

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022072801

张君枝, 刘方, 王齐, 等. 高锰酸钾氧化饮用水中醛类臭味物质的效果及动力学研究[J]. 环境化学, 2024, 43(2): 425-433.
ZHANG Junzhi, LIU Fang, WANG Qi, et al. Study on the effect and kinetics of aldehydes oxidation by potassium permanganate in drinking water[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (2): 425-433.

高锰酸钾氧化饮用水中醛类臭味物质的效果及动力学研究*

张君枝¹ 刘方¹ 王齐^{2,3} 李璐玮¹ 廖宇¹ 张慧鑫¹ 于建伟^{2,3}**

(1. 北京应对气候变化研究和人才培养基地, 北京节能减排与城乡可持续发展省部共建国家协同创新中心, 北京建筑大学, 北京, 102612; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085; 3. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 我国北方呼和浩特市以黄河为水源的 JH 饮用水厂近年来冬季经常有醛类臭味物质检出, 常规处理工艺如混凝、沉淀等对其去除效果有限, 需要对其进行其它处理工艺的探究. 本文选择高锰酸钾对水厂检出频率和浓度均较高的反,反-2,4-庚二烯醛 (tt24hept)、反-2-辛烯醛 (t2oa)、反,反-2,4-辛二烯醛 (tt24oda)、反,反-2,4-癸二烯醛 (tt24dda) 和 β -环柠檬醛 (β -cyclo) 5 种醛类臭味物质进行氧化控制研究, 探究其去除效果、氧化动力学和氧化机理. 结果表明, 20 °C, pH=7 时, 2 mg·L⁻¹ 高锰酸钾氧化 5 种醛类臭味物质 30 min 后, 去除率达 75% 以上. 根据动力学分析可知, 高锰酸钾氧化 5 种醛类臭味物质属于伪二级动力学过程, 其伪二级反应速率常数分别为 5.25×10⁴、2.66×10⁴、4.50×10⁴、2.71×10⁴、5.37×10³ L·mol⁻¹·min⁻¹, 醛类臭味物质结构中含碳碳双键数目越多、含亚甲基数目越少, 反应速率常数越大. 同时, 氧化过程会产生新生态二氧化锰, 促进高锰酸钾对臭味物质的控制效果. 最后, 通过水厂原水加标实验效果验证, 理论反应方程可为饮用水厂应对醛类物质臭味问题提供相应的理论依据并指导生产.

关键词 高锰酸钾, 醛类臭味物质, 氧化动力学, 二氧化锰.

Study on the effect and kinetics of aldehydes oxidation by potassium permanganate in drinking water

ZHANG Junzhi¹ LIU Fang¹ WANG Qi^{2,3} LI Luwei¹ LIAO Yu¹
ZHANG Huixin¹ YU Jianwei^{2,3}**

(1. Beijing Climate Change Response Research and Education Center, Collaborative Innovation Center of Energy Conservation & Emission Reduction and Sustainable Urban-Rural Development in Beijing, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, 102612, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract Aldehyde odor substances have always been detected in recent years in winter for JH drinking water treatment plant in Hohhot city of northern China, which with the resource water from Yellow River. Conventional treatment processes such as coagulation, sedimentation and other effects on its removal are limited to control the aldehyde odorants, other treatment processes need to explore. In this paper, potassium permanganate was selected for the oxidation of five aldehyde odorants,

2022年7月28日收稿(Received: July 28, 2022).

* 国家重点研发计划项目(2021YFC3200904), 国家自然科学基金(52070185, 51408022)和中国科学院饮用水科学与技术重点实验室专项(20K03KLDWST)资助.

Supported by the National Key R&D Program of China (2021YFC3200904), the National Natural Science Foundation of China (52070185, 51408022), and the Special Fund From the Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences (20K03KLDWST).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 010-6284 9149, E-mail: jwyu@rcees.ac.cn

trans,trans-2,4-heptadienal (tt24hept), trans-2-octenal (t2oa), trans,trans-2,4-octadienal (tt24oda), trans,trans-2,4-decadienal (tt24dda) and β -cyclocitral (β -cyclo), which were detected with high frequency and concentration in JH plants. The oxidation removal, kinetics and mechanism were investigated. The results showed that at 20 °C and pH=7, the removal of the five aldehyde odorants was over 75% after 30 min of oxidation by 2 mg·L⁻¹ potassium permanganate. According to the kinetic analysis, the oxidation of the five aldehyde odorants by potassium permanganate belongs to the pseudo-second-order dynamic process, and its pseudo-second-order rate constants were 5.25×10⁴, 2.66×10⁴, 4.50×10⁴, 2.71×10⁴ and 5.37×10³ L·mol⁻¹·min⁻¹, respectively. The higher number of carbon-carbon double bond and the lower amount of methylene presented in the structure of an aldehyde odor substance cause the higher reaction rate constant. At the same time, the oxidation process will produce new in-site manganese dioxide, which promoting the oxidation effect of potassium permanganate on the aldehyde odorants. Finally, through the spiked recovery experiments by the raw water of JH plant, it was verified that the theoretical reaction equation could provide the corresponding theoretical basis, and guide the production of the problem of aldehydes in drinking water treatment plants.

