

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.03.013

# 大体积进样气相色谱串联质谱法测定饮用水中 29 种半挥发性有机物

Determination of semi-volatile organic compounds in drinking water by gas chromatography-triple quad MS with large-volume injection

陈红波 夏慧丽 方如意

CHEN Hong-bo XIA Hui-li FANG Ru-yi

(台州市食品检验检测中心, 浙江 台州 318000)

(Taizhou Food Inspection and Testing Center, Taizhou, Zhejiang 318000, China)

**摘要:**建立了饮用水中 29 种半挥发性有机物的三重四级杆气质联用仪大体积进样检测方法。水样样品经甲基叔丁基醚液液萃取,采用溶剂放空模式程序升温大体积进样,MRM 多反应离子监测,内标法定量。结果表明:在 0.2~10.0  $\mu\text{g/L}$  质量浓度范围内,各化合物的响应值与浓度呈良好的线性关系( $r > 0.994$ ),方法检出限为 0.003~0.110  $\mu\text{g/L}$ ,加标回收率在 61.7%~108.6%,相对标准偏差( $n=6$ )为 1.5%~8.7%。该方法样品前处理简单,灵敏度高,适用于饮用水中 29 种半挥发性有机物的同时测定。

**关键词:**三重四级杆气质联用仪;液液萃取;大体积进样;饮用水;半挥发性有机物

**Abstract:** A method for the determination of 29 semi-volatile organic compounds in drinking water by large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry was established. The samples were extracted by liquid-liquid extraction with methyl tert-butylether solvent, and the samples were injected in large volume by solvent emptying mode programmed heating up. Multi-Reaction ion Monitoring (MRM) and internal standard method were used to quantify the samples. Results: The calibration curves were linear in the concentration of 0.2~10.0  $\mu\text{g/L}$ , and the correlation coefficient was greater than 0.994. The detection limits of the method was in the range of 0.003~0.110  $\mu\text{g/L}$ , the recovery rates was in the range of 61.7%~108.6%, and the relative standard deviation was in the range of 1.5%~8.7%. The method is simple, sensitive and accurate, which is suitable for

the detection of 29 semi-volatile organic compounds in drinking water.

**Keywords:** gas chromatography-triple quad MS; liquid-liquid extraction; large volume injection; drinking water; semi-volatile organic compounds

水资源是人类生产生活不可或缺的重要资源之一。为更好地保护生态环境和保障人民生活健康,国家对水资源的质量要求也在不断提高。GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》和 GB 3838—2012《地表水环境质量标准》对水中多达 100 余种指标进行了严格的浓度限定,其中半挥发性有机污染物(SVOCs)是主要的监测目标物之一,两个标准限定的 SVOCs 主要是氯苯类、苯酚类、多环芳烃、硝基苯类、有机氯农药、有机磷农药等类型。这些物质多有致癌、致畸和致突变性,通过饮用水和食品等进入人体内,将对人体健康造成严重危害<sup>[1-2]</sup>。

饮用水中 SVOCs 的分析测定主要存在基质复杂多样、异构体多和组分复杂等问题,目前采用的分析方法多为气相色谱法<sup>[3-5]</sup>、气相色谱/质谱法等<sup>[6-8]</sup>,气相色谱法仅依靠保留时间作为定性依据,容易造成假阳性或者假阴性结果,且通常需要多次进样才能完成对一个样品中多种 SVOCs 的分析;气相色谱/质谱法近年来得到越来越多的使用,虽然能够实现一次进样同时分析多种 SVOCs,但单四级杆气相色谱质谱联用仪对某些组分的检测灵敏度不够,容易因过多基质干扰而造成检出限偏高,难以满足多组分痕量分析的需要。常用预处理方法有液/液萃取<sup>[9-10]</sup>、固相萃取<sup>[11-14]</sup>和固相微萃取<sup>[15-16]</sup>等,固相萃取技术由于所用萃取填料对各特性化合物的吸附性能不同,较难同时准确测定不同类型的 SVOCs,且不同分析对象往往需要采用不同类型的萃取剂;固相微

作者简介:陈红波,女,台州市食品检验检测中心工程师,学士。  
通信作者:夏慧丽(1978—),女,台州市食品检验检测中心高级工程师,博士。E-mail:64463403@qq.com  
收稿日期:2019-12-17

