

饮用水中典型致嗅物质去除技术研究

李勇¹, 陈超¹, 张晓健¹, 刘尧¹, 张晓慧², 朱晓辉², 戴吉胜³, 许欢³

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 3. 东莞市东江水务有限公司, 东莞 523112)

摘要: 为去除某市饮用水中的嗅味, 根据该市饮用水水源中致嗅物质的组成特点, 采用氧化、吸附和臭氧活性炭对其中典型致嗅物质的去除效果及工艺选择进行了研究. 结果表明, 硫醇硫醚类物质可以用氧化法有效去除, 对土嗅素(geosmin)和 2-甲基异莰醇(2-MIB)采用氧化法和活性炭吸附法均有效, 但吸附法的效果更好; 当原水中硫醇、硫醚类致嗅物质浓度 $< 20 \mu\text{g/L}$, 不含有其他类型致嗅物质时, 可以采用强化混凝 + 高锰酸钾氧化工艺去除; 当原水中 geosmin、2-MIB 等微生物代谢产物类致嗅物质浓度 $< 30 \text{ ng/L}$, 不含有硫醇硫醚类致嗅物质时, 可以采用强化混凝 + 粉末活性炭吸附工艺去除; 当原水中硫醇、硫醚类致嗅物质浓度 $> 20 \mu\text{g/L}$, geosmin、2-MIB 浓度 $> 30 \text{ ng/L}$ 时, 需要增加臭氧活性炭深度处理工艺; 当原水中硫醇、硫醚类致嗅物质浓度 $> 150 \mu\text{g/L}$, 或者土嗅素、2-MIB 的浓度 $> 100 \text{ ng/L}$ 时, 需要根据致嗅物质组成特点, 选择预 KMnO_4 氧化或者粉末活性炭吸附 + 臭氧活性炭深度处理的组合工艺去除.

关键词: 饮用水; 嗅味; 乙硫醇; 土嗅素; 2-甲基异莰醇

中图分类号: X522; TU991.21 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3049-05

Removal Technology of Typical Odorant in Drinking Water

LI Yong¹, CHEN Chao¹, ZHANG Xiao-jian¹, LIU Yao¹, ZHANG Xiao-hui², ZHU Xiao-hui², DAI Ji-sheng³, XU Huan³

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 3. Dongjiang Water Affairs Co. Ltd., Dongguan 523112, China)

Abstract: To eliminate the odor in drinking water of one City in China, a study was performed on the typical odorant removal technology and removal processes. Its results showed that as typical odorants, ethanethiol was effectively removed by oxidation and geosmin and 2-MIB were removed by both oxidation and adsorption, but geosmin and 2-MIB's adsorption effect was better than oxidation. When thiol and thioether in raw water was less than $20 \mu\text{g/L}$, furthermore, there was not any other odorant, potassium permanganate oxidation should be equipped with enhanced coagulations. When geosmin and 2-MIB in raw was less than 30 ng/L , activated carbon adsorption should be equipped with enhanced coagulations. When thiol and thioether in raw water was more than $20 \mu\text{g/L}$, or geosmin and 2-MIB was more than 30 ng/L , ozone-activated carbon process should be added after the conventional water treatment process. When thiol and thioether in raw water was more than $150 \mu\text{g/L}$, or geosmin and 2-MIB was more than 100 ng/L , preoxidation or adsorption of powder activated carbon at intake should be combined with ozone-activated carbon according to the odorant composing.

Key words: drinking water; taste and odor; ethanethiol; geosmin; 2-MIB

饮用水的嗅味直接影响水的可饮性, 严重损害饮用水的质量, 是人们对饮用水的安全性最为直接的参数, 人们要求解决饮用水中嗅味问题的呼声越来越强烈^[1]. 而现有常规给水处理工艺难以去除水中的嗅味, 对于水中嗅味的来源以及其去除技术研究成为国内外给水处理中的难题和研究热点之一.^[2~4]

水的嗅味是由水中含有的某些化合物, 即致嗅物质引起的. 根据其来源, 水中的致嗅物质可分为 2 大类: 一类属于天然来源, 大多数是从土壤、岩石中析出的矿物质, 如铁、锰等; 更重要的是另一类人类活动影响的结果, 人类一方面直接向水体中排放致嗅化合物, 如酚类化合物等, 另一方面水中有机物的分解产物(如硫醇、硫化氢、胺类等)以及水中某些微

生物的代谢产物(如土嗅素和 2-MIB 等)的释放, 使水产生嗅味.

