

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.21.008

# 嗅味物质检测优化及臭氧微气泡对其去除效能

王振一<sup>1</sup>, 孔凌宇<sup>1</sup>, 颜晓宇<sup>1</sup>, 龚宝才<sup>2</sup>, 迟鑫然<sup>2</sup>, 高华辉<sup>3</sup>,  
马军<sup>1</sup>, 何旭<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 承德市双峰寺供水有限公司,  
河北 承德 067000; 3. 承德市汇洁水质监测服务有限公司, 河北 承德 067000)

**摘要:** 顶空固相微萃取气相色谱质谱法是检测典型嗅味物质土臭素(GSM)和2-甲基异莰醇(2-MIB)的标准方法, 拥有较高的准确度和精确度, 但是原水中的部分物质会干扰检测结果。为探究常规工艺对嗅味物质检测结果的影响, 在河北省某水厂进行了实验, 发现消毒工艺的影响最大, 可导致GSM和2-MIB的检测结果出现18.4%和12.1%的相对误差。由此, 提出了投加硫代硫酸钠脱氯的预处理方案。当水中存在1.5 mg/L的余氯时, 投加100 ng/L的GSM和80 ng/L的2-MIB, 其检测结果会分别降低至实际值的82.3%和84.1%, 脱氯后能恢复至99.2%和91.9%。同时, 研究了臭氧(O<sub>3</sub>)微纳米气泡联合过硫酸盐(PMS)去除2-MIB的效能, 考察了曝气方式、臭氧浓度和过硫酸盐浓度对去除率的影响。结果表明, 在不投加PMS的情况下, 向纯水中投加0.9 mg/L的液相臭氧浓度, 分别使用微纳米气泡曝气和常规曝气处理后, 相比于后者, 前者对2-MIB的去除率提升了14.5%。并且, 在两种曝气方式下, 对2-MIB的去除效果与PMS投加量呈现相反的趋势, 其原因可能是不同的曝气方式和O<sub>3</sub>/PMS投加比的变化会导致去除效果发生改变。

**关键词:** 顶空固相微萃取气相色谱质谱法; 嗅味物质; 余氯; 臭氧微纳米气泡; 过硫酸盐

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2025)21-0052-08

## Optimization of Odor Compounds Detection and Its Removal Efficiency by Ozone Microbubbles

WANG Zhen-yi<sup>1</sup>, KONG Ling-yu<sup>1</sup>, YAN Xiao-yu<sup>1</sup>, GONG Bao-cai<sup>2</sup>, CHI Xin-ran<sup>2</sup>,  
GAO Hua-hui<sup>3</sup>, MA Jun<sup>1</sup>, HE Xu<sup>1</sup>

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Chengde Shuangfengsi Water Supply Co. Ltd., Chengde 067000, China; 3. Chengde Huijie Water Quality Monitoring Service Co. Ltd., Chengde 067000, China)

**Abstract:** Headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) is the standard analytical method for the detection of characteristic odor compounds such as geosmin (GSM) and 2-methylisoborneol (2-MIB), offering high accuracy and precision. However, certain components present in raw water samples may interfere with the analytical

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42477052); 国家重点研发计划项目(2024YFC3715100); 承德市科技计划项目(202205B008)

通信作者: 何旭 E-mail: hexu@hit.edu.cn

results. An experimental study was conducted at a water treatment plant in Hebei Province to investigate the influence of conventional treatment processes on the detection of odor compounds. The results indicated that the disinfection process exerted the most significant impact, introducing relative errors of 18.4% and 12.1% in the quantification of GSM and 2-MIB, respectively. To mitigate this interference, a pretreatment method involving sodium thiosulfate addition for dechlorination was proposed. When the water contained 1.5 mg/L of residual chlorine, the addition of 100 ng/L of GSM and 80 ng/L of 2-MIB resulted in measured results that were reduced to 82.3% and 84.1% of their true values, respectively. Following dechlorination, the results were recovered to 99.2% and 91.9% of their true values, respectively. Meanwhile, the efficacy of ozone ( $O_3$ ) micro-nano bubbles in combination with peroxymonosulfate (PMS) for the removal of 2-MIB was evaluated, and the influences of aeration mode, ozone concentration, and PMS concentration on the removal efficiency were systematically investigated. Without the addition of PMS, a liquid-phase ozone concentration of 0.9 mg/L was introduced into pure water. Following treatment via micro-nano bubble aeration and conventional aeration, respectively, the removal efficiency of 2-MIB was 14.5% higher with micro-nano bubble aeration compared to conventional aeration. Moreover, the removal efficiency of 2-MIB exhibited an opposite trend with respect to PMS dosage under the two aeration methods. This discrepancy might be attributed to the differing aeration methods and variations in the  $O_3$ /PMS dosage ratio, which can influence the overall degradation performance.

