

上海市饮用水中痕量土臭素和二甲基异冰片年变化规律及来源研究

马晓雁¹, 高乃云^{1*}, 李青松¹, 刘成¹, 顾国芬²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海市杨树浦水厂水质分析室, 上海 200092)

摘要:采用液液微萃取-气相色谱/质谱联用测定饮用水中痕量异嗅物质——土臭素 (geosmin, GSM) 和二甲基异冰片 (2-Methylisoborneol, 2-MIB 或 MIB)。对上海市饮用水水源以及某水厂工艺出水进行调查发现, 土霉味的来源主要为 2-MIB, 异嗅问题暴发季节为 7~10 月, 7、8 月份达到顶峰, 原水中 2-MIB 的最高检出浓度可达 152.82 ng/L, 水厂出水中最高检出浓度为 97.94 ng/L。初步的来源分析推断 2-MIB 为水中颤藻的代谢产物。

关键词: 异嗅物质; 土臭素; 二甲基异冰片; 气相色谱-质谱; 饮用水

中图分类号: X131.2; TU991.25 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0902-07

Source and Fluctuation of Trace Geosmin and 2-MIB in Drinking Water of Shanghai

MA Xiao-yan¹, GAO Nai-yun¹, LI Qing-song¹, LIU Chen¹, GU Guo-fen²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Laboratory of Water Quality Analysis of Yangshupu Waterworks in Shanghai, Shanghai 200092, China)

Abstract: Liquid-liquid microextraction/GC/MS analysis method was employed in detecting trace odorants in drinking water. A year-long investigation on odor chemicals was carried out in source water and drinking water in a certain waterworks of Shanghai. The results showed that 2-MIB was the main contaminant which induce disgusting odor to drinking water of Shanghai in July, August, September and October in a year with the peak concentration of 2-MIB 152.82 ng/L in raw water and 97.94 ng/L in finished water from waterworks. *Oscillatoria* was suspected as the resource of 2-MIB.

Key words: odorants; geosmin; 2-methylisoborneol; GC-MS; drinking water

造成饮用水异臭味的原因大致可分为 2 类: 一类是自然因素, 主要是由土层中天然物质 (如铁、硫酸盐)、湖泊底泥释放产生硫化氢或水体中的生物, 如藻类、放线菌、浮游动物与硅藻等的代谢物引起的; 另一类是人为因素, 主要是人类将能够导致臭味的工业废水或者生活污水直接排入水体造成。Suffet 等^[1]将导致臭与味的物质及特性整理成臭味轮状图, 指出土霉味是水中最为常见的异嗅问题, 造成土霉味的化合物主要有土臭素 [又称反-1, 10-二甲基-反-萘烷醇 (geosmin, trans-1, 10-dimethyl-trans-9-decalol, GSM)、2-甲基异冰片 [又称二甲基异茨醇 (2-methylisoborneol, 2-MIB 或 MIB)], 此外还有 2-异丙基-甲氧基吡嗪 (2-isopropyl-3-methoxypyrazine, IPMP)、2-异丁基-甲氧基吡嗪 (2-isobutyl-3-methoxypyrazine, IBMP) 及 2, 3, 6-三氯代茴香醚 (2, 3, 6-trichloroanisole, TCA) 等。

土臭素为土味物质, 其嗅阈值约为 1~10 ng/L。二甲基异冰片为霉味物质, 其嗅阈值约为 5~10 ng/L, 2 种物质嗅阈值的确定与温度等具体的环境因

素有关, 因此有关文献^[2]的报道值有所不同。土臭素和二甲基异冰片均为饱和的环叔醇类物质, 其分子结构和性质见表 1。有报道^[3~5]指出, GSM 和 2-MIB 主要为蓝绿藻、放线菌和真菌的分泌物, 具有挥发性。由于嗅阈值非常低, 且多为挥发性或半挥发性有机物, 所以对该物质的检测具有一定的难度^[6]。目前, 检测该物质的方法主要可分为感官分析法^[7~9]和仪器分析法^[10~18], 感官分析法主要是依靠人类的感觉器官对嗅味强度进行等级评定; 仪器分析方法主要利用分析仪器进行检测, 如气相色谱、气相色谱/质谱联用。液液萃取^[19~21]是一种简便、快速的对异嗅物质进行预处理的方法, 本研究采用液液微萃取-气相色谱/质谱联用分析 GSM 和 2-MIB^[22]。

