第28卷 第4期 水生生物学报 Vol. 28, No. 4
2004年7月 ACTA HYDROBIOLOGICA SINICA July, 2004

综 述

水体异味及其藻源次生代谢产物研究进展

宋立荣 李 林 陈 伟 甘南琴
(中国科学院水生生物研究所, 淡水生态与生物技术国家重点实验室, 武汉 430072)

RESEARCH PROGRESS ON THE OFF FLAVOURS AND SECONDARY METABOLITES OF ALGAE IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

SONG Li-Rong, LI Lin, CHEN Wei and GAN Nan-Qin
(*Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences; State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Wuhan* 430072)

关键词: 异味; 藻; 次生代谢产物; 水体; 富营养化;
Key words: Off-flavour; Algae; Secondary metabolite; Aquatic environment; Eutrophication;
中图分类号: X17 文献标识码: A 文章编号: 1000-3207(2004)04-0434-06

在淡水水体中, 藻源次生代谢产物中对水环境影响最大的是蓝藻毒素和异味物质[1—3], 由于蓝藻毒素对人类的健康有直接危害, 针对毒素的研究工作相对较多。然而, 随着人们生活水平的不断提高, 对饮用水、水产品的质量要求越来越高。水体异味, 特别是藻源异味问题已引起人们的重视。由藻源次生代谢产物引起的水体异味问题是一个严重且普遍存在的环境问题。国外自二十世纪五十年代就开始了对水体异味的研究, 至今已成为当今世界水环境研究热点之一, 而中国在这方面的研究相对较晚, 相关研究工作也较少。近几年来, 中国科学院水生生物研究所等单位对我国一些湖泊水体异味问题的调查研究[1—7]表明, 我国普遍存在着水体异味问题, 尤其是在滇池、太湖、巢湖、东湖等富营养化湖泊中, 一些有害藻类过度繁殖, 在生长过程中产生具有异味的挥发性次生代谢产物, 释放到水体中, 使水质与水产品产生刺鼻难闻的气味, 导致人类饮用水水质下降并对人体健康构成威胁, 水处理耗费大幅增加, 渔业经济直接遭受损失以及大大减少人类消遣和旅游地区的美学价值等。随着湖泊富营养化过程的加剧, 水及水产品异味问题也日益严重, 因此亟待加强对水体异味的成因和治理对策研究。本文介绍了水体异味研究的背景及意义; 概述了水体异味物质的分析方法, 及异味问题在生物学领域的研究进展; 比较了有关水体异味的防治技术, 并展望相关研究动向, 为开展水体异味研究和解决水体异味问题提供参考。

1 水体异味的研究背景及意义

异味是借助于人的感觉器官(鼻、口和舌)而被感知的, 它包括两个方面: 即嗅觉异味和味觉异味。在最新的异味轮状图(Taste and Odor Wheel)中, 异味及导致异味的挥发性化合物被划分为13类, 其中嗅觉异味占了8类, 如土霉味、油脂味、草木味、鱼腥味、烂菜味、腐败味、氯化物味及药味等[8]。其中土霉味是淡水水体中存在最广泛且最难闻的异味。引起水体异味的原因除了工农业废水污染造成外, 水体的富营养化是产生水体异味的主要原因。在富营养化水体中, 由于营养物质过剩, 使淡水生态系统的平衡遭到破坏。造成一些藻、菌微生物群落过剩生长, 这些藻、菌等能不断分泌和产生出各种具有异味的次生代谢产物。这种由生物生产的次生代谢产物在世界各地的水体, 尤其是富营养化水体中极为常见, 它们不仅分布在水体中严重影响水质, 而且还可以累积于水生生物体内, 带来一系列水产品异味问题。如七十年代末, 众所周知的北欧挪威的Mjosa湖中大量的颤藻"水华"所引起的难闻的霉味影响了那里的20万人的供水[9]; 1969年秋, 在芬兰Oulu海域, 由于鱼中难闻的霉味导致了当地居民失去了经济收入[10]; 类似的事件在其他一些国家也有发生。可见, 水体异味问题所造成的危害是严重的、多方面的, 这包括: 使人类饮用水水质下降, 水处理耗费增加, 渔业经济直接遭受损失以及大大减少人类消遣和旅游地区的美学价值等。

