

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.15.005

微纳米气泡协同PMS降解2-MIB的机制及影响因素

余哲帆¹, 张可佳^{1,2}, 毛如寅¹, 金莎¹, 胡婷婷¹

(1. 浙江大学建筑工程学院, 浙江 杭州 310058; 2. 浙江大学长三角智慧绿洲创新中心, 浙江 嘉兴 314100)

摘要: 2-甲基异莰醇(2-MIB)是饮用水中的代表性臭味物质。研究了微纳米气泡协同过硫酸盐体系(MNBs-PMS)降解2-MIB的动力学和降解机制,考察了PMS投加量、气源、进气量和pH等工艺参数对2-MIB降解效能的影响。结果表明,MNBs破裂时产生的极端高温高压能够更好地活化PMS。在相同条件下,该体系的去除效果是单独PMS和MNBs的3~5倍,反应速率可达两种单独体系的4~6倍,协同效果显著。体系的去除效果与PMS投加量和进气量呈明显正相关,投加量从0.5 mmol/L增加到5 mmol/L时,其反应速率常数由0.005 0 min⁻¹增加至0.011 2 min⁻¹;进气量为50 mL/min的去除效果相比于进气量为10 mL/min的提升了40%。在pH为3~9的范围内,pH为9时去除效能最佳。以氧气作为气源可以提高水中溶解氧水平,天然无机阴离子和腐殖质的存在也会影响降解,效果与其种类和浓度有关。体系降解2-MIB的主要活性物质有·OH和·SO₄⁻等。此外,还探究了MNBs-PMS体系降解2-MIB的中间产物,并提出了可能的降解路径。

关键词: 饮用水臭味; 微纳米气泡; 过硫酸盐; 2-甲基异莰醇

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)15-0031-08

Mechanism and Influencing Factors of 2-MIB Degradation by Micro-nano Bubbles Combined with PMS

YU Zhe-fan¹, ZHANG Ke-jia^{1,2}, MAO Ru-yin¹, JIN Sha¹, HU Ting-ting¹

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Innovation Center of Yangtze River Delta, Zhejiang University, Jiaxing 314100, China)

Abstract: 2-methylisoborneol (2-MIB) is a representative odorant in drinking water. The study investigated the kinetics and degradation mechanisms of 2-MIB using a micro-nano bubble combined with a peroxymonosulfate system (MNBs-PMS). The effects of various parameters, such as PMS dosage, gas source, gas flow rate, and pH, on the degradation of 2-MIB were examined. The results showed that the extreme high temperature and pressure generated during MNBs rupture could better activate PMS. Under the same conditions, the removal efficiency of the combined system was 3–5 times greater than that of PMS or MNBs alone, with reaction rates achieving 4–6 times, highlighting a significant synergistic effect. The removal efficiency positively correlated with PMS dosage and gas flow rate. When the PMS dosage increased from 0.5 mmol/L to 5 mmol/L, the reaction rate constant increased from 0.005 0 min⁻¹ to

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3203601); 浙江省自然科学基金资助项目(LR24E080003)

通信作者: 张可佳 E-mail: zhangkj@zju.edu.cn

0.011 2 min⁻¹. The experimental group with a gas flow rate of 50 mL/min showed a 40% improvement in removal efficiency compared to the group with a flow rate of 10 mL/min, with optimal efficiency achieved at pH 9 within a range of 3 to 9. Using oxygen as the gas source improved dissolved oxygen levels in the water. The presence of natural inorganic anions and humic substances influenced degradation, with the effects varying based on their type and concentration. Quenching experiments identified hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and sulfate radicals ($\cdot\text{SO}_4^-$) as the primary active species responsible for the degradation of 2-MIB. Additionally, the study explored the intermediate products formed during the degradation of 2-MIB in the MNBs-PMS system and proposed possible degradation pathways.

Key words: drinking water odor; micro-nano bubble; persulfate; 2-methylisoborneol

近年来,国内外对于水中嗅味事件的报道日益增多,我国各大城市均发生过影响供水安全的嗅味事件,甚至引发大范围的供水危机^[1-2]。2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)是饮用水中代表性的嗅味物质,分布广泛且为土霉味,其存在会影响饮用水的感官特征,从而造成消费者对饮用水品质的不信任。我国新修订的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)将2-MIB和GSM由之前附录A中水质参考指标列入正式名目加以控制。然而我国现有的常规水处理工艺(混凝-沉淀-过滤-消毒)对GSM和2-MIB的去除率不足20%,难以保证出厂水水质^[3]。目前的水厂嗅味去除工艺主要包括氧化和吸附两种类型:粉末活性炭(PAC)吸附应用广泛,但存在投加大、成本高、易堵塞等问题^[4-5];而常见氧化剂包括次氯酸钠(NaClO)、二氧化氯(ClO_2)等,去除效果差且二次污染风险高^[6]。因此,有必要开发一种节能、高效、清洁的除嗅技术。

