

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.06.026

HS-SPME-GC-MS/MS测定16种硫醚类臭味物质

郭巧媛^{1,2}, 王春苗^{1,2}, 孙道林³, 郭庆园^{1,4}, 苏 命^{1,2}, 杨 敏^{1,2},
于建伟^{1,2}

(1. 中国科学院生态环境研究中心 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国电建集团北京勘测设计研究院有限公司, 北京 100024; 4. 盐城工学院 环境科学与工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘 要: 针对可导致饮用水中腥臭味/沼泽味/腐败味的硫醚类物质,基于顶空固相微萃取与气相色谱三重四极杆串联质谱联用,建立了可同时快速分析水中16种硫醚类臭味物质的方法。对萃取纤维类型、盐浓度、萃取温度、萃取和解吸时间等条件进行了优化,确定的最佳顶空固相微萃取条件为:水样加入20%NaCl,采用DVB/PDMS/Carbon WR萃取纤维于45℃条件下萃取30 min,在250℃条件下解吸180 s。16种硫醚的标准曲线具有较好的线性($R^2>0.99$),检出限为0.2~2.9 ng/L,超纯水和原水加标回收率分别为80.4%~105.4%和78.3%~108.2%,相对标准偏差分别为0.7%~13.4%和1.6%~14.1%,可满足饮用水及水源中硫醚类臭味物质的快速检测。采用该方法对三个水厂的原水进行了分析,有二甲基二硫醚(4.2~45.3 ng/L)、二甲基三硫醚(1.9~6.1 ng/L)和二乙基二硫醚(N.D.~1.5 ng/L)检出,值得关注。

关键词: 饮用水; 臭味物质; 硫醚; 顶空固相微萃取; 气相色谱-串联质谱

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)06-0132-07

Simultaneous Determination of 16 Thioether Odorous Substances in Drinking Water by HS-SPME-GC-MS/MS

GUO Qiao-yuan^{1,2}, WANG Chun-miao^{1,2}, SUN Dao-lin³, GUO Qing-yuan^{1,4},
SU Ming^{1,2}, YANG Min^{1,2}, YU Jian-wei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Reserch Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. PowerChina Beijing Engineering Corporation Limited, Beijing 100024, China; 4. School of Environmental Science & Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

Abstract: Owing to fishy/boggy/rotten taste in drinking water caused by thioethers, a rapid detection method based on headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was developed for

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52070185); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07207004); 中国博士后科学基金资助项目(2020M680709)

通信作者: 王春苗 E-mail: chunmiao_w@126.com; 于建伟 E-mail: jwyu@rcees.ac.cn

simultaneous determination of 16 thioether odorous substances in drinking water. The conditions such as SPME fiber type, salt concentration, extraction temperature, extraction and desorption times were optimized, and the optimal HS-SPME conditions were determined as follows: the water sample was added with 20% NaCl, extracted by DVB/PDMS/Carbon WR coated fiber at 45 °C for 30 min, and eventually desorbed at 250 °C for 180 s. The standard curves of 16 thioethers showed good linearity ($R^2 > 0.99$), and the detection limits ranged from 0.2 to 2.9 ng/L. The recovery rates of thioethers in ultrapure water and raw water samples were in the ranges of 80.4%–105.4% and 78.3%–108.2%, respectively, and the relative standard deviations were in the ranges of 0.7%–13.4% and 1.6%–14.1%, respectively, indicating that the method could meet the requirements for rapid detection of thioether odorous substances in drinking and source water. This method was applied to analyze raw water samples from three water plants, and dimethyl disulfide (4.2–45.3 ng/L), dimethyl trisulfide (1.9–6.1 ng/L) and diethyl disulfide (N.D.–1.5 ng/L) were detected in the samples. This phenomenon deserves our attention.