萃取受萃取纤维种类、厚度、萃取方式等诸多影响,不同分析对象需选择不同的支撑体和涂层,且成本高,稳定性较差。相对而言,液/液萃取前处理法具有萃取范围广、萃取率高、操作简便等突出优点,较适用于含有多种类别 SVOCs 的提取<sup>[17]</sup>。为满足饮用水中各 SVOCs 的极低限量要求,在前处理过程中,通常需要先对水样进行浓缩富集,费时费力,且容易带来较大的基质干扰。试验拟采用液液萃取-气相色谱-三重四级杆串联质谱仪大体积进样方式对采集的水样进行检测分析,以期简化前处理步骤,提高工作效率,实现一次进样同时分析饮用水中的多种 SVOCs。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 仪器

串联三重四级杆气相质谱联用仪:Agilent 7890B+7000D 型,配多模式进样口,美国安捷伦科技公司;

超纯水机:Milli-Q Advantage,美国默克密理博公司。

#### 1.1.2 试剂

甲基叔丁基醚:色谱纯,美国天地有限公司;

无水硫酸钠、氯化铵、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾:分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司。

#### 1.1.3 标准物质

29 种半挥发性有机物标准品[1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、六氯苯、2,4,6-三氯苯酚、五氯酚、 $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、莠去津、呋喃丹、乐果、七氯、百菌清、甲基对硫磷,甲醇介质;马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、敌敌畏,丙酮介质;灭草松、溴氰菊酯、苯并( $\alpha$ )芘、O,P'-DDE、P,P'-DDE、P,P'-DDD、O,P'-DDD、O,P'-DD、P,P'-DDT,正己烷介质]:100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,上海安谱实验科技股份有限公司;

3 种内标标准品(萘-d10、菲-d10、屈-d12,丙酮介质):500  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,上海安谱实验科技股份有限公司。

### 1.2 试验方法

1.2.1 水样预处理 取水样 30 mL 至 50 mL 离心管中,加入磷酸缓冲盐(配比:磷酸氢二钠 0.5 g、磷酸二氢钾 49.5 g、氯化铵 0.3 g)0.5 g,调节水样的 pH 值为 4.8~5.5,加入 3 mL 甲基叔丁基醚(MTBE)和 12 g 无水硫酸钠,振荡 5 min 进行液液萃取,取 1 mL 上层有机相至进样小瓶中,加入内标物上机测定。

1.2.2 标准溶液配制 各标准溶液用丙酮逐级稀释至各不同浓度(5.00,2.00,1.00,0.25,0.10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )的标准溶液。

在空白水样中加入不同浓度的目标物,逐一进行前处理,得到萃取液的标准溶液,取 1.0 mL 萃取标准溶液加入内标物后上机测试。

各内标溶液(0.5  $\text{mg}/\text{mL}$ )用甲基叔丁基醚逐级稀释至 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,取 1 mL 最终萃取液加入内标物 10  $\mu\text{L}$ ,萃取液中各内标物浓度 50  $\text{ng}/\text{mL}$ 。

#### 1.2.3 色谱和质谱条件

(1) 色谱条件:DB-35MS UI 快速分析柱 20 m  $\times$  180  $\mu\text{m} \times 0.18 \mu\text{m}$  (J&W121-3822UI);高纯氦气;进样量 10  $\mu\text{L}$ ;进样口 PTV 模式;进样口 50  $^{\circ}\text{C}$  保持 0.11 min,以 900  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 325  $^{\circ}\text{C}$ ;柱流速 0.8 mL/min 恒流;柱温 50  $^{\circ}\text{C}$  保持 1.5 min,然后以 50  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 150  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 310  $^{\circ}\text{C}$  保持 5 min,总运行时间 14.9 min,使用保留时间锁定功能,将内标剂代菲保留时间锁定至 7.55 min。

(2) 质谱条件:扫描方式 MRM 模式;EI 源电离,电压 70 eV;离子源温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ;四级杆温度(Q1 和 Q2) 150  $^{\circ}\text{C}$ ;传输线温度 300  $^{\circ}\text{C}$ 。29 种半挥发性有机物与内标物的 MRM 条件如表 1 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水样前处理用试剂的选择

