

# 氯代苯甲醚类致嗅物的生成机理及影响因素

张可佳, 毛敏敏, 张土乔, 张 燕

(浙江大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310058)

**摘要:** 以苯甲醚作为前体物, 探讨氯代苯甲醚的生成途径机理以及在氯消毒过程中 pH 值、氯投加量(氯的质量浓度)、苯甲醚初始质量浓度、温度和金属离子对生成的影响。结果表明, pH 值对反应起决定性的作用, 苯甲醚只能在酸性和弱酸性条件下才能发生氯代反应。氯投加量、苯甲醚初始质量浓度、温度的升高不仅加快了苯甲醚的反应速率, 也增大了氯代苯甲醚的生成量。金属离子  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  对反应有催化作用,  $\text{Al}^{3+}$  的促进效果最好, 反应速率提高约 25%, 而  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  对反应没有促进作用。氯投加量、苯甲醚初始质量浓度、温度 3 个因素的影响对反应体系的影响强度不同, 分别和生成量呈线性相关。氯代苯甲醚的生成量和 3 个影响变量之间符合多元线性相关, 氯投加量和苯甲醚初始质量浓度对氯代苯甲醚的生成量影响显著, 二者的显著性小于 0.05, 温度对反应的显著性不明显。三者对反应的影响强度由大到小为氯投加量、苯甲醚初始质量浓度、温度。

**关键词:** 氯代苯甲醚; 土霉味; 氯消毒; 生成机理; 影响因素

中图分类号: X52

文献标志码:

## Formation Mechanism and Influence Factors of Taste and Odour Compounds—Chloroanisoles

ZHANG Kejia, MAO Minmin, ZHANG Tujiao, ZHANG Yan

(College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

**Abstract:** Based on anisole as a precursor, the formation pathway mechanism and different influence factors such as pH value, chlorine dosage (the concentration of chlorine), initial concentration of anisole, temperature and some metal ions were investigated. The results show that pH value is the most important factor in the reaction. Chloroanisoles can be formed only under the acid and weak acid conditions. The formation velocity is accelerated and the concentration increases with increasing of chlorine dosage, initial concentration of anisole

and temperature.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  are benefit to the reaction while  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  are not. The reaction rate is increased by 25% with the condition of  $\text{Al}^{3+}$ . The influencing intensities of chlorine dosage, initial concentration of anisole, temperature are different. The relationship between concentration of products and the three factors (chlorine dosage, initial concentration of anisole, temperature) is linear correlation, respectively and chlorine dosage, initial concentration of anisole affect the concentration of products most obviously. The significances of them are both less than 0.05 while temperature is not. The sequence of effect of chloroanisoles formation is chlorine dosage, initial concentration of anisole, temperature.

**Key words:** chloroanisoles; earthy and musty odour; chlorination disinfection; formation mechanism; influence factors

饮用水中的嗅味问题一直为人们所抱怨, 其中土霉味是饮用水中最常见和难以忍受的嗅味之一。目前饮用水中的土霉味主要有土臭素(GSM)、2-甲基异莰醇(2-MIB)、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBMP)和 2,4,6-三氯苯甲醚(TCA)。TCA 最初是在葡萄酒中发现的<sup>[1]</sup>, 之后在饮用水中被发现<sup>[2]</sup>。

自 1974 年 Bellar 等<sup>[3]</sup>在氯消毒后的饮用水中检测到三氯甲烷, 氯消毒副产物逐渐引起广泛关注。目前已发现的消毒副产物有 600 多种<sup>[4]</sup>, 其中较多消毒副产物存在药味、土霉味等刺激难闻的味道。氯代苯甲醚作为消毒副产物的一种, 具有土霉味, 在氯消毒过程中由苯甲醚产生。

苯甲醚是有机合成中间体, 多用作溶剂、香精香料、啤酒中的抗氧化剂和驱虫剂。苯甲醚在中国主要水系沿岸的广泛生产和使用<sup>[5]</sup>对饮用水安全构成潜在

