

李学艳, 高乃云, 沈吉敏, 等. 2009 O₃/H₂O₂ 降解水中致嗅物质 2-MIB 的效能与机理 [J]. 环境科学学报, 29 (2): 344– 352

Li X Y, Gao N Y, Shen J M, *et al*. 2009. Efficiency and mechanism of degradation of 2-MIB by O₃/H₂O₂ in water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29 (2): 344– 352

O₃/H₂O₂ 降解水中致嗅物质 2-MIB 的效能与机理

李学艳^{1*}, 高乃云¹, 沈吉敏², 马军², 隋铭皓¹

1 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092
2 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090
收稿日期: 2008-04-10 修回日期: 2008-07-24 录用日期: 2008-12-25

摘要: 采用 O₃/H₂O₂ 工艺对水中致嗅物质二甲基异茨醇 (2-methylisoborneol, 2-MIB) 的去除效能与机理进行了研究, 探讨了 H₂O₂ 与 O₃ 的投加方式、摩尔比以及溶液 pH 值和水质等因素对 2-MIB 降解的影响, 并通过 GC-MS 对 2-MIB 的氧化降解中间产物进行了分析. 实验结果显示, H₂O₂ 能明显促进 O₃ 对水中 2-MIB 的氧化降解, 单独臭氧氧化 20 min 时 2-MIB 的降解率为 38.7%; 在同样体系中加入适量的 H₂O₂ 后 2-MIB 的降解率最大能提高到 89.2%, H₂O₂ 与 O₃ 最佳投加摩尔比为 0.6 左右. 低浓度 (0.5 mg L⁻¹) 腐殖酸对 O₃/H₂O₂ 体系 2-MIB 的降解速率有比较明显的促进作用, 高浓度的腐殖酸则会产生较明显的抑制作用; 自由基捕获剂叔丁醇对 O₃/H₂O₂ 体系中 2-MIB 氧化降解具有明显的抑制作用. 鉴定出 2-MIB 的氧化降解产物有 4-羟基-1, 7, 7-三甲基双环 [2.2.1] 庚烷-2-酮、1, 7, 7-三甲基双环 [2.2.1] 庚烷-2, 4-二酮、1, 7, 7-三甲基双环 [2.2.1] 庚烷-2-酮等, 并对 2-MIB 氧化机制和降解的可能途径进行了推导.

关键词: 高级氧化; 二甲基异茨醇; 羟基自由基; 氧化产物; 反应机理

文章编号: 0253-2468 (2009) 02-344-09 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Efficiency and mechanism of degradation of 2-MIB by O₃/H₂O₂ in water

LIXueyan^{1*}, GAO Naiyun¹, SHEN Jimin², MA Jun², SUIMinghao¹

1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092
2 State Key Lab of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090

Received 10 April 2008 received in revised form 24 July 2008 accepted 25 December 2008

Abstract The efficiency and mechanism of the degradation of 2-methylisoborneol (2-MIB) by O₃/H₂O₂ in aqueous solution is investigated. The effects of molar ratio of hydrogen peroxide to ozone, method of addition of hydrogen peroxide and ozone, pH value and water quality on the degradation of 2-MIB during the O₃/H₂O₂ oxidation process are discussed. Hydrogen peroxide highly enhanced the removal efficiency of 2-MIB in water. The removal efficiency is only 38.7% by ozonation alone, but it reaches 89.2% after 20 minutes with the addition of H₂O₂. The optimum molar ratio of H₂O₂/O₃ was about 0.6. The presence of humic substances (HS) with concentration lower than 0.5 mg L⁻¹ enhanced the removal efficiency of 2-MIB from the water. But high concentrations of HS inhibit the removal of 2-MIB by O₃/H₂O₂. *Tert*-butanol, a typical free radical inhibitor significantly inhibited the removal of 2-MIB. The intermediate oxidation products of 2-MIB were identified by GC-MS and include 4-hydroxy-1, 7, 7-trimethylbicyclo [2.2.1] heptan-2-one, 1, 7, 7-trimethylbicyclo [2.2.1] heptan-2, 5-dione, and 1, 7, 7-trimethylbicyclo [2.2.1] heptan-2-one. Based on these results, the mechanism and possible degradation pathway for 2-MIB are proposed.

Keywords AOP; 2-Methylisoborneol; Hydroxyl radicals; Oxidation Products; Reaction Mechanism

1 引言 (Introduction)

随着水源富营养化越来越严重, 水的色度和嗅

味越来越明显, 在人们生活水平日益提高的今天, 嗅味的去除已经引起了人们越来越多地关注. 2-甲基异茨醇 (2-MIB) 是藻类或微生物分泌的一种典型

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划 (No. 2007BAC26B03); 国家重点实验室开放基金 (No. PCRRF08008); 中国博士后科学基金 (No. 20080430685); 国家自然科学基金 (No. 50708067); 上海市自然科学基金 (No. 07ZR14116)

Supported by the National Key Technology R&D Program in the 11th Five Year Plan of China (No. 2007BAC26B03), the State Key Laboratory Republic Foundation (No. PCRRF08008), the China Postdoctoral Science Foundation (No. 20080430685), the National Natural Science Foundation of China (No. 50708067) and the Shanghai Municipal Natural Science Foundation (No. 07ZR14116)

作者简介: 李学艳 (1976—), 女, 博士; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: kyhi@sina.com

Biography: Li Xueyan (1976—), female, Ph.D.; * **Corresponding author** E-mail: kyhi@sina.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

臭味物质之一,由于 2-M IB分子结构中含有环状叔醇结构,化学性质稳定(Zaitlin *et al.* 2006);同时常规的混凝、沉淀、过滤、消毒等水处理工艺对水中 2-M IB的去除率低,因此,若不采取相应的强化去除措施,则难以得到良好的去除效果(Lalezary *et al.*, 1986; Sagehashi *et al.*, 2005).