早在1850年, 在美国就发现了水体异味, 二十世纪初,

收稿日期: 2003-11-30; 修订日期: 2004-02-20
基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB412306); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(kscx2-1-10)资助
作者简介: 宋立荣(1961—), 男, 江苏盐城人, 研究员, 从事藻类生物学研究
通讯作者: 宋立荣, E-mail: lrsong@ihb.ac.cn

澳大利亚也发现了鱼体的异味问题。二十世纪五十年代末、六十年代初国外就开展了对水体异味的研究,至二十世纪八十年代初,已有二十多个国家先后报道了存在水体异味的环境问题。因此水体异味实际上是长期以来世界范围内存在的一大环境问题。为了合理地解决这一严重的异味问题,就必须确立水体的异味控制标准,研究水体异味的主要成分和它们在水体中的来源、成因、变化规律、与微生物群落的相互关系及影响异味产生的环境因子,以便从根本上提出合理的水处理方案和找到解决水体异味问题的有效方法。水体异味的研究是一个多学科交叉的研究领域,它涉及分析化学(快速、准确的分离、定量分析和结构分析方法)、化学生态学(异味物质在水环境中的分布、来源)、生理学(采用嗅觉阈值法进行对照)、生物学(研究藻、菌培养系统中异味的产生、生物体的积累、释放等),还涉及生物化学、湖沼学、食品化学与数理统计等学科领域。世界理论与应用湖沼协会(S.T.A.L.)与水污染研究与控制国际协会(I.A.W.P.R.C.)于1982年6月14—18日在芬兰联合发起并举办了第一届国际水环境异味学术和专题讨论会,与会者来自数十个国家。自第一届专题讨论会后,每隔四年左右举办一次,至今已举办了六届。会议论文分别收集在1983、1988、1992、1995和1999年的《Water Science and Technology》上以专刊发表。从文献报道来看,几十年来有关水体异味在分析技术体系和生物学机制方面的研究都取得了一定的进展。

2　水体异味及异味物质的分析方法

水体异味的分析方法是水体异味研究的重要内容之一,许多早期文献所讨论的异味来源问题以及异味防治技术都因缺乏一种可靠的分析方法而受到限制。因此,发展灵敏可靠的异味物质的分析技术对进一步深入开展异味研究工作至关重要。目前,国内外对水体异味的监测方法可归纳为两种,即嗅觉鉴定方法和仪器分析法。对异味的强度、嫌恶性、公害原因等可以用嗅觉法加以鉴定和评价,但若分析异味的成分、浓度及结构、探索异味物质的控制对策、以及进行异味污染状况的调查,就需要用仪器分析,所以目前这两种方法都在使用,互为补充。

2.1　嗅觉鉴定方法

在早期,嗅觉法比仪器法要敏感,通常是微弱的异味就可以被人感知,而且检测时间短,操作容易,所以当时在各国采用较为普遍。水体中异味常常用异味阈值(Threshold Odor Number,简称TON)来表征。然而早期的一些嗅觉分析法存在精密度较差,难以准确划分异味的类型及无法测定低于TON值的异味化合物等缺点,加上异味多是呈复合异味形式,因此,国外一直在对嗅觉分析法进行深入的探讨和研究。经过多年的发展,已出现一些较好的定性分类技术,其中异味轮廓分析技术(Flavour Profile Analysis,简称FPA)是二十世纪八十年代从食品工业中发展出来,并广泛用于鉴定异味分析的一种新方法[11]。利用FPA技术,不仅可以鉴定异味的类型,而且也使评价异味的浓度成为可能,因而曾讨论将此法作为一种标准嗅觉分析法[12]。二十世纪九十年代初标准异味参考瓶的出现,以及利用内标法测定土霉味化合物[13]等方法也为异味定性分类技术的标准化奠定了基础。