收稿日期: 2014-03-31

基金项目: 长江水环境教育部重点实验室开放课题(YRWEF201302); 国家自然科学基金(51208456); “十二五”国家科技支撑计划(2012XZ07403-003); 浙江工业大学“重中之重学科”开放基金(20130307)

第一作者: 张可佳(1983—), 女, 讲师, 工学博士, 主要研究方向为水中异味异味的检测与处理技术。E-mail: zhangkj@zju.edu.cn

通讯作者: 张 燕(1971—), 女, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为饮用水深度处理技术。E-mail: zhangyan@zju.edu.cn

危害,我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)对苯甲醚的限制值为  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 氯代苯甲醚主要包括 4-氯(4-CA), 2-氯(2-CA), 2,4-二氯(2,4-DCA), 2,6-二氯(2,6-DCA), 2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-TCA)等. 研究发现,当饮用水中的 GSM, 2-MIB 检测含量均达标时,水中仍可能出现土霉味,这主要由氯代苯甲醚所致. 因为氯代苯甲醚的嗅阈值更低,一般为  $1 \sim 50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[6-8]</sup>, 2,4,6-三氯苯甲醚的嗅阈值更是低至  $0.05 \sim 10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[9]</sup>,且更难去除<sup>[10]</sup>. Nystrom 等<sup>[11]</sup>在 1992 年检测了瑞典的地表水,发现氯代苯甲醚普遍存在,其中一个湖水中含有大量的 2,4,6-三氯苯甲醚,是湖水土霉味的主要来源. 毛敏敏等<sup>[12]</sup>在某湖泊水中检测到 2,4,6-三氯苯甲醚  $4.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,某自来水管网末端水中含有 2,4,6-三氯苯甲醚  $5.86 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ . 红酒厂、木材厂的废液进入也使原水中含有大量氯代苯甲醚,质量浓度高达  $5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[13]</sup>.

目前国外学者主要集中研究氯代苯甲醚的富集检测技术以及环境污染现状,尚不明确其产生途径和机理. 本文拟以苯甲醚作为前体物,研究在氯消毒过程中产生氯代苯甲醚的途径和影响因素,并对各影响因素与氯代苯甲醚生产量之间的相关性进行分析. 通过摸清氯代苯甲醚的生成规律,才能从根本上抑制其产生,削弱饮用水中的异嗅异味.

## 1 试验

### 1.1 试剂




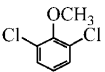
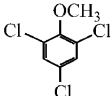
苯甲醚(色谱纯,99%)购自 Sigma 公司(美国),配成  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  标准母液在  $4^\circ\text{C}$  下避光贮存. 苯甲醚和 5 种氯代苯甲醚的物化性质见表 1,表中  $k_{ow}$  为正辛醇与水的分配系数. 内标物为 2-异丁基-3-甲氧基吡啶 (IBMP). 次氯酸钠(有效氯质量分数为 5.2%),购自上海国药集团化学试剂有限公司. 其他药剂甲醇(色谱纯)、NaCl(纯度不小于 99.8%)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、NaOH、HCl 均为分析纯,均购于上海国药集团化学试剂有限公司. DR5000 分光光度计测定投加的氯质量浓度.

### 1.2 试验方法

用去离子水将苯甲醚和次氯酸钠稀释至试验设定浓度,混合均匀后在生化培养箱 (SPX-250B-Z) 中进行反应. 在不同时刻进行取样,用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  猝灭剩余的次氯酸钠. 取样量为 100 mL,加入 30 g NaCl,在恒温水浴锅  $65^\circ\text{C}$  进行固相微萃取 30 min 采用气