Keywords potassium permanganate, aldehyde odorants, oxidation kinetics, manganese dioxide.

我国北方黄河沿岸的水库水源发生了较为严重的鱼腥味问题,引起了人们的心理恐慌^[1],继而加大水厂的水处理压力.研究发现鱼腥味主要由一些胺类物质和不饱和醛类物质引起^[2],在低温、贫营养化水体中,随着一些藻类如锥囊藻、针杆藻的大量生长和腐败,产生的中等强度的鱼腥味和土霉味^[3],令人不适.国内外报道的主要鱼腥味臭味物质有三甲胺、二甲胺、2,4-庚二烯醛、2,4-癸二烯醛、2,4,7-三烯醛、2,6-壬二烯醛等^[4-9].庚二烯醛和癸二烯醛等是多元不饱和烯醛类物质,可以由水生生物体内的多元不饱和脂肪酸先后经过脂肪氧合酶和脂氢过氧化物裂解酶的催化作用产生^[10];反,反-2,4-癸二烯醛是水体中硅藻脂氧合裂解产物^[11].目前自来水厂混凝、沉淀、过滤等常规处理方法对以上引起水中鱼腥味的醛类物质的去除效果十分有限,增加合适的预处理或深度处理环节显得尤为必要^[2].

传统水厂多采用氧化剂对原水进行预处理,分解有机物,降低 COD_{Mn} 等指标.醛类臭味物质的氧化处理技术,现阶段大多数研究都集中于 β -环柠檬醛的氧化去除.根据 Jüttner 等的实验^[12], β -环柠檬醛在富营养化水体中主要是由微囊藻的细胞分裂过程中产生的胡萝卜素(β -carotene)氧化分解产生的,可引起水体产生草木异臭味.张可佳、高乃云等^[13]进行了高锰酸钾氧化去除水中 β -环柠檬醛的研究,并建立了相关的动力学模型,结果表明高锰酸钾氧化 β -环柠檬醛的效果良好,在氧化后 30 min 内去除率达到 90%,并且高锰酸钾与 β -环柠檬醛的反应符合二级动力学反应,二级动力学常数为 107.2 L⁻¹·mol⁻¹·s⁻¹.刘禧文^[14]等研究发现高锰酸钾对 1-辛烯-3-醇、 β -环柠檬醛和 2,4,6-三氯苯甲醚这 3 种臭味物质均有一定去除效果,去除率在 40%—55%.饮用水处理中关于常见氧化剂对其他醛类臭味物质去除效能的报道并不多见,值得进一步深入研究.

本研究以呼和浩特市 JH 饮用水厂检出频率和浓度均较高的 5 种醛类物质——反,反-2,4-庚二烯醛(tt24hept)、反-2-辛烯醛(t2oa)、反,反-2,4-辛二烯醛(tt24oda)、反,反-2,4-癸二烯醛(tt24dda)和 β -环柠檬醛(β -cyclo)为研究对象,选择实际水厂运用较多的高锰酸钾为氧化剂,从去除率、氧化时间等方面对氧化效果进行评价;同时开展高锰酸钾氧化各醛类臭味物质的反应动力学研究,利用理论反应方程拟合动力学反应过程,得到理论速率常数,继而通过 JH 水厂原水加标实验验证高锰酸钾氧化醛类臭味物质的效果与过程,希望能够为实际生产提供指导和经验支持.

1 材料与方法(Materials and methods)



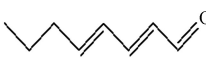

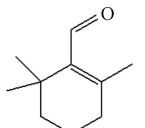
1.1 试剂与耗材

实验所用试剂:反,反-2,4-庚二烯醛、反,反-2,4-辛二烯醛、反,反-2,4-癸二烯醛购自德国 CNW 公

司, β -环柠檬醛、反-2-辛烯醛购自英国 Alfa Aesar 公司, 均为色谱纯, 结构式、嗅阈值等信息见表 1; 甲醇 (CH_3OH) 购自 Thermo Fisher Scientific 公司, 色谱纯; 高锰酸钾 (KMnO_4)、五水合硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氯化钠 (NaCl) 购自北京化工厂, 均为分析纯; 磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4) 购自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 进厂原水取自呼和浩特市 JH 自来水厂, 其主要水质指标测定如下 DOC : 2—3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD_{Mn} : 3—4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH : 6.9—7.4.

