

周正协, 刘志刚, 费杰, 等.  $O_3/H_2O_2$  工艺在去除现状水基质中 2-甲基异莰醇和土臭素的应用[J]. 净水技术, 2025, 44(11): 53–60, 71.  
ZHOU Z X, LIU Z G, FEI J, et al. Application of  $O_3/H_2O_2$  process in 2-MIB and GSM removal in existing water matrixs [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(11): 53–60, 71.

## $O_3/H_2O_2$ 工艺在去除现状水基质中 2-甲基异莰醇和土臭素的应用

周正协<sup>1</sup>, 刘志刚<sup>1</sup>, 费杰<sup>1</sup>, 章宁<sup>1</sup>, 毛慧<sup>1</sup>, 尹俊丁<sup>2</sup>, 陆飞宇<sup>2</sup>, 陈晗<sup>2</sup>, 林涛<sup>2,\*</sup>

(1. 宁波市水务环境集团股份有限公司, 浙江宁波 315041; 2. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098)

**摘要** 【目的】《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)将 2 种嗅味物质[2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)]列为强制性的水质扩展指标。藻类暴发可能引起原水中 2-MIB 和 GSM 浓度急剧上升,然而,饮用水处理常规处理工艺(混凝—沉淀—过滤—消毒)对 2-MIB 和 GSM 去除效果有限。【方法】以实际水作为水背景基质,文章研究了臭氧( $O_3$ )单独作用和  $O_3$ /双氧水( $H_2O_2$ )工艺对高质量浓度水平(100 ng/L 左右)的 2-MIB 和 GSM 的氧化去除效能。在优化药剂投加配比和药剂投加量的基础上,进一步考察了  $O_3/H_2O_2$  工艺应用于实际水中的溶解态  $O_3$  残余情况和消毒副产物生成风险。【结果】 $O_3$  单独作用对 2-MIB 和 GSM 的去除效果有限,在 0.80 mg/L 的  $O_3$  投加量下,2-MIB 和 GSM 的去除率为 73.7% 和 84.2%,出水质量浓度仍无法满足国标限值要求(10 ng/L)。 $O_3/H_2O_2$  体系对 2-MIB 和 GSM 的去除效能较好,在  $O_3$  投加量为 0.35 mg/L、 $H_2O_2$  投加量为 0.2 mg/L 的低药剂量下,2-MIB 和 GSM 的去除率可分别达 95.7% 和 94.8%,出水浓度稳定低于其嗅阈值的要求。 $H_2O_2$  的加入促进了  $O_3$  分解氧化嗅味物质的过程,反应结束出水中几乎无溶解态  $O_3$  残留。此外, $O_3/H_2O_2$  工艺处理原水不会引起溴酸盐、卤甲烷、卤乙酸等副产物的超标。【结论】 $O_3/H_2O_2$  工艺可作为水厂应对突发嗅味物质污染时的应急处理技术。

**关键词** 臭氧/双氧水( $O_3/H_2O_2$ ) 2-甲基异莰醇(2-MIB) 土臭素(GSM) 消毒副产物(DBPs) 饮用水

中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)11-0053-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.11.006

## Application of $O_3/H_2O_2$ Process in 2-MIB and GSM Removal in Existing Water Matrixs

ZHOU Zhengxie<sup>1</sup>, LIU Zhigang<sup>1</sup>, FEI Jie<sup>1</sup>, ZHANG Ning<sup>1</sup>, MAO Hui<sup>1</sup>, YIN Junding<sup>2</sup>, LU Feiyu<sup>2</sup>, CHEN Han<sup>2</sup>, LIN Tao<sup>2,\*</sup>

(1. Ningbo Water & Environment Group Co., Ltd., Ningbo 315041, China;

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract** [Objective] The *Standard for Drinking Water Quality* (GB 5749—2022) lists two odorants, including 2-methylisoborneol (2-MIB) and geosmin (GSM) as mandatory indices of water quality enhancement. Algae outbreaks can dramatically increase 2-MIB and GSM concentrations in raw water, however, conventional drinking water treatment processes (coagulation—sedimentation—filtration—disinfection) have limited effectiveness in removing 2-MIB and GSM. [Methods] Using actual water as background matrix, this paper investigated the oxidative removal efficiency of ozone ( $O_3$ ) alone and the  $O_3$ /hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) process for the oxidative removal of 2-MIB and GSM at high mass concentration levels (~100 ng/L). Based on the optimization of the dosage ratios and dosages, the residual  $O_3$  in the dissolved state and the risk of disinfection by-products were further investigated when the  $O_3/H_2O_2$  process was applied to real water. [Results] The result of the study showed that  $O_3$  alone had a limited effect on the removal of 2-MIB and GSM, with 73.7% and 84.2% removal rate of 2-MIB and GSM at 0.80 mg/L  $O_3$  dosage, and the effluent mass concentration was still unable to meet the national standard limit (10 ng/L). The  $O_3/H_2O_2$  system was more

[收稿日期] 2025-05-12

[基金项目] 宁波市企业科技创新项目(824059416)

[作者简介] 周正协(1973—),男,研究方向为饮用水安全保障技术,E-mail:zhizhuxia558@qq.com。

[通信作者] 林涛(1978—),男,教授,研究方向为饮用水安全保障、水厂节水与排泥水安全回用、突发水污染应急等,E-mail: hit\_lintao@163.com。

effective in the removal of 2-MIB and GSM, and the removal rates of 2-MIB and GSM could reach 95.7% and 94.8%, respectively, at a low O<sub>3</sub> dosage of 0.35 mg/L and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage of 0.2 mg/L, and the effluent concentration was stably lower than the requirement of its olfactory threshold. The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accelerated the process of O<sub>3</sub> decomposition and oxidation of odorants, and at the end of the reaction there was almost no dissolved O<sub>3</sub> left in the effluent. In addition, the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process did not result in excessive byproducts such as bromate, halomethane and haloacetic acid when treating raw water. [ **Conclusion** ] The O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process can be used as an emergency treatment technology for water treatment plant in response to sudden contamination by odorous substances.