Key words: drinking water; odorous substances; thioether; HS-SPME; GC-MS/MS

我国饮用水臭味问题普遍存在,除广泛关注的土霉味问题外,腐败味/腥臭味也是重要的异味类型^[1]。挥发性有机硫化物已被确认是湖泊、河流和其他水体中腥臭味/沼泽味/腐败味的主要来源^[2],其中2008年的无锡自来水异味事件正是由二甲基三硫醚等硫醚类物质引起^[3]。硫醚具有腐烂蔬菜、沼泽、腐败、腥臭的气味^[4],嗅阈值通常在较低的ng/L水平^[5]。天然水体中的硫醚类物质多以ng/L水平存在^[6],然而即使低于嗅阈值,多种硫醚共存条件下仍会引起臭味问题。

硫醚类物质由于嗅阈值低和挥发性强等特点,需要通过一定的富集前处理结合气相色谱法(GC)进行检测^[7]。常用的检测器包括硫化学发光检测器(SCD)^[8]、火焰光度检测器(FPD)^[9]、原子发射检测器(AED)^[10]和质谱发射检测器(MS)等。与传统的FPD检测器相比,SCD检测器具有线性范围宽、灵敏度高、选择性好的特点,但是成本较高、维护复杂。目前使用最广泛的是质谱检测器,三重四极杆串联质谱与传统的单四极杆质谱相比具有选择性好、灵敏度高、抗干扰能力强等优点,能提高分析的灵敏度和准确性^[11]。有研究利用液液萃取结合三重四极杆串联质谱法对水中包括硫醚在内的50余种臭味物质进行同时定量分析^[12],但液液萃取存在有机溶剂用量大、操作复杂、难以实现自动化等弊端;另外,固相萃取法测试成本高、耗时,不适用于大批量样品的分析,且对一些低沸点的物质萃取重复性差^[13],吹扫捕集法过程中带入大量水蒸气可能造成

回收率较低^[14]。近年来发展起来的顶空固相微萃取技术(HS-SPME),其操作简单、易于自动化、无需溶剂,在环境和食品等行业应用较多^[15]。笔者利用HS-SPME与气相色谱三重四极杆串联质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS/MS),建立了一种快速分析水中16种硫醚类臭味物质的同时定量分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GCMS-TQ8050 三重四极杆型气质联用仪(日本岛津公司);安捷伦 VF-624 MS 毛细管柱(60 m×0.32 mm×1.8 μm);固相微萃取装置(美国Supleco公司),四种萃取纤维包括DVB/PDMS/Carbon WR-80 μm、DVB/PDMS-65 μm、Carbon WR/PDMS-95 μm和PDMS-100 μm(瑞士CTC公司);CTC-PAL三合一自动进样器;20 mL固相微萃取样瓶,PTFE硅橡胶垫(美国Supleco公司)。

16种硫醚标准物质(纯度>95%)购于CATO,使用前以甲醇为溶剂将标准物质配制成100 mg/L的储备液;NaCl(优级纯),使用前在450 °C马福炉中烘烤2 h,去除其中的有机物;有机溶剂甲醇、丙酮、二氯甲烷(色谱纯)等购于Fisher Scientific;超纯水(18.2 MΩ·cm)由Milli-Q净水系统制备。

1.2 顶空固相微萃取条件优化

顶空固相微萃取流程如下:将10 mL样品加入20 mL固相微萃取样瓶中,添加一定量的NaCl,用PTFE硅橡胶垫瓶盖盖紧后放至自动进样器,一定温度振荡10 min,转速为200~250 r/min,顶空萃取30

min。富集完毕后插入气相色谱三重四极杆串联质谱进样口热脱附 180 s(250 ℃),进入色谱柱进行分离和测定,外标法定量。实验中对萃取纤维类型、盐浓度、萃取温度、萃取和解吸时间等进行了优化。