收稿日期: 2007-04-24; 修订日期: 2007-07-31

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目 (2003BA808A17); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目 (PCRRF05007)

作者简介: 马晓雁 (1978~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: mayaner620@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@mail.tongji.edu.cn

表 1 GSM 和 2-MIB 的理化性质及分子结构

Table 1 Physical and chemical character and structure of GSM and 2-MIB

名称	分子量	分子式	沸点/℃	溶解度/mg·L ⁻¹	K _{ow}	K _h /atm·m ³ ·mol ⁻¹	化学结构
土臭素	182	C ₁₂ H ₂₂ O	165.1	150.2	3.70	6.68 E-5	
二甲基异冰片	168	C ₁₁ H ₂₀ O	196.7	194.5	3.13	5.76 E-5	

1 材料与方法

1.1 实验仪器

QP2010S 气相色谱质谱仪(岛津,日本), RTX-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm ID×0.25 μm). CJ 型四连恒温磁力搅拌器(江苏).

1.2 试剂、标准品

GSM 和 2-MIB 为标准品,购于 Sigma-Adrich 试剂公司,纯度≥98%;氯代辛烷(1-chlorooctane)为标准品,购自 Flucka 公司,正己烷为色谱纯,购自 Sigma-Adrich 公司,纯度≥95%;实验用水为 Milli-Q 超纯水(18.2 MΩ),实验所用其它试剂 NaCl 和 Na₂SO₄ 为分析纯,使用前分别经 105℃,400℃烘干.标准储备液的制备:使用微量进样器精确量取一定量的 GSM 和 2-MIB,将其溶解于超纯水中,配制成 10 mg/L 的标准储备液.

1.3 实验方法

1.3.1 萃取过程

取 200 mL 水样,置于 200 mL 容量瓶中,操作过程中使水样沿瓶壁流下,尽量避免搅动造成的曝气.根据实验需要加入一定量 NaCl 和 Na₂SO₄.向水样中加入 10 μL 内标物氯代辛烷溶液(浓度 50 ng/μL),然后加入 1 mL 正己烷溶液,搅拌萃取一定时间,静置 10 min 后,取上层正己烷溶液,经过无水硫酸钠干燥后,GC-MS 进样分析,进样量 1 μL.

1.3.2 色谱条件

升温程序为 60℃(1 min),以 15℃/min 的升温速率升温至 180℃,保留 0.5 min,然后以 40℃/min 的速率升温到 280℃.进样口温度为 200℃,离子源 200℃,接口温度 250℃,70 eV,无分流进样模式,柱流量 1.5 mL/min.选择离子检测模式.保留时间和特征离子定性,内标法定量.2-MIB 的特征离子为 95,保留时间为 7.180 min;GSM 的特征离子为 112,保留时间为 9.709 min;内标一氯辛烷的特征离子 93,保留时间为 5.673 min.图 1 为 2-MIB 和 GSM 的质谱图.

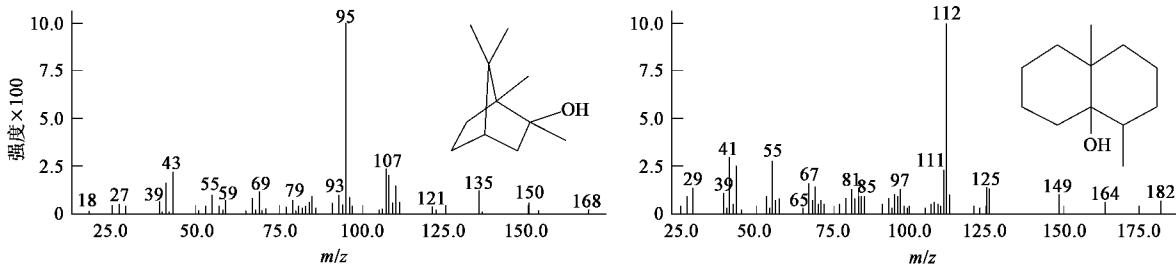


图 1 土臭素和二甲基异冰片质谱分析图

Fig.1 Mass spectra of 2-MIB and GSM

2 结果与讨论

2.1 液液微萃取

本试验所采用的样品前处理技术为液液微萃取(liquid-liquid microextraction, LLME),该技术是随着

环境分析技术的进步而发展起来的一种快速、准确、灵敏度高、环境友好的样品前处理技术.与传统液-液萃取相比,采用小体积有机溶剂,使有机相中欲测组分浓缩程度大大提高.