**Keywords** ozone/hydrogen peroxide (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 2-methylisoborneol (2-MIB) geosmin (GSM) disinfection by-products (DBPs) drinking water

嗅味物质的控制去除是水厂处理工艺优化中需重点关注和迫切解决的问题。2-甲基异莰醇(2-MIB)具有泥土或霉味,土臭素(GSM)具有明显的土腥味,是湖泊和水库中最常见的引起水体异常味道的化合物<sup>[1-2]</sup>。水源中的 2-MIB 和 GSM 主要通过蓝藻、绿藻、放线菌和一些真菌在水体富营养化过程中产生<sup>[3]</sup>。季节性气温升高导致水体变暖促使藻类过度繁殖,在蓝藻水华暴发期间,由 2-MIB 和 GSM 引起的嗅味问题更加明显。2-MIB 和 GSM 的嗅阈值极低,痕量水平的 2-MIB 即可引起臭和味上的感官不适。2-MIB 和 GSM 的存在直接影响饮用水的感官质量,导致异味,影响用户的饮水体验。因此,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)增加了水厂出水中对 2-MIB 和 GSM 的限值,要求其不得高于 10 ng/L。据报道<sup>[4-5]</sup>,浙江省饮用水水源水库中 2-MIB 和 GSM 超标的现象时有发生,暴发期质量浓度普遍高达约 100 ng/L,亟待寻求高效可靠的处理工艺以去除原水中的 2-MIB 和 GSM。

由于具有稳定性较高的饱和环状结构,以“混凝—沉淀—过滤—消毒”为主的常规净水工艺无法有效去除水中的 2-MIB 和 GSM<sup>[3,6-7]</sup>。常见的嗅味物质控制技术有活性炭吸附、生物降解和高级氧化去除等<sup>[8-10]</sup>。其中,高级氧化去除技术因其改造难度低、占地面积小、操作维护简便和运行效果稳定等优势而受到水厂升级改造时的青睐。高级氧化的核心在于产生强氧化性的羟基自由基(·OH, 1.8 ~ 2.7 V)、硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>, 2.5 ~ 3.1 V)等活性物种来降解有机污染物<sup>[6,11]</sup>。臭氧(O<sub>3</sub>)由于具有强氧化电位而被用于去除 2-MIB 和 GSM<sup>[12-13]</sup>。实际原水中存在的天然有机物(NOM)含量普遍高于 2-MIB 和 GSM。NOM 与 O<sub>3</sub> 的反应速率比 2-MIB 和 GSM 在的反应速率更快,O<sub>3</sub> 通常很快会被消耗,故需要提高 O<sub>3</sub> 投加量才能有效去除 2-MIB 和 GSM。

之前的研究<sup>[14-16]</sup>表明,双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)可以催化 O<sub>3</sub> 高效产生·OH 等活性物种,以减少 O<sub>3</sub> 投加量而达到去除水中有机污染物的能力,但在实际水质条件下的应用过程中,O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系去除 2-MIB 和 GSM 的最佳药剂用量仍不明确<sup>[17]</sup>。

因此,本文在宁波市某水库原水水质条件下,分别探究单独 O<sub>3</sub> 作用和 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对 2-MIB 和 GSM 的去除效能,明确最佳的药剂配比和投药剂量;在此基础上研究了 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺在实际水中去除 2-MIB 和 GSM 的应用潜力,并评估其潜在的消毒副产物生成风险。研究结果可为水厂高效去除 2-MIB 和 GSM 提供理论依据。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验装置及试验材料

臭氧发生器:型号为 ZJC-WS1(众净,上海),装机功率为 100 W。

试验试剂:2-MIB、GSM 标准品质量浓度为 101.2、100.2 μg/mL,不确定度为±2.4%,购自我国坛墨质检-标准物质中心;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(质量分数为 30%)、硫代硫酸钠,均购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯;5,5-二甲基-1-吡咯烷 N-氧化物(5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide,DMPO)购自美国 Merck 公司。

试验用水:试验所用原水取自宁波市某原水水库调流亭泵房,基础水质情况如表 1 所示。

表 1 原水基础水质

Tab. 1 Basic Water Quality of Raw Water

指标	数值
高锰酸盐指数/(mg·L <sup>-1</sup> )	5.5
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.11
总碱度/(mg·L <sup>-1</sup> )	22
浑浊度/NTU	0.56
电导率/(μS·cm <sup>-1</sup> )	65.1
pH 值	7.2

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 原水配制

所选宁波市某水源地水库的 2-MIB 和 GSM 浓度受季节变化和气温波动的显著影响。在春夏交替等特定时段,藻类大量集中暴发,导致 2-MIB 和 GSM 浓度上升。近年来该水库水源地的 2-MIB 和 GSM 质量浓度检出在 0~200 ng/L,频繁出现的高质量浓度集中在 100 ng/L 左右。因此,选择质量浓度为 100 ng/L 作为考察单独 O<sub>3</sub> 作用和 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系及其组合工艺对 2-MIB 和 GSM 去除效能的试验浓度。

使用超纯水将 2-MIB 和 GSM 混合标准品稀释成质量浓度为 1.0 mg/L 的混合储备液。用移液枪吸取一定量的 2-MIB 和 GSM 混合储备液,加入水库原水中,形成理论质量浓度为 100 ng/L 的高浓度 2-MIB 和 GSM 试验水样。加标原水稳定 2 h 后开始试验。所有试验重复 3 次,试验结果取平均值并计算标准误差。

### 1.2.2 O<sub>3</sub> 饱和溶液制备

启动 O<sub>3</sub> 发生器,在发生器压力为 0.1 MPa,通气流量为 0.12 m<sup>3</sup>/h,气相 O<sub>3</sub> 质量浓度为 20.51 mg/L 条件下向超纯水中连续曝气,待 O<sub>3</sub> 溶解量达到稳定饱和值后停止通气。

### 1.2.3 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化试验

向 250 mL 具塞锥形瓶中添加一定量配制好所需浓度的 2-MIB 和 GSM 试验原水,并置于磁力搅拌器上以 500 r/min 转速进行搅拌。随后同时加入一定量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 饱和溶液使其达到预定试验浓度。O<sub>3</sub> 接触 10 min 后取样,利用硫代硫酸钠淬灭样品中的残余 O<sub>3</sub> 后待检。