**Key words:** HS-SPME-GC-MS; odor compounds; residual chlorine; ozone micro-nano bubble; peroxymonosulfate

顶空固相微萃取气相色谱质谱法是检测土臭素(GSM)和2-甲基异苧醇(2-MIB)的常用方法。相对于其他检测器和萃取方法,此方法在灵敏度、准确性、自动化程度、富集回收率等方面都具有显著优势。在水质检测过程中,常规工艺存在的部分物质会与嗅味物质竞争固相微萃取柱上的吸附位点,降低了嗅味物质的富集程度,从而导致检测结果偏离实际值。有研究发现<sup>[1]</sup>,氯( $Cl_2$ )的存在能够影响嗅味物质的检测结果,可观察到10%~70%的检测误差,尤其在嗅味物质浓度较低、余氯浓度较高时,这种影响更为显著。GSM和2-MIB的浓度在ng/L级即具有强烈的异味,如果嗅味物质的测量值与实际值的绝对差值较小而相对误差较大,从痕量分析的角度来看,这种细微的差别容易导致未达标的出厂水进入供水管网。

在氧化法去除嗅味物质方面,常用氧化剂的去除能力非常有限<sup>[2]</sup>,而臭氧( $O_3$ )的降解效果显著<sup>[3]</sup>。陈海涵等<sup>[4]</sup>分析了 $O_3$ 氧化2-MIB和GSM的反应机理,发现间接氧化反应是主要的降解途径。相对于常规臭氧气泡,臭氧微纳米气泡在停留时间、传质

效率等方面均有明显提升<sup>[5]</sup>。当具有高负电性表面的微纳米气泡破裂时,吸附在其界面上的氢离子( $H^+$ )和氢氧根离子( $OH^-$ )会协同 $O_3$ 生成大量的羟基自由基( $\cdot OH$ ),从而强化 $O_3$ 的氧化性能<sup>[6]</sup>。Cong等<sup>[7]</sup>发现,臭氧联合过硫酸盐( $O_3$ /PMS)体系降解对氯苯甲酸(*p*-CBA)的速度比单独加入 $O_3$ 快50倍。Yang等<sup>[8]</sup>证明,PMS能协同 $O_3$ 产生硫酸根自由基( $SO_4^{\cdot-}$ )和 $\cdot OH$ 。此外,有学者指出, $SO_4^{\cdot-}$ 倾向与具有供电子基团(如羟基、烷氧基和氨基)的化合物发生反应<sup>[9]</sup>。2-MIB和GSM皆是环醇结构,因此 $SO_4^{\cdot-}$ 与二者的反应速率应该较快,可通过投加PMS提升臭氧微纳米气泡去除嗅味物质的效率,进而降低臭氧发生器和微纳米气泡发生器的运行成本和能源消耗。然而,目前关于臭氧微纳米气泡联合过硫酸盐技术的报道仍然较少,有必要进一步分析该技术对嗅味物质的去除效能。

笔者基于河北省某水厂,利用各工艺段出水分析了影响嗅味物质检测结果的因素,并提出了相对简单的预处理方案来解决余氯对检测结果的影响。同时,构建并测试了臭氧微纳米气泡联合过硫酸盐

的臭味物质去除系统,旨在为解决臭味物质超标问题提供新方案。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂与仪器

主要试剂:氯化钠、碘化钾、浓硫酸、可溶性淀粉、10%次氯酸钠溶液、硫代硫酸钠标准溶液,以上药品均购自国药集团化学试剂有限公司;2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(优级纯)购自上海安谱实验科技股份有限公司;GSM和2-MIB混标(优级纯)购自北京坛墨质检科技股份有限公司;靛蓝二磺酸钠(IDS)、过氧单磺酸钾(OXONE)、对氯苯甲酸(*p*-CBA)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

主要仪器:全自动固相微萃取进样平台、固相微萃取纤维、气相色谱-质谱仪、Rxi-5Sil MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm色谱柱、臭氧发生器、微纳米气泡发生器、纳米激光粒度仪、高效液相色谱仪等。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 HS-SPME-GC-MS检测臭味物质

设置色谱柱升温程序,初始温度为45℃保持3.5 min,1 min升高8℃,最后达到250℃并保持5 min,其余步骤参照《生活饮用水标准检验方法 第8部分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)。

#### 1.2.2 水质对臭味物质检测结果的影响实验

该实验在河北省某自来水厂进行,水厂原水来自邻近水库。该水厂主要采用臭氧-活性炭工艺,原水首先经过格栅流入预臭氧池,采用聚合氯化铝作为混凝剂,进水在斜板上进行沉淀,然后经过砂滤池、后臭氧池、活性炭池,最后使用次氯酸钠进行消毒,出厂水进入供水管网,工艺流程如图1所示。除进水口有少量臭味物质被检出(<10 ng/L)外,各处理工艺单元出水均未检测到臭味物质。

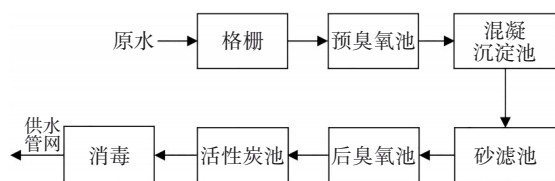


图1 水厂主要工艺流程

Fig.1 Main process flow of water treatment plant

为探究常规工艺对臭味物质检测结果的影响,首先从进水、预臭氧、混凝沉淀池、砂滤池、后臭氧、活性炭池、消毒工艺段分别取水样,再投加95和70 ng/L的GSM和2-MIB,得到各工艺段臭味物质配

