

GCMSMS 结合岛津 Off-flavor 数据库分析土壤中异味物质

GCMSMS-156

摘要：本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪，结合岛津 off-flavor 气味数据库建立了 150 种挥发性异味组分的分析方法，并用该方法对土壤中的疑似异味物质进行了分析。方法操作简单，分析速度快，能够快速筛查土壤中异味成分，找到产生异味的特征污染物。

关键词：GCMS-TQ8050 off-flavor 气味数据库 土壤 异味成分

异味是指不好闻的味道。“气味”评价方法主要有两种：一种是根据人的嗅觉来评价气味强度和适与不适的嗅觉测定法。一种是用气相色谱仪或分光光度计等进行测定的仪器测定法（成分浓度显示法）。

嗅觉方法是利用人的嗅觉，将气味的强度数值化的方法，最大的特点就是使用非量化的描述性语言，可直观反映人的感受程度。我国于 1993 年颁布《空气质量恶臭的测定 三点比较式臭袋法》（GC/T4675-93），方法一直沿用至今。但是，每个人的嗅觉都有很大的差异，且受到身体状况和喜好的影响，往往缺乏客观性，且嗅觉方法只能判断异味的类型和强度，如果需要准确定位异味物质，仍需依靠仪器。

仪器测定法主要应用的仪器是 GCMS，GCMS 可对

样品中的成分进行定性和定量分析。传统的“仪器测定法”，在分析特定成分的异味时非常有效，但是面对未知组分时很难确定气味特征同化学物质的关系。

岛津 Off-flavor 气味数据库是通过大量实际案例的积累，特别为异味分析建立的专用数据库，该数据库包含了异味组分及该组分的感官信息。利用该数据库可快速建立 150 种异味物质的 MRM 筛查方法，结合阈值进行分析，准确定位产生异味的组分。

对土壤中异味成分分析有助于快速筛查土壤中污染物，确定产生异味的物质，应对环境臭气投诉情况。本文利用岛津 off-flavor 数据库结合岛津高灵敏度 GCMS-TQ8050 建立 150 种异味物质的快速筛查方法，用于快速筛查土壤中异味组分。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪
AOC-6000 多功能自动进样器

1.2 分析条件

SPME 参数

SPME 纤维：50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS

老化温度：260 $^{\circ}\text{C}$

老化时间（萃取前）：2 min

平衡温度：80 $^{\circ}\text{C}$

GC-MS/MS 参数

色谱柱：InertCap-Wax (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_10 $^{\circ}\text{C}$ /min_250 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式：恒压方式

载气压力：83.5 kPa

平衡时间：20 min

萃取时间：15 min

解吸时间：2 min

老化时间（萃取后）：10 min

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子化方式：EI

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集模式：SCAN/MRM

1.3 样品前处理

精确称取 1.0 g 土壤样品至 20 mL 的顶空瓶中，加盖密封。采用 AOC-6000 固相微萃取进样，GCMS-TQ8050 检测。利用岛津气味数据库对土壤中异味物质成分进行快速筛查。

■ 结果与讨论

2.1 分析方法建立流程

使用分析方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法采集 C₇~C₃₀ 正构烷烃标品，用于校正数据库中挥发性组分的保留时间。正构烷烃标品色谱图见图 1。使用 TQ_MS_Wax_QC 方法采集苯乙酮、萘、2,6-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯甲醚 4 个组分混合标液，用于仪器性能评价，性能评价标液色谱图见图 2。使用 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定 4-溴氟苯、1,2-二氯苯-d₄、萘-d₁₀ 混合校正内标溶液，校正内标色谱图见图 3。