表 1 苯甲醚及氯代苯甲醚物理与化学性质

Tab.1 The physical and chemical properties of anisole and chloroanisoles

物质	结构式	分子式	相对分子质量	25°C 密度/ ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	$\lg K_{ow}$ <sup>[14]</sup>
苯甲醚		$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108.13	0.995	2.11
4-氯苯甲醚		$\text{C}_7\text{H}_7\text{OCl}$	142.58	1.160	3.00
2-氯苯甲醚		$\text{C}_7\text{H}_7\text{OCl}$	142.58	1.200	2.72
2,4-二氯苯甲醚		$\text{C}_7\text{H}_6\text{OCl}_2$	177.03	1.288	3.46
2,6-二氯苯甲醚		$\text{C}_7\text{H}_6\text{OCl}_2$	177.03	1.291	3.19
2,4,6-三氯苯甲醚		$\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_3$	211.47	1.416	4.05

相色谱-质谱仪 (GC/MS) 测定苯甲醚和氯代苯甲醚物质的浓度.

### 1.3 试验分析方法

GC2010 型气相色谱仪-QP2010plus 质谱联用仪(日本 Shimadzu 公司),色谱柱为 RTX-5MS( $30.0 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$ ). GC 条件:载气为高纯氮气(99.999%);压强为 90 kPa;柱中流速为  $1.45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;不分流进样;柱初始温度为  $60^\circ\text{C}$ ,保持 3 min,以  $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $150^\circ\text{C}$ ,再以  $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $250^\circ\text{C}$ ,保持 3 min;进样口温度  $250^\circ\text{C}$ .

MS 条件:电子轰击源(EI);电子能量为 70 eV;离子源温度为  $200^\circ\text{C}$ ;接口温度为  $250^\circ\text{C}$ ;离子扫描范围为质荷比 45~500;扫描时间为 5.00~20.27 min.

### 1.4 数据分析

在每个检测时间点,以氯代苯甲醚与苯甲醚初始浓度的比值作为生成率,如式(1)所示:

$$n = M_t/M_0 \quad (1)$$

式中: $n$  为氯代苯甲醚生成率,%; $M_t$  为氯代苯甲醚  $t$  时刻的浓度; $M_0$  为苯甲醚的初始浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯甲醚生成氯代苯甲醚的途径

#### 2.1.1 氯代苯甲醚生成条件

溶液不同的 pH 值对于水中的离子存在形式有很大影响,在不同的 pH 值下,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{Cl}_2$  三者所占比例有很大不同.  $\text{pH} < 2$  时以  $\text{Cl}_2$  为主,  $2 < \text{pH} < 8$  时以  $\text{HClO}$  分子为主,  $\text{pH} > 8$  时则以  $\text{ClO}^-$  为主<sup>[15]</sup>. 本试验考察了不同 pH(4, 6, 9(未调节), 10)条件下苯甲醚能否发生氯代反应. 次氯酸的电离常数为  $3.2 \times 10^{-8}$ , 因此,在 pH 为 4 和 6 下,水中以  $\text{HClO}$  分子为主,  $\text{pH} = 10$  主要是  $\text{ClO}^-$  为主,结果见图 1、图 2(经试验数据分析,影响因素对 4-氯、2-氯、2,4-二氯、2,6-二氯、2,4,6-三氯苯甲醚生成影响一致,由于 2,4-二氯苯甲醚在整个试验过程均出现,能准确具有代表性,故以 2,4-二氯苯甲醚作为代表,下同).

