

GCMSMS 结合 Off-Flavor 系统分析环境中 水中异味物质

GCMSMS-161

摘要：使用三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050NX 并结合具有岛津特色的 Off-Flavor 数据库，建立了 150 种挥发性异味组分的分析方法，对某区域的河水进行筛查分析。该方法建立速度快，操作简单，能够实现定性及半定量分析，适用于快速筛查水中可疑异味组分，并可为进一步进行准确分析节约时间、节省费用。

关键词：GC-MS/MS Off-Flavor 数据库 水 异味物质

水，是生命之源，水环境的优劣间接或直接地影响人类身体健康、影响工农业生产以及水生物的生存状况。随着国家的发展，生态环境受到更多的关注和重视，尤其是河水、湖水起着运输、排水、农业灌溉等作用，所以，国家针对河水、湖水污染严重的问题，进行了全面的治理，也取得了优异的成绩，使河水、湖水的污染情况得到了很好的改善。

岛津异味分析系统是根据市场需求研发的一套完整

的解决方案，包括相应的方法文件，硬件条件以及 150 种异味组分构成的异味系统数据库（包括单四极质谱和串联四极杆质谱的参数及相应感官信息），为有需求客户提供方便、快速的异味物质筛查方法，并能对检出异味物质进行半定量。

本文使用 AOC-6000 自动进样器结合岛津高端型号气质联用仪 GCMS-TQ8050NX 分析某区域河水的水样，并对比了不同类型 SPME 萃取纤维头用于分析的结果。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050NX+AOC-6000

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维头 1：65 μ mPDMS/DVB；

SPME 纤维头 2：9 μ m WR/Carboxen/PDMS

老化温度：270 $^{\circ}$ C

老化时间（萃取前）：0 min

平衡温度：80 $^{\circ}$ C

平衡时间：5 min

萃取时间：10 min

进样口温度：250 $^{\circ}$ C

解吸时间：2 min

老化时间（萃取后）：5 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：InertCap Pure-Wax, (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)

柱温程序：50 $^{\circ}$ C (5 min) $_$ 10 $^{\circ}$ C /min $_$ 250 $^{\circ}$ C (10 min)

载气压力：83.5 kPa

进样方式：不分流进样

离子化方式：EI

离子源温度：200 $^{\circ}$ C

接口温度：250 $^{\circ}$ C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集方式：MRM 数据采集

1.3 样品前处理

称取河水水样 1 mL，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 自动进样器，固相微萃取（SPME）方法进样，以 GCMS-TQ8050NX 检测。

结果与讨论

2.1 异味分析系统方法建立流程

岛津异味分析系统包括异味数据库及对应不同色谱柱相应的方法包，每个方法文件里面包含方法文件和批处理文件。本文采用 InertCap Pure-Wax 色谱柱，打开对应的 InertCap Pure-Wax 文件夹，运行相应批处理文件，依次采集正构烷、校正曲线补正用样品。正确识别 C9~C30 正构烷烃并保存（见图 1）；识别校正曲线补正用样品采集（见图 2）。

