

# 羟基自由基氧化降解水中二-甲基异茨醇

成建国<sup>1</sup>,白敏冬<sup>2\*</sup>,余忆玄<sup>1</sup>,田一平<sup>1</sup>,张芝涛<sup>1\*</sup> (1.大连海事大学轮机学院环境工程研究所,辽宁 大连 116026; 2.厦门大学环境与生态学院海洋生物资源开发利用协同创新中心,福建 厦门 361102)

**摘要:** 二-甲基异茨醇(2-MIB)是一种由蓝绿藻以及放线菌等微生物产生,具有桥环结构的饱和叔醇,在水中具有令人厌恶的土霉味,常规水处理工艺难以对其氧化降解.利用大气压强电离子生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),对 2-MIB 进行氧化降解,确定了其氧化剂量效应、时间效应关系,并利用 GC-MS 对 2-MIB 氧化降解过程中间产物的分析,推断其氧化降解机制.结果表明:对初始浓度为 150,300ng/L 的 2-MIB,分别投加总氧化剂 TRO 1.8,2.3mg/L,接触反应 6s 去除率分别为 96%和 97.6%,处理后残余浓度低于 10ng/L (低于人类嗅阈值).在 2-MIB 水样中加入 $\cdot\text{OH}$  淬灭剂叔丁醇(TBA)后,2-MIB 的去除效果明显降低,证明氧化降解 2-MIB 的主要为 $\cdot\text{OH}$ .另外通过对氧化降解过程中间产物分析表明, $\cdot\text{OH}$  能破坏 2-MIB 的桥环结构,并最终矿化生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ .

**关键词:** 二-甲基异茨醇; 羟基自由基; 氧化降解; 矿化

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2017)11-4166-07

**Degradation of 2-methylisoborneol in water by hydroxyl radical.** CHENG Jian-guo<sup>1</sup>, BAI Min-dong<sup>2\*</sup>, YU Yi-xuan<sup>1</sup>, TIAN Yi-ping<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-tao<sup>1\*</sup> (1.Environmental Engineering Institute, Marine engineering college, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China ;2.Collaborative Innovation Center for Exploitation and Utilization of Marine Biological Resources, College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China). *China Environmental Science*, 2017,37(11) : 4166~4172

**Abstract :** 2-methylisoborneol (2-MIB) produced by cyanobacteria and actinomycetes is a saturated bicyclic-tertiary alcohol, which can cause earthy/musty taste and odor in surface water. Moreover, 2-MIB is usually difficult to be decomposed and removed by conventional water treatment process. In this paper, hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) generated by a strong ionization discharge process at atmosphere pressure was used to degrade 2-MIB in water, of which the removal efficiency including dose effects and contact reaction time were investigated. The intermediate products formed in  $\cdot\text{OH}$  treatment process were analyzed by GC-MS, and the oxidative degradation mechanism of 2-MIB by  $\cdot\text{OH}$  was discussed. Results show that the removal rate for 2-MIB with initial concentration of 150and 300ng/L could reach 96% and 97.6% within 6.0s, while the total reactive oxidant (TRO) dose were 1.8and 2.3mg/L, respectively. After  $\cdot\text{OH}$  treatment, the concentration of 2-MIB in water was lower than 10ng/L (lower than the human olfactory threshold). The degradation effects of 2-MIB were obviously reduced by the  $\cdot\text{OH}$  scavengers tertiary butyl alcohol (TBA), indicating that  $\cdot\text{OH}$  should be the main oxidant for 2-MIB oxidative degradation. By analyzing the intermediates produced in the oxidative degradation process, it was found that the bridge ring structures of 2-MIB could be destroyed by  $\cdot\text{OH}$  and finally mineralized to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Key words :** 2-methylisoborneol ; hydroxyl radical ; oxidative degradation ; mineralization

我国饮用水来源以大的河流湖泊为主,全国 70%以上的河流湖泊遭受了不同程度污染.在水华爆发时藻类大量繁殖、死亡过程中会产生致嗅物质导致饮用水变臭,水质质量下降.其中由蓝绿藻以及放线菌产生的次级代谢产物 2-MIB 是导致饮用水水体产生令人厌恶的土霉味的原因之一<sup>[1-3]</sup>.在夏季和初秋季节饮用水中 2-MIB 浓度

