

臭氧氧化分解饮用水中嗅味物质 2-甲基异茨醇

马军, 李学艳, 陈忠林, 齐飞

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 比较了几种常见氧化剂对饮用水中嗅味物质 2-甲基异茨醇(2-methylisoborneol, MIB) 的氧化去除效果. 结果表明, KMnO_4 、 NaClO 、 H_2O_2 等氧化剂的氧化作用对水中 MIB 的去除效果均较差, 而臭氧却能有效地将其氧化; 考察了 pH 对臭氧氧化去除 MIB 的影响规律, 发现 pH 在 7.0~10.0 条件下, 随着 pH 值增加 MIB 去除率增加, 但当 pH 达到 10.0 左右时, MIB 的去除率反而下降; MIB 的臭氧氧化去除效果随着自由基捕获剂(重碳酸盐和叔丁醇)的浓度增加而明显地降低, 说明臭氧氧化去除水中 MIB 主要遵循自由基作用机理; 以松花江江水为本底进行试验和与蒸馏水进行试验的结果相差不大, 原因可能是由于松花江水体中碳酸盐浓度较低(小于 50 mg/L), 对自由基捕获能力较小, 同时江水中的部分腐殖质(NOM)对臭氧去除 MIB 的过程起到了促进作用.

关键词: 嗅味物质; 2-甲基异茨醇; 臭氧; 羟基自由基; 饮用水

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2483-05

Removal of 2-Methylisoborneol in Drinking Water by Ozonation

MA Jun, LI Xue-yan, CHEN Zhong-lin, QI Fei

(School of Municipal and Environmental, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The removal efficiencies of 2-methylisoborneol (MIB) by KMnO_4 , NaClO , H_2O_2 , O_3 were compared, and it was found that ozone was the most effective oxidant for MIB removal. By investigating the factors of the removal of MIB by ozone, it was found that the removal of MIB increased with pH increase. And MIB was removed more than 90% after 20min when pH was 7.0~10.0. But MIB removal efficiency decreased when pH reached 10.0. However, it decreased in the presence of bicarbonate and *tert*-butanol that scavenge $\cdot\text{OH}$ in water. It indicated that MIB degradation mainly followed radical mechanism. The removal efficiency of MIB in Songhua River was almost the same as the results obtained in distilled water. One possible reason is that the carbonate concentration is low (less than 50 mg/L), in that way, $\cdot\text{OH}$ may be less scavenged. Also, NOM may promote the removal of MIB by ozone in Songhua River.

Key words: taste and odor; 2-methylisoborneol; ozone; hydroxyl radical; drinking water

嗅味已成为世界各国给水处理中普遍存在的一个问题, 日益引起人们的重视^[1,2]. 2-甲基异茨醇(2-methylisoborneol, MIB) 是水体最常见的嗅味物质之一. 特别是富营养水体中, 当藻类大量繁殖时会产生大量土霉味物质 MIB. 水体中 MIB 浓度达到 ng/L 时, 就能引起浓重的土霉味, 使人感到不悦. 由于其分子结构(见图 1) 含有叔醇结构, 很难被一般的氧化剂去除, 常规水处理工艺, 如混凝、过滤、氯化也不能有效地去除这些嗅味物质. 通常是向水体投加粉末活性炭或高锰酸钾进行应急处理, 活性炭应

用于给水厂除嗅味时受到原水的背景水质条件、加氯作用、混凝沉淀、活性炭添加位置及接触反应时间等多种因素的影响^[3]. 高锰酸钾的单纯氧化作用对 MIB 处理效率不够高, 作用时间较长, Lalezary 等^[4]以 50 mg/L 的高锰酸钾经过 2h 的接触时间, 对土霉味物质 MIB 的去除效果甚微.

