

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019081303

廖宇, 张慧鑫, 李璐玮, 等. 饮用水中两种硫醚类臭味物质的氧化去除[J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1254-1261.

LIAO Yu, ZHANG Huixin, LI Luwei, et al. Removal of two typical sulfides odorants by different oxidants in drinking water[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(5): 1254-1261.

饮用水中两种硫醚类臭味物质的氧化去除*

廖宇 张慧鑫 李璐玮 陈祎思 张君枝**

(北京应对气候变化和人才培养基地, 北京建筑大学, 北京, 100044)

摘要 本文针对 KMnO_4 、 ClO_2 、 NaClO 、 O_3 、 H_2O_2 去除饮用水中戊基硫醚(diamyl sulfide, DAS)和丙基硫醚(dipropyl sulfide, DPS)进行了研究. 在中性室温条件下选取 KMnO_4 、 ClO_2 、 NaClO 、 O_3 、 H_2O_2 5种氧化方式氧化 $2000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ DPS、DAS, 并探究其去除效果、氧化动力学及氧化机理. 实验结果表明, 5种氧化方式氧化 $2000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DPS、DAS 2 h 后, DPS、DAS 去除率大多数都达到了 90% 以上, DPS、DAS 氧化后剩余浓度大多低于其嗅阈值; 根据动力学常数计算, 高锰酸钾与 DPS、DAS 的二级反应动力学常数分别为 2.30×10^4 、 $1.74 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; O_3 、 H_2O_2 氧化结果表明, O_3 氧化效果明显高于其他氧化方式, 但单独使用 H_2O_2 效果不及其他氧化剂; ClO_2 、 NaClO 在硫醚的氧化中效果显著, 去除率接近 100%; 高锰酸钾在氧化中存在色度问题, 当水体中 DPS、DAS 浓度水平较高时高锰酸钾适用性不强; 高锰酸钾、次氯酸钠、二氧化氯等氧化剂会使 DPS、DAS 氧化成砜类物质, 本研究中识别出二戊基砜(diamyl sulfone)、二丙基砜(dipropyl sulfone).

关键词 臭味物质, 氧化, 硫醚, 动力学.

Removal of two typical sulfides odorants by different oxidants in drinking water

LIAO Yu ZHANG Huixin LI Luwei CHEN Yisi ZHANG Junzhi**

(Beijing Climate Change Respond Research and Education Centre, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, 100044, China)

Abstract: KMnO_4 , ClO_2 , NaClO , O_3 and H_2O_2 were selected as five types of oxidants to examine their removal efficiency towards diamyl sulfide (DAS) and dipropyl sulfide (DPS) in drinking water. The experiment was carried out in neutral conditions at room temperature with the sulfides initial concentration of $2000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. The oxidation removal efficiency, kinetics and mechanisms were systematically studied. The results indicated that the five oxidants were all efficient on removing selected sulfides and their removal rate were over 90% after 2 h oxidation. The residual concentration of selected sulfides was below threshold value after oxidation. According to the results from kinetic experiments, the second-order reaction kinetic constants k of DPS and DAS by KMnO_4 oxidation was $2.30 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ and $1.74 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively. O_3 was more efficient than other oxidants on removing DPS and DAS. Meanwhile, the removal rate of DPS and DAS with ClO_2 or NaClO was up to 100%. However, the removal of DPS and DAS was insignificant by H_2O_2 . Despite KMnO_4 was efficient, the color issue caused by KMnO_4 might restrict its application. After oxidation, the transformation products of the selected sulfides by KMnO_4 , ClO_2 and ClO_2 were identified by GC-MS, which were diamyl sulfone and dipropyl sulfone.

Keywords: odorant, oxidation, sulfide, kinetic.

2019年8月13日收稿(Received: August 13, 2019).

*北京市教委科研计划(KM201810016009), 国家自然科学基金青年科学基金(51408022)和国家重大科技水专项(2015ZX07406001)资助.

Supported by Beijing Municipal Commission of Education Science and Technology Plan (KM201810016009), National Natural Science Foundation of China (51408022) and Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment (2015ZX07406001).