可达到 100ng/L 或更高,武汉东湖 2-MIB 最高时

收稿日期: 2017-04-07

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAC06B01,2013BAC06B02); 国家重大科研仪器研制项目(NSFC:61427804);科技部创新人才推进计划重点领域创新团队(2015RA4008);辽宁省重点实验室基础研究项目(LZ2015008)

\* 责任作者, 白敏冬, 教授, mindong-bai@163.com; 张芝涛, 教授, newzhangzhitao@163.com

达 317ng/L<sup>[4]</sup>.日本霞浦水库污染严重时 2-MIB 含量超过 500ng/L<sup>[5]</sup>.我国新《生活饮用水卫生标准(GB5749 2006)》<sup>[6]</sup>中规定 2-MIB 检出限值为 10ng/L.

2-MIB 是一种桥环结构的饱和叔醇,化学结构稳定极难氧化降解,常规的饮用水处理工艺:混凝沉淀、沙滤、氯消毒等都无法有效去除 2-MIB,另外常规氧化剂如:O<sub>3</sub>、HClO、ClO<sub>2</sub>、KMnO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 也难以有效的氧化降解 2-MIB<sup>[7-8]</sup>.研究表明,Cl<sub>2</sub>、ClO<sub>2</sub> 对 2-MIB 去除能力很弱,反应 72h 去除率低于 50%<sup>[9]</sup>;另有研究表明,KMnO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 NaClO 对 2-MIB 的氧化降解效果均较差<sup>[10]</sup>.

近年来,高级氧化技术在水中臭味物质的去除研究较多.研究表明,以羟基自由基为主的高级氧化技术能有效的氧化降解 2-MIB.例如李学艳等人报道得 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化技术<sup>[11]</sup>,Tran 等人报道得 TiO<sub>2</sub>/UV 光催化技术<sup>[12]</sup>,都能对水中 2-MIB 进行有效的氧化降解.

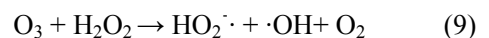
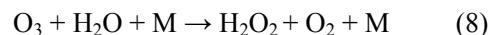
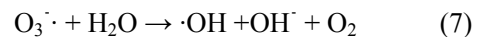
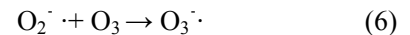
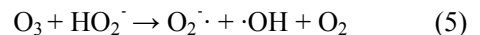
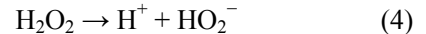
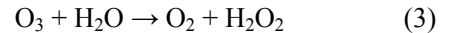
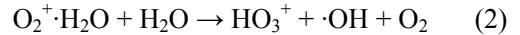
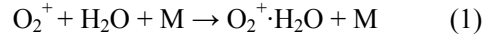
以羟基自由基(·OH)为主的高级氧化剂技术,其优势为·OH 的氧化还原电位高(2.80V),是仅次于氟的强氧化剂,而且·OH 与 2-MIB 反应速率常数高达 10<sup>9</sup>M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>,它可以断开 2-MIB 的桥环结构对其快速氧化降解.本文采用大气压强电离放电电解氧高效生成·OH 的方法,对水中臭味物质 2-MIB 进行快速氧化降解.研究了不同初始浓度 2-MIB 的去除氧化剂量效应和时间效应,并通过利用 GC-MS 对 2-MIB 氧化降解过程中间产物的分析进一步深入研究了·OH 氧化降解 2-MIB 机制.

## 1 实验原理与方法

### 1.1 实验原理

羟基自由基快速氧化降解 2-MIB 实验原理如图 1 所示,首先 O<sub>2</sub> 经过减压阀通入到等离子体源中,在高频高压电源(7kV,10kHz)激励条件下,在等离子体源窄间隙(0.2mm)中形成微流柱和微辉光强电离放电<sup>[13]</sup>.通入的 O<sub>2</sub> 在窄间隙放电通道内被电离和电解生成 O<sub>2</sub><sup>+</sup>、O(<sup>1</sup>D)、O、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)、O<sub>3</sub> 等氧活性粒子<sup>[14-16]</sup>,然后氧活性粒子

经过检测仪和流量计,利用射流器注入水中.注入过程中在快速射流和空穴效应下氧活性粒子与水分子迅速反应生成氧化能力更强的·OH 及其它氧自由基包括 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HO<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sub>3</sub><sup>-</sup>、HO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等,氧活性粒子在水中等离子体反应过程如式(1)~式(9)所示<sup>[14,17-19]</sup>.