## 1.3 检测指标及方法

检测项目主要包括嗅味指标 2-MIB 和 GSM;风险防控指标主要包括溴酸盐、三卤甲烷、卤乙酸、溶解锰等。本试验所涉及的指标及检测方法如表 2 所示。

电子顺磁共振波谱 (electron paramagnetic resonance, EPR) 试验在 Bruker A200 光谱仪上进行。EPR 试验条件如下:微波频率为 9.77 GHz,微波功率为 20.02 mW,中心磁场强度为 353.5 G,扫描宽度为 100 G,扫描时间为 84 s,调制频率为 100 kHz,调制幅度为 1.0 G。

表 2 水质参数检测方法

Tab. 2 Determination Methods of Water Quality Parameters

检测项目	检测方法
2-MIB	固相微萃取-气相色谱串联质谱
GSM	固相微萃取-气相色谱串联质谱
溴酸盐	离子色谱
氯酸盐	离子色谱
溶解态 O <sub>3</sub>	靛蓝分光光度法 <sup>[18]</sup>
三卤甲烷	吹扫捕集-气相色谱串联质谱
二氯乙酸	液-液萃取衍生气相色谱
三氯乙酸	液-液萃取衍生气相色谱

## 2 结果与讨论

### 2.1 O<sub>3</sub> 单独作用去除 2-MIB 和 GSM

O<sub>3</sub> 对有机物的去除通常通过 2 种途径实现:(1)O<sub>3</sub> 分子直接氧化有机污染物;(2)O<sub>3</sub> 分解生成·OH,通过间接氧化作用去除有机污染物<sup>[19]</sup>。为考察 O<sub>3</sub> 单独作用对 2-MIB 和 GSM 的去除效果,向试验原水中加入一定体积 O<sub>3</sub> 饱和溶液,使 O<sub>3</sub> 投加量分别为 0.35、0.52、0.80 mg/L。在试验过程中同步监测溶液中溶解态 O<sub>3</sub> 的变化情况。2-MIB 和 GSM 的去除率如图 1 所示。

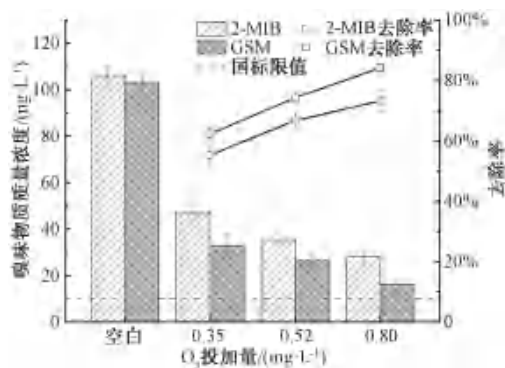


图 1 O<sub>3</sub> 单独处理降解 2-MIB 和 GSM 效果

Fig. 1 Effect of O<sub>3</sub> Alone on 2-MIB and GSM Degradation

由图 1 可知,随着 O<sub>3</sub> 投加量的增加,2-MIB 和 GSM 的去除率呈上升趋势。在 O<sub>3</sub> 投加量为 0.80 mg/L 时获得最佳的去除效果,此时 2-MIB 去除率为 73.7%、GSM 去除率为 84.2%。然而,即使在最高的 O<sub>3</sub> 投加量下,经 O<sub>3</sub> 单独作用处理后出水中 2-MIB、GSM 的质量浓度 (分别为 28.33、16.36 ng/L) 仍远高于国标中 10 ng/L 的限值要求,表明 O<sub>3</sub> 单独作用在该水源水质条件下对 2-MIB 和 GSM



的去除效果有限。随后,监测了 O<sub>3</sub> 单独处理下试验溶液中溶解态 O<sub>3</sub> 浓度的变化情况,具体结果如图 2 所示。

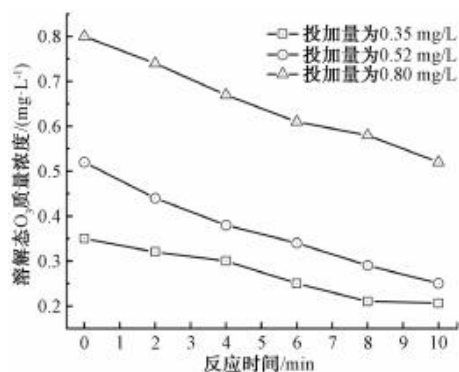


图 2 O<sub>3</sub> 单独处理下溶解态 O<sub>3</sub> 变化情况

Fig. 2 Changes of Dissolved O<sub>3</sub> with O<sub>3</sub> Alone Treatment

在 0.35、0.52 mg/L 和 0.80 mg/L O<sub>3</sub> 投加量的条件下, O<sub>3</sub> 单独作用处理 10 min 后试验溶液中残余的溶解态 O<sub>3</sub> 质量浓度分别为 0.21、0.25 mg/L 和 0.52 mg/L。可见在 O<sub>3</sub> 单独处理条件下,当 O<sub>3</sub> 投加量较大时,反应结束后仍有较高浓度的 O<sub>3</sub> 残余,表明 O<sub>3</sub> 利用率不高。另外,溶解态 O<sub>3</sub> 浓度变化曲线的斜率整体呈现缓和,意味着 O<sub>3</sub> 与 2-MIB 和 GSM 的反应进行十分缓慢。这一结果与前述 O<sub>3</sub> 单独作用下 2-MIB 和 GSM 的去除效果不佳保持一致。之

前的研究<sup>[20-21]</sup>表明, O<sub>3</sub> 分子与 2-MIB 和 GSM 以极低的速率进行反应,反应速率常数仅为 0.35 ~ 1.00 L/(mol·s) 和 0.1 ~ 7.5 L/(mol·s); 相比之下 ·OH 与 2-MIB 和 GSM 的反应速率常数高 9 个数量级,为 (5.1 ~ 8.2) × 10<sup>9</sup> L/(mol·s) 和 (7.8 ~ 9.5) × 10<sup>9</sup> L/(mol·s)。因此,诱导 O<sub>3</sub> 分子分裂转化为 ·OH 是实现 2-MIB 和 GSM 高效去除的关键。