利用硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)氧化降解水体中的难降解有机污染物是近年来一种新兴的技术。相对于常见的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),基于 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的高级氧化技术(SR-AOPs),具有氧化还原电位高、存在寿命长和反应效果受pH的影响小等优势,可以降解一些 $\cdot\text{OH}$ 无法降解的污染物^[7-8]。 $\cdot\text{SO}_4^-$ 可以由活化过硫酸盐产生,包括单过硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS),其中PMS是非对称结构,而PDS是对称结构,因此PMS更容易被活化。目前,广泛使用的金属催化剂活化方式容易造成二次污染且粉末状金属难以回收^[9],其他的活化方式如热活化、超声活化尚处于实验室阶段,应用难度较大^[10-11]。微纳米气泡(MNBs)作为一种新型的清洁技术,能够提高气液传质效率、产生 $\cdot\text{OH}$ 等,在杀菌、修复沉积物等领域

都有一定应用^[12]。MNBs坍塌时会引起周围化学势的激增,并产生瞬态高温高压的局部热点,能够达到活化PMS的目的^[13]。将上述两种技术结合有望减少其他化学物质的添加,降低二次污染风险,同时通过生成高活性的自由基,提升体系的降解能力和降解效率,为降解饮用水中难去除的痕量有机物提供了思路。目前已有研究证明MNBs和过硫酸盐结合能够有效去除二甲苯等污染物,但对于降解水中痕量有机物的研究相对有限。

为此,以典型痕量嗅味物质2-MIB为目标污染物,分析了基于微纳米气泡与过硫酸盐的协同技术(MNBs-PMS)对嗅味物质的去除效果,考察了PMS投加量、MNBs特征(进气量和气源)、水环境条件(pH、常见无机天然阴离子和腐殖酸)等因素对降解效果的影响,并对2-MIB降解的中间产物进行界定,由此来探讨其降解机理,为采用MNBs-PMS体系降解嗅味物质提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 主要仪器与试剂

实验所用试剂包括:2-MIB购自上海安谱实验科技有限公司;过硫酸盐(PMS)和硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)和2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)购自上海阿拉丁生化科技有限公司;磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、磷酸二氢钾(NaH_2PO_4)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、甲醇(MeOH)、硝酸钠(NaNO_3)和硫酸钠(Na_2SO_4)等购自上海医药集团有限公司;叔丁醇(TBA)和腐殖酸(HA)购自上海麦克林生化科技有限公司。

所用仪器包括:微纳米气泡发生器(LF-1500,上海行恒科技有限公司)、气相色谱-质谱仪

(GC2010-QP2010Plus,日本岛津公司)、电子顺磁共振仪(A300,德国布鲁克公司)、pH计(PHS-3E,上海雷磁仪器有限公司)、纳米颗粒跟踪分析仪(Nano-sight NS500,英国马尔文仪器有限公司)、纳米粒度电位分析仪(Nano ZS90,英国马尔文仪器有限公司)、便携式溶氧仪(HQ30d,美国哈希公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 降解实验

实验装置如图1所示,MNBs发生器的初始条件设置如下:通入空气,进气量为30 mL/min,气压控制在0.5 MPa。用锥形瓶取1 L模拟水样,插入MNBs进气管,加入不同浓度的PMS,采用封口膜封口以避免挥发。