分别配制浓度为 5、10、20、50、100、250、500、750、

1 000 ng/L的2-MIB和 GSM 溶液,采用液液微萃取预处理,有机相进行质谱分析(图 2),绘制2-MIB和

GSM 的标准曲线(表 2).
液液微萃取-气质联用分析2-MIB和 GSM 的最

表 2 2-MIB和 GSM 液液微萃取方法标准曲线

Table 2 Calibration curves of 2-MIB and GSM by LLME method					
化合物	标准曲线	检测范围/ng•L ⁻¹	检测限/ng•L ⁻¹	R ²	RSD/%
2-MIB	$y = 4.865 \times 10^{-4} x$	5 ~ 1 000	5	0.998	25.2
GSM	$y = 6.649 \times 10^{-4} x$	5 ~ 1 000	1	0.995	10.4

低检出限分别可达 5 和 1 ng/L,2-MIB的检出限稍高于 GSM,可能是由于2-MIB的热不稳定性造成的,2-MIB为类似五角环结构,具有热不稳定性,在较高的温度条件下易分解损失.气质联用的普通热进样口使一定体积的样品在高温下瞬间气化,因此有可能造成2-MIB的分解,从而导致检出限的升高.另外,2-MIB的萃取效率低于 GSM 也可能是造成2-MIB检出限较高的原因.

标实验.

由表 3 可知,当加标浓度为分别为 50 ~ 500 ng/L 时,2-MIB回收率可达 45% 以上,最高为 62.9%,相对标准偏差均小于 10.0%; GSM 回收率最高可达 85.1%,相对标准偏差小于 10.0%. 同样加标浓度的情况下,GSM 的回收率明显高于2-MIB,主要是由于 GSM 的水溶性较2-MIB更弱,更易溶于有机溶剂造成的.此外,随着加标浓度的提高,2-MIB和 GSM 的回收率呈现上升的趋势,当浓度升至 375 ng/L后,回收率趋于平缓.

表 3 不同浓度2-MIB和 GSM 的加标回收

Table 3 Spiked recovery of 2-MIB and GSM in different concentrations				
加标浓度 /ng•L ⁻¹	2-MIB		GSM	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
50	49.2	2.1	80.6	0.4
125	47.7	0.4	66.9	3.1
250	60.9	5.2	82.6	8.7
375	62.9	3.5	85.1	0.6
500	62.9	8.9	85.0	9.5

2.3 水中异嗅物质调查

2.3.1 原水调查结果

松浦原水厂是上海黄浦江上游引水工程的取水泵站,位于黄浦江松浦大桥下游约 2km 处,取水量占上海自来水厂原水量的 75% 左右.近年来,黄浦江上游的污染日趋严重,取水口水质逐步变差,全年均属于Ⅲ类水体标准.黄浦江原水调查对象为松浦取水口原水、杨树浦水厂原水等.杨树浦水厂的原水来自松浦取水口,原水经 45 km 的输水渠道送至杨树浦水厂,停留时间约 11 ~ 12 h,中途具有跌水曝气过程.原水水质指标见表 4.

图 3 揭示了 2006 年黄浦江原水中异嗅物质含量的变化情况,对比了松浦原水与杨树浦水厂原水中异嗅物质含量.由图 3 可见,2-MIB在不同的月份,浓度变化较大,7、8、9 月是黄浦江原水发生2-MIB污染的主要月份,污染在 7、8 月份达到顶峰(图中 7、7' 分别为 7 月 15 日、24 日测定结果,其它月份取样时间均为 15 日).松浦原水中2-MIB的最高月平均含量