## 2.2 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系氧化去除 2-MIB 和 GSM

已有研究<sup>[22-24]</sup>证实, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系能产生包括 ·OH 在内的强氧化性活性物种,去除水中的有机污染物。在 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中,主要依靠 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化 O<sub>3</sub> 产生 ·OH 间接氧化有机污染物,而直接以 O<sub>3</sub> 氧化的去除方式作用较弱<sup>[25]</sup>。在间接氧化 2-MIB 和 GSM 的过程中, ·OH 主要对 2-MIB 和 GSM 分子上的羟基或甲基进行攻击,通过羟基脱水和脱甲基的一系列脱水氧化反应,生成酸、醛、酮类的小分子物质<sup>[26]</sup>。O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系氧化去除效果与 O<sub>3</sub> 投加量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量直接相关。因此,研究了不同 O<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量去除 2-MIB 和 GSM 的效能变化规律。

### 2.2.1 药剂投加量对 2-MIB 和 GSM 去除率的影响

在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 0.2 mg/L 的条件下,探究不同 O<sub>3</sub> 投加量 (0.35、0.52、0.80 mg/L) 对 2-MIB 和 GSM 的去除效能的影响,结果如图 3 所示。

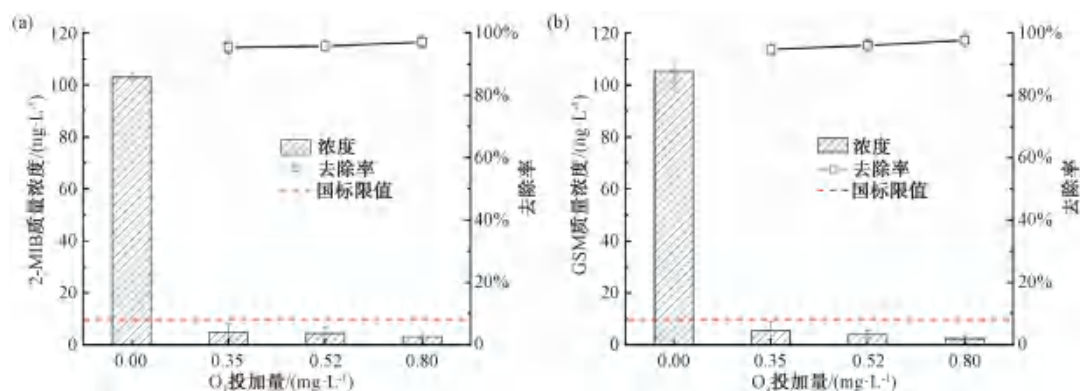


图 3 O<sub>3</sub> 投加量对 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解 2-MIB 和 GSM 效果的影响

Fig. 3 Effects of O<sub>3</sub> Dosages on 2-MIB and GSM Degradation by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System

由图 3 可知, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入显著增强了 2-MIB 和 GSM 的去除效果。O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对 2-MIB 和 GSM 的去除作用非常明显,并且在较低的 O<sub>3</sub> 投加量下即可获得良好的去除率。在 0.35 mg/L 投加量下 2-MIB 的去除率达 95.7%, GSM 去除率可达 94.8%。进一步提高 O<sub>3</sub> 投加量时去除率的变化并

不明显。当 O<sub>3</sub> 增加至 0.80 mg/L 时, 2-MIB 和 GSM 的去除率轻微上升, 分别为 97.1% 和 97.7%。由于在 O<sub>3</sub> 投加量为 0.35 mg/L 时, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系处理结束后 2-MIB 和 GSM 的质量浓度分别为 4.43 ng/L 和 5.50 ng/L, 稳定低于国标限值 10 ng/L 的要求, 因此可选择 0.35 mg/L 作为最佳的 O<sub>3</sub> 投加量。从

而避免投加过多  $O_3$  造成不必要的能源消耗和经济支出。

接着改变  $H_2O_2$  的投加量(0.2、0.4、0.6 mg/L), 考察 2-MIB 和 GSM 的去除效能,结果如图 4 所示。

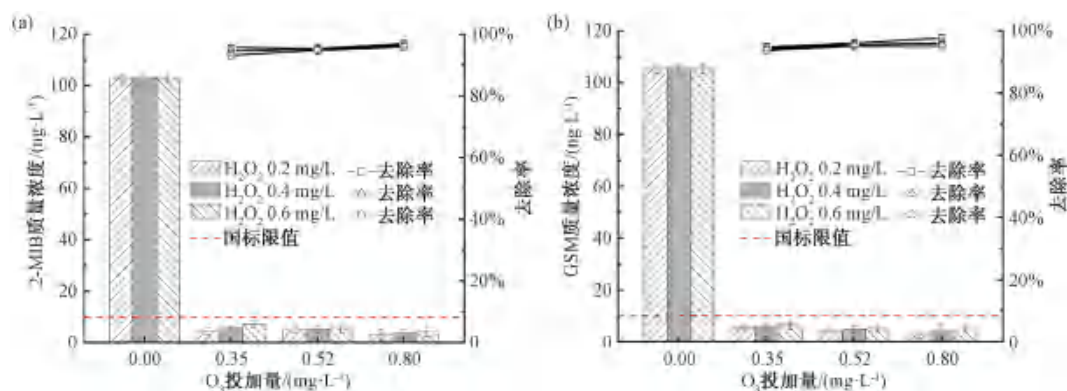


图 4  $H_2O_2$  投加量对  $O_3/H_2O_2$  体系降解 2-MIB 和 GSM 效果的影响

Fig. 4 Effects of  $H_2O_2$  Dosages on 2-MIB and GSM Degradation by  $O_3/H_2O_2$  System