臭氧氧化法是一种较安全的水处理技术. 臭氧具有较强的氧化性、不稳定性, 分解后变成氧气, 因此, 臭氧已经广泛的应用于消毒和难降解有机物的分解, 对嗅味物质也有较好的去除效果^[5]. O_3 对有机物的氧化分为 2 种途径^[6,7]: 一是直接反应, 直接反应的特点速度慢且有选择性; 另一种是间接反应, 即自由基反应, O_3 分解产生氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 与有机物反应速率快, 反应速率常数一般为

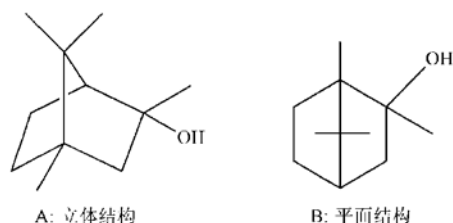


图 1 MIB 分子结构

Fig. 1 Molecular structure of MIB

收稿日期: 2006-01-16; 修订日期: 2006-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378028)

作者简介: 马军(1962~), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水处理工艺理论与技术, E-mail: majun@hit.edu.cn

$10^7 \sim 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.

臭氧氧化去除常规水处理工艺难以去除的嗅味物质 MIB 应该是较为理想的手段. 本实验的目的是对臭氧氧化去除水体 MIB 的效能及其影响因素进行考察. 研究 pH、自由基抑制剂叔丁醇和重碳酸盐等对臭氧氧化去除 MIB 的影响, 推测臭氧对 MIB 的氧化分解机理. 同时对比考察以松花江江水和蒸馏水为本底时 MIB 臭氧氧化去除效果.

1 材料与方法

MIB (Sigma, USA) 采用去离子水配制. 储备液浓度为 25 mg/L , 使用时根据需要稀释. 实验中 pH 值用 0.1 mmol/L 的磷酸盐缓冲溶液调节.

臭氧氧化 MIB 实验在一经过修改的 1 L 平底烧瓶反应器内进行, 反应器中原水体积为 1 L . 采用以氧气为气源的臭氧发生器 (DHX-SS-1G, 哈尔滨久电化学公司), 调节氧气流量为 2 L/min , 浓度档位为第 II 档位, 向反应器内通入气体, 使容器内水中臭氧浓度达到 3 mg/L 后停止通气. 向反应器内加入 1 mL MIB 储备液, 使 MIB 初始浓度为 $25 \mu\text{g/L}$. 开启磁力搅拌器, 进行搅拌, 在不同时间间隔取样, 同时用 0.1 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止氧化反应.

水中臭氧浓度用靛蓝法测定^[8]. MIB 用气相色谱仪 (Agilent 4890D 型) 进行测定, HP5-MS 毛细柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), FID 检测器.

2 结果与讨论

2.1 几种氧化剂对 MIB 去除率的比较

次氯酸钠、高锰酸钾、二氧化氯、过氧化氢等是水处理过程中常用的消毒剂和氧化剂. 从图 2 可以看出, 4 种氧化剂的氧化作用对嗅味物质 MIB 的去除作用都较差. 当氧化时间为 3 h 、 NaClO 投量 50 mg/L 时, 对 MIB 的分解效率才 15% 左右; ClO_2 对 MIB 的分解效果稍好一些, 但分解效率也仅在 25% 左右. 若氧化时间为 24 h , 各种氧化剂去除 MIB 的效率均有升高, 但总的来说, 效果都不太理想, 这与 Lalezary 等人^[4]的研究结果类似. 因此利用这些氧化剂去除饮用水中的嗅味物质是比较困难的. 从图 3 可以看出, 臭氧可以明显地分解 MIB, 臭氧在中性及偏碱性条件下对 MIB 的去除较好, 5 min 之内达到 90% 以上; 在偏酸性条件下对 MIB 的去除率降低到 60% 左右.

