

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.0815

饮用水中臭味物质的高级氧化处理及其检测方法的研究进展

甘慧慧^{1,2}, 俞梦飞¹, 柳成荫^{3*}, 陈晓芸³, 梁斌³, 王念博¹, 卢鼎南^{1,2}, 骆佳悦^{1,2}

(1. 宁波大学 土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 水利与海洋工程研究院, 浙江 宁波 315211;
3. 宁波市水务环境集团, 浙江 宁波 315012)

摘要: 随着城镇化、工业化快速推进和受极端天气影响加剧, 频发的饮用水臭味问题引起了广泛关注, 其中土臭素(GSM)和 2-甲基异莰醇(2-MIB)是饮用水中最为典型的两种臭味物质. 主要论述了这两种臭味物质的来源、分类和标准, 介绍了高级氧化法对饮用水臭味物质的去除技术原理和优缺点, 总结了现有臭味物质的检测分析方法, 最后, 展望了高级氧化技术在去除臭味物质及检测技术方面的应用前景, 可为解决水质异臭味问题提供技术思路 and 理论支持, 推进保障饮用水安全.

关键词: 臭味物质; 土臭素; 2-甲基异莰醇; 高级氧化法; 检测技术

中图分类号: X524

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2025) 01-0073-09

饮用水的安全与卫生关系到公众的健康问题, 其中臭味是评判饮用水品质的重要指标之一. 生活饮用水卫生标准(GB 5749—2022)^[1]中新增了两项强制性臭味指标: 土臭素(GSM)和 2-甲基异莰醇(2-MIB), 限值均为 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 近期有研究团队^[2]针对饮用水臭味问题在全国重点流域 31 个城市展开调查, 其中近 80% 水源存在异臭味问题. 而目前自来水厂的常规处理工艺(混凝→沉淀→过滤→消毒)对 2-MIB 和 GSM 的去除效果有限, 平均去除率仅为 30%^[3-4]. 同时臭味物质也可能含有潜在的健康风险, 例如气味会给人带来不适感和心理影响, 某些臭味与微生物有关, 可能引发胃肠道疾病、血液系统和呼吸系统疾病等^[5]. 因此需要采用更高效的去 除技术来解决饮用水中的臭味问题. 本文针对高级氧化法对水中臭味物质的去除原理和应用进行了总结, 并探讨了现有不同臭味物质检测方法的优缺点, 为臭味物质的去除和检测提供了更为全面的技术和理论依据.

1 臭味物质的来源、分类和标准

1.1 臭味物质的来源

导致臭味问题的物质来源广泛, 饮用水中的臭味问题在从源头到水龙头的整个过程中均有产生(图 1), 主要包括以下几个方面:

(1) 在水库、湖泊、河流等水源地中, 大部分臭味主要由放线菌和藻类生长代谢产生. 放线菌主要分布在土壤中和水库、湖泊、河流等边缘地带. 1965 年, Gerber 等^[6]从放线菌中分离提纯出了 GSM; 1969 年, Medsker 等^[7]从放线菌中分离提纯出了 2-MIB. 随后在藻类中也发现了臭味物质, 其中蓝藻是主要产臭藻, 包括束丝藻属(*Aphanizomenon*)、假鱼腥藻属(*Pseudanabaena* sp.)、颤藻属(*Oscillatoria*)、林氏藻属(*Lyngbya*)等. 在自然界中, 植物的腐烂物质或土壤中的有机质也会使水体产生臭味, 这些有机物质在降解的过程中释放出各种挥发性有机化合物, 可能会使饮用水带有泥土味或木质味.

收稿日期: 2024-08-29.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journaljg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(52070103); 宁波市水利科技计划重点项目(NSKA202210).

第一作者: 甘慧慧, 博士/特聘研究员, 主要研究方向: 环境功能材料与水安全保障. E-mail: ganhuihui@nbu.edu.cn

*通信作者: 柳成荫, 高级工程师, 主要研究方向: 水质安全保障技术. E-mail: zcigmondliu@126.cn

(2)原水处理产生嗅味物质. 自来水管网的制水过程中, 水处理工艺使用的化学剂(如氯消毒剂、过氧化物、硫酸铝等)可能会与水中的有机物反应生成嗅味物质.

(3)管网沉积物中微生物的生长代谢及管网中用氯进行持续杀菌作用均会产生异嗅.

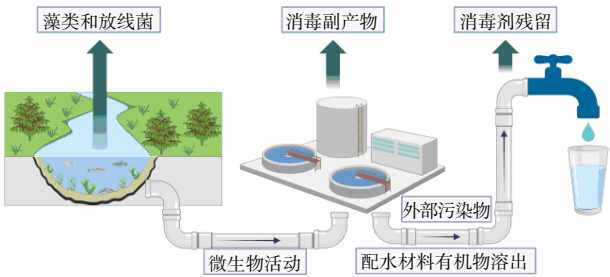


图1 嗅味物质的主要来源

1.2 嗅味物质的分类和标准

饮用水嗅味轮图是当前对嗅味物质最全面的分类方式, 该方法将饮用水中的嗅味按嗅觉、味觉以及口感分为 3 大类^[8]. 其中, 易被嗅觉感官识别的主要有 8 种, 其气味类型和主要致嗅物质见表 1.