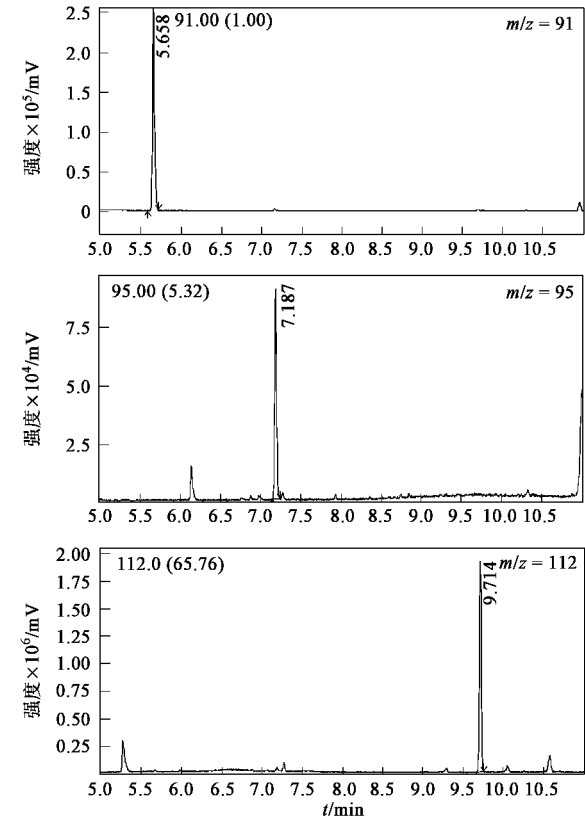


图 2 一氯辛烷、土臭素和二甲基异冰片色质谱分析图
Fig.2 Chromatogram of 1-chlorooctane, 2-MIB and GSM

2.2 纯水加标回收

本试验采用恒温磁力搅拌器及 200 mL 容量瓶为液液微萃取装置,设定搅拌时间 10 min,转速 1 200 r/min,加入一定量的 NaCl,萃取温度为 25℃,分别调节水样 pH 值为 3 ~ 6 左右.对 GSM 和 2-MIB进行加

表 4 黄浦江原水水质
Table 4 Water quality parameters of Huangpu River

水样类型	浑浊度/NTU	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	TOC/mg•L ⁻¹	总磷/mg•L ⁻¹	氨氮/mg•L ⁻¹
闵行水厂原水	18.5~50.5	0.119~0.172	7.21~8.22	0.19~1.4	0.35~0.69
杨树浦水厂原水	19.4~42.1	0.116~0.164	4.65~7.77	0.11~0.24	0.24~0.68

为 139.27 ng/L,在 8 月份达到;单次检出浓度发生在 7 月末,为 152.82 ng/L,11 月后降至 10 ng/L 以下.杨树浦水厂原水中最高月平均含量为 78.44 ng/L,最高单次检出浓度发生在 8 月,为 79.72 ng/L,11 月之后降至 10 ng/L 以下.松浦原水和杨树浦水厂原水中 2-MIB 具有一致的变化趋势,当含量低于 10 ng/L 时,两原水中的含量非常接近;当 2-MIB 大暴发的季节,明显可见松浦原水中的含量高于杨树浦原水中的含量,主要原因在于松浦和杨树浦原水虽来自同一水源——黄浦江,并且都取自松浦取水口,但是杨树浦水厂的原水经过 45 km 的输水管道到达水厂,输水管道适当的曝气导致 2-MIB 的损失,可见曝气对于异嗅物质的去除具有一定的效果,可达到 40% .也

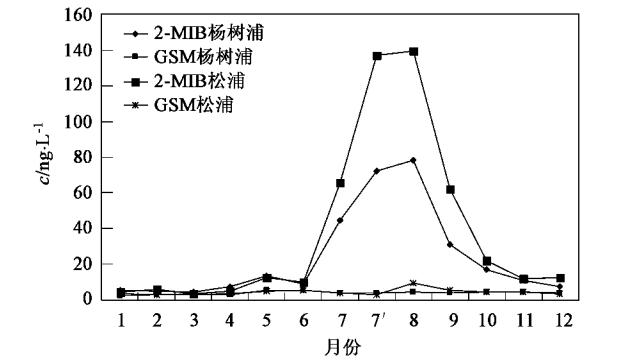


图 3 2006 年黄浦江原水中痕量异嗅物质浓度年变化调查结果
Fig.3 Concentration variation of odor compounds in raw water of Huangpu River, 2006

可能管道中发生微生物作用造成 2-MIB 的降解,但能够降解二甲基异冰片的微生物种类较少,且需要较长时间培养富集才能达到明显的去除效果,因此微生物降解作用基本可以忽略.

