

岛津异味分析系统结合 GCMSMS 筛查水中的异味物质

GCMSMS-094

摘要：本文采用岛津公司异味分析系统 (Off-Flavor Analyzer) 结合 GCMS-TQ8040 三重四极杆串级气相色谱质谱仪，建立了生活饮用水中 150 种异味物质的筛查方法，分别进行正常水样和异常水样的筛查，并将分析所得的数据进行比较，找出导致异味的 8 种成分候选，采用数据库中生成的标准曲线进行半定量的分析，将估算出的浓度与臭气阈值进行比较，最后找到 6 种异味成分。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合水中异味物质的筛查。

关键词：三重四极杆串级气质 异味分析 水中异味物质

近年来我国饮用水异味问题发生频繁，异味已成为影响饮用水水质的重要指标之一。明确异味类型、识别出相应的异味物质，对于预防和控制异味问题具有重要意义。目前异味物质的检测方法一般有感官检测法、仪器检测法和其他检测方法。其中 GCMS 方法是应用最为广泛的，GCMS 可检查出样品中含有何种成分（定性分析），以及该成分的含量（定量分析）。它在分析异味成分时，将正常品和异常品分析所得的数据进行比较，找出导致异味的成分候选，确认样品中的浓度是否高于臭气阈值。

但使用 GCMS 分析异味成分时需进行分析条件的研究和数据的解析工作，人力消耗大，同时也需要异味成分的感官信息和臭气阈值等信息，对于在异味方面知识和经验尚浅的分析人员而言，作业存在困难。

岛津异味分析系统是由数据库 (Smart Database) 结合 GCMS 单级质谱仪或 GCMSMS 三重四极杆串级质谱仪构成的系统，也可以同时连接 Sniffer 嗅辨仪。数据库登录有对导致异味的主要成分（约 150 种化合物）和分析时所需的参数和感官信息（气味特征和臭气阈值等）。因此，即使是在异味分析方面知识和经验尚浅的分析人员，也可马上开始异味成分的分析。

本文利用 HS-SPME-GCMSMS 结合岛津异味数据库，可实现在无标准品的情况下快速建立饮用水中 150 种异味物质的筛查方法，分别进行正常水样和异常水样的筛查，并将分析所得的数据进行比较，找出导致异味的 8 种成分候选。采用数据库中生成的标准曲线进行半定量的分析，将估算出的浓度与臭气阈值进行比较，最后找到 6 种异味成分。

实验部分

1.1 仪器

AOC-6000 自动进样器 +GCMS-TQ8040 三重四极杆串级气质联用仪

1.2 分析条件

GCMS 分析条件：

色谱柱：InertCap Pure-Wax ,30 m×0.25 mm
×0.25 μm

进样口温度：250℃

柱温程序：50℃ (5 min)_10℃ /min_250℃ (10 min)

载气控制方式：恒压，83.5kPa

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200℃

接口温度：250℃

采集模式：MRM(MRM 离子对见 Off-Flavor 数据库)

1.3 样品前处理

在 20 mL 的顶空瓶中分别加入 10 mL 正常水样及异味水样（某用户提供），用带 PTFE 涂层硅胶垫的瓶盖密封，采用萃取头 Carbon WR(95 μm) 在 80℃萃取 30 min，在进样口解析 2 min。

结果讨论

异味分析系统 (Off-Flavor Analyzer) 的数据库中登录有对导致异味的主要成分 (约 150 种化合物) 进行分析时所需的参数和感官信息 (气味的种类和臭气阈值等), 内含 3 种不同色谱柱的保留指数, 只需分析正构烷烃的混合标准样品并使用保留指数修改功能, 即可简单预测所登录异味成分被检测处的保留时间。此外, 可使用 Smart MRM 功能, 通过数据库自动创建分析方法文件。如提前进行内标校准, 所创建的方法文件中会登录有半定量用的校正曲线, 因此, 可计算被检测成分的半定量值。