表 1 饮用水中嗅味物质分类及主要致嗅物

气味	主要致嗅物	文献
土霉味	GSM、2-MIB、 2,4,6-三氯茴香醚	[9]
氯味、臭氧味	一氯胺、二氯胺	[10]
药味	氯酚、碘仿	[11]
草木味	β-柠檬醛、顺 3-己烯-1-醇、 乙酸顺-3-己烯-1-醇酯	[12]
腥臭味、腐臭味	2,4-顺式庚二烯醛、 2-反式-4,7-顺式癸三烯醛	[13]
沼泽味、腐败味	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	[14]
化学品味	醛、乙二醇、甲基叔丁基醚	[15]
芬香味、蔬菜香味、 果味、花香味	庚醛、壬二烯	[16-17]

不同国家对于嗅味物质的分类标准存在差异, 这些标准主要反映了各国在环境保护、公共卫生、食品安全等方面的政策和需求. 表 2 总结了多个嗅味物质的相关标准. 我国饮用水厂中嗅味类型以土霉味、沼泽/腥臭味为主, 地表水源中该类型嗅味物质以 GSM 和 2-MIB 最为普遍, 且存在季节性特征. 通过表 2 可知我国对于嗅味物质的管理以

GSM 和 2-MIB 这两种嗅味物质为主, 且标准限值远低于其他国家和组织, 须更加重视饮用水的品质要求以确保公众的饮水安全与健康. 因此, 在本文中对嗅味物质的处理方法和检测分析总结也主要针对 GSM 和 2-MIB 这两种致嗅物质.

表 2 不同嗅味物质标准

标准	嗅味物质	限值/ (ng·L ⁻¹)	文 献
《欧盟饮用水指令》 (EU)	四氯乙烯	10	[18]
	1,2-二氯乙烷	3	
《饮用水水质标准》 (WTO)	2,4,6-三氯苯酚	200	[19]
	乙苯	300	
《国家一级饮用水水 质标准》(US)	邻二氯苯	600	[20]
	甲苯	1 000	
《自来水水质标准》 (日本)	邻苯二甲酸二酯	100	[21]
	甲苯	200	
《生活饮用水卫生标 准》(GB 5749—2022)	GSM	0.01	[1]
	2-MIB	0.01	

2 去除水中嗅味物质的高级氧化法

GSM 和 2-MIB 的化学分子存在环状结构, 其性质较稳定, 因此对常规的水处理工艺具有一定的抵抗力, 有必要选择更高效的水处理技术去除饮用水中的 GSM 和 2-MIB. 高级氧化法(Advanced Oxidation Process, AOP)是以羟基自由基(·OH)为主要氧化剂与有机物发生反应, 通过自由基与污染物之间的加合、取代、电子转移等机制使污染物全部或接近全部矿质化的技术. 本文主要以紫外联合技术、臭氧及臭氧联合技术和其他高级氧化技术(如 Fenton 氧化和超声氧化法)对嗅味物质的去除进行原理性总结以及技术应用中的优缺点分析.

2.1 紫外联合技术

2.1.1 紫外联合过氧化氢

通过紫外光(UV)和过氧化氢(H₂O₂)的联合作用生成强氧化剂, UV 不仅能活化 H₂O₂ 分解, 还具有消毒作用.

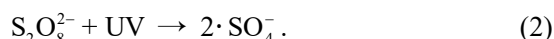


Tan 等^[22]在实验室和中试实验中研究了 UV/H₂O₂ 技术, 随着 H₂O₂ 浓度的增加, 2-MIB 的去除效率增加, 最高可达 96.58%. Jo 等^[23]用 UV/H₂O₂ 降解了 GSM、2-MIB、4 种三卤甲烷和 6 种卤代乙酸,

2-MIB 和 GSM 的降解率可达 90%, 结果表明 UV/H₂O₂ 可以有效地控制异味和消毒副产物. 因此, 该系统生成的羟基自由基具有极高的氧化能力, 能够高效去除嗅味物质.

2.1.2 紫外联合过硫酸盐

硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)的氧化还原电位为 2.5~3.1 V, 其能与许多有机底物快速反应, UV 照射活化过硫酸盐(UV/PS)可产生 $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{SO}_4^-$ 与水、氢氧根反应生成 $\cdot\text{OH}$.



Xie 等^[24]研究了 UV/PS 体系与单独 PDS、UV 体系的降解效果, 结果表明在 pH 7.0, 2-MIB 40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, UV/PS 体系的降解效果远优于单独体系. 当接触时间为 600 s, PDS 为 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, UV/PS 体系对 2-MIB 的降解率为 86.0%. 同时谢鹏超^[25]通过实验证实了 UV/PS 高级氧化体系不仅可以有效去除水体中的 2-MIB 和 GSM, 还能有效地减少后续氯化消毒过程中产生的消毒副产物(DBPs), 对保障饮用水的安全具有重要意义.