由图 3 还可看出,黄浦江原水中 GSM 的含量较低,全年处于 10 ng/L 以下.因此可以得出结论,黄浦江不存在 GSM 造成的异嗅物质污染.

黄浦江的异嗅物质调查表明,秋季 2-MIB 造成的污染确实存在.原水调查部分色谱图见图 4、5.图 4 中曲线分别为 6、7、8、9、10 和 11 月黄浦江原水中 2-MIB 的色谱图.由图 4 可见,8 月份 2-MIB (保留时间 7.180 min) 峰面积及峰高最大,原水中 2-MIB 的含量在 8 月份达到顶峰.图 5 中曲线分别为 6~11 月黄浦江原水中 GSM (保留时间 9.709 min) 的色谱图.

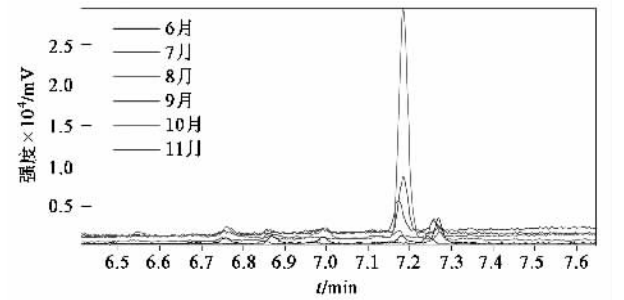


图 4 2006 年 6~11 月黄浦江原水中 2-MIB 含量对比
Fig.4 Comparison of concentration of 2-MIB in raw water of Huangpu River from Jun to Nov, 2006

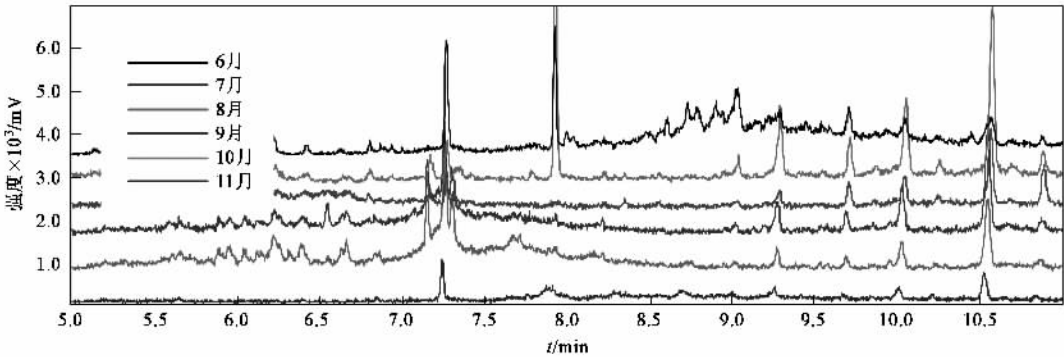


图 5 2006 年 6~11 月黄浦江原水中 GSM 含量对比
Fig.5 Comparison of concentration of GSM in raw water of Huangpu River from Jun to Nov, 2006

2.3.2 上海市某水厂异嗅物质调查结果

上海市杨树浦水厂位于杨浦区,以黄浦江水为水源,日生产能力为 140 万 m³/d,是上海市主要的自

来水厂之一.其工艺流程见图 6,①~④分别为本实验取样点位置.常规处理工艺饮用水水质指标如表 5 所示.

