·综 述·

硫醚类嗅味物质的检测和去除技术研究进展

成 银, 高乃云, 张可佳
(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 硫醚类物质引起我国饮用水嗅味问题的典型嗅味物质。介绍了硫醚类物质的气味特征和产生来源; 介绍了感官分析法、仪器分析法和感官气相色谱分析法 3 个主要的硫醚类物质检测技术的研究进展, 简要阐述了各检测方法的优缺点和适用范围; 论述了氧化技术、吸附技术、组合工艺对硫醚类物质的去除效果, 阐明了去除技术适应情况及其主要问题。

关 键 词: 饮用水; 硫醚; 嗅味物质; 综述
中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1001-3644(2011)02-0119-06

Progress of Inspection and Removal Technology of Thioether

CHENG Yin, GAO Nai-yun, ZHANG Ke-jia
(*State Key Laboratory of Pollution Control & Resources Reuse, Tongji Univ., Shanghai 200092, China*)

Abstract Thioether compounds were typical odorants in drinking water in China. In this paper the odor characteristics and sources of thioether compounds were introduced. The progress of analysis technologies of thioether compounds such as sensory analysis, instrumental analysis and sensory gas chromatography as well as their advantages, disadvantages and applicability were reviewed. The effects and problems of thioether removal technologies including oxidation, adsorption and combination technology were summarized.

Keywords Drinking water; thioether; odorants; summarization

1 引 言

随着水环境污染的加重, 国内外饮用水嗅味事件的发生频率越来越高。引起嗅味事件的嗅味物质成分复杂, 其中由藻类引起的水体异味问题占有很大比重[1~3]。在我国南方, 由于温度、光照等条件非常适合水体藻类的生长, 水体中藻类含量平均在 10^6 个/L以上, 特别是春夏、夏秋之交, 藻类繁殖旺盛, 很容易出现饮用水的嗅味问题。

以往对致嗅物质的研究大部分集中在 2-甲基异莰醇(2-MIB)、土臭素(Geosmin)这两种物质上, 但是在 2007年的无锡市饮用水嗅味事件中, 主要的嗅味物质是以二甲基三硫为主的硫醚化合物, 在污染水团、沙渚原水及自来水中的浓度分别达到 11400、1769和 430 ng/L[4,5]。二甲基三硫等硫醚类嗅味物质在污染水体中广泛存在, Wajon[6]等以及 Khiari[7]等曾报道过澳大利亚原水中的沼泽味(或腥臭味)与二甲基三硫存在关系。在国内其他饮用水的嗅味事件中, 二甲基三硫也是产生腐败味/沼泽味的主要嗅味物质[8]。Juttner F等还发现二甲基三硫可以由微囊藻产生, 尤其是在微囊藻腐败分解的过程中[9]。但国内对此类硫醚类物质引起的嗅味问题还关注较少。

2 硫醚类化合物组成及气味特性

水中常见的硫醚类恶臭化合物包括甲硫醇(methanethiol, MT)、甲硫醚(dimethyl sulfide, DMS)、二硫化碳(carbon disulfide, CS_2)、二甲二硫(dimethyl

收稿日期: 2010-11-05
基金项目: 国家科技重大专项资助(2008ZX07421-002, 2008ZX07421-004); 国家高新技术研究发展计划(863)项目(2008AA06A412); 住房和城乡建设部研究开发项目(2009-K7-4)。
作者简介: 成 银(1987-), 男, 重庆人, 同济大学市政工程专业 2009级在读硕士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术。

disulfide, DMDS)、二甲三硫(dimethyl trisulfide, DMTS)和二甲四硫(dimethyl tetrasulfide, DMTeS)等。硫醚类化合物的嗅味种类为烂圆白菜味、烂洋葱味、蒜臭味等。用甲硫醇配水可以得到类似无锡自来水事件时的味道(臭胶鞋味,烂圆白菜味)。

使人感觉到某种气味存在的最小臭气物质浓度称为嗅阀值。硫醚类化合物的嗅阈值很低,在空气中的嗅阀值(体积比)为:甲硫醇,0.07ug/L;甲硫醚,3.0ug/L;二甲基二硫醚,2.2ug/L[10]。由于嗅阈值一般都很低,即使以很低的浓度存在于水中也会产生嗅味问题,降低了水的可使用性,严重损害饮用水的质量。另外,部分挥发性含硫醚类有机物有很强的毒性,即使很低的浓度,也能造成对人呼吸系统的损害,在高浓度条件下暴露危害最大,可以导致昏迷甚至死亡[11],我国也有甲硫醇中毒及死亡的报告[12]。