2.1.3 紫外联合氯

在紫外线照射下, 氯会发生光化学反应, 生成活性氯物种, 如氯自由基($\text{Cl}\cdot$)和次氯酸(HOCl), 而氯自由基和次氯酸是强氧化剂, 能够高效降解水中的嗅味物质.



或



Kim 等^[26]比较了 UV/Cl 体系与单独氯化体系、UV 体系的处理效率, 结果表明 254 nm 处的 UV/Cl 反应分别在 40 min 和 1 h 内完全去除 GSM 和 2-MIB, 降解效果优于单独氯化体系和单独 UV 体系. Ma 等^[27]发现在 GSM 和 2-MIB 质量浓度都为 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, UV/Cl 在 5 min 内去除率可至 90%, 而仅使用 UV 或氯化需 60 min 才能达到该去除率, 进一步揭示了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 对 GSM 和 2-MIB 降解的贡献率, 表明 $\cdot\text{OH}$ 是最重要的反应物质.

UV 和氯的联合使用可以增强水体的消毒效果, 分解有机污染物且应用灵活, 但氯与水中的有机物反应会形成三卤甲烷(THMs)和其他氯化副产物, 虽然 UV 可以帮助减少这些副产物的形成, 但完全消除它们仍然是一个挑战.

2.2 臭氧联合技术

2.2.1 臭氧氧化法

臭氧作为强氧化剂, 可与水中的有机物发生反应, 对有机物的氧化有两种途径: 一是直接反应, 与有机污染物之间进行直接氧化; 二是间接反应, 分解产生氧化能力更强的羟基自由基, 且反应速率较快. 研究发现臭氧对 2-MIB 和 GSM 的去除主要是 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化的作用.

直接反应: 污染物+O₃→产物或中间物, (5)

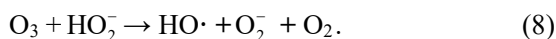
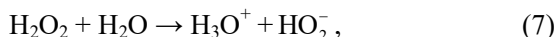
间接反应: 污染物+ $\cdot\text{OH}$ →产物或中间物. (6)

孙婷等^[28]通过臭氧活性炭处理工艺对济南市某水厂的水质进行了处理实验, 其中嗅味物质 2-MIB 和 GSM 的最高去除率分别可达 98.0%和 49.3%. Chen 等^[29]在中试实验中, 通过常规处理结合臭氧化活性炭过滤, 对嗅味物质的去除效率进行了探究, 结果表明臭氧的强化作用提高了 2-MIB 和 GSM 去除效率, 当臭氧质量浓度为 1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 初始质量浓度为 200 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2-MIB 和 GSM 分别降解至 0.1 和 3.85 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

臭氧是一种较为安全的水处理氧化剂, 目前已经较普遍地运用于水处理工艺中, 但臭氧本身在水中的溶解性和利用率较低, 因此通过其他技术的结合可以提高去除污染物的效率和效果, 减少后续工艺的处理需求, 同时减少臭氧对设备和环境的潜在影响.

2.2.2 以臭氧为基础的联合技术

(1)臭氧联合过氧化氢. 在臭氧基础上, 通过添加过氧化氢促进臭氧的分解, 生成更多的羟基自由基来增强氧化效果.

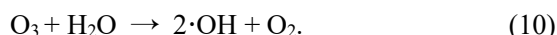


常规臭氧氧化工艺虽然已被广泛采用来解决嗅味物质问题, 但是在实际应用中具有局限性, 同时存在溴酸盐形成且超过规定限值的风险. 因此 Beniwal 等^[30]采用 O₃/H₂O₂ 工艺进行了中试实验, 通过改变 O₃ 投加量、O₃/H₂O₂ 质量比等变量探究了对 2-MIB 和 GSM 两种嗅味物质和有机碳的去除效率以及对副产物生成的影响, 结果表明 O₃/H₂O₂ 工艺在去除嗅味物质和抑制溴酸盐生成方面具有显著的效果.

虽然 O₃/H₂O₂ 技术在很多情况下效果良好, 并

减少了二次污染的风险,但对某些特定的污染物效果有限,需要与其他处理技术联合使用,在实际应用中,需要根据具体的需求和条件来评估其适用性。

(2)臭氧电催化技术. 臭氧电催化(Electro-Peroxone, EP)技术耦合了电化学和臭氧技术,该技术的关键在于电化学池,它通常包含阳极、阴极和电解质溶液. 当电流通过电化学池时,阳极会发生氧化反应,阴极会发生还原反应. 在阴极附近,由于还原反应而产生的还原性物质如氢气等,可以促进臭氧的产生. 臭氧可以与废水直接接触,通过臭氧的氧化作用来降解水中的有机污染物,极大地提高了水处理的性能^[31].