1.3 三重四极杆气质联用仪分析条件

载气:高纯氮(纯度 99.999%);CID 气:氩气(纯

度 99.999%);电子能量:70 eV;柱头压:50 kPa;离子源温度:230 ℃;进样口温度:250 ℃;不分流进样;程序升温条件:35 ℃保持 5 min,然后以 10 ℃/min 升至 110 ℃并保持 2 min,再以 20 ℃/min 升至 250 ℃并保持 1 min,总升温程序 48.75 min。定量分析采用多离子反应监测模式(MRM),参数见表 1。

表 1 GC-MS/MS 多离子反应监测方法参数
Tab.1 Parameters of GC-MS/MS analysis in MRM mode

物质名称	保留时间/ min	定量离子(m/z)	Ch1 CE ^a /eV	参考离子 1(m/z)	Ch2 CE ^a /eV	参考离子 2 (m/z)	Ch3 CE ^a /eV
甲硫醚 ^b	6.293	62		47		45	
二乙基硫醚	10.940	90.00, 75.10	12	90.00, 62.00	9	90.00, 47.10	18
二甲基二硫醚	12.743	94.00, 79.00	15	94.00, 61.00	9	94.00, 64.00	27
二异丙基硫醚	13.623	103.00, 61.00	6	118.00, 103.10	9	118.00, 43.10	18
异丙基丙基硫醚	15.080	118.00, 76.10	9	103.00, 61.00	6	118.00, 103.10	9
丙基硫醚	16.317	76.00, 42.10	6	118.00, 76.10	6	89.00, 61.00	6
二乙基二硫醚	17.490	122.00, 94.00	9	122.00, 66.00	18	94.00, 66.00	6
二甲基三硫醚	18.897	126.00, 79.00	18	79.00, 64.00	18	126.00, 61.10	6
二异丙基二硫醚	19.673	150.00, 108.00	6	108.00, 66.00	6	66.00, 64.00	21
丁基硫醚	20.657	90.00, 56.10	6	146.00, 56.10	18	146.00, 90.10	9
二丙基二硫醚	21.423	150.00, 43.10	18	108.00, 43.10	12	150.00, 108.10	6
二异丙基三硫醚	23.780	182.00, 140.00	6	182.00, 75.10	12	98.00, 64.00	12
戊基硫醚	24.147	70.00, 55.10	9	103.00, 69.10	9	103.00, 41.10	18
二丁基二硫醚	24.787	178.00, 57.20	18	122.00, 57.10	6	178.00, 122.10	6
二戊基二硫醚	27.747	206.00, 43.10	21	136.00, 43.10	18	103.00, 69.10	12
二苯硫醚	29.897	186.00, 184.10	27	186.00, 77.10	27	185.00, 152.10	27

注: 部分物质 MRM 参数引自课题组前期研究^[12];^aCh 表示通路,CE 表示相应通路的碰撞能量;^b甲硫醚分析采用 SIM 模式。

1.4 方法的线性、检出限、精密度和准确度

二甲基二硫醚、二甲基三硫醚标准溶液初始浓度为 200 ng/L,二苯硫醚标准溶液初始浓度为 1 000 ng/L,其他硫醚标准溶液初始浓度均为 500 ng/L,均按 1、2、5、10、20、50、100 倍稀释,配制一系列浓度梯度的硫醚标准样品。在优化的最佳条件下进行测定,绘制标准曲线,同时按信噪比(S/N=3)确定检出限。此外,分别配制以超纯水和南方某城市自来水厂原水样品为基质的标准曲线第二浓度梯度和第六浓度梯度的 16 种硫醚标准水溶液,评估分析方法的准确度和精密度。

1.5 水厂样品采集与分析

2020 年 12 月采集南方 A、B、C 三个自来水厂的原水。水样盛满于 500 mL 棕色玻璃瓶中,添加过量的抗坏血酸(低于 100 mg)来消除氯对硫醚测定的干扰,置于冷藏采样箱(<10 ℃)中运回实验室后立即进行分析测定。