本课题组前期的研究结果表明, $KMnO_4$ 、 $NaClO$ 、 Cl_2 、 H_2O_2 等氧化剂对水中 2-M IB的去除效果均较差,而 O_3 能有效地氧化降解水中的 2-M IB(马军等, 2006),但要求 O_3 投加量比较大;水溶性臭氧达到 $3mg \cdot L^{-1}$ 时,中性及偏碱性条件下对 $25 \mu g \cdot L^{-1}$ 的 2-M IB的去除率才能达到 90%以上.考虑到气态臭氧在水溶液的传质因素,实际水处理很难有如此高的臭氧投加量.前期的研究也表明,臭氧化去除水中 2-M IB主要遵循自由基作用机理. O_3 和 H_2O_2 协同作用可以产生具有极强氧化作用的 $\cdot OH$,能有效地去除水中的有机污染物.有机物在 O_3/H_2O_2 降解过程中,维持 $HO\cdot$ 不断地产生及溶液中适当浓度的 $\cdot OH$ 很重要.因此, O_3/H_2O_2 工艺对于不同目标物去除可能受诸多因素影响.本研究中从 O_3 和 H_2O_2 投加方式、摩尔比、溶液 pH 值、水质等几个方面考察 O_3/H_2O_2 对 2-M IB的去除效能,为确定 2-M IB氧化降解后产物的归属,利用气相-色谱质谱联用仪(GC-MS)对 2-M IB氧化产物进行分析和鉴定,同时试图对 2-M IB的氧化机理进行探讨.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验过程

2-M IB(Sigma公司, USA)采用去离子水配制,储备液浓度为 $25mg \cdot L^{-1}$,使用时根据需要稀释.腐殖质采用商品黄腐酸(上海试剂二厂).实验配水分为市售蒸馏水和松花江原水.松花江原水基本水质特征:浊度为 1.99NTU, TOC 为 $3.51mg \cdot L^{-1}$, $[Ca^{2+}]$ 为 $15mg \cdot L^{-1}$, $[Mg^{2+}]$ 为 $1.8mg \cdot L^{-1}$, TOC 为 $10.0mg \cdot L^{-1}$, pH 为 7.20 色度为 28

臭氧氧化 2-M IB的实验在经过修改的 1L 平底烧瓶反应器内进行,反应器中原水体积为 1L.臭氧由干燥后的纯氧经臭氧发生器(DHX-11B型,哈尔滨久电化学工程技术有限公司)制得,将曝气头预先投加到反应器中,通过调节气流速度、流量、臭氧发生器的电流等参数,使得水溶液 O_3 浓度达到需要值,停止曝气,然后向反应器内加入 1mL 2-M IB 储备液,使 2-M IB 初始浓度为 $25\mu g \cdot L^{-1}$.开启磁力搅

拌器,进行搅拌,间隔取样,同时用 $0.1mmol \cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 终止氧化反应.

H_2O_2 投加方式分为一次性投加和间歇投加. H_2O_2 一次性投加是和目标物一同投加到反应体系中,根据实验需要确定投加量;间歇投加是在反应开始时将实验所需的 H_2O_2 每隔 1.5min 分 5 次将 H_2O_2 投加到反应体系中.

2.2 分析方法

水样中 2-M IB 浓度用 Agilent GC4890 进行分析,色谱柱为 $30m \times 0.53mm \times 1.0\mu m$ HP5 毛细柱,柱流速为 $3.5mL \cdot min^{-1}$,柱温为 $140^\circ C$ 恒温,进样口温度为 $240^\circ C$,氢火焰离子化检测器(FID)温度为 $300^\circ C$,进样体积为 $2\mu L$.水溶液中 O_3 浓度用靛蓝法测定(Bader *et al.*, 1981); H_2O_2 浓度采用 Co^{2+} 重碳酸盐分光光度法测定(Masschelein *et al.*, 1977).

用 Agilent GC6890 MSD5973N 对 2-M IB 降解产物进行定性分析,仪器条件: $30m \times 0.25mm \times 0.25\mu m$ HP5-MS 毛细柱,进样口温度为 $250^\circ C$,不分流进样,进样量为 $1\mu L$;初始柱温为 $40^\circ C$,维持 2min 然后以 $5^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率升至 $250^\circ C$,再以 $20^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率升至 $280^\circ C$,接口温度为 $270^\circ C$;采用恒流模式,流量为 $1.0mL \cdot min^{-1}$.样品的预处理方法如下:用 $NaOH$ ($2mol \cdot L^{-1}$)调节溶液 pH 值为 10.0 水样经过由 Amberlite XAD-2 大孔树脂(XAD-2)和 Amberlite XAD-8 大孔树脂(XAD-8)装填的固相萃取柱进行富集浓缩,浓缩样品干燥后用重氮甲烷衍生,然后进行 GC-MS 分析.

3 结果(Results)

3.1 H_2O_2 投加量的影响

从图 1a 可以看出, H_2O_2 的加入明显地促进了 O_3 氧化降解 2-M IB 的速率,在没有投加 H_2O_2 时氧化 5min 后水中 2-M IB 去除率为 39.2%;当加入 $0.38mg \cdot L^{-1}$ H_2O_2 后,同样在 5min 氧化时间内 2-M IB 去除率达到了 52.1%.在相同 O_3 投加量的情况下, H_2O_2 的投加明显地促进了 O_3 降解 2-M IB 的效果.图 1b 为实际松花江原水为本底条件下 H_2O_2 与 O_3 在几个不同摩尔比时对水中 2-M IB 的氧化动力学.从图中可以看出, H_2O_2 的加入有效地促进了水中 2-M IB 的降解,在反应 20min 时,单独臭氧化对水中 2-M IB 的降解效率为 38.7%;分别加入摩尔量 0.35、0.70、1.00 倍于 O_3 的 H_2O_2 后, 2-M IB 的降解效率达到了 50.5%、58.0%、59.5%.