2.2　仪器分析法

仪器分析法是依据异味物质的反应生成物颜色、发光和离子化原理,用气相色谱法、气质联用法、比色法、化学发光法等方法进行分析。其中,气相色谱法最为常用,多采用火焰离子化检测器和质谱检测器。十几年前,人类的鼻子曾经是最灵敏的仪器,胜过GC分析。然而随着分析技术的发展,特别是使用了一些新的前处理方法后,如蒸汽蒸馏萃取法(SED)、液-液萃取法(LLD)、吹扫捕集法(PT)、闭环捕集法[14](CLSA)、开环捕集法[4](OLSA)、固相微萃取法(SPME)等,有关水体异味的研究才取得了一定突破。这些方法各有特点,其中,闭环捕集和开环捕集法能有效富集水样中的异味化合物,它是由Grob(1973)最早提出并于二十世纪八十年代发展成为一种标准化方法。它的原理就是利用循环空气将异味化合物从水样中吹脱出来,然后用活性炭吸附,该活性炭经有机溶剂后,萃取液用气相色谱/质谱(GC/MS)进行定性、定量分析[15—18]。近几年发展起来的固相微萃取法因不需要有机溶剂,无需浓缩,简便易行而广泛应用于食品、环境安全等研究领域,用SPME顶空富集水体中痕量的异味化合物,再与GC/MS结合分析,可使灵敏度大为提高,例如可测定饮用水中的Geosmin和2-methylisoborneol(MIB),低于其TON值[19—20]。

2.3　酶联免疫法

酶联免疫法(ELISA)是基于抗原—抗体反应原理发展起来的一种新检测方法,因其具有专一性强、灵敏度高、简便快速等优点,近年来广泛应用于生命科学领域。但由于异味化合物的分子量一般小于300,故不易得到高效价的抗体。Chung等[21]最早报道先用与MIB结构相近的樟脑(Camphor)和牛血清蛋白生成配合物,再制得多克隆抗体,建立了MIB的ELISA分析方法。因得到的多抗效价低,该法对MIB的检测灵敏度只有1μg/mL。最近,Plhak等[22]申请了用单克隆抗体建立ELISA法检测MIB的美国专利,可检测0.01-1μg/mL的MIB。

3　水体异味的生物学研究

既然由生物体产生的异味在世界各地极为常见,因而只有充分了解异味的生物来源、成因、异味在生物体内的积累和释放以及影响异味产生的环境因子和限制因子等,才可能获得合适的处理方法。

布谷叶树脂(Geosmin)和2-甲基异莰醇(MIB)为两种最常见的且最难以排除的土霉味化合物,因而对他们的研究成了水体异味生物学领域的重要内容。

早期有关水体异味的来源研究,如Farlow(1883),Whipple(1927)以及Persson(1981)等人所报道[23—25]的藻与异味的相关性等都只是建立在一些偶然的现象上:即当异味问题发生时,由于某种藻的大量存在因而认为该种藻是异味的来源,

而并没有科学的依据。为了进一步证实水体异味的生物来源,就必须建立一个实验室模拟生态系统,将野外实验获得的研究结果进行室内验证,对各种与异味有关的生物体(藻、菌[26—27])进行分离培养,结合嗅觉阈值法与仪器分析法来证明异味的特征成分并进行定量分析。当上述步骤用于验证早期报道的这些结论时发现仅仅只有藻被证明可产生异味,其中最常见是产生"土霉味"(Geosmin 和 MIB)的蓝藻[10]。1988年,IAWPRC异味专题小组收集了许多国家的研究结果,并汇编了42种产生异味的藻[28—30]。现将产生土霉味的各种藻归纳为表1。由表1可知,产生Geosmin和MIB的藻主要为蓝藻。

表1 一些产生 **Geosmin** 或 **MIB** 的藻[28—30]

Tab. 1 Geosmin/MIB producing Strains

藻 株 Strain	异味化合物 Odorous compound
Anabaena sp.	Geosmin
A. solitaria	Geosmin
A. macrospora	Geosmin
A. viguieri	Geosmin
A. variabilis	Geosmin
A. scheremetievi	Geosmin
A. circinalis	Geosmin
A. aestuarii	Geosmin, MIB
Oscillatoria agardhii	Geosmin
O brevis	Geosmin, MIB
O curviceps	MIB
O simpilossima	Geosmin
O splendida	Geosmin
O tenuis	Geosmin, MIB
O prolifica	Geosmin
O cortiana	Geosmin
O variabilis	Geosmin
Phormidium tenue	MIB
P inundatum	Geosmin
Lyngbya aestuarii	Geosmin
L cryptovaginata	MIB
Schizothrix muelleri	Geosmin
Symploca muscorum	Geosmin
Synechococcus sp.	MIB

