Advances in Environmental Protection 环境保护前沿, 2025, 15(9), 1280-1288
Published Online September 2025 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/aep
https://doi.org/10.12677/aep.2025.159143

Hans汉斯

吹扫捕集－气相色谱质谱联用仪测定水中2-甲基异莰醇和土臭素

常嘉欣*，张盼伟#，郎　杭，梁　铠

中国水利水电科学研究院，北京

收稿日期：2025年8月12日；录用日期：2025年9月13日；发布日期：2025年9月26日

摘　要

本文建立一种利用吹扫捕集－气相色谱质谱联用(T&P-GC-MS)技术检测水中痕量2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)的分析方法。结果显示：吹扫捕集－气相色谱质谱联用仪测定水中2-甲基异莰醇和土臭素线性大于等于0.995。吹扫捕集－气相色谱质谱联用仪对于2-甲基异莰醇检出限是1.3 ng/L，土臭素检出限是3.8 ng/L。利用本实验建立的方法对生活饮用水和水源地水进行加标回收实验，结果表明2-甲基异莰醇回收率在102%~117%；土臭素回收率在84%~98%，二者回收率良好，满足日常检测需求。

关键词

2-甲基异莰醇，土臭素，吹扫捕集，固相微萃取

Determination of 2-Methylisoborneol and Geosmin in Water by Blow Sweep Capture Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Jiaxin Chang*, Panwei Zhang#, Hang Lang, Kai Liang

China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing

Received: Aug. 12th, 2025; accepted: Sep. 13th, 2025; published: Sep. 26th, 2025

Abstract

In this paper, an analytical method for the detection of trace amounts of 2-methylisopodol (2-MIB)

*第一作者。
#通讯作者。

文章引用: 常嘉欣, 张盼伟, 郎杭, 梁铠. 吹扫捕集-气相色谱质谱联用仪测定水中 2-甲基异莰醇和土臭素[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(9): 1280-1288. DOI: 10.12677/aep.2025.159143

and geosmine (GSM) in water was established by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry (T&P-GC-MS) technology. The results showed that the linear determination of 2-methylisoborneol and geosmin in water using a blowdown capture gas chromatography-mass spectrometer was greater than or equal to 0.995. The detection limit of 2-methylisoborneol and geosmin by blow sweep capture gas chromatography-mass spectrometry is 1.3 ng/L and 3.8 ng/L, respectively. The method established in this experiment was used to conduct spiked recovery experiments on drinking water and water sources, and the results showed that the recovery rate of 2-methylisoborneol was between 102% and 117%; The recovery rate of geosmin is between 84% and 98%, with good recovery rates for both, meeting daily testing needs.

Keywords

2-Methylisoborneol, Geosmin, Blow and Capture, Solid Phase Microextraction

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

近年来，全国各地关于江河、水库及饮用水嗅味事件时有发生，饮用水安全与人民生活息息相关，因此水中的嗅味物质成为人们的关注热点。嗅味是评价饮用水水质最直观的指标之一，水中高浓度的嗅味物质不仅会造成饮用水污染事件，对人类身体健康也会造成危害[1]。藻类代谢的过程中会产生藻毒素和嗅味物质，其中，藻毒素无色无味不易察觉，但嗅味物质会直接影响饮用水感官性状，2-甲基异莰醇(2-Methylisoborneol, 2-MIB)和土臭素(Geosmin, GSM)是两种最常见的致嗅物质。目前，已有研究表明蓝藻、放线菌以及某些真菌是导致水体产生 2-甲基异莰醇和土臭素的主要来源[2] [3]，二者是具有强土腥味的致嗅物质，尤其在藻类繁殖和死亡的过程中，2-甲基异莰醇和土臭素的浓度会明显升高，导致饮用水水源受到污染，散发腥臭味，直接从水中就能闻到相应的土腥味，严重影响饮用水质量和感官性状，因此水质检测工作的必要性和及时性[4]就显得尤为重要。