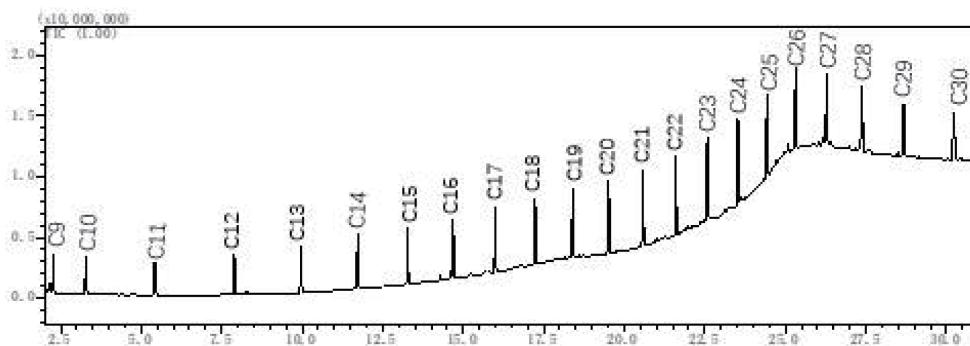


图1 正构烷烃 (C9-C30) 色谱图

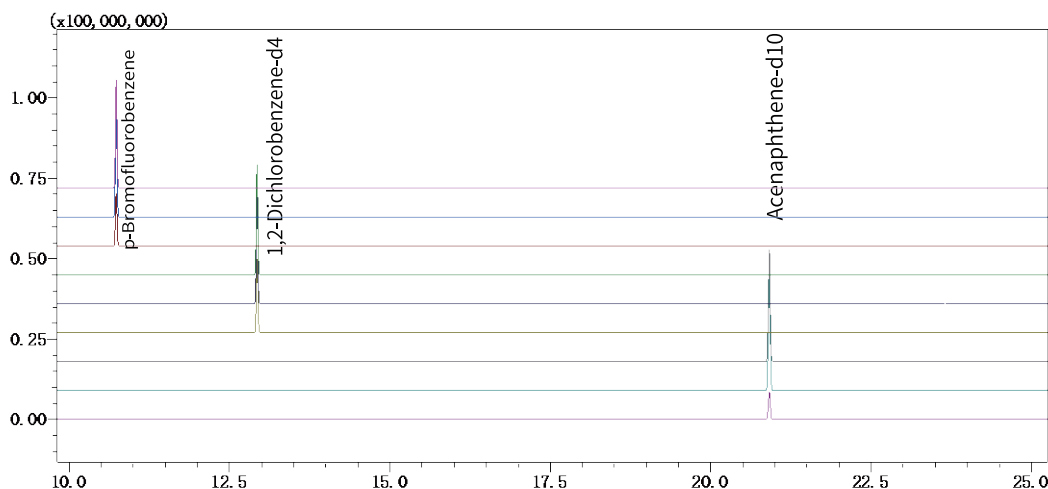


图2 校正曲线补正用样品谱图

首先正确识别 C9~C30 的正构烷烃，保存，如图 1。正确识别校正补正用样品即内标谱图。打开 Off-flavor 数据库，结合正构烷烃数据和内标数据，自动创建 150 种挥发性组分的定性及半定量方法。

2.2 河水样筛查结果

采用 3.1 中建立的采集方法，采集河水样品，分别使用两种类型 SPME 纤维头进行富集并分析，测定谱图见图 3、图 4，测试结果如图 5 和表 1、表 2 所示。

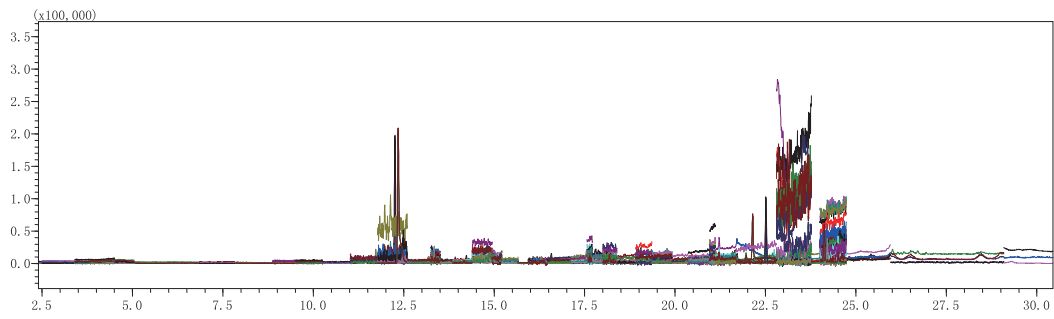


图3 河水样品谱图 (纤维头1)

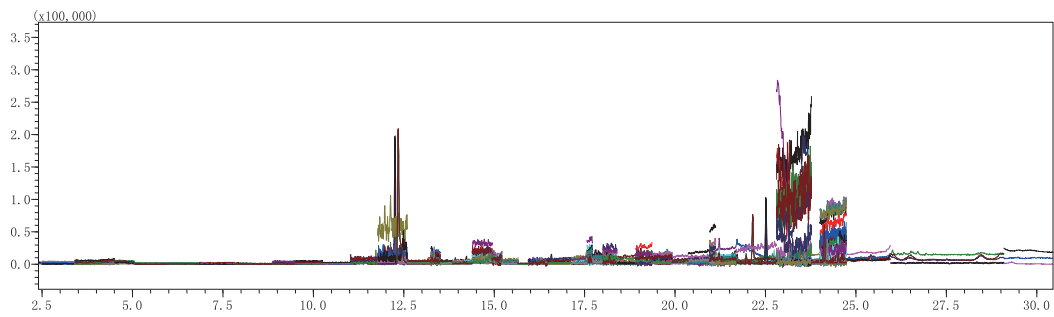


图4 河水样品谱图 (纤维头2)