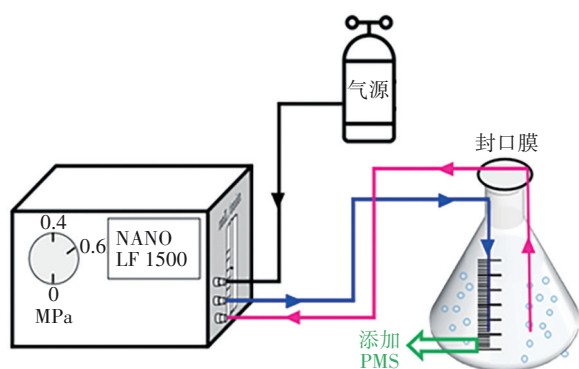


图1 MNBs-PMS实验装置

Fig.1 Experimental setup of MNBs-PMS

配制1 L初始浓度为200 ng/L的2-MIB溶液,在溶液中添加1 mmol/L PMS并置于MNBs曝气的环境下。然后,依次在装置运行0、10、30、60、90和120 min时从锥形瓶中取样,在取样瓶中提前加入过量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以便对水样进行淬灭处理。采用吹扫捕集-气相色谱质谱联用(P&T-GC/MS)的方法对水样中的2-MIB进行检测。首先对比单独PMS、单独MNBs和MNBs-PMS体系的降解效果,接着探讨PMS投加量(0.1、1、5 mmol/L)、MNBs特征(进气量为10、30、50 mL/min,气源分别为空气、氮气和氧气)和水环境特征(pH为3、5、7、9,无机天然阴离子分别为 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ,腐殖酸浓度为0、1、4 mg/L)对MNBs-PMS体系降解效果的影响。

其中,吹扫装置在高纯氮气(>99.99%)中工作,40 °C吹扫10 min,吹扫流量为40 mL/min,190 °C脱附3 min。色谱柱为RTX-5MS柱(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm)。GC条件如下:载气为99.999%高

纯氮气;压强为90 kPa;柱中流速为1.45 mL/min;不分流进样;初始柱温为60 °C;进样口温度为250 °C。MS条件如下:电子轰击源(EI);电子能量为70 eV;离子源温度为200 °C;接口温度为250 °C;离子扫描范围 m/z 为45~500;扫描时间为5~20.27 min。

1.2.2 自由基捕捉实验

利用电子顺磁共振(EPR)实验来验证自由基的种类和贡献。MeOH和TBA作为自由基淬灭剂,DMPO和TEMPO溶液作为自旋捕捉剂,用以检测体系中活性物质。EPR光谱仪的辐射频率设为9.85 GHz,功率为20.43 mW,中心磁场为0.345 5 T,扫描宽度为0.012 0 T。实验时将适量的样品溶液与DMPO和TEMPO溶液充分混合后使用100 μL毛细管取样,插入EPR体腔内。

1.2.3 降解中间产物分析

采用GC-MS全扫描模式对处理后的样品进行扫描,该模式可获得整个质谱范围内的所有潜在化合物信息,得到各个峰的分子离子质谱图,质谱结果采用NIST 11.0数据库进行匹配,以确定2-MIB降解中间产物的化学结构和分子式,GC和MS条件同1.2.1节。

1.2.4 密度泛函理论分析

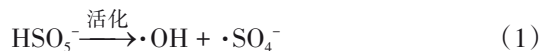
密度泛函理论(DFT)是一种量子力学计算方法,用于研究多电子体系(如分子、凝聚态物质)中的电子结构和性质。利用GaussView 5.0软件进行DFT计算,采用Multiwfn工具进行波函数分析。采取简缩福井函数(CFF)和自然布局分析(NPA)预测2-MIB的反应位点。2-MIB分子的结构优化与能量计算使用Gaussian 16程序进行,计算采用M06-2X杂化泛函,并使用6-311+G(2d,p)基组对能量进行求解。溶剂效应通过SMD隐式溶剂模型处理,其他参数则使用默认设置。

2 结果与讨论

2.1 2-MIB降解效果

反应120 min以后,单独PMS、单独MNBs以及MNBs-PMS体系对2-MIB的去除率分别为14%、24%和64%。MNBs-PMS体系的去除率可达两种单独体系的3~5倍,相比之下,两种单独工艺对2-MIB无明显去除效果。这可能是因为常温下PMS非常稳定,需通过能量输入或电子转移才能活化产生足量的 $\cdot\text{SO}_4^-$ [14]。Bu等[15]也指出, $\cdot\text{SO}_4^-$ 的生成是氧化

2-MIB的限速步骤。而单独MNBs中气泡与污染物碰撞的可能性较低,导致去除效果较差^[16]。MNBs坍塌能够使常温下稳定的PMS结构中—O—O—断裂,达到活化PMS的目的,使得体系中发生式(1)所示的反应,生成的多种活性自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 等)和极端高温高压能显著提升去除污染物的能力。



拟一级反应动力学拟合显示,各体系的 $-\ln(C_t/C_0)$ 与 t 之间有良好的线性关系,线性拟合系数 $R^2 > 0.95$ 。同时,在将PMS引入MNBs后,反应速率常数 k 从 0.0012 min^{-1} 增加到 0.0081 min^{-1} ,MNBs-PMS体系的 k 值是其他两种反应体系的4~6倍,协同效果十分显著。