3 水中硫醚类物质产生的来源

水中硫醚类化合物可以由藻类分解产生,也可以由含蛋白质的废水产生,产生的途径汇总在图1中。

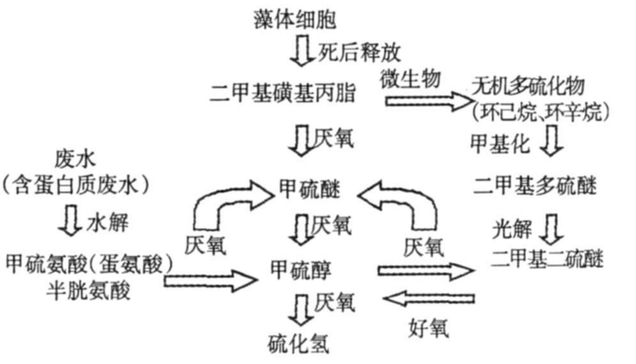

图1 原水中硫醚类物质产生途径

Fig.1 Generation of thioether compounds in raw water

如图1,在藻类大规模聚集并堆积、死亡,在温度较高、风力较小、气压较低、复氧能力弱的条件下,藻类死亡后分解释放二甲基磺基丙酯,二甲基磺基丙酯在藻体细胞内起着调节渗透压的生理功能,是大多数藻体细胞都含有的化学物质。当藻体死亡细胞破裂后二甲基磺基丙酯进人水体,在厌氧条件下可以生成甲硫醇,或者通过其他微生物的作用,转化为二甲基二硫醚,部分二甲基二硫醚又可继续生成甲硫醚或甲硫醇。

此外,当含有蛋白质的废水如生活污水和工业废水,排入水体后,在厌氧条件下也可以生成甲硫醇,产生硫醇、硫醚类化合物。2006年秋季和2007年春季,在广东省东莞市雨季运河水排洪期间,在东江饮用水水源中均检出了硫醚类化合物,当时水体也产生臭味问题[13],并未有大量的蓝藻水华爆发,硫醚类物质的主要原因是市内运河污染严重,且流动性差,同时较高负荷有机物的厌氧分解产生了硫醚类致嗅物质。

4 硫醚类嗅味物质的检测技术

4.1 感官分析法

感官分析法主要包括臭阈值法(threshold odor number, TON)、嗅味等级描述法(flavor rating assessment, FRA)和嗅味层次分析法(flavor profile analysis, FPA)[14]等。

其中以FPA法最为常用,由经过严格训练的分析者通过水样的气味和强度进行判断,然后与嗅味分类轮图进行对比,对水样进行集体评定嗅味强度与特性。此法不需对水样进行稀释,可对嗅味的种类及强度进行较精确的描述,且具有一定的定性和定量分析能力[15]。

但此法对分析者的要求很高,并且需要专门的培训,还没有在国内推广。感官分析法可以了解水中气味的物理特性,但由于人们对嗅的敏感度各不相同,尤其是硫醚类嗅味物质往往带有很强的刺激性气味,在感知气味的过程中可能会出现疲劳现象,往往会导致数据客观性不足,重复性差,不同时间、地点的数据也难以比较,而且对于混合气味,感官分析法难以区别,对气味难以恰当描述,对引起相似气味的物质也无法判断。

4.2 仪器检测

国内外对硫醚类物质的研究报道中,检测方法大多采用气质联用(GC/MS)[16]、气相色谱与火焰光度检测器法(GC/FPD)[17]和气相色谱与硫化学发光检测器法(GC/SCD)[18]等。也有其他一些技术,如化学衍生气相色谱、离子色谱、分光光度法、阴极溶出示波极谱、微库仑滴定、高效液相[19~21]等。由于GC具有大量灵敏、通用和选择性的检测器供选择,MS具有选择性强、灵敏度高的特点,GC/MS是分析硫醚类物质的最为常用的手段,可以很好地完成挥发性和半挥发性有机物的定量、定性检测。

由于水中硫醚类物质的浓度一般较低,一般在ng/L~μg/L水平,分析关键在于富集,常见的预富集方法主要有闭环捕捉分析法(CLSA)、开环捕捉分析法(OLSA)、静态顶空技术(SH)、吹扫捕集