目前，最新版《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5750.8-2023)中已将 2-甲基异莰醇和土臭素这两个指标增加到扩展指标中，该国标方法对 2-甲基异莰醇和土臭素的最低检测浓度分别为 3.8 ng/L 和 2.2 ng/L，饮用水中二者的含量不得超过 10 ng/L [5]，且该方法中所用的检测前处理方法为固相微萃取。本研究旨在建立一种利用吹扫捕集–气相色谱质谱联用(T&P-GC-MS)技术检测水中痕量 2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)的分析方法，该方法简便、灵敏、稳定，为水质检测实验室提供了一种方案，丰富了检测技术库，为饮用水中嗅味物质的测定提供了必要的分析技术支持和数据支持[6]，有显著的社会经济效益和良好的应用前景。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

吹扫捕集仪(T&P)：O・I・Analytical-4660；

气相色谱–质谱联用仪(GCMS)：Agilent GC-MS6890-5973 型，安捷伦科技(中国)有限公司；

色谱柱：DB-5ms-30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 和 DB-624-60 m × 0.25 mm × 1.4 μm；

甲醇：HPLC 级，美国赛默飞世尔科技有限公司；

甲醇中 2-甲基异莰醇、土臭素标准物质溶液：标准样品编号为 23110862，100 mg/L，相对扩展不确定度为 3% ($k = 2$)，坛墨质检标准物质中心；

甲醇中 1,2-二氯苯-d_4 标准物质溶液：标准样品编号为 8631000，1998 mg/L，纯度 99.50%，CHEM SERVICE；

顶空瓶：40 mL 顶空瓶(配备 PTFE 瓶盖)；

超纯水：二次蒸馏水(或市售纯净水)，于 90℃水浴中用高纯氮气吹扫 15 min，现制现用(超纯水应无干扰测定的杂质，或杂质含量小于待测物的方法检出限)。

2.2. 实验步骤

2.2.1. 标准曲线的制备

用甲醇将 2-甲基异莰醇、土臭素标准物质溶液逐级稀释为 10.0 μg/L 的标准使用液。

用甲醇将内标 1,2-二氯苯-d_4 标准物质溶液逐级稀释为 40.0 μg/L 的内标使用液。

用超纯水将 2-甲基异莰醇、土臭素的标准使用液 10.0 μg/L 稀释为浓度梯度 0 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、40 ng/L、60 ng/L、80 ng/L 和 100 ng/L 的标准曲线，置于 40 mL 顶空瓶中待上机测定。内标法定量，每个浓度点内标浓度为 20 ng/L。

2.2.2. 空白加标的制备

用超纯水分别配制 10 ng/L、40 ng/L 和 80 ng/L 三个浓度，每个标样浓度测定 7 次。内标法定量，每个标样内标浓度为 20 ng/L。

2.3. 仪器工作条件

吹扫捕集仪条件如下：

载气：高纯氮气，体积分数不小于 99.999%；

吹扫捕集装置：吹扫管 25 mL；捕集阱型号 Tenax®(＃7)；吹扫管温度及时间：红外加热 80℃，11 min；捕集阱吹扫温度及时间：25℃，11 min；捕集阱解析温度及时间：180℃，3 min；捕集阱烘焙温度及时间：200℃，15 min。

气相色谱仪条件如下：

载气：高纯氦气，体积分数不小于 99.999%；色谱柱：DB-5ms-30 m × 0.25 mm × 0.25 μm；进样口温度：200℃；程序升温：40℃，保持 3 min，以 10℃/min 速率升至 160℃，然后以 20℃/min 速率升至 280℃，保持 2 min；流速：1 mL/min。分流：5:1。

质谱仪条件如下：

离子源温度：230℃；四极杆温度：150℃；传输线温度：250℃；

扫描模式：选择离子扫描(SIM)。

3. 结果与讨论

3.1. 定性离子和定量离子选择

配制 100 ng/L 标样采用全扫描(SCAN)模式，通过与谱库对比进行定性，总离子流图见图 1，各组分质谱图见图 2。

由图 1 可知，1,2-二氯苯-d_4、2-甲基异莰醇和土臭素的保留时间分别是 9.854 min、12.543 min 和 15.720 min。由图 2 可知，1,2-二氯苯-d_4、2-甲基异莰醇和土臭素的最大丰度质量数分别是 150、95 和 112，选择