表 1 5 种醛类臭味物质基本信息

Table 1 Basic information of five aldehyde odorants

物质名称 Substance name	英文名 English name	结构式 Constitutional formula	嗅阈值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ (OTC)	CAS	初始浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ Initial concentration
反,反-2,4-庚二烯醛	trans,trans-2,4-heptadienal (tt24hept)		5	4313-03-5	100
反-2-辛烯醛	trans-2-octenal (t2oa)		3	2548-87-0	50
反,反-2,4-辛二烯醛	trans,trans-2,4-octadienal (tt24oda)		10	30361-28-5	250
反,反-2,4-癸二烯醛	trans,trans-2,4-decadienal (tt24dda)		0.3	25152-84-5	50
β -环柠檬醛	β -cyclocitral (β -cyclo)		3	432-25-7	20

耗材与仪器: 气相色谱-质谱联用仪购自日本岛津公司, 型号 GCMS-QP 2010 Plus; 自动进样器购自德国 Gerstel 公司, 型号 MPS 2; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS SPME 萃取头购自美国 Supelco 公司, 型号 SAAB-57329U; 磁力搅拌器购自金坛市荣华仪器制造有限公司, 78-1 型; 超纯水制备仪器购自法国 Milli-Q 公司, 型号 Integral 5 purification system.

1.2 实验方法

臭味物质初始浓度在表 1 中给出. 考虑到对饮用水臭味事件的有效控制, 所研究目标臭味物质的初始浓度设定在各自嗅阈值的 5~20 倍范围内, 同时可以保证被分析仪器稳定定量检测. tt24hept、t2oa 和 β -cyclo 均在设定范围内. 但是 tt24oda 和 tt24dda 初始浓度为各自嗅阈值 20 倍时仍无法被定量检测, 所以对这两种物质的初始浓度有所提高.

氧化实验: 准备若干顶空瓶, 称量 2 g NaCl (450 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h) 并加入 1 mL 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 反应终止剂硫代硫酸钠溶液 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aq), 待用. 在含有纯水的 250 mL 磨口锥形瓶中加入设定初始浓度 (见表 1) 的臭味物质, 置于磁力搅拌器搅拌 10 min, 移取 4 mL 样品于顶空瓶中, 立即用带有 PTFE 涂层的硅胶橡胶垫的瓶盖密封, 待测, 此样品为 0 min 时的样品. 然后加入 2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氧化剂高锰酸钾 (KMnO_4), 开始计时, 分别在 30、60、120 min 取样待测 (个别物质在 15 min 内也取样). 取样完成后, 采用顶空-固相微萃取 (HS-SPME) 进行萃取, 并采用色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 测定各样品的臭味物质的浓度. 氧化实验结束后, 根据各目标物的氧化效果, 开展氧化动力学实验.

动力学实验: 方法与氧化实验的过程相同, 但取样时间均设置在反应开始后 10 min 以内.

氧化机理探讨实验: 在 5 个含有纯水的 250 mL 磨口锥形瓶中分别加入 10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的各臭味物质和过量反应终止剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (aq), 然后加入 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 , 搅拌 2 h 后取样分析.

实验设 2 组平行, 均在 20 $^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$ (磷酸缓冲溶液调节) 的条件下进行.

1.3 分析方法

HS-SPME 条件为: 温度 65 $^{\circ}\text{C}$, 加热 3 min, 萃取 30 min, 解吸附 3 min.

气相色谱 (GC) 条件: 载气为高纯氮气 (纯度大于 99.999%), 压强为 50.1 kPa; 流量控制方式为线速度为 36.2 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$; 总流量为 21.1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱流量为 1.01 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 不分流进样; 柱初始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 130 $^{\circ}\text{C}$, 再以 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min; 进样口温度为 240 $^{\circ}\text{C}$.

质谱(MS)条件:电子轰击源(EI);电子能量为 70 eV;离子源温度为 230 ℃;接口温度为 230 ℃. 使用全扫描模式(SCAN)定性,再选择合适的特征离子,采用扫描离子模式(SIM)定量. SIM 模式时 5 种醛类臭味物质特征离子及保留时间见表 2. 目标臭味物质采用外标法进行定量.

表 2 5 种醛类臭味物质的特征离子及保留时间

Table 2 Characteristic ions and retention times of five aldehyde odorants

臭味物质 Taste and odor compounds	质荷比 m/z	开始时间/min Start time	结束时间/min Terminal time	保留时间/min Retention time
tt24hept	81*, 53, 39	16.41	17.77	16.895
t2oa	41*, 55, 70	15.00	20.00	16.660
tt24oda	81*, 39, 41	12.00	14.00	12.660
tt24dda	81*, 41, 67	22.83	24.26	23.335
β -cyclo	137*, 152, 123	12.00	13.50	12.767

注: *为特征离子,其余为参考离子. Note: * the characteristic ion, and the rest are reference ions.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 KMnO_4 氧化醛类臭味物质的效果

将 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 与各醛类臭味物质反应 2 h 后,氧化效果如图 1(a)、(b)所示,分别展示了 KMnO_4 氧化各不同醛类臭味物质的氧化趋势和去除率. 实验设置了空白组,从图 1(a)空白组结果可以看出,反应 2 h 内 5 种醛类臭味物质没有挥发损失. KMnO_4 与 t2oa 和 tt24oda 的反应中,还测定了 1、3、5 min 时的 t2oa 的浓度以及 4、8、15 min 时 tt24oda 的浓度,由图 1(a)可知,反应 10 min 内, t2oa 和 tt24oda 被氧化 50% 以上,浓度下降趋势明显,去除效果佳;在 30 min 后 4 种烯醛类臭味物质浓度逐渐趋向平衡,而环状醛 β -cyclo 浓度在 60 min 时趋近平衡. 图 1(b)表示反应平衡后, KMnO_4 对 5 种醛类臭味物质的氧化去除率均 >75%, 其中 t2oa、tt24dda 和 β -cyclo 的去除率均 >90%.