** 通讯联系人, Tel: 010-61209209, E-mail: zhangjunzhi@bucea.edu.cn

Corresponding author, Tel: (+86) 010-61209209, E-mail: zhangjunzhi@bucea.edu.cn

饮用水臭味问题(taste and odor, T&O)是近年来影响饮用水水质的重要因素之一,其在全球范围内普遍存在,而且有愈演愈烈的趋势,臭味物质会引起水体的异味,部分臭味物质会危害人体健康,国外自 20 世纪中叶就开始了水体臭味问题的研究,由于饮用水臭味问题越来越严重,其已成为当今水环境研究的热点之一,而我国在饮用水臭味问题方面的研究相对较晚,相关研究正在逐步深入^[1],硫醚类臭味物质是一类影响严重的由藻类生长死亡代谢释放的含硫有机物,在实际水体中具有较高的臭味强度和浓度水平^[2],二甲基二硫醚(dimethyl disulfide, DMDS)、二乙基二硫醚(diethyl disulfide, DEDES)、戊基硫醚(diamyl sulfide, DAS)、丙基硫醚(dipropyl sulfide, DPS)是硫醚类臭味物质中引起的问题较为严重的几种硫醚,研究表明,传统的混凝、沉淀和砂滤等方法对臭味物质的去除效果收效甚微^[3-4],但硫醚类物质容易通过氧化作用去除,章彩霞^[5]进行了高锰酸钾去除甲硫醚和二甲基三硫醚的研究,结果表明,高锰酸钾对甲硫醚、二甲基三硫醚具有良好的去除效果,但要完全去除需要一定时间(2 h),并且高锰酸钾与甲硫醚、二甲基三硫醚的反应符合二级动力学反应过程。马晓雁等^[6]进行了高铁酸钾去除水体中二甲基三硫醚的研究,在高铁酸钾氧化 1 min 的时间内对二甲基三硫醚去除了 92.5%;关于硫醚类物质的研究,另有二氧化氯氧化 DMDS 的研究^[7],也有通过微生物过滤、微生物去除^[8]、光催化^[9]等方法进行去除的研究,但以上研究并未涉及到诸如 DAS 的硫醚类臭味物质,且直接在饮用水领域进行去除的研究较少、氧化方式单一。

戊基硫醚(DPS)、丙基硫醚(DAS)是近期在水体中新发现的两种引起水中产生异味的臭味物质,其气味浓烈,具有腐败味,对水体产生了严重的影响,DPS、DAS 具有相似的结构,分子式分别为 $C_6H_{14}S$ 、 $C_{10}H_{22}S$,都属于硫醚类物质,硫醚类臭味物质的臭味种类为烂洋葱味、烂白菜味、蒜臭味^[10]等,对饮用水的安全问题产生了严重的影响。本研究选取 DPS、DAS 作为研究对象,在前期研究基础上,本文探讨了 $KMnO_4$ 、 ClO_2 、 $NaClO$ 、 O_3 、 H_2O_2 5 种氧化方式氧化戊基硫醚、丙基硫醚的效果;继而分别对 5 种氧化方式氧化戊基硫醚、丙基硫醚的二级氧化动力学常数进行计算;同时探讨和阐明了氧化戊基硫醚、丙基硫醚的氧化副产物和氧化过程。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂与耗材

氧化实验所用试剂、耗材与仪器如下:丙基硫醚标样(>99.8% 纯品, Sigma);戊基硫醚标样(>99.8% 纯品, Sigma);85 μm CAR/PDMS SPME 萃取头(安谱实验科技股份有限公司,中国上海);SHIMADZU GC-MS QP 2010 气相色谱/质谱联用仪(岛津,日本);高锰酸钾($KMnO_4$,分析纯 AR,北京化工厂);次氯酸钠($NaClO$,分析纯 AR,北京化工厂);双氧水(H_2O_2 ,分析纯 AR,北京化工厂); Cl_2 便携式测量仪(POCKET COLORIMETER II,美国哈希公司);DR1900 便携式测量仪(美国哈希公司);臭氧发生器(HJ-5 型,山美水美臭氧高科技有限公司)。

1.2 氧化实验

采用 $KMnO_4$ 、 ClO_2 、 $NaClO$ 、 O_3 、 H_2O_2 常见氧化方式对 DPS、DAS 进行预氧化实验。DPS、DAS 标准储存液在使用前经过稀释,稀释所用溶剂为甲醇(HPLC-Grade)。氧化开始前,在含有 Milli-Q 水的 250 mL 磨口锥形瓶中加入 DPS、DAS 并搅拌 1 min 使其在反应液中均匀,取样记为 0 时刻。加入目标氧化剂开始计时,在不同时间点取样并用过量硫代硫酸钠溶液终止反应。由于硫代硫酸钠与强氧化剂的反应可能在样品中产生酸性物质,而硫醚遇酸易分解,故对样品反应终止前,在样品中提前做碱化处理。以实际水厂生产条件为参考,以上实验所用氧化剂浓度均不高于 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,所有氧化实验均在缓冲溶液的调节下于室温($pH=7$)进行。对取得的样品,以顶空-固相微萃取法为前处理方法,气相-质谱法为检测方法,于稳定环境下进行分析。