由图 4 可知,  $H_2O_2$  投加量由 0.2 mg/L 提高至 0.6 mg/L 的过程中, 2-MIB 和 GSM 的去除率并没有发生提高, 相反在 0.2 mg/L 的投加量下去除率高于 0.6 mg/L 投加量。以  $O_3$  投加量为 0.35 mg/L 为例,  $H_2O_2$  投加量为 0.2 mg/L 时 GSM 的去除率为 95.7%, 高于  $H_2O_2$  投加量为 0.6 mg/L 时的去除率(93.1%)。表明  $O_3/H_2O_2$  体系中仅需少量  $H_2O_2$  即可有效活化  $O_3$  去除 2-MIB 和 GSM。另外有研究<sup>[27]</sup>表明,  $H_2O_2$  浓度太高反而不利于目标污染物去除, 过多的  $H_2O_2$  会通过竞争作用消耗活性  $\cdot OH$  从而导致去除率的降低。

为了进一步阐明药剂投加量与降解能力之间的关系, 对试验数据进行正交分析。选用  $L_9(3^4)$  的正交表, 将  $O_3$  投加量设置为因素 A, 将  $H_2O_2$  投加量设置为因素 B, 每个影响因素选取 3 个水平。正交试验因素及水平如表 3 所示, 正交试验结果如表 4 所示。

表 3 正交试验因素及水平

Tab. 3 Orthogonal Test Factors and Levels

因素水平	$O_3$ 投加量/( $mg \cdot L^{-1}$ )	$H_2O_2$ 投加量/( $mg \cdot L^{-1}$ )
1	0.35	0.2
2	0.52	0.4
3	0.80	0.6

为确定  $O_3$  和  $H_2O_2$  对 2-MIB 和 GSM 去除的最佳投加量以及对去除率影响大小, 通过公式计算每个水平下去除率的平均值和极差[式(1)~式(2)]。

表 4 正交试验结果

Tab. 4 Orthogonal Test Results

试验号	$O_3$ 投加量/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$H_2O_2$ 投加量/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	2-MIB 去除率	GSM 去除率
1	0.35 (A1)	0.2 (B1)	95.69%	94.78%
2	0.35 (A1)	0.4 (B2)	94.57%	94.28%
3	0.35 (A1)	0.6 (B3)	93.16%	93.71%
4	0.52 (A2)	0.2 (B1)	95.30%	96.03%
5	0.52 (A2)	0.4 (B2)	95.18%	95.49%
6	0.52 (A2)	0.6 (B3)	94.79%	95.09%
7	0.80 (A3)	0.2 (B1)	96.99%	97.68%
8	0.80 (A3)	0.4 (B2)	96.50%	96.11%
9	0.80 (A3)	0.6 (B3)	95.86%	95.14%

$$M_{xy} = \frac{1}{3} \sum I_{xy} \quad (1)$$

$$R_y = \max M_{xy} - \min M_{xy} \quad (2)$$

其中:  $M_{xy}$ ——各水平试验下结果平均值;

$I_{xy}$ ——在  $x$  因素  $y$  水平试验值;

$R_y$ ——极差值。

经计算, 对于 2-MIB,  $O_3$  投加量所有水平试验结果的平均值 ( $M_{A1}, M_{A2}, M_{A3}$ ) = (94.47, 95.09, 96.45), 极差  $R_A = 1.97$ ;  $H_2O_2$  投加量所有水平试验结果的平均值 ( $M_{B1}, M_{B2}, M_{B3}$ ) = (95.99, 95.41, 94.60), 极差  $R_B = 1.39$ 。则说明试验组合 (A3, B1) 对 2-MIB 的去除效果最佳, 即  $O_3$  投加量为 0.80 mg/L,  $H_2O_2$  投加量为 0.2 mg/L。由于极差  $R_A = 1.97 >$

$R_B = 1.39$ , 表明改变  $O_3$  投加量对 2-MIB 去除率的影响作用大于改变  $H_2O_2$  投加量。

同样地,对 GSM, $O_3$  投加量所有水平试验结果的平均值 ( $M_{A1}, M_{A2}, M_{A3}$ ) = (94.25, 95.53, 96.31), 极差  $R_A = 2.05$ ;  $H_2O_2$  投加量所有水平试验结果的平均值 ( $M_{B1}, M_{B2}, M_{B3}$ ) = (96.16, 95.29, 94.64), 极差  $R_B = 1.51$ 。与 2-MIB 的结果相同,说明试验组合 (A3, B1) 对 GSM 的去除效果最佳,即  $O_3$  投加量 0.80 mg/L,  $H_2O_2$  投加量为 0.2 mg/L, 并且改变  $O_3$  投加量对 GSM 去除率的影响作用大于改变  $H_2O_2$  投加量。

由正交试验结果可知, $O_3$  投加量为 0.80 mg/L、

$H_2O_2$  投加量为 0.2 mg/L 是  $O_3/H_2O_2$  体系去除 2-MIB 和 GSM 的最佳投药剂量。然而,观察到即使在  $O_3$  投加量为 0.35 mg/L 的条件下,出水中 2-MIB 和 GSM 质量浓度亦可稳定低于国标限制的 10 ng/L。因此,在实际生产中可适当选用 0.35 mg/L 的  $O_3$  投加量。

### 2.2.2 活性物种鉴定

上述结果表明, $O_3$  与  $H_2O_2$  相互作用产生的活性氧化物质在很大程度上是 2-MIB 和 GSM 降解的原因。为了验证  $O_3$  与  $H_2O_2$  反应过程中  $\cdot OH$  的生成,进行了自由基淬灭试验和 EPR 测试,结果如图 5 所示。