水,并测定每份配水中二者的浓度。通过计算各工艺段臭味物质配水的加标数值与检测数值的相对误差,即可反映该工艺段对臭味物质检测结果的影响,相对误差按式(1)计算。

$$W = \frac{C_{加} - C_{测}}{C_{加}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:W为相对误差,%;C<sub>加</sub>为臭味物质加标浓度,ng/L;C<sub>测</sub>为臭味物质测定浓度,ng/L。

#### 1.2.3 模拟余氯实验和硫代硫酸钠预处理实验

次氯酸钠有效氯浓度参照《次氯酸钠》(GB/T 19106—2013)测定,最后以NaClO进行计算。模拟余氯实验:首先设置次氯酸钠浓度(以Cl<sub>2</sub>计)为0.5、1.0和1.5 mg/L,再加入10、50、100 ng/L的GSM和2-MIB混标溶液,最后得到存在余氯时臭味物质的测定值并计算相对误差。硫代硫酸钠预处理实验:首先设置次氯酸钠浓度(以Cl<sub>2</sub>计)为0.5、1.5 mg/L,然后投加10、100 ng/L的GSM和8、80 ng/L的2-MIB,每组实验设置两个平行样,向其中一个平行样加入2 mg/L的硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)溶液以消除余氯的影响,另一个平行样加入纯水进行对照,最后测定并计算相对误差。

#### 1.2.4 臭氧微纳米气泡联合过硫酸盐实验

微纳米气泡曝气:将自配水注入反应器,然后打开气阀和臭氧发生器,将纯氧气转化为臭氧,待运行工况稳定后,打开微气泡发生器,使自配水和臭氧同时进入,最后调节反应器内的压力,在出口处释放压力以产生微气泡混合液,并回流到反应器,在尾气排放口放置碘化钾溶液以吸收尾气。常规曝气:打开气阀和臭氧发生器,将纯氧气转化为臭氧,待运行工况稳定后,通过管道连接臭氧发生器和微孔曝气头,在反应器中曝气,并以碘化钾吸收尾气。参照文献[10]测定气相和液相臭氧浓度。

实验参数:设置氧气进气量为0.1 L/min;臭氧发生器产生的气相臭氧浓度为60 mg/L;微纳米气泡发生器的溶气压力为0.3 MPa,循环流量为5 L/min;反应器中的溶液体积为2.5 L;尾气收集的碘化钾溶液浓度为0.1 mol/L;微孔曝气头的直径为100 mm、服务面积为0.10~0.15 m<sup>2</sup>。

检测微纳米气泡粒径时,首先使用针管将微纳米气泡溶液加入特殊比色皿DTS1070中,然后将比色皿放入纳米激光粒度仪内,最后使用Zetasizer软件测量微纳米气泡的Zeta电位和粒径。

测定臭氧利用率时,首先以不同曝气方式向4  $\mu\text{g/L}$ 的2-MIB溶液中通入臭氧,反应10 min,随后使用碘化钾收集臭氧尾气,并用0.05 mol/L的硫代硫酸钠溶液滴定,以确定臭氧尾气量,同时利用靛蓝法测定反应10 min后的液相臭氧浓度,最后通过式(2)计算臭氧利用率。

$$\mu = \frac{C_i q t - C_1 V - M_e}{C_i q t} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\mu$ 为臭氧利用率,%; $C_i$ 为气相臭氧浓度,mg/L; $q$ 为进气量,取0.1 L/min; $t$ 为反应时间,min; $C_1$ 为剩余的液相臭氧浓度,mg/L; $V$ 为溶液体积,取2.5 L; $M_e$ 为碘化钾总共收集到的臭氧尾气量,mg。

测定 $\cdot\text{OH}$ 时,首先使用微纳米气泡曝气和常规曝气制备液相臭氧浓度为1 mg/L的臭氧水,然后分别投加3  $\mu\text{mol/L}$ 的

-CBA,反应120 s,参考文献[7]测定

-CBA的剩余浓度,最后通过式(3)计算 $\cdot\text{OH}$ 暴露量。实验开始后,每隔15 s从反应溶液中取1 mL水样置于色谱瓶中,并立即向其中加入0.1 mL的亚硫酸钠溶液(5 g/L)以终止反应。

$$\ln \frac{[p-CBA]_0}{[p-CBA]} = -k_{\cdot\text{OH}/p-CBA} \int [\cdot\text{OH}] dt \quad (3)$$

式中: $[p-CBA]_0$ 为

-CBA初始浓度,取3  $\mu\text{mol/L}$ ; $[p-CBA]$ 为

-CBA剩余浓度, $\mu\text{mol/L}$ ; $\int [\cdot\text{OH}] dt$ 为 $\cdot\text{OH}$ 暴露量, $\mu\text{mol}\cdot\text{s/L}$ ; $k_{\cdot\text{OH}/p-CBA}$ 为

-CBA与 $\cdot\text{OH}$ 的表观反应速率常数,取 $5 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