(P&T)、液液萃取(LLE)、一滴溶剂萃取(SDE)、固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)等[22]。

其中，CLSA-GC技术是美国《水与废水标准检验法》中规定的现行生臭物质的标准检验法，是目前世界上各国公认最精确的异味测定方法。但该方法对系统的压力控制和循环泵质量要求较高，Dickschat等[23]采用改进的CLSA测试了不同细菌群落中散发出的挥发性硫化物。国内尚未生产这类仪器和使用这种方法，而采用开环吹脱捕捉(OLAS)、单向一次性吹脱(LF-SA)和固相微萃取(SPME)等方法替代。在测定硫醚类物质时，主要采用的几种前处理方式为液液萃取(LLE)、吹扫捕集(P&T)和固相微萃取(SPME)。

4.2.1 液液萃取

液液萃取(LLE)是传统的预处理方法，至今仍然被广泛地运用在从液体样品中提取和浓缩有机污染物。经常使用的溶剂有二乙醚、正己烷或者它们的混合物。由于液液萃取的体积比有限，得到的检测限不是很好，降低检测限的方法是减少萃取过程中的溶剂量。国内采用苯作为萃取剂，离心分离后可以测定的甲硫醇和乙硫醇，得到的检测限为10μg/L左右[24]。

LLE需要使用大量有机溶剂，增大了实验成本，易产生操作人员的健康损害和环境污染；萃取过程耗时耗力，需进行多步操作，易产生乳化现象，难以实现自动化[25]。

4.2.2 吹扫捕集(P&T)

吹扫捕集法，也称为自动顶空，由于其有较高的富集效率和无有机溶剂再污染的优点，在液相中挥发性组分富集中得到了广泛的应用。原理是使吹洗气体以一定速度通过样品溶液内部，将其中的挥发性组分吹脱后，使其在装有适当吸附剂的捕集阱中被吸附浓缩，被吸附的物质经加热解吸进入色谱柱进行分析测定。P&T具有灵敏度高、可测化合物范围广、无有机溶剂再污染的优点，缺点是精密度较低。但国内采用吹扫捕集法对水体中硫醚类嗅味物质分析测试的研究不多。

吹扫捕集技术的最大缺点是带入大量的水蒸气到被分析物中，水存在产生的问题主要有：由于水的共吸附降低了吸附剂对硫醚类物质的吸附容量，在用连接吹扫设备和GC进样口的管壁上会产生被吸附物的浓缩，在0℃以下堵塞捕集和GC柱，降低停留间隔、GC柱的性能等[26]。

最常见的去除顶空气流中水分的方法是使用干燥剂。Tangerman[26]将干燥剂 $CaCl_2$ 放在Tenax捕集和采样设备之间的小玻璃管中以防止水在Tenax捕集管上富集。另外一种方法是利用膜管去除顶空气流中的水。Janicki等采用一种浸没在5分子筛中的商业膜分离器[27]在分析硫化物时能有效除水，ppb量级的噻吩、DMS和丙硫醇的损失小于5%。

4.2.3 固相微萃取法(solid-phase microextraction, SPME)

SPME是在SPE基础上发展起来的一种集采样、萃取、富集于一体的样品预处理技术，1990年由加拿大Waterloo大学Arthur等[28]首创。原理是利用涂有吸附剂的熔融石英纤维吸附样品中的有机物质，达到萃取浓缩的目的。SPME操作简单，无需有机溶剂，样品用量少，回收率好，灵敏度高，克服了固相萃取回收率低、吸附剂孔道易堵塞的缺点[29]。

该方法的缺点是实验过程相对比较繁琐，顶空热萃取温度不易控制，萃取头离液面的高度也影响每次实验的重复性，人工不易掌握，另外，对进样技术要求也比较高。

芳菲菲等[30]利用顶空固相微萃取法测定水中二甲基三硫醚得到了优化的试验条件为：使用CAR/PDMS(85μm)萃取纤维头、在水样中加入25%(W/V)的NaCl，65℃水浴下顶空萃取30min，然后进行GC/MS分析。所得标准曲线线性关系、重现性良好，测定结果的相对标准偏差为2.2%～7.1%，加标回收率为71.5%～87.3%，方法检出限为5ng/L。

4.3 感官气相色谱分析法(Sensory GC)