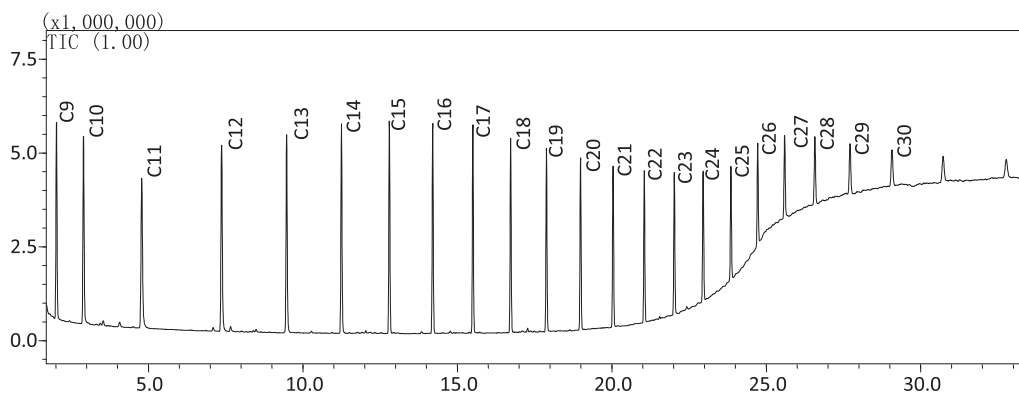


图1 正构烷烃 (C₉-C₃₀) 色谱图

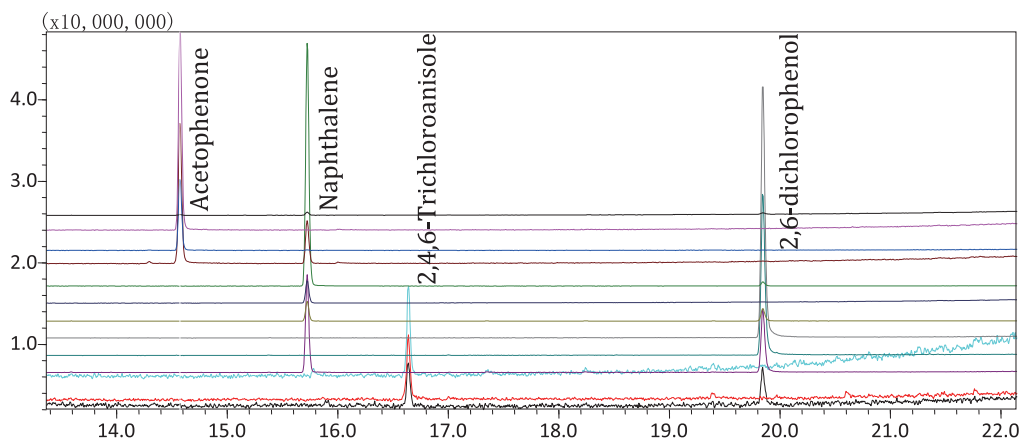


图2 性能评价标液色谱图

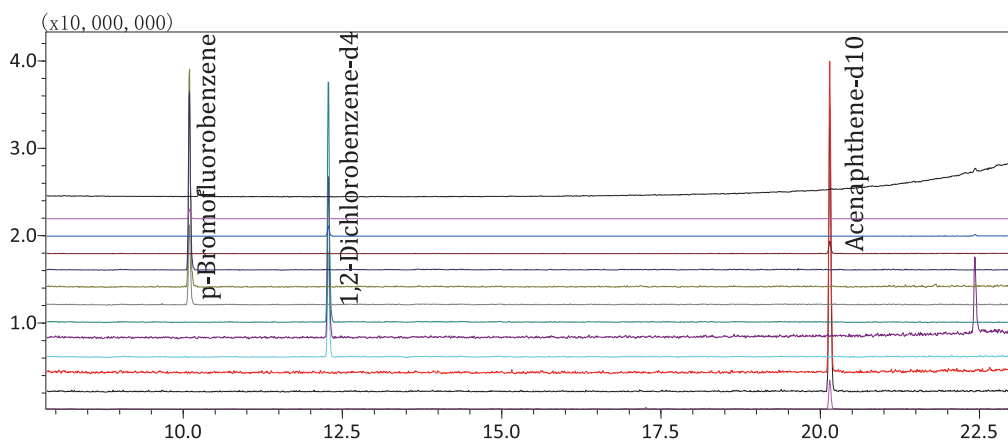


图3 校正内标色谱图

利用以上所得的内标数据及气味数据库自动创建 150 种挥发性组分的定性及半定量方法。气味数据库创建方法界面和方法创建完成界面见图 4、图 5。

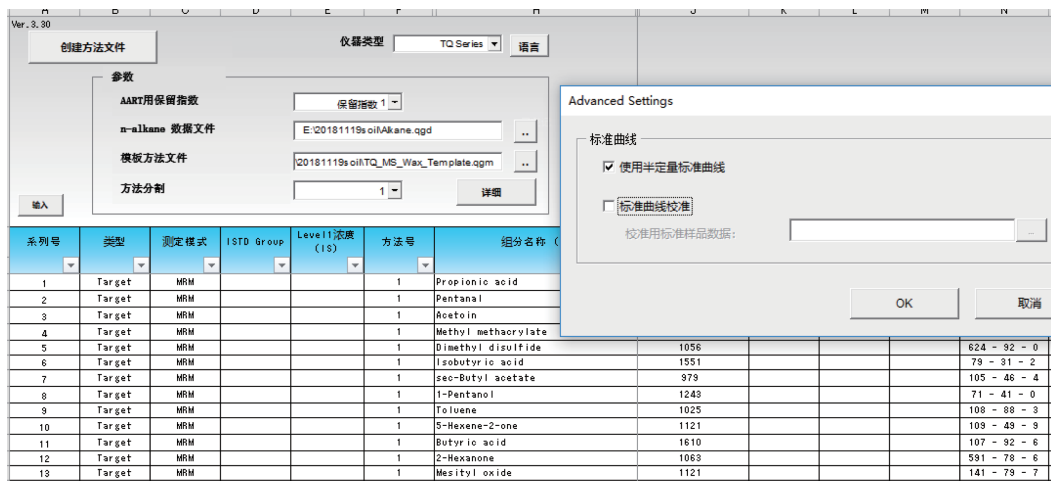