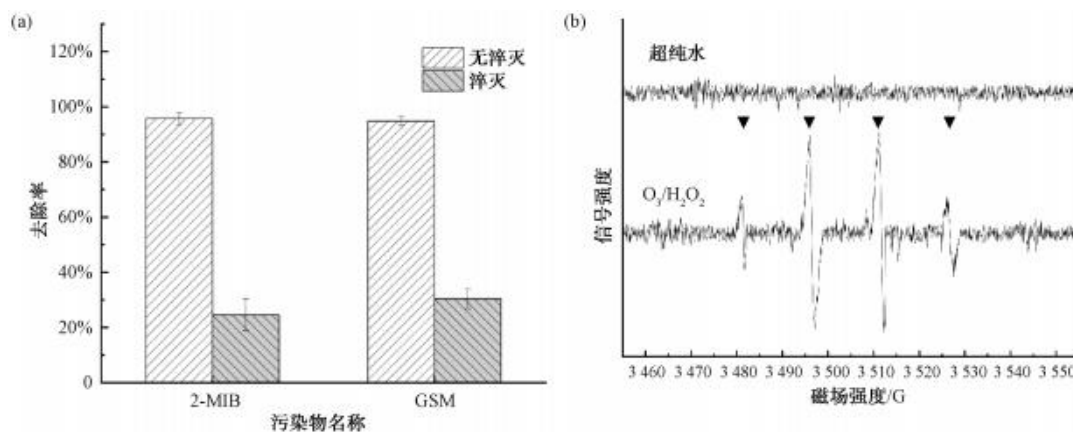


图5 淬灭试验和 EPR 测试

Fig. 5 Quenching Test and EPR Trapping Test

叔丁醇 (TBA) 与  $\cdot OH$  之间具有极高的二级反应速率常数 [ $k_{TBA, \cdot OH} = 3.8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ], 因此被选为  $\cdot OH$  的常用淬灭剂。过量的 TBA (10 mmol/L) 被加入  $O_3/H_2O_2$  体系中以进行自由基淬灭试验。由图 5 可知,在过量 TBA 存在下, $O_3/H_2O_2$  体系对 2-MIB 的去除被显著抑制,去除率由 95.6% 下降至 24.4%。类似的, GSM 的去除率同样受到抑制,只有不到 30% 的 GSM 被  $O_3/H_2O_2$  体系去除。如 2.1 节中所讨论的, 2-MIB 和 GSM 对  $O_3$  具有抵抗性,单独  $O_3$  作用很难将其去除,通常在  $O_3$  化中被  $\cdot OH$  降解。这意味着  $O_3$  与  $H_2O_2$  的反应可能产生  $\cdot OH$ ,从而导致了 2-MIB 和 GSM 等  $O_3$  难降解有机化合物的去除效果增强。

为了进一步确认  $O_3$  与  $H_2O_2$  反应生成  $\cdot OH$ ,选用 DMPO 作为自旋捕获剂进行了 EPR 捕获试验。如图 5 所示,1:2:2:1 的四元组,超精细耦合常

数  $\alpha(N) = 14.8 \text{ G}$ ,  $\alpha(H) = 14.6 \text{ G}$  的信号峰被检测到,代表着 DMPO-OH 自旋加合物的生成。这一结果进一步证实了  $O_3/H_2O_2$  体系中  $\cdot OH$  的产生。

### 2.2.3 消毒副产物生成情况

$H_2O_2$  不会生成典型的消毒副产物,但采用  $O_3$  氧化工艺时,则应考虑生成溴酸盐消毒副产物的风险。对  $O_3/H_2O_2$  工艺处理后水样进行消毒副产物生成情况检测,检测项目包括三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸。检测结果如图 6 所示。

由于试验所选宁波市某水库水溴酸盐含量和天然有机质含量低,原水中  $O_3$  相关消毒副产物风险前体物较少。在  $O_3$  投加量为 0.80 mg/L 条件下,所检测的消毒副产物指标三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸生成量均低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)限值要求。采用  $O_3/H_2O_2$  工艺去



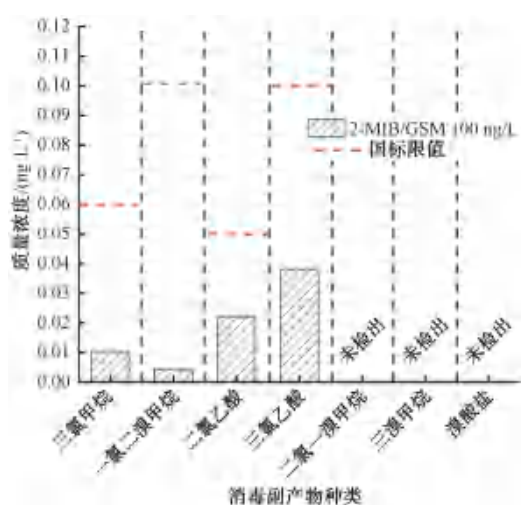


图6 消毒副产物生成情况

Fig. 6 Generation of Disinfection By-Products (DBPs)

除 2-MIB 和 GSM 不会造成出水消毒副产物超标而引起的水质安全问题。

#### 2.2.4 溶解态 $O_3$ 变化情况

在  $O_3/H_2O_2$  反应进行的同时,对水样中的溶解态  $O_3$  浓度进行实时监测,以确定  $O_3$  与 2-MIB 和 GSM 的反应情况。图 7 是  $H_2O_2$  投加量为 0.2 mg/L,  $O_3$  投加量为 0.35、0.52 mg/L 和 0.80 mg/L 条件下的溶解态  $O_3$  变化情况。

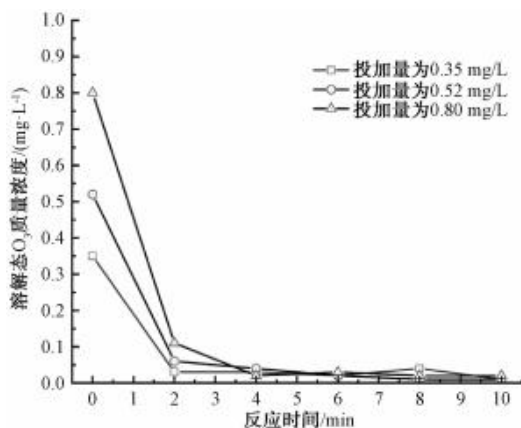


图7  $O_3/H_2O_2$  体系中溶解态  $O_3$  变化情况

Fig. 7 Dissolved  $O_3$  Changes of the  $O_3/H_2O_2$  System

由图 7 可知,在反应的前 2 min 内,溶解态  $O_3$  质量浓度由最高 0.8 mg/L 迅速下降至 0.1 mg/L 左右并持续降低。这表明,  $H_2O_2$  的加入显著提高了  $O_3$  的利用率,  $O_3$  在  $H_2O_2$  的活化作用下迅速分解,产生活性物种,从而有效氧化去除水中的 2-MIB 和 GSM 等有机物。反应结束时,出水中几乎未检测到