Sensory GC是在气相色谱柱末端安装分流口，分流样品到FID及鼻，色谱峰与气味的相应关系由检验员来确定。Khiari等[7]成功地利用Sensory GC对饮水中的草味、腐烂蔬菜味进行定性分析，于建伟等[5]也用此法分析了2007年太湖水的嗅味，并得出主要嗅味物质是二甲基三硫和少量的2-MIB。Sensory GC操作简单，灵敏度较高，可以较好地鉴定致嗅物质的种类。不足之处在于，由于对水样进行了浓缩预处理，有时水中致嗅物质浓度远低于其嗅阈值浓度时也可能被检测出来，在一定程度上夸大了嗅味，忽略了嗅味化合物之间协同效应[31]。

5 硫醚类嗅味物质的去除

嗅味物质的去除目前主要有两种途径。第一种方法是氧化，该方法能很好的控制和去除水的嗅

味，例如臭氧氧化能有效地去除二甲基三硫[13]，但是在氧化的过程中，也会产生消毒副产物等有害物质[32]。第二种方法是用活性炭吸附，但目前报道主要集中于用活性炭吸附2-甲基异莰醇、土臭素，用GAC和PAC对吸附硫醚类嗅味物质报道较少。

5.1 氧化去除硫醚类嗅味物质

由于硫醚类物质的还原性、极性较强，较易被氧化。李勇等[33]分别采用O_3、$KMnO_4$、Cl_2、ClO_2 4种常规氧化剂氧化乙硫醇，乙硫醇初始浓度为200μg/L，在水厂常规投加量条件下，4种氧化剂氧化化乙硫醇的效果良好，在1h反应时间内去除率均超过80%。从反应时间来看，要将乙硫醇浓度降低到嗅阈值(约5μg/L)以下，臭氧氧化所需要的接触时间最短，其次为二氧化氯，而水厂普遍使用的氯和高锰酸钾所需要的接触时间大于1h。

O_3是一种很好的氧化剂，其去除效果好，不易产生消毒副产物。但由于需要专用的制取设备，运行成本较高，难于在应急处理中及时地发挥作用。Cl_2、ClO_2对原水嗅味物质的去除，未能取得很好的效果，在无锡自来水事件中，ClO_2投加量达到7mg/L，仍未取得好的处理效果[13]，此外，Cl_2、ClO_2还会带来消毒副产物的问题。$KMnO_4$作为氧化剂，能够较好的去除硫醚类嗅味物质。采用$KMnO_4$作为氧化剂，需严格控制投加量，过低的投加量达不到去除效果，过高投量的高锰酸钾则会产生出水色度升高和资源浪费。另外，在原水条件下，单独的高锰酸钾难以全部去除水中的嗅味问题，在去除东江原水中的嗅味时，当1mg/L的$KMnO_4$，能将嗅阈值迅速降到3以下，但继续增加$KMnO_4$投量时，嗅味无法被完全出去。所以，实际运行时常采用组合工艺[34]。

5.2 活性炭吸附去除硫醚类嗅味物质

活性炭对致嗅物质的去除机理主要为：活性炭的物理吸附作用和微生物的降解作用。活性炭吸附技术已经成为饮用水处理的一种重要手段。

张可佳等[35]采用颗粒活性炭吸附二甲基三硫，如图2，在48h内，500μg/L的初始浓度下，100mg/L的GAC能去除91%的二甲基三硫，能有效的去除该硫醚类物质。GAC对两种嗅味物质的吸附容量都在10mg/g数量级，说明GAC对二甲基三硫、β-环柠檬醛的吸附是一种不可逆化学吸附，而且该吸附过程为表面吸附，无明显的多层吸

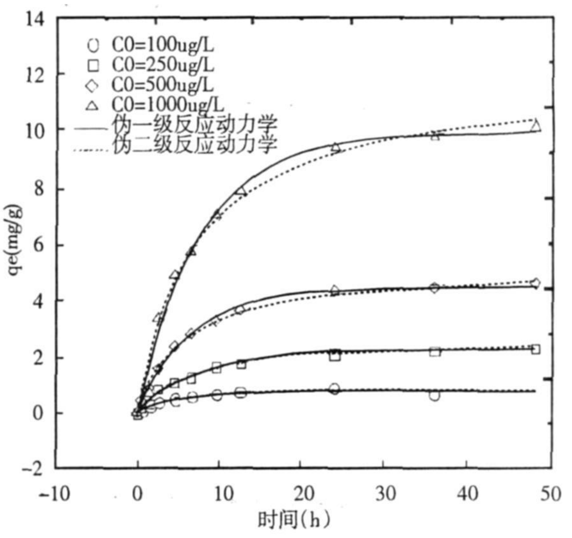

图2 GAC吸附二甲基三硫的伪一级与伪二级反应动力学拟合曲线比较
(GAC浓度 m=100mg/L，T=298K，pH=7)