异味通常发生在一些富营养化比较严重的水体中,如日本的 Biwa 湖[31],挪威的内陆水体[32],台湾的鱼塘,加利福尼亚水库[33]及澳大利亚的 Murrumbidgee 河[34]等。这些内陆水体最初都是呈寡营养型的,由于工业、农业及生活污水的排入,导致了水体中的营养物浓度增大,使得水体迅速从寡营养型转变为富营养类型,从而刺激了藻和菌的异常生长,这些藻、菌能不断分泌和产生出各种异味的次生代谢产物,可见水体的富营养化是导致水体异味产生的主要成因。

富营养化水体中的异味发生随着季节变化有一定规律,通常发生在春季、夏季或秋季。但不同的湖泊,异味的发生的季节变化有所不同,且同一湖泊在不同年份随季节变化也有所不同。比较典型的事例,如对挪威内陆三大受污染的富营养化湖泊进行研究[32]表明,引起异味(土霉味)的主要原因为颤藻(*Oscillatoria*)"水华",在 Mjosa 与 Glama 湖泊系统中异味最严重的一次,发生在1976年,其时间为8月到9月。而 Arungen 湖产生的水华时间通常为7月到10月。Yagi[42]通过从1982—1987年五年时间对日本 Biwa 湖进行研究发现,早期的异味问题只是发生在西部水域,后来,异味问题从西部向东部发展;从异味发生时间看,早期的异味发生在春季由席藻(*Phormidium tenue*)产生 MIB 引起,然后发生在夏初也仍由席藻产生 MIB 引起,进而发生在夏、秋则是由鱼腥藻(*Anabaena macrospora*)产生 Geosmin 和颤藻(*O. tenuis*)产生 MIB 引起,而且东部比西部发生得早。徐盈等[3]对武汉东湖中土霉味化合物浓度与藻菌的种类数量进行了两年的监测,发现东湖水体产生"土霉味"的主要成分为2-甲基异莰醇(MIB),它来源于席藻和放线菌的次生代谢,其随季节变化的规律为一年有3个高峰期,即1月、4月和9月;且 MIB 的浓度与水体富营养化程度以及席藻和放线菌的生物量呈正相关。

20世纪80年代末、90年代初,通过研究异味化合物(Geosmin 和 MIB)在藻细胞内外的分布情况[35],揭示了一种异味化合物在藻细胞的积累和释放过程,即在藻细胞内生长旺盛期(约前4d),细胞内异味化合物浓度不断增加,98%左右的异味化合物存在于细胞内,随着细胞的衰老(4d后),细胞内异味化合物浓度开始下降,而培养液中的异味化合物的浓度却不断增加,这与野外研究发现在藻生长最为旺盛的几天后异味才出现是一致的。

同一时期,对异味物质的生成与藻、菌生长的环境因子、生理因子及限制因子等也进行了不少的研究:Lind 和 Katzif[27]报道了不同化学形式的氮对放线菌产生的异味阈值(TON)的影响,结果表明氨氮对异味 TON 值影响较大,氨氮浓度高,则异味 TON 值也高。对日本296个湖泊与河流的调查表明了异味与总氮、磷的相关性,该研究发现,有异味问题的67%河、湖的总氮>0.6mg/L,而且总磷>0.03mg/L。而在那些总氮<0.3mg/L,总磷<0.02mg/L的河、湖中,只有8%受异味影响[36]。在对日本 Biwa 湖中产生 MIB 的颤藻(*O. tenuis*)的生长特性的研究中发现了该藻的生长适合温度为25—35℃,pH 值为8—9,适合藻生长的氮和磷浓度分别为0.31mg/L,0.08mg/L,而且,还发现了可溶性的铁(络合铁)是该藻生长的限制因子:即藻生长在有络合剂如 EDTA、腐殖酸存在的培养液中比没有络合剂存在的培养液中生长旺盛且健康。这是由于络合剂与不溶性的铁结合生成了可溶性的铁而易被藻所吸收的缘故[37]。类似的报道较多,如 Nakashima 研究了铁的存在形式对四种产异味蓝藻的生长及对异味产生的影响,结果表明前3种藻在没有 EDTA 的培养液中生长受到限制[38]。Miwa 报道了络合剂(主要是 EDTA)对蓝藻生长及释放 Geosmin 速度的影响,在有络合剂的存在