2 结果与讨论

2.1 顶空固相微萃取条件优化

2.1.1 萃取纤维的选择

待测目标物质的选择性和灵敏度与萃取纤维的涂层极性有关^[16],要选择能同时吸附多种硫醚的萃取纤维。本研究选择 DVB/PDMS/Carbon WR-80 μm、DVB/PDMS-65 μm、Carbon WR/PDMS-95 μm 和 PDMS-100 μm 四种固相微萃取纤维,在萃取温度为 45 ℃、20% NaCl 投加量、顶空固相微萃取 30 min 的条件下,比较 16 种浓度均为 200 ng/L 的硫醚萃取效果,结果见图 1(峰面积做了标准化处理,下同)。可见,不同类型萃取纤维对硫醚的萃取效果差异显著($p < 0.05$)。DVB/PDMS/Carbon WR 涂层对 16 种硫醚的萃取效果最好,PDMS 涂层的萃取效果最差。DVB/PDMS/Carbon WR 萃取头为中等极性、高度交联性涂层。小分子通过外层的 DVB 涂层后吸附在内层的碳分子筛上,较大分子则保留在外层的 DVB

上,有一定的分子筛选能力,且内部空间和比表面积大,从而提升了纤维涂层的萃取能力。

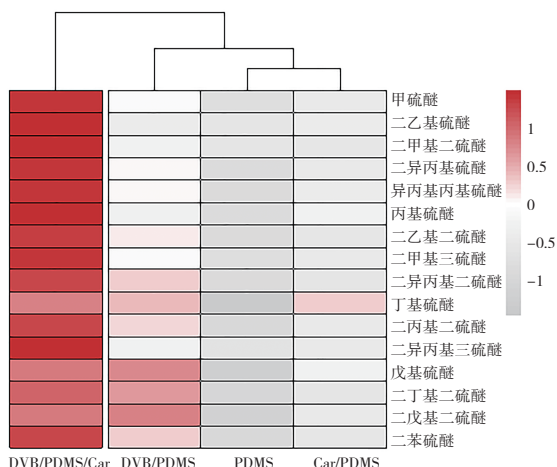


图1 不同萃取纤维对16种硫醚萃取响应的影响

Fig.1 Effects of extraction fibers on analyte responses of 16 thioethers

2.1.2 盐浓度

在水样中加入 NaCl 可以降低臭味物质在水中的溶解度,起到盐析作用^[17]。为考察盐浓度对硫醚萃取效果的影响,在硫醚浓度均为 200 ng/L 样品中分别加入 5%、10%、15%、20%、25%、30% 的氯化钠,在 45 °C 下萃取 30 min,结果见图 2。可见 20% 的氯化钠条件下萃取效率最高,为最优盐浓度。

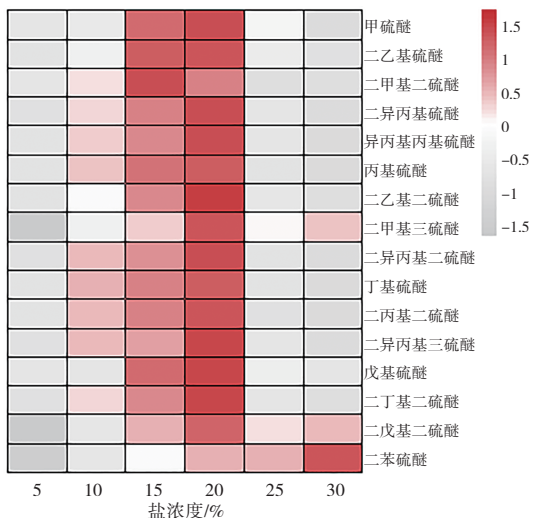


图2 不同盐浓度对16种硫醚萃取响应的影响

Fig.2 Effects of different salt concentrations on analyte responses of 16 thioethers