丰度最高的 m/z 值作为定量离子，得到各组分的定量和定性离子，离子参数如表 1 所示。

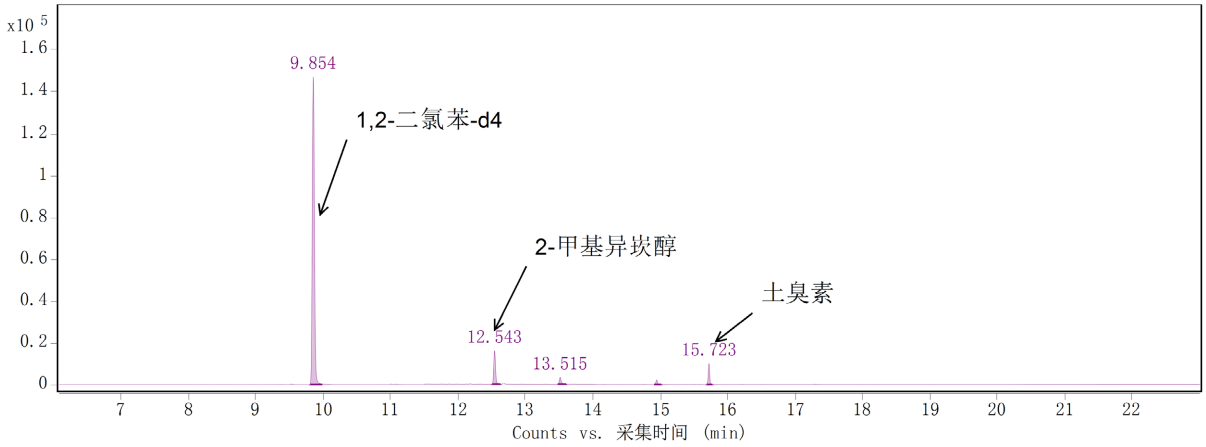

Figure 1. Total ion flow diagram-100 ng/L
图 1. 总离子流图-100 ng/L

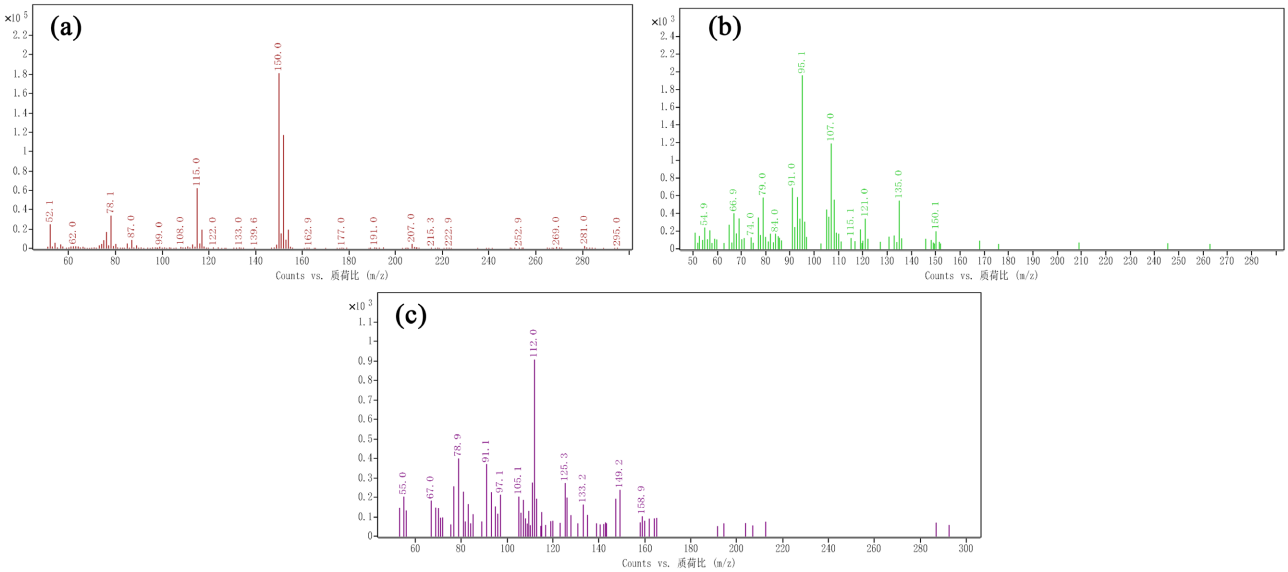

Figure 2. 1,2-Dichlorobenzene-d4 (a), 2-MIB (b), GSM (c) Full scan mass spectrum
图 2. 1,2-二氯苯-d_4 (a)，2-甲基异莰醇(b)，土臭素(c)全扫描质谱图

Table 1. Select the ion scanning parameters and retention time
表 1. 选择离子扫描参数及保留时间

组分	保留时间/min	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
1,2-二氯苯-d_4	9.854	150, 152, 115	150
2-甲基异莰醇	12.543	95, 107, 135	95
土臭素	15.720	112, 125	112

3.2. 色谱柱选择

2-甲基异莰醇和土臭素结构式如图 3 所示(左为 2-甲基异崁醇，右为土臭素)，2-甲基异莰醇分子中有

两个甲基，是非极性化合物；土臭素分子中有十氢萘结构，并在结环处有叔醇基团，是极性化合物。

