

技术总结

等离子体高级氧化技术去除饮用水中土霉味物质

章丽萍¹, 崔炎炎^{1,2}, 贾泽宇^{2,3}, 王春苗^{2,3}, 魏含宇¹, 毛圆翔¹,
赵宇⁴, 于建伟^{2,3}, 杨敏^{2,3}

(1. 中国矿业大学<北京> 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 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; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 北京市自来水
集团有限责任公司, 北京 100031)

摘要: 嗅味已成为我国饮用水的主要水质问题之一, 其中2-甲基异莰醇(2-MIB)、土臭素(GSM)等导致的土霉味是最常发生的嗅味问题, 且往往难于有效去除。以5种典型土霉味物质2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBMP)、2-MIB、三氯茴香醚(TCA)和GSM为目标, 考察了等离子体高级氧化技术同时去除5种物质的效果、影响因素和氧化机理。结果表明: 在初始浓度为500 ng/L、pH值为7.5、脉冲放电电压为25 kV、频率为500 Hz条件下, 氧化处理10~15 min即可将5种物质浓度降低到嗅阈值以下, 氧化效果为TCA < 2-MIB < IPMP < IBMP < GSM; 放电频率和溶液初始pH值是影响去除效果的重要因素, 放电频率升高, 对土霉味物质的去除效果改善, 但能量利用率降低; pH值为6.05时, 对IPMP和IBMP的去除效果最好, 2-MIB、TCA和GSM则在pH值为9.04时被更快去除; H₂O₂和臭氧是放电过程中产生的主要活性物质, 二者进一步反应生成的·OH在氧化过程中发挥重要作用。实际水源水质下5种土霉味物质仍能得到很好的去除, 氧化处理10~15 min, 5种物质浓度均能降低到嗅阈值以下。

关键词: 土霉味物质; 高级氧化; 等离子体; 双氧水; 臭氧; 羟基自由基

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)05-0036-07

Removal of Earthy/Musty Odor Compounds in Drinking Water Using an Advanced Oxidation Process Based on Plasma

ZHANG Li-ping¹, CUI Yan-yan^{1,2}, JIA Ze-yu^{2,3}, WANG Chun-miao^{2,3},
WEI Han-yu¹, MAO Yuan-xiang¹, ZHAO Yu⁴, YU Jian-wei^{2,3}, YANG Min^{2,3}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology
<Beijing>, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research
Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University
of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Beijing Waterworks Group Co. Ltd., Beijing
100031, China)

Abstract: Taste and odor problems have become a major water quality problem in drinking water

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07406001、2017ZX07207004); 国家自然科学基金资助项目
(51778602)

通信作者: 于建伟 E-mail: jwyu@rcees.ac.cn

in China. The earthy/musty odor problem caused by 2-methylisoborneol (2-MIB) and geosmin is most commonly encountered. Five typical earthy/musty odor compounds, including 2-isopropyl-3-methoxypyrazine (IPMP), 2-isobutyl-3-methoxypyrazine (IBMP), 2-MIB, trichloroanisole (TCA), and geosmin were selected for the removal evaluation using an advanced oxidation process based on plasma. Additionally, the removal efficiency, influencing factors, and oxidation mechanism were investigated. The results demonstrated that the five investigated odor compounds were reduced below odor thresholds after 10–15 min discharge at an initial concentration of 500 ng/L, pH of 7.5, voltage of 25 kV and supply frequency of 500 Hz. The removal efficiency in ascending order was: TCA < 2-MIB < IPMP < IBMP < geosmin. Frequency and the initial pH of the solution had a great impact on the removal of earthy/musty odor compounds. With the increase of frequency, the oxidation rate of earthy/musty odor compounds increased, but the energy efficiency decreased. IPMP and IBMP were oxidized at the highest rate at pH of 6.05, while that of 2-MIB, TCA, and geosmin at pH of 9.04. H_2O_2 and ozone were the main active product during discharge process and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) were produced by the further reaction between H_2O_2 and ozone, which played a major role in the oxidation process. Furthermore, all five earthy/musty odor compounds were effectively reduced to below odor thresholds within 10–15 min when using real source water.