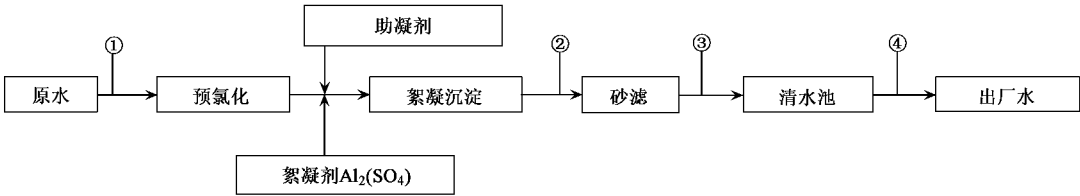


图 6 杨树浦水厂常规处理工艺流程及采样点分布
Fig.6 Locations of sampling sites in conventional treatment flow of Yangshupu Waterworks

表 5 杨树浦水厂工艺出水水质指标

Table 5 Water quality parameters of effluent from water treatment units of Yangshupu Waterworks					
水样类型	浑浊度/NTU	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	TOC/mg·L ⁻¹	总磷/mg·L ⁻¹	氨氮/mg·L ⁻¹
原水	19.4~42.1	0.116~0.164	4.65~7.77	0.11~0.24	0.24~0.68
沉淀出水	0.63~3.07	0.109~0.135	3.93~6.50	—	—
滤后水	0.37~1.89	0.095~0.125	3.68~6.39	—	—
出水	0.017~0.28	0.102~0.122	3.27~6.32	—	—

由表 5 可见,常规工艺对浊度的控制效果最好,去除率可达到 95% 以上,对有机物指标 UV₂₅₄、TOC 也有一定的去除效果,约为 20%~30%.

图 7 为杨树浦水厂常规工艺中 2-MIB 的年变化规律.由图 7 可见,7~10 月份是 2-MIB 含量较高的时期,8 月份含量达到顶峰,出水中 2-MIB 的浓度为 97.94 ng/L,远远超出 2-MIB 的嗅阈值.由原水、沉淀水、滤后水和出水曲线的对比可见,在异嗅物质暴发的季节,7 月份 2-MIB 含量由高至低的顺序为原水>滤后水>沉淀水>出水,8 月份含量顺序为出水>沉淀水>原水>滤后水,9 月份含量顺序为出水>原水>沉淀水>滤后水,其它 2-MIB 含量较低的月份,各工艺段出水中 2-MIB 的含量几乎相同,可见常规工艺对 2-MIB 基本没有去除效果.至于出水高于原水含量的现象则说明水厂某些工艺段对 2-MIB 没有去除效果,反而有产生 2-MIB 的可能,为此对水厂处理单元进行了观察,发现沉淀池池壁生长有大量藻类.大量藻类粘附于水处理构筑物上,其分泌物可能造成异嗅物质 2-MIB 浓度升高,主要的原因水厂在水处理过程中对水处理构筑物的维护和管理存在问题.此外,水厂预氧化工艺对藻类等微生物细胞的破坏,导致胞内 2-MIB 的释放也可能是造成出水 2-MIB 浓度高于原水的原因.

图 8 为杨树浦水厂常规工艺各处理单元中 GSM 年变化曲线.可见 GSM 全年含量均低于 10 ng/L,在

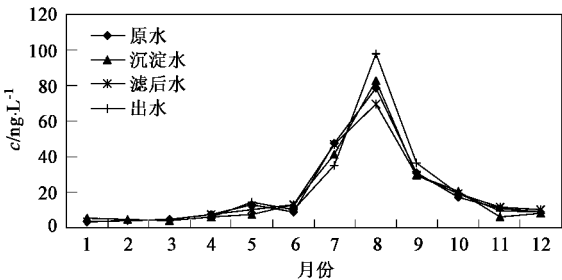


图 7 2006 年杨树浦水厂常规工艺中 2-MIB 含量

Fig.7 Concentration of 2-MIB in conventional treatment of Yangshupu Waterworks

5 ng/L 上下浮动,低于嗅阈值,未对饮用水造成污染.

水厂水处理单元出水调查表明,夏季是 2-MIB 浓

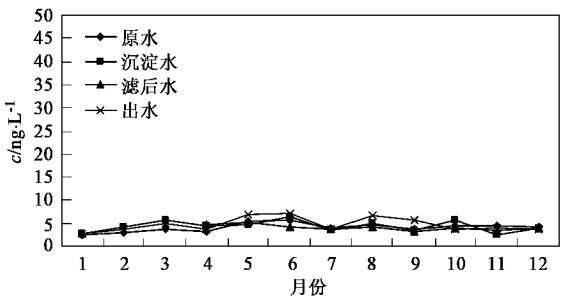


图 8 2006 年杨树浦水厂常规工艺中 GSM 含量

Fig.8 Concentration of GSM in conventional treatment of Yangshupu Waterworks

度较高的时期,最高浓度接近 100 ng/L,最低浓度 19.02 ng/L,由它造成的土霉味能够被人明显的感知,因此为保证供水质量,须在异嗅暴发的月份中适当采取必要的措施,减少2-MIB等造成嗅味的污染物含量,诸如投加粉末活性炭等措施,将其含量降低至嗅阈值以下,改善饮用水感官指标,确保用水安全.