2.2 臭氧氧化去除 MIB 效果影响因素

2.2.1 溶液 pH 值的影响

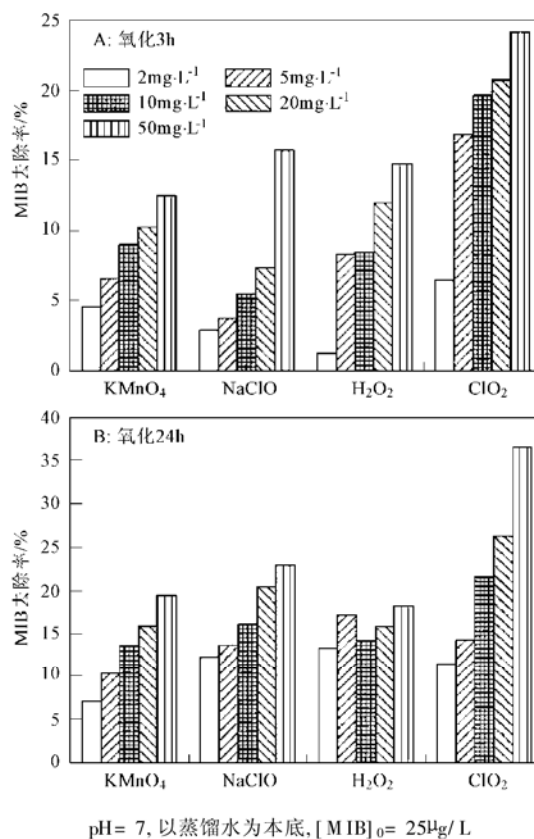


图 2 几种氧化剂对 MIB 氧化去除率
Fig. 2 Removal efficiencies of MIB by different oxidants

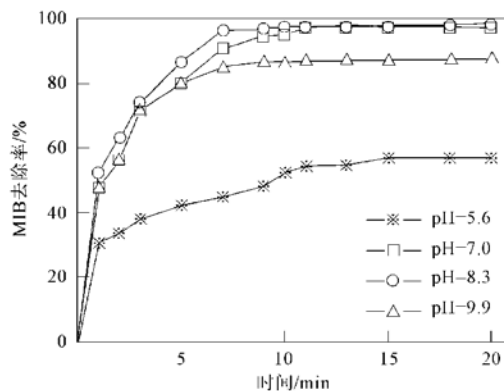
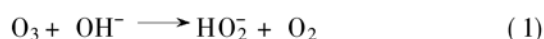


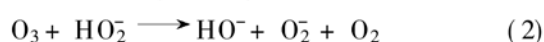
图 3 pH 值对臭氧降解 MIB 效果的影响
Fig. 3 Effect of pH on the degradation of MIB by ozone

水溶液中的臭氧分解与氧化很大程度上依赖于 pH 值. 为证明 OH^- 离子对 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的作用, 考察不同 pH 值条件下, O_3 氧化 MIB 的效果. 从图 3 可以看出, 臭氧氧化去除 MIB 受 pH 影响较大, 当 $\text{pH} = 5.6$, 臭氧对 MIB 的氧化效果不太理想, 去除率仅能达到 60% ; 而当溶液 $\text{pH} = 7.0$, 臭氧对 MIB 的氧化效果较酸性条件下有较大的提高, 去除

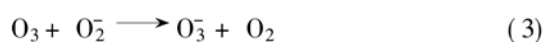
率可达 98%, 这是由于碱性条件下, OH^- 离子对 O_3 分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$) 具有很强的氧化性, 因此对 MIB 有较好的降解效果, OH^- 促进臭氧分解产生自由基的过程可以通过下面 (1) ~ (6) 式看出. 但是当 pH 升高到 9.9 时, 臭氧对 MIB 的去除率有所下降. 这可能是当 OH^- 浓度高到一定浓度时, 产生的自由基 $\cdot\text{OH}$ 与 OH^- 发生反应消耗了自由基, 反应见 (7) 式.



$$k = 70 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$



$$k = 2.8 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$



$$k = 1.6 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$

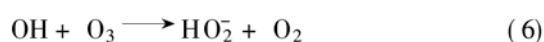


$$k_+ = 5 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$

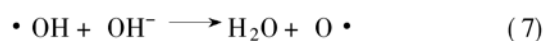
$$k_- = 3.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$