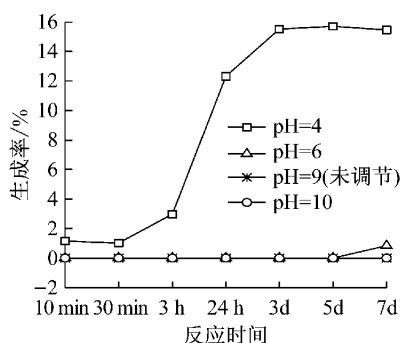


图 1 pH 值对 2,4-二氯苯甲醚生成的影响

Fig.1 Effect of pH on formation of 2,4-DCA

试验表明: pH 直接决定苯甲醚能否发生反应. 只有在酸性和弱酸性条件下,苯甲醚才能发生反应,而在  $\text{pH} = 9$  (未调节) 和  $\text{pH} = 10$  的情况下,苯甲醚不发生反应. 这表明当 pH 高于 9 时,  $\text{HOCl}$  的量大大减少,而电负性的  $\text{OCl}^-$  不能和苯甲醚发生取代,只有  $\text{HClO}$  分子才能和苯甲醚反应. 在  $\text{pH} = 4$  和  $\text{pH} = 6$  下,经过计算两者中的  $\text{HClO}$  分子含量基本相同,但是  $\text{pH} = 4$  下苯甲醚反应速率明显增大,反应物的种类和生成的量明显增大,这主要是由于在  $\text{pH} = 4$  下,溶液中的  $\text{H}^+$  多,而  $\text{H}^+$  呈正电性,核外电子层是空轨道,极易与  $\text{O}-$  形成  $\text{H}-\text{O}$ ,促使次氯酸中的  $\text{O}-\text{Cl}$  键更容易断裂,从而提高反应速率,对苯甲醚和次氯酸的反应起到酸催化作用.

#### 2.1.2 氯代苯甲醚生成途径

图 2 是在  $\text{pH} = 4$  的条件下,苯甲醚氯代生成各

种氯代苯甲醚. 根据图 1、图 2 可以得出苯甲醚生成氯代苯甲醚的生成途径,见图 3.

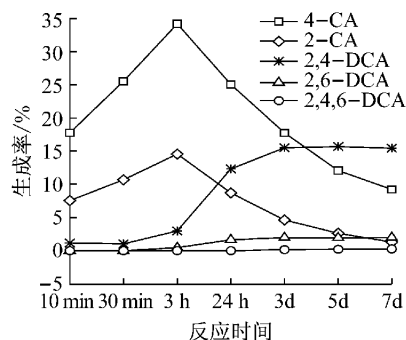


图 2  $\text{pH} = 4$  时氯代苯甲醚随时间的生成变化

Fig.2 Formation of chloroanisoles under  $\text{pH} = 4$  versus time

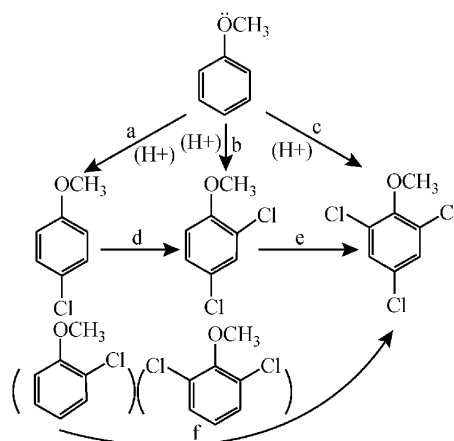


图 3 苯甲醚生成氯代苯甲醚的途径

Fig.3 Formation pathway of chloroanisoles by anisole

苯甲醚在  $\text{H}^+$  的酸催化作用下和次氯酸分子反应,相继生成一氯、二氯、三氯苯甲醚. 其中受苯甲醚  $-\text{O}-$  官能团的影响,对位上比邻位上更易发生取代反应,因此 4-氯苯甲醚比 2-氯苯甲醚更易生成,2,4-二氯苯甲醚比 2,6-二氯苯甲醚更易生成.

### 2.2 次氯酸钠投加量的影响

次氯酸钠的投加量直接影响溶液中  $\text{HClO}$  含量,根据反应速率计算原理,  $\text{HClO}$  的含量直接决定苯甲醚生成快慢和生成量的多少. 本试验考察了不同氯投加量(氯的质量浓度为 1.2, 2.4, 3.6, 6.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )对反应生成影响. 从图 4 可见,尽管反应中的次氯酸钠属于过量状态,但是随着氯投加量的增加,2,4-二氯苯甲醚的生成速率逐步变大,生成的率也和次氯酸钠的投加质量浓度基本呈线性关系. 可见,次氯酸钠的投加质量浓度对反应有较大影响.