Key words: earthy/musty odor compounds; advanced oxidation; plasma; H_2O_2 ; O_3 ; hydroxyl radical

一直以来嗅味问题是饮用水处理和水质管理中最为关注的问题之一。近年来,由于工业污染以及水体中藻类过度增殖等原因,饮用水中嗅味问题的发生越来越普遍^[1],其中土臭素(GSM)和2-甲基异茨醇(2-MIB)等导致的土霉味是最为常见的嗅味问题。这两种物质主要由蓝藻等微生物代谢产生,在水体中的阈值浓度通常低于10 ng/L^[2]。另外,2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBMP)和三氯茴香醚(TCA)也是常见的土霉味物质。

混凝、沉淀、过滤等常规工艺对此类嗅味物质的去除效果较差,一旦发生嗅味问题,主要采用应急投加粉末活性炭的方式进行处理^[3]。 Cl_2 、 ClO_2 和 KMnO_4 等氧化剂对此类嗅味物质几乎没有去除效果^[4],虽然臭氧有一定的氧化效果,但因为溴酸盐等副产物的生成,使得臭氧的投量受到限制,因而仍不能将其有效去除^[5],研究表明, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 等高级氧化技术对2-MIB和GSM等可实现有效去除,成为近年来饮用水处理中关注的主要技术之一^[6]。然而由于需要额外投加双氧水,且投加比例难以控制,在实际应用中受到一定的限制。等离子体高级氧化技术近年来在水处理中的应用得到了关注,其主要通过高压脉冲放电的方式产生 H_2O_2 、 O_3 、

$\cdot\text{OH}$ 、UV等活性物质,实现污染物的高效降解。由于不需要额外添加化学药剂,被认为是一种具有应用前景的新型高级氧化技术,对农药、药物等痕量污染物具有较好的去除效果^[7]。然而目前关于等离子体高级氧化技术对饮用水中嗅味物质的去除研究较少,Jo等^[8]研究表明该技术对2-MIB有很好的去除效果,但对于多种嗅味物质共存以及去除的影响因素和机理仍有待于进一步的研究。

笔者以5种特征土霉味物质IPMP、IBMP、TCA、2-MIB和GSM为研究目标,对等离子体氧化去除水中嗅味物质的效果进行了初步探讨,重点考察了放电电压、pH值以及实际水源水质对去除效果的影响,通过测定放电过程中 H_2O_2 、 O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质的浓度变化,探讨了氧化机理,旨在为饮用水中嗅味问题的控制提供一种具有应用前景的有效处理技术。

1 材料与amp;方法

1.1 试验装置

试验装置(见图1)由脉冲电源、反应器、水箱、磁力泵、循环管、氧气瓶、气体流量计组成。反应器采用线-筒式同轴电极(内径为35 mm,长度为300 mm),喷头位于反应器的顶部。线电极是直径为0.5 mm的钛丝;圆柱形电极为接地电极,由不锈钢

制成。将正脉冲高压施加到线电极,在两个电极之间的区域产生脉冲放电。放电系统中产生的电流和电压信号由电流探头和电压探头采集,最后通过示波器显示并记录相应的电流和电压参数及波形。功率通过电流和电压的乘积对时间作积分得到。

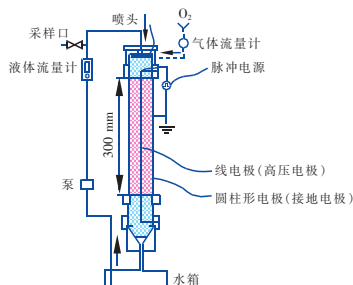


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

1.2 试剂及水样

IPMP、IBMP、2-MIB、TCA 和 GSM 标准品均为美国 o2si 公司生产,其中 TCA 为固体标样,其他 4 种标准品浓度均为 100 mg/L(溶剂为甲醇)。对氯苯甲酸(pCBA)为美国 Sigma 公司生产。

试验所用水源水分别取自南方(深圳、上海)两个水库 CLP、JZ,经 0.45 μm 滤膜过滤,保存于 4 ℃ 条件下。CLP 水库水质:DOC 为 3.63 mg/L、pH 值为 6.75、UV₂₅₄ 为 0.037 cm⁻¹、碱度(以 CaCO₃ 计)为 31.16 mg/L、2-MIB 为 48.86 ng/L、GSM 为 3.82 ng/L;JZ 水库水质:DOC 为 4.49 mg/L、pH 值为 7.89、UV₂₅₄ 为 0.081 cm⁻¹、碱度(以 CaCO₃ 计)为 93.47 mg/L、2-MIB 为 24.38 ng/L、GSM 未检出。