2.2 影响因素分析

2.2.1 PMS投加量

随着PMS投加量的增加,2-MIB去除率显著提高(见图2)。当PMS投加量分别为0.5、1和5 mmol/L时,反应120 min后2-MIB的去除率分别为45%、64%和74%。投加量从0.5 mmol/L增加到5 mmol/L时,其反应速率常数也由 0.0050 min^{-1} 增加至 0.0112 min^{-1} 。Liu等^[17]使用 MnO_2 催化PMS降解DDT,当PMS投加量从0.81 mmol/L增加到3.26 mmol/L时,反应240 min后降解率从73.9%上升到97.0%。作为氧化过程中的反应物,PMS投加量的增加能够促进自由基的生成,提高自由基与污染物的碰撞几率。但过量的PMS会导致自由基消耗,此时 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 会与PMS发生反应,生成氧化能力较低的 $\cdot\text{SO}_5^-$,反应速率难以获得明显提升^[18]。

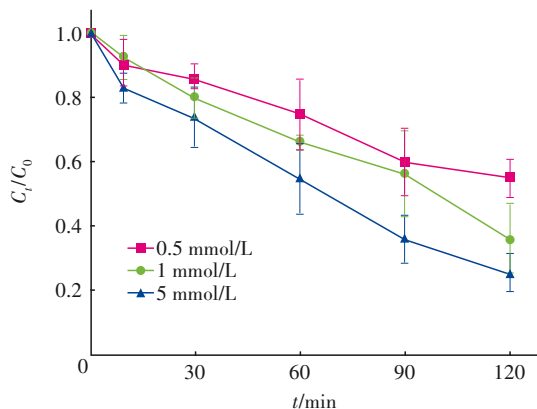


图2 PMS投加量对2-MIB降解率的影响

Fig.2 Effect of PMS dosages on the degradation rate of 2-MIB

2.2.2 进气量

进气量对2-MIB去除效果的影响见图3。可见,2-MIB去除效果与进气量呈现正相关。反应120 min后,进气量为10、30和50 mL/min组的去除率分别为50%、64%和70%。进气量从10 mL/min提高到50 mL/min时, k 值也从 0.0050 min^{-1} 增加至 0.0092 min^{-1} 。随着进气量的增加,体系的去除率和反应速率都明显提升。这是因为增加进气量可提高体系内气泡浓度,有利于产生更多的自由基。可见,进气量对溶解氧浓度和气泡生成过程影响显著。然而,随着较大气泡的生成,气泡浓度会迅速降低,导致气液接触面积减少,进气量的增加并不能线性提升效果,即存在上限^[19]。

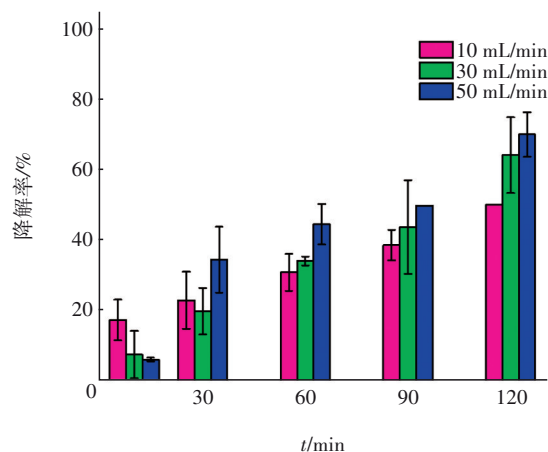


图3 进气量对2-MIB降解率的影响

Fig.3 Effect of air intakes on the degradation rate of 2-MIB

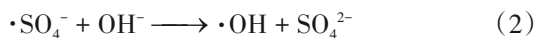
2.2.3 气源

气源会影响体系中自由基的种类和 $\cdot\text{OH}$ 产生量。考察了氮气、空气和氧气三种常见气源对降解效果的影响,结果表明,三种气源的降解率分别为31%、64%和80%,氧气MNBs的 k 值为 0.0125 min^{-1} ,显著高于空气MNBs(0.0081 min^{-1})和氮气MNBs(0.0027 min^{-1})。可见在坍塌过程中产生自由基的能力排序为:氧气>空气>氮气。这可能是由于不同气源导致体系中溶解氧浓度发生变化,溶解氧的存在能够降低 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的反应能垒,并且改变反应的化学平衡,使其向产物一侧移动,从而促进有机污染物的降解^[20]。