### 2.3 苯甲醚初始质量浓度的影响

和次氯酸钠相同,苯甲醚作为反应物之一,它的质量浓度对反应生成速率也有很大的影响. 结合《生

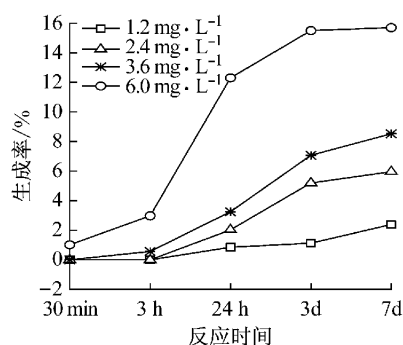


图 4 加氯质量浓度对 2,4-二氯苯甲醚生成的影响

Fig.4 Effect of chlorine concentration on formation of 2,4-DCA

活饮用水卫生标准》对苯甲醚的限制值是  $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 考察了不同质量浓度的苯甲醚 ( $20, 60, 100, 200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的投加对氯代苯甲醚的生成量的影响. 图 5 表明: 随着苯甲醚初始质量浓度的增加, 2,4-二氯苯甲醚的生成速率和生成率都增加, 尤其从  $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 2,4-二氯苯甲醚生成速率迅速, 从  $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 虽然 2,4-二氯苯甲醚生成率增加, 但是生成速率却增加缓慢. 因此, 综合选择苯甲醚的质量浓度为  $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  作为反应浓度.

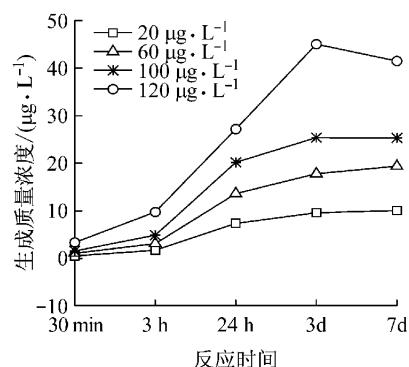


图 5 苯甲醚初始质量浓度对 2,4-二氯苯甲醚生成影响

Fig.5 Effect of initial concentration of anisole on formation of 2,4-DCA

## 2.4 温度的影响

温度对反应体系的反应速率有影响, 对于吸热反应, 温度越高, 反应速率越快. 本试验选择温度 ( $10, 25, 35^\circ\text{C}$ ). 图 6 所示: 随着温度的升高, 反应速率加大, 反应生成率也加大,  $10^\circ\text{C}$  和  $25^\circ\text{C}$  相比, 反应速率、生成率加大明显,  $25^\circ\text{C}$  升高到  $35^\circ\text{C}$  时, 反应速率和生成量略有加大, 因此, 选用  $25^\circ\text{C}$  作为反应体系温度.

## 2.5 阳离子的影响

不同的阳离子具有不同的分子结构轨道以及不

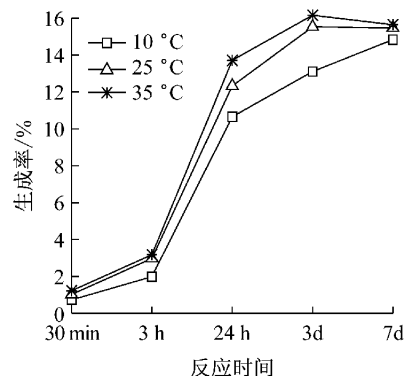


图 6 温度对 2,4-二氯苯甲醚生成的影响

Fig.6 Effect of temperature on formation of 2,4-DCA

同的性质, 这些阳离子会对反应起到抑制或者促进的作用. 本试验选择 4 种水中常见阳离子 ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) 进行考察.