二氧化氯的制备按照国标《GBT5750.11—2006》中的方法进行制备,制备的二氧化氯溶液于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存。臭氧使用臭氧发生器现制现用。

1.3 检测条件

固相微萃取采用 20 mL 顶空瓶,样品量 5 mL,其中加入 2 g NaCl($450\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 2 h)。加热混合温度设

置 65 °C, 加热混合时间为 2 min; 振摇时间 1 s, 非振摇时间 99 s, 振摇速度 250 r·min⁻¹; 萃取温度与加热混合温度一致, 萃取深度为 22 mm, 萃取时间为 30 min, 进样深度为 45 mm, 解吸附时间为 8 min.

气相色谱采用高纯氦气(He)作为载气, 毛细管柱(DB-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm) 初始温度 40 °C, 进样口温度 250 °C, 采用不分流进样模式, 载气恒流流速 2 mL·min⁻¹, 吹扫流量 10 mL·min⁻¹, 升温程序为: 40 °C 保持 8 min; 以 8 °C·min⁻¹ 升温至 250 °C, 保持 3 min, GC 总运行时间为 37.25 min.

质谱离子源温度 280 °C, 接口温度 280 °C, 采用电子轰击源(EI), 电子能量通过调谐文件自动设置, 采用全扫描模式(SCAN) 以及选择离子模式(SIM) 进行定性和定量检测, SCAN 全扫描模式扫描范围 m/z 10—350, 扫描速度 1250 amu·s⁻¹.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 氧化可处理性

由于 O₃、H₂O₂ 半衰期较短, 故这两种氧化剂的氧化时间最大为 30 min, 其余氧化剂氧化时间为 2 h. 其中, KMnO₄、NaClO、ClO₂ 投加量为 0.25、0.50、0.75、1.00 mg·L⁻¹, O₃ 投加量为 0.20、1.00 mg·L⁻¹, H₂O₂ 投加量为 0.50、1.00、2.00 mg·L⁻¹. 氧化可行性实验结果如图 1、2 所示.