溶解态  $O_3$ ,表明即使在 0.80 mg/L 的较高  $O_3$  投加量下,采用  $O_3/H_2O_2$  工艺去除 2-MIB 和 GSM 不会导致后续出水中  $O_3$  残余的大量存在,且不会影响后续常规工艺的正常运行。

### 3 结论

在原水 2-MIB 和 GSM 质量浓度分别约为 100 ng/L 的水平下,本研究首先分别考察了单独  $O_3$  作用和  $O_3/H_2O_2$  体系在真实水库原水水质条件下对 2-MIB 和 GSM 的去除效能,明确了  $O_3/H_2O_2$  体系中最优的药剂配比和药剂投量;随后在最佳的药剂投加条件下,考察了  $O_3/H_2O_2$  工艺对 2-MIB 和 GSM 的去除效能和溶解态  $O_3$  的变化情况,并评估了潜在的消毒副产物生成情况,具体结论如下。

1) 单独  $O_3$  处理的局限性:  $O_3$  直接氧化对 2-MIB 和 GSM 的去除效率受化学反应速率的制约。在最高  $O_3$  投加量为 0.80 mg/L 下,2-MIB 和 GSM 的去除率分别为 73.7% 和 84.2%,对应出水质量浓度为 28.33 和 16.36 ng/L,仍显著高于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)限值(10 ng/L)。反应结束后溶解态  $O_3$  残留量高(0.52 mg/L),表明  $O_3$  利用率低且可能影响后续净水工艺流程。基于此,臭氧单独处理工艺无法满足高浓度嗅味物质爆发期的水质达标需求。

2)  $O_3/H_2O_2$  工艺的参数优化:引入  $H_2O_2$  显著强化了  $O_3$  的氧化能力。  $O_3$  投加量为 0.35 mg/L,  $H_2O_2$  投加量为 0.2 mg/L 的低药剂量条件下,2-MIB 和 GSM 的去除率分别提升至 95.7% 和 94.8%,出水质量浓度分别为 4.43 ng/L 和 5.50 ng/L,稳定低于国标限值。  $H_2O_2$  提高了  $O_3$  利用效率,在反应开始后的 2 min 内,溶解态  $O_3$  浓度迅速降低,表明  $O_3$  与 2-MIB 和 GSM 发生快速反应,从而实现对嗅味物质的高效降解。此外,  $H_2O_2$  投加量的优化研究表明,过量  $H_2O_2$  会通过竞争效应抑制 2-MIB 和 GSM 的去除效率。

3) 工艺安全性与应用潜力:  $O_3/H_2O_2$  体系在结束后未检出溶解态  $O_3$  残留,避免了后续工艺中  $O_3$  分解的二次污染风险。针对消毒副产物的检测表明,三卤甲烷、溴酸盐等指标均低于国标限值,证实该工艺在本试验水源条件下具有较高的安全性。

4) 研究局限与展望:本研究基于宁波某水库原水开展,其结论可能受限于特定水质条件。未来需

进一步探究以下方向:(1)高溴离子或高有机质水源中溴酸盐生成风险的动态调控;(2) $O_3/H_2O_2$  与后续净水工艺(如混凝沉淀)的衔接协同优化;(3)长期运行条件下工艺稳定性与经济性评估。

### 参考文献

- [1] ANTONOPOULOU M, EVGENIDOU E, LAMBROPOULOU D, et al. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media [J]. *Water Research*, 2014, 53: 215–234. DOI: 10.1016/j.watres.2014.01.028.
- [2] IZAGUIRRE G, HWANG C J, KRASNER S W, et al. Geosmin and 2-methylisoborneol from cyanobacteria in three water supply systems [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1982, 43(3): 708–714.
- [3] SRINIVASAN R, SORIAL G A. Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(1): 1–13.
- [4] 张孝洪, 吴小刚, 张可佳, 等. 基于公众反馈的多水源地区自来水臭味情况调查及思考——以舟山为例 [J]. *净水技术*, 2022, 41(6): 30–38.  
ZHANG X H, WU X G, ZHANG K J, et al. Investigation and reflection on the taste and odor of tap water in multi-source area based on public feedback——Case of Zhoushan [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(6): 30–38.
- [5] 陈如勇, 徐华明, 王益军, 等. 基于强化去除水厂臭味物质的炭砂滤池升级改造 [J]. *净水技术*, 2022, 41(s2): 13–22.  
CHEN R Y, XU H M, WANG Y J, et al. Upgrading of carbon-sand filter based on enhanced removal of odorous substances in WTP [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(s2): 13–22.
- [6] ZAMYADI A, HENDERSON R, STUETZ R, et al. Fate of geosmin and 2-methylisoborneol in full-scale water treatment plants [J]. *Water Research*, 2015, 83: 171–183. DOI: 10.1016/j.watres.2015.06.038.
- [7] MUSTAPHA S, TIJANI J O, NDAMITSO M, et al. A critical review on geosmin and 2-methylisoborneol in water: Sources, effects, detection, and removal techniques [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, 193(4): 204–204.
- [8] YANG J S, YUAN D X, WENG T P. Pilot study of drinking water treatment with GAC,  $O_3/BAC$  and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan [J]. *Desalination*, 2010, 263(1/2/3): 271–278. DOI: 10.1016/j.desal.2010.06.069.
- [9] JIANG Q, WANG Y, TIAN L, et al. Pilot-scale and mechanistic study of the degradation of typical odors and organic compounds in drinking water by a combined  $UV/H_2O_2-BAC$  process [J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133419. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133419.
- [10] REN X, WU Q, SHU J, et al. Efficient removal of organic matters and typical odor substances in rural drinking water using ozone-BAC-UF combined system to meet new water quality standards in China [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124899. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124899.
- [11] DU J, GUO W, WANG H, et al. Hydroxyl radical dominated degradation of aquatic sulfamethoxazole by  $Fe^0/bisulfite/O_2$ : Kinetics, mechanisms, and pathways [J]. *Water Research*, 2018, 138: 323–332. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.046.
- [12] LI L, ZHU C W, XIE C Q, et al. Kinetics and mechanism of *Pseudomonas* cell inactivation, 2-MIB release and degradation under exposure of ozone, chlorine and permanganate [J]. *Water Research*, 2018, 147: 422–428. DOI: 10.1016/j.watres.2018.10.023.
- [13] YAO W K, QU Q Y, VON GUNTEN U, et al. Comparison of methylisoborneol and geosmin abatement in surface water by conventional ozonation and an electro-peroxone process [J]. *Water Research*, 2017, 108: 373–382. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.014.
- [14] REN Y, WANG Y, XUE J, et al. Degradation performance and conversion mechanisms of MNZ by advanced oxidation systems with  $O_3$ : Comparison of  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$  and  $UV-H_2O_2/O_3$  systems [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 68: 106536. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.106536.
- [15] WANG H, ZHANG Z, LIU J, et al.  $O_3/H_2O_2-NF$  Coupling for treating coal chemical reverse osmosis concentrate: Organic matter removal and membrane fouling control [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 362: 131682. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.131682.
- [16] MORADI N, VAZQUEZ C L, HERNANDEZ H G, et al. Removal of contaminants of emerging concern from the supernatant of anaerobically digested sludge by  $O_3$  and  $O_3/H_2O_2$ : Ozone requirements, effects of the matrix, and toxicity [J]. *Environmental Research*, 2023, 235: 116597. DOI: 10.1016/j.envres.2023.116597.
- [17] PENG J, WANG Q, LI Z, et al. Pilot testing and engineering application of  $O_3/H_2O_2$  process for 2-methylisoborneol and geosmin removal in drinking water treatment [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 60: 105140. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105140.
- [18] BADER H, HOIGNÉ J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Research*, 1981, 15(4): 449–456.
- [19] LIU Z, DEMEESTERE K, HULLE S V. Comparison and performance assessment of ozone-based AOPs in view of trace organic contaminants abatement in water and wastewater: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105599.