图 7 所示,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  对反应有促进作用, 而  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  对反应没有促进作用. 其中,  $\text{Al}^{3+}$  的促进效果最好, 反应速率提高 25% 左右, 和前面酸催化质子理论原理相似,  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{H}^+$  核外均具有电子空轨道, 而这些电子空轨道会使次氯酸中的  $\text{O}-\text{Cl}$  中的  $\text{O}$ —更加偏向  $\text{Al}^{3+}$ , 从而使  $\text{O}-\text{Cl}$  更容易断裂, 从而提高了反应速率<sup>[16]</sup>.

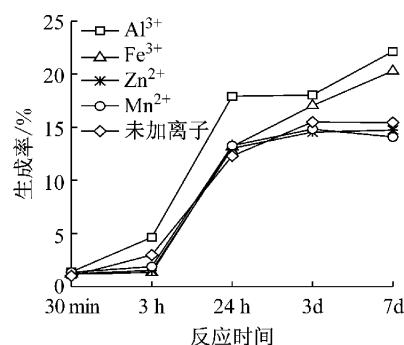


图 7 离子对 2,4-二氯苯甲醚生成的影响

Fig.7 Effect of ions on formation of 2,4-DCA

## 2.6 各影响因素显著性分析

据以上各影响因素对氯代苯甲醚的生成影响情况给出的数据, 利用 SPSS 软件计算出氯投加量、苯甲醚初始质量浓度、温度三者各自和氯代苯甲醚生成率的相关性, 结果线性相关良好, 具体结果见表 2.

表 2 各因素与氯代苯甲醚生成率间的相关性

Tab.2 Relationship between influence factors and formation ratio of chloroanisole

影响因素	拟合度	显著性
加氯质量浓度	0.993	0.007
苯甲醚初始质量浓度	0.975	0.025
温度	0.978	0.134

根据单因素与氯代苯甲醚生成率线性相关良好的特点,假设采用多元线性拟合出氯代苯甲醚的生成率( $y, \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )与 3 个变量( $X_1, X_2, X_3$ , 分别是氯投加量( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、苯甲醚初始质量浓度( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、温度( $^{\circ}\text{C}$ ))之间的关系为  $Y = k_1 X_1 + k_2 X_2 + k_3 X_3 + k_0$ , 其中  $k_0, k_1, k_2, k_3$  是方程的系数,通过拟合得到  $k_0, k_1, k_2, k_3$ , 多元线性拟合方程的  $R^2 = 0.971$ , 具体见表 3.

从表 2、表 3 中可以看出,氯投加量和苯甲醚初始质量浓度对应的显著性均小于 0.05,表明二者对氯代苯甲醚的生成量影响显著,而且单因素氯投加量的显著性为 0.007 大于苯甲醚初始浓度的显著性 0.025,而温度对反应的显著性不明显.因此,三者对反应的影响强度由大到小为氯投加量、苯甲醚初始质量浓度、温度.

表 3 2,4-二氯苯甲醚的生成率与各因素多元线性回归拟合

Tab. 3 Multiple linear regression fitting between formation ratio of 2,4-DCA and influence factors

系数	系数值	显著性	系数	系数值	显著性
$k_0$	-29.109		$k_2$	0.192	0.001
$k_1$	0.107	0.001	$k_3$	0.204	0.377

### 3 结语

苯甲醚氯代化生成氯代苯甲醚的关键因素是要在酸性条件下产生或者是在路易斯酸如  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  等有核外空电子层的物质催化下才能产生. pH 越低,反应生成的速率、生成率越大.而且受苯甲醚—O—官能团的影响,对位上比邻位上更易发生取代反应,因此 4-氯苯甲醚比 2-氯苯甲醚更易生成,2,4-二氯苯甲醚比 2,6-二氯苯甲醚更易生成.此外,氯投加量、苯甲醚初始质量浓度、温度分别都会影响反应速率,而且其投加量和氯代苯甲醚的生成量呈线性相关,符合多元线性回归方程,影响强度由大到小为氯投加量、苯甲醚初始质量浓度、温度.