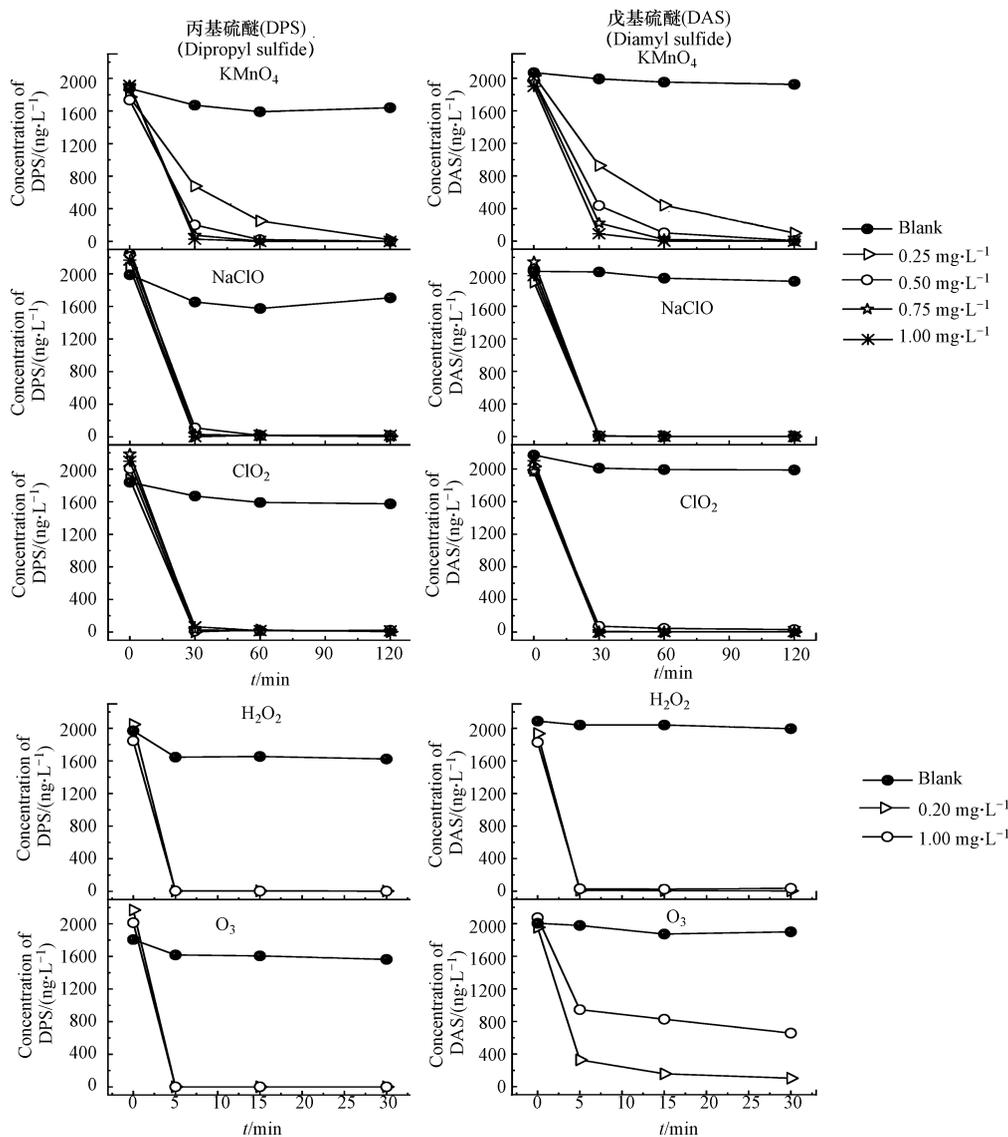


图 1 KMnO₄、ClO₂、NaClO、O₃ 和 H₂O₂ 氧化 2000 ng·L⁻¹ DPS、DAS 趋势图

Fig.1 Oxidation trend of DPS, DAS during oxidation processes of KMnO₄, ClO₂, NaClO, O₃ and H₂O₂

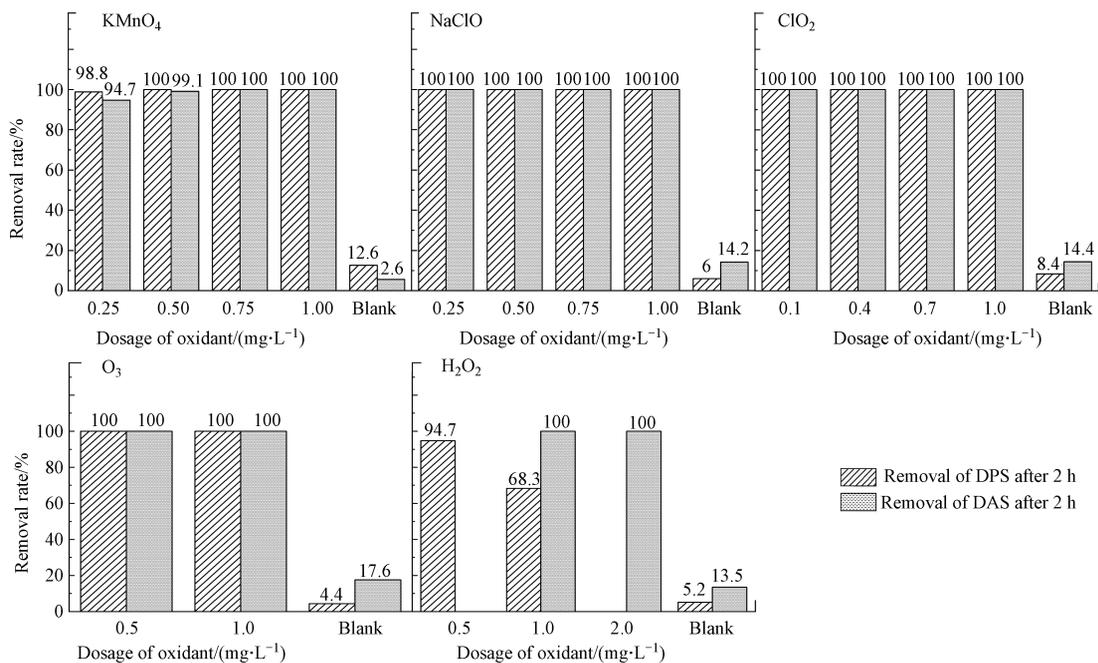


图 2 不同浓度、种类氧化剂氧化 2000 ng·L⁻¹ 的 DPS、DAS 2 h 去除率

Fig.2 Removals of 2000 ng·L⁻¹ DPS, DAS during oxidation processes of KMnO₄, ClO₂, NaClO, O₃ and H₂O₂