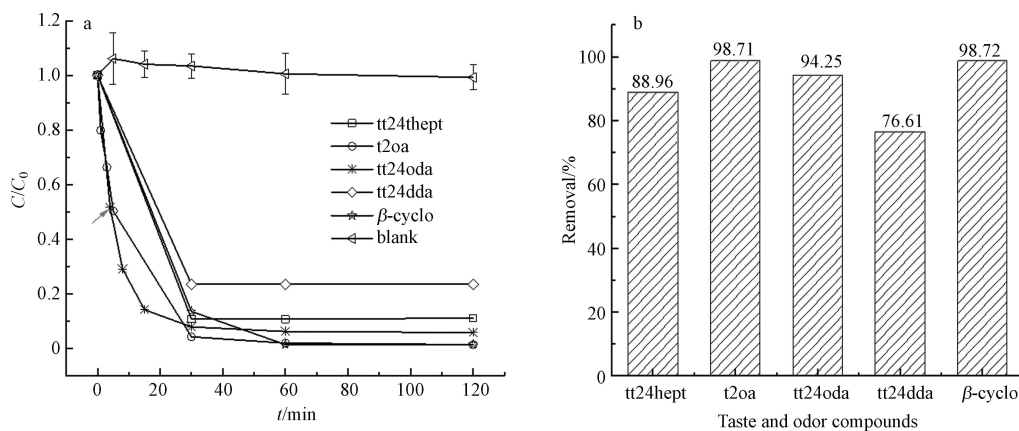


图 1 KMnO_4 氧化 5 种醛类臭味物质的趋势图(a)和 2 h 去除率(b)

(臭味物质初始浓度: tt24hept $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,

t2oa $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, tt24oda $250 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, tt24dda $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, β -cyclo $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; KMnO_4 浓度: $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.1 Oxidation trend diagram (a) and 2 h removal rate (b) of 5 aldehydes odorant substances oxidated by KMnO_4 (Initial concentration of odorant substances: tt24hept $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, t2oa $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, tt24oda $250 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, tt24dda $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, β -cyclo $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; KMnO_4 : $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

综上所述, KMnO_4 可以在短时间内去除 75% 以上这 5 种醛类臭味物质, 因此, KMnO_4 可以用于应对由此类醛类臭味物质引发的突发臭味问题.

2.2 KMnO_4 氧化醛类臭味物质的氧化动力学

由于 KMnO_4 对 5 种醛类臭味物质均具有高去除率, 本研究继而开展了氧化动力学研究. 这里以 KMnO_4 氧化 tt24hept 为例, 详细介绍氧化动力学的计算过程. KMnO_4 与大多数有机物的反应为伪二级

反应^{[13][15-16]}, 所以先假设 KMnO_4 氧化 tt24hept 的反应为伪二级反应, 则其过程可以用式(1)表示.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \cdot [\text{KMnO}_4] \quad (1)$$

式中, k 为反应速率常数, 单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $[\text{KMnO}_4]$ 为反应体系中 KMnO_4 的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C 为反应体系中 tt24hept 的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

为使浓度成为反应速率方程的唯一变量, 使其中一种反应物的浓度远远大于另一反应物的浓度. 实验过程中 KMnO_4 的初始浓度远高于目标嗅味物质浓度 (≥ 8 倍), 因此, KMnO_4 的浓度可视为常数, 令

$$k_{\text{obs}} = k \cdot [\text{KMnO}_4] \quad (2)$$

k_{obs} 为 KMnO_4 与醛类嗅味物质反应的伪一级反应速率常数, 单位为 min^{-1} . 把式(2)带入式(1), 作移项变形后等式两边求定积分, 运算得式(3):

$$\ln \frac{C(t)}{C_0} = -k_{\text{obs}} \cdot t \quad (3)$$

式中, t 表示反应开始后进行到 t 时刻, 单位为 s ; $C(t)$ 表示在 t 时刻 tt24hept 的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 表示 tt24hept 的初始浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

由式(3)可知, 只要测定出对应时刻 t 对应的 tt24hept 浓度, 即可通过线性回归求得 k_{obs} 的值.

图 2 展示了 $0.5\text{—}2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 浓度下氧化 tt24hept 的伪一级拟合, 具体参数如表 3 所示. 在 KMnO_4 过量的情况下, 反应体系内剩余 tt24hept 浓度与初始浓度比值的自然对数和其对应时刻呈现良好的线性相关关系, 说明高锰酸钾氧化 tt24hept 的反应对 tt24hept 是一级反应.