通过控制臭氧的曝气时间、曝气方式和PMS投加量来有效去除嗅味物质,测定剩余嗅味物质的浓度,从而对比微纳米气泡曝气和常规曝气的处理效能,并探究PMS与液相臭氧浓度对处理效果的影响。有研究<sup>[11]</sup>表明,相对于GSM,2-MIB更难氧化降解,因此采用2-MIB作为目标污染物。利用纯水稀释2-MIB标准溶液,得到初始浓度为100 ng/L的2-MIB溶液,每组实验均以此自配水作为反应溶液。在实验过程中,每隔5 min从反应溶液中取20 mL水样置于色谱瓶中,并立即向其中加入1 mL硫代硫酸钠溶液(0.05 mol/L)以终止氧化反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各工艺段水质对嗅味物质检测结果的影响

各工艺段水质对嗅味物质检测结果的影响如图2所示。当采用HS-SPME-GC-MS技术检测嗅味物质时,各工艺单元水质对GSM和2-MIB的检测结果影响趋势相似,而二者的平均相对误差分别为

7.4%、5.6%,因此GSM比2-MIB更易受到常规工艺的影响。预臭氧、活性炭池和消毒对嗅味物质的检测结果影响较大,影响程度为:消毒>预臭氧>活性炭池。混凝沉淀池、砂滤池和后臭氧阶段的影响程度均小于5%。在预臭氧阶段,臭氧投加量高(预臭氧投加量是后臭氧的2.5倍,总投加量为3.5 kg/h),因此出水中残留的溶解性臭氧会氧化加入的嗅味物质,导致预臭氧的影响程度大于后臭氧。在活性炭池出水中,存在少量穿透滤池的活性炭,可能会吸附加入的嗅味物质,影响测定结果。消毒阶段的影响最大,对GSM和2-MIB检测结果产生的相对误差可分别达到18.4%、12.1%。该水厂使用次氯酸钠进行消毒,推测是次氯酸钠对嗅味物质的检测结果有较大影响。基于目前我国广泛使用次氯酸钠作为消毒药剂的实际情况,深入解析其对出厂水中嗅味物质检测结果的影响具有重要意义。

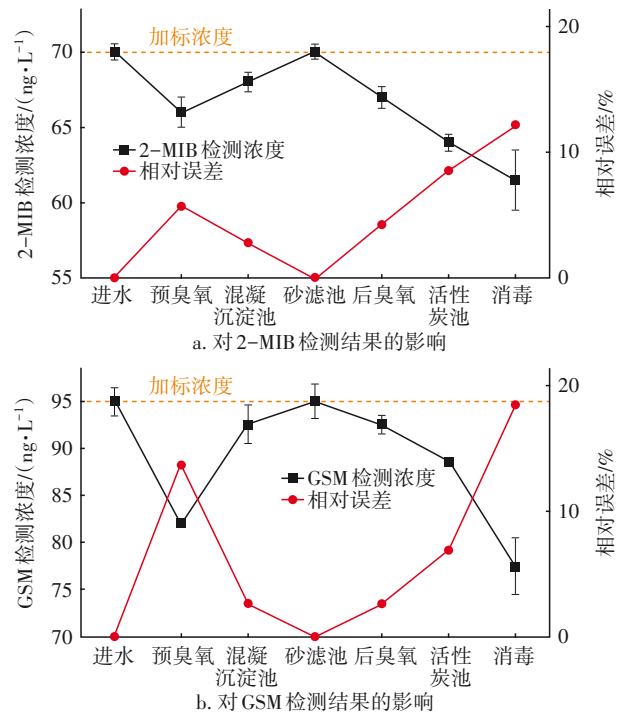


图2 各工艺段水质对嗅味物质检测结果的影响

Fig.2 Influence of each process segment water quality on the detection results of odor compounds

### 2.2 余氯对嗅味物质检测结果的影响

利用次氯酸钠进行模拟余氯实验,结果如图3所示。可知,当余氯浓度为0.5~1.5 mg/L时,投加10、50、100 ng/L的GSM和2-MIB后,余氯导致二者检测结果产生的相对误差分别为6.37%~42.10%、6.82%~31.30%,大部分数据的误差超出了该测定

方法允许的10%误差范围。臭味物质的加标浓度越小,产生的相对误差越大。随着余氯浓度的提升,余氯对臭味物质检测结果的影响也随之增大。以上结果与Lin等<sup>[1]</sup>的结论相吻合,同时该学者认为,余氯会竞争和氧化SPME纤维上的吸附位点,导致SPME纤维的吸附容量降低,其机理类似于氯影响活性炭吸附2-MIB的过程。考虑到GSM和2-MIB的限值为10 ng/L,而此水厂测定技术的检测下限为5 ng/L,若出厂水的臭味物质浓度接近限值,余氯造成的较大相对误差会严重干扰臭味物质检测结果。