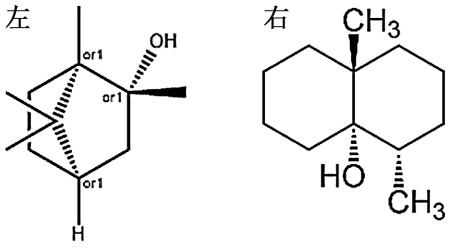

Figure 3. 2-MIB (left) and GSM (right) structural formula
图 3. 2-甲基异崁醇(左)和土臭素(右)结构式

制备 2-甲基异莰醇和土臭素标样浓度为 100 ng/L，其中氯化钠浓度为 10%，在色谱柱 DB-5ms-30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (色谱柱填料为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，属于非极性色谱柱)和 DB-624-60 m × 0.25 mm × 1.4 μm (色谱柱填料为 6%氰丙基苯基-94%聚二甲基硅氧烷，属于中等极性色谱柱)分别进行试验。

研究结果表明：相同仪器条件下，不论是在 DB-5ms 色谱柱还是在 DB-624 色谱柱上，两种组分和内标都能实现分离，色谱图见图 4、图 5。但在 DB-5ms 色谱柱上 2-甲基异莰醇和土臭素的保留时间更短且峰对称性更好，2-甲基异莰醇和土臭素在 DB-5ms 色谱柱上的响应均高于在 DB-624 色谱柱上的响应。物质在色谱柱上的响应与色谱柱极性和色谱柱状态均有关系，一般来说，物质的极性较强，使用极性稍高固定相的色谱柱，如果物质在色谱柱中的保留会较强，也可能会在色谱柱中吸附，相比弱极性的色谱柱来说响应可能会较低，因此考虑物质对柱效的选择最终选用 DB-5ms 色谱柱。