朱瑾等^[32]构建了以臭氧电催化-生物活性炭(EP-BAC)为主体工艺的饮用水深度处理中试装置,确定了最佳的运行条件后,对当地水厂 2-MIB 的去除率达 90%,且满足水厂的提标需求以及新标准对 2-MIB 的限制($\leq 10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Yao 等^[33]比较了常规臭氧和 EP 法处理地表水中 2-MIB 和 GSM 的效果,研究了两个过程中 O_3 的分解、 $\cdot\text{OH}$ 的产生、2-MIB 和 GSM 的去除以及溴酸盐的形成,结果表明常规方法在增加臭氧浓度的条件下能够降低 2-MIB 和 GSM 的浓度,但是会导致大量溴酸盐的形成,而 EP 法对 2-MIB 和 GSM 的去除率远高于常规臭氧化过程,在较小程度上提高了 O_3 分解羟基自由基的产率,并且溴酸盐的形成明显减少。

臭氧电催化技术成功解决了传统臭氧和电化学水处理技术中污染物矿化效率低、副产物多、能耗高等瓶颈问题,但同时也有其局限性,如设备投资和运行成本较高,臭氧的产生率和利用率需要进一步提高。

(3)臭氧联合紫外. UV 光降解和 O_3 氧化分解技术的结合可产生大量 $\cdot\text{OH}$, 这些自由基能够迅速与水中的污染物反应. 相较于单独使用臭氧,紫外线的作用可以提高臭氧的氧化效率,从而减少处理过程中的中间产物和二次污染物的生成。

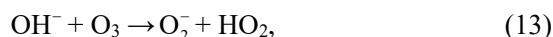


Berlt 等^[34]评估了 UV、 O_3 和 O_3/UV 对合成样

品中 GSM 和 2-MIB 的降解效率,结果表明单独 UV 照射对这两种臭味物质的降解效果并不明显;在臭氧质量浓度为 $15.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, GSM 和 2-MIB 的去除率分别为 65.7% 和 63.0%;在联合 UV 和相同臭氧质量浓度的条件下, O_3/UV 对 GSM 和 2-MIB 的去除率均可达 90% 以上,降解效果显著。

O_3/UV 经过长时间的发展已经拥有了各种形式的应用. 得益于其高效的杀菌和降解能力,紫外臭氧技术将有助于应对日益严峻的水质和空气质量挑战. 但是该技术仍有一定的问题,臭氧在水中的传质效率并不高,利用率不足,导致处理成本依然很高,且该处理工艺目前还是集中在小型一体化设备中。

(4)臭氧耦合微纳米气泡. 微纳米气泡(Micro-nano bubbles, MNbs)是水中存在的超微小气泡,已经出现并应用于水或废水处理、污染物去除以及其他环境和生物医学领域中. 将 O_3 和 MNbs 结合,可以提高臭氧与溶液的传质效率,进而提高臭氧在水体中的溶解度,延长气泡在水体中的停留时间,优化气液接触状态;同时 MNbs 在上升破碎的过程中会释放羟基自由基,可加速臭氧氧化作用^[35].



王兴林^[36]将臭氧传统气泡体系和臭氧微纳米气泡体系进行了对比,探究了经过两种体系处理后的常规指标和 GSM 和 2-MIB 的浓度变化,结果发现微纳米气泡下臭氧的吸收率和利用率分别为 95.0% 和 91.3%,该体系的整体氧化能力大幅提升,且臭氧微纳米气泡体系对于两种化合物的去除能力大于臭氧传统气泡体系。

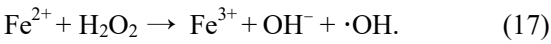
微纳米气泡与臭氧催化氧化的技术联用作为一种绿色的环保新兴技术,不仅能够去除臭味物质,而且在难降解工业废水、地下水修复以及杀菌消毒等领域也有广泛应用,受到广泛关注。

2.3 其他高级氧化技术

2.3.1 Fenton 氧化

Fenton 氧化法是过氧化氢与二价铁离子(Fe^{2+})催化剂构成的氧化技术,在酸性条件下,过氧化氢和 Fe^{2+} 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 这些自由基具有强氧化性,

可以氧化分解有机物.



de Freitas 等^[37]探究了在 pH 为 3, Fe^{2+} 质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 质量浓度为 $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的最佳降解条件以及 UV 光和辅助太阳光照下, Fenton 工艺对 GSM 和 2-MIB 的降解率均可达到 80% 以上. Fenton 法氧化速率高, 反应速度快且反应条件相对简单, 不需要复杂的设备, 但该系统 Fe^{2+} 浓度大, 处理后的水可能带有颜色, 并且过量的 Fe^{2+} 将增大处理后水中的 COD 并产生二次污染.

2.3.2 超声氧化

超声氧化法是利用超声波产生高频振动和能量使污染物氧化分解的技术, 其不仅可以加快氧化剂和污染物之间的反应速率, 还能有效地破坏有机物的化学键, 将其分解为无机物, 提升对有机物的氧化效果.

Nam-Koong 等^[38]研究了超声波对不同水基质(自来水、RAS 淡水和 RAS 海水)中 GSM 和 2-MIB 的去除能力, 在 GSM 和 2-MIB 初始质量浓度分别

为 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 850 kHz 高频超声 15 min 的条件下, 对 3 种水基质中 GSM 和 2-MIB 的去除率均在 50% 左右; 同时探究了高频和低频超声对 GSM 和 2-MIB 的去除效果, 结果表明高频超声的降解效果优于低频超声的降解效果.