国外自 20 世纪 50 年代就开始了饮用水嗅味的研究, 特别是针对微生物代谢产物类致嗅物质(如土嗅素^[5]和 2-MIB 等)的去除^[6, 7]、分析定量技术^[8]研究已经开始走向成熟^[9], 有的已经开展实际水厂和实际水体^[10]中嗅味的去除工作^[11], 而对于其它类致嗅物质的研究很少, 特别是对水中硫醇硫醚类致嗅物质的研究鲜见报道. 而国内在饮用水中嗅味问题的研究起步较晚.

收稿日期: 2007-12-12; 修订日期: 2008-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(50778097); 国家科技支撑计划项目(2007BAC26B03)

作者简介: 李勇(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水深度处理, E-mail: yongli05@mails.tsinghua.edu.cn

2006 年 4 月至次年 3 月,对我国南方某市水源水——D 江水中致嗅物质组成进行了研究.结果表明,除了常见的土嗅素和 2-MIB 外,硫醇硫醚类厌氧产物也是重要的组成部分.产生这些致嗅物质的原因主要是因为市内运河污染严重,且流动性差,具有湖泊水体的性质,微生物的代谢产生土嗅素类致嗅物质;同时较高负荷有机物的厌氧分解产生了硫醇硫醚类致嗅物质,使水体发臭.雨季到来时,这些致嗅物质随径流或者排洪进入 D 江,造成了饮用水中的嗅味.

由于我国水污染比较普遍,许多城市都有类似的市内排污泄洪的河渠,在南方,河流密布、雨水多,这种情况尤其普遍和严重,D 江水中的嗅味问题在我国有一定的普遍性.因此分别选取乙硫醇、土嗅素和 2-MIB 作为饮用水中硫醇硫醚类致嗅物质和微生物代谢产物类致嗅物质的典型致嗅物质,研究其不同去除技术和工艺的效果.

1 材料与方法

1.1 试验材料

(1)仪器与设备 气相色谱仪(6890 型,配 FPD 监测器,美国安捷伦公司);六联搅拌器(ZR4-6,深圳市中润水工业技术发展有限公司);气相色谱-质谱联用仪(QP5000GC-5973MSD,日本岛津公司);电磁加热器(PC-420,美国 Supelco 公司);SPME 萃取头(65 μm PDMS/DVB,美国 Supelco 公司).

(2)标准物质与试剂 土嗅素:标准物质,100 $\mu\text{g/mL}$ (甲醇溶液,美国 FLUKA 公司);2-甲基异茨醇(2-MIB):标准物质,100 $\mu\text{g/mL}$ (甲醇溶液,美国 FLUKA 公司);乙硫醇:色谱纯(美国安谱公司).其它试验室常用药剂均为分析纯.

1.2 试验方法

1.2.1 氧化去除试验

用去离子水或者 D 江原水配置一定浓度的典型致嗅物质(乙硫醇、土嗅素和 2-MIB)溶液水样,分别加入到1 000 mL的六联搅拌器烧杯中.向烧杯中加入一定剂量的氧化剂后,立即启动六联搅拌器(其中一只烧杯不加氧化,做为空白对比),以 110 r/min 的速率匀速搅拌.每隔一定时间取水样,用过量硫代硫酸钠终止氧化反应,测定水样中致嗅物质浓度.D 江原水水质如表 1 所示.

1.2.2 粉末活性炭吸附去除试验

粉末活性炭选用大同云光活性炭有限公司产品,其碘值为 999 mg/g,亚甲蓝 228 mg/g.粉末活性炭

表 1 D 江原水水质

Table 1 Characters of raw water in D river

指标	平均值	最大值	最小值
高锰酸盐指数/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2.5	4.7	1.5
浊度/NTU	1	5	0.5
DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.5	2.5	1.2

在 120℃下烘干,经 325 目筛分后,取筛下部分使用.

用去离子水或者 D 江原水配置一定浓度的典型致嗅物质(乙硫醇、土嗅素和 2-MIB)溶液水样,放入 250 mL 具塞锥形瓶中,加入一定量的粉末活性炭后,立即在水浴振荡器中用 110 r/min 的转速振荡,一定时间后停止振荡,立即将水样进行抽滤后测定其中致嗅物质浓度.其中一个锥形瓶不加粉末活性炭,作为空白对比.