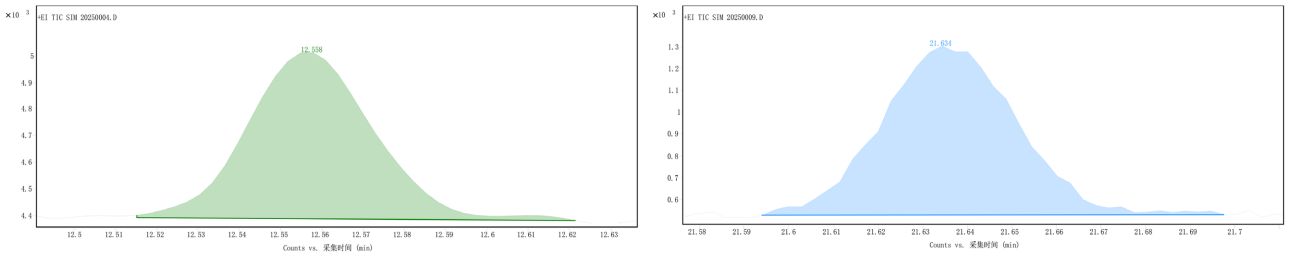

Figure 4. 2-MIB compared to the DB-5ms (left) and DB-624 (right) columns
图 4. 2-甲基异崁醇在 DB-5ms(左)色谱柱和 DB-624(右)色谱柱对比

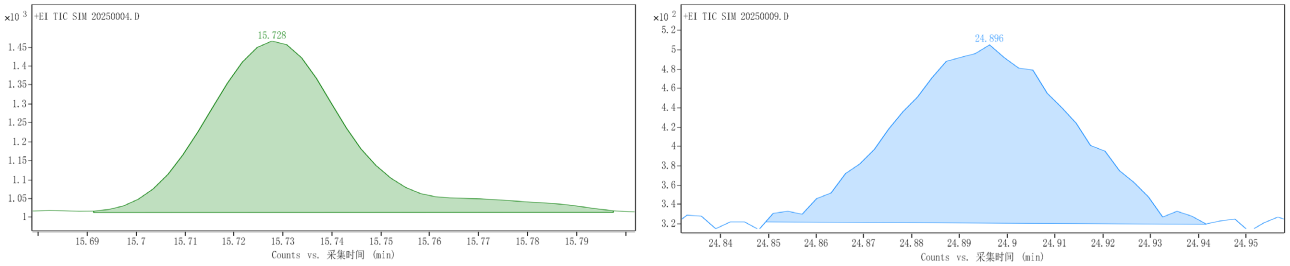

Figure 5. GSM compared to the DB-5ms (left) and DB-624 (right) columns
图 5. 土臭素在 DB-5ms(左)色谱柱和 DB-624(右)色谱柱对比

3.3. 氯化钠浓度选择

分别制备氯化钠浓度为 5%、10%、15%、20%、30%、35%的水溶液，其中这 6 个水溶液中 2-甲基异莰醇和土臭素的浓度均为 20 ng/L，内标浓度均为 20 ng/L。对比不同氯化钠浓度溶液中 2-甲基异莰醇和

土臭素的测定结果。以响应因子 RF 表示(通过比较内标物质的信号强度与组分的信号强度)。不同浓度氯化钠对组分响应影响的趋势图见图 6。

研究结果表明：当氯化钠溶液浓度在 5%~10%时，2 个组分的响应因子呈明显上升趋势；当氯化钠浓度在 10%时，2 个组分的响应因子达到最高；当氯化钠溶液浓度在 10%~35%时，2 个组分的响应因子趋于逐渐平缓并无明显上升趋势。

由于 2-甲基异莰醇和土臭素是亲水性化合物，不易被吹扫出来，因此想要水基体获得最大的萃取效率，需要采用“盐化”的方式来降低 2-甲基异莰醇和土臭素在水中的溶解度，从而将它们可以更容易从水中被吹扫出来。饱和氯化钠溶液浓度是在室温下，每 100 g 水大约溶解 36.5 g 氯化钠，也就是饱和氯化钠溶液浓度大约为 30%，而 10%浓度为氯化钠溶液已经可以达到 2-甲基异莰醇和土臭素最大萃取效率的预期要求，因此，选择氯化钠溶液浓度为 10%作为测定水中痕量 2-甲基异莰醇和土臭素的介质。