含 2-MIB 水样由水泵泵入管路中,在射流器中与生成的氧自由基接触反应,生成的·OH 对 2-MIB 进行快速氧化降解(见式(10)),管路中设置 6 个取样点,每个取样点接触反应时间间隔 1s.另外为了研究·OH 对 2-MIB 氧化降解的贡献,选择叔丁醇(TBA)作为·OH 淬灭剂<sup>[20]</sup>,在含 2-MIB 水样中加入不同浓度 TBA,然后水样按照图 1 实验流程进行处理.

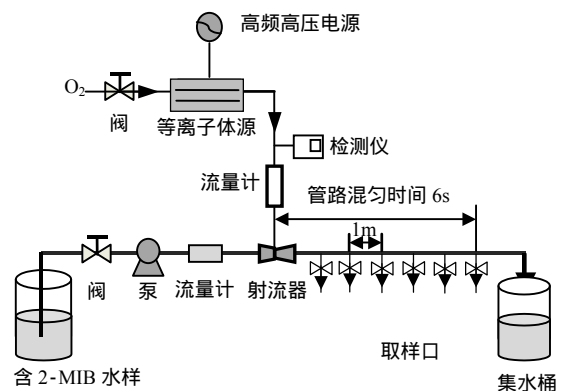
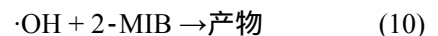


图 1 ·OH 氧化降解 2-MIB 装置示意

Fig.1 Apparatus schematic of oxidative degradation 2-MIB by ·OH

### 1.2 分析方法

溶于水中的氧自由基统称总氧化剂用 TRO

(mg/L)表示,测试方法采用 KI-4-氨基-N,N-二乙基苯胺 (DPD)分光光度法,该方法依据美国 EPA 330.5 标准,由紫外可见分光光度仪测定(美国 EPA Method 330.5, US)<sup>[15]</sup>.

水中 2-MIB(Wako, Japan)采用 HP-SPME 吸附浓缩后用 GC-MS 分析.取处理后水样 20mL 移入 40mL 带聚四氟乙烯涂层的顶空瓶中,加入 6g NaCl(使用前 450 °C 烘烤 4h),插入 SPME 萃取头(聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯涂层纤维 65 $\mu$ m PDMS/DVB) (Supelco, USA),于 65 °C、搅拌速度 1200r/min 条件下进行样品富集 30min,然后拔出萃取头迅速插入 GC 进样口对样品解析进行分析<sup>[21]</sup>.

GC-MS(Agilent 7890A-5975C, USA)条件:采用不分流进样模式,进样口温度 250 °C,解析时间 3min(1min 进样时间, 2min 吹扫清理萃取头).毛细管柱(HP-5MS;30m $\times$ 0.250mm $\times$ 0.25 $\mu$ m):载气高纯 He,流量 1.0mL/min,升温条件:40 °C(保持 2min)然后升高到 140 °C(4 °C/min)继续升高到 280 °C(10 °C/min)保持 5min.MS 四级杆 150 eV、离子源 230 eV.定性分析:质谱全扫描  $m/z$  30-500, 2-MIB 特征离子 95、108、168 定量分析:选择性离子扫描 2-MIB 选择性特征离子  $m/z$ :95<sup>[22]</sup>.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 氧化剂剂量对 2-MIB 去除的影响

按照图 1 所示,对不同浓度 2-MIB 水样进行处理.2-MIB 初始浓度分别为 150 和 300ng/L,处理后水样在第 6 个取样点取样检测,接触氧化降解时间为 6s.2-MIB 去除效果与氧化剂剂量效应关系如图 2 所示,随着注入的总氧化剂 TRO 浓度的增加,2-MIB 氧化降解率也逐渐增加.当 TRO 为 0.8mg/L 时,初始浓度为 150,300ng/L 的 2-MIB 处理后分别剩余 38,148ng/L;当 TRO 提高到 1.8mg/L 时,150ng/L 的 2-MIB 降解到 6ng/L,降解率为 96%;继续提高 TRO 到 2.3mg/L, 300ng/L 的 2-MIB 处理后残余浓度为 7ng/L,低于人类嗅阈值.可见 2-MIB 初始浓度越高需要投加的 TRO 剂量也越高,最终处理后水中 2-MIB 残余低于《生活饮用水卫生标准(GB5749 2006)》<sup>[6]</sup>要求限值.