图 1、图 2 分别展示了不同浓度、不同氧化剂氧化 2000 ng·L⁻¹ DPS、DAS 氧化趋势及去除率,结果表明,一系列浓度的 KMnO₄ 对 2000 ng·L⁻¹ DPS、DAS 的氧化趋势相比其他氧化剂较为缓和,在氧化 2 h 后,DPS、DAS 均达到 100% 去除率,具有明显的去除效果.然而,虽然氧化实验结果表明 KMnO₄ 对 DPS、DAS 的去除作用较为明显,但由于实际应用中 KMnO₄ 存在色度问题,较低浓度水平的 KMnO₄ 也能引起水体变色^[11],这一特性可能导致 KMnO₄ 在部分条件下对 DPS、DAS 失去其适用性;相比 KMnO₄,NaClO、ClO₂ 在反应 30 min 时,DPS、DAS 的去除率已接近 100%,该结果说明 NaClO、ClO₂ 对 DPS、DAS 的去除作用大于 KMnO₄,以往的报导也说明了这一事实^[12];O₃ 对 DPS、DAS 的去除作用较强,5 min 内 0.2 mg·L⁻¹ 的 O₃ 已将 DPS、DAS 氧化 95% 以上,氧化 30 min 后,DPS、DAS 的去除率均不小于 98.1%,从 O₃ 氧化的反应时间及去除效果可以简单推测 O₃ 与 DPS、DAS 的反应相对更为迅速,这可能是由于 O₃ 反应时产生的羟基自由基·OH 的作用^[13-14],羟基自由基的强氧化性和无选择性是 O₃ 氧化性强的重要原因之一^[15],这一特性也使得 O₃ 被应用于许多高级氧化技术中,如 O₃/H₂O₂^[16]、UV/O₃^[17] 等;H₂O₂ 在特定条件下如紫外照射会分解产生·OH^[18],这使得 H₂O₂ 也常被用于高级氧化的工艺中,然而本实验结果说明,单独使用 H₂O₂ 对 DPS、DAS 的去除作用相对其他氧化剂较差,1 mg·L⁻¹ 的 H₂O₂ 在 30 min 内对 DAS 的去除率为 50%,反应 2 h 后,DAS 去除率达到 68.3%,值得注意的是,降低 H₂O₂ 用量后,DAS 的去除率相比有显著提高,0.5 mg·L⁻¹ 的反应 2 h 后 DAS 的去除率为 94.7%,相比 1 mg·L⁻¹ 的 H₂O₂,去除率提高 26.4%.以上结果表明 5 种氧化剂对 DPS、DAS 均有较为明显的去除作用,具有去除可行性(表 1).

表 1 DPS、DAS 的氧化可处理性

Table 1 Oxidation treatability of DPS and DAS

氧化剂 Oxidant	DPS	DAS	氧化剂 Oxidant	DPS	DAS
KMnO ₄	有效	有效	O ₃	有效	有效
NaClO	有效	有效	H ₂ O ₂	有效	有效
ClO ₂	有效	有效			

注:KMnO₄、NaClO、ClO₂ 在 2 h 内对 DPS、DAS 去除率大于 50% 为有效,低于 50% 为无效.O₃、H₂O₂ 在 30 min 内对 DPS、DAS 去除率大于 50% 为有效,低于 50% 为无效.

Notes: The oxidation treatability of DPS and DAS was considered removable and unremovable when the oxidation removal of selected sulfides > 50% and <50%, respectively; Oxidation time of KMnO₄, NaClO and ClO₂ was 2 h; Oxidation time of O₃ and H₂O₂ was 30 min.

2.2 氧化动力学

由于 5 种氧化剂对 DPS、DAS 均具有氧化可行性,本研究继而开展了氧化动力学研究.这里以 KMnO_4 氧化 DAS 为例,详细介绍二级氧化动力学的计算过程.假定 KMnO_4 氧化 DAS 为二级反应, KMnO_4 氧化 DAS 的反应速率可由式 1 表示:

$$r = \frac{d[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}]}{dt} = -k [\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}]^a [\text{KMnO}_4]^b \quad (1)$$

式中, r 为反应速率; k 为二级反应速率常数,单位 $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}]$ 为 DAS 浓度, $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{KMnO}_4]$ 为高锰酸钾浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.由于本实验中高锰酸钾浓度与 DAS 浓度比大于 10:1,即 $[\text{KMnO}_4] \gg [\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}]$,故不考虑高锰酸钾消耗量,将此反应转化为准一级反应进行计算:

$$K_{\text{obs}} = k [\text{KMnO}_4]^b \quad (2)$$

图 3 展示了不同浓度 KMnO_4 氧化 DAS 伪一级动力学拟合,其中具体参数如表 2 所示.