$$k = 1.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$



$$k = 1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$



$$k = 1.3 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$

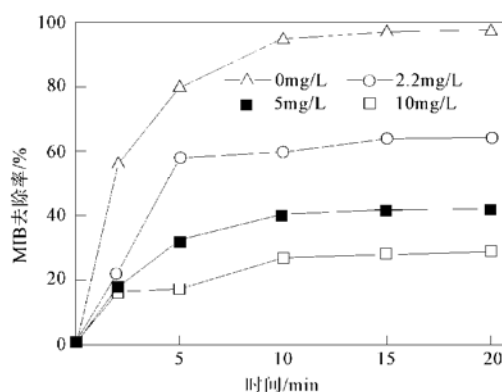
因为臭氧在水中分解速度随着溶液 pH 值的提高而加快. 在酸性 pH 条件下, 臭氧分解缓慢, 以分子形态直接氧化有机物. 而在碱性 pH 值条件下, 臭氧经 OH^- 离子催化分解生成自由基如 $\cdot\text{OH}$ 等活性基团, $\cdot\text{OH}$ 与有机物以非选择性模式反应, 具有很高的反应速率常数^[5,9].

2.2.2 自由基抑制剂的影响

前面的试验表明, 在碱性条件下臭氧对 MIB 的去除效果明显好于酸性条件. 这可能是由于在碱性条件下臭氧更容易分解, 产生氧化性更强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 从而改变了氧化反应的途径, 使 MIB 有较好的分解效果. 为验证天然水体 pH 值条件下, 臭氧氧化降解 MIB 是水体中臭氧发生自分解产生 $\cdot\text{OH}$, 在试验中加入自由基抑制剂叔丁醇, 考察叔丁醇存在对臭氧氧化 MIB 的影响. 叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数为 $5 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 它与羟基自由基反应生成惰性中间物质, 从而抑制自由基进一步反应^[10].

图 4 为采用叔丁醇为自由基抑制剂, 考察臭氧

氧化 MIB 的结果. 臭氧在中性条件下, 对 MIB 的去除效果较好; 加入叔丁醇可抑制臭氧氧化 MIB. 当叔丁醇浓度为 2.2 mg/L 时, 臭氧对 MIB 去除率有所下降, 在氧化时间为 20min 时, 臭氧对 MIB 的去除率达 63.7%; 随着叔丁醇浓度的增大, 这种抑制效果愈发明显. 叔丁醇浓度达到 10 mg/L 时, 氧化 20min 后 MIB 去除率仅为 24.8%. 叔丁醇有效地抑制了自由基的产生, 终止了自由基氧化反应. 因此, 在臭氧氧化 MIB 的过程中, 起主要氧化作用的是羟基自由基, 而不是臭氧分子. 从而证明了在臭氧氧化 MIB 过程, 羟基自由基是氧化 MIB 的主要成分, 该氧化反应遵循羟基自由基作用机理.



$[\text{O}_3]_0 = 3.0 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$; 温度: $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$; $[\text{MIB}]_0 = 25 \mu\text{g/L}$

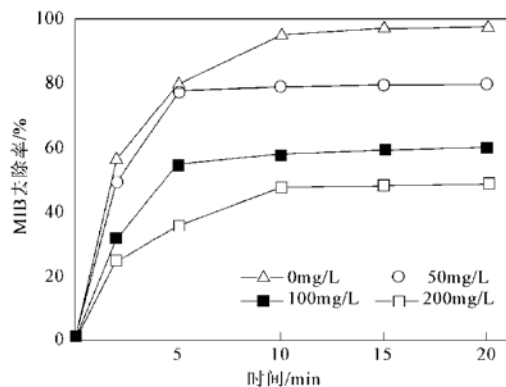
图 4 不同浓度叔丁醇对臭氧氧化 MIB 的影响

Fig. 4 Ozonation of MIB in the presence of different concentrations of *tert*-butanol

天然水体中含有大量的无机离子, 通常这些无机离子浓度远远大于微污染有机物质. HCO_3^- 是天然水体中含量较高的阴离子, HCO_3^- 与羟基自由基有较高的反应活性(HCO_3^- 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数为 $7.9 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 它对羟基自由基的反应具有很大影响^[11]. 天然水体中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 之间存在一定平衡, 在中性 pH 值条件下无机碳主要以 HCO_3^- 形式存在, 其在地表水中浓度在 50 ~ 200 mg/L^[12]. 实验以不同浓度 HCO_3^- 配水, 考察其对臭氧氧化 MIB 的影响.