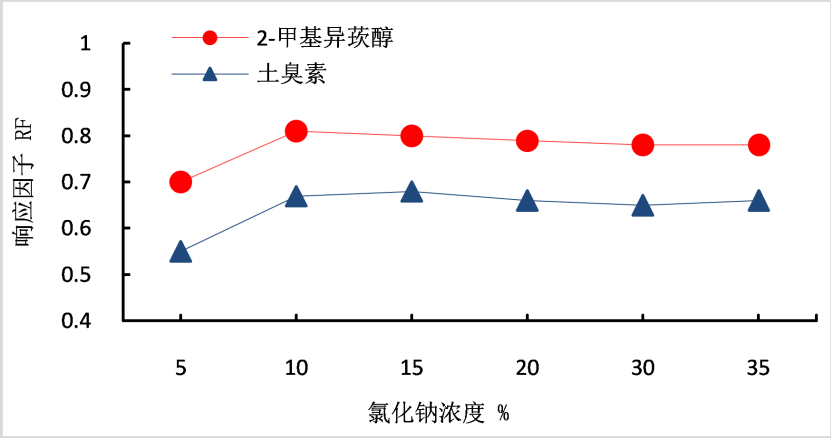

Figure 6. Trend chart of the effects of different concentrations of sodium chloride on component responses
图 6. 不同浓度氯化钠对组分响应影响趋势图

3.4. 吹扫管规格选择

吹扫捕集仪上配备的吹扫管规格有 10 mL 和 25 mL 两种规格，在相同的仪器条件下，分别用 10 mL 和 25 mL 的吹扫管吹扫相同浓度的标样。研究结果表明，2-甲基异莰醇和土臭素在 25 mL 吹扫管的进样体积下，仪器的响应和灵敏度明显高于 10 mL 吹扫管的进样体积，由于 2-甲基异莰醇和土臭素都是饱和的叔醇，具有亲水性，因此想要检测到更低的浓度，不仅要采用“盐化”技术，还要尽可能加大水样体积，将组分最大化的被捕集阱吸附和解析，从而传送到检测器。因此选用 25 mL 吹扫管将水基体中的 2-甲基异莰醇和土臭素的质量最大化传送到检测器是十分必要的。

3.5. 内标选择

国标《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.8-2023) [7]中检测 2-甲基异莰醇和土臭素使用的内标是 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪[8]，本文使用的内标为 1,2-二氯苯-d_4。分别在 10%浓度的氯化钠溶液中配制两种内标浓度为 40 ng/L 进行试验。研究表明，在相同仪器条件下，1,2-二氯苯-d_4 的保留时间比 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪短；1,2-二氯苯-d_4 的响应和灵敏度明显均优于 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪，且 1,2-二氯苯-d_4 的峰对称性更好，对比信息见表 2，色谱图见图 7 (左为 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪，右为 1,2-二氯苯-d_4)。1,2-二氯苯-d_4 是将苯环上两个氢原子替代为氘的化合物，具有良好的化学物稳定性，且在自然环境中本底值极低，可以校正测量仪器的波动和损失，为水中痕量 2-甲基异莰醇和土臭素的准确测定提供了保障[9]。

Table 2. Comparison information table of different internal standards
表 2. 不同内标对比信息表

内标	浓度(ng/L)	峰面积	峰高	信噪比
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	40	3985	1746	291
1,2-二氯苯-d_4		48,121	22,320	1063

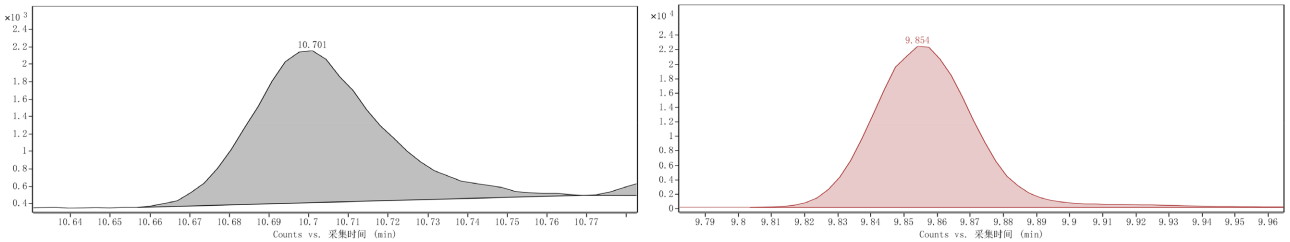

Figure 7. 2-MIP (left) and 1,2-Dichlorobenzene-d4 (right) contrast chromatograms
图 7. 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(左)和 1,2-二氯苯-d_4(右)对比色谱图