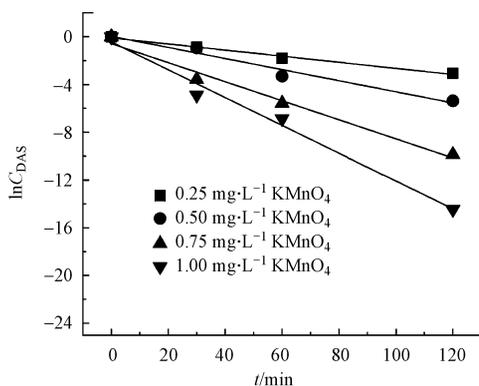


图 3 不同浓度 KMnO_4 氧化 DAS 伪一级动力学拟合曲线

Fig.3 Pseudo-first-order kinetics fitting curve of oxidation of DAS with different concentrations of KMnO_4

表 2 KMnO_4 氧化 DAS 的伪一级动力学参数

Table 2 Information of pseudo-first-order kinetic of DAS during oxidation process of KMnO_4

KMnO_4 浓度 [KMnO_4]/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性方程 Linear equation	速率常数 K_{obs} Rate constant $K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	线性相关系数 R^2 Linear correlation coefficient R^2
0.25	$y = -0.0256x - 0.09312$	0.0256	0.9904
0.50	$y = -0.0465x + 0.03812$	0.0465	0.9706
0.75	$y = -0.0798x - 0.57280$	0.0798	0.9838
1.00	$y = -0.1165x - 0.43208$	0.1165	0.9869

根据表 2,以 K_{obs} 为纵坐标,以 $[\text{KMnO}_4]$ 为横坐标进行线性拟合.根据图 4 可知,斜率为 0.10987,计算得 DAS 与 KMnO_4 反应的二级反应动力学常数 $k = 1.74 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

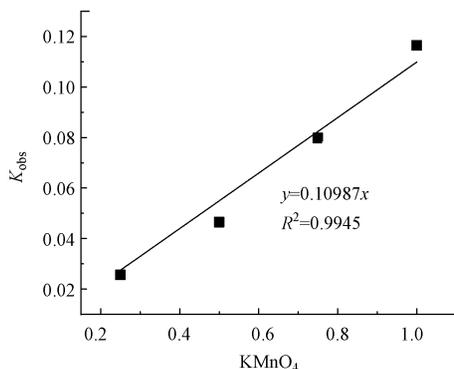


图 4 K_{obs} 与 $[\text{KMnO}_4]$ 的拟合曲线

Fig.4 Fitting curve of K_{obs} and $[\text{KMnO}_4]$

根据以上计算过程, 同样可得到高锰酸钾氧化 DPS 的二级反应动力学常数 $2.30 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (表 3)。然而, 由于次氯酸钠、二氧化氯、臭氧双氧水等氧化方式的氧化速率过于迅速, 本实验条件目前难以捕捉其具体氧化趋势, 无法获得其准确的二级反应动力学常数, 在后续的研究中, 将通过有效的捕捉办法进一步探究 DPS、DAS 与这几种氧化剂之间的关系。

表 3 几种氧化剂氧化 DPS、DAS 的二级动力学常数

Table 3 Second-order kinetic of DPS, DAS

氧化剂 Oxidant	$k_{\text{DPS}} / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$k_{\text{DAS}} / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
KMnO ₄	2.30×10^4	1.74×10^4
NaClO	$> 1.12 \times 10^6$	$> 1.04 \times 10^6$
ClO ₂	$> 4.52 \times 10^5$	$> 3.71 \times 10^5$
H ₂ O ₂	$> 4.22 \times 10^4$	$> 1.49 \times 10^4$
O ₃	$> 7.20 \times 10^5$	$> 8.65 \times 10^5$

2.3 氧化产物初步探讨

KMnO₄ 是一种具有氧化有机、无机和杀菌作用的传统氧化剂^[19], 它广泛用于水处理, 去除异味有机物和其他有害无机物质^[20], 但 KMnO₄ 用于饮用水处理时容易引起水变色和结垢问题, 因此 KMnO₄ 的用量通常受到限制。并且 KMnO₄ 可以通过氧化和破碎水中的有机物质形成一些副产物, 通常为小分子有机化合物和无机物质^[21]。大量研究表明, 许多类型的副产品会增加饮用水的安全风险^[22]。