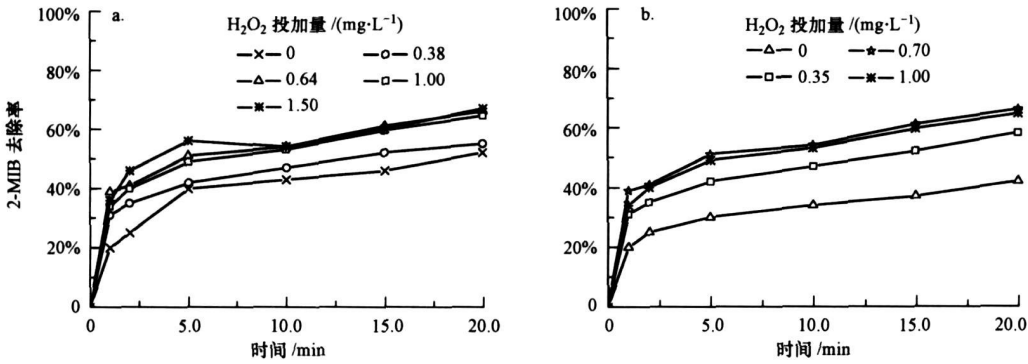


图 1 H_2O_2 投加量对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 2-MIB 的影响 ($[\text{MIB}]_0 = 25\mu\text{g L}^{-1}$, O_3 初始投量 1.8mg L^{-1} , 水温 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$; a 蒸馏水为本底, 0.1mmol L^{-1} 磷酸盐调节 pH 值为 7.0 b 松花江原水为本底, 碱度 $= 1.45\text{mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.2$ $[\text{TOC}] = 3.51\text{mg L}^{-1}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 15\text{mg L}^{-1}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 1.8\text{mg L}^{-1}$, $[\text{IC}] = 10.0\text{mg L}^{-1}$)

Fig 1 Effect of H_2O_2 dosage on the removal of 2-MIB by $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($[\text{MIB}]_0 = 25\mu\text{g L}^{-1}$, ozone initial dosage 1.8mg L^{-1} , water temperature $(20\pm 2)^\circ\text{C}$; a In distilled water, pH value was adjusted to 7.0 by 0.1mmol L^{-1} phosphate b In Songhua River water, [alkalinity] $= 1.45\text{mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.2$ $[\text{TOC}] = 3.51\text{mg L}^{-1}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 15\text{mg L}^{-1}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 1.8\text{mg L}^{-1}$, $[\text{IC}] = 10.0\text{mg L}^{-1}$)

3.2 H_2O_2 投加方式的影响

图 2a 是 H_2O_2 一次性投加和间歇投加 2 种方式下的 2-MIB 氧化去除情况. 从图中可以看出, 当 H_2O_2 一次性投入到反应器后, 水中 2-MIB 的浓度迅速下降, 在最初 2min 内 2-MIB 就降解了 47.2%, 随着氧化时间延长, 水中剩余的 2-MIB 去除率降解速率明显减弱, 在随后的 18min 内仅降解了 28.0%.

采用间歇投加方式时, 在第 2min 内 2-MIB 降解了 35.5%, 随着 H_2O_2 的间断的加入, 水中 2-MIB 的剩余浓度不断下降, 在处理时间为 5min、10min、15min 时, 水中剩余的 2-MIB 降解去除率分别为 57.8%、70.5%、78.2%, 到反应结束的第 20min 时 2-MIB 的去除率达到了 89.2%, 比一次性投加 2-MIB 的去除率提高了 14.0%.

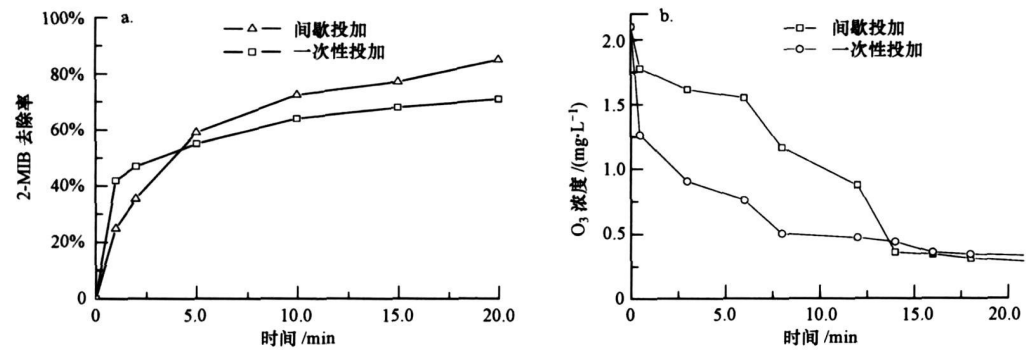


图 2 H_2O_2 投加方式对 2-MIB 和 O_3 浓度变化的影响 (O_3 初试投量 1.8mg L^{-1} , H_2O_2 总投量 0.70mg L^{-1} , 水温 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, pH 值 7.0 a 2-MIB 浓度的变化; b O_3 浓度的变化)

Fig 2 Effect of methods of H_2O_2 addition on 2-MIB removal and residual ozone (Ozone initial dosage was 1.8mg L^{-1} , H_2O_2 total dosage was 0.70mg L^{-1} , temperature was $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, pH value was 7.0 a 2-MIB concentration; b O_3 concentration)

3.3 pH 值的影响

图 3 为溶液初始 pH 值对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除水中 2-MIB 的影响. 从图中可以看出, pH 值对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解 2-MIB 有着比较大的影响, 总体来说是 pH 值越高对 2-MIB 的氧化降解越有利; 当溶液的 pH

值由接近中性降低到酸性时, 2-MIB 的去除率明显降低. 以反应 20min 为例, pH 值由 2.8 增加到 9.7 后, 2-MIB 的去除率由 18.9% 提高到了 78.8%; 但再继续提高溶液 pH 值到 11.8 后, 2-MIB 的去除效率则几乎没有进一步的提高.