3.6. 线性方程和检出限

根据 1.2.1 配制并绘制标准曲线[10]，浓度梯度为 0 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、40 ng/L、60 ng/L、80 ng/L 和 100 ng/L，内标 1,2-二氯苯-d_4 浓度为 20 ng/L，用内标法建立浓度－峰面积标准曲线[11]，在 T&P-GCMS 上绘制曲线和测定检出限。试验结果表明，2-甲基异莰醇和土臭素标准曲线线性良好，$R^2 \geq 0.995$，可满足定量要求。依据《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168-2020) [12]对加标样品浓度为 5 ng/L 重复测定 7 次，由单侧 t 分布表可查，当置信水平为 99%时，自由度为 $f = 6$，$t = 3.14$，计算其标准偏差从而得出则检出限为 MDL = St，。研究结果如表 3 所示。

Table 3. Summary table of standard curves and detection limits
表 3. 标准曲线及检出限汇总表

仪器	化合物名称	回归方程	相关系数(r)	检出限(ng/L)
T&P-GCMS	2-甲基异莰醇	相对响应 = 0.1493 * 相对浓度 − 0.004517	0.995838	1.3
	土臭素	相对响应 = 0.1042 * 相对浓度 − 0.009675	0.996603	3.8

3.7. 精密度和加标回收实验

制备空白加标样品浓度为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L 的标样，每个浓度测定 7 次，进行加标回收实验。T&P-GCMS 的实验数据见表 4。研究结果表明，2-甲基异莰醇的回收率在 98%~108%，土臭素的回收率在 92%~111%。

3.8. 实际样品分析及加标回收率

利用 T&P-GCMS 建立的方法对北京市某生活饮用水和水源地表水进行加标回收实验，加标浓度分别是 10 ng/L 和 40 ng/L，每个加标回收试验分别重复 3 次，其回收率以及相对标准偏差见表 5。由表 5 检测数据可知，两种不同水质中 2-甲基异莰醇的回收率在 102%~117%之间；两种不同水质中土臭素的回收率在 84%~98%之间。均满足日常检测需求。

Table 4. Precision and blank spike experimental data sheet (unit: ng/L)
表 4. 精密度及空白加标实验数据表(单位：ng/L)

序号	加标浓度 10 ng/L		加标浓度 40 ng/L		加标浓度 80 ng/L	
	2-甲基异莰醇	土臭素	2-甲基异莰醇	土臭素	2-甲基异莰醇	土臭素
1	11.06	13.45	38.68	36.39	82.95	79.44
2	10.40	11.44	37.46	36.20	79.38	76.05
3	11.56	10.97	39.00	36.80	77.41	74.73
4	10.52	10.69	42.50	38.01	82.70	78.77
5	10.44	9.85	40.26	38.27	81.79	77.65
6	10.99	9.99	38.83	36.98	82.06	77.59
7	10.91	11.34	40.15	37.27	85.61	81.49
均值	10.84	11.10	39.55	37.13	81.70	77.96
标准偏差%	0.42	1.20	1.61	0.78	2.64	2.22
相对标准偏差%	3.86	10.83	4.07	2.10	3.23	2.85
回收率%	108.40	111.04	98.89	92.83	102.13	97.45

Table 5. Actual sample spike recovery experimental data sheet (unit: ng/L)
表 5. 实际样品加标回收实验数据表(单位：ng/L)

类型	组分	本底值	加标量	测定值	相对标准偏差%	回收率%
某生活饮用水	2-甲基异莰醇	<1.3	10	11.63	3.8	116
				11.32		113
				10.78		108
		<1.3	40	42.32	1.7	106
				40.95		102
				41.44		104
	土臭素	<3.8	10	8.98	5.4	90
				8.54		85
				9.51		95
		<3.8	40	38.29	1.8	96
				37.92		95
				39.28		98
某水源地地表水	2-甲基异莰醇	<1.3	10	11.32	3.4	113
				11.65		117
				10.88		109
		<1.3	40	41.32	1.4	103
				42.35		106
				41.44		104
	土臭素	<3.8	10	8.95	4.8	90