超声氧化法不需要其他化学试剂, 操作更简便且反应速度快, 但超声设备成本较高, 能耗大且对于高浓度废水的处理具有一定的局限性, 还需与其他氧化技术联用以提高其氧化性.

各类高级氧化技术的优缺点总结见表 3.

3 嗅味物质检测技术

饮用水中嗅味物质的质量浓度限值在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 因此嗅味物质的测定方法需要具有高分辨率和高灵敏度.

本节梳理了感官分析法、气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)、电化学传感器法和实时荧光定量 PCR 法(qPCR)对嗅味物质的检测原理及优缺点, 相关技术方法比较总结见表 4.

表 3 各类高级氧化技术的优缺点

技术分类	方法	优点	缺点	文献
紫外联合技术	紫外/过氧化氢	降解效率高, 消毒副产物产生少, 过氧化氢具有一定的腐蚀性, 受 pH 值影响		[22-23]
	紫外/过硫酸盐	副产物较少, 适用范围广, 反应速度快	对水质要求高, 受 pH 值影响	[24-25]
	紫外/氯	水体的消毒效果强, 可分解有机污染物, 应用灵活	产生副产物, 氯化物具有腐蚀性	[26-27]
臭氧及臭氧联合技术	臭氧氧化	降解有机物速度快, 条件温和	设备易损坏, 能耗较大, 处理成本高	[28-29]
	臭氧/过氧化氢	减少了二次污染的风险, 减少了后续工艺处理的需求	对某些特定的污染物效果有限, 需要与其他处理技术联合使用	[30]
	臭氧电催化	效率高, 副产物少, 能耗低	设备投资和运行成本较高	[32-33]
	臭氧/紫外	高效的杀菌和降解能力, 对水质的适应性强	高能耗, 高成本	[34]
	臭氧/微纳米气泡	臭氧传质效率增强, 降解效率高, 反应速度快	设备成本较高, 设备运行控制要求较高	[36]
其他高级氧化技术	Fenton 氧化	氧化速率高, 反应速度快, 反应条件简单	处理后的水可能带有颜色, 易产生二次污染	[37]
	超声氧化	不需要其他的化学试剂, 操作更简便且反应速度快	超声设备的成本较高, 能耗大, 对于高浓度废水的处理具有一定的局限性	[38]

表4 嗅味物质检测技术的比较

检测方法	优点	缺点
嗅味等级描述法(FRA)	原样不需要稀释, 过程简单快捷	受外界环境影响大, 受主观性影响大, 重复性差
嗅阈值法(TON)	操作简单, 成本较低, 能够直接评价水中的嗅味强度	测定结果误差大, 无法定性, 可靠性差, 较难有效发挥作用
嗅味层次分析法(FPA)	可对水中的嗅味种类及强度进行较精确的描述, 可达到部分定性或定量程度	容易受到个体差异影响, 无法精确地对嗅味进行定性和定量分析
气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)	灵敏度高, 分辨率高, 运行效率高, 应用广泛	设备成本较高且样品前处理复杂
电化学传感器法	简单, 响应速度快, 灵敏度高	应用范围有限, 需定期校准维护
实时荧光定量PCR(qPCR)	可快速、准确地检测出水体致嗅功能基因的丰度	对引物设计和实验条件控制要求高

注: 前3种方法属于感官分析法。

3.1 感官分析法

嗅味物质的感官分析法依靠人直接接触待测水样, 通过嗅觉和味觉主观感受来评价水中嗅味物质的浓度, 主要包括以下3种分析方法^[39]:

(1)嗅味等级描述法(FRA)是通过设定标准化的等级或量表, 对嗅味的强度、质量特征进行详细描述. 该方法能快速评估嗅味的类别和强度, 但容易受外界环境影响, 且每位分析者对于嗅味的敏感程度存在差异性, 重复性差.

(2)嗅阈值法(TON)将带嗅味的水样进行稀释, 采用至不被明显感知的临界点的稀释倍数表示嗅味大小. 该方法要求不少于5位检测评定人员. TON的测定结果误差大, 无法定性, 可靠性差, 较难有效发挥作用. 嗅味大小(N)的计算式为

$$N = (A+B)/A, \quad (18)$$

式中: A 为水样体积, mL; B 为无嗅水体积, mL.

(3)嗅味层次分析法(FPA)指经严格训练的分析者取水样和煮沸稍冷后的水样, 用合适的文字总结概括所闻样品的嗅味, 并按感知的级数(2~12级)记录嗅味强度. 该方法可达到部分定性和定量的

程度, 具有较强的适应性, 已被列入美国水质分析标准方法, 并应用于自来水公司和水质监测机构.

感官分析法不需要复杂的仪器设备, 适用于现场快速检测 and 大规模筛查, 但是结果受到分析人员个人因素、环境条件和地区标准化差异影响较大, 需要与其他分析方法结合使用以确保检测结果的准确性和可靠性^[40-41].