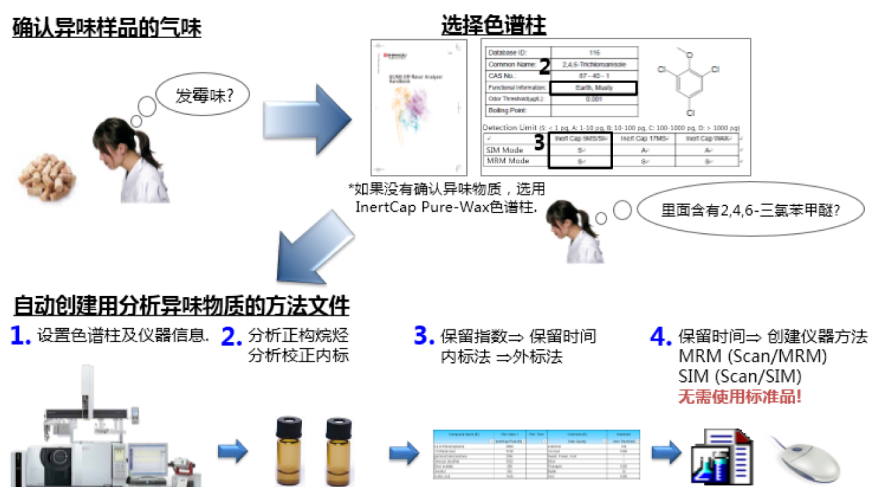


图1 使用异味分析数据库的创建MRM方法过程

2.1 正常水样与异味水样数据的分析

采用生成的 MRM 方法在分析异味成分时, 将正常水样和异常水样分析所得的数据进行比较, 找出导致异味的成分候选, 确认样品中的浓度是否高于臭气阈值。本次实验, 比较正常水样和异常水样分析所得的数据, 在异常水样中检测到 8 种异味物质, 采用数据库中生成的标准曲线进行半定量的分析, 将估算出的浓度与臭气阈值进行比较, 最后找到 6 种异味成分。异味组分具体列表见后页表 1。图 2 是异常水样中 beta-Ionone 化合物的信息。

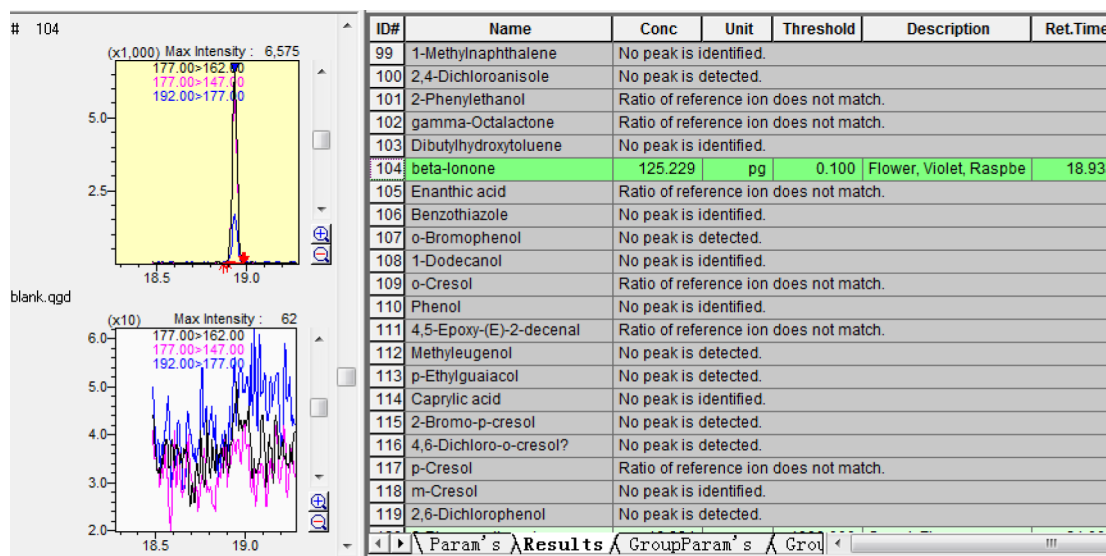


图2 异常水样中beta-Ionone化合物的信息(左上图: 异常品中beta-Ionone的MRM图, 左下图: 正常水样中beta-Ionone的MRM图, 右图: beta-Ionone化合物的估算浓度, 臭气阈值及气味特征信息。)