下, 藻生长好, 而没有络合剂存在时, 藻生长差, 而且由于藻生理状况的恶化, 导致了 Geosmin 比有络合物存在的条件下释放速率要大[39]。

有关微生物降解异味化合物也是近些年研究的比较活跃的内容。Sumitomo 报道了日本在使用砂滤处理异味水体时发现了一种具有降解异味化合物的酵母, 并成功地从这种酵母中分离出了一种具有降解异味化合物 MIB 的粗提酶[40]。此后, 他发现了另一种微生物 *Pseudomonas fluorescens* 可降解 MIB[41]。还有一些类似的文献[42—43]也先后报道了一些可降解异味化合物的微生物以及利用生物降解技术处理异味水体的情况。可见, 微生物对异味化合物具有降解作用已被许多研究所证实, 是近些年来水体异味研究领域的一个较重大的成果, 它将推动水处理技术的进一步发展。

4　水体异味的防治技术

自从发现水体异味问题发生以来, 人们便开始了对水体异味的防治研究。随着分析技术的发展以及对水体异味研究的不断深入, 水体异味的防治技术也得到了不断的改进而变得越来越合理和有效。文献中所报道的比较有效的水体异味的防治技术及其比较列于表 2。水体异味防治技术主要分水体异味的控制和水体异味的处理两部分。

表 2　水体异味的处理方法比较[44—45]

Tab. 2　Comparison of treating methods on off-flavours in aquatic environment

异味特征	异味化合物	有效方法	无效方法
土霉味	MIB Geosmin	O_3　O_3/H_2O_2　PAC GAC　生物降解	充气法 Cl_2 ClO_2　高锰酸钾 $NHCl_2$
	IPMP　IBMP	Cl_2　ClO_2　PAC　GAC	充气法　高锰酸钾
	TAC	ClO_2　PAC　GAC　O_3	Cl_2 充气法　高锰酸钾
鱼腥味	DMTS　DMDS 及其他化合物	大多数氧化剂　PAC　GAC　生物降解	$NHCl_2$
烂草味	未知	大多数氧化剂　PAC　GAC　生物降解	$NHCl_2$
氯化物味	HOCl/OCl　$NHCl_2$　NCl_2 及有机化合物	PAC　GAC	生物降解
石油味	低分子量的脂肪族和芳香族化合物	PAC　充气法 GAC 生物降解	氧化剂
药味	酚　氯酚	ClO_2　O_3　PAC　GAC　生物降解	Cl_2　$NHCl_2$　高锰酸钾
臭蛋味	H_2S	充气法　氧化法	—

注: IPMP: 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪　IBNP: 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪　TCA: 2, 3, 6-三氯代茴香醚　DMTS: 二甲基三硫醚　DMDS: 二甲基二硫醚　PAC: 粉末状活性炭　GAC: 颗粒状活性炭。

4.1　水体异味的控制

水体异味的控制主要是控制水体的污染源及控制藻、菌的生长。比较有效的方法有三种:

4.1.1　物理处理法　该过程包括切断水体光源, 阻止光合作用发生, 从而减少异味代谢产物的产生, 这可以通过保持水体混浊和使用活性炭粉末覆盖来实现。

4.1.2　化学处理方法　1) 消除碳源(通过使用碱石灰等来实现), 减少磷源或氮源。2) 使用有机或无机试剂如 $CuSO_4$、$Al_2(SO_4)$、$KMnO_4$、Cl_2、ClO_2、O_3 等来阻止藻、菌的生长, 但由于它们具有毒性, 所以一定要注意用量。

4.1.3　生物处理方法　1) 利用水生生物(如 *Monas guttula* 等)[46] 来捕食异味藻, 从而减少水体异味的来源。2) 筛选能降解异味化合物的细菌[40—43], 利用微生物降解作用来降低水体中异味物质的浓度。