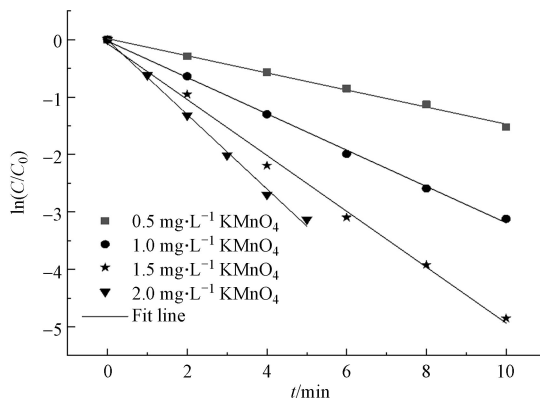


图 2 各 KMnO_4 浓度下氧化 tt24hept 的伪一级动力学回归曲线

Fig.2 Pseudo-first-order kinetic regression curves of tt24hept oxidation by different dosage of KMnO_4

表 3 各 KMnO_4 浓度下氧化 tt24hept 的伪一级动力学参数

Table 3 Pseudo-first-order kinetic parameters of tt24hept oxidation by different dosage of KMnO_4

$[\text{KMnO}_4]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回归方程 Regression equation	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	线性相关系数 R^2 Linearly dependent coefficient
3.165×10^{-6}	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.1488t + 0.0173$	0.1488	0.9956
6.329×10^{-6}	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.3165t + 0.0247$	0.3165	0.9979
9.494×10^{-6}	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.4867t + 0.0685$	0.4867	0.9952
1.266×10^{-5}	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.6457t + 0.0168$	0.6457	0.9951

根据表 3, 以 k_{obs} 为纵坐标, $[\text{KMnO}_4]$ 为横坐标关于式(2)进行拟合, 结果如图 3 所示. 从图 3 看出 KMnO_4 浓度与伪一级反应速率常数存在良好的线性关系, 故高锰酸钾氧化 tt24hept 的反应对高锰酸钾的反应级数也是一级. 由此, 此氧化反应整体是二级反应, 二级反应速率常数 $k=5.248 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

根据上述计算, 同理可得 KMnO_4 氧化 t20a、tt24oda、tt24dda、 β -cyclo 的伪二级反应动力学常数(见表 4). 由表 4 可知烯醛类的嗅味物质反应速率常数比 β -cyclo 高一个数量级, 3 种二烯醛 (tt24hept,

tt24oda, tt24dda) 反应速率常数均高于一烯醛(t2oa).

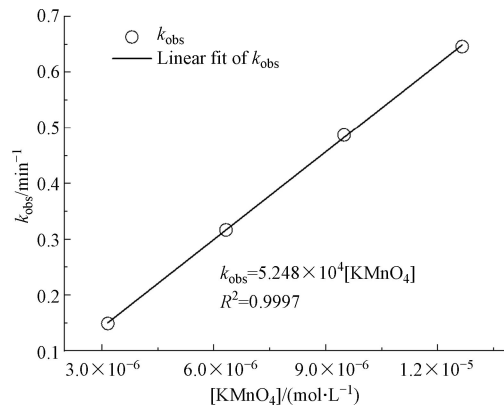


图3 [KMnO₄] 与 k_{obs} 的拟合曲线

Fig.3 Fitting curve of [KMnO₄] with k_{obs}

表4 KMnO₄ 氧化5种醛类嗅味物质的伪二级反应动力学常数

Table 4 Kinetic constants of pseudo-second-order reaction of KMnO₄ oxidation of five aldehydes odorants

嗅味物质 Taste and odor compounds	$k/(L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$
tt24hept	5.25×10^4
t2oa	2.66×10^4
tt24oda	4.50×10^4
tt24dda	2.71×10^4
β -cyclo	5.37×10^3

2.3 KMnO₄ 氧化醛类嗅味物质的氧化机理探讨

KMnO₄ 对中性天然水源水中各种有机物氧化去除效果均很好, 无论是低分子量、低沸点还是高分子量、高沸点有机污染物, 剩余的有机污染物浓度很低^[17]. KMnO₄ 可以通过直接进行氧原子的转移而与碳碳双键(C=C)反应^[18-19], 很好地去除醇、醛、酚等有机污染物和致突变物质^[20-21]. 本实验研究的对象为烯醛类和环醛嗅味物质, 含有双键、环等不饱和键, 易被 KMnO₄ 迅速氧化, 且可以达到很高的去除率, 如 t2oa 和 tt24oda 在 10 min 内被氧化去除 50%. 氧化动力学实验中, 通过对实验数据进行回归分析并结合研究对象中的 4 个烯醛类物质的结构与反应速率常数, 可以发现: tt24oda 比 t2oa 多 1 个碳碳双键, 其反应速率常数也比 t2oa 的大, 碳碳双键是 1 个化学性质活泼的原子团, 由此醛类物质结构中含碳碳双键数目越多, KMnO₄ 与它的反应速率常数就越大; tt24hept 比 tt24oda 少 1 个亚甲基(—CH₂—), 其反应速率常数比 tt24oda 大, 由于亚甲基是一个化学性质稳定的原子团, 因此醛类物质结构中含亚甲基数目越少, KMnO₄ 与它的反应速率常数就越大. 在判断其它烯醛类嗅味物质的氧化可处理性时, 可以利用此规律进行初步估算.