2.1.3 萃取温度

不同萃取温度(35、45、55、65、75 °C)下的硫醚萃取效率见图3。可见 45 °C 是最佳萃取温度。

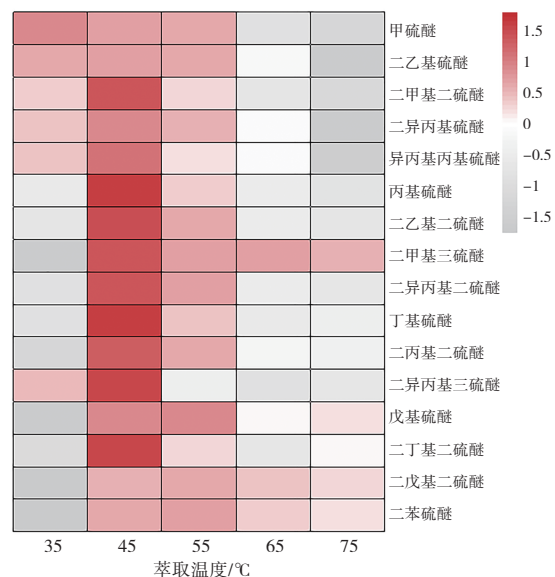


图3 不同萃取温度对16种硫醚萃取响应的影响

Fig.3 Effects of different extraction temperature on analyte responses of 16 thioethers

2.1.4 萃取时间

45 °C 下分别萃取 15、20、25、30、35 min,考察不同萃取时间对萃取效率的影响,结果见图 4。

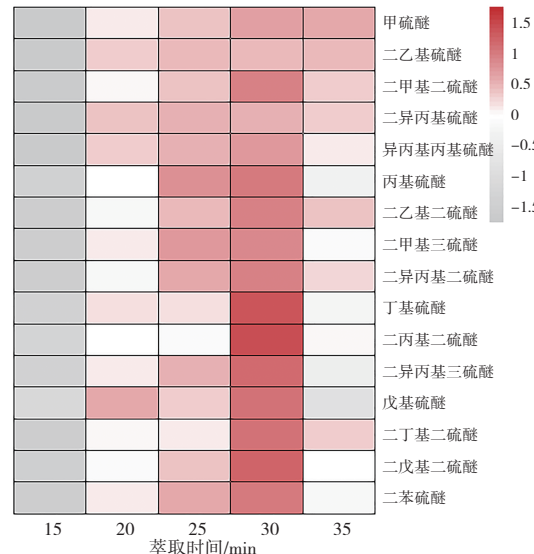


图4 不同萃取时间对16种硫醚测定效果的影响

Fig.4 Effects of different extraction time on analyte responses of 16 thioethers

可见,萃取效率随时间延长略有增加,当萃取时间从 30 min 延长至 35 min 时,臭味物质的响应值变低,因此萃取时间选择 30 min 为宜。

2.1.5 解吸时间

45 °C 条件下萃取 30 min,解吸时间分别为 60、

120、180、240、300 s时萃取效率见图5。

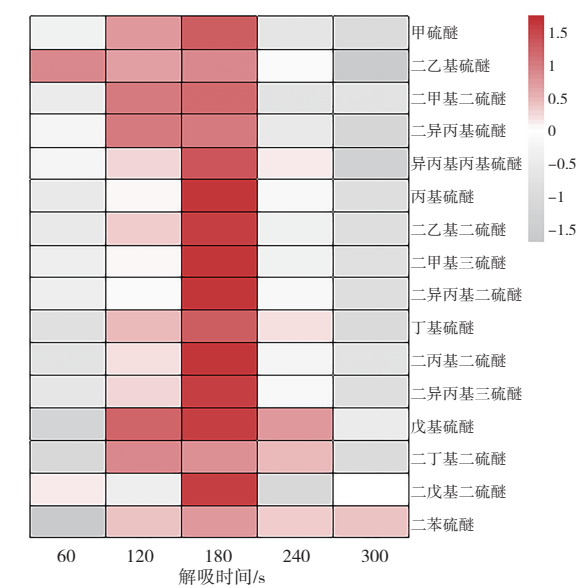


图5 不同解吸时间对16种硫醚测定效果的影响
Fig.5 Effects of different desorption time on analyte responses of 16 thioethers