4.2　水体异味的处理

4.2.1　水体异味化合物的分解　分解水体异味化合物较为普遍的方法就是氧化法, 使用的化学试剂有氯气、臭氧、过氧化氢及高锰酸钾等。氯气和高锰酸钾均对消除"土霉味"化合物的效果不大, 甚至有时在氯化的过程中反而会产生更多的异味化合物。臭氧是处理异味过程中比较有效的氧化剂且无毒, 因而可代替氯气作为分解剂。近年来, 通过在实验室进行小规模的试验发现将臭氧与过氧化氢以一定比例混合分解异味化合物更为有效[14,47]。

4.2.2　水体异味的排除　1) 充气法可以用来消除挥发性的有机物, 如硫化氢。但对 Geosmin 和 MIB 效果不大, 因它们的沸点分别是 270℃和 210℃。2) 溶剂萃取法: 即利用有机溶剂将水体中的异味化合物萃取出来, 但至今这种方法还没有进行过实际水处理应用。3) 固相萃取为很有效的消除异味化合物的方法。通过对大量吸附材料进行研究表明, 活性炭是一种高效的吸附材料, 目前采用的活性炭有两种: 粉末活性炭(PAC)和颗粒活性炭(GAC)。近年来的研究所发现的微生物降解技术对排除水体中难闻的"土霉味"(Geosmin 和 MIB)也极为有效[40—43]。由表 2 可知, PAC 和 GAC 对大部分异味问题处理都是很有效的, 而生物降解处理则对由 Geosmin 和 MIB 引起的难以消除的"土霉味"很有效。

有些方法的应用实例已有报道[48—50]。如在日本, 通过使用砂滤慢渗与活性炭过滤联用技术可比较有效地消除水体异味。在其他国家, 如芬兰、法国及荷兰等利用臭氧和活

性炭技术联用也可以消除水体中的异味。尽管近年来的研究发现了臭氧/过氧化氢及生物降解法等均对消除异味化合物十分有效,但只是停留在实验室阶段或小规模试验阶段,经济、高效的生产型处理技术还有待进一步研究开发。

5 展望

自从1982年第一届国际水环境异味学术专题讨论会举办以来,有关对水体异味的研究发展较快,但仍存在一些问题与技术有待进一步研究,如:

1) 筛选、分离针对Geosmin、MIB等异味化合物的高效单克隆抗体,利用免疫技术,建立ELISA试剂盒、时间分辨免疫荧光等快速灵敏的分析方法亟待研究。

2) 有关藻、菌产生Geosmin、MIB等异味化合物的代谢途径还不够明确,利用生物化学和分子生物学技术,研究与异味次生代谢产物产生相关的基因和酶有待深入。

3) 水体异味的生消机制尚不清楚,弄清异味化合物的生物降解机理将为异味问题的防治提供新的途径。

4) 适用于饮用水、水及水产品中异味去除的经济实用技术有待进一步发展与应用。

5) 一些其他异味化合物的结构与来源等也有待进一步的探明。

6) 关于我国各地湖泊、水库、鱼塘等不同水体异味状况的资料十分缺乏,尚需加强调查研究。

参考文献:

[1] Li L, Chen W, Song L R. Determination of earthy/musty odorous metabolites in lakes and ponds in China [R] Abstracts of 5th Asia-Pacific Conference on Algal Biotechnology. 2003, 124

[2] Lai L M, Song L R, Liu Y D. Comparison of growth and toxin annlysis in two phenotype Microcysis aeruginosa [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*. 2001, **25**(3): 205—209[雷腊梅,宋立荣,刘永定. 铜绿微囊藻两种表型的生长生理特性及毒素组成比较分析. 水生生物学报, 2001, **25**(3): 205—209]

[3] Pan H, Song L R, Liu Y D, *et al*. Characterization of toxic waterbloom-forming cyanobacteria by modified PCR [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*. 2001, **25**(2): 159—166. [潘卉,宋立荣,刘永定,等. 水华蓝藻产毒特性的PCR检测法. 水生生物学报, 2001, **25**(2): 159—166]

[4] Li W, Xu Y, Wu W Z, *et al*. An effective method for determination of off-flavor compounds in waters. *Analysis and Testing Technology and Instruments*. 1998, **4**(2): 84—90 [黎雯,徐盈,吴文忠,等. 水体中异味化合物定量测定的一种有效方法[J]. 分析测试技术与仪器, 1998, **4**(2): 84—90]