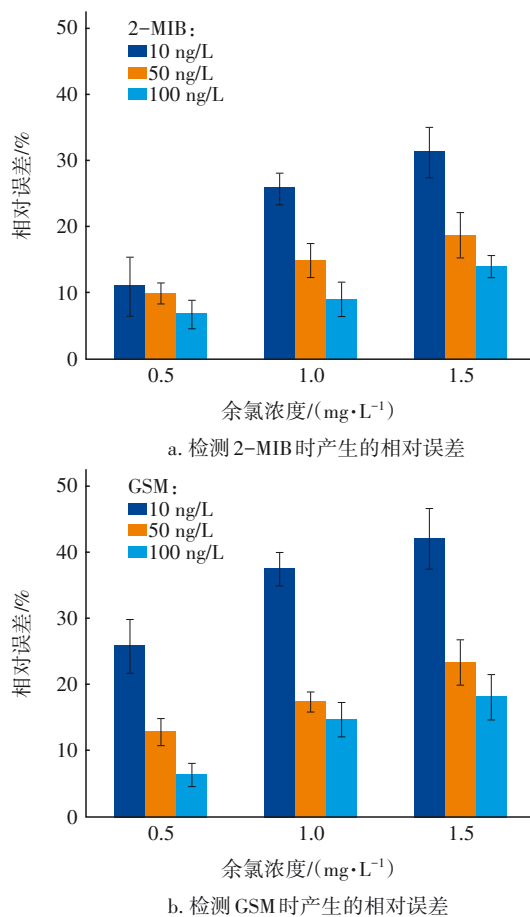


图3 余氯对臭味物质检测结果的影响

Fig.3 Influence of residual chlorine on detection results of odor compounds

硫代硫酸钠预处理实验结果表明,当存在0.5、1.5 mg/L的余氯时,GSM的检测浓度会降低至实际值的73.0%~82.3%,脱氯后能够恢复至85.5%~99.2%;而2-MIB的检测浓度会降低至实际值的57.4%~84.1%,脱氯后能够恢复至59.5%~91.9%。当臭味物质浓度较高时,脱氯以后的复原效果比低臭味物质浓度的好,并且GSM比2-MIB更易恢复到

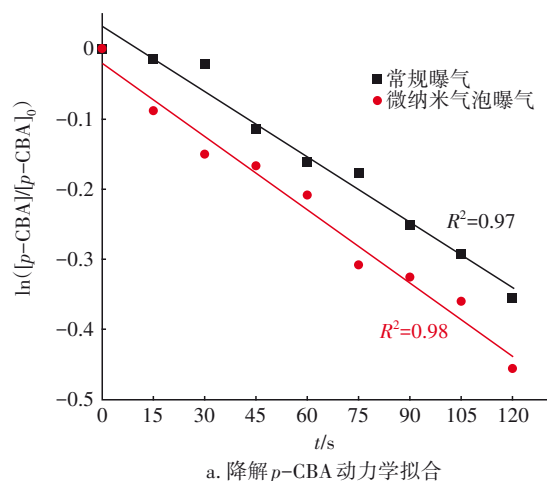
实际值。这可能是因为,无论是低浓度水平还是高浓度水平,GSM所需的硫代硫酸钠投加量始终大于2-MIB的,因此GSM受到余氯的影响弱于2-MIB。由于硫代硫酸钠能与氯、次氯酸钠以一定比例反应,因此,若要检测出厂水中的臭味物质浓度,可以根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)的游离氯指标并结合出厂水中次氯酸钠的实际浓度,投加过量的硫代硫酸钠,以达到消除影响的目的。

### 2.3 不同曝气方式对2-MIB去除效果的影响

为研究臭氧微纳米气泡体系的粒径分布情况,在纯水中进行臭氧微纳米气泡曝气,持续时间为5 min,测定实验中气泡的粒径。结果表明,微纳米气泡发生器产生的气泡粒径大多数分布在90~400 nm之间,其算术平均值为193.3 nm,远小于常规气泡的粒径(0.5~5.0 mm)。

以不同曝气方式向纯水中持续投加臭氧,结果表明,微纳米气泡曝气的液相臭氧浓度在第6分钟时已接近饱和,并且增长速率逐渐减缓,而常规曝气在第10分钟才达到饱和,说明微纳米气泡曝气能使溶液中的臭氧更快达到饱和。此外,微纳米气泡曝气的臭氧利用率也高于常规曝气。使用微纳米气泡曝气和常规曝气去除4 μg/L的2-MIB,反应10 min后,剩余的液相臭氧浓度分别为1.5、2.8 mg/L,收集到的臭氧尾气量分别为5.8、22.7 mg,经计算,两种曝气方式的臭氧利用率分别为88%、51%。

*p*-CBA几乎不与O<sub>3</sub>反应 [ $k_{O_3/p-CBA} < 0.1 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ],但是它与·OH的反应速率很高 [ $5 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ],因此许多学者采用*p*-CBA作为·OH的探针<sup>[12]</sup>。不同曝气方式的·OH产量对比结果如图4所示。