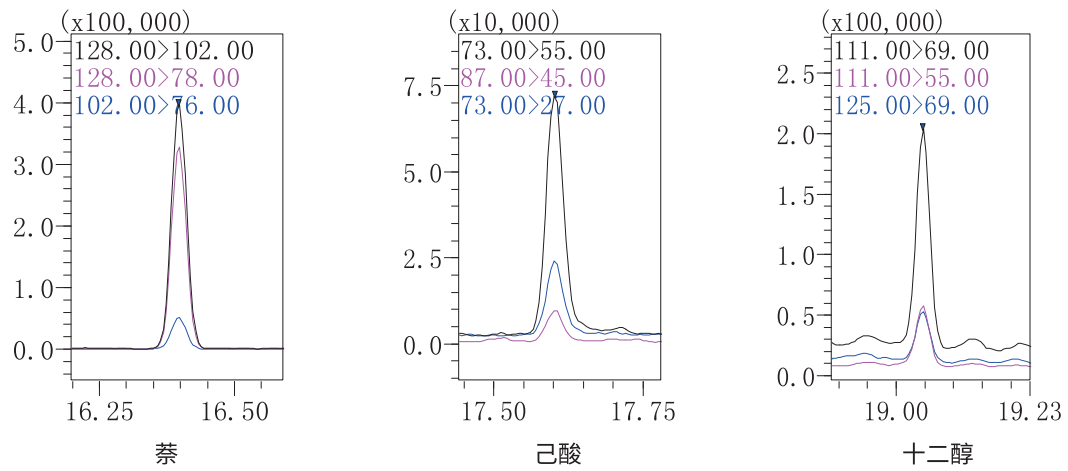


图5 河水样品中部分检出物质MRM谱图

表1 异味组分筛查结果 (纤维头1) (浓度单位:ng/g)

No.	英文名称	中文名称	CAS号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Acetic acid	乙酸	64-19-7	3.660	1000	酸味
2	n-Decanal	癸醛	112-31-2	0.117	1.0	皂味、脂蜡香、橙皮香
3	3-Ethyl-4-methylpyridine	3-乙基-4-甲基吡啶	529-21-5	0.006	1.0	坚果味, 甜味
4	2-Methylisborneol	2-甲基异冰片	2371-42-8	0.001	0.1	土味, 发霉味
5	Phenylacetaldehyde	苯乙醛	122-78-1	0.020	10	甜味, 蜂蜜味,
6	Verbenol	马鞭烯醇	473-67-6	0.032	10	甜味, 薄荷味
7	n-Dodecanal	十二醛	112-54-9	1.579	10	脂肪香气
8	Naphthalene	萘	91-20-3	0.022	10	焦油味
9	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	0.001	1.0	薄荷味
10	Caproic acid	己酸	142-62-1	0.200	100	汗臭味
11	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	0.012	1.0	甜味, 腐臭味
12	Dibutylhydroxytoluene	抗氧化剂264	128-37-0	0.005	10	苯酚气味
13	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	0.014	10	汽油味, 橡胶味
14	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	0.392	1.0	蜡脂香气
15	m-Cresol	间甲基苯酚	108-39-4	0.014	0.1	塑料, 粪便气味
16	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	0.473	100	青香味, 油脂香味
17	Capric acid	正癸酸	334-48-5	0.840	10	油脂味, 陈腐味
18	Lauric acid	月桂酸	143-07-7	0.627	100	金属气味
19	Vanillin	香兰素	121-33-5	0.021	1.0	香草味

表2 异味组分筛查结果 (纤维头2) (浓度单位:ng/g)

No.	英文名称	中文名称	CAS号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	正己醛	66-25-1	0.058	1.0	呈生的油脂和青草气及苹果香味
2	Acetic acid	乙酸	64-19-7	8.175	1000	酸味
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	0.171	1.0	皂味、脂蜡香、橙皮香
4	2-Undecanone	甲基壬基甲酮	112-12-9	0.016	10	青香, 橙子香味
5	Verbenol	马鞭烯醇	473-67-6	0.037	10	甜味, 薄荷味
6	trans,trans-2,4-Nonadienal	(E,E)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	0.010	10	青香, 蜡脂香
7	n-Dodecanal	十二醛	112-54-9	0.470	10	脂肪香气
8	Caproic acid	己酸	142-62-1	0.257	100	汗臭味
9	Dibutylhydroxytoluene	抗氧化剂264	128-37-0	0.012	10	苯酚气味
10	Enanthic acid	庚酸	111-14-8	0.557	10	青香、橙香, 皂香、汽油味
11	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	0.211	1.0	蜡脂香气
12	m-Cresol	间甲基苯酚	108-39-4	0.005	0.1	塑料, 粪便气味
13	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	0.460	100	青香味, 油脂香味
14	Capric acid	正癸酸	334-48-5	0.498	10	油脂味, 陈腐味
15	Lauric acid	月桂酸	143-07-7	3.496	100	金属气味

■ 结论

本文采用岛津最新型号三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050NX 结合 AOC-6000 多功能自动进样器，测定了某区域中河水可能存在的异味物质。结果表明，用两种 SPME 纤维分别采集水样中的异味成分并进行测定，均未检出超标组分；从检测到组分数量来看，纤维 1（65 μm PDMS/DVB）比纤维 2（9 μm WR/Carboxen/PDMS）能够检测到的组分更多，说明纤维头 1 对于某些组分的吸附效率更高。岛津异味系统建立方法及分析速度快，可以起到快速筛查作用；快速锁定可疑目标组分后，可以有针对性地进行进一步分析，从而达到省时省费用的作用。