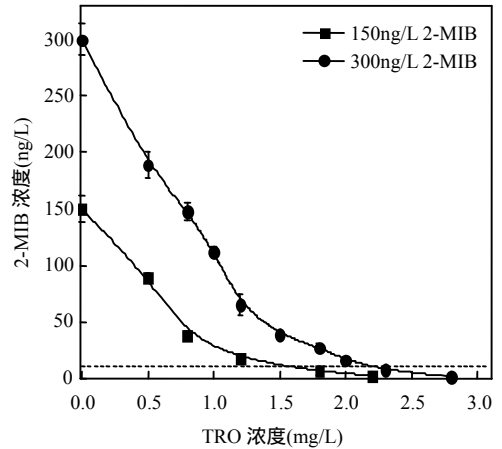


图 2 不同浓度 2-MIB 的氧化降解结果

Fig.2 Oxidative degradation result of different concentrations of 2-MIB

### 2.2 $\cdot$ OH 对 2-MIB 氧化降解的贡献

在以往的研究中 TBA 作为  $\cdot$ OH 淬灭剂,用来研究高级氧化过程中  $\cdot$ OH 对有机污染物氧化降解作用,TBA 与  $\cdot$ OH 反应速率常数  $k_{TBA, \cdot OH}$  为  $6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,在  $\cdot$ OH 氧化降解 2-MIB( $k_{2-MIB, \cdot OH} = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )过程是有效的  $\cdot$ OH 淬灭剂<sup>[20]</sup>.本实验选择在水样中加入 0.1 和 4.0mmol/L 的 TBA 来研究  $\cdot$ OH 对 2-MIB 的氧化降解作用.将 300ng/L 的 2-MIB 水样通入到  $\cdot$ OH 氧化降解装置(图 1)中,注入 2.3mg/L 的 TRO, 在管路中 1、2、3、4、5、6 取样点取样检测(40mL 取样品预先加入 0.1mL 0.1mol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  用于瞬间终止反应),对应的  $\cdot$ OH 氧化降解时间为 1~6s.另外用大烧杯取第 6 点样品避光保存,检测离开管路 2-MIB 的降解效果. $\cdot$ OH 降解 2-MIB 的时间效应关系如图 3 所示,不加 TBA 时,对 2-MIB 有很好的氧化降解效果,接触反应时间 6s 对 300ng/L 的 2-MIB 去除率可达到 98.7%,60s 后可以完全氧化降解;加入 TBA 后对 2-MIB 的去除效果明显降低,当 TBA 浓度为 0.1mmol/L 时,反应 6s 与未加 TBA 相比去除率由 98.7%降到 59.7%,接触反应时间延长到 180s 对 2-MIB 去除效率增加到 63.6%;当 TBA 浓度为 4.0mmol/L 时,反应 6s 对 2-MIB 去除率仅为 8.3%,延长反应时间到 180s 并无明显去除效果.可以得出在基于强电离放电

生成氧自由基氧化降解水中 2-MIB 过程中,对 2-MIB 起氧化降解作用的为 $\cdot\text{OH}$ ,且 $\cdot\text{OH}$ 对 2-MIB 的氧化降解作用主要发生在管路气液混匀过程中。

根据 Chick-Watson 方程<sup>[23]</sup>,用  $t$  时刻 2-MIB 含量( $C_t$ )与初始 2-MIB( $C_0$ )比值取对数值,对时间作图,即

$$\ln(C_t/C_0) = -kc^n t$$

式中:  $k$  为 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解 2-MIB 反应速率常数, $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间, $\text{s}$ ;  $c$  为 $\cdot\text{OH}$ 浓度, $\text{mg/L}$ ;  $n$  为非一级拟合参量。

从图 3 内小图  $\ln(C_t/C_0)$ 对反应时间  $t$  作图,  $R^2 > 0.98$ , 6s 内线性拟合良好,所以 $\cdot\text{OH}$ 对 2-MIB 的氧化降解反应为一级反应动力学过程。