3.2 气相色谱-质谱联用技术

GC-MS 是目前能够高效进行痕量有机物定性定量分析的简便方法, 与各种前处理技术联用将嗅味物质与样品基质进行分离或富集. 常用的富集方法包括液-液萃取法(LLE)、吹扫捕集(P&T)、搅拌棒吸附萃取(SBSE)、固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)等方式^[42].

杨海毅^[43]应用自动 SPME 技术连接 Thermo Scientific™ ISQ 7000 GC-MS, 实现了对 2-MIB 和 GSM 的高效率、高灵敏度的检测, 其最低检出质量浓度分别为 0.49 和 1.0 ng·L⁻¹, 满足最新版《生活饮用水质量标准》中的限制要求(≤ 10 ng·L⁻¹). Ding 等^[44]采用顶空固相微萃取(HS-SPME)与色谱-质谱联用技术建立了一种简单灵敏的方法, 可同时分析水环境中的 5 种气味物质, 包括 GSM、2-MIB、二甲基三硫醚(DMTS)、 β -环柠檬醛和 β -紫罗兰酮.

气相色谱-质谱联用技术在嗅味物质检测中具有显著的优点, 虽然设备成本较高且样品前处理复杂, 但高灵敏度使得其能够检测到极低浓度的嗅味物质, 满足了对痕量成分的分析需求. 另外, GC-MS 提供了高分辨率的分离能力, 能够有效地分离复杂样品中的多种化合物, 并通过质谱分析精确识别其结构, 使其在饮用水、环境监测和工业应用中具有广泛的应用前景.

3.3 电化学传感器

电化学传感器是利用电化学原理, 将被测组分的浓度变化和电信号相互联系起来, 从而反映出被测物化学组分的实时信息. 目前, 现场和在线传感技术越来越受到关注, 其中电化学传感器因便携、简单、响应速度快和灵敏度高等优点在工程中逐渐被广泛应用^[45].

Xiao 等^[46]开发了一种用于 2-MIB 跟踪检测的现场传感器, 由于氧化还原反应的电化学传感器

不适合检测 2-MIB, 于是选择与分子印迹聚合物(MIP)相结合, MIP 用于特异性结合 2-MIB 并减少其他分子的干扰, 用铁氰化物的还原峰来显示信号和 2-MIB 质量浓度, 该传感器在质量浓度单位为 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2-MIB 的测定中表现出优异的灵敏度和选择性, 且与 GC-MS 分析结果吻合较好, 具有实际应用的可行性. 李佳蔚^[47]开发了一种基于分子印迹技术的电化学传感器, 使用间接方法定量检测水中 GSM 的质量浓度变化, 结果表明 GSM 的检测范围是 $5\sim 200\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 最低检出限为 $5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 可在水环境中快速检测 GSM.

3.4 实时荧光定量 PCR

大部分水源地中的 2-MIB 主要由丝状蓝藻代谢产生, 由于丝状蓝藻产生的 2-MIB 受相关功能基因的控制, 因此可通过实时荧光定量 PCR 间接地分析与嗅味物质相关的基因表达.

徐晓庆等^[48]设计了 2-MIB 功能基因引物, 经引物特异性检验及 PCR 条件优化后, 构建了基于 2-MIB 功能基因的定量 PCR 方法, 并采集不同水源地样品, 验证了该方法结果的一致性. Lee 等^[49]利用新开发的引物对编码基因 2-MIB 和 GSM 进行了定量 PCR 研究, 结果证实了嗅味物质基因受水温的影响, 利用 qPCR 检测 2-MIB 和 GSM 合成酶基因是可行的, 并且未来有助于改善饮用水质量管理.

qPCR 技术可快速、准确地检测出水体致嗅功能基因的丰度, 从而能起到预警作用, 并提升水源地嗅味管理以及防控水平.

4 总结与展望

随着水质管理需求的增加和环境保护标准的提升, 水中的嗅味问题引起人们的广泛重视. 本文主要针对典型嗅味物质土臭素和 2-甲基异莰醇, 论述了高级氧化技术在嗅味物质处理方面的应用, 包括紫外氧化技术和臭氧及臭氧联合技术为主的高级氧化法, 并总结了嗅味物质的分析检测技术.

(1)通过紫外氧化技术处理嗅味物质, 需要对紫外联合技术进行进一步研究, 比较不同氧化联合技术的优劣, 同时重视氧化过程中嗅味物质的中间产物, 深入了解嗅味物质的降解途径, 以及对该过程中消毒副产物的管理.

(2)臭氧微纳米气泡联用技术相较于传统的臭氧氧化技术更加绿色环保, 提高了臭氧溶解率并加强了臭氧的催化氧化能力, 但受限于目前的检测手段和条件, 臭氧微纳米气泡的协同作用原理还存在不确定性, 有待进一步研究.

(3)对于嗅味物质的检测技术, 目前常用的是气相色谱-质谱联用技术, 但设备成本较高且样品前处理复杂, 因此未来亟须探索更为简便和准确的新型分析技术, 使得嗅味物质实时快速检测方法可以得到广泛应用.