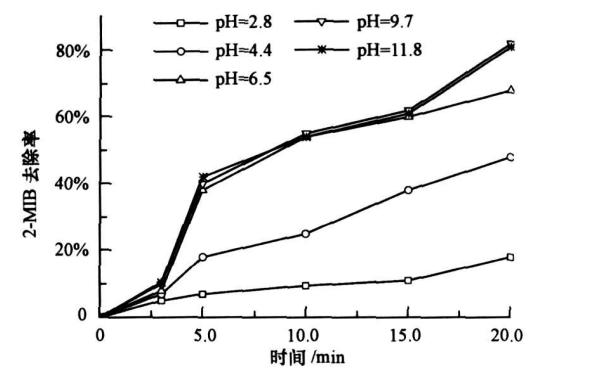


图 3 pH 值对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除 2-M IB 的影响 (O_3 初始投量 $1.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; H_2O_2 总投量 $0.70\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 水温 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$; 不同 pH 值用磷酸盐调节)

Fig 3 Effect of pH on the oxidation rate of 2-M IB by $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (The initial concentration of ozone was $1.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; H_2O_2 total dosage was $0.70\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; water temperature was $(20\pm 2)^\circ\text{C}$; pH values were adjusted with phosphoric acid)

3.4 自由基抑制剂的影响

图 4a 为叔丁醇对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 2-M IB 的影响.

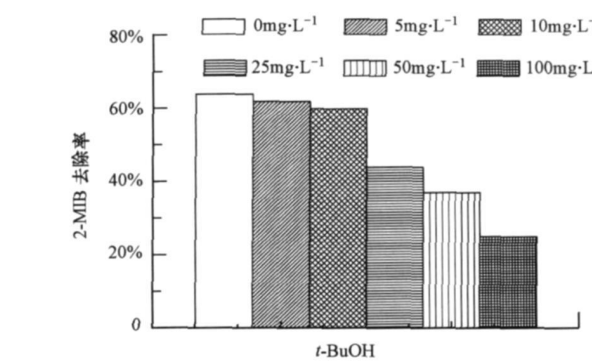


图 4 叔丁醇和碳酸根对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除 2-M IB 的影响 (pH 值为 7.0, 其它条件同图 3)

Fig 4 Effect of *t*-butanol and HCO_3^- on $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ removal of 2-M IB (pH = 7.0, other conditions were the same in Fig 3)

3.5 腐殖质的影响

从图 5 中可以看出, 黄腐酸投加量为 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 相对于不投加黄腐酸的而言, 有升高的趋势; 但随黄腐酸投量再进一步升高, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 2-M IB 的氧化去除具有明显的抑制作用, 当黄腐酸投量为 $25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 2-M IB 的去除率仅为 46.1%, 比不加黄腐酸时降低了 18.5%. 从考察的 4 个不同黄腐酸投加量来看, 可以得出如下结论: 低浓度的黄腐酸 ($0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 对于 2-M IB 的催化臭氧化反应具有促进作用; 高浓度的黄腐酸 ($5\sim 25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 对于 2-M IB 的催化臭氧化反应具有比较明显的抑制作用.

从图中可以明显看出, 叔丁醇对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 2-M IB 也有很大的影响, 不加叔丁醇时, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 对溶液中 2-M IB 的降解率为 64.0%, 加入 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 叔丁醇后 2-M IB 的降解率降到了 62.0%, 叔丁醇投加量从 $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后 2-M IB 的降解率从 60.0% 下降到 28.0%.

重碳酸盐以及碳酸盐是水中主要存在的无机盐, 在地表水以及地下水中其浓度一般为 $50\sim 200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 本实验中主要考察了不同浓度下重碳酸对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 2-M IB 的影响. 从图 4b 可以看出, H_2O_2 与 O_3 的摩尔比为 0.3 条件下, 重碳酸离子的加入对于 2-M IB 的去除效率影响较小. 没有重碳酸离子加入时 H_2O_2 催化 O_3 化可以去除 64.2% 的 2-M IB, 当分别向体系中加入 $5, 10, 25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重碳酸离子后, 2-M IB 的去除率分别为 63.1%、58.5%、55.1%, 下降趋势较小; 但当重碳酸离子浓度达到 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 2-M IB 的去除率分别为 44.6% 和 32.5%.

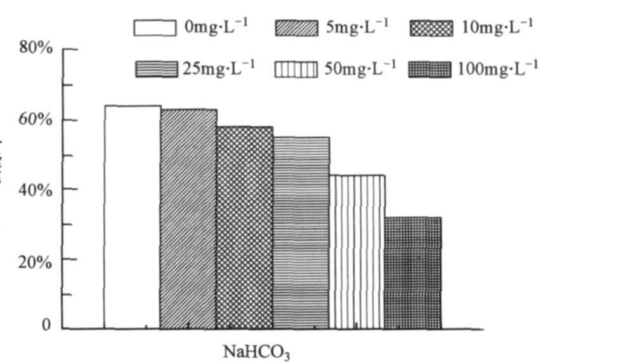


图 4 叔丁醇和碳酸根对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除 2-M IB 的影响 (pH 值为 7.0, 其它条件同图 3)

Fig 4 Effect of *t*-butanol and HCO_3^- on $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ removal of 2-M IB (pH = 7.0, other conditions were the same in Fig 3)

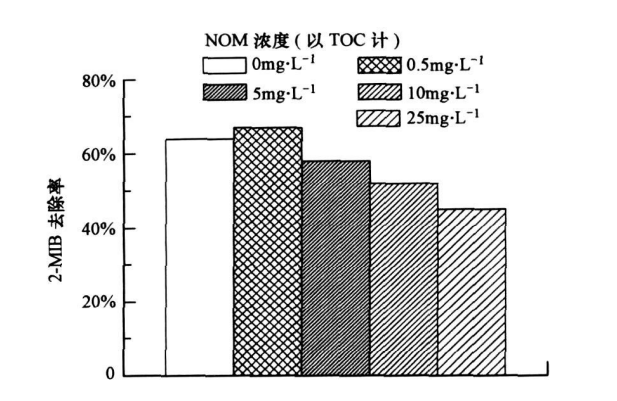


图 5 黄腐酸对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除水中 2-M IB 的影响 (条件同图 4)