图 5 给出了有 HCO_3^- 存在时, 臭氧氧化 MIB 去除效果与单独臭氧氧化 MIB 的对比. 可以看出, HCO_3^- 的存在使 MIB 去除率大幅度下降. 当 $[\text{HCO}_3^-] = 50 \text{ mg/L}$ 时, 臭氧氧化 MIB 效率受到 HCO_3^- 的影响, 去除率仅为 78.9%; $[\text{HCO}_3^-] = 100 \text{ mg/L}$ 时, MIB 去除率为 58%; 当 HCO_3^- 浓度达到 200 mg/L 时, 臭氧氧化 MIB 效率进一步降低, MIB

去除率为 47.1%。上述实验表明, HCO_3^- 通过抑制羟基自由基的产生, 从而抑制 MIB 的氧化过程; 随着 HCO_3^- 浓度增大, 抑制作用增强。



$[\text{O}_3]_0 = 3.0 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$; 温度: $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$; $[\text{MIB}]_0 = 25 \mu\text{g/L}$

图 5 HCO_3^- 对 MIB 降解的影响

Fig. 5 Effect of HCO_3^- on ozonation of MIB

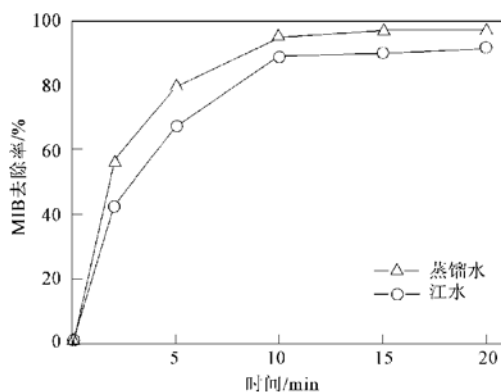
上述实验进一步证明, 在臭氧氧化 MIB 过程中很大程度上依靠臭氧发生分解产生的羟基自由基分解 MIB。臭氧氧化 MIB 过程遵循羟基自由基作用机理。在实际水体中, 臭氧氧化去除水中 MIB 具有可行性。

2.2.3 不同水质本底对臭氧降解 MIB 的影响

以上实验均是以蒸馏水为本底, 结果表明, 当臭氧浓度为 3.0 mg/L 时, 臭氧对 MIB 的去除率较高。为讨论将臭氧氧化作为实际水厂中预氧化方式的可行性, 实验以松花江水为本底考察天然水本底对臭氧降解 MIB 的影响。

分别比较松花江水和蒸馏水为本底臭氧氧化降解水中 MIB 效果, 从图 6 可以看出, 以蒸馏水为本底, 氧化 20min, MIB 去除率为 97%; 以松花江江水为本底, 臭氧氧化 MIB 去除率为 92%, 两者仅相差 5%, 不同水质对臭氧氧化去除 MIB 效率的差别不大。究其原因主要可能有 2 方面原因, 一是松花江原水中自由基捕获剂碳酸盐和重碳酸盐含量较低, 测得无机碳(IC)一般为 $2 \sim 5 \text{ mg/L}$, 本次试验测得松花江原水的 TOC 为 3.5 mg/L , IC 为 4.5 mg/L (换算为碳酸盐约为 23 mg/L), 对照图 5 可以看出, 碳酸盐在此范围内对自由基抑制能力较低; 另一方面松花江原水中的腐殖质(NOM)可能对臭氧氧化过程起到一定的促进作用。

臭氧在天然水中分解的历程, 可以用 2 阶段理论来解释^[13]。即向天然水体中加入臭氧, 臭氧消耗常分为 2 个步骤: 第 1 步为快速消耗阶段, 也称为



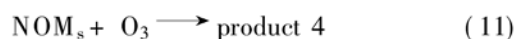
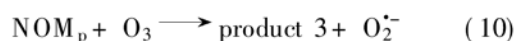
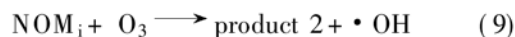
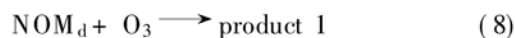
碱度 = 1.45 mol/L , $[\text{TOC}] = 3.51 \text{ mg/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 15.0 \text{ mg/L}$,

