

试验研究

DOI:10.19965/j.cnki.iwt.2021-1241

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



NaHSO₃活化KMnO₄氧化去除水中臭味物质的优化控制

田家宇¹,金圣超¹,韩正双²,白雪娟²

(1.河北工业大学土木与交通学院,天津 300401; 2.天津市公用事业设计研究所,天津 300100)

[摘要] 二甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)等臭味物质引起的饮用水臭味问题是供水行业普遍关注的热点问题。围绕水中2-MIB和GSM的有效去除,研究了亚硫酸氢钠(BS)活化高锰酸钾(PM)对两种物质的氧化降解特性,优化了PM/BS体系的药剂投加方式,解析了常见水质因子对PM/BS体系去除2-MIB和GSM效果的影响。结果表明,PM/BS体系能有效氧化去除水中的2-MIB和GSM,但加药方式、药剂浓度比和PM投加量对氧化效果具有显著影响,多次投加比单次集中投加更有利于2-MIB和GSM的氧化去除,纯水条件下适宜的药剂浓度比和PM投加量分别为1:5和50 μmol/L,2-MIB和GSM去除率可分别达到96%和98%以上。水体pH与HCO₃⁻对降解效果具有重要影响,pH为6.8的中性微偏酸性条件最有利于2-MIB和GSM的氧化去除;HCO₃⁻升高会显著抑制PM/BS体系对2-MIB和GSM的氧化去除。水中Cl⁻浓度未对PM/BS体系氧化降解2-MIB和GSM的效能产生明显影响。实际原水条件下PM/BS体系对2-MIB和GSM的氧化去除效果减弱,但去除率仍能达到44.8%和56.7%,表现出较好的应用潜力。

[关键词] 亚硫酸氢钠;高锰酸钾;氧化;臭味物质;三价锰;优化控制

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)09-0064-08

Performance optimization of permanganate/bisulfite process for removing odor compounds in water

TIAN Jiayu¹, JIN Shengchao¹, HAN Zhengshuang², BAI Xuejuan²

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. Tianjin Public Utility Design & Research Institute, Tianjin 300100, China)

Abstract: Taste and odor problem caused by typical odorants such as 2-methylisoborneol (2-MIB) and geosmin (GSM) is an important topic of general concern in water supply industry. Aiming at effective removal of 2-MIB and GSM, the degradation characteristics of 2-MIB and GSM by permanganate/bisulfite (PM/BS) process and the dosing mode of PM/BS were studied. Meanwhile, the effects of common water quality factors on the degradation of 2-MIB and GSM by PM/BS process were investigated. The results showed that PM/BS process could effectively remove 2-MIB and GSM. However, the reactant dosing mode, reactant ratio and PM dosage had significant effects on the removal efficiencies. It was found that multiple-step dosing was more efficient than single-centralized dosing. The PM/BS ratio and PM dosage were optimized as 1:5 and 50 μmol/L, and the removal efficiencies of over 96% and 98% were achieved for 2-MIB and GSM in pure water condition, respectively. Bicarbonate and pH also exhibited significant influence on the removal of 2-MIB and GSM, the most favorable pH for PM/BS process was 6.8, and the increase of bicarbonate content could significantly inhibit the oxidative removal of 2-MIB and GSM. On the other hand, chloride ion had little effect on the removal of 2-MIB and GSM. Though removal of 2-MIB and GSM by PM/BS process were decreased in actual raw water, the removal efficiencies still reached to 44.8% and 56.7%, respectively, displaying good application potential for the PM/BS process.

Key words: sodium bisulfite; potassium permanganate; oxidation; odor compounds; manganese(III); performance optimization

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(51978232);天津水务集团有限公司科技项目(2017KY-08)

二甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)是导致饮用水嗅味问题的典型致嗅物质^[1]。水源水中的2-MIB和GSM主要由藻类、放线菌等微生物代谢产生^[2-3],质量浓度可达数十到数千ng/L,远远超出我国饮用水水质标准对二者的参考限值(10 ng/L)。受2-MIB和GSM分子特性及其在水源水中存在形态等因素的影响,供水领域广泛采用的混凝-沉淀-过滤-消毒工艺对二者的去除效果较差^[4-5]。虽然目前没有2-MIB和GSM对人体健康有害的报道,但当2-MIB和GSM质量浓度超出10 ng/L时,就会出现不同程度的土霉异味,严重影响水的口感,降低百姓对饮用水的安全信心。因此,如何经济高效地去除水中的2-MIB和GSM已成为供水行业普遍关注的焦点问题。