图 9 为 2006 年杨树浦水厂常规工艺各处理单元 2-MIB 和 GSM 的平均浓度.对于 GSM,年平均浓度低于 5 ng/L,低于嗅阈值.对于 2-MIB,年平均浓度高于 20 ng/L,其造成的嗅味污染不容忽视.由图 9 可见,混凝沉淀对其具有一定的去除效果,约为 20% 左右,主要是混凝沉淀对微小的产 2-MIB 微生物具有一定的去除效果,去除部分基本为胞内 2-MIB.后续处理过滤单元出水和出水中 2-MIB 的浓度回升,甚至出现出水中浓度高于原水浓度的现象,可能是由于水处理单元中产 2-MIB 微生物的再度繁殖,也可能是胞内 2-MIB 的释放造成.

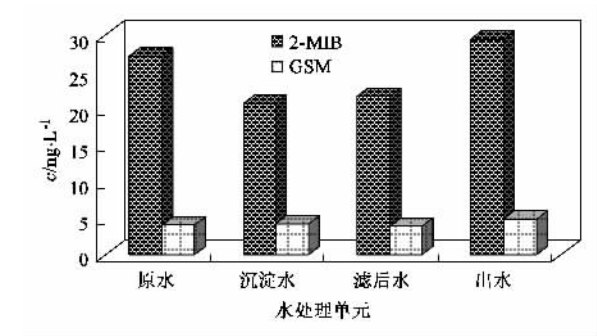


图 9 2006 年杨树浦水厂常规工艺水处理单元中痕量异嗅物质的平均去除效果

Fig.9 Removal of trace odor compounds in conventional treatment units of Yangshupu Waterworks, 2006

2.3.3 饮用水中2-MIB来源调查

在2-MIB浓度较高的月份对黄浦江原水进行微生物镜检,初步分析2-MIB主要来源于颤藻,如图 10 所示.

颤藻属蓝藻门,藻体单列细胞,不分枝,单生或结成棉絮状团块,藻丝无胶鞘或具极薄的胶鞘,细胞呈柱状或盘状,主要能产生腐败臭、霉味、青草味、藻臭.

3 结论

(1) 液液微萃取-气质联用分析2-MIB和 GSM 的加标试验中,2 种物质的回收率可达 60% ~ 80%,检出限分别为 5 和 1 ng/L,可以达到令人满意的效果,因此液液微萃取-气质联用分析饮用水中痕量存在的异嗅物质是一种有效、快速的方法.

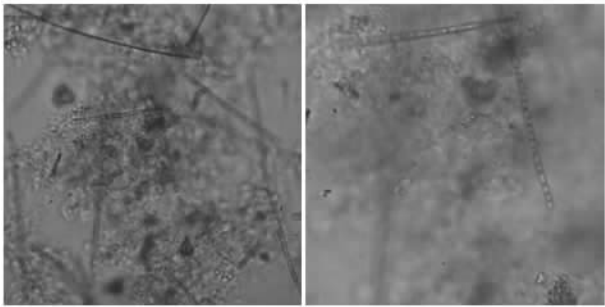


图 10 黄浦江原水中颤藻
Fig.10 Oscillatoria in raw water of Huangpu River

(2) 对上海市饮用水原水及水厂工艺出水的调查结果发现存在较为严重的异嗅问题,且造成异嗅的主要物质为2-MIB.7 ~ 10 月份是饮用水中2-MIB含量较高的月份,原水中最高检出浓度为 152.82 ng/L,水厂出水中最高检出浓度为 97.94 ng/L,远远超出2-MIB的嗅阈值,因此水厂有必要在适当的季节采取措施对饮用水中异嗅问题进行控制.