1.3 试验过程

配制浓度为 500 ng/L 的 5 种土霉味物质溶液,在超纯水体系中,添加一定量的磷酸盐缓冲剂(0.3 mmol/L 的 KH₂PO₄ 和 1.05 mmol/L 的 Na₂HPO₄),用 H₃PO₄ 或 NaOH 调节水样 pH 值。在脉冲放电系统中,选用氧气作为载气,流量设定为 0.4 L/min。倒入水样(体积为 1.8 L)前,先将反应器中原有的空气排空,避免残留空气对试验结果的影响。然后依次打开脉冲电源和磁力泵,电源电压固定在 25 kV,循环泵的流速设为 1.8 L/min,水样在泵的压力下通过喷头喷入反应器内。

1.4 分析方法

采用顶空固相微萃取结合 GC-MS(岛津 GC-2010)测定分析 5 种土霉味物质,5 种物质的检测限

均低于 1 ng/L^[9]。首先准确移取 12.5 mL 水样于预先装有 4 g NaCl 的 15 mL 顶空瓶中,用顶空固相微萃取在 65 ℃ 下吸附 20 min,然后把萃取头插入 GC 进样口(240 ℃)解析 5 min。色谱条件如下:不分流进样模式,毛细管柱(Rtx-5Sil MS)尺寸为 30 m×0.25 mm×0.25 μm;初始柱温为 40 ℃并保持 3 min,然后以 8 ℃/min 的速率升至 240 ℃并保持 5 min;离子源温度为 230 ℃。定性分析:IPMP 特征离子(*m/z* 值)为 124、137、152;IBMP 特征离子(*m/z* 值)为 124、151;2-MIB 特征离子(*m/z* 值)为 95、108、135;TCA 特征离子(*m/z* 值)为 167、195、210;GSM 特征离子(*m/z* 值)为 97、112、125。定量分析:5 种物质的特征定量离子(*m/z* 值)分别为 137、124、95、195 和 112。

O₃ 和 H₂O₂ 浓度分别采用靛蓝法^[10]和 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)氧化法^[11]测定;DOC 采用 Shimadzu TOC-VCPH 总有机碳分析仪测定;碱度采用国标法测定。

选取 pCBA 为探针^[12],测定放电过程中·OH 的累积量 $\int [\cdot\text{OH}]dt$,计算公式如下:

$$\int [\cdot\text{OH}]dt = \frac{\ln\{[p\text{CBA}]_0/[p\text{CBA}]\}}{k_{p\text{CBA},\text{OH}}} \quad (1)$$

其中: $k_{p\text{CBA},\text{OH}}$ 为 pCBA 与·OH 的反应速率常数,其值为 $5 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

能量利用率($G, \text{ng/J}$)用于比较不同氧化条件下的去除效率,为消耗单位能量所能去除的嗅味物质的量,计算公式如下:

$$G = \frac{m}{Pt} \quad (2)$$

其中: t 表示反应时间; P 表示反应器的功率; m 表示对应时间 t 所降解的某种嗅味物质的总量。

2 结果和讨论

2.1 对土霉味物质的去除效果

在初始浓度为 500 ng/L、放电电压为 25 kV、频率为 500 Hz 条件下,等离子体高级氧化技术对 5 种物质的去除效果见图 2。可以看出,5 种物质均能被有效去除,处理 15 min 后,除 TCA 剩余浓度为 1.61 ng/L 外,其他 4 种物质的浓度均低于检测限。其中,IBMP 和 GSM 更容易被降解,反应 4 min 后去除率超过 80%;其次是 IPMP 和 2-MIB,反应 8 min 后,去除率超过 90%。

进一步采用对数函数 $\ln(C/C_0) = -kt$ 对试验

结果进行拟合,5种土霉味物质的降解均符合准一级动力学,IPMP、IBMP、2-MIB、TCA、GSM的准一级速率常数分别为0.43、0.46、0.37、0.34、0.52 min^{-1} , R^2 分别为0.993、0.998、0.997、0.998、0.988。可以看出,5种土霉味物质的速率常数在0.34~0.52 min^{-1} 之间,且 $\text{TCA} < 2\text{-MIB} < \text{IPMP} < \text{IBMP} < \text{GSM}$ 。Park等^[13]用臭氧去除2-MIB和GSM,当臭氧投加量为2 mg/L时,2-MIB和GSM的准一级速率常数分别为0.070 min^{-1} 和0.094 min^{-1} 。不难看出,本研究中等离子体的氧化速率常数远高于臭氧的氧化速率常数,对其他一些物质的研究也有类似结果^[14-15]。