图4 气味数据库方法创建界面

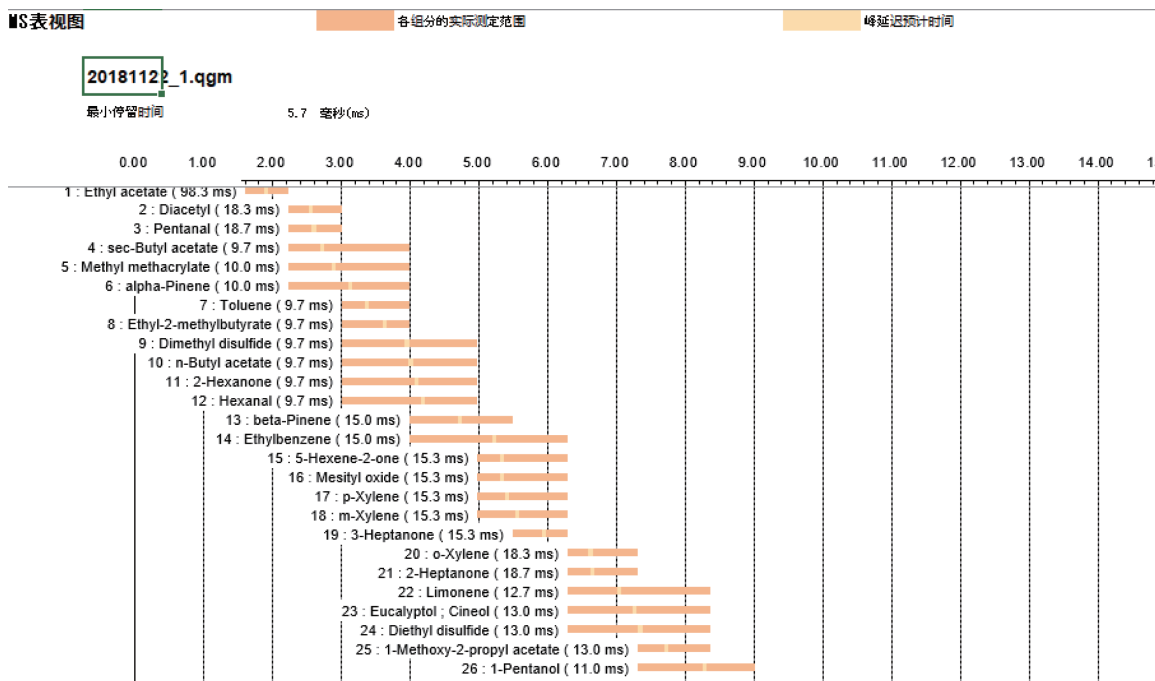


图5 气味数据库方法创建完成界面

2.2 土壤样品筛查结果

采用创建的 150 种挥发性组分分析方法对 3 种土壤样品进行检测，得到各样品测试结果如表 1、表 2、表 3 所示。

2.2.1 土壤样品 a 筛查结果

a 土取自某检测公司附近绿化带，精确称取 1.0 g 样品至 20 mL 的顶空瓶中，加盖密封，按照 2 方法进行处理并测试，得到样品 a 的测试结果。样品 a 的异味物质筛查结果见表 1。