Fig.2 Comparison of fitting curves of pseudo first-order and pseudo second-order kinetic models for adsorbing dimethyl trisulfide by GAC (m=100mg/L for GAC，T=298K，pH=7)

附，当GAC表面位吸附饱和之后，吸附率就大幅下降[36]，能否通过改善吸附条件来增强吸附效果还有待研究，同时注意高pH对吸附效果有较为明显的影响。在混凝条件下，投加10mg/L的粉末活性炭可将嗅阈值从18降到2左右，继续增加粉末活性炭的投加量时则去除效果变化不大。这说明在混凝条件下，粉末活性炭对嗅味有一定的去除能力，但不能将嗅味完全去除。

由于原水中的天然有机物会影响对嗅味物质的吸附，低分子量的天然有机物同嗅味物质形成吸附竞争，占据活性炭的吸附表面，而大分子的天然有机物会吸附在炭表面，堵塞嗅味物质的吸附通道。同时原水的浊度、致嗅物质种类、活性炭的品种、接触时间等因素也会影响PAC投加量。因此PAC的投加量需要根据实际运行情况通过小试试验而定。

5.3 组合工艺去除硫醚类嗅味物质

5.3.1 臭氧-活性炭组合工艺

该技术对嗅味物质的去除机理主要为：臭氧化学氧化作用、活性炭物理化学吸附作用和微生物的降解作用。臭氧能够有效地氧化硫醚类物质，后续的活性炭能吸附臭氧未能及时氧化的部分嗅味物质，从而保证出水水质。

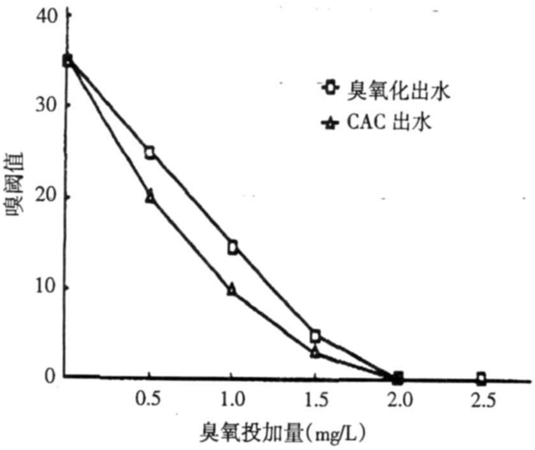

图 3　臭氧/活性炭工艺对嗅味的去除效果

Fig. 3　Odor removal effect of by ozone / activated carbon

图 3[34] 表示了臭氧活性炭对乙硫醇的去除特性，从中可以看出，随着臭氧投加量的增加，以硫醚类嗅味物质为主的去除率不断增加，但是当臭氧投加量 (O_3/水) 增大到一定程度以后，硫醚类嗅味物质的去除率增加变得缓慢．这是由于当臭氧投加量增大到一定值时，臭氧接触塔的传质效率下降，大部分臭氧随尾气溢出所导致的．同时，臭氧活性炭对乙硫醇的去除主要通过臭氧实现，活性炭能发挥的作用不明显。

5.3.2　$KMnO_4$ – 活性炭组合工艺

$KMnO_4$ 能有效地去除硫醚类物质，但当硫醚类物质浓度过高时，常规的 $KMnO_4$ 投量无法完全去除，此外，单独使用 $KMnO_4$ 需要依据原水水质严格控制投加量，操作检测繁琐。$KMnO_4$ – 活性炭组合工艺能够去除前面未能去除的嗅味物质并分解可能残余的高锰酸钾。在无锡自来水事件中[10]，采用在取水口处投加 $KMnO_4$，再在净水厂絮凝池前投加粉末活性炭的处理工艺，高锰酸钾和粉末活性炭的投加量根据水源水质情况和运行工况进行调整。应急处理的高锰酸钾投加量 3~5 mg/L，粉末活性炭投加量 30~50 mg/L，基本能保证处理后水样无臭无色。