a. 降解*p*-CBA动力学拟合

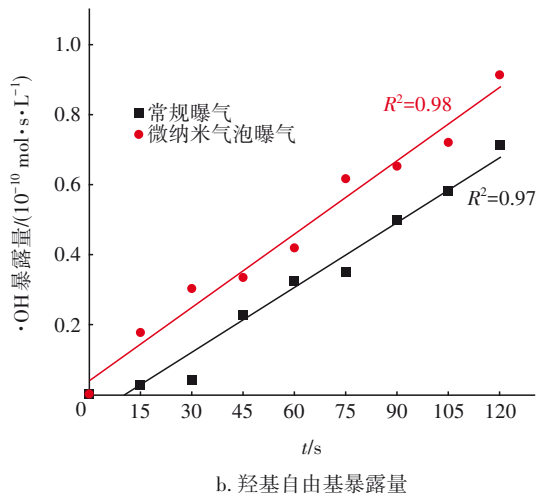


图4 不同曝气方式的·OH产量对比结果

Fig.4 Comparison of hydroxyl radical production under different aeration methods

从图4(a)可知,当 $p$ -CBA初始浓度为 $3\ \mu\text{mol/L}$ 时,微纳米气泡曝气和常规曝气降解 $p$ -CBA的过程均符合一级反应速率方程,二者的拟合度 $R^2$ 分别为0.98和0.97,斜率分别为 $-0.035$ 和 $-0.030$ ,这表明微纳米气泡曝气降解 $p$ -CBA的能力强于常规曝气。从图4(b)可知,当初始液相臭氧浓度均为 $1\ \text{mg/L}$ 时,反应 $120\ \text{s}$ 后常规曝气的·OH暴露量为 $0.71 \times 10^{-10}\ \text{mol}\cdot\text{s/L}$ ,而微纳米气泡曝气的·OH暴露量可以达到 $0.91 \times 10^{-10}\ \text{mol}\cdot\text{s/L}$ ,后者的·OH暴露量更高。因此,使用微纳米气泡曝气去除嗅味物质的效果应该优于常规曝气。

不同曝气方式对2-MIB去除效果的影响如图5所示。从图5(a)可以看出,当2-MIB初始浓度为 $100\ \text{ng/L}$ 时,通过控制进气时间,以不同曝气方式投加 $0.9\ \text{mg/L}$ 的气相臭氧,在 $15\ \text{min}$ 内微纳米气泡曝气对2-MIB的去除效果明显优于常规曝气,且投加 $50\ \mu\text{mol/L}$ 的PMS能进一步提升对2-MIB的去除效果。从图5(b)可以看出,以不同方式曝气,当液相臭氧浓度为 $0.9\ \text{mg/L}$ 时,在 $15\ \text{min}$ 内微纳米气泡曝气对2-MIB的去除率可达 $87.0\%$ ,高于常规曝气 $14.5\%$ 。此外,微纳米气泡曝气和常规曝气分别需要 $0.95$ 、 $1.41\ \text{min}$ 的曝气时间可使液相臭氧浓度达到 $0.9\ \text{mg/L}$ ,前者的曝气时间相对于后者缩短了 $0.46\ \text{min}$ 。但是,相对于不投加PMS,当投加 $50\ \mu\text{mol/L}$ 的PMS时,微纳米气泡曝气的处理效果降低了 $3.0\%$ ,而常规曝气的处理效果提升了 $2.5\%$ 。分析原因,相对于常规曝气,臭氧微纳米气泡协同

PMS可能会产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,导致自淬灭效应增强,使得2-MIB的去除效果减弱。因此,后续需要探究PMS投加量、臭氧曝气方式、臭氧浓度和污染物浓度之间的关系,找到臭氧微纳米气泡联合过硫酸盐技术的最佳运行模式。

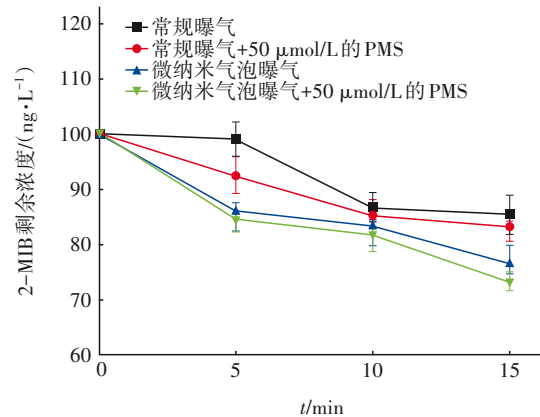
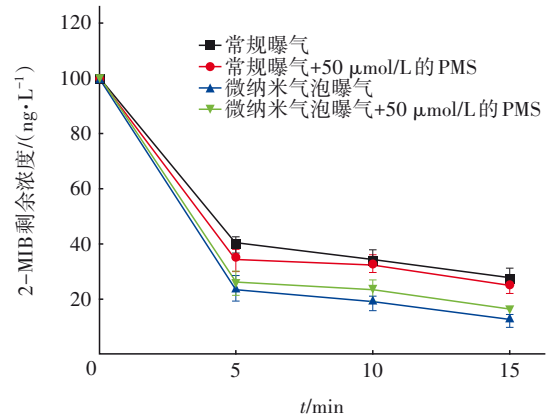
a.  $0.9\ \text{mg/L}$ 气相臭氧浓度实验b.  $0.9\ \text{mg/L}$ 液相臭氧浓度实验

图5 不同曝气方式对2-MIB去除效果的影响

Fig.5 Influence of different aeration methods on 2-MIB removal

#### 2.4 PMS与液相臭氧浓度对去除2-MIB的影响

当2-MIB初始浓度为 $100\ \text{ng/L}$ 时,以常规曝气方式向溶液中投加 $1.2\ \text{mg/L}$ 液相臭氧,对2-MIB的去除效果表明,当不投加PMS时,反应 $15\ \text{min}$ 后剩余2-MIB浓度为 $5.2\ \text{ng/L}$ ,其余时刻均高于 $10\ \text{ng/L}$ 的限值。当投加 $100$ 、 $200$ 、 $400\ \mu\text{mol/L}$ 的PMS时,反应 $15\ \text{min}$ 后,2-MIB的剩余浓度分别为 $18.7$ 、 $24.4$ 、 $35.9\ \text{ng/L}$ ,均大于 $10\ \text{ng/L}$ 。宋帅楠<sup>[13]</sup>利用催化臭氧耦合过硫酸盐体系去除COD,其发现随着 $\text{O}_3/\text{PMS}$ 投加比的增加,COD去除率呈现先增大后减小的变化趋势。在本研究中,随着PMS浓度的增大,PMS自淬灭效应增强,并且PMS会消耗更多的 $\text{O}_3$ ,导致 $\text{O}_3$