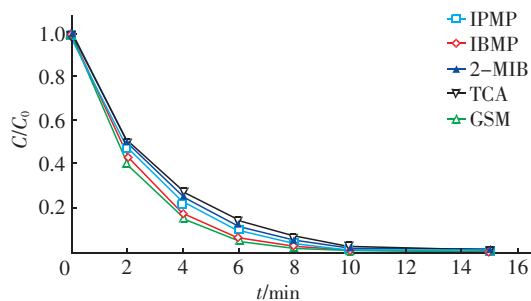


图2 等离子体高级氧化技术对5种土霉味物质的去除效果

Fig. 2 Removal efficiency of five kinds of earthy/musty odor compounds by advanced oxidation process based on plasma

2.2 放电频率对去除效果的影响

反应器的输入能量是影响有机物降解的重要因素,通常通过改变放电频率或电压来调节能量的输入。一般来说,输入的能量越多,产生的 O_3 、 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质越多,伴随的物理效应也会增强^[16],这通常有利于污染物的降解,但同时也需要消耗更多的能量,而且对电源提出了更高的要求。因此,根据水样的不同处理要求,要综合考虑去除效果和能量利用率。

当初始浓度为500 ng/L、放电电压为25 kV时,考察了不同放电频率(500、800、1 000 Hz)下5种物质的去除效果。结果表明,提高放电频率,能促进5种物质的降解。以GSM为例,在放电频率为500 Hz的条件下,反应4 min后,去除率达到83.4%,频率提高到1 000 Hz时去除率达到90.2% (见图3)。这是由于随着放电频率的增加,更多的能量传入反应器,生成的活性物质随即增多,从而提高了土霉味物质的去除效果^[17]。

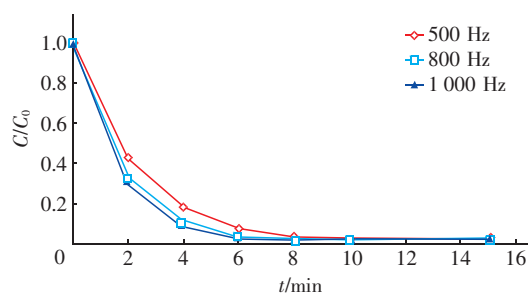


图3 放电频率对土臭素去除效果的影响

Fig. 3 Effect of discharge frequencies on removal of geosmin

进一步计算了降解5种土霉味物质的能量利用率(电压为25 kV、处理时间为10 min)。结果表明,随着电源频率的提高,能量利用率降低。在频率为500 Hz的条件下,去除5种土霉味物质的能量利用率在0.201~0.208 ng/J之间,当频率提高到1 000 Hz后,虽然降解速率提高,但是能量利用率均低于0.105 ng/J。由于在反应过程中,土霉味物质很快被去除,与放电产生的活性物质相比,溶液中只存在少量的污染物,因此提高电源频率导致更多的能量损失。综合考虑去除效果和能量利用率,本研究中等离子体频率为500 Hz的条件更适宜,氧化处理15 min即可将嗅味物质的浓度降至嗅阈值以下,而且能量利用率几乎是1 000 Hz时的两倍。

2.3 初始pH值对去除效果的影响

溶液pH值是十分重要的参数之一,它会影响放电过程中活性物质的产生^[18]。我国饮用水标准规定的pH值在6.5~8.5之间,在此基础上比较了不同pH值条件下5种物质的降解情况。结果表明,在初始浓度为500 ng/L、放电电压为25 kV、放电频率为500 Hz条件下,提高溶液的pH值有利于2-MIB、TCA和GSM的降解(见图4)。pH值为6.05的条件下,氧化处理10 min,对2-MIB、TCA和GSM的去除率分别为92.5%、92.3%和95.4%,pH值升高到9.04时去除率则分别达到了97.4%、95.8%和98.8%。pH值是影响放电过程中活性物质形成的重要参数,特别是 $\cdot\text{OH}$ 的产生,提高溶液pH值可以促进 O_3 分解从而产生更多的 $\cdot\text{OH}$ ^[19];另外,pH值升高有助于 H_2O_2 电离产生 H_2O^- , H_2O^- 是 $\cdot\text{OH}$ 链反应的重要引发剂。Wang等^[18]同样发现等离子体系统中提高溶液pH值有利于腐殖酸的降解。