续表

			9.28		93
			8.43		84
	<3.8	40	38.11	1.9	95
			37.92		95
			39.28		98

4. 结语

本文建立一种利用吹扫捕集－气相色谱质谱联用(T&P-GC-MS)技术检测水中痕量 2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)的分析方法，优化了在样品中添加氯化钠的浓度以及对吹扫管规格、色谱柱及内标的选择。研究结果表明：吹扫捕集－气相色谱质谱联用仪对于 2-甲基异莰醇检出限是 1.3 ng/L，土臭素检出限是 3.8 ng/L。生活饮用水和水源地水加标回收实验表明 2-甲基异莰醇回收率在 102%~117%；土臭素回收率在 84%~98%，二者回收率良好，均满足日常痕量检测需求。

吹扫捕集－气相色谱质谱联用仪方法操作简便，重现性好，灵敏度高，有机溶剂消耗较小，且连续检测稳定性高[13]，适用于水体中痕量 2-甲基异莰醇和土臭素的测定，但同时吹扫捕集大体积进样的溶液中含有氯化钠可能会导致吹扫捕集管路堵塞，本研究还会继续追踪氯化钠对吹扫捕集仪的影响。本研究为测定水中痕量嗅味物质的测定提供了一定的数据支撑，建立了更高效、稳定、绿色的测定方法，展现了良好的应用前景。

基金项目

感谢国家自然科学基金项目(U2443203)的支持。

参考文献

[1] 张世红, 孟宪献, 韩旭. 华北地区某水库中致嗅物质 2-甲基异莰醇来源的初步研究[J]. 城镇供水, 2023(S1): 110-114.

[2] 刘秀洋, 程萌, 王晓雯. 水质异味物质的监测分析方法研究[J]. 环境保护与循环经济, 2024, 44(3): 89-92.

[3] 魏连通, 杨少博, 谢健, 等. 一种水中臭味物质测定的可行性方案[J]. 广州化工, 2023, 51(17): 56-58.

[4] 何云峰, 李翠梅, 薛天一. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定太湖水源水中嗅味物质土臭素、2-甲基异莰醇以及 β-紫罗兰酮的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(5): 542-547.

[5] 陈荣超, 李德林, 陈文照. 水中土臭素和 2-甲基异莰醇的快速检测方法[J]. 中国新技术新产品, 2024(16): 126-128.

[6] 李学荣. 顶空箭型固相微萃取-气相质谱法测定水中致嗅物质[J]. 城镇供水, 2023(5): 54-58.

[7] 国家市场监督管理总局国家标准化管理委员会. GB/T 5750.8-2023 生活饮用水标准检验方法第 8 部分: 有机物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.

[8] 杨海毅. 自动 SPME-GCMS 法分析生活饮用水中臭味物质土臭素和 2-甲基异莰醇[J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(2): 123-125.

[9] 曹芳红, 陈堃, 陈晓霞, 等. 吹扫捕集-气相色谱质谱法测定水中 2-甲基异莰醇和土臭素[J]. 卫生研究, 2024, 53(2): 316-320.

[10] 彭睿, 张文艺. 南方水体中的 2-甲基异莰醇和土臭素检测方法优化[J]. 净水技术, 2023, 42(11): 200-205.

[11] 周鑫盛. 顶空固相微萃取-气质联用法测定水中 2 种环状缩醛、2-甲基异莰醇和土臭素[J]. 净水技术, 2024, 43(S2): 276-283.

[12] 生态环境部. HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制定技术导则[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020.

[13] 乐洋, 孙坚伟. 吹扫捕集气相色谱-质谱联用测定水中二甲基异莰醇和土臭素[J]. 净水技术, 2015(4): 55-59.