分解生成的 $\cdot\text{OH}$ 产率下降,进而导致 $\text{O}_3/\text{PMS}$ 投加比可能与最佳比例的差距逐渐增大,因此处理效果逐渐减弱。

当2-MIB初始浓度为100 ng/L时,利用臭氧微纳米气泡联合过硫酸盐技术去除2-MIB,结果表明,当不投加PMS时,控制液相臭氧浓度为1.1、1.3、1.5 mg/L,反应15 min后,2-MIB剩余浓度分别为7.9、2.8、0 ng/L。当投加400  $\mu\text{mol/L}$ 的PMS时,控制液相臭氧浓度为1.1、1.3、1.5 mg/L,反应15 min后,2-MIB剩余浓度分别为11.4、8.4、0 ng/L。可见,随着液相臭氧浓度的增加,对2-MIB的去除效果提高,同时2-MIB剩余浓度达到10 ng/L所需要的时间缩短。另外还发现,当液相臭氧浓度为1.1、1.3 mg/L时,投加400  $\mu\text{mol/L}$ 的PMS的处理效果比不投加PMS的差。

Xie等<sup>[14]</sup>研究了紫外活化过硫酸盐去除水中典型嗅味物质的效果,在pH为7.0的条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与2-MIB和GSM的反应速率常数分别为 $(4.2\pm 0.6)\times 10^8$ 、 $(7.6\pm 0.6)\times 10^8$  L/(mol $\cdot$ s),而 $\cdot\text{OH}$ 与二者的反应速率常数分别为 $(4.3\pm 0.2)\times 10^9$ 、 $(5.7\pm 0.2)\times 10^9$  L/(mol $\cdot$ s)。因此,在臭氧微纳米气泡联合过硫酸盐体系中,可能大部分污染物是被 $\cdot\text{OH}$ 氧化的,而非 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。有学者指出<sup>[15]</sup>,在过硫酸盐高级氧化体系中,若过硫酸盐的投加量过高, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会发生自淬灭效应。

在本研究中,PMS会协同 $\text{O}_3$ 反应产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ,若PMS的投加量过高,将导致大部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与未活化的PMS反应,进一步减弱了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对去除2-MIB的贡献。并且,PMS消耗了一部分 $\text{O}_3$ ,使得溶解态臭氧浓度下降,导致 $\text{O}_3$ 生成 $\cdot\text{OH}$ 的产率降低。此外,加入PMS后溶液酸度增加(例如,向本实验体系加入400  $\mu\text{mol/L}$ 的PMS,溶液pH为3.4)也会使得 $\text{O}_3$ 生成 $\cdot\text{OH}$ 的产率降低,进而导致臭氧微纳米气泡联合过硫酸盐体系的去除效果不如单独臭氧微纳米气泡的。

当液相臭氧浓度提高到1.5 mg/L时,投加400  $\mu\text{mol/L}$ 的PMS后,5 min内2-MIB已经被完全去除,而未投加PMS的样品仍然存在5.9 ng/L的2-MIB未被去除。根据宋帅楠<sup>[13]</sup>的研究推测其原因,当 $\text{O}_3$ 投加量、PMS投加量以及二者的投加比达到某一阈值时,可能会使得产生的自由基远多于淬灭的自由基,从而加快了反应进程。因此,在臭氧微纳米气

泡联合过硫酸盐体系中,有必要控制PMS投加量,探索不同条件下 $\text{O}_3$ 与PMS的最优配比。

### 3 结论

① 在该水厂中,预臭氧、活性炭池和消毒对嗅味物质的检测结果影响较大。其中,消毒的影响最大,可导致GSM和2-MIB的检测结果出现18.4%和12.1%的相对误差。当余氯浓度为0.5~1.5 mg/L时,余氯能导致嗅味物质的检测结果产生6.37%~42.10%的相对误差,大部分数据超出了该测定方法允许的10%误差范围。对此,可以投加过量的硫代硫酸钠溶液以消除余氯的影响。

② 臭氧微纳米气泡高级氧化技术能够显著提升臭氧传质效率、增大 $\cdot\text{OH}$ 产率、缩短反应时间。当液相臭氧初始浓度达到0.9 mg/L时,反应15 min后,微纳米气泡对2-MIB的去除率可达87.0%,比常规曝气高14.5%。此外,相对于常规曝气,微纳米气泡使液相臭氧浓度达到0.9 mg/L的时间缩短了0.46 min,臭氧利用率也更高。