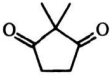
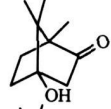
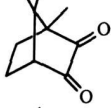
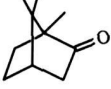
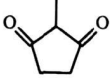
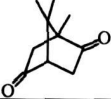
Fig 5 Effect of HA on $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ removal of 2-M IB (The conditions were the same as in Fig 4)

3 6 2-M IB的氧化产物分析

用 GC-MS对 2-M IB的氧化降解中间产物进行了分析, 确认中间产物中存在 4-羟基-1, 7, 7-三甲基双环[2 2 1]庚烷-2-酮、2-甲基-环戊烷二酮、1, 7, 7-三甲基双环[2 2 1]庚烷-2, 4-二酮、1, 7, 7-三甲基双环[2 2 1]庚烷-2-酮、2-甲基丙酸等物

质. 这些产物可以大致分为 3类: 一类是保持桥环的物质, 第二类是桥环断裂形成的单环物质, 第三类物质主要是一些羧酸、酮、醛等烃类物质. 表 1列举出了保持环状的氧化产物, 图 6为 2-M IB几种主要氧化产物的质谱图.

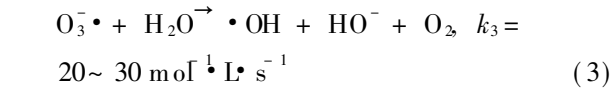
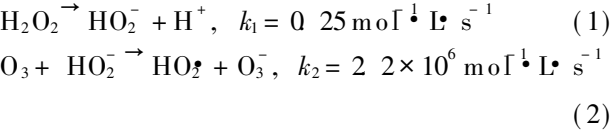
表 1 GC-MS 检索的 2-MIB 氧化后含环类产物
Table 1 Main cyclo products from 2-MIB oxidation; GC-MS results

序号	结构式	分子式/分子量	主要碎片离子(质荷比 <i>m/z</i>)
1.		C ₇ H ₁₀ O ₂ /126	126, 70, 56, 55, 42, 41
2.		C ₁₀ H ₁₆ O ₂ /168	168, 153, 125, 122, 111, 107, 97, 83, 55
3.		C ₁₀ H ₁₄ O ₂ /166	166, 138, 123, 95, 83, 69, 67, 55, 41
4.		C ₁₀ H ₁₆ O/152	152, 108, 95, 83, 81, 69, 55, 41
5.		C ₆ H ₈ O ₂ /112	112, 83, 69, 56, 43
6.		C ₁₀ H ₁₄ O ₂ /166	166, 123, 109, 95, 83, 69, 41

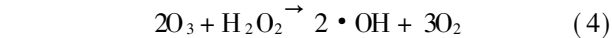
4 讨论 (Discussion)

4 1 2-M IB降解因素分析

本研究结果显示, H₂O₂的加入能明显地促进 O₃氧化降解 2-M IB的能力. 通过下面式 (1) ~ (4)可以了解 H₂O₂促进 O₃产生 ·OH的高级氧化技术 (AOP)的作用机理 (Glaze *et al.*, 1990; 钟理 等, 2000).

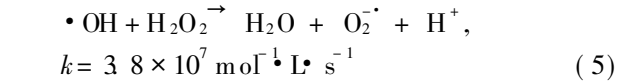


由上式可以导出 O₃和 H₂O₂总的作用方程式为:



从式 (4)可以看出, 理论上 H₂O₂和 O₃的摩尔比应为 0.5 当 H₂O₂的投加量低于这个摩尔比的时候,

O₃不能被有效地转化为 ·OH; 但 H₂O₂的投加量也不是越高越好, 因为 H₂O₂本身也可以与 ·OH发生比较快的反应, 从而捕获大量的自由基使之淬灭失活, 对水中有机物的降解反而起到不利的影响. 从图 1也可以看出, 当 H₂O₂投量在 0~1.0 mg·L⁻¹ (0~29.4 μmol·L⁻¹) 时, 与 O₃投加摩尔比为 0~0.8 在此区间随着 H₂O₂的增加 2-M IB的去除率增加, 而 H₂O₂投量过大反而抑制了 2-M IB的去除, 这是因为 H₂O₂本身与 ·OH也发生反应消耗了部分 ·OH (式 (5)).



在一次性投加 H₂O₂时, 由于全部 O₃与催化剂 H₂O₂一次性投入反应器中, 所以在初始阶段迅速生成浓度较高的 ·OH. 由于 ·OH的化学性质十分活泼, 一部分 ·OH氧化水中的 2-M IB, 使其迅速降解, 另一部分过量的 ·HO即与水中的未离解的 H₂O₂迅速反应 (Hogien *et al.* 1976), 反应过程见式 (5) ~