1.2.3 臭氧活性炭去除试验

在 C 市某水厂进行一组中试规模(0.56 m^3/h)的臭氧活性炭工艺动态试验.试验中,臭氧接触方式采用钛板曝气,有效深度 3.6 m.活性炭采用大同云光破碎炭 8 $\times$ 16 目,填装高度为 2 m.运行时水厂滤池出水自下而上流过臭氧接触反应柱,臭氧气体通过曝气头与水接触,接触时间 15 min.臭氧化出水自上而下流过活性炭滤柱,滤速取 8 m/h,工作周期为 7 d.先气冲后水冲,气冲强度为 55 $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,气冲 2 min;水冲强度为 40 $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,膨胀度为 15% ~ 20%,水反冲时间 7 ~ 8 min.

2 结果与讨论

2.1 典型致嗅物质的氧化去除技术

2.1.1 乙硫醇的氧化去除

图 1(a)表示了去离子水中,水厂常规投加量条件下,4 种常用氧化剂(O_3 、 KMnO_4 、 Cl_2 、 ClO_2)对乙硫醇的去除效果,从图 1(a)可以看出,氧化技术对乙硫醇的去除效果良好,不同氧化剂去除乙硫醇的效果不同,在相近初始浓度(200 $\mu\text{g/L}$,该浓度与 D 江异嗅最严重时的臭阈值相同)条件下,要将乙硫醇浓度降低到嗅阈值(约 5 $\mu\text{g/L}$)以下,臭氧氧化所需要的接触时间最短,其次为二氧化氯,而水厂普遍使用的氯和高锰酸钾所需要的接触时间 $> 1\text{ h}$.

图 1(b)表示了原水条件下氧化剂对乙硫醇的去除过程.从中可以看出,由于原水中存在的其它还原性物质消耗了一部分氧化剂,原水条件下 3 种氧化剂对乙硫醇的去除效率均有所下降,变化最大的是 Cl_2 和 ClO_2 , KMnO_4 次之.结合 3 种氧化剂的市场和价格因素,针对硫醇硫醚类物质的氧化,在实际水

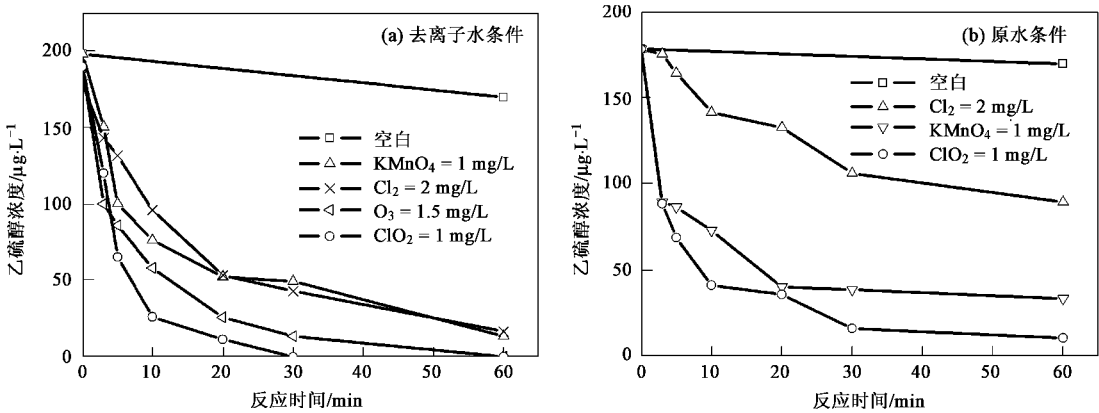


图 1 不同水质条件下不同氧化剂氧化去除乙硫醇过程
Fig.1 Ethanethiol's oxidation process with different oxidant

厂工艺中宜采用 KMnO_4 作为预处理氧化剂.

另外,从图 1(b)还可以看出,在 raw 水条件下, 1 mg/L 的高锰酸钾难以应对进厂水乙硫醇浓度较高的情况,而过高投量的高锰酸钾会产生出水色度升高和资源浪费的问题,因此采用高锰酸钾预氧化只能应对进水乙硫醇较低的情况.特别在水厂不具备长时间氧化条件的情况下,预氧化只能与混凝同时进行, 1 mg/L 的高锰酸钾能应对的乙硫醇浓度在 $25 \mu\text{g/L}$ 左右.