可见萃取效率随解吸时间延长先升高后降低，最优解吸时间为180 s。

2.2 方法的线性、检出限、精密度和准确度

采用外标法对硫醚类物质进行定量分析,16种硫醚的标准曲线方程、检出限、精密度和准确度结果如表2所示。

由表2可以看出,16种硫醚的标准曲线均有良好的线性关系($R^2 > 0.99$),方法检出限为0.2~2.9 ng/L,低于硫醚各自的嗅阈值浓度。标准曲线第二浓度梯度下以超纯水和原水为基质的16种硫醚的加标回收率范围分别为87.2%~103.8%和88.0%~108.2%,相对标准偏差范围分别为0.7%~6.2%和1.9%~12.4%。在标准曲线第六浓度梯度下以超纯水和原水为基质的16种硫醚的加标回收率范围分别为80.4%~105.4%和78.3%~94.4%,相对标准偏差范围为分别为0.9%~13.4%和1.6%~14.1%,均满足定量要求。

可见,该方法可用于水中硫醚的测定。

表2 16种硫醚的回归方程、检出限、加标回收率及相对标准偏差

Tab.2 Linear regression equation, detection limits, recoveries and RSD of 16 thioethers

项 目	回归方程	相关系数 R^2	线性范围/(ng·L ⁻¹)	检出限/(ng·L ⁻¹)	第二浓度梯度 (n=3)				第六浓度梯度 (n=3)			
					超纯水		原水		超纯水		原水	
					回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
甲硫醚	$y=84.5x+3\ 475.3$	0.997	5~500	1.4	87.8	3.0	89.6	2.1	90.0	5.2	86.4	1.6
二乙基硫醚	$y=25.1x+8\ 774.673$	0.999	5~500	1.1	91.2	1.5	90.1	4.3	84.7	3.2	80.5	8.1
二甲基二硫醚	$y=400.1x+1\ 318.2$	0.993	2~200	0.2	101.4	3.3	107.2	6.9	93.5	4.7	89.1	11.6
二异丙基硫醚	$y=823.6x+3\ 075.4$	0.994	5~500	1.9	89.5	4.5	104.1	3.8	83.8	6.4	86.4	6.7
异丙基丙基硫醚	$y=213.4x-1\ 345.5$	0.995	5~500	1.5	87.3	5.5	90.3	4.9	89.5	7.5	94.4	7.1
丙基硫醚	$y=123.0x+1\ 052.6$	0.999	5~500	0.9	88.4	5.6	88.0	8.7	88.2	4.8	87.0	14.1
二乙基二硫醚	$y=2\ 414.1x-10\ 394$	0.998	5~500	0.6	103.6	2.3	108.2	2.8	104.6	8.6	89.3	9.3
二甲基三硫醚	$y=1\ 012.8x-5\ 671.2$	0.999	2~200	0.3	90.4	5.0	89.7	2.2	87.3	0.9	82.9	5.6
二异丙基二硫醚	$y=394.5x-2\ 961.3$	0.999	5~500	1.8	93.5	0.9	96.8	3.7	88.5	4.3	93.1	10.9
丁基硫醚	$y=248.1x-18\ 640.8$	0.996	5~500	2.0	87.2	3.0	91.4	3.8	91.0	13.4	81.3	9.6
二丙基二硫醚	$y=222.5x-18\ 378.7$	0.995	5~500	1.5	103.8	0.7	98.4	5.8	105.4	3.2	79.3	7.3
二异丙基三硫醚	$y=220.5x-20\ 343.1$	0.997	5~500	2.2	88.9	0.8	95.3	7.1	85.9	7.6	78.6	8.4
戊基硫醚	$y=327.9x-14\ 945.3$	0.995	5~500	2.1	90.2	1.5	89.0	5.7	85.2	5.4	89.9	6.9
二丁基二硫醚	$y=125.5x-1\ 211.6$	0.998	5~500	1.6	96.3	6.2	90.8	12.4	80.4	12.1	78.3	4.5
二戊基二硫醚	$y=46.1x-772.8$	0.997	5~500	1.8	94.7	4.4	96.5	6.1	81.3	9.9	82.9	13.0
二苯硫醚	$y=108.7x-4\ 356.6$	0.999	10~1 000	2.9	92.5	5.0	89.2	1.9	94.1	11.1	93.6	5.5