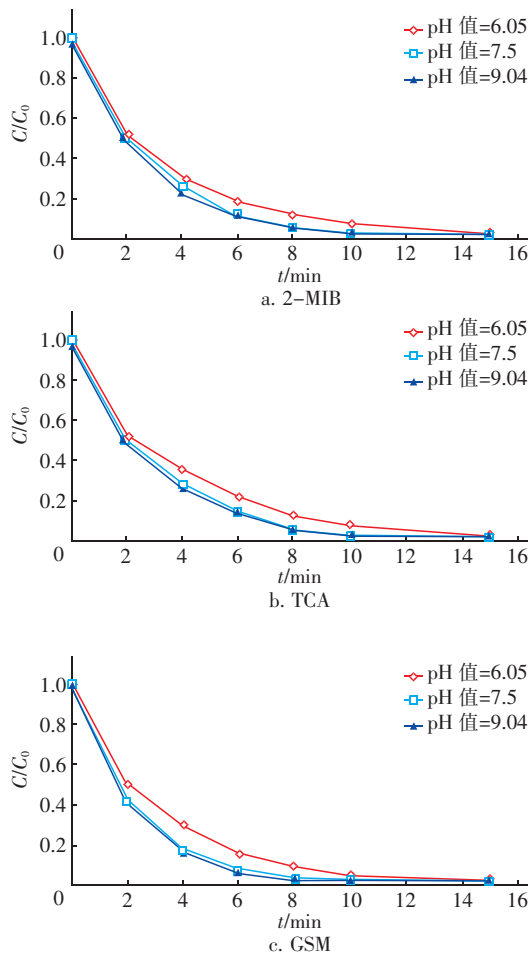


图4 溶液初始 pH 值对 2-MIB、TCA、GSM 去除效果的影响

Fig.4 Effect of initial pH on removal of 2-MIB, TCA and GSM

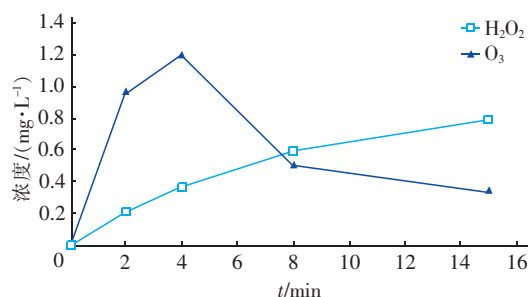
然而 IPMP 和 IBMP 由于自身结构特征,不同 pH 值条件下的去除效果有别于其他 3 种物质,改变溶液 pH 值对 IPMP 和 IBMP 的去除效果影响不大。

2.4 放电过程中的活性物质

高压脉冲放电能够引发一系列化学反应,当氧气存在时,可以产生 O_3 、 H_2O_2 、 $\cdot OH$ 等活性物质。图 5 给出了放电电压为 25 kV、频率为 500 Hz 条件下 O_3 和 H_2O_2 浓度的变化。

如图 5 所示,随着放电时间的增加, H_2O_2 浓度逐渐升高,15 min 时达到 0.79 mg/L,而 O_3 浓度先升高后降低。 H_2O_2 主要通过高能电子轰击水分子和 $\cdot OH$ 的结合产生^[20-21]。由于 H_2O_2 氧化能力比较弱,很难直接将污染物氧化去除,进入溶液后 H_2O_2 的含量得到累积。高能电子与 O_2 反应能够产生 O_3 ,产生的气态 O_3 扩散到溶液中,4 min 时浓度达到最大值。由于 O_3 氧化能力较强,能迅速与有机物反应,再加上溶液中 H_2O_2 的存在进一步消耗了

O_3 量,4 min 后 O_3 浓度降低。 H_2O_2 和 O_3 进一步反应生成的 $\cdot OH$ 在臭味物质的氧化过程中同样发挥重要作用,试验测得放电 15 min 后,溶液中 $\cdot OH$ 的累积量为 $1.2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{min/L}$ 。Rosenfeldt 等^[22] 比较了传统的 O_3 、 O_3/H_2O_2 和 UV/H_2O_2 高级氧化技术产生 $\cdot OH$ 的能力,在最优条件下得到的 $\cdot OH$ 累积量均小于 $1.4 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{min/L}$ 。可以看出,等离子体技术比传统的高级氧化技术产生 $\cdot OH$ 的能力更强。