以往的研究指出, 许多试剂可将硫醚氧化成亚砷和砷^[23]。KMnO₄ 通过 1, 3-偶极环加成氧化有机硫化物形成砷产物, 形成环状中间体, 在这个过程中, 锰原子的作用是携带中性氧原子并接近反应部位, 结构中的硫原子和锰原子携带的 O 原子通过 1, 3-偶极环加成形成环状中间体, 并且两个极性 S—O 键引起净负部分失去电荷, 从而达到氧化作用, 并形成相应的砷产品^[24], Kutchin^[25] 与 Amoozadeh 等^[23] 也报道了 ClO₂、NaClO 将硫醚氧化为砷的可能性。

为了探究 DPS、DAS 在氧化时生成的砷类物质的情况, 在本实验条件下, 通过不同氧化剂氧化 DPS、DAS 的 SCAN 全扫描图分析, 以高锰酸钾氧化 DPS 为例, 发现氧化 DPS 时产生了一种主要可疑物质 A, 其峰面积变化趋势如图 5 所示。

可疑物 A 随着 DPS 峰面积的下降而增高。在 25 s 内, DPS 的峰面积下降了大约 2.8×10^5 左右, 随之上升的是可疑物 A 的峰面积, 从 0 上升到了约 7×10^4 左右, 之后保持在 7×10^4 左右直至 240 s。以上讨论表明, 可疑物 A 是高锰酸钾氧化 DPS 时产生的一种副产物。根据对可疑物 A 的质谱对比及分析, 识别可疑物 A 为二丙基砷 (dipropyl sulfide, 分子式 C₆H₁₄O₂S)。通过面积归一法计算得出, 生成的二丙基砷含量较低。类似地, 在本实验中二戊基砷 (diamyl sulfide, 分子式 C₁₀H₂₂O₂S) 被识别为戊基硫醚的氧化副产物。同时, 这两种砷类产物在 NaClO、ClO₂ 氧化硫醚的剩余溶液中也有一定的响应值。这两种氧化产物在以往的研究中鲜有报道, 其在天然水中以液态或微溶态固态存在, 无色无味、难以挥发, 更详细的氧化过程有待进一步研究。

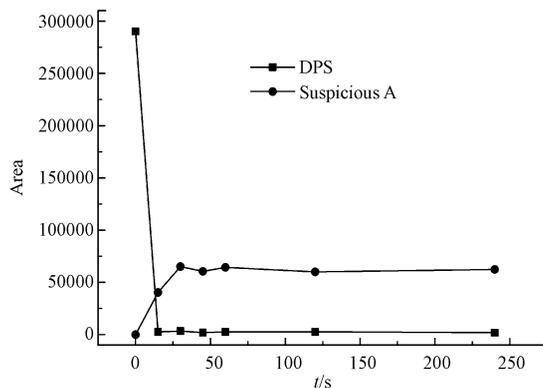


图 5 高锰酸钾氧化 DPS 时可疑物 A 峰面积随氧化时间变化图

Fig.5 Area of suspicious A during DPS oxidation of KMnO₄

3 结论 (Conclusion)

本文开展了 5 种常用氧化方式氧化戊基硫醚、丙基硫醚两种硫醚类臭味物质的研究,得到如下结论:

(1) 5 种氧化方式对丙基硫醚、戊基硫醚均具有一定的去除效果;高锰酸钾、次氯酸钠的氧化作用相对其他几种氧化剂较为缓和;反应 2 h 后,丙基硫醚、戊基硫醚大多数被 100% 氧化去除;单独使用双氧水时,效果不及其他氧化剂。

(2) 氧化动力学计算结果显示, KMnO_4 氧化 DPS、DAS 的二级动力学常数分别为 2.30×10^4 、 $1.74 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;其余氧化剂对 DPS、DAS 的去除速率较快,本实验难以捕捉其趋势,无法确定其准确的动力学常数。

(3) 高锰酸钾、次氯酸钠、二氧化氯在氧化戊基硫醚、丙基硫醚的过程中会生成二丙基砜、二戊基砜等砜类氧化产物,但含量较低。

参考文献 (References)