其次, 在 pH 中性条件下, KMnO₄ 能被水中的还原性物质还原成新生态二氧化锰(MnO₂)(式 4):



根据 MnO₂ 的性质推测其在高锰酸钾氧化醛类嗅味物质中的作用机制: 一是生成的新生态 MnO₂ 具有自催化作用, 可很好的催化高锰酸钾氧化过程; 二是 MnO₂ 具有较大的比表面积, 可有效地吸附水中的有机物^[22-23]. 以往的研究也可以证明这一推测的合理性, 庞素艳等^[24] 发现 KMnO₄ 氧化降解酚类化合物的过程中存在着明显的自催化现象, 并推测有机物吸附在 MnO₂ 表面形成络合物, 比存在于溶液中更易被高锰酸钾氧化, 是一种表面吸附络合催化作用.

本研究中为了验证 MnO₂ 在氧化中是否产生一定协同作用, 提前在反应体系加入了过量的硫代硫酸钠, 投加 1 mg·L⁻¹ KMnO₄ 后, 高锰酸钾被迅速充分转化为新生态 MnO₂. 如图 4 所示, 新生态 MnO₂ 反应 2h 后 5 种醛类物质的去除率为 13.73% — 37.66%, 且二烯醛 tt24hept、tt24oda、tt24dda 的去

除率明显高于其他物质, 这表示在反应过程中除了 KMnO_4 氧化去除, MnO_2 也起到了一定催化或吸附作用. 更详细的协同作用机制仍有待深入探讨和剖析.

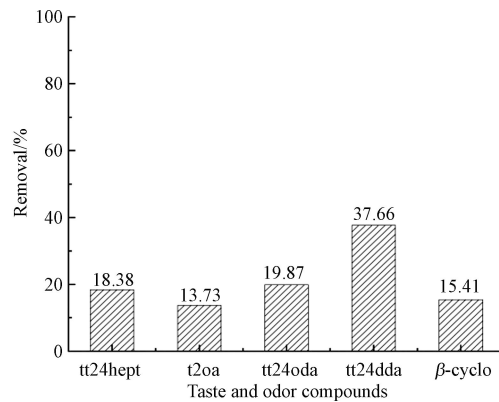


图 4 $\text{KMnO}_4(1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 充分转化为新生态 MnO_2 反应 2 h 后 5 种醛类物质的去除率

Fig.4 The removal of five aldehydes by the in-site MnO_2 for 2 h

2.4 实际应用

综上, 实验得到 KMnO_4 氧化五种醛类嗅味物质的氧化动力学常数, 因此可以根据动力学指导生产, 将式(3)变形可得式(5), 即可求得不同浓度下 KMnO_4 氧化醛类嗅味物质的理论动力学反应方程:

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-k_{\text{obs}} \cdot t} = e^{-k[\text{KMnO}_4] \cdot t} \quad (5)$$

以 tt24hept 为例, KMnO_4 投加量为 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其氧化 tt24hept 的方程式如下(式 6), 并可根据此方程做出理论反应曲线.

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-5.25 \times 10^4 \times 1.266 \times 10^{-5} t} = e^{-0.6647t} \quad (6)$$

本研究选取呼和浩特市 JH 饮用水厂进厂原水加标实验考察理论反应曲线是否适用于水厂条件下的氧化反应. 如图 5, 反应开始 5 min 时, tt24hept 仅剩余 4.4%, 整个氧化反应在前 5 min 内已基本完成. 除 0 时刻外, 各时刻的 tt24hept 浓度比均高于经验反应曲线上相同时刻对应的 tt24hept 浓度比, 且随着反应时间的增加, 此差距越来越小. 这说明原水中有其它还原剂(如腐殖酸和氨氮等有机物)存在与 tt24hept 竞争, 而后随着其它还原剂的氧化减少, KMnO_4 氧化 tt24hept 的反应受其影响减小, 实际反应曲线表现为越来越接近理论反应曲线. 因此理论反应方程可以模拟原水在实际反应中 tt24hept 的浓度比随时间的变化, 进而指导实践. 在后续的实验中发发现原水条件下, 理论方程对 tt24oda、tt24dda 和 β -cyclo 等 3 种醛类特征嗅味物质实际氧化过程也有很好的拟合度.