水样前处理选用磷酸盐缓冲液调节水样的 pH,原因是磷酸缓冲液可阻止水样中碱性物质对卤乙腈类等化合物的分解,并可除去水样中自由态的氯,保证样品 pH 值的一致性<sup>[18]</sup>;选用甲基叔丁基醚作为萃取溶剂,是因为甲基叔丁基醚微溶于水,对多数 SVOCs 具有良好的溶解性,且成本较低<sup>[19]</sup>;在前处理过程中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  有助于提高水相的离子强度,降低甲基叔丁基醚在水相中的溶解,无乳化现象,且分层较好,提高了萃取效率,同时避免水相和有机相间的乳化现象。

### 2.2 试验条件选择

2.2.1 溶剂放空模式大体积进样 采用 10  $\mu\text{L}$  大体积进样,可以大大简化前处理过程,不需要经过浓缩仍可以得到较低的检出限,通过增大进样量降低方法的检出限和对样品使用量的要求。在冷却的进样口衬管中用高载气流速蒸发溶剂,可使半挥发性化合物在衬管中浓缩,消除了繁复的手动浓缩步骤,降低了溶剂消耗量,减少了环境污染,可显著提高实验室的分析通量、提高检测灵敏度、提高工作效率、降低操作成本。

采用溶剂放空模式可以减少峰拖尾,在 PTV 模式下,进样量大容易使衬管变脏,引起峰拖尾,为消除这种影响,试验采用 900  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  快速升温至 325  $^{\circ}\text{C}$ ,使分析物瞬间汽化,减少分解。进样结束后,打开分流阀,可以将衬管内高沸点、难挥发的杂质从分流阀排出,这样既清洁了进样口,又避免了杂质进入色谱柱,有效地减少了峰拖尾和待测物的吸附及分解<sup>[20]</sup>。

2.2.2 MRM 多反应离子监测模式 MRM 多反应离子

表 1 29 种半挥发性有机物与内标物的 MRM 条件

Table 1 MRM Conditions for 29 semivolatile organic matter and internal standard

化合物名称	保留时间/min	定量离子对	定性离子对	碰撞能量/eV	内标设置
1,3,5-三氯苯	4.20	179.9~145.0	179.9~109.0	30	IS1
1,2,4-三氯苯	4.47	179.9~145.0	179.9~109.0	30	IS1
1,2,3-三氯苯	4.66	179.9~144.9	179.9~109.0	30	IS1
敌敌畏	4.79	184.9~93.0	109.0~79.0	5	IS1
2,4,6-三氯苯酚	5.30	131.9~97.0	196.0~97.0	30	IS1
六氯苯	6.97	283.8~213.9	283.8~248.8	30	IS1
$\alpha$ -六六六	7.06	217.0~181.0	219.0~183.0	5	IS1
莠去津	7.22	214.9~58.1	214.9~200.2	10	IS2
五氯酚	7.28	265.9~167.0	265.9~165.0	25	IS2
呋喃丹	7.38	164.2~103.1	164.2~149.1	10	IS2
$\gamma$ -六六六	7.41	217.0~181.0	181.0~145.0	15	IS2
乐果	7.44	92.9~63.0	86.9~46.0	15	IS2
$\beta$ -六六六	7.62	181.0~145.0	217.0~181.0	15	IS2
七氯	7.74	271.7~236.9	273.7~238.9	15	IS2
$\delta$ -六六六	7.88	217.0~181.0	181.0~145.0	15	IS2
百菌清	7.90	263.8~229.0	263.8~168.0	25	IS2
甲基对硫磷	7.97	125.0~47.0	262.9~109.0	10	IS2
马拉硫磷	8.06	172.9~99.0	126.9~99.0	5	IS2
毒死蜱	8.10	198.9~171.0	196.9~169.0	15	IS2
对硫磷	8.22	290.9~109.0	138.9~109.0	5	IS2
灭草松	8.68	198.0~119.0	198.0~92.0	10	IS2
O,P'-DDE	8.67	246.0~176.2	248.0~176.2	30	IS2
P,P'-DDE	8.91	246.0~176.2	315.8~246.0	30	IS2
O,P'-DDD	9.08	235.0~165.0	237.0~165.0	20	IS2
P,P'-DDD	9.32	235.0~165.0	237.0~165.0	20	IS2
O,P'-DDT	9.39	235.0~165.0	237.0~165.0	20	IS2
P,P'-DDT	9.62	235.0~165.0	237.0~165.0	20	IS2
苯并( $\alpha$ )芘	12.95	252.1~250.1	125.0~124.1	35	IS3
溴氟菊酯	13.12	252.9~93.0	181.0~152.1	25	IS3
萘-d10	6.03	164.1~162.1	162.1~160.1	15	/
菲-d10	7.55	188.3~160.2	188.3~186.3	20	/
屈-d12	10.45	240.2~236.2	118.1~116.1	35	/