(3) 初步推断上海市饮用水中2-MIB的来源于颤藻等微生物的代谢活动,但还须进一步的试验,如微生物培养等进行证实.

参考文献:

[1] Khiari D. AWWA's Taste and Odor Committee seeks to understand and solve taste and odor problems in drinking water[J]. Journal of AWWA, 2004, 96(2): 32-36.

[2] Mallevialle J, Suffet I H. Identification and treatment of taste and odors in drinking water[R]. American Water Association Research Foundation, Denver, CO., 1987.

[3] Izaguirre G. A copper-tolerant Phormidium species from Lake Mathews, California, that produces 2-methylisoborneol and geosmin [J]. Water Science and Technology, 1992, 25(2): 217-223.

[4] Izaguirre G, Taylor W D. A Pseudanabaena species from Castaic Lake, California, that produces 2-methylisoborneol [J]. Water Research, 1998, 32(5): 1673-1677.

[5] Jones G J, Korth W. In situ production of volatile odor compounds by river and reservoir phytoplankton populations in Australia[J]. Water Science and Technology, 1995, 31(11): 145-151.

[6] 马晓雁,高乃云,李青松,等. 饮用水中异嗅物质——土臭素及二甲基异冰片的测定方法[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(8): 631-635.

[7] Bertels J H M, Brady B M, Suffet I H. Training Panelists for the Flavor Profile Analysis Method[J]. Journal of AWWA, 1987, 79: 1-26.

[8] Andrew J, Dietrich A M. Relationship between intensity, concentration, and temperature for drinking water odorants[J]. Water Research, 2004, 38(6): 1604-1614.

[9] Worley J L, Dietrich A M, Hoehn R C. Dechlorination techniques for improved sensory odor testing of geosmin, and 2-MIB [J].

- Journal of American Water Works Association, 2003, **95**(3):34-41.
- [10] Lloyd S W, Lea J M, Zimba P V, *et al.* Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase microextraction procedures[J]. Water Research, 1998, **32**(7):2140-2146.
- [11] Susan B W, Brownlee B, Trevor S L, *et al.* Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME[J]. Water Research, 2000, **34**(10):2818-2828.
- [12] Benanou D. Analysis of off-flavors in the aquatic environment by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary GC/MS/olfactometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2003, **376**:69-77.
- [13] Elena M, Sílvia L, Isabel L, *et al.* Multicomponent analysis of volatile organic compounds in water by automated purge and trap coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2002, **959A**:181-190.
- [14] Li Q L, Yuan D X, Lin Q M. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples[J]. Journal of Chromatography A, 2004, **1026**(1-2):283-288.
- [15] Campillo N, Viñas P, López-García I N, *et al.* Purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection for volatile halogenated organic compounds determination in waters and beverages[J]. Journal of Chromatography A, 2004, **1035**:1-8.
- [16] Sung Y H, Li T Y, Huang S D. Analysis of earthy and musty odors in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/ion trap mass spectrometry[J]. Talanta, 2005, **65**(2):518-524.
- [17] Migaku K, Rie I, Koichi S, *et al.* Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006, **40**: 500-508.
- [18] Nakamura S, Nakamura N. Determination of 2-methylisoborneol and geosmin in water by gas chromatography-mass spectrometry using stir bar sorptive extraction[J]. J Sep Sci, 2001, **24**:674-677.
- [19] Brownlee B G, Gaminie L. A simple extraction procedure for moderately volatile taste and odor compounds such as geosmin and 2-methylisoborneol-method and applications[J]. Water Science and Technology, 1988, **20**:91-97.
- [20] Bao M L, Barbieri K, Burrini D, *et al.* Determination of Trace Levels of Taste and Odour Compounds in Water by Microextraction and Gas Chromatography-Ion-Trap Detection-Mass Spectrometry[J]. Water Research, 1997, **31**(7):1719-1727.
- [21] Shin H S, Ahn H S. Simple, Rapid, and Sensitive Determination of Odorous Compounds in Water by GC-MS[J]. Chromatographia, 2000, **59**(1):107-113.
- [22] 马晓雁,高乃云,李青松,等.气相色谱法测定饮用水中痕量异嗅物质土臭素和二甲基异冰片[J].分析测试学报, 2007, (2):267-269.