2.2.4 pH

pH变化往往会影响水体环境中物质的化学形态和氧化还原反应的平衡,为此考察了不同pH对

2-MIB去除效果的影响。当pH分别为3、5、7、9时,2-MIB降解率分别为53%、61%、64%和72%。总体上降解率随pH的提高而增加,MNBs-PMS体系在碱性条件下能够达到更好的去除效果。Ni等^[21]采用 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ 催化PMS,也在pH=9左右得到了最佳去除效果。经计算,pH从3提高至9时,反应速率从 0.0062 min^{-1} 增加到 0.0107 min^{-1} 。与气源的影响类似,pH也可从产生自由基的类型和数量两个方面影响污染物的去除效果:在酸性条件下,PMS相对稳定, H^+ 会阻碍 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[22];在碱性条件下,PMS加速分解,自由基产生速率加快,降解速率明显提高^[21]。但在pH>10的强碱性环境下, $\cdot\text{SO}_4^-$ 几乎都转化为 $\cdot\text{OH}$ [如式(2)所示], $\cdot\text{OH}$ 成为体系内主要的反应自由基,其氧化电位低于 $\cdot\text{SO}_4^-$,导致体系对污染物的去除效果下降^[23]。



2.2.5 无机阴离子

天然水体中普遍存在各种无机阴离子, $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的高氧化还原电位使它们对目标有机污染物以及水中的天然成分具有很强的反应性。考察了 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对2-MIB去除的影响,结果如图4所示。天然水中无机阴离子的浓度范围较广,为了保持实验的一致性,控制阴离子初始浓度均为 0.1 mmol/L 。其中 SO_4^{2-} 对体系处理效果的提升作用明显,2-MIB去除率由64%升至76%; Cl^- 在前90 min表现为明显的促进作用,而其他两种离子总体表现为不明显的抑制作用,在反应速率上表现为 SO_4^{2-} ($k=0.0112\text{ min}^{-1}$)>空白 ($k=0.0081\text{ min}^{-1}$)> HCO_3^- ($k=0.0077\text{ min}^{-1}$)> NO_3^- ($k=0.0076\text{ min}^{-1}$)> Cl^- ($k=0.0068\text{ min}^{-1}$)。

值得一提的是,在之前的研究中 SO_4^{2-} 通常被认为对PMS的反应作用不明显或存在抑制作用^[24-25]。但在本研究中观察到其促进作用,一方面可能是由于 $\cdot\text{OH}$ 与 SO_4^{2-} 发生了式(3)所示的反应,生成了氧化性更强的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。另一方面, SO_4^{2-} 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 反应生成过二硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$),在常温下 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 不会继续分解,但微纳米气泡坍塌产生的高温促进了式(5)反应的进行,使得体系中 $\cdot\text{SO}_4^-$ 浓度进一步增加。

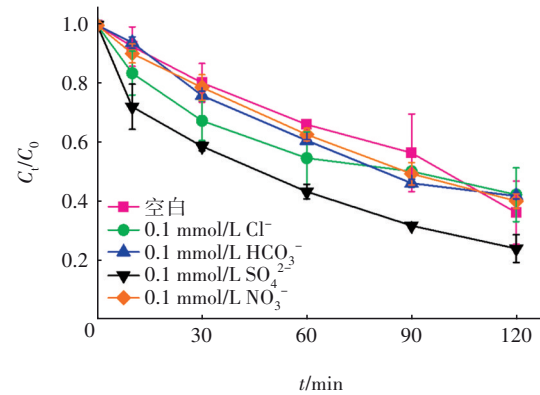
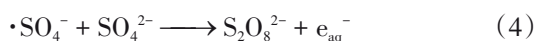
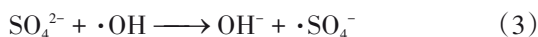
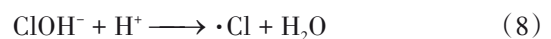


图4 无机阴离子对2-MIB降解率的影响

Fig.4 Effect of different inorganic anions on the degradation rate of 2-MIB

Cl^- 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 三种离子的实验结果与其他学者的实验结果相类似,具体效果还受阴离子类型和浓度的影响。Yang等^[26]观察到 Cl^- 能够明显增强PMS去除双酚A的能力,反应速率在反应后期变化不大。但 10 mmol/L 的 Cl^- 被观察到对双酚A的降解表现出明显的抑制作用^[26]。如式(6)~(8)所示, Cl^- 能够与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 反应产生氧化性更强的氯自由基($\cdot\text{Cl}$),但高浓度的 Cl^- 会抑制污染物降解^[27]。 HCO_3^- 是自由基反应链中的抑制剂,体系中的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 会被 HCO_3^- 的单电子氧化清除,发生式(9)、(10)所示的反应,生成低氧化性的碳酸根自由基($\cdot\text{CO}_3^-$),且这种抑制作用随碳酸盐浓度的提高而增强。Diao等^[25]在PMS体系中加入 10 mmol/L 的 NO_3^- ,观察到轻微的抑制作用。可能是由于 NO_3^- 对 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的清除作用,如式(11)所示。可见阴离子浓度可能会显著影响其在体系中的去除效果,甚至可能导致促进作用转变为抑制作用,或反之。因此,在实际应用中,必须特别关注水中阴离子类型及其浓度,以确保系统的有效性和稳定性。