监测即母离子被选定,碰撞后,从形成的子离子中再次选定进行监测。经过两次筛选,MRM 模式比 SIM 模式具有更强的降噪性能,因此采用 MRM 多反应离子监测模式可以极大地去除基质带来的干扰。

### 2.3 标准溶液色谱图分析

饮用水中 29 种 SVOCs 的总离子色谱图与部分化合物 MRM 提取离子图分别见图 1、2。

由图 1 可见,样品的总运行时间 14.9 min,实现了一次进样同时分析 29 种化合物,大大提高了分析效率。由

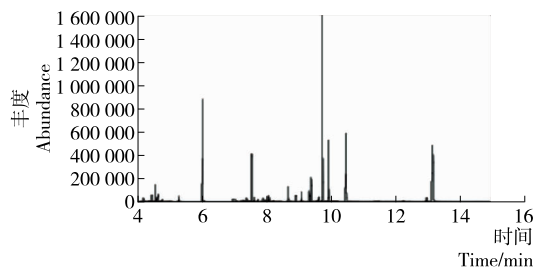


图 1 29 种化合物的总离子流图

Figure 1 Total ion flow diagram of 29 compounds

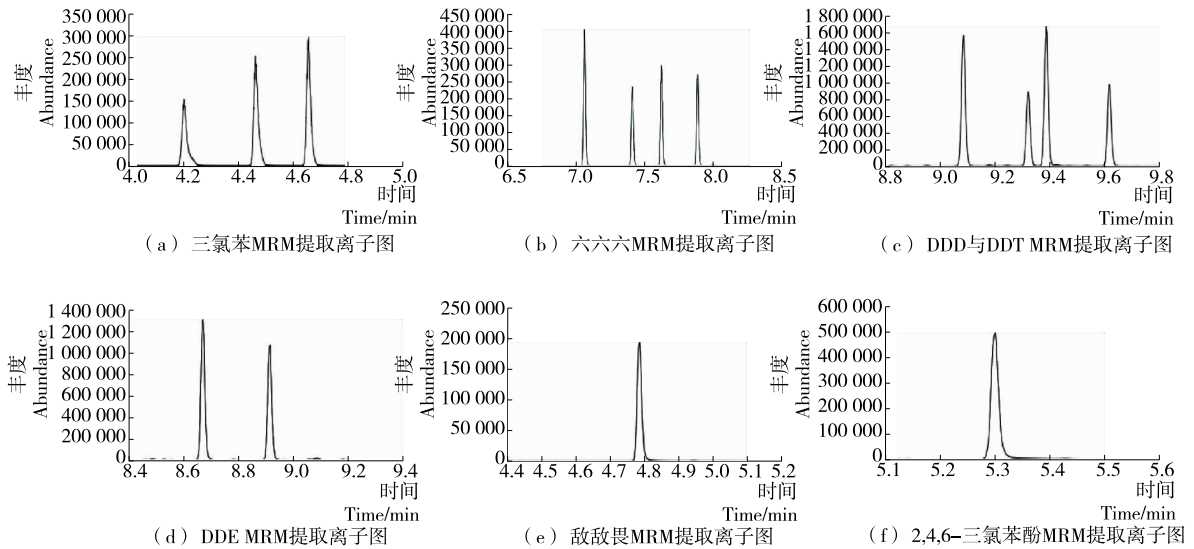


图 2 部分化合物的 MRM 提取离子图

Figure 2 MRM extraction ion chart of some compounds

图 2 可见,在 MRM 多反应离子监测模式下,各化合物经过定量离子对与定性离子对的提取,均实现了完美分离,且各化合物均无基质干扰,响应良好,能够很好的实现饮用水中 29 种 SVOCs 的定性与定量分析。

2.4 方法线性及检出限

在空白水样中加入不同浓度的 SVOCs 混合标准溶液,配制梯度浓度的标准水溶液,然后分别进行样品前处理,取其萃取有机相加入内标后进样,绘制标准曲线。各化合物的线性范围、线性相关系数和检出限见表 2。