5.3.3　预氧化 – 臭氧 – 活性炭工艺

由于臭氧 – 活性炭工艺受臭氧传质效率的影响，当原水中硫醚类物质浓度增大到 150 μg/L 时[37]，需要的臭氧投加量增大，此时硫醚类物质的平均去除速率明显下降，部分臭氧随尾气和臭氧出水而浪费掉。因此，从经济角度，在含高浓度硫醚类的原水中应当增加预氧化措施，可加入适量的 $KMnO_4$ 等氧化剂做预氧化处理。

6　小　结

在近年不断发生的水危机事件中，硫醚类物质已经成为我国水中嗅味物质的重要组成部分，其嗅阀值低且有毒性。硫醚类物质的检测技术主要采用 FPA 和 GC – MS，而硫醚类物质的检测关键在于预富集处理，通常采用液液萃取、吹扫捕集和固相微萃取等技术，但各项技术都有相应较为明显的缺点，如何开发高效、易于自动化和具有吧便携性的预富集方法和检测技术，并能实现在线实时检测将是以后的发展方向。氧化技术、吸附技术均能一定程度的去除硫醚类物质，氧化技术更为直接有效，吸附技术多作为后续组合工艺。臭氧 – 活性炭宜在原水硫醚类物质浓度较低时采用，在硫醚类物质浓度较高时，需增加前氧化措施。由于投加简便，无需制取设备等优点，$KMnO_4$ – 活性炭组合工艺多在应急处理时采用。当然，具体去除工艺的选择还需考虑水源、季节等条件。

参考文献:

[1]　Watson S B. Cyanobacterial and eukaryotic algal odour compounds: signals or by-products? A review of their biological activity[J]. Phycologia, 2003, 42: 332-350.

[2]　Tung T F, Lin S C, Yang F C, Liu C L. Seasonal change and correlation with environmental parameters for 2-MIB in Feng-Shen Reservoir, Taiwan[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 145: 407-416.

[3]　Yang M, Yu J W, Li Z L, Guo Z H, et al. Taihu Lake not to blame for Wuxi's woes[J]. Science, 2008, 319: 158.

[4]　Juttner F, Hoflacher B. Evidence of β-carotene 7, 8 (7′, 8′) oxygenase (β-cyclocitral, crocetindial generating) in Microcystis[J]. Archives of Microbiology, 1985, 141: 337-343.

[5]　于建伟，李宗来，曹　楠，等. 无锡市饮用水嗅珠突发事件致嗅原因及潜在问题分析[J]. 环境科学学报，2007, 27(11): 1771-1777.

[6]　Wajon J E, Kavanagh B V, Kagi R I, et al. Controlling swampy odors in drinking water[J]. Journal American Water Works Association, 1988, 80(6): 77-83.

[7]　Khiari D, Barrett S E, Suffet I H M. Sensory GC analysis of decaying vegetation and septic odors[J]. Journal American Water Works Association, 1997, 89: 150-161.

[8]　Yu J W, Zhao Y M, Yang M, et al. Occurrence of odour-causing compounds in different source waters of China[J]. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2009, 58: 587-594.

[9]　培　明，陈正夫，张东平，等. 恶臭的评价与分析[M]. 北京：化学工业出版社，2005.

[10]　Juttner F. Characterization of Microcystis strains by alkyl sulfides and β-cyclocitral[J]. Z Naturforsch, 1984, 39c: 867-871.

[11] LiK C, Shooter D. Analysis of sulfur-containing compounds in ambient air using solid-phase microextraction and gas chromatography with pulsed flame photometric detection[J]. Int. J. Environ Anal. Chem., 2004, 84(10): 749-760.

[12] 齐秀清, 徐宏伟, 杨立慧. 1起急性甲硫醇气体中毒事故的调查[J]. 预防医学文献信息, 2004, 10(3): 337.

[13] 张晓健, 张悦, 等. 无锡自来水事件的城市供水应急除臭处理技术[J]. 给水排水, 2007, 33(9): 7-12.

[14] Young JM, Trask B J. The sense of smell: genomics of vertebrate odorant receptors[J]. Human Molecular Genetics, 2002, 11(10): 1153-1160.

[15] APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater Method 2170(S)[Z]. Washington DC, 2005: 19-24.