#### 参考文献:

[1] Buser H R, Zanier C, Tanner H. Identification of 2,4,6-trichloroanisole as a potent compound causing cork taint in wine [J]. *Journal of Agric Food Chemistry*, 1982, 30(2):359.  
 [2] Nystrom A, Grimvall A, Krantzrülcker C, *et al.* Drinking water off-flavor caused by 2,4,6-trichloroanisole [J]. *Water Science and Technology*, 1992, 25(2): 241.  
 [3] Bellar T A, Lichtenberg J J, Kroner R C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters [J]. *Journal-American Water Works Association*, 1974, 66(12):703.  
 [4] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, *et al.* Occurrence,

genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research [J]. *Mutation Research*, 2007, 636(1/3): 178.

[5] 张燕,钱志峰,刘兰侠,等. 水中苯甲醚的静态与动态顶空气相色谱分析方法建立及比较 [J]. *中国预防医学杂志*, 2013, 47(1):59.  
 ZHANG Yan, QIAN Zhifeng, LIU Lanxia, *et al.* Analytical method and comparison for static and dynamic headspace gas chromatography of anisole in water [J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine*, 2013, 47(1): 59.  
 [6] Fischer C, Fischer U. Analysis of cork taint in wine and cork material at olfactory subthreshold levels by solid phase microextraction [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(6): 1995.  
 [7] Butzke C E, Evans T J, Ebeler S E, *et al.* Chemistry of wine flavor [M]. Washington D C: American Chemistry Society, 1998.  
 [8] Ribéreau-Gayon P, Glories Y, Maujean A, *et al.* Handbook of enology: The chemistry of wine and stabilisation and treatments [M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000.  
 [9] 赵艳梅. 国内水源水典型异味物质调查及控制技术研究 [D]. 北京:中国地质大学,2008.  
 ZHAO Yanmei. Investigation of typical taste/odor (T/O) problem in domestic water-source and study on control technology [D]. BeiJing: China University of Geosciences, 2008.  
 [10] Kim Y, Lee Y, Gee C S, *et al.* Treatment of taste and odor causing substances in drinking water [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35(8): 29.  
 [11] Nyström A, Grimvall A, Krantz-Rülcker C, *et al.* Drinking water off-flavour caused by 2,4,6-trichloroanisole [J]. *Water Science & Technology*, 1992, 25(2): 241.  
 [12] 毛敏敏,张可佳,张士乔,等. 大体积浓缩-固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定水样中 6 种典型异味物质[J]. *分析化学*, 2013, 41(5):760.  
 MAO Minmin, ZHANG Kejia, ZHANG Tuqiao, *et al.* Determination of six typical taste and odor compounds using large volume concentration, solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(5):760.  
 [13] Diza A, Ventura F, Galceran M T. Determination of odorous mixed chloro-bromoanisoles in water by solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1064(1):97.  
 [14] Pfeifer O, Lohmann U, Ballschmiter K. Halogenated methylphenyl ethers (anisoles) in the environment: Determination of vapor pressures, aqueous solubilities, Henry's law constants, and gas/water-( $K_{gw}$ ), n-octanol/ water-( $K_{ow}$ ) and gas/n-octanol ( $K_{go}$ ) partition coefficients [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 371(5): 598.  
 [15] Ge F, Zhu L, Chen H. Effects of pH on the chlorination process of phenols in drinking water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1): 99.  
 [16] 李信辉,哈成勇. 路易斯酸催化对一异丙基苯异构化的研究 [J]. *石油化工*, 2004, 33:1511.  
 LI Jihui, HA Chengyong. Study on cymene isomerization catalyzed by Lewis acid [J]. *Petrochemical Technology*, 2004, 33:1511.