由 2 表可知,在标准系列浓度范围内,各组分方法线

性关系良好, $r$  值均在 0.994 0 以上,呈现良好的线性关系。除苯并( $\alpha$ )芘外,各 SVOCs 的检出限均远低于限量指标,满足检测需求。

2.5 精密度与回收率

在水样中加入标准溶液,分别进行低、中、高 3 种不同浓度的加标试验,每个浓度进行 6 次平行测定,计算平均回收率和相对标准偏差。以平均回收率表示方法的准确度,以相对标准偏差表示方法的精密度。29 种 SVOCs 的平均回收率范围为 61.66%~108.62%,相对标准偏差范围为 1.53%~8.71%,满足 GB/T 27404—2008 方法学要求。各组分回收率及相对标准偏差见表 3。

表 2 29 种 SVOCs 的线性范围、线性相关系数和检出限<sup>†</sup>

Table 2 Linear range, linear correlation coefficient and detection limit of 29 SVOCs

化合物名称	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性相关系数( $r$ )	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	GB 5749—2006 限量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1,3,5-三氯苯	0.20~10.00	0.995 8	0.110	
1,2,4-三氯苯	0.20~10.00	0.999 0	0.090	三氯苯总量 20.00
1,2,3-三氯苯	0.20~10.00	0.998 9	0.090	
敌敌畏	0.20~10.00	0.999 9	0.030	1.00
2,4,6-三氯苯酚	0.20~10.00	0.997 6	0.020	200.00
六氯苯	0.20~10.00	0.997 3	0.030	1.00
$\alpha$ -六六六	0.20~10.00	0.998 3	0.020	
$\gamma$ -六六六	0.20~10.00	0.999 6	0.010	
$\beta$ -六六六	0.20~10.00	0.998 7	0.004	六六六总量 5.00
$\delta$ -六六六	0.20~10.00	0.998 4	0.010	
莠去津	0.20~10.00	0.998 2	0.010	2.00
五氯酚	0.20~10.00	0.999 2	0.020	9.00
呋喃丹	0.20~10.00	0.998 7	0.010	7.00
乐果	0.20~10.00	0.998 2	0.020	80.00

续表 2

化合物名称	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性相关系数( $r$ )	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	GB 5749—2006 限量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
七氯	0.20~10.00	0.999 4	0.020	0.40
百菌清	0.20~10.00	0.998 5	0.010	10.00
甲基对硫磷	0.20~10.00	0.999 4	0.005	20.00
马拉硫磷	0.20~10.00	0.999 6	0.020	250.00
毒死蜱	0.20~10.00	0.998 8	0.010	30.00
对硫磷	0.20~10.00	0.994 7	0.040	3.00
灭草松	1.00~50.00	0.998 6	0.090	300.00
O,P'-DDE	0.20~10.00	0.997 4	0.003	1.00
P,P'-DDE	0.20~10.00	0.997 7	0.010	1.00
O,P'-DDD	0.20~10.00	0.997 7	0.010	1.00
P,P'-DDD	0.20~10.00	0.999 0	0.020	1.00
O,P'-DDT	0.20~10.00	0.995 6	0.020	1.00
P,P'-DDT	0.20~10.00	0.999 3	0.030	1.00
苯并( $\alpha$ )芘	0.01~10.00	0.999 1	0.010	0.01
溴氰菊酯	0.20~10.00	0.998 7	0.020	20.00