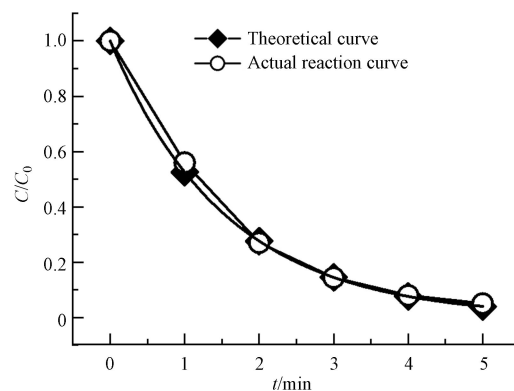


图 5 原水条件下, 0—5 min 内 KMnO_4 氧化 tt24hept 浓度比随时间变化的理论曲线和实际反应曲线

Fig.5 Theoretical curve and actual reaction curve of KMnO_4 oxidation tt24hept concentration ratio with time in 0~5 min under raw water condition

对于可用理论反应方程模拟 KMnO_4 氧化醛类特征嗅味物质的过程, 根据式(5), 欲使水中嗅味物

质降至嗅阈值(或有关标准)OTC 以下,则有

$$C(t) < \text{OTC}$$

所以

$$[\text{KMnO}_4] > -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{\text{OTC}}{C_0}\right)t \quad (7)$$

由不等式(7)可知,氧化剂的投加量 $[\text{KMnO}_4]$ 与氧化时间 t 和进厂原水中嗅味物质的浓度 $[C]_0$ 有关.根据水厂条件确定氧化时间 t 和进厂原水中的 $[C]_0$,即可得到水厂面临相应问题时的适宜投加量.当饮用水中存在多种嗅味物质时,应当先找出最适合的氧化剂(能有效去除最多种类的嗅味物质),再分别计算出去除对应嗅味物质的投加量,然后取最大值,得到适宜投加量.

由式(7)可得到 KMnO_4 关于不同反应时间和氧化剂投加量对有关醛类特征嗅味物质的去除率.以本研究所设定的各嗅味物质初始浓度为例,得到使各嗅味物质浓度降至嗅阈值以下所使用的最低 KMnO_4 投加量及对应的反应时间,见表 5.

表 5 KMnO_4 去除四种醛类特征嗅味物质的投加量参考

Table 5 Reference of KMnO_4 to remove four aldehydes

嗅味物质 Taste and odor compounds	初始浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ Initial concentration	氧化时间/min Oxidation time	氧化剂量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ Oxidative dosage
tt24hept	100	40	0.50
tt24oda	250	60	0.50
tt24dda	50	70	0.50
β -cyclo	20	120	1.00

3 结论(Conclusion)

本研究开展了高锰酸钾氧化 5 种醛类嗅味物质的研究,得到如下结论:

(1) KMnO_4 对反,反-2,4-庚二烯醛(tt24hept)、反-2-辛烯醛(t2oa)、反,反-2,4-辛二烯醛(tt24oda)、反,反-2,4-癸二烯醛(tt24dda)和 β -环柠檬醛(β -cyclo)这 5 种醛类特征嗅味物质均有较好的氧化效果:反应 30 min 左右,氧化去除率均>75%.

(2)通过回归分析发现,在 $\text{pH}=7$, 20°C 的条件下, KMnO_4 氧化与上述 5 种醛类特征嗅味物质的反应均符合伪二级动力学模型,并通过计算得到 KMnO_4 与 5 种醛类嗅味物质反应的伪二级动力学常数: 5.25×10^4 、 2.66×10^4 、 4.50×10^4 、 2.71×10^4 、 $5.37\times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

(3) KMnO_4 氧化过程中会生成新生态 MnO_2 , 对醛类嗅味有机物也有一定的去除效果,去除率在 13.73%—37.66%.

(4)理论反应方程可以很好地模拟原水条件下, KMnO_4 分别氧化 tt24hept、tt24oda、tt24dda 和 β -cyclo 这 4 种醛类特征嗅味物质的反应过程.而对于 KMnO_4 氧化 t2oa 的反应,理论方程的拟合程度不高,需要进一步研究影响反应的因素,才能更好的指导生产.同时可以根据研究结果,在确定氧化时间 t 和原水中嗅味物质初始浓度 C_0 的情况下,即可得到控制目标嗅味物质达到嗅阈值以下的适宜高锰酸钾投加量.

参考文献 (References)

- [1] ZHAO Y Y, YU J W, SU M, et al. A fishy odor episode in a North China reservoir: Occurrence, origin, and possible odor causing compounds [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2013, 25(12): 2361-2366.
- [2] SUN D L, YU J W, AN W, et al. Identification of causative compounds and microorganisms for musty odor occurrence in the Huangpu River, China [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2013, 25(3): 460-465.
- [3] LI X, YU J W, GUO Q Y, et al. Source-water odor during winter in the Yellow River area of China: Occurrence and diagnosis [J]. *Environmental Pollution(Barking, Essex:1987)*, 2016, 218: 252-258.