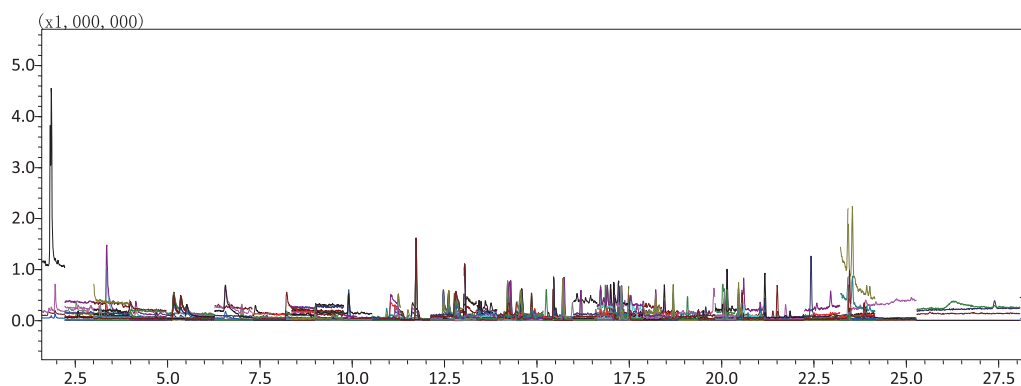


图6 土壤样品a的MRM图

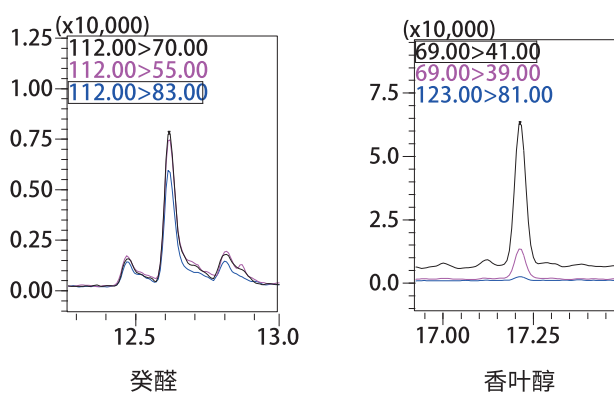


图7 土壤样品a中部分检出物质MRM色谱图

表1 土壤样品a的疑似异味成分筛查结果 (浓度、阈值单位: ng/g)

No.	英文名称	中文名称	CAS号	保留时间 (min)	浓度	阈值	气味特征
1	n-Decanal	癸醛	112-31-2	12.659	1.32	1	皂味、脂蜡香
2	Geraniol	香叶醇	624-92-0	17.108	1.03	1	白菜味, 洋葱味, 腐烂味

2.2.2 土壤样品 b 筛查结果

b 土取自某工厂附近花坛, 精确称取 1.0 g 样品至 20 mL 的顶空瓶中, 加盖密封, 按照 2 方法进行处理并测试, 得到样品 b 的测试结果。土壤样品 b 中疑似异味物质筛查结果见表 2。