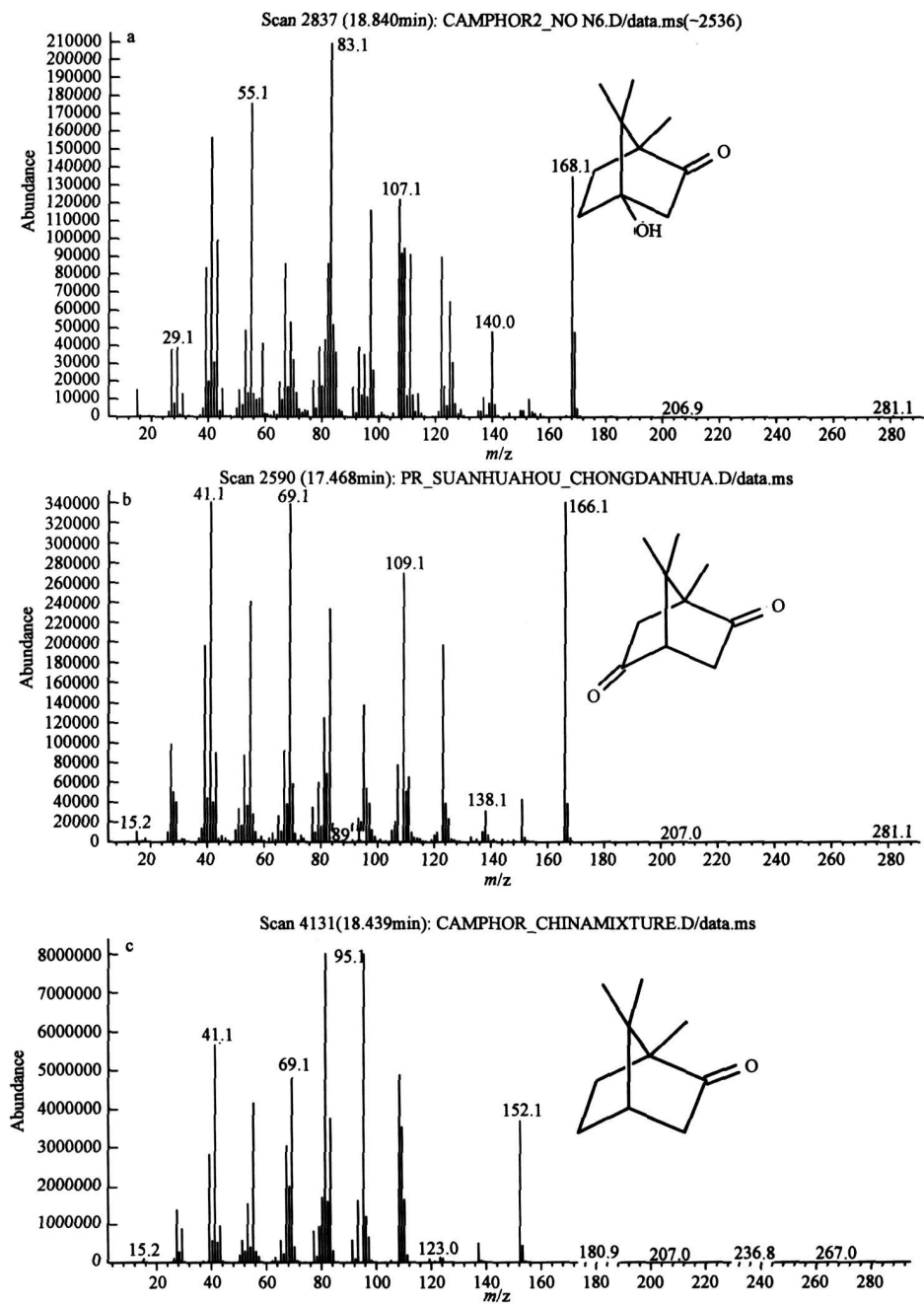


图 6 部分 2-M IB 氧化产物的质谱图 (a 4-羟基-1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚烷-2-酮, b 1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚烷-2,4-二酮, c 1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚烷-2-酮)

Fig 6 Mass spectra of some oxidation products of 2-M IB (a 4-hydroxy-1,7,7-trimethyl bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, b 1,7,7-trimethyl bicyclo[2.2.1]heptan-2,4-dione, c 1,7,7-Trimethyl bicyclo[2.2.1]heptan-2-one)

(8); 同时 ·OH 与 ·OH 相互之间还可能发生反应淬灭, 从而导致在后续反应中 ·OH 的浓度急剧下降, 不能对 2-M IB 进行进一步有效降解。在间歇投加 H₂O₂ 时, 随着 O₃ 与 H₂O₂ 分阶段连续投入反应器中, ·OH 在前一个阶段被消耗后又可以在下一个阶段重新生成, 因而其浓度可以一直保持在有效范围内, 有利于

对 2-M IB 持续氧化直至将其完全去除。

$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2, k = 5.5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (6)

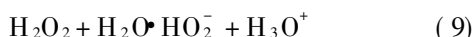
$\text{O}_3 + 2\text{-M IB} \rightarrow \text{P1}, k < 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (7)

$\cdot\text{OH} + 2\text{-M IB} \rightarrow \text{P2}, k = 3.0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (8)

从图 2b中可以看出,当以不同方式投加 H_2O_2 时,水中剩余 O_3 的变化差别较大.对于一次性投加,当预定剂量的 O_3 和 H_2O_2 一次性同步投入反应器中后, H_2O_2 首先离解生成共轭碱 HO_2^- ,随后 HO_2^- 开始引发 O_3 在水中的分解, $\cdot\text{OH}$ 在系统中开始迅速生成,并进而氧化 2-M IB. 由于 $\cdot\text{OH}$ 十分活泼,这一系列反应在很短的时间内即结束,因此,当 O_3 与 H_2O_2 一次性投入反应器后初始阶段的 O_3 浓度急剧降低,在 5min 内降到最低值.随着自由基链反应的终止,水中剩余 O_3 衰减也停止,在系统中也不再生成 $\cdot\text{OH}$. 对于间歇投加,随着预定剂量的 H_2O_2 分批投入反应器中,水中剩余 O_3 浓度总的趋势是随着时间缓慢的减少,每个反应阶段随 O_3 同步投加的 H_2O_2 都可以引发 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$.

水体的 pH 值是影响有机物高级氧化过程的一个重要因素. pH 值之所以会对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系有着很大的影响,就是因为 pH 值能很大程度地影响着 O_3 在水中的分解以及 $\cdot\text{OH}$ 的生成. 由于 pH 较高时主要氧化作用的物种不再是臭氧分子,而主要是 O_3 与 OH^- 反应生成的 $\cdot\text{OH}$, 因此,较高 pH 值下的臭氧氧化技术也被认为是一种高级氧化技术.