氧化法是去除水中2-MIB和GSM的重要方法,其中臭氧氧化^[6]、O₃/H₂O₂^[7]、O₃催化氧化^[8]、UV/H₂O₂^[9]、UV/O₃^[10]、UV/氯^[11]、UV/TiO₂^[12]、UV/过硫酸盐^[13]等高级氧化技术均被证明是去除2-MIB和GSM的有效方法,但这些高级氧化技术通常需要建设必要的固定设施并投入相应的设备,运行成本较高,应用受到一定限制。高锰酸钾(PM)作为水处理领域的常用氧化剂,具有价格低廉、稳定性强、不产生卤代消毒副产物等优点^[14],已广泛用于除藻和氧化助凝^[15]。但是PM对原水中有机物的氧化能力相对较弱,不能有效去除水中的2-MIB和GSM^[16]。

近年来研究发现,PM可被亚硫酸氢钠(BS)活化进而强化对水中有机污染物的去除^[17-18],但BS活化PM体系能否有效降解水中的2-MIB和GSM,以及如何针对PM/BS体系进行优化控制以提高其去除嗅味物质的效能,仍有待于进一步研究。本研究围绕2-MIB和GSM的去除,探究了PM/BS体系氧化降解两种物质的可行性,优化了PM/BS体系的药剂投加方式,解析了常见水质因子对降解效果的影响,以为供水行业普遍面临的饮用水嗅味问题提供一种新的解决思路 and 方案。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

主要仪器:气相色谱-质谱联用仪(Agilent 7890B/5977B),配置CTC三合一自动进样器;固相微萃取采

用Supelco 50/30 μm DVB/CAR/PDMS固相微萃取针。

主要试剂:2-MIB、GSM均为纯品,购自日本Wako公司;2-仲丁基-3-甲氧基吡嗪(纯度为99.0%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

其他试剂:氯化钠,购自天津科密欧化学试剂有限公司,优级纯;硼酸-硼砂缓冲液、亚硫酸氢钠、高锰酸钾、硫代硫酸钠,均购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 原水配制

采用超纯水分别溶解2-MIB和GSM纯品并稀释,配制成质量浓度均为200 mg/L的2-MIB储备液和GSM储备液。分别吸取一定量的2-MIB储备液和GSM储备液进行混合,然后用超纯水稀释成质量浓度均为1 mg/L的2-MIB和GSM混合使用液。

向5 L纯水中投加一定量的2-MIB和GSM混合使用液配制试验原水,2-MIB和GSM理论质量浓度均为500 ng/L,根据需要通过加入0.6 mol/L的硼酸和0.05 mol/L的硼砂溶液调节原水pH(如无特殊说明,原水pH为6.8)。在考察不同水质因子对PM/BS体系氧化降解2-MIB和GSM效果的影响时,根据需要投加不同浓度的重碳酸盐。原水稳定2 h后进行PM/BS体系氧化降解试验。

后期考察PM/BS体系对实际水体中2-MIB和GSM降解效果的试验所用原水取自天津市某水厂。为减少原水中藻类等微生物与颗粒物的影响,将水厂原水用0.45 μm滤膜过滤,然后投加2-MIB和GSM混合使用液配制成理论质量浓度均为500 ng/L的试验原水。原水同样稳定2 h后开展PM/BS体系的氧化降解试验。

1.2.2 PM/BS体系氧化试验方法

2-MIB和GSM的降解试验均在室温下进行。在500 mL具塞溶解氧瓶中加入稳定后的试验原水并置于磁力搅拌器上以600 r/min转速进行搅拌,然后遵循先投加BS再投加PM的顺序加入药液。加药方式分为两种:方式I,按照设定的浓度比将BS和PM一次性加入;方式II,经预试验选取适宜的投加次数,在5 min内分5次将BS和PM溶液均匀投加至原水之中,投加药剂量之和与方式I相同。之后,盖上瓶塞反应一定时间后取样,用过量硫代硫酸钠溶

液进行猝灭,然后用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定水样中 2-MIB 和 GSM 的质量浓度。2-MIB 和 GSM 的质量浓度测定采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用法,具体测定步骤参见文献[19]。

2 结果与讨论

2.1 不同反应体系对 2-MIB 和 GSM 的氧化降解效果

本研究首先对比了单独 PM ($50\ \mu\text{mol/L}$)、单独 BS ($250\ \mu\text{mol/L}$) 和 PM/BS 体系 ($50\ \mu\text{mol/L}$ PM, PM 与 BS 投加浓度比为 1:5,加药方式 I) 对水中 2-MIB 和 GSM 的去除效能,结果见图 1。