图5 放电过程中 O_3 和 H_2O_2 浓度的变化Fig.5 Variations of ozone and H_2O_2 in solution during discharge process

2.5 实际水源水中土霉味物质的去除效果

表 1 给出了 2 种水源水条件下 5 种土霉味物质的去除情况。可以看出,由于水质的差异,不同水源水中 5 种土霉味物质的去除率不同,这主要是由于水源水的 pH 值、碱度和存在的天然有机物会影响土霉味物质的去除。Singh 等^[23] 向溶液中添加 HCO_3^- 离子和腐殖酸模拟实际水体中碱度和天然有机物对去除呋喃丹的影响,发现 HCO_3^- 和腐殖酸浓度越高,呋喃丹降解越慢。JZ 水库水的碱度和 DOC 浓度较高,结合 2.3 节,IPMP 和 IBMP 的去除受 pH 值影响不大,所以这两种物质的去除率低于 CLP 水库水。但 JZ 水库的 2-MIB、TCA 和 GSM 去除率却高于 CLP 水库,可能由于 JZ 水库水的 pH 值更高,有利于 $\cdot OH$ 自由基的产生。

Park 等^[24] 用 photo-Fenton 技术去除天然水中的 2-MIB 和 GSM,当初始浓度大于 100 ng/L 时,处理 90 min 仍不能使物质浓度降低到嗅阈值以下。本研究发现 2 种水源水条件下,处理 15 min 后,对 5 种土霉味物质的去除率都达到 97% 以上,这主要是因为脉冲放电能够持续产生 H_2O_2 、 O_3 和 $\cdot OH$ 等活性物质,即使天然水中存在较高的 DOC 和碱度,等离子体技术仍能有效去除土霉味物质。

表 1 不同水源水中土霉味物质的去除率比较

Tab.1 Comparison of removal rate of earthy/musty odor compounds in different source water

处理时间/min	CLP 水库/%					JZ 水库/%				
	IPMP	IBMP	2 - MIB	TCA	GSM	IPMP	IBMP	2 - MIB	TCA	GSM
4	64.4	69.9	59.4	55.3	69.4	62.6	69.6	63.2	59.5	74.8
8	89.2	92.3	86.2	83.1	93.4	88.5	90.4	88.4	86.1	95.2
15	99.0	100.0	98.4	97.2	100.0	98.8	98.1	98.4	97.6	100.0

3 结论

① 等离子体高级氧化技术能够有效去除 5 种特征土霉味物质,且氧化效果为:TCA < 2 - MIB < IPMP < IBMP < GSM。

② 放电频率和溶液 pH 值是影响土霉味物质去除的重要参数,提高放电频率可以加快土霉味物质的去除,但能量利用率降低,pH 值的影响主要与 ·OH 产生以及物质本身的性质有关。

③ 臭氧和 H₂O₂ 是放电过程中产生的主要活性物质,二者进一步反应生成的 ·OH 在土霉味物质的去除过程中发挥重要作用。

参考文献:

[1] 李能能,吴福雨. 饮用水中嗅味问题及其研究进展 [J]. 广东化工,2015,42(17):106 - 108.
Li Nengneng, Wu Fuyu. Review on the tastes and odors compounds in drinking water [J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(17):106 - 108 (in Chinese).

[2] Bang H, Slokar Y M, Ferrero G, *et al.* Removal of taste and odor causing compounds by UV/H₂O₂ treatment: effect of the organic and inorganic water matrix [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57:1 - 10.

[3] 史嘉璐,龙超,李爱民. 饮用水源水中致嗅物质去除技术研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35(3): 122 - 126.
Shi Jialu, Long Chao, Li Aimin. Progress in removal technology of taste and odor compounds—geosmin and 2-MIB in drinking water source [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(3): 122 - 126 (in Chinese).

[4] 齐飞,陈忠林,徐冰冰,等. 氧化铝催化臭氧氧化去除水中痕量嗅味物质 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(10):1594 - 1599.
Qi Fei, Chen Zhonglin, Xu Bingbing, *et al.* Catalytic ozonation by γ-Al₂O₃ for removal of taste and odor compounds (MIB and Geosmin) in the natural water [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2008, 40

(10):1594 - 1599 (in Chinese).