参考文献:

- [1] GB 5749—2022. 生活饮用水卫生标准[S].
- [2] WANG C M, GALLAGHER D L, DIETRICH A M, et al. Data analytics determines co-occurrence of odorants in raw water and evaluates drinking water treatment removal strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(24):16770-16782.
- [3] 李玉仙, 樊康平, 顾军农, 等. 净水工艺对臭味物质的去除效果分析[J]. *中国建设信息(水工业市场)*, 2008(1): 29-32.
- [4] LEE J, RAI P K, JEON Y J, et al. The role of algae and cyanobacteria in the production and release of odorants in water[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227:252-262.
- [5] ANTONOPOULOU M, KONSTANTINOU I. TiO_2 photocatalysis of 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine taste and odor compound in aqueous phase: kinetics, degradation pathways and toxicity evaluation[J]. *Catalysis Today*, 2015, 240:22-29.
- [6] GERBER N N, LECHEVALIER H A. Geosmin, an earthy-smelling substance isolated from actinomycetes[J]. *Applied Microbiology*, 1965, 13(6):935-938.
- [7] MEDSKER L L, JENKINS D, THOMAS J F. Odorous compounds in natural waters. An earthy-smelling compound associated with blue-green algae and actinomycetes[J]. *Environmental Science & Technology*, 1968, 2(6):461-464.
- [8] MEL SUFFET I H, KHIARI D, BRUCHET A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(6):1-13.
- [9] ZHANG K J, LUO Z, ZHANG T Q, et al. Study on formation of 2,4,6-trichloroanisole by microbial O-methylation of 2,4,6-trichlorophenol in lake water[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219:228-234.
- [10] 张永鑫, 仇付国, 王春苗, 等. 我国饮用水嗅味问题的

- 发生、主要嗅味物质及来源[J]. 环境科学学报, 2023, 43(12):65-75.
- [11] 闫慧敏, 韩正双, 刘禧文, 等. 典型卤代酚类嗅味物质在预氯化及消毒过程中的生成与转化特性研究[J]. 供水技术, 2021, 15(6):6-12.
- [12] LIU T T, YU J W, SU M, et al. Production and fate of fishy odorants produced by two freshwater chrysophyte species under different temperature and light conditions [J]. *Water Research*, 2019, 157:529-534.
- [13] 葛晓杰, 苏祝成, 狄德荣, 等. 基于顶空固相微萃取/气质联用的红茶特征香型呈香活性成分研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(23):304-310.
- [14] 景二丹, 许小燕, 李霞, 等. 阳澄湖水源中典型嗅味物质测定与来源分析[J]. 环境监测管理与技术, 2021, 33(6):44-47.
- [15] BYRD J F. Applications of sensory analysis for water quality assessment[D/OL]. [2024-06-12]. <https://vtechworks.lib.vt.edu/items/b8f8549d-ea1d-4056-8e54-a2c6748a727d>.
- [16] 赵改名, 王森, 祝超智, 等. 基于顶空气相离子迁移色谱对鸭肉腥味特征物质的鉴定[J]. 食品科学, 2023, 44(4):247-255.
- [17] 刘盼盼, 郑鹏程, 龚自明, 等. 青砖茶渥堆工艺优化及风味物质分析[J]. 中国食品学报, 2021, 21(8):224-234.
- [18] 32020L2184. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast) (Text with EEA relevance)[S].
- [19] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum [EB/OL]. [2024-06-12]. <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>.
- [20] United States Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations[EB/OL]. [2024-06-12]. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.
- [21] 刘则华, 余沛阳, 韦雪柠, 等. 日本最新饮用水水质标准及启示[J]. 中国给水排水, 2016, 32(8):8-10.
- [22] TAN C Q, GAO N Y, DENG Y, et al. Degradation of antipyrine by UV, UV/H₂O₂ and UV/PS[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260:1008-1016.
- [23] JO C H, DIETRICH A M, TANKO J M. Simultaneous degradation of disinfection byproducts and earthy-musty odorants by the UV/H₂O₂ advanced oxidation process[J]. *Water Research*, 2011, 45(8):2507-2516.
- [24] XIE P C, MA J, LIU W, et al. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2015, 69:223-233.
- [25] 谢鹏超. 紫外/过硫酸盐氧化除臭并控制消毒副产物生成的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [26] KIM T K, MOON B R, KIM T, et al. Degradation mechanisms of geosmin and 2-MIB during UV photolysis and UV/chlorine reactions[J]. *Chemosphere*, 2016, 162: 157-164.
- [27] MA L F, WANG C Y, LI H P, et al. Degradation of geosmin and 2-methylisoborneol in water with UV/chlorine: influencing factors, reactive species, and possible pathways[J]. *Chemosphere*, 2018, 211:1166-1175.
- [28] 孙婷, 徐慧. 臭氧活性炭工艺对有机物去除效果分析[J]. 中国新技术新产品, 2021(10):62-66.
- [29] CHEN S Y, DONG B Z, GAO K, et al. Pilot study on advanced treatment of geosmin and 2-MIB with O₃/GAC [J]. *Water Supply*, 2019, 19(4):1253-1263.
- [30] BENIWAL D, TAYLOR-EDMONDS L, ARMOUR J, et al. Ozone/peroxide advanced oxidation in combination with biofiltration for taste and odour control and organics removal[J]. *Chemosphere*, 2018, 212:272-281.
- [31] 蒲柳, 唐俊, 陈武, 等. 电催化+臭氧协同技术处理印染废水的研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2017, 37(9):100-101.
- [32] 朱瑾, 汪文强, 季献华, 等. 原位产 H₂O₂ 催化臭氧饮用水深度处理中试[J]. 净水技术, 2023, 42(9):74-79, 209.
- [33] 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.
- [34] BERLT M M G, SCHNEIDER R C S, MACHADO Ê L, et al. Comparative assessment of the degradation of 2-methylisoborneol and geosmin in freshwater using advanced oxidation processes[J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(24):3832-3839.
- [35] SOYLUOGLU M, KIM D, ZAKER Y, et al. Removal mechanisms of geosmin and MIB by oxygen nanobubbles during water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 443:136535.
- [36] 王兴林. 臭氧微纳米气泡降解饮用水中典型嗅味物质的效能与机理研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2023.
- [37] DE FREITAS A M, SIRTORI C, PERALTA-ZAMORA P G. Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB[J]. *Química Nova*, 2008, 31(1):75-78.