- [1] 李勇, 张晓健, 陈超. 我国饮用水中臭味问题及其研究进展[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 583-588.
LI Y, ZHANG X J, CHEN C. Review on the tastes and odors compounds in drinking water of China[J]. Environmental Science, 2009, 30(2): 583-588 (in Chinese).
- [2] RONG C, LIU D, LI Y, et al. Source water odor in one reservoir in hot and humid areas of southern China: Occurrence, diagnosis and possible mitigation measures[J]. Environmental Sciences Europe, 2018, 30(1): 45-45.
- [3] SRINIVASAN R, SORIAL G A, et al. 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] HATTORI K. Water treatment systems and technology for the removal of odor compounds[J]. Water Science and Technology, 1988, 20(8-9): 237-244.
- [5] 章彩霞. 高锰酸钾去除水中甲硫醚和二甲基三硫醚的试验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
ZHANG C X. Experimental research on dimethyl trisulfide and dimethyl sulfide oxidation by potassium permanganate in drinking water[D]. Changsha: Hunan University, 2016 (in Chinese).
- [6] 马晓雁, 张泽华, 王红宇, 等. 高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1767-1772.
MA X Y, ZHANG Z H, WANG H Y, et al. Simultaneous removal of algae and its odorous metabolite dimethyl trisulfide in water by potassium ferrate[J]. Environmental Science, 2013, 34(5): 1767-1772 (in Chinese).
- [7] JAMES R K, KESHAV C D, CHENG H, et al. Effect of pH and temperature on the kinetics of odor oxidation using chlorine dioxide[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2003, 53(10): 1218-1224.
- [8] LIANG Z, AN T, LI G, et al. Aerobic biodegradation of odorous dimethyl disulfide in aqueous medium by isolated *Bacillus cereus* GIGAN2 and identification of transformation intermediates[J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 563-568.
- [9] CANTAU C, LARRIBAU S, PIGOT T, et al. Oxidation of nauseous sulfur compounds by photocatalysis or photosensitization[J]. Catalysis Today, 2007, 122(1-2): 27-38.
- [10] MALLEVIALLE J, SUFFET I H. Identification and treatment of tastes and odors in drinking water[R]. AWWA, 1981.
- [11] MA M, LIU R, LIU H, et al. Effect of moderate pre-oxidation on the removal of *Microcystis aeruginosa* by KMnO_4 -Fe (II) process: Significance of the in-situ formed Fe (III) [J]. Water Research, 2012, 46(1): 73-81.
- [12] 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.
- [13] WEN G, QIANG C, FENG Y, et al. Bromate formation during the oxidation of bromide-containing water by ozone/peroxymonosulfate process: Influencing factors and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 316-324.
- [14] CHEN Y T, CHEN W R, LIN T F. Oxidation of cyanobacterial neurotoxin beta-N-methylamino-L-alanine (BMAA) with chlorine, permanganate, ozone, hydrogen peroxide and hydroxyl radical[J]. Water Research, 2018, 142: 187-195.
- [15] LANGLAIS B, RECKHOW D A, BRINK D R. Ozone in water treatment: Application and engineering[M]. Routledge, 2019.

- [16] WANG H, ZHAN J, YAO W, et al. Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone (O_3/H_2O_2), and an electro-peroxone process[J]. *Water Research*, 2018, 130: 127-138.
- [17] YAO W, REHMAN S W U, WANG H, et al. Pilot-scale evaluation of micropollutant abatements by conventional ozonation, UV/ O_3 , and an electro-peroxone process[J]. *Water Research*, 2018, 138: 106-117.
- [18] ROSENFELDT E J, LINDEN K G, Canonica S, et al. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/ H_2O_2 [J]. *Water Research*, 2006, 40(20): 3695-3704.
- [19] WINTER P, DUCKHAM S C. Analysis of volatile odour compounds in digested sewage sludge and aged sewage sludge cake[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(6): 73-80.
- [20] CRITTENDEN J C, TRUSSELL R R, HAND D W, et al. *MWH's water treatment: Principles and design*[M]. John Wiley & Sons, 2012.
- [21] KAINULAINEN T, TUHKANEN T, VARTIAINEN T, et al. The effect of different oxidation and filtration processes on the molecular size distribution of humic material[J]. *Water Science and Technology*, 1994, 30(9): 169.
- [22] HRUDEY S E, CHARROIS J W A. *Disinfection by-products and human health*[M]. IWA Publishing, 2012.
- [23] AMOOZADEH A, NEMATI F. A clean, mild, and selective oxidation of sulfides to sulfoxides using $NaClO/H_2SO_4$ in aqueous media[J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2009, 184(10): 2569-2575.
- [24] JAYARAMAN A, EAST A L L. The mechanism of permanganate oxidation of sulfides and sulfoxides[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2011, 77(1): 351-356.
- [25] KUTCHIN A V, RUBTSOVA S A, LOGINOVA I V. Reactions of chlorine dioxide with organic compounds. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides by chlorine dioxide[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2001, 50(3): 432-435.