表 3 各化合物的精密度与回收率

Table 3 Precision and recovery of each compound

化合物名称	加标浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	精密度/ %	回收率/ %	化合物名称	加标浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	精密度/ %	回收率/ %
1,3,5-三氯苯	0.2	6.59	104.61	百菌清	0.2	4.53	71.76
	0.5	6.43	103.42		0.5	4.04	76.44
	1.0	6.19	102.75		1.0	3.98	77.56
1,2,4-三氯苯	0.2	5.86	84.73	甲基对硫磷	0.2	4.19	94.61
	0.5	5.72	90.25		0.5	3.87	92.57
	1.0	5.59	92.80		1.0	3.76	94.84
1,2,3-三氯苯	0.2	5.80	74.42	马拉硫磷	0.2	6.34	86.32
	0.5	6.01	81.11		0.5	5.05	82.18
	1.0	6.32	82.09		1.0	4.68	83.30
敌敌畏	0.2	5.12	84.29	毒死蜱	0.2	4.70	85.01
	0.5	4.73	80.26		0.5	4.22	85.27
	1.0	4.56	78.12		1.0	3.85	84.22
2,4,6-三氯苯酚	0.2	5.06	105.01	对硫磷	0.2	1.53	61.66
	0.5	4.57	88.73		1.0	2.61	64.88
	1.0	3.25	89.68		0.2	6.84	78.24
六氯苯	0.2	4.05	73.72	灭草松	0.5	6.47	80.42
	0.5	3.84	74.21		1.0	8.15	85.46
	1.0	3.63	73.05		0.2	3.58	86.00
$\alpha$ -六六六	0.2	4.46	76.08	O,P'-DDE	0.5	3.27	82.73
	0.5	4.08	72.10		1.0	3.75	83.72
	1.0	3.56	73.65		0.2	3.09	86.39
莠去津	0.2	4.22	93.08	P,P'-DDE	0.5	4.03	80.45
	0.5	5.27	85.42		1.0	3.91	83.82
	1.0	3.64	81.44		0.2	7.59	83.58
五氯酚	0.2	5.18	74.69	P,P'-DDD	0.5	7.14	80.02
	0.5	5.12	70.03		1.0	7.07	76.02
	1.0	4.35	68.20		0.2	2.76	92.33
呋喃丹	0.2	5.54	87.91	O,P'-DDD	0.5	4.08	88.48
	1.0	4.04	81.32		1.0	4.50	89.88

续表 3

化合物名称	加标浓度/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	精密度/ %	回收率/ %	化合物名称	加标浓度/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	精密度/ %	回收率/ %
$\gamma$ -六六六	0.2	4.61	99.19	O,P'-DDT	0.2	5.11	93.57
	0.5	4.22	93.56		0.5	4.56	90.08
	1.0	3.78	95.08		1.0	4.37	91.32
乐果	0.2	5.30	104.36	P,P'-DDT	0.2	7.70	62.65
	0.5	6.25	105.01		0.5	7.32	65.37
	1.0	7.15	108.62		1.0	8.71	66.85
$\beta$ -六六六	0.2	4.77	89.71	苯并( $\alpha$ )芘	0.2	6.30	82.55
	0.5	3.85	85.32		0.5	5.13	83.06
	1.0	3.62	86.19		1.0	4.39	83.54
七氯	0.2	7.44	64.36	溴氰菊酯	0.2	2.34	74.18
	0.5	6.06	67.28		0.5	3.42	75.28
	1.0	5.64	63.63		1.0	3.70	78.46
$\delta$ -六六六	0.2	4.32	82.97				
	0.5	4.16	80.03				
	1.0	3.41	79.56				

### 3 结论

建立了气相色谱—三重四级杆串联质谱仪检测饮用水中的 SVOCs, 实现了 29 种 SVOCs 的一次进样分析。采用小体积液液萃取方式将取样量减少至 30 mL, 简化了前处理步骤; 通过大体积进样方式(进样量 10  $\mu\text{L}$ )降低了方法检出限; 串联质谱的多反应监测模式, 有效地提高仪器分析方法的信噪比。在 0.2~10.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  质量浓度范围内, 各化合物的响应值与浓度呈良好的线性关系, 方法检出限为 0.003~0.110  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 加标回收率为 61.7%~108.6%, RSD 为 1.5%~8.7%, 适用于饮用水中 29 种半挥发性有机物的同时测定。

前处理过程不能实现采样、萃取及富集于一体<sup>[21]</sup>, 实现快速在线检测。苯并( $\alpha$ )芘的检出限与 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中限量指标相同, 定量计算误差较大, 可考虑增大样品取样量至 100 mL, 实现苯并( $\alpha$ )芘的准确定量计算。

#### 参考文献

[1] 王新娟, 肖洋. 气相色谱—质谱法测定环境水体中 24 种半挥发性有机物[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(6): 782-786.

[2] 赵亚萌, 赵丹阳, 王翔, 等. 固相萃取—气质联用测定饮用水中七类半挥发性有机物[J]. 环境与职业医学, 2018, 35(7): 654-660.

[3] 邓美荣, 张振峰, 丁杨, 等. 气相色谱法测定饮用水中半挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2017(7): 945-947.