(下转第 71 页)



部分计算得出的浓度阈值可能较低(小于1 ng/L),对监测技术和处理技术要求过高,在结果中已标注出来以供参考。同时,考虑重要性和监测成本,可根据评分高低顺序,对污染物进行分级管理,制定相应的监测与管控方案。

### 3 结论

目前,水中标外污染物在世界各地的河流、湖泊、地下水和饮用水等各种水环境和土壤中被频繁检出,环境中的浓度虽然不高,仅为 ng/L~μg/L,但由于其连续不断地进入并久存于水环境中,可能通过食物链的生物积累和各物种间复杂的相互作用,造成慢性生态毒效应,从而对人类和生态系统构成潜在危害,因此,标准外污染物的处理和去除也成为当前急需解决的环境问题之一。

(1)本文通过明确水源污染特征、开发风险评估方法、获取标准制定所需的关键参数等步骤筛查深圳市标准外污染物风险,并建立了适用于深圳市供水系统的标准外污染物动态监测

清单。

(2)依据标准外污染物动态监测清单,可在深圳市开展一次供水系统水质检测,检测结果结合我国《新污染物治理行动方案》,制定相应的环境风险管控措施,以保障深圳市水质安全。

### 参考文献

- [1] 胡建英, 安伟, 曹红斌, 等. 化学物质的风险评价[M]. 北京: 科学出版社, 2012.  
HU J Y, AN W, CAO H B, et al. Risk assessment of chemical substances[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [2] 杨敏, 于建伟, 苏命, 等. 饮用水嗅味控制与管理技术指南[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2022.  
YANG M, YU J W, SU M, et al. Technical guidelines for odor control and management of drinking water[M]. Beijing: China Architecture Publishing & Building Press, 2022.
- [3] 杨敏, 安伟, 胡建英, 等. 饮用水水质风险评估技术[M]. 北京: 科学出版社, 2018.  
YANG M, AN W, HU J Y, et al. Drinking water quality risk assessment technology[M]. Beijing: Science Press, 2018.
- [20] PETER A, GUNTEN U V. Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(2): 626-631.
- [21] YANG J, LUO C, LI T, et al. Superfast degradation of refractory organic contaminants by ozone activated with thiosulfate: Efficiency and mechanisms[J]. Water Research, 2020, 176: 115751. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115751.
- [22] HAN U, LEE Y G, BYEON J, et al. Mitigation of benzoic acid-driven autotoxicity in waste nutrient solution using O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments: Seed germination and root growth of *Lactuca sativa* L. [J]. Environmental Pollution, 2023, 331: 121930. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.121930.
- [23] TAN S, LONG K, CHEN W, et al. Synergistic oxidation of humic acid treated by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> activated by CuCo/C with high efficiency and wide pH range[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 358: 120896. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120896.
- [24] LEE W, CHOI S, KIM H, et al. Efficiency of ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as enhanced wastewater treatment processes for micropollutant abatement and disinfection with minimized byproduct formation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 454: 131436. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131436.
- [25] CHEN F, ZHANG Y S, BAI C W, et al. Ozone meets peroxides: A symphony of hybrid techniques in wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149129. DOI: 10.1016/j.cej.2024.149129.
- [26] 古小超, 姜伟, 李泽利, 等. 土臭素和2-甲基异茨醇去除方法和路径研究进展[J]. 环保科技, 2021, 27(2): 58-64.  
GU X C, JIANG W, LI Z L, et al. Latest research progress on the removal methods and mechanism of geosmin and 2-methylisoborneol [J]. Environmental Protection and Technology, 2021, 27(2): 58-64.
- [27] CAVALHERI P S, DA SILVA T F, MIGUEL E D S C, et al. Enhanced degradation and toxicity reduction of diclofenac and ketoprofen using UASB reactor and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at neutral pH[J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 72: 107644. DOI: 10.1016/j.jwpe.2025.107644.

(上接第 60 页)