在 $\cdot\text{OH}$ 生成的链反应中, HO_2^- 的浓度很关键,较高浓度的 HO_2^- 有利于自由基的生成. 而 HO_2^- 的浓度很大程度上取决于溶液体系的酸碱性,也就是 pH 值的高低. 因为过氧化氢在水溶液中存在如下平衡:

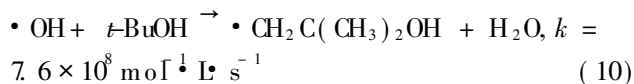


当溶液呈强酸性 pH 值较低时,上述反应向逆反应方向移动, H_2O_2 的离解反应速度变慢,过氧化氢阴离子的浓度降低,从而对 $\cdot\text{OH}$ 的生成产生不利影响. 在较高 pH 值条件下, H_2O_2 更容易离解为过氧化氢阴离子,对 $\cdot\text{OH}$ 生成的链反应起促进作用. 但是,如果 pH 值过高,生成的各类自由基浓度过高,相互碰撞淬灭的几率也增大,故并不是水中 OH^- 越高越有利于 $\cdot\text{OH}$ 生成,这可以从图 3 看出.

4.2 自由基抑制机理探讨

自由基抑制剂是指那些在水中能够与自由基以很快的速度发生反应,消耗自由基,但又不能重新生成自由基链反应中促使自由基生成的物质,在水中加入该类物质会中断整个自由基链反应;碳酸根和重碳酸根离子、叔丁醇都是比较常见的自由基抑制剂(石枫华, 2003). 叔丁醇 ($t\text{-BuOH}$) 对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 氧化降解 2-M IB 的反应具有明显的抑制作用,同时也说明体系 $\cdot\text{OH}$ 是主要的氧化反应的活性物种. 不同浓度

的 $t\text{-BuOH}$ 抑制程度也明显的不同,当 $t\text{-BuOH}$ 存在于体系时,反应存在下列反应:



比较式 (7)、(8)、(10) 及 (11) 可以看出, $t\text{-BuOH}$ 和 2-M IB 与 O_3 反应速率常数都很小,可以忽略不计 (Legube *et al.* 1999). 2-M IB 和 $t\text{-BuOH}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率可以表示为 $r(2\text{-M IB})$ 和 $r(t\text{-BuOH})$, 具体由式 (12) 和 (13) 来表示.

$$r(2\text{-M IB}) = d[2\text{-M IB}]/dt = k_1[2\text{-M IB}][\cdot\text{OH}] \quad (12)$$

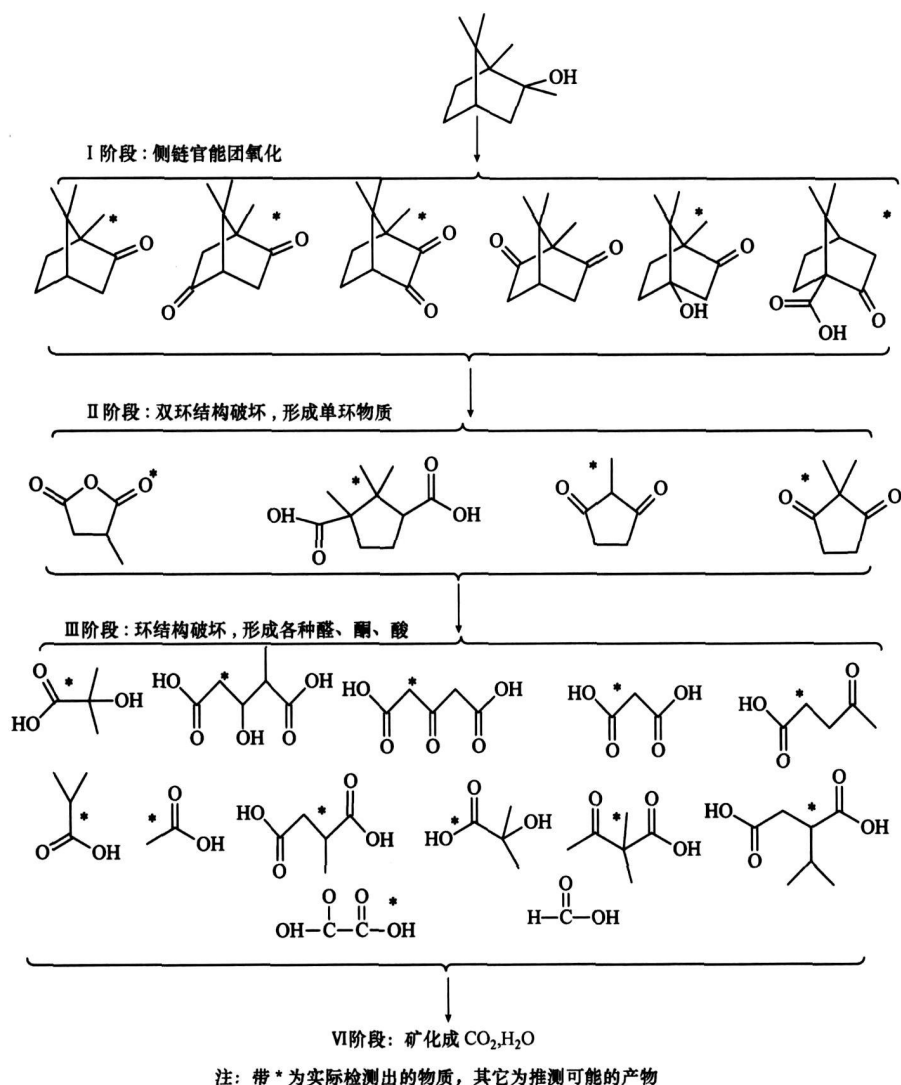
$$r(t\text{-BuOH}) = d[t\text{-BuOH}]/dt = k_2[t\text{-BuOH}][\cdot\text{OH}] \quad (13)$$

要完全抑制 2-M IB 降解, 则 $r(t\text{-BuOH}) \gg r(2\text{-M IB})$, 假设 $r(t\text{-BuOH})/r(2\text{-M IB}) \geq 50$ 时, 2-M IB 的反应完全被抑制. 比较式 (12) 和 (13), 只有 $[t\text{-BuOH}] \geq 197[2\text{-M IB}]$, 才能完全抑制自由基的作用. 由此可以看出, 只有 $t\text{-BuOH}$ 的浓度比 2-M IB 的浓度大将近 200 倍时, 叔丁醇才能完全抑制自由基的反应. 这也可以从图 4 看出, 当 $[t\text{-BuOH}] < 200[2\text{-M IB}]$ 时, 不同浓度 $t\text{-BuOH}$ 的加入后, 2-M IB 仍在降解.