[5] Xu Y, Li W, Wu W Z, *et al*. Study on aquatic off-flavors in eutrophic Donghu Lake[J]. *Acta Ecologica Sinica*. 1999, **19**(2): 212—216. [徐盈,黎雯,吴文忠,等. 东湖富营养水体中藻菌异味性次生代谢产物的研究[J]. 生态学报, 1999, **19**(2): 212—216]

[6] Zhang Y H, Xu Y, Li W, *et al*. Synthesis and determination of earthy-musty odorous compound 2-methylisoborneol in lake waters[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*. 1997, **3**(2): 86—92. [张银华,徐盈,黎雯,等. 湖泊水体中土霉味化合物2-甲基异莰醇的合成与测定[J]. 分析测试技术与仪器, 1997, **3**(2): 86—92]

[7] Jiang H T, Han R P, Gao T Y. Odor Monitoring of water body by LFSA-GC technology [J]. *Jiangsu Environ. Sci. Technol.* 2002, **15**(1): 1—2. [蒋海涛,韩润平,高廷耀. LFSA-GC技术测定水体臭气[J]. 江苏环境科技, 2002, **15**(1): 1—2]

[8] Suffet IH, Khiari D, Bruchet A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol[J]. *Wat. Sci. Technol*, 1999, **40**(6): 1—13

[9] Holtan H. The Lake Mjosa story [J]. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol*. 1979, **13**: 242—258

[10] Presson P E. Off flavours in aquatic ecosystem-an introduction [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1983, **15**(6/7): 1—11

[11] Krasner S W, McGuire MJ, Ferguson VB. Tastes and odors: the flavor profile method [J]. *J. Am Water Works Assoc*. 1985, **77**(3): 34—39

[12] Suffet IH, Brady B M Bartels J H M, *et al*. Development of the flavor profile analysis method into a standard method for sensory analysis of water [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1988, **20**(8/9): 1—9

[13] Korth W J, Eillis J, Bowmer K. The stability of geosmin and MIB and their deuterated analogues in surface water and organic solvents [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1992, **25**(2): 115—122

[14] Boren H, Grimval A, Savenhed R. Modified stripping technique for the analysis of trace organics in water[J]. *J. Chromatography*. 1992, **252**, 139—146

[15] Hwang C J, Krasner S W, McGuire M J, *et al*. Determination of sub-nanogram per liter levels of earthy-musty odorants in water by the salted closed-loop stripping method[J]. *Env. Sci. Tech*. 1984, **18**: 535—539

[16] Koch B, Gramith J T, Dale M S *et al*. Control of 2-methylisoborneol and geosmin by ozone and perxone: a pilot study [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1992, **25**(2): 291—298

[17] Lundgren B V, Bogen H, Grimvall A, *et al*. The efficiency and relevance of different concentration methods for the analysis of off-flavours in water[J]. *Wat. Sci. Technol*, 1992, **25**(2): 81—90

[18] Martin J F. The use of sodium carbonate peroxyhydrate to treat off-flavor in commercial catfish ponds. [J]. *Wat. Sci Technol*, 1992, **25**(2): 315—322

[19] Lloyd S W, Lea J M, Zimba P V, *et al*. Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures[J]. *Wat. Res*. 1998, **32**: 240—2146

[20] Watson S B, Brownlee B, Stadwill T, *et al*. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME [J]. *Wat. Res*. 2000, **34**: 2818—2828

[21] Chung S Y, Johnsen P B, Klesius P H. Development of ELISA using polyclonal antibodies specific for 2-methylisoborneol[J]. *J. Agric. Food Chem*. 1990, **38**: 410—415

[22] Plhak L C, Park E S. Detection of 2-methylisoborneol by monoclonal production[P]. US Patent 6444433, Sep. 3, 2002.