与以往 Yuan 等<sup>[24]</sup>研究的  $\text{O}_3$ 法, Mizuno 等<sup>[25]</sup>研究的  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 高级氧化技术, Bang 等<sup>[26]</sup>研究的  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 方法以及 Park 等<sup>[27]</sup>研究的  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeO}_4^{2-}$ 等高级氧化相比,强电离放电生成 $\cdot\text{OH}$ 技术氧化降解相同浓度水平的 2-MIB 需要投加的氧化剂更少,同时氧化降解速率更快。分析原因为,强电离放电过程生成的高浓度氧活性粒子溶于水时,与水分子的等离子体反应过程中能生成更多的 $\cdot\text{OH}$ ,同时射流器气液混匀提供的水力空化作用也进一步促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,另外高速射流也大大提高了气液传质效率,所以经过图 1 实验装置处理可以快速的氧化降解水中臭味物质 2-MIB。

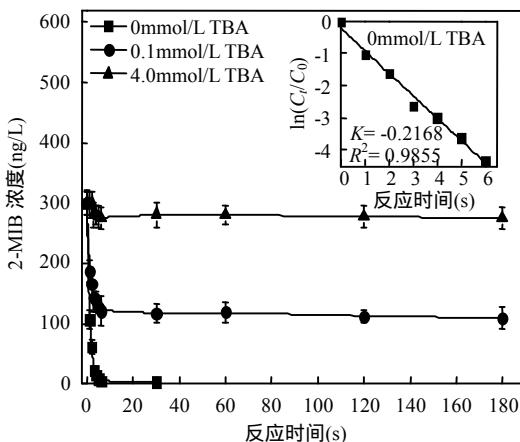


图 3  $\cdot\text{OH}$ 氧化降解 2-MIB 的时间效应关系

Fig.3 Effects of reaction time on 2-MIB oxidative degradation by  $\cdot\text{OH}$

### 2.3 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解 2-MIB 机制

选取浓度为  $1000\text{ng/L}$  的 2-MIB 进行 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解机制研究,在图 1 管路分别投加总氧化剂 TRO 剂量为  $1.0, 3.5\text{mg/L}$ ,在第 6 取样点取样,用  $0.1\text{mol/L}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  立刻终止反应。采用 GC-MS 全扫描模式分析 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解 2-MIB 过程生成的中间产物。实验结果如图 4 所示, TRO 为  $1.0\text{mg/L}$  时,检测到 9 种中间产物; TRO 为  $3.5\text{mg/L}$  降解 2-MIB 时,处理后未检测到任何中间产物, TRO 为  $3.5\text{mg/L}$  是降解  $1000\text{ng/L}$  的 2-MIB 阈值浓度,可以把 2-MIB 完全氧化降解为小分子物质并最终完全氧化矿化生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。中间产物与 NIST11 质谱数据库匹配结果如表 1 所示,检测到的中间产物匹配度均大于 80%。

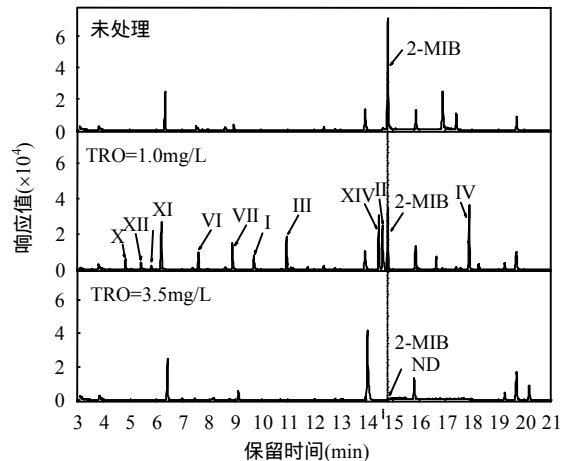


图 4  $\cdot\text{OH}$ 氧化降解 2-MIB 过程气相色谱图

Fig.4 Gas chromatography for  $\cdot\text{OH}$  oxidative degradation of 2-MIB process












$\cdot\text{OH}$ 氧化降解 2-MIB 过程主要步骤如下: 第一步 $\cdot\text{OH}$ 攻击 2-MIB 侧链,经过脱水和脱甲基破坏其稳定结构,形成含酮基和环内双键的一级桥环产物,如 I: 2-甲基-2-蒎烯, II: 樟脑, III: 1,7,7-三甲基-2-亚甲基降冰片, IV: 2-甲基环己稀-1-醛; 第二步 $\cdot\text{OH}$ 攻击双桥环产物,在  $\text{C}=\text{C}$  位置上加成并转移自由电子到桥环上,导致桥环结构断裂形成二级单环醛、酮类产物,如 VI: 2-甲基环己稀-1-醛, VII: 2,2-二甲基-1,3-环戊二酮等; 第三步 $\cdot\text{OH}$ 通过环内加成转移自由电子,使环状结构断