- [4] 李霞, 魏魏, 乔莉, 等. 低温期黄河水源鱼腥味问题的预处理技术应用探讨 [J]. 给水排水, 2015, 51(S1): 25-29.
LI X, WEI W, QIAO L, et al. Discussion on the application of pretreatment technology for fish smell in Yellow River water source during low temperature period [J]. Water & Wastewater Engineering, 2015, 51(Sup 1): 25-29(in Chinese).
- [5] WU W, TAO N P, GU S Q. Characterization of the key odor-active compounds in steamed meat of *Coilia ectenes* from Yangtze River by GC-MS-O [J]. *European Food Research and Technology*, 2014, 238(2): 237-245.
- [6] WU N, GU S Q, TAO N P, et al. Characterization of important odorants in steamed male Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) using gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry [J]. *Journal of Food Science*, 2014, 79(7): C1250-C1259.
- [7] WATSON S, SATCHWILL T. Chrysophyte odour production: Resource-mediated changes at the cell and population levels [J]. *Phycologia*, 2003, 42: 393-405.
- [8] WENDEL T, JÜTTNER F. Lipoxygenase-mediated formation of hydrocarbons and unsaturated aldehydes in freshwater diatoms [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(6): 1445-1449.
- [9] WEE J L, HARRIS S A, SMITH J P, et al. Production of the taste/odor-causing compound, trans-2, Cis-6-nonadienal, within the synurophyceae [J]. *Journal of Applied Phycology*, 1994, 6(4): 365-369.
- [10] RIBALET F, WICHARD T, POHNERT G, et al. Age and nutrient limitation enhance polyunsaturated aldehyde production in marine diatoms [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(15): 2059-2067.
- [11] MIRALTO A, BARONE G, ROMANO G, et al. The insidious effect of diatoms on copepod reproduction [J]. *Nature*, 1999, 402(6758): 173-176.
- [12] JÜTTNER F, WATSON S B, von ELERT E, et al. B-cyclocitral, a grazer defence signal unique to the cyanobacterium *Microcystis* [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2010, 36(12): 1387-1397.
- [13] 张可佳, 高乃云, 黎雷. 高锰酸钾氧化臭味物质β-环柠檬醛的动力学 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(4): 1161-1166.
ZHANG K J, GAO N Y, LI L. Kinetics of oxidation of odorant β-cyclocitral by potassium permanganate [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(4): 1161-1166(in Chinese).
- [14] 刘禧文, 闫慧敏, 韩正双, 等. 水中8种典型臭味物质的氧化去除研究 [J]. 供水技术, 2020, 14(4): 1-7.
LIU X W, YAN H M, HAN Z S, et al. Research on the removal of 8 typical taste and odor compounds from source water by oxidation methods [J]. Water Technology, 2020, 14(4): 1-7(in Chinese).
- [15] 廖宇, 张慧鑫, 李璐玮, 等. 饮用水中两种硫醚类臭味物质的氧化去除 [J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1254-1261.
LIAO Y, ZHANG H X, LI L W, et al. Removal of two typical sulfides odorants by different oxidants in drinking water [J]. *Environmental chemistry*, 2020, 39(5): 1254-1261(in Chinese).
- [16] 徐勇鹏, 杨静琨, 王在刚. 高锰酸钾氧化去除水中三氯生动力学研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2011, 43(12): 48-52.
XU Y P, YANG J K, WANG Z G. Kinetics on triclosan oxidation by potassium permanganate in drinking water [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2011, 43(12): 48-52(in Chinese).
- [17] 马军, 李圭白, 李晓东. 高锰酸钾除微污染效能-GC/MS分析 [J]. 中国给水排水, 1999, 15(5): 13-15.
MA J, LI G B, LI X D. Removal of organic micropollutants from water by permanganate pre-oxidation-GC/MS analysis [J]. China Water & Wastewater, 1999, 15(5): 13-15(in Chinese).
- [18] YAN Y E, SCHWARTZ F. Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, 37: 343-365.
- [19] WIBERG K B, SAEGBARTH K A. The mechanisms of permanganate oxidation. IV. hydroxylation of olefins and related reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(11): 2822-2824.
- [20] BECK C B. Physicochemical processes for water quality control, Walter J. Weber, Jr. (with eight contributors), Interscience, New York(1972). 640 pages. \$19.95 [J]. *AIChE Journal*, 1973, 19(2): 413.
- [21] SUFFET I H, BAKER R J, YOHE T L. Pretreatment of drinking water to control organic contaminants and taste and odor [C]//Pretreatment in Chemical Water and Wastewater Treatment, 1988: 15-39.
- [22] 庞雅丽. 高锰酸钾与粉末活性炭联用去除水中臭味物质 [D]. 北京: 北京工业大学, 2011.
PANG Y L. Study on the use of potassium permanganate in combination with powder activated carbon for the removal of taste and odor in drinking water [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011(in Chinese).
- [23] VEGA E, MARTIN M J, GONZALEZ-OLMOS R. Integration of advanced oxidation processes at mild conditions in wet scrubbers for odorous sulphur compounds treatment [J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 113-119.
- [24] 庞素艳, 江进, 马军, 等. MnO₂催化KMnO₄氧化降解酚类化合物 [J]. 环境科学, 2010, 31(10): 2331-2335.
PANG S Y, JIANG J, MA J, et al. Oxidation of phenolic compounds with permanganate catalyzed by manganese dioxide [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(10): 2331-2335(in Chinese).