2.1.2 土嗅素和 2-MIB 的 KMnO_4 氧化去除

图 2 表示了去离子水条件下,高锰酸钾对土嗅素和 2-MIB 的氧化过程.从中可以看出,高锰酸钾在去离子水中对土嗅素和 2-MIB 的去除效果并不理想,去除率都不到 20%,且氧化反应速度缓慢,这与文献[12]中的研究结果相一致,因此土嗅素和 2-MIB 不适宜用氧化技术去除.

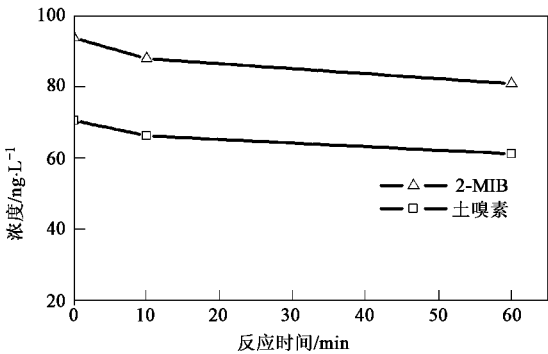


图 2 去离子水条件下,土嗅素和 2-MIB 的 KMnO_4 氧化去除过程
Fig.2 Geosmin and 2-MIB's oxidation process with KMnO_4 in deionization water

2.2 典型致嗅物质的活性炭吸附技术

2.2.1 乙硫醇的粉末炭去除效果

图 3 表示了投加量为 10 mg/L 时,粉末活性炭对乙硫醇的去除情况.可以看出,无论 raw 水还是去离子水条件下,乙硫醇的活性炭去除效果都不好,30 min 后,乙硫醇浓度的下降速率和空白样的浓度下降速率基本一致,去除率仅为 32%,30~120 min 内乙硫醇浓度的下降主要是水样自身挥发所致.

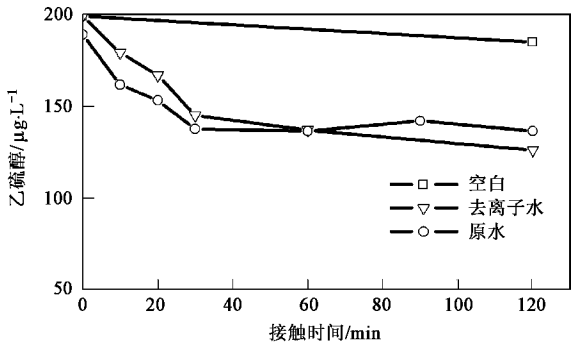


图 3 活性炭对乙硫醇的吸附去除效果
Fig.3 Activated carbon's adsorption effect on ethanethiol with powder activated carbon

2.2.2 土嗅素和 2-MIB 的活性炭吸附去除效果

图 4 表示了去离子水条件下粉末活性炭吸附土嗅素和 2-MIB 的吸附过程,可以看出,粉末活性炭对土嗅素和 2-MIB 有很好的去除效果.粉末活性炭对土嗅素的吸附作用主要在前 60 min,对 2-MIB 的吸附作用主要在前 180 min,土嗅素浓度达到平衡所需要的时间明显小于 2-MIB 浓度达到平衡所需要的时间.可见粉末活性炭对土嗅素的吸附效果好于 2-MIB,这主要是由于土嗅素具有类似苯环的结构,易于被活性炭吸附.

另外,考虑在 raw 水条件下有机物的竞争吸附作用,活性炭去除嗅味的效果将受到影响,并且水厂不

具备长时间吸附条件时,当原水中土嗅素、2-MIB等微生物代谢产物类致嗅物质浓度 < 30 ng/L,不含有硫醇硫醚类致嗅物质时,可以采用强化混凝 + 粉末活性炭吸附的强化常规工艺去除.

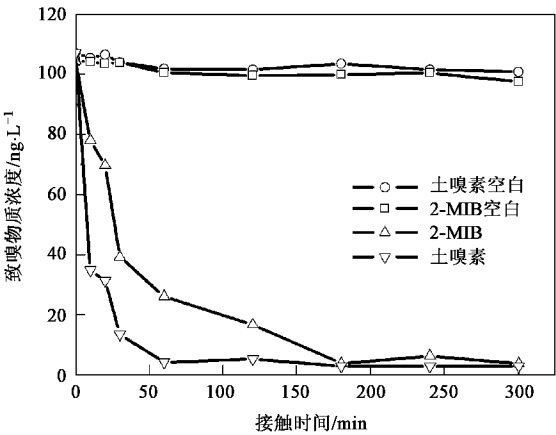


图 4 粉末活性炭对土嗅素及 2-MIB 的吸附去除过程
Fig.4 Powder activated carbon's adsorption process for geosmin and 2-MIB