$[\text{Mg}^{2+}] = 19.8 \text{ mg/L}$, 其它条件同图 5

图 6 不同水质本底对臭氧降解 MIB 的影响

Fig. 6 Effect of different water qualities on ozonation of MIB

ID 阶段 (instantaneous ozone demand); 第 2 步为缓慢分解阶段。各个阶段可能很大程度上受水体基质如天然有机物(NOM)的影响。可以将天然水体中 NOM 分为 4 类, 其中 NOM_d 是水中可以与臭氧直接反应的天然有机物; NOM_i , NOM_p 和 NOM_s 分别是在臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的链式反应中诱发剂、促进剂和终止剂的天然有机物。根据 Park 等人^[13]研究结果, 无论 O_3 投量多少, 都有约一半的臭氧在 ID 阶段消耗, 主要进行 (8) 反应, 然后是 (9) 和 (10) 反应。所以, 通过这 2 步反应产生 $\cdot\text{OH}$ 可能是反应初期以松花江江水为本底的 MIB 的降解速率较快的主要原因。反应后期, 天然水体降解速率比蒸馏水低, 是由于天然水体中 NOM, DOC, Ca^{2+} , Mg^{2+} 含量均较高, 水质条件的综合作用导致氧化能力有所降低。说明以臭氧为氧化剂, 进行预氧化去除天然水体中的臭味物质是可行的。



3 结论

(1) 与臭氧氧化相比, 几种常见的氧化剂如次氯酸钠、高锰酸钾、二氧化氯、过氧化氢对饮用水中臭味物质 MIB 的氧化去除效果相对较低。

(2) pH 升高, 臭氧氧化去除 MIB 的能力明显增加, 但当 pH 为 10 左右时, MIB 的臭氧氧化去除率反而略有下降。典型的自由基抑制剂(叔丁醇和碳酸盐)能明显地抑制臭氧氧化去除 MIB, 说明臭氧氧化分解 MIB 遵循自由基作用机理。

(3) 以蒸馏水和松花江江水为本底进行对比试验,发现臭氧氧化 20min 后 2 种条件下对 MIB 去除率相差不大,分别为 97% 和 92%,说明臭氧氧化 MIB 的过程受水质影响较小.以臭氧为氧化剂,对富营养化水体产生的天然臭味进行预氧化时,可有效地去除水体中异嗅物质 MIB.

参考文献:

- [1] Liang C Z, Wang D S, Yang M, *et al.* Removal of earthy-musty odorants in drinking water by powdered activated carbon [J]. *Journal of Environmental Science and Health - Part A*, 2005, **40**(4): 767~ 778.
- [2] Ho L, Newcomb G. Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation [J]. *Water Research*, 2005, **39**(15): 3668~ 3674.
- [3] Collivignarelli C, Sorlini S. AOPs with ozone and UV radiation in drinking water: contaminants removal and effects on disinfection byproducts formation [J]. *Water Science and Technology*, 2004, **49**(4): 51~ 56.
- [4] Lalezary S, Pirbazari M, McGuire M J. Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds [J]. *Journal of American Water Works Association*, 1986, **78**(3): 62~ 69.
- [5] Glaze W H, Schep R, Chauncey W, *et al.* Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply[J]. *Journal of American Water Works Association*, 1990, **82**(5): 79~ 84.
- [6] Ku Y, Su W J, Shen Y S. Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, **35**(10): 3369~ 3374.
- [7] Staehelin J, Hoigné J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. *Environmental Science and Technology*, 1982, **16**(10): 676~ 681.
- [8] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Research*, 1981, **15**(4): 449~ 456.
- [9] Zehavi D, Rabani J. Pulse radiolytic investigation of Oaq radical ion [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1971, **75**(11): 1738~ 1744.
- [10] Beltran F J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems [M]. New York: Lewis Publishers, 2004. 16~ 20.
- [11] Hoigné J. Inter calibration of OH radical sources and water quality parameters [J]. *Water Science Technology*, 1997, **35**(4): 1~ 8.
- [12] 王凯雄. 水化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 252~ 253.
- [13] Park H S, Hwang J M, Kang J W, *et al.* Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate [J]. *Water Research*, 2001, **35**(11): 2607~ 2614.