2.2.6 溶解性有机物

与阴离子类似,有机物也是天然水体中的重要组成成分,为此选取总有机碳(TOC)为指标,在水样

中投加不同浓度的腐殖酸(HA),研究了有机物含量对2-MIB去除的影响。结果表明,在空白实验中2-MIB去除率为64%,有机物的存在则使得2-MIB去除率下降,当TOC浓度为0.6、2.4 mg/L时去除率分别下降了22%和30%,反应速率也从0.008 1 min⁻¹分别降低为0.004 4和0.003 2 min⁻¹。这种抑制作用可能是因为有机物容易与自由基发生反应,其与2-MIB的竞争消耗了体系中的自由基。水中的天然有机物也被证明可以作为自由基的来源,但这种作用仅在高浓度时表现明显,低浓度时通过天然有机物活化PMS产生的自由基与其对自由基的清除能力相比,可以忽略不计。

2.3 自由基捕捉实验

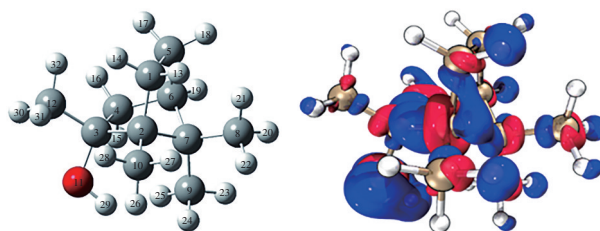
为了证明不同活性物质对于2-MIB降解的贡献度,利用EPR实验对MNBs-PMS体系中产生的自由基种类进行测定,结果表明,可以观察到峰高比为1:2:2:1所对应的DMPO-·OH四重特征信号峰和峰高比为1:1:1:1:1:1所对应的DMPO-·SO₄⁻六重特征信号峰。此外,还能够检测到活性物质¹O₂和·O₂⁻的信号。相比于·SO₄⁻和·OH,¹O₂和·O₂⁻的氧化性较弱,在MNBs-PMS体系中·SO₄⁻和·OH起主要作用。向该反应体系中加入MeOH和TBA进行淬灭实验,MeOH可以同时淬灭·OH和·SO₄⁻,而TBA主要淬灭·OH。在MNBs-PMS体系中分别加入1 mmol/L的TBA和MeOH,反应120 min后,2-MIB降解率从64%分别降至58%和21%,降解反应速率常数*k*从0.008 1 min⁻¹分别下降为0.006 8和0.001 8 min⁻¹。这说明在MNBs-PMS体系中·SO₄⁻对去除2-MIB的贡献较·OH更为显著。

2.4 降解路径和中间产物分析

采用高斯软件(Gaussian 16)对2-MIB分子结构进行优化并编号,通过计算福井函数评估2-MIB分子上的反应位点,以及易受亲核攻击(*f*⁺)、亲电攻击(*f*⁻)和自由基攻击(*f*⁰)的倾向性。其中,*f*⁰同时考虑自由基的亲电性和亲核性,当自由基在反应中主要表现出亲电性时,*f*⁻更适合用于预测反应活性位点。在本研究中,由于·SO₄⁻和·OH等强亲电性自由基的存在,亲电攻击为主要的攻击方式。2-MIB的化学结构如图5(a)所示,其中,灰色、白色和红色分别代表C、H、O。经计算,O11(0.218 2)、H29(0.056 5)、C3(0.054 1)、C4(0.053 4)的福井函数值较大,因此

推断为易受攻击位点。

为了定量比较每个位点易受攻击的可能性,通过Multiwfn程序计算了简缩双描述符(CDD),并绘制了基于CDD的等值面图,如图5(b)所示,其中,红色和蓝色代表分子轨道的正负相。CDD为负值的区域易受亲电攻击,而CDD为正值的区域更容易发生亲核反应。在2-MIB中O11(-0.206 0)、C3(-0.052 8)、C4(-0.045 5)、C2(-0.041 5)、H29(-0.034 1)的CDD负值最为明显;从等值面图也可看出,上述位点受到较大负等值面的紧密包围,因此可推测这5个位点更易受到亲电攻击。



a. 2-MIB的化学结构 b. 2-MIB基于双描述符的等值面图

图5 2-MIB的化学结构及基于双描述符的等值面图

Fig.5 Chemical structure and condensed dual descriptor and isosurface of 2-MIB

结合福井函数及简缩双描述符对易受到亲电攻击位点的预测发现,两种函数对反应位点的预测结果吻合较好。综合分析,2-MIB中O11发生反应的可能性最大,其次为H29、C3、C4。推断2-MIB分子易受自由基攻击的位点主要是羟基(-OH)和甲基(-CH₃)。