[4] 李春玉, 戴玄吏. 固相微萃取—气相色谱法测定水源地水中

SVOC[J]. 环境科学与管理, 2010, 22(2): 51-54.

[5] 梁素丹, 陈剑刚, 白艳玲, 等. 液液萃取—气相色谱法同时测定水中氯苯类化合物和有机氯农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(6): 1 385-1 388.

[6] 周雯, 王连生. GC-MS 法测定饮用水源水中半挥发性有机物[J]. 中国环境监测, 2007, 23(1): 16-17.

[7] 黄敏, 唐莺, 沈咏洁, 等. GC-MS/SIM 法测定地表水中半挥发性有机化合物[J]. 分析与监测, 2008, 27(2): 66-69.

[8] 王玮, 梁晓聪, 田丽, 等. 三重四级杆—气质联用法测定生活饮用水中半挥发性有机物[J]. 卫生研究, 2017(4): 645-649.

[9] 吴丽娟, 杨丽莉, 胡恩宇, 等. 液液萃取—气质联用法测定饮用水源地水中 SVOCs[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(1): 35-38.

[10] 许燕娟, 朱培瑜, 苏晓燕. 液液萃取—气相色谱/质谱法测定水中半挥发性有机物[J]. 绿色科技, 2014(7): 226-229.

[11] 邓磊, 龚娴, 陈芬. 固相萃取—气相色谱质谱联用测定地表水中 20 种半挥发性有机物[J]. 能源研究与管理, 2016(2): 48-50.

[12] 和莹, 范智超, 张秦铭, 等. 自动固相萃取—气相色谱质谱法测定水中半挥发性有机物[J]. 安徽农学通报, 2015, 21(18): 26-27, 36.

[13] 朱铭洪. 固相萃取—气相色谱质谱法测定饮用水中的 18 种酚类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(5): 1 129-1 131.

[14] 袁波, 兰翔, 朱健美, 等. 全自动固相萃取—气相色谱串联质谱法检测水中的半挥发性有机物[J]. 当代化工, 2017, 46(11): 2 393-2 396.

(下转第 104 页)



表 3 因素水平表

Table 3 Factor and levels table

水平	A 射流压力/MPa	B 射流入射角/(°)	C 射流靶距/cm	D 进给速度/(cm·s <sup>-1</sup> )
1	8	50	10	5
2	10	60	11	7
3	12	70	12	9

表 4 正交试验方案与结果

Table 4 Scheme and results of orthogonal experiments

试验号	A	B	C	D	去鳞率/%	感官评分
1	1	1	1	1	63.5	0.86
2	1	2	2	2	58.0	0.96
3	1	3	3	3	45.7	0.98
4	2	1	2	3	55.0	0.92
5	2	2	3	1	77.2	0.94
6	2	3	1	2	72.1	0.88
7	3	1	3	2	65.0	0.74
8	3	2	1	3	78.8	0.59
9	3	3	2	1	89.3	0.79
<hr/>						
去鳞率	$k_1$	55.7	61.2	71.5	76.7	
	$k_2$	68.1	71.3	67.4	65.0	
	$k_3$	77.7	69.0	62.6	59.9	
	$R$	22.0	10.1	8.9	16.8	
<hr/>						
感官评分	$k'_1$	0.933	0.840	0.777	0.863	
	$k'_2$	0.913	0.830	0.890	0.860	
	$k'_3$	0.707	0.883	0.887	0.830	
	$R'$	0.226	0.053	0.113	0.033	

即射流压力 8 MPa,射流入射角 70°,射流靶距 11 cm,进给速度 5 cm/s。

经过现场实验验证,当采用 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub> 参数组合进行去鳞时,去鳞率可以达到 96.5%,鱼体表面基本无鳞片残留,但鱼体的破损程度较为严重,感官评价得分仅 0.59;当采用 A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>1</sub> 参数组合作为去鳞方案时,感官评价得分可以达到 0.96,鱼体基本没有明显破损,但去鳞率只有 54.9%,去鳞效果并不理想。

水射流去鳞的工艺要求是在保证高去鳞率的前提下,应尽量减小鱼体的损伤程度。因此,在选取水射流去鳞最优参数组合时,应将去鳞率与鱼体损伤感官评分两项指标进行综合考虑,通过对各参数组合下的鲫鱼去鳞效果的对比中发现,当射流压力 10 MPa,射流入射角 60°,射流靶距 11 cm,进给速度 5 cm/s 时,去鳞率为 89.1%,感官评分为 0.88,既可以得到较高的去鳞率,鱼体的损伤程度又相对较小,因此选择该组参数作为水射流去鳞的最佳工艺组合较为合适。