2.3 典型致嗅物质的臭氧活性炭组合技术

2.3.1 乙硫醇的臭氧活性炭去除效果

图 5 表示了臭氧活性炭对乙硫醇的去除特性,从中可以看出,随着臭氧投加量的增加,乙硫醇的去除率一直增加,当臭氧投加量(O_3 /水) > 2.5 mg/L 以后,乙硫醇的去除率增加变得缓慢.这是由于当臭氧投加量(O_3 /水) > 3 mg/L 时,臭氧接触塔的传质效率下降,大部分臭氧随尾气溢出所导致的.同时,臭氧活性炭对乙硫醇的去除主要通过臭氧实现,活性炭能发挥的作用有限;进一步说明乙硫醇易于被氧化去除,而不易被活性炭吸附去除.

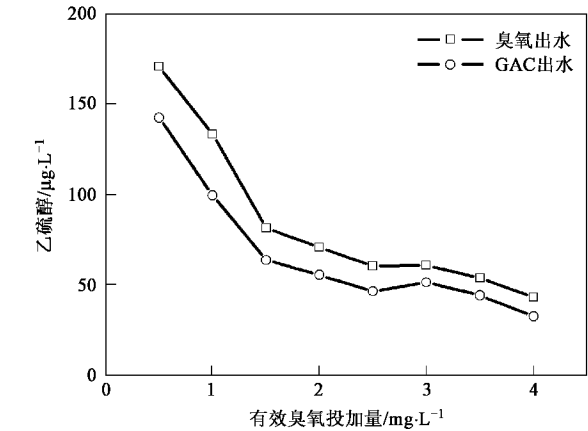
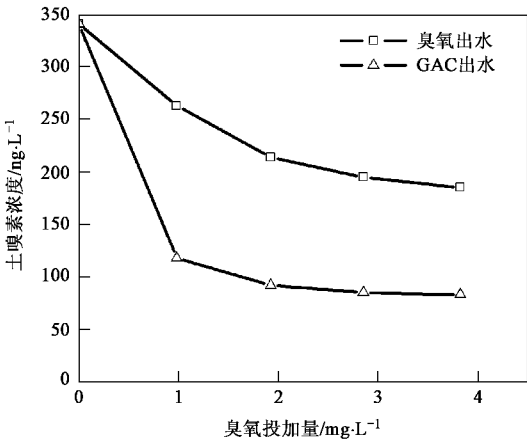


图 5 臭氧活性炭对乙硫醇的去除特性(源水配水)
Fig.5 Ozone-activated carbon's removal efficiency on ethanethiol's with (prepared with source water)

另外,从图 5 中还可以看出,臭氧活性炭工艺可以应对较高的进水乙硫醇浓度,但当进水中乙硫醇的浓度 > 150 μg/L 时,臭氧活性炭的出水很难达到嗅阈值以下,因此要在进水口处增加预高锰酸钾氧化工艺.

2.3.2 土嗅素和 2-MIB 的臭氧活性炭去除效果

图 6 表示了不同臭氧投量下土嗅素和 2-MIB 的去除效果.从中可见,随着有效臭氧投加量的增加,臭氧活性炭出水的土嗅素和 2-MIB 浓度随之下降.当有效臭氧投加量(O_3 /水) > 2 mg/L 时,臭氧活性炭工艺对土嗅素和 2-MIB 的去除效果影响不大.同时当有效臭氧投加量 > 2 mg/L 时,单独的活性炭对于土嗅素的去除效果有所下降,这是可能由于在臭氧的作用下,水中的其他有机物的可生物降解与吸附性能增强,与土嗅素发生竞争吸附作用的结果.

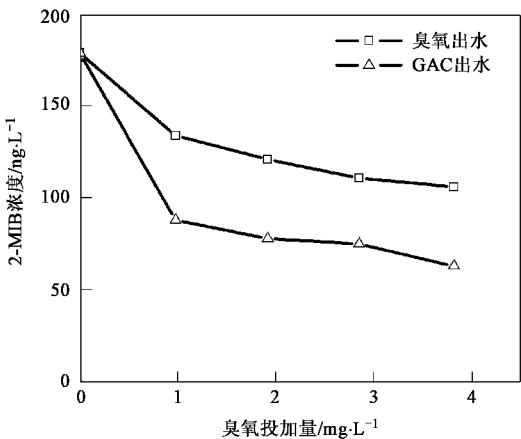


图 6 土嗅素和 2-MIB 的臭氧活性炭去除效果(源水配水)
Fig.6 Geosmin and 2-MIB's removal with ozone-activated carbon (prepared with source water)

臭氧活性炭可以应对进水土嗅素或 2-MIB 浓度 > 20 ng/L 时的异嗅问题, 但当进水土嗅素或 2-MIB 的进水浓度 > 100 ng/L 时, 臭氧活性炭工艺出水土嗅素或 2-MIB 很难降低到嗅阈值以下. 此时, 应该根据需要在进水口或者于混凝池投加粉末活性炭进行预处理.