键生产三级小分子醛类、酮类以及酸类产物,如 X:4-甲基-2-己酮, XI:3-甲基丁醛, XII:叔丁基乙酸以及 XIV: 6-甲基-2,6-二烯醇,这与李学燕等

人研究的  $H_2O_2/O_3$  氧化降解 2-MIB 得出的结论较为相近<sup>[10]</sup>.最后 $\bullet OH$ 进一步氧化降解链状产物,最终矿化成  $CO_2$  和  $H_2O$ .

表 1  $\bullet OH$  氧化降解 2-MIB 过程中间产物匹配结果

Table 1 Matching result for intermediates produced from  $\bullet OH$  oxidative degradation 2-MIB process

序号	产物	结构式	保留时间(min)	主要碎片离子(荷质比 $m/z$ )	匹配度(%)	CAS 号
2-MIB	2-甲基异冰片		14.82	95(135)	98	2371-42-8
一级桥环产物						
I	2-甲基-2-菠烯		9.68	107(135)	94	72540-93-3
II	樟脑		10.98	95(152)	96	76-22-2
III	1,7,7-三甲基-2-亚甲基降冰片		14.69	107(150)	96	27538-47-2
IV	莰醇		17.91	81(135)	93	1632-73-1
二级单环醛、酮类产物						
VI	2-甲基环己稀-1-醛		7.66	57(124)	90	102386-90-3
VII	2,2-二甲基-1,3-环戊二酮		8.92	70(126)	91	3883-58-7
三级小分子醛、酮、酸类产物						
X	4-甲基-2-己酮		5.45	43(114)	87	105-42-0
XI	3-甲基丁醛		5.77	44(70)	82	590-86-3
XII	叔丁基乙酸		4.86	57(101)	86	1070-83-3
XIV	6-甲基-2,6-二烯醇		14.48	44(128)	83	5903-52-6

$\bullet OH$  对 2-MIB 氧化降解机制分析如图 5 所示:2-MIB 是一种桥环结构的饱和叔醇,在 2 号位有未配对电子,且电子云密度较高,而  $-OH$  是唯一的亲水基团。 $\bullet OH$  具有极强的电负性和电子亲和性,首先攻击 2 号位  $-OH$  夺取  $-H$  生成  $H_2O$ , $\bullet OH$  的自由电子转移到 2 号位侧链,破坏 2-MIB 稳定结构.而且 2-MIB 侧链 2 号位  $C-C$  键解离能约为 (81kcal/mol) 低于桥环内  $C-C$  解离能 (88~90kcal/mol) 更容易断键<sup>[28-29]</sup>,在  $\bullet OH$  攻击下,2-MIB 的 2 号位侧链会发生脱水和脱甲基,生成

一级中间产物 1,7,7-三甲基-2-亚甲基降冰片(III)和 2-莰醇(V\*),产物(III)异构化生成更稳定的 2-甲基-2-菠烯(I),在形成 2-莰醇(V\*)过程中部分化学键重组生成莰醇(IV),其中部分 V\*侧链的  $-OH$  与  $\bullet OH$  继续反应脱氢而生成樟脑(II).这与其它相关研究类似<sup>[8,11,30]</sup>.

然后  $\bullet OH$  进一步攻击桥环结构,进行亲电加成形成不稳定的过渡态中间体,中间体在更多  $\bullet OH$  存在条件下,断键破坏桥环结构,生成 2-甲基环己稀-1-醛(VI)、2,2-二甲基-1,3-环戊二酮

(VII)、2,2,3-三甲基-3-环戊烯-醛(VIII)以及2,2-二甲基-3-环戊烯-醛(IX)等单环中间产物,这些单环中间产物大多数含有不饱和 C=C,不饱和双键更容易被·OH 攻击.例如·OH 对一级中间产物 2-甲基-2-菠烯(I)的氧化降解(如图 6 所示):首先在·OH 作用下,在 3 号位加成形成羟基,·OH 的自由电子转移到 I 的 2 号位,由于含有自由电子, I 的过渡中间产物结构容易断键,桥环结构被破坏,同时侧链被多余的·OH 进攻,脱去 H<sub>2</sub>O 以及 CO<sub>2</sub>,而形成单环的二级中间产物如 VII、VIII\*、IX\*.