为了进一步推测MNBs-PMS体系中2-MIB的可能降解路径,采用GC-MS全扫描模式对2-MIB的降解产物进行分析,结果如表1所示。

表1 MNBs-PMS体系中2-MIB部分中间产物特征

Tab.1 Characteristics of some detected intermediate products of 2-MIB in MNBs-PMS

项目	保留时间/min	分子式	主要碎片离子(质荷比 <i>m/z</i>)	结构式
物质1	7.227	C ₈ H ₁₆ O	57(72)	
物质2	8.841	C ₁₁ H ₁₈	107(150)	
物质3	11.798	C ₁₁ H ₁₈	107(135)	

根据表1中降解产物分析其降解路径,可能的

降解路径如图6所示(虚线中为推测可能的产物,其余为实际检出的物质)。体系中最先受自由基攻击的是带有羟基和羧基的碳原子,生成一级桥环产物(如物质2和3所示),然后桥环再进一步断裂生成醛、酮、酸类小分子物质(如物质1所示),降解后急性毒性和慢性毒性都有所下降。该降解路径的推测与DFT计算结果相符,证明了其合理性。天然水体中的2-MIB浓度基本在纳克级,而2-MIB降解生成的醛类等小分子物质嗅阈值在微克甚至毫克级,远大于2-MIB,因此采用MNBs-PMS处理含2-MIB水样后,臭味风险显著降低^[17]。

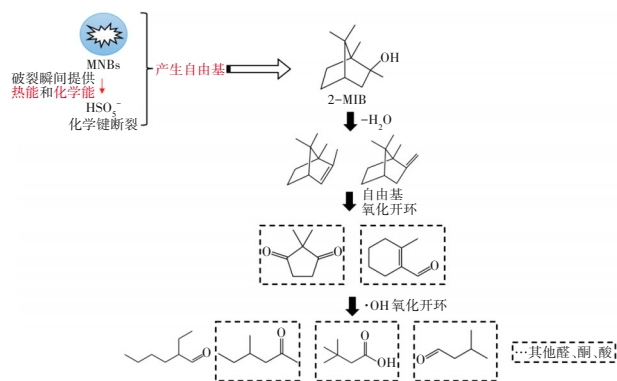


图6 MNBs-PMS体系中2-MIB可能降解路径

Fig.6 Possible degradation pathway of 2-MIB by MNBs-PMS

3 结论

① MNBs-PMS体系能够实现两种技术的优势互补,协同效应显著,对化学结构稳定、难降解的2-MIB表现出了较高效的降解效果,去除率可达75%以上,同时降低了环境污染风险,表明了其在去除难降解有机污染物方面的应用潜力。

② 增加PMS投加量可以显著提升体系中自由基浓度及其与污染物的碰撞几率;去除效果与进气量呈现正相关,进气量为50 mL/min的去除效果较10 mL/min的提升为40%;最佳气源为氧气;在碱性条件下能够达到更好的去除效果,但pH过高会产生抑制作用;水中天然阴离子和腐殖质的存在都会影响去除效能,具体效果还受阴离子类型和浓度的影响,其中 SO_4^{2-} 对体系去除效果的提升作用明显,而HA则会抑制去除。

③ MNBs-PMS体系降解2-MIB过程中产生的活性氧化物种包括 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。其中, $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 为主要的活性物质, $\cdot\text{SO}_4^-$ 的贡献更

为显著。根据中间产物检测和DFT计算结果推测2-MIB可能的降解路径:自由基先攻击带有羟基和羧基的碳原子,然后再进一步断裂生成醛、酮、酸类小分子物质。

参考文献:

- [1] WANG C M, YU J W, CHEN Y, *et al.* Co-occurrence of odor-causing dioxanes and dioxolanes with bis (2-chloro-1-methylethyl) ether in Huangpu River source water and fates in O_3 -BAC process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128435.
- [2] KIM K Y, KHAN J B, CHOI I C, *et al.* Temporal and spatial distribution of geosmin and 2-MIB in the Daecheong Reservoir [J]. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 2015, 34(1): 14-20.
- [3] LI L, YANG S H, YU S L, *et al.* Variation and removal of 2-MIB in full-scale treatment plants with source water from Lake Tai, China [J]. *Water Research*, 2019, 162: 180-189.
- [4] TAE K K, YONG G P. Geosmin and 2-MIB removal by full-scale drinking water treatment processes in the Republic of Korea [J]. *Water*, 2021, 13(5): 628.
- [5] MA L, PENG F Y, LI H P, *et al.* Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto granular activated carbon in water: isotherms, thermodynamics, kinetics, and influencing factors [J]. *Water Science and Technology*, 2019, 80(4): 644-653.
- [6] 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.
- [7] GHANBARI F, MORADI M, GOHARI F. Degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxydisulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 9: 22-28.
- [8] WACLAWEK S, LUTZE H V, GRUBEL K, *et al.* Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 44-62.
- [9] HUANG B K, WU Z L, ZHOU H Y, *et al.* Recent advances in single-atom catalysts for advanced oxidation processes in water purification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125253.

- [10] DONG J Y, YANG P Z, CHEN J, *et al.* Nitrophenolic byproducts formation during sulfate radical oxidation and their fate in simulated drinking water treatment processes [J]. *Water Research*, 2022, 224: 119054.
- [11] SU S G, GUO W L, YI C L, *et al.* Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19(3): 469–474.
- [12] TEMESGEN T, BUI T T, HAN M Y, *et al.* Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 246: 40–51.
- [13] ZHANG J B, ZOU J J, DAI C, *et al.* Nanobubbles improve peroxymonosulfate-based advanced oxidation: high efficiency, low toxicity/cost, and novel collaborative mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 472: 134499.
- [14] YU C, HE J, LAN S Y, *et al.* Enhanced utilization efficiency of peroxymonosulfate via water vortex-driven piezo-activation for removing organic contaminants from water [J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2022, 10: 100165.
- [15] BU L J, ZHOU S Q, SHI Z, *et al.* Removal of 2-MIB and geosmin by electrogenerated persulfate: performance, mechanism and pathways [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1309–1316.
- [16] ZHAO Z, HUANG X J, ZHANG Z Q, *et al.* Removal efficiency and mechanism of geosmin by modified micro-nano bubbles in drinking water treatment process [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 60: 105125.
- [17] LIU J L, AN F X, ZHU C Y, *et al.* Efficient transformation of DDT with peroxymonosulfate activation by different crystallographic MnO_2 [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 759: 142864.
- [18] YUAN R X, HU L, YU P, *et al.* Nanostructured Co_3O_4 grown on nickel foam: an efficient and readily recyclable 3D catalyst for heterogeneous peroxymonosulfate activation [J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 204–215.
- [19] ZHANG J, TAN L R, HAGEDOORN P L, *et al.* Micro-nano bubbles assisted laccase for biocatalytic degradation of bisphenols [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 48: 102880.
- [20] ZHANG R, WANG X X, ZHOU L, *et al.* The impact of dissolved oxygen on sulfate radical-induced oxidation of organic micro-pollutants: a theoretical study [J]. *Water Research*, 2018, 135: 144–154.
- [21] NI T J, YANG Z B, ZHANG H, *et al.* Peroxymonosulfate activation by $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ for efficient degradation of ofloxacin under visible light [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 615: 650–662.
- [22] LONG M Y, LI D, LI H M, *et al.* Synergetic effect of photocatalysis and peroxymonosulfate activated by MFe_2O_4 (M = Co, Mn, or Zn) for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(32): 20946–20955.
- [23] OH W D, DONG Z, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169–201.
- [24] ABDUL L, SI X, SUN K, *et al.* Degradation of bisphenol A in aqueous environment using peroxymonosulfate activated with carbonate: performance, possible pathway, and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105419.
- [25] DIAO Z H, DONG F X, YAN L, *et al.* Synergistic oxidation of bisphenol A in a heterogeneous ultrasound-enhanced sludge biochar catalyst/persulfate process: reactivity and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121385.
- [26] YANG Q N, NIU X Y, ZHU Y J, *et al.* Modulating anion defect in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for enhanced catalytic performance on peroxymonosulfate activation: importance of hydrated electrons and metal-oxygen covalency [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128686.
- [27] WANG X L, DING Y Z, DIONYSIOU D D, *et al.* Efficient activation of peroxymonosulfate by copper sulfide for diethyl phthalate degradation: performance, radical generation and mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 142387.

作者简介:余哲帆(2001-),女,浙江衢州人,硕士研究生,主要研究方向为淡水环境中藻类的识别及控制。

E-mail:22312079@zju.edu.cn

收稿日期:2024-09-24

修回日期:2024-11-05

(编辑:李德强)