2.2 异常水样中检测到的异味物质的 MRM 图

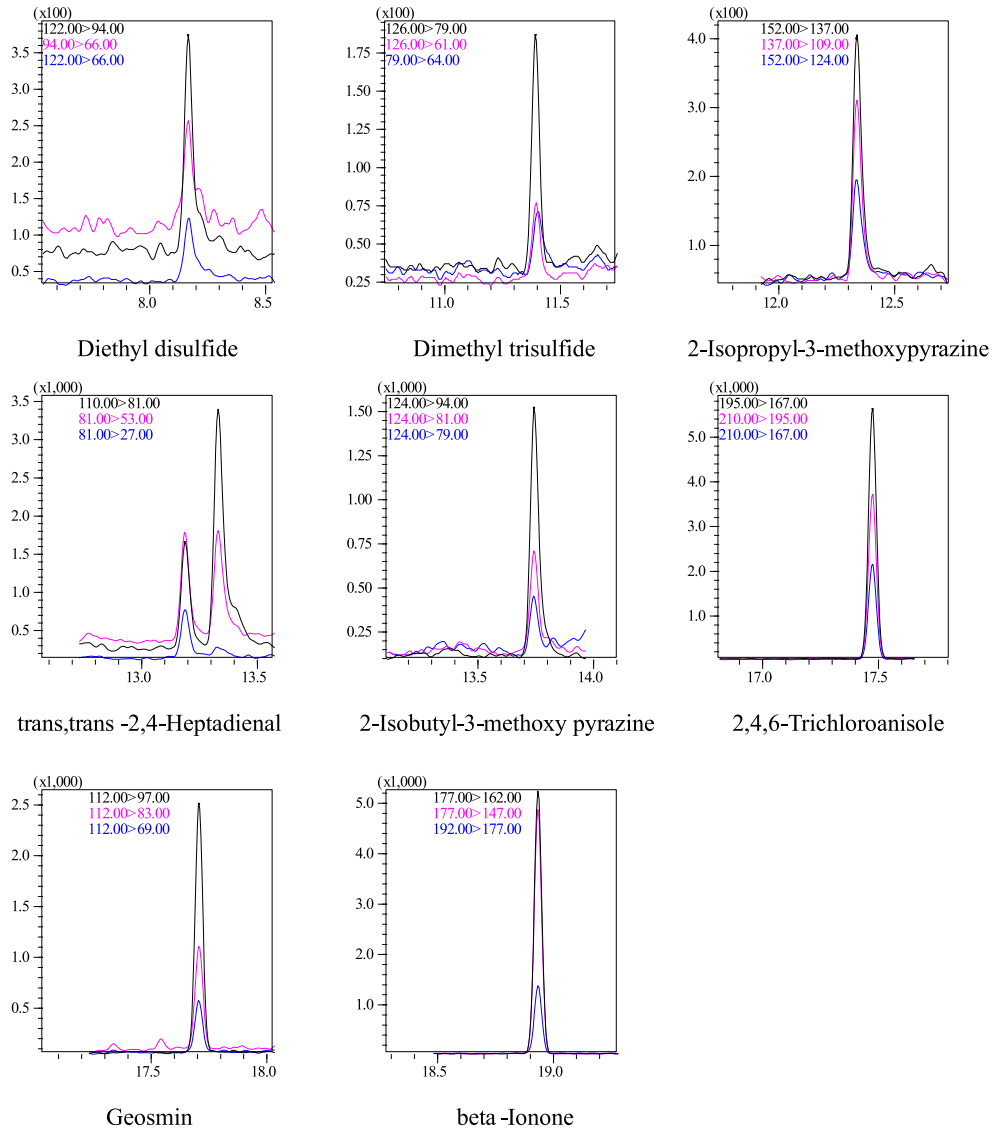


图3 异常水样中检测到的异味物质的MRM图

结论

使用岛津异味分析系统结合 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪，无须标准品即可建立了生活饮用水中 150 种异味物质的筛查方法，通过比较正常水样和异常水样分析所得的数据，在异常水样中检测到 8 种异味物质，采用数据库中生成的标准曲线进行半定量的分析，将估算出的浓度与臭气阈值进行比较，最后找到 6 种异味成分。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合水中异味物质的筛查。即使是在异味分析方面知识和经验尚浅的分析人员，也可马上开始异味成分的分析。

表1 异常水样中检测到8种异味物质

| No. | 英文名称 | 中文名称 | CAS 号 | 估算浓度 | 气味阈值 (注2) | 气味特征 (注2) | 信噪比 |
|-----|--------------------------------|--------------------|------------|---------|-----------|----------------------------|---------|
| 1 | Diethyl disulfide | 二乙基二硫醚 (注1) | 110-81-6 | 0.596 | 50 | Moldy, Sulfur | 60.33 |
| 2 | Dimethyl trisulfide | 二甲基三硫 | 3658-80-8 | 0.386 | 0.1 | Cabbage, Fish, Sulfur | 100 |
| 3 | 2-Isopropyl-3-methoxy-pyrazine | 2-甲氧基-3-异丙基吡嗪 | 25773-40-4 | 4.723 | 0.01 | Earth, Pea | 82.6 |
| 4 | trans,trans-2,4-Heptadienal | 反,反-2,4-庚二烯醛 (注1) | 5910-85-0 | 43.85 | 2000 | Stir-fried oil, Burnt | 39 |
| 5 | 2-Isobutyl-3-methoxy-pyrazine | 2-甲氧基-3-(2-甲基丙基)吡嗪 | 24683-00-9 | 7.627 | 0.01 | Earth, Spice, Green pepper | 128.85 |
| 6 | 2,4,6-Trichloroanisole | 2,4,6-三氯苯甲醚 | 1984-65-2 | 78.032 | 0.001 | Earth, Musty | 1685.25 |
| 7 | Geosmin | 土臭素 | 19700-21-1 | 24.632 | 0.1 | Earth, Beet | 998 |
| 8 | beta-Ionone | β-紫香酮 | 79-77-6 | 125.229 | 0.1 | Flower, Violet, Raspberry | 1635.5 |

注1: 红色标记的化合物估算浓度为小于气味阈值的1/10, 不会对气味造成影响。

注2: 气味阈值和气味特征为数据库中各个异味组分登记的信息, 可以显示在结果报告中。