3-甲基丁醛(XI)、叔丁基乙酸(XII),最后这些小分子化合物被·OH 矿化形成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O.

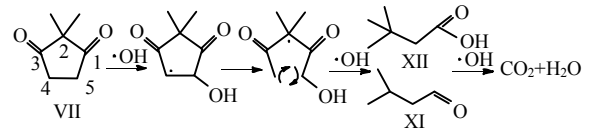


图 7 ·OH 对单环中间产物 VII 的开环及矿化过程  
Fig.7 Ring opening and mineralization process of monocyclic intermediate VII by ·OH

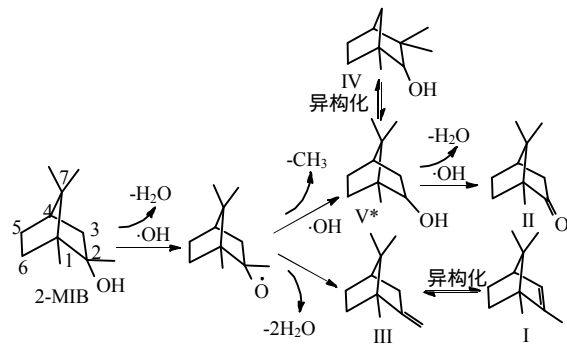


图 5 ·OH 氧化降解 2-MIB 反应过程  
Fig.5 Degradation process of 2-MIB by ·OH  
\*未检测到物质

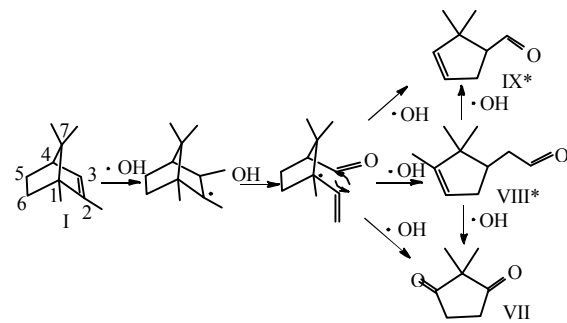


图 6 ·OH 对桥环结构中间产物 I 的开环过程  
Fig.6 The open bridge ring structure process of intermediate I by ·OH

·OH 对单环的二级中间产物醛酮类物质的氧化降解过程.以 VII 为例,VII 在·OH 的攻击下进行环内加成,在 5 号位生成羟基,同时·OH 自由电子转移到 4 号位,在自由电子作用下 C-C 化学键断裂,生成单链的小分子醛、酮、酸类物质,如

### 3 结论

3.1 利用大气压强电离放电生成·OH 能快速有效的氧化降解水中嗅味物质 2-MIB.对初始浓度为 150,300ng/L 的 2-MIB,投加 1.8,2.3mg/L 的总氧化剂,接触反应时间 6s,均可降到 10ng/L 以下,处理后残余 2-MIB 低于人类嗅阈值.

3.2 分析不同浓度氧化剂氧化降解 2-MIB 过程得到的中间产物表明,·OH 可以破坏 2-MIB 稳定的桥环结构,对其进行断键开环并逐步氧化降解生成小分子有机物,最终矿化成为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 无任何有毒副产物残留.

### 参考文献：

- [1] Su M, Yu J, Zhang J, et al. MIB-producing cyanobacteria (*Planktothrix* sp.) in a drinking water reservoir: distribution and odor producing potential [J]. *Water Research*, 2015,68:444-453.
- [2] Sun D, Yu J, An W, et al. Identification of causative compounds and microorganisms for musty odor occurrence in the Huangpu River, China [J]. *Journal of Environmental Science-China*, 2013, 25(3):460-465.
- [3] 邵晨,黎雷,于水利,等.产嗅藻类对东太湖某地原水中嗅味物质 2-MIB 的贡献 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(9):2328-2333.
- [4] 徐盈,黎雯,吴文忠,等.东湖富营养水体中藻菌异味性次生代谢产物的研究 [J]. *生态学报*, 1999,19(2):212-216.
- [5] Norio S, Kazunori N. Causative microorganisms for musty odor occurrence in the eutrophic lake Kasumigaura [J]. *Hydrobiologia*, 2000,434(1):145-150.
- [6] GB5749-2006 生活饮用水卫生标准 [S]. 中华人民共和国卫生部, 2006.
- [7] Zoschke K, Dietrich N, Bornick H, et al. UV-based advanced oxidation processes for the treatment of odour compounds: efficiency and by-product formation [J]. *Water Research*, 2012,

