确地判别硝基苯类、氯苯类、多环芳烃类物质.该检测体系可以用于废水及地表水样品主要致味物质的鉴别,对污染事故异味物质的判定及溯源有较强的指导意义,也为环境事故应急监测提供一种新思路.但由于地表水污染物种类繁多、不同物质特征气味的差异、不同气味间的协同或拮抗作用、大体积浓缩其检出限可能仍低于其异味阈值等因素干扰,气相色谱质谱/嗅辨同步定性检出物质的气味与原始水样异味无法做到一一对应,另外,在嗅辨过程中,由于各异味物质气味强弱受异味阈值及 W-F 斜率影响与物质在水体中的浓度不存在线性关系,致味物质不一定为水中的主要污染物.

参考文献 (References)

- [1] CHEN Q, LUO S, YUAN Z, et al. Simultaneous determination of ten taste and odor compounds in drinking water by solid-phase micro-extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(11): 2313-2323.
- [2] 王利平,虞锐鹏,刘扬岷,等.气相色谱-质谱联用测定富营养化水体中的异味物质[J]. *理化检验(化学分册)*, 2006, 42(12): 1013-1015.
- WANG L P, YU R P, LIU Y M. Hyphenated GC-MS determination of smelly substances in eutrophic water [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2006, 42(12): 1013-1015 (in Chinese).
- [3] DENG Z, LIN Z, ZOU X, et al. Model of hormesis and its toxicity mechanism based on quorum sensing: A case study on the toxicity of sulfonamides to photobacterium phosphoreum [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(14): 7746-7754.
- [4] STEVEN W, LOYD L. Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extract ion procedures [J]. *Water Research*, 1998, 32(7): 2140-2146.
- [5] SUFFET I H. The drinking water taste and odor wheel for the millennium; Beyond geosmin and z-methylisoborneol [J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(6): 1-13.
- [6] 刘祖发,张素琼,卓文珊,等.广州市海珠区地表水中致嗅物质及毒性分析[J]. *湖泊科学*, 2013, 25(6): 900-906.
- LIU Z F, ZHANG S Q, ZHUO W S, et al. Research of odor compounds and toxicity in the surface water of Haizhu District in Guangzhou [J]. *Lake Science*, 2013, 25(6): 900-906 (in Chinese).
- [7] 马康,张金娜,何雅娟,等.顶空固相微萃取-气质联用测定环境水样中 7 种痕量土霉味物质[J]. *分析化学*, 2011, 39(12): 1823-1829.
- MA K, ZHANG J N, HE Y J, et al. Determination of seven musty odor compounds in water by gas chromatography mass spectrometry with headspace solid phase micro-extraction [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 39(12): 1823-1829 (in Chinese).
- [8] XIE J C, SUN B G, ZHENG F P, et al. Volatile flavor constituents in roasted pork of Mini-pig [J]. *Food Chemistry*, 2008, 109: 506-514.
- [9] 孙琼. GC/MS 结合智能辅助调香系统在烟用香精仿香中的应用[D].长沙:中南大学学位论文, 2014.
- SUN Q. Study on the imitation of tobacco flavoring by GC/MS and computer-aided flavor-adjusting software[D]. Changsha: Central South University, 2014 (in Chinese).
- [10] FRETZ C, KANEL S, LUISIER J L, et al. Analysis of volatile components of Petite Arvine wine [J]. *European Food Research Technology*, 2005, 221: 504-510.
- [11] EAUX L, WILSON P, WILSON W. Design and application of a GC-Sniff/MS system for solving taste and odour episodes in drinking water [J]. *Water Science & Technology*, 2004, 49(9): 81-87.
- [12] AGUS E, LIM M H, ZHANG L F, et al. Odorous compounds in municipal wastewater effluent and potable water reuse systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45: 9347-9355.
- [13] BRATTOLI M, DE GENNARO G, DE PINTO V, et al. Odour detection methods: Olfactometry and chemical sensors [J]. *Sensors*, 2011, 11: 5290-5322.
- [14] HAYES J E, STEVENSON R J, STUETZ R M. The impact of malodour on communities: A review of assessment techniques [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 500: 395-407.
- [15] 郁建栓.固相萃取-气相色谱/质谱法测定地面水中半挥发性有机物[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(4): 331-333.
- YU J S. Determination of semi-volatile organic compounds in groundwater samples by gas chromatography-mass spectrometry with solid phase extraction [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25(4): 331-333 (in Chinese).
- [16] 陈贝,冯元群,张胜军.地表水中半挥发性有机物和氨基甲酸酯农药同步萃取技术研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2016, 28(6).
- CHEN B, FENG Y Q, ZHANG S J. The Investigation on synchronous extraction of semi-volatile organic compounds and carbamates from surface water [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, accepted. (in Chinese).
- [17] WU C D, LIU J M, ZHAO P, et al. Conversion of the chemical concentration of odorous mixtures into odour concentration and odour intensity: A comparison of methods [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 127: 283-292.
- [18] 赵鹏,刘杰民,伊芹,等.异味污染评价与治理研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 310-325.
- ZHAO P, LIU J M, YIN Q, et al. Advance on the study of odor assessment and treatment [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1): 310-325 (in Chinese).