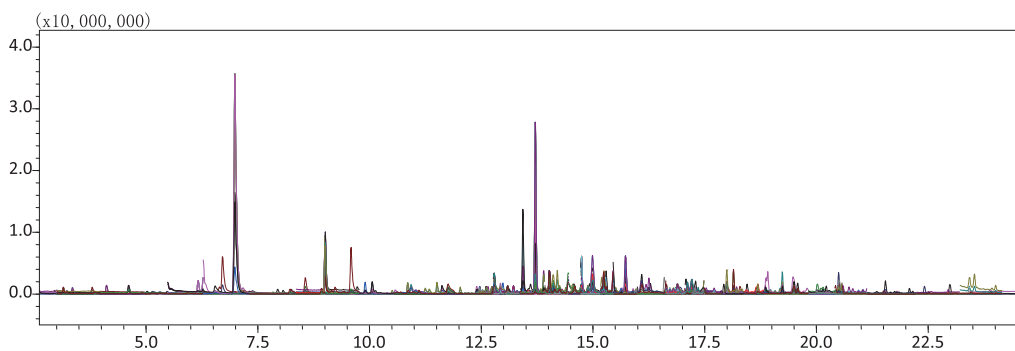


图8 土壤样品b的MRM图

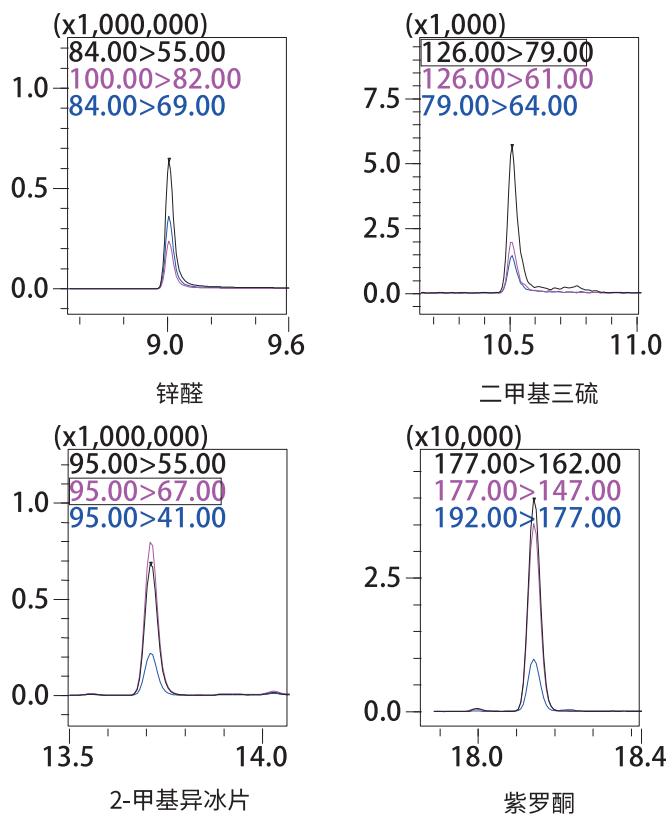


图9 土壤样品b中部分检出物质MRM色谱图

表2 土壤样品b中气味成分筛查结果 (浓度、阈值单位: ng/g)

No.	英文名称	中文名称	CAS号	保留时间 (min)	浓度	阈值	气味特征
1	Octanal	锌醛	124-13-0	9.051	500.1	100	果香、茉莉香
2	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫	3658-80-8	10.626	0.18	0.1	卷心菜味, 硫磺味
3	2-Isopropyl-3-methoxy pyrazine	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	93905-03-4	11.635	0.03	0.01	土味, 豌豆
4	n-Decanal	癸醛	112-31-2	12.659	5.80	1	皂味、脂蜡香
5	2-Nonenal	反式-2-壬醛	2463-53-8	12.911	9.02	1	纸味
6	2-Methylisoborneol	2-甲基异冰片	2371-42-8	13.964	26.76	0.1	土味, 发霉味
7	2-Undecanone	甲基壬基甲酮	112-12-9	14.034	11.32	10	青香, 橙子香味
8	trans,trans -2,4-Decadienal	反式-2,4-癸二烯醛	2363-88-4	15.373	1.34	1	蜡脂味, 油炸味
9	Geraniol	香叶醇	106-24-1	17.108	3.03	1	天竺葵香气, 玫瑰香气
10	beta-Ionone	beta-紫罗酮	14901-07-6	18.182	2.06	0.1	有紫罗兰香气
11	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	18.491	1.69	1	蜡脂香气
12	m-Cresol	间甲基苯酚	108-39-4	19.694	0.71	0.1	塑料, 粪便气味
13	Eugenol	丁香酚	97-53-0	20.537	1.02	1	有甘甜的花香和辛香

2.2.3 土壤样品 c 筛查结果

c 土取自某河边沉积物，精确称取 1.0 g 样品至 20 mL 的顶空瓶中，加盖密封，按照 2 方法进行处理并测试，得到样品 c 的测试结果。土壤样品 c 中疑似异味物质筛查结果见表 3。