3 实际样品测定

对南方A、B、C三个自来水厂的原水样品进行了分析。采用嗅味活性值(OAV,嗅味物质浓度/嗅阈值)评价每种硫醚对水中总体嗅味的贡献。

OAV≥1表示该嗅味物质对样品整体嗅味具有直接的贡献,OAV值越大表明对样品整体嗅味的贡献越大。A、B、C三厂水样硫醚浓度测定结果及嗅味活性值结果见表3。

由表3中的数据可以看出,A、B、C三个水厂原水中二甲基二硫醚(4.2~45.3 ng/L)、二乙基二硫醚(N. D. ~1.5 ng/L)和二甲基三硫醚(1.9~6.1 ng/L)有检出,各水厂总臭味活性值分别为2.1、0.4和

0.6。其中,二甲基二硫醚是该地区水源中主要的腥臭味/腐败味来源(OAV值为0.1~1.5)。值得注意的是,A水厂的总硫醚臭味活性值大于1,水体腥臭味/腐败味可能会被用户察觉。

表3 不同水源中的16种硫醚检出情况

Tab.3 Concentrations of 16 thioethers in different source water samples

项目	硫醚浓度/(ng·L ⁻¹)			臭味活性值OAV			嗅阈值 OTC/ (ng·L ⁻¹)
	A厂	B厂	C厂	A厂	B厂	C厂	
甲硫醚	N.D.	N.D.	N. D.	0	0	0	65
二乙基硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	n.a.
二甲基二硫醚	45.3	4.9	4.2	1.5	0.2	0.1	30.0
二异丙基硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	n.a.
丙基硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	1.9
二乙基二硫醚	N.D.	N.D.	1.5	0	0	0.1	20.0
二甲基三硫醚	6.1	1.9	3.6	0.6	0.2	0.4	10.0
丁基硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	1.9
二丙基二硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	n.a.
戊基硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	1.1
二丁基二硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	n.a.
二戊基二硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	n.a.
二苯基二硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	n.a.
二异丙基二硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	n.a.
二异丙基三硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	n.a.
异丙基丙基硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	0	n.a.
总臭味活性值				2.1	0.4	0.6	

注: N.D.表示未检出;n.a.表示缺少嗅阈值,未计算。

4 结论

建立了基于顶空固相微萃取气相色谱三重四极杆串联质谱同时测定水中16种硫醚的分析方法。优化的实验条件为:样品加入20%的氯化钠后,使用DVB/PDMS/Carbon WR-80 μm萃取纤维在45℃条件萃取30 min,250℃条件下解吸180 s后进入GC-MS/MS分析。该方法标准曲线线性良好,检测灵敏度、准确度及精密度均满足定量分析要求,且可实现自动化进样,在分析大批量样品时具有较大优势。

参考文献:

- [1] SUN D L, YU J W, YANG M, *et al.* Occurrence of odor problems in drinking water of major cities across China [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, 8(3): 411-416.
- [2] SHENG Y Q, CHEN F Z, YU Y, *et al.* Emission of volatile organic sulfur compounds from a heavily polluted

river in Guangzhou, south China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 143(1/3): 121-130.