[23] Farlow W G, Relations of certain forms of algae to disagreeable tastes and odours[J]. *Science*. 1883, **2**, 333—336

[24] Whipple G C, Fair G M, Whipple MC. The microscopy of drinking water [M]. New York: Wiley, 1927, 49—70

[25] Presson P E. The etiology of muddy odour in water and fish [J]. *Finnish Fish Res*. 1981, **4**: 1—13

[26] Cross T. Aquatic actionomycetes: a critical survery of the occurrence, growth and role of actinomycetes in aquatic habitat [J]. *J. Appl. Bact*. 1981, **50**: 397—423

[27] Lind O T, Katzif S D. Nitrogen an the threshold odor number produced by anactinomycete islated from lake sediments [J]. *Wat Sci Technol*, 1988, **20**(8/9): 185—191

[28] Juttner F. Volatile excretion products of algae and their occurrence in the natural aquatic environment [J]. *Wat, Sci, Technol*, 1983, **15**(6/7): 247—257

[29] Slater G P, Blok V C. Volatile compounds of the cyanophyceae-a review [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1983. **15**(6/7): 181—190

[30] Presson P E. Odorous algal cultures in culture collections [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1988, **20**(8/9): 211—213

[31] Yagi M, Kajino M, Matsuo U, *et al*. Odor problems in Lake Biwa [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1983, **15**(6/7): 311—321

[32] Berlind L, Holtan H, Skulberg O M. Studies on off flavours and related phenomena of Norweigian inland waters [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1983, **15**(6/7): 199—209

[33] Izaguirre G. A copper _ tolerant phormidium species from Lake Mathews, California, that produces 2-methylisoborneol and geosmin [J]. *Wat. Sci Technol*, 1992, **25**(2): 217—223

[34] Bowner K H, Padovan A, Olive R L, *et al*. Physiology of goesmin production by *Anabaena circinalis* isolated form the Murrumbidgee River Australia [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1992, **25**(2): 259—268

[35] Juttner F. Biochemistry of biogenic off-flavour compounds in surface waters [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1988, **20**(8/9): 107—116

[36] Hashimoto T. Phytoplankton and nutrient in musty odour occurring reservoirs in Japan [C]. Proceedings of 36th Zenkoku suidokenkyn Happyolai. 1995, 493—495

[37] Hoson T. Growth characteristics of the musty odor producing algae, *Oscillatoria tenuis* [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1992, **25**(2): 177—184

[38] Nakashima S, Yagi M. Iron forms that influence the growth and musty odor production of selected cyanobactria [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1992, **25**(2): 207—216

[39] Miwa M, Morizane K. Effect of chelating agents on the growth of blue-green algae and the release of geosmin [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1988, **20**(8/9): 197—204

[40] Sumitomo H. Odor decomposition by the yeast Candida [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1988, **20**(8/9): 157—163

[41] Ishida H, Miyaji Y. Biodegradatiom of 2-methylisohomeol by oligotrophic bacterium isolated from A. Eutriphied Lake [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1992, **25**(2): 269—276

[42] Saito T, Tokuyama T, Tanaka A, *et al*. Microbiological degradation of (-)-geosmin [J]. *Wat. Res*. 1999, **33**(13): 3033—3036

[43] Saadoun I, El-Migdadi F. Degradation of geosmin-like compounds by selected species of Gram-positive bacteria [J]. *Letters in Appl Microbiology*. 1998, **26**: 98—100

[44] Montiel J. Municipal drinking water treatment procedures for taste and odour abatement-a review [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1983, **15**(6/7): 279—290

[45] McGuire M J, Gaston JM. Overview of technology for controlling off flavors in drinking water [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1988, **20**(8/9): 215—228

[46] Sugiura N, Nishimura O, Inamori Y, *et al*. Grazing characteristics of musty-odor-compound-producing *Phormidium tenue* by a microflagellate, *Monas guttula* [J]. *Wat. Res*. 1997, **31**(11): 2792—2796

[47] Glaze W H. Drinking water treatment with ozone [J]. *Env. Sci. Tech*. 1987, **21**(3): 224—230

[48] Sumitomo H. Biodegradation of MIB by gravel sand filtration [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1992, **25**(2): 192—198

[49] Yagi M, Nakashima S, Muramoto S. Biological degradation of musty odor compounds, MIB and geosmin in a bio-activated carbon filter [J]. *Wat. Sci. Technol*, 1988, **20**(8/9): 255—260

[50] Egashira K, Ito K, Yoshiy Y. Removal of musty odor compond indrinking water by biological filter [J]. *Wat. Sci Technol*, 1992, **25**(2): 307—314