[16] Alfredo D, Francesc V M, Teresa G. Determination of odorous mixed chloro-bromoanisoles in water by solid-phase micro2extraction and gas chromatography-mass detection[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1064: 97-106.

[17] Richards S R, Rudd JWM, Kelly C A. Organic volatile sulfur in lakes ranging in sulfate and dissolved salt concentration over five orders of magnitude[J]. Limnol. Oceanogr., 1994, 39(3): 562-572.

[18] Sharma S, Barrie L A, Hastie D R, et al. Dimethyl sulfide emissions to the atmosphere from lakes of the Canadian boreal region[J]. J. Geophys Res, 1999, 104(D9): 11585-11592.

[19] Chitre S A, Lobo G A M, Rathod S M, et al. Bromide-sulfur interchange: Ion chromatographic determination of total reduced thiol levels in plasma[J]. J. Chromatogr B, 2008, 864(1P2): 173-177.

[20] 邹清国. 阴极溶出示波极谱法测定大气中痕量甲硫醇[J]. 四川环境, 1989, 8(2): 59-64.

[21] Gru C, Sarradin PM, Legoff H, et al. Determination of reduced sulfur compounds by high-performance liquid chromatography in hydrothermal seawater and body fluids from Riftia pachyptila[J]. Analyst, 1998, 123(6): 1289-1293.

[22] Zhang L, Hu R, Yang Z. Routine analysis of off-flavor compounds in water at sub-part-per-trillion level by large-volume injection GC/MS with programmable temperature vaporizing inlet[J]. Water Res, 2006, 40(4): 699-709.

[23] Dickschat J S, Bode H B, Wenzel S C, et al. Biosinthesis and Identification of Volatiles Released by the Myxobacterium Stigmatella aurantiaca[J]. Chem. Bio Chem., 2005, 6(11): 2023-2033.

[24] 许欢, 戴吉胜, 张晓健, 等. 气相色谱法测定水中乙硫醇的方法研究[J]. 给水排水, 2008, 34(5): 51-53.

[25] 马晓雁, 高乃云, 李青松, 等. 气相色谱/质谱法测定饮用水中痕量土臭素和二甲基异冰片[J]. 分析测试学报, 2007, (2): 267-271.

[26] Tangerman A. Determination of volatile sulphur compounds in air at the parts per trillion level by tenax trapping and gas chromatography[J]. J. Chromatogr A, 1986, 366: 205-216.

[27] Terazawa K, Kaji H, Akabane H, et al. Determination of dimethyl sulphide in blood and adipose tissue by headspace gas analysis[J]. J. Chromatogr B, 1991, 565(2): 453-456.

[28] Arthur C L, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Anal Chem, 1990, 62: 2145.

[29] Saito K, Okamura K, Hiroyuki K. Determination of musty odorants, 2-methylisoborneol and geosmin, in environmental water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatogrphay A, 2008, 1186: 434-437.

[30] 方菲菲, 于建伟, 杨敏, 等. 顶空固相微萃取法用于测定水中二甲基三硫醚[J]. 中国给水排水, 2009, 25(6): 86-89.

[31] 张振伟, 鄂学礼, 张岚, 等. 饮用水中致嗅物质检测方法的研究进展[J]. 中国给水排水, 2009, 25(6): 86-89.

[32] Dietrich A M, Hoehn R C, Dufresne L C, et al. Oxidation of odorous and nonodorous algal metabolites by permanganate, chlorine, and chlorine dioxide[J]. Water Science and Technology, 1995, 31: 223-228.

[33] 李勇, 陈超, 张晓健, 等. 饮用水中典型致嗅物质去除技术研究[J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3049-3053.

[34] 李勇, 张晓健, 陈超, 等. 去除D江异嗅的饮用水处理工艺选择研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(15): 40-43.

[35] Ke-jia Zhang, Nai-yun Gao, Yang Deng. Granular activated carbon (GAC) adsorption of two algal odorants, dimethyl trisulfide and β-cyclocitral[EB/OL]. Desalination, 2010-10.

[36] Sotelo J L, Ovejero G, Delgado J A, et al. Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organic from water onto GAC[J]. Water Research, 2002, 36: 599-608.

[37] 李勇, 张晓健, 陈超, 等. 臭氧活性炭去除水中硫醇类致嗅物质的研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2009, 94(3): 391-393.