- [3] YANG M, YU J W, LI Z L, *et al.* Taihu Lake not to blame for Wuxi's woes [J]. *Science*, 2008, 319(5860): 158.
- [4] GUADAYOL M, CORTINA M, GUADAYOL J M, *et al.* Determination of dimethyl selenide and dimethyl sulphide compounds causing off-flavours in bottled mineral waters [J]. *Water Research*, 2016, 92: 149-155.
- [5] ZHOU X Y, ZHANG K J, ZHANG T Q, *et al.* An ignored and potential source of taste and odor (CT&O) issues—biofilms in drinking water distribution system (DWDS) [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(9): 3537-3550.
- [6] WANG C M, YU J W, GUO Q Y, *et al.* Occurrence of swampy/septic odor and possible odorants in source and finished drinking water of major cities across China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 305-310.
- [7] RAS M R, MARCÉ R M, BORRULL F. Solid-phase

- microextraction-gas chromatography to determine volatile organic sulfur compounds in the air at sewage treatment plants[J]. *Talanta*, 2008, 77(2):774-778.
- [8] CHEN Y, LI J, HOU X L, *et al.* Trapping and preconcentration of volatile organic sulfur compounds in water samples by portable and battery-powered trapping device prior to gas chromatography-sulfur chemiluminescence determination [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1619:460947.
- [9] TOLEDO M, GUILLOT J M, SILES J A, *et al.* Permeability and adsorption effects for volatile sulphur compounds in Nalophan sampling bags: stability influenced by storage time[J]. *Biosystems Engineering*, 2019, 188: 217-228.
- [10] CAMPILLO N, PEÑALVER R, LÓPEZ-GARCÍA I, *et al.* Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile organic sulphur and selenium compounds in beers, wines and spirits using gas chromatography and atomic emission detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(39): 6735-6740.
- [11] 张玉凤, 宋永刚, 杨爽, 等. 气相色谱-三重串联四极杆质谱法测定海洋沉积物中35种多环芳烃[J]. *海洋环境科学*, 2017, 36(3):468-473.
- ZHANG Yufeng, SONG Yonggang, YANG Shuang, *et al.* Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Marine Environmental Science*, 2017, 36(3): 468-473 (in Chinese).
- [12] WANG C M, YU J W, GUO Q Y, *et al.* Simultaneous quantification of fifty-one odor-causing compounds in drinking water using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 79: 100-110.
- [13] 董军, 武法伟, 刘文, 等. 不同前处理方法对GC-MS法测定水中多种SVOCs效率的影响[J]. *环境监测管理*与技术, 2017, 29(6):50-53.
- DONG Jun, WU Fawei, LIU Wen, *et al.* Effect of different pretreatment methods on determination efficiency of SVOCs in water by GC-MS [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2017, 29(6):50-53(in Chinese).
- [14] DENG X W, LIANG G D, CHEN J, *et al.* Simultaneous determination of eight common odors in natural water body using automatic purge and trap coupled to gas chromatography with mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(24): 3791-3798.
- [15] 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.
- FANG Feifei, YU Jianwei, YANG Min, *et al.* Determination of dimethyl trisulfide in water by headspace solid-phase micro-extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(6):86-89(in Chinese).
- [16] SAWOSZCZUK T, SYGUŁA-CHOLEWIŃSKA J, DEL HOYO-MELÉNDEZ J M. The detection of active moulds on historical silk by the means of the headspace-solid phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry method [J]. *Textile Research Journal*, 2018, 88(9): 1013-1025.
- [17] 吴颖娟, 陈飒, 邓怡, 等. HS-SPME/GC/MS法测定水中甲硫醚和二甲基三硫醚[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(24):124-127.
- WU Yingjuan, CHEN Sa, DENG Yi, *et al.* Determination of dimethyl sulfide and dimethyl trisulfide in water by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography mass spectrometry [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(24): 124-127 (in Chinese).

作者简介:郭巧媛(1996-),女,河北沧州人,硕士研究生,研究方向为饮用水嗅味识别与控制技术。

E-mail:875533122@qq.com

收稿日期:2021-02-01

修回日期:2021-03-26

(编辑:孔红春)