3 结论

(1) 乙硫醇等硫醇硫醚类致嗅物质的还原性、极性较强、易被氧化去除, 不易被吸附去除; 土嗅素和 2-MIB 等微生物代谢产物类致嗅物质的还原性、极性较弱、易被吸附去除. 土嗅素的活性炭吸附去除效果好于 2-MIB.

(2) 从典型致嗅物质的氧化技术、吸附技术、臭氧活性炭联用技术的去除效果来看, 应该根据致嗅物质的组成采取不同的致嗅物质去除工艺. 通过采用强化常规处理、增加深度处理来提高处理系统对致嗅物质的去除, 形成可适应不同水源、不同季节、不同致嗅物质种类的饮用水处理工艺.

(3) 当原水中硫醇、硫醚类致嗅物质浓度 < 20 $\mu\text{g/L}$, 不含有其他类型致嗅物质时, 可以采用强化混凝 + 高锰酸钾氧化工艺去除; 当原水中土嗅素、2-MIB 等微生物代谢产物类致嗅物质浓度 < 30 ng/L, 不含有硫醇硫醚类致嗅物质时, 可以采用强化混凝 + 粉末活性炭吸附工艺去除; 当原水中硫醇、硫醚类致嗅物质浓度 > 20 $\mu\text{g/L}$, 土嗅素、2-MIB 浓度 > 30 ng/L 时, 需要增加臭氧活性炭深度处理工艺; 当原水中硫醇、硫醚类致嗅物质浓度 > 150 $\mu\text{g/L}$, 或者土嗅素、2-MIB 的浓度 > 100 ng/L 时, 需要根据致嗅物质组成特点, 选择预 KMnO_4 氧化或者粉末活性炭吸附 + 臭氧活性炭深度处理的组合工艺去除.

致谢: 感谢国家自然科学基金委、东莞市城市管理局和东江水务有限公司监测站的大力支持, 感谢东江水务有限公司第四水厂对试验工作的支持和

帮助.

参考文献:

[1] 纪荣平, 吕锡武, 李先宁. 富营养化水源水中嗅味物质的去除技术[J]. 给水排水, 2004, 30(10): 8-13.

[2] 刘伟, 蔡国庆, 李永民, 等. 高锰酸盐预氧化除藻工艺对含藻水中溶解性有机物的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(2): 220-224.

[3] Meunier L, Canonica S, von Gunten U. Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality[J]. Water Research, 2006, 40(9): 1864-1876.

[4] Ligor M, Buszewski B. An investigation of the formation of taste and odour contaminants in surface water using the headspace SPME-GC/MS method[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2006, 15(3): 429-435.

[5] Persson F, Heinicke G, Hedberg T, et al. Removal of geosmin and MIB by biofiltration-An investigation discriminating between adsorption and biodegradation[J]. Environmental Technology, 2007, 28(1): 95-104.

[6] Morran J, Marchesan M. Taste and odour testing: how valuable is training? [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(9): 69-74.

[7] Hoko Z. An assessment of the water quality of drinking water in rural districts in Zimbabwe. The case of Gokwe South, Nkayi, Lupane, and Mwenzi districts[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2005, 30(11-16): 859-866.

[8] Jim V. Analysis of taste-and odor-causing compounds in drinking water using solid-phase microextraction[J]. American Laboratory, 2003, 35(17): 42-46.

[9] Beryl Z, Susan B W. Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths[J]. Water Research, 2006, 40: 1741-1753.

[10] Reiss C R, Robert C, Owen C, et al. Control of MIB, geosmin and TON by membrane systems[J]. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2006, 55(2): 95-108.

[11] Andreas P, von Gunten U. Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(2): 626-631.

[12] Liang C Z, Wang D S, Ge X P, et al. Comparative study on the removal technologies of 2-methylisoborneol (MIB) in drinking water [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 18: 47-51.