- 46(16):5365-5373.
- [8] Fotiou T, Triantis T M, Kaloudis T, et al. Photocatalytic degradation of water taste and odour compounds in the presence of polyoxometalates and TiO<sub>2</sub>: Intermediates and degradation pathways [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014,286(15):1-9.
- [9] Jung S W, Baek K H, Yu M J. Treatment of taste and odor material by oxidation and adsorption [J]. *Water Science and Technology*, 2004,49(9):289-295.
- [10] 李学艳,马 军,陈忠林,等.若干氧化剂对水中嗅味物质 2-MIB 的氧化去除 [J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2007,24(1):76-80.
- [11] 李学艳,高乃云,沈吉敏,等.O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水中致嗅物质 2-MIB 的效能与机理 [J]. *环境科学学报*, 2009,29(2):344-352.
- [12] Tran H, Evans G M, Yan Y, et al. Photocatalytic removal of taste and odour compounds for drinking water treatment [J]. *Water Science and Technology*, 2009,9(5):477-483.
- [13] Zhang Y B, Bai M D, Chen C, et al. ·OH Treatment for killing of harmful organisms in ship's ballast water with medium salinity based on strong ionization discharge [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013,33(4):751-763.
- [14] Bai M, Zhang Z, Bai M. Simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas by ·OH radicals produced from O<sub>2</sub><sup>+</sup> and water vapor in a duct [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(18):10161-10168.
- [15] Bai M, Zheng Q, Tian Y, et al. Inactivation of invasive marine species in the process of conveying ballast water using ·OH based on a strong ionization discharge [J]. *Water Research*, 2016, 96:217-224.
- [16] Lowke J J, Morrow R. Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1995, 23(4):661-671.
- [17] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 1982,16(10):676-681.
- [18] Yang Y, Jiang J, Lu X, et al. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxydisulfate: a novel advanced oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(12):7330-7339.
- [19] Bai M, Bai X, Zhang Z, et al. Treatment of red tide in ocean using non-thermal plasma based advanced oxidation technology [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2005,25(5):539-550.
- [20] Xie P, 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.
- [21] 成建国,刘开颖,白敏冬,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定饮用水中的 2-甲基异莰醇和土臭素 [J]. *色谱*, 2015, 33(12):1287-1293.
- [22] Watson S B, Brownlee B, Satchwill T, et al. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME [J]. *Water Research*, 2000,34(10):2818-2828.
- [23] Gunten V U. Ozonation of drinking water: part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. *Water Research*, 2003,37(7):1469-1487.
- [24] Yuan B, Xu D, Li F, et al. Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013,117(30):53-58.
- [25] Mizuno T, Shiya O, Fumitake N. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process for both removal of odorous algal-derived compounds and control of bromate ion formation [J]. *Ozone: Science & Engineering*. 2011, 33(2):121-135.
- [26] Bang H, Slokar Y M, Ferrero G, et al. Removal of taste and odor causing compounds by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment: effect of the organic and inorganic water matrix [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016,57(57):1-10.
- [27] Park G, Yu M, Go J, et al. Comparison between ozone and ferrate in oxidising geosmin and 2-MIB in water [J]. *Water Science & Technology*, 2007,55(5):117-125.
- [28] Luo Y. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds [M]. United States of America: CRC Press LLC, 2003:170-210.
- [29] Smith M B, March J. March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure [M]. 6th edition. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2007:28-35,1736-1750.
- [30] Qi F, Xu B, Chen Z, et al. Efficiency and products investigations on the ozonation of 2-methylisoborneol in drinking water [J]. *Water Environment Research*, 2009,81(12):2411-2419.

**作者简介:**成建国(1985-),男,山西晋中人,大连海事大学博士研究生,主要从事高级氧化技术应用研究.发表论文 3 篇.