### 3 结论

水射流法去除鱼鳞的最佳工艺条件为射流压力 10 MPa,射流入射角 60°,射流靶距 11 cm,进给速度

5 cm/s 时,此时的去鳞率为 89.1%,感官评分为 0.88,去鳞效果较好。试验研究的水射流去鳞技术采用的是扇形喷嘴单点喷射方式,后续可对空间多点式水射流去鳞技术以及水射流去鳞专用喷嘴的设计进行研究。

### 参考文献

- [1] 黄剑彬, 成芳. 鱼类初加工装备与自动监控技术研究进展[J]. 食品与机械, 2019, 35(8): 204-208, 215.
  - [2] 李玲, 宗力, 王玖玖, 等. 大宗淡水鱼加工前处理技术和装备的研究现状及方向[J]. 渔业现代化, 2010, 37(5): 43-46, 71.
  - [3] 程世俊, 万鹏, 宗力, 等. 连续式弹簧刷去鳞机的研制与试验[J]. 渔业现代化, 2012, 39(3): 46-50.
  - [4] 刘良忠, 陶震, 彭三河, 等. 一种去鱼鳞装置: 中国, 201010160601.0[P]. 2011-11-09.
  - [5] 尚锐, 黄健, 杜佳舒. 整鱼去鳞机设计[J]. 包装与食品机械, 2019, 37(2): 51-53.
  - [6] ARENCO. VMK fish processing machinery [EB/OL]. (2015-11-02) [2019-11-05]. <http://www.arenco.com/fish/machinery>.
  - [7] BAADER. Fish processing machinery products [EB/OL]. (2019-05-21) [2019-11-05]. [http://www.baader.com/en/products/fish\\_processing/index.html](http://www.baader.com/en/products/fish_processing/index.html).
  - [8] 王永强, 任启乐, 薛胜雄, 等. 水射流新型应用技术与装备的研究[J]. 流体机械, 2018, 46(2): 36-40.
  - [9] 李仁杰, 李小辰, 张旭, 等. 水产类原料清洗去杂的水射流实验装置设计[J]. 机械工程与技术, 2019, 8(5): 365-375.
  - [10] 王玖玖, 宗力, 熊善柏. 淡水鱼的连续式鱼鳞去除方法[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 339-343.
  - [11] 武占芳, 刘丽伟, 鲁传林, 等. 高压水射流清洗钢板系统参数分析与研究[J]. 冶金设备, 2009(3): 60-64, 49.
  - [12] 刘庭成, 范晓红. 高压水射流清洗机射流打击力的研究分析[J]. 清洗世界, 2008, 24(12): 26-29.
  - [13] 谭栋, 文泽军, 胡佳, 等. 基于回归正交实验的混凝土泵车水射流清洗参数优化[J]. 机械工程师, 2015(2): 171-173.
- (上接第 74 页)
- [15] 丁文波. 固相微萃取—气相色谱—质谱法测定饮用水中 25 种半挥发性有机物[J]. 环境卫生学杂志, 2018, 8(4): 340-344.
  - [16] 李春玉, 戴玄吏. 固相微萃取—气相色谱法测定水源水中 SVOC[J]. 环境科学与管理, 2010, 22(2): 51-54.
  - [17] 刘斌, 孙红梅, 陈山, 等. 液/液萃取—气相色谱/三重四级杆质谱联用法测定水中 24 种半挥发性有机物[J]. 环境科技, 2019, 32(4): 64-69.
  - [18] 朱明秋, 高乃云. 饮用水中典型含氮消毒副产物卤乙腈的生成和控制研究进展[J]. 水处理技术, 2013, 39(8): 1-4.
  - [19] 雷勇. 甲基叔丁基醚萃取煤气化含酚废水体系液相平衡和流程模拟研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014: 2-6.
  - [20] 刘玲. 程序升温汽化大体进样 GC/MS 分析痕量氯霉素[J]. 分析仪器, 2005(2): 16-19.
  - [21] 刘秋连. FIA-IC 法同时测定水中痕量 I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 及草甘膦[J]. 食品与机械, 2017, 33(11): 76-79.