[5] Sagehashi M, Shiraishi K, Fujita H, *et al.* Ozone decomposition of 2-methylisoborneol (MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation [J]. Water Res, 2005, 39(13):2926 - 2934.

[6] Mizuno T, Ohara S, Nishimura F, *et al.* O₃/H₂O₂ process for both removal of odorous algal-derived compounds and control of bromate ion formation [J]. Ozone: Science & Engineering, 2011, 33(2):121 - 135.

[7] Gerrity D, Stanford B D, Trenholm R A, *et al.* An evaluation of a pilot-scale nonthermal plasma advanced oxidation process for trace organic compound degradation [J]. Water Res, 2010, 44(2):493 - 504.

[8] Jo J O, Kim S D, Lee H J, *et al.* Decomposition of taste-and-odor compounds produced by cyanobacteria algae using atmospheric pressure plasma created inside a porous hydrophobic ceramic tube [J]. Chem Eng J, 2014, 247:291 - 301.

[9] Salemi A, Lacorte S, Bagheri H, *et al.* Automated trace determination of earthy-musty odorous compounds in water samples by on-line purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1136(2):170 - 175.

[10] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Res, 1981, 15(4):449 - 456.

[11] Bader H, Sturzenegger V, Hoigné J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD) [J]. Water Res, 1988, 22(9):1109 - 1115.

[12] Jin X, Jin P K, Hou R, *et al.* Enhanced WWTP effluent organic matter removal in hybrid ozonation-coagulation (HOC) process catalyzed by Al-based coagulant [J]. J Hazard Mater, 2017, 327:216 - 224.

[13] Park G, Yu M, Koo J, *et al.* Oxidation of geosmin and MIB in water using O₃/H₂O₂: Kinetic evaluation [J]. Water Science & Technology: Water Supply, 2006, 6(2):63 - 69.

- [14] Wang C Y, Li C W, Li H P, *et al.* The removal efficiency and degradation pathway of IPMP and IBMP in aqueous solution during ozonation [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 179: 297 – 303.
- [15] Peter A, Von Gunten U. Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (2): 626 – 631.
- [16] Jiang B, Zheng J T, Qiu S, *et al.* Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation [J]. Chem Eng J, 2014, 236: 348 – 368.
- [17] 孙广垠, 宋萌. 低温等离子体技术降解甲基橙染料废水 [J]. 中国给水排水, 2016, 32 (21): 96 – 99.
Sun Guangyin, Song Meng. Degradation of methyl orange dye wastewater by non-thermal plasma technology [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32 (21): 96 – 99 (in Chinese).
- [18] Wang T C, Qu G Z, Ren J Y, *et al.* Evaluation of the potentials of humic acid removal in water by gas phase surface discharge plasma [J]. Water Res, 2016, 89: 28 – 38.
- [19] Sun B, Sato M, Clements J S. Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water [J]. Journal of Electrostatics, 1997, 39 (3): 189 – 202.
- [20] Yu Z Q, Sun Y B, Zhang G Y, *et al.* Degradation of DEET in aqueous solution by water falling film dielectric barrier discharge: Effect of three operating modes and analysis of the mechanism and degradation pathway [J]. Chem Eng J, 2017, 317: 90 – 102.
- [21] Rong S P, Sun Y B. Degradation of TAIC by water falling film dielectric barrier discharge—Influence of radical scavengers [J]. J Hazard Mater, 2015, 287: 317 – 324.
- [22] Rosenfeldt E J, Linden K G, Canonica S, *et al.* Comparison of the efficiency of $\cdot\text{OH}$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Water Res, 2007, 40 (20): 3695 – 3704.
- [23] Singh R K, Philip L, Sarathi R. Rapid removal of carbofuran from aqueous solution by pulsed corona discharge treatment: Kinetic study, oxidative, reductive degradation pathway, and toxicity assay [J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55 (26): 7201 – 7209.
- [24] Park J A, Nam H L, Choi J W, *et al.* Oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by the photo-Fenton process: Kinetics, degradation intermediates, and the removal of microcystin-LR and trihalomethane from Nak-Dong River water, South Korea [J]. Chem Eng J, 2016, 313: 345 – 354.



作者简介: 章丽萍 (1977 –), 女, 江西新余人, 博士, 副教授, 主要从事水污染控制技术的教学与科研工作。

E-mail: 2518315314@qq.com

收稿日期: 2018 – 07 – 19

科学防御水旱灾害, 有效促进人水和谐