体系中不同浓度的腐殖酸对于自由基的作用不同, 可能存在促进或抑制. 这主要是由于腐殖酸化学结构的复杂性和多样性, 其化学结构的不同部位与氧化剂可以发生不同的化学反应, 含氧基团、芳香基团可能作为自由基的引发部位, 而腐殖酸烷基则是自由基猝灭部位, 所以, 腐殖酸既可能是自由基反应的引发剂和促进剂, 也可能是自由基反应的抑制剂 (Ma *et al.* 1999).

4.3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 降解 2-M IB 反应途径分析

通过前面的分析可以明确, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 2-M IB 的过程为自由基控制机理, H_2O_2 的共轭基诱发 O_3 分解形成 $\cdot\text{OH}$, 而 $\cdot\text{OH}$ 可以极大地提高降解反应速度. $\cdot\text{OH}$ 首先进攻 2-M IB 上同时带有甲基和羟基的碳, 生成樟脑等仍然保持桥环的物质; 然后桥环进一步断裂生成 2, 2-二甲基-1-环戊烷二酮、1, 7, 7-三甲基双环[2.2.1]庚烷-2-二酮等一系列的单环物质; 其后 $\cdot\text{OH}$ 进一步从单环的各个位攻击氧化, 使其破坏环结构生成各种小分子的酮、醛、酸; 最后是这些小分子物质的矿化. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 2-M IB 的可能途径见图 7 所示.

图 7 O_3/H_2O_2 降解 2-M IB 的可能途径Fig 7 Possible degradation pathway of 2-M IB by O_3/H_2O_2

5 结论 (Conclusions)

1) O_3/H_2O_2 体系降解 2-M IB 的效果明显要好于单独臭氧氧化降解 2-M IB 的效果; 在 O_3 和 H_2O_2 总投量相同的条件下, 间歇投加对水中 2-M IB 的去除效果要明显优于一次性投加; O_3 和 H_2O_2 投加最佳摩尔比为 0.6 左右; 2-M IB 的去除效率随着水溶液 pH 值的升高而增大, 最佳 pH 值在 6~9 之间。

2) 自由基捕获剂叔丁醇对于 2-M IB 在 O_3/H_2O_2 体系中具有明显的抑制作用; 低浓度的腐殖酸能促进 O_3/H_2O_2 体系降解 2-M IB 的速率, 高浓度的腐殖酸对 2-M IB 氧化降解具有明显的抑制作用。

3) GC-MS 鉴定出 2-M IB 的氧化降解产物主要分为保持桥环的物质、单环物质、开环的羧酸醛酮

等 3 类物质。2-M IB 的 O_3/H_2O_2 氧化降解途径可能为: 首先生成保持桥环的物质; 然后羟基自由基进一步攻击桥环的各个位, 使桥环进一步断裂生成一系列的单环物质; 其后是环结构彻底破裂, 生成各种小分子的酮、醛、酸, 最后是这些小分子物质的矿化。

责任作者简介: 李学艳, 博士, 主要从事饮用水中藻及代谢产物的去除。通讯地址: 上海市四平路 1239 号同济大学环境科学与工程学院 212 房间, 邮编: 200092, 电话: 021-65982691 (0)。

参考文献 (References):

Bader H, Hoign J. 1981. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Research, 15(4): 449-456.

- Glaze W H, Shep R, Chauncey W, *et al* 1990 Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply[J]. JAWWA, 82(5): 79—84
- Hoign J, Bader H. 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions[J]. Water Research, 10 (2): 377—381
- Lin T F, Wong JY, Kao H P. 2002 Correlation of musty odor and 2-MIB in two drinking water treatment plants in South Taiwan[J]. The Science of the Total Environment 289(1): 225—235
- Lalezary S, Pirbazari M, McGuire M J 1986 Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds[J]. JAWWA, 78(3): 62—69
- Legube B, Leithner N K V. 1999 Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today 51(1): 61—72
- Masschelein W, Ledent R. 1977 Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide[J]. Water Sewage Works 124(8): 69—72
- Ma J, Graham N J D. 1999 Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation Influence of humic substances[J]. Water Research 33(3): 785—793
- 马军, 李学艳, 陈忠林, 等. 2006 臭氧氧化去除饮用水中嗅味物质 2-甲基异莰醇[J]. 环境科学, 27(12) : 2483—2487
- Ma J, Li X Y, Cheng Z L, *et al* 2006 Removal of 2-Methylisoborneol in drinking water by ozonation[J]. Environmental Science 27 (12): 2483—2487 (in Chinese)
- Sagehashi M, Shimaishi K, Fujita H, *et al* 2005. Ozone decomposition of 2-Methylisoborneol (2-MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation[J]. Water Research 39 (16): 3900—3908
- 石枫华. 2003. O_3/H_2O_2 和 O_3/Mn 催化氧化工艺去除水中高稳定性有机物效能和机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 40—52
- Shi F H. 2003 Comparative study of efficiency and mechanism on O_3/H_2O_2 and O_3/Mn processes for removal of refractory organics in water[D]. Haerbin Haerbin Institute of Technology 40—52 (in Chinese)
- Zaitlin B, Watson S B. 2006 Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: myths, tenets and truths[J]. Water Research 40 (9): 1741—1753
- 钟理, 胡孙林, 詹怀宇. 2000. 氯乙烯废水 AOPs 过程及其反应动力学[J]. 化工科技, 12(1): 1—4
- Zhong L, Hu S L, Zhan H Y. 2000 AOPs process and kinetics of chloroethylene waste water[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 12(1): 1—4 (in Chinese)