- [38] NAM-KOONG H, SCHROEDER J P, PETRICK G, et al. Removal of the off-flavor compounds geosmin and 2-methylisoborneol from recirculating aquaculture system water by ultrasonically induced cavitation[J]. *Aquacultural Engineering*, 2016, 70:73-80.
- [39] 陈盼. 嗅阈值法测定水中臭味的探讨[J]. *广州化工*, 2022, 50(17):134-136.
- [40] 刘佳, 张建柱, 李洪鑫. 水中嗅味的检测方法研究[J]. *天津科技*, 2018, 45(7):32-34, 38.
- [41] 张杨, 张福全, 王宇, 等. 嗅味层次感官分析法在水质检测中的应用[J]. *产业与科技论坛*, 2014, 13(20):74-75.
- [42] 胡涛. 饮用水嗅味问题及其分析方法研究进展[J]. *净水技术*, 2019, 38(增刊 1):11-14.
- [43] 杨海毅. 自动 SPME-GCMS 法分析生活饮用水中嗅味物质土臭素和 2-甲基异茨醇[J]. *皮革制作与环保科技*, 2022, 3(2):123-125.
- [44] DING Z, PENG S F, XIA W W, et al. Analysis of five earthy-musty odorants in environmental water by HS-SPME/GC-MS[J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 2014:697260.
- [45] 刘鹏, 刘先军, 刘淑芝, 等. 环境污染物分子印迹电化学传感器研究进展[J]. *现代化工*, 2020, 40(6):29-32.
- [46] XIAO J X, ZHU S M, BU L J, et al. Molecularly imprinted heterostructure-based electrochemosensor for ultratrace and precise detection of 2-methylisoborneol in water[J]. *ACS Sensors*, 2024, 9(1):524-532.
- [47] 李佳蔚. 电化学传感器检测水环境中典型痕量有机污染物[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- [48] 徐晓庆, 苏命, 朱宜平, 等. 基于荧光定量 PCR 技术构建水源地典型致嗅物质 2-甲基异茨醇的评估方法及其应用[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(11):3208-3215.
- [49] LEE J E, PARK R, YU M N, et al. qPCR-based monitoring of 2-methylisoborneol/geosmin-producing cyanobacteria in drinking water reservoirs in South Korea [J]. *Microorganisms*, 2023, 11(9):2332.

Advanced oxidation treatment and analytical detection for odorous substances in drinking water: a review

GAN Huihui^{1,2}, YU Mengfei¹, LIU Chengyin³, CHEN Xiaoyun³, LIANG Bin³,
WANG Nianbo¹, LU Dingnan^{1,2}, LUO Jiayue^{1,2}

(1.School of Civil & Environmental Engineering and Geography Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Institute of Hydraulics and Ocean Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

3.Ningbo Water & Environment Group, Ningbo 315012, China)

Abstract: With the rapid urbanization and industrialization, coupled with the increasing impact of extreme weather events, the water quality of water sources is deteriorating. Consequently, there has been a growing concern regarding frequent occurrences of drinking water odor problems. Among these issues, geosmin (GSM) and 2-methylisobornol (2-MIB) are recognized as the most prevalent odor-causing substances in drinking water. This paper primarily focuses on discussing the sources, classification, and standards associated with these two types of odor compounds. Additionally, it introduces the principles, advantages, and disadvantages of advanced oxidation methods for removing odor-causing substances from drinking water. Furthermore, this study summarizes existing detection and analysis techniques for identifying such odorous compounds. Finally, it presents an outlook on the prospects of advanced oxidation technology in both removal and detection of odor-causing substances, together with proposals on future research directions. The findings presented herein provide technical insights and theoretical support towards resolving odor problems in water quality management while ensuring safe drinking water.

Key words: odor-causing substances; GSM; 2-MIB; advanced oxidation; detection technology

(责任编辑 韩 超)