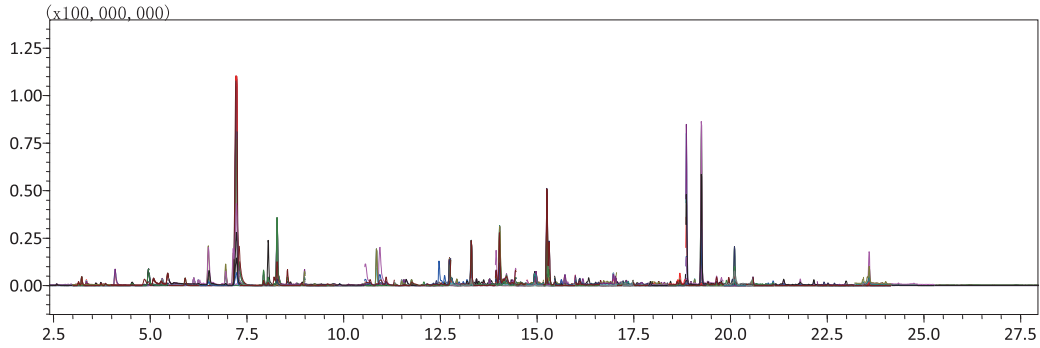


图10 土壤样品c的MRM图

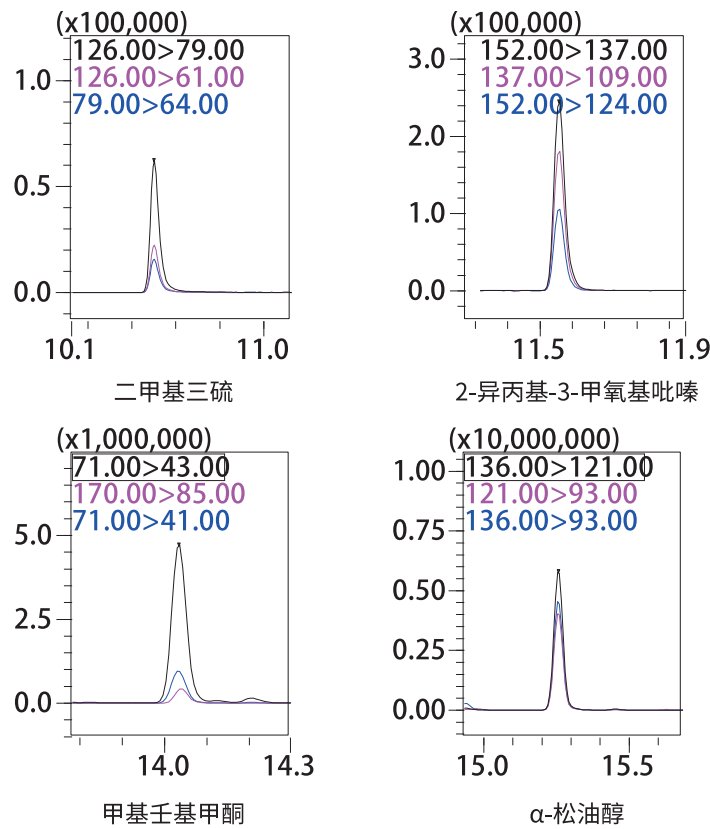


图11 土壤样品c中部分异味物质MRM色谱图

表3 土壤样品c中气味成分筛查结果 (浓度、阈值单位: ng/g)

No.	英文名称	中文名称	CAS号	保留时间 (min)	浓度	阈值	气味特征
1	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫	3658-80-8	10.626	1.86	0.1	卷心菜味, 硫磺味
2	2-Isopropyl-3-methoxy pyrazine	2-异丙基-3-甲氧基 吡嗪	93905-03-4	11.635	8.69	0.01	土味, 豌豆
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	12.659	7.06	1	皂味、脂蜡香
4	2-Nonenal	反式-2-壬醛	2463-53-8	13.150	3.62	1	纸味
5	Linalool	芳樟醇	78-70-6	13.304	89.63	10	花香, 薰衣草香
6	2-Methylisoborneol	2-甲基异冰片	2371-42-8	13.964	0.60	0.1	土味, 发霉味
7	2-Undecanone	甲基壬基甲酮	112-12-9	14.034	358.7	10	青香, 橙子香味
8	alpha-Terpineol	α -松油醇	10482-56-1	15.321	210.3	100	薄荷味、茴香味
9	Naphthalene	萘	91-20-3	15.820	10.30	10	焦油味
10	beta-Ionone	beta-紫罗酮	14901-07-6	18.182	2.81	0.1	有紫罗兰香气
11	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	18.491	2.06	1	蜡脂香气

结论

本方法利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器结合气味数据库对土壤中的异味成分进行测定。通过采集正构烷烃和校正内标数据, 利用气味数据库自动创建 150 种挥发性组分的检测方法, 对土壤中的异味成分进行定性及半定量分析。土壤样品 a 中筛查出 2 种异味成分, 土壤样品 b 中筛查出 14 种异味成分, 土壤样品 c 中筛查出 11 种异味成分。结果表明, 该方法操作简便, 分析速度快, 能够有效定位产生异味的组分信息。