③ 当PMS协同 $\text{O}_3$ 去除污染物时,增大液相臭氧浓度能够显著提升污染物去除率。但是,PMS的投加量过高会阻碍去除嗅味物质的反应进程,推测其原因,首先,在 $\text{O}_3/\text{PMS}$ 体系中,大部分污染物被 $\cdot\text{OH}$ 氧化;其次,PMS投加量过高会导致自淬灭效应,进一步降低 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对去除2-MIB的贡献;最后,PMS会消耗 $\text{O}_3$ ,导致 $\cdot\text{OH}$ 的产率降低,并且加入PMS后溶液酸度增加也会使得 $\cdot\text{OH}$ 的产率降低。因此,在实际运行前,有必要通过实验确定最优投加比例,以充分发挥二者的协同作用,提高嗅味物质的去除效率。

### 参考文献:

- [1] LIN T F, LIU C L, YANG F C, *et al.* Effect of residual chlorine on the analysis of geosmin, 2-MIB and MTBE in drinking water using the SPME technique[J]. *Water Research*, 2003, 37(1):21-26.
- [2] ZAMYADI A, HENDERSON R, STUETZ R, *et al.* Fate of geosmin and 2-methylisoborneol in full-scale water treatment plants[J]. *Water Research*, 2015, 83: 171-183.
- [3] 徐琛宇. 臭氧预氧化去除饮用水中嗅味物质效果与机理的研究——以太湖水源为例[D]. 苏州:苏州科技大学,2015.

- XU Chenyu. Study on the Effect and Mechanism of Ozone Preoxidation for Removing Odor in Drinking Water: Take Taihu Water Source for Example [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2015(in Chinese).
- [4] 陈海涵, 武道吉, 王占金, 等. 高级氧化技术去除水中嗅味物质土臭素及2-甲基异冰片的研究现状[J]. 净水技术, 2015, 34(6):9-13, 24.  
CHEN Haihan, WU Daoji, WANG Zhanjin, *et al.* Research situation of removal of taste and odor substances such as geosmin and 2-methylisoborneol in water with advanced oxidation processes [J]. Water Purification Technology, 2015, 34 (6) : 9-13, 24 (in Chinese).
- [5] 王冠宇, 寇丽红, 刘敏, 等. 微纳米气泡与臭氧催化氧化联用技术的应用进展[J]. 煤质技术, 2023, 38(4): 21-28.  
WANG Guanyu, KOU Lihong, LIU Min, *et al.* Application advance of combined technology of micro-nano bubbles and catalytic ozonation [J]. Coal Quality Technology, 2023, 38(4):21-28(in Chinese).
- [6] 翟伟哲, 王永刚, 王旭, 等. 微纳米气泡的特性及在水处理技术上的应用研究[J]. 环境科学与管理, 2018, 43(7):95-98.  
ZHAI Weizhe, WANG Yonggang, WANG Xu, *et al.* Characteristics of micro-nano bubbles and their application in water treatment technology [J]. Environmental Science and Management, 2018, 43(7) : 95-98(in Chinese).
- [7] CONG J, WEN G, HUANG T L, *et al.* Study on enhanced ozonation degradation of para-chlorobenzoic acid by peroxydisulfate in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264:399-403.
- [8] YANG Y, JIANG J, LU X L, *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.
- [9] WEN G, WANG S J, MA J, *et al.* Enhanced ozonation degradation of di-*n*-butyl phthalate by zero-valent zinc in aqueous solution: performance and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 265:69-78.
- [10] 姜民禹, 郭若男, 郭昌胜, 等. 臭氧微纳米气泡氧化降解典型紫外线过滤剂的效能和机理[J]. 环境工程技术学报, 2024, 14(4):1121-1129.  
JIANG Minyu, GUO Ruonan, GUO Changsheng, *et al.* Efficiency and mechanism of oxidative degradation of typical UV filters by ozone micro-nano bubbles [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2024, 14(4):1121-1129(in Chinese).
- [11] 张宇峰, 张欣然, 曹宇安, 等. 高级氧化降解饮用水中嗅味物质土臭素和2-甲基异茨醇的研究进展[J]. 化学通报, 2023, 86(12):1451-1458.  
ZHANG Yufeng, ZHANG Xinran, CAO Yu'an, *et al.* Research progress in degradation of odor compounds geosmin and 2-methylisoborneol in drinking water by advanced oxidation processes [J]. Chemistry, 2023, 86 (12):1451-1458(in Chinese).
- [12] GUO Y, YU G, VON GUNTEN U V, *et al.* Evaluation of the role of superoxide radical as chain carrier for the formation of hydroxyl radical during ozonation [J]. Water Research, 2023, 242:120158.
- [13] 宋帅楠. 催化臭氧过硫酸盐耦合高级氧化处理高浓度丙烯腈废水[D]. 大连:大连理工大学, 2017.  
SONG Shuainan. Integrated Catalytic Ozonation-Persulfate Oxidation Process for High Concentration Acrylonitrile Wastewater Treatment [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017(in Chinese).
- [14] XIE P C, 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.
- [15] WANG C W, LIANG C J. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254:472-478.

作者简介:王振一(1999-),男,四川成都人,博士研究生,主要研究方向为臭氧微纳米气泡高级氧化技术。

E-mail:wzy101hit@163.com

收稿日期:2024-05-19

修回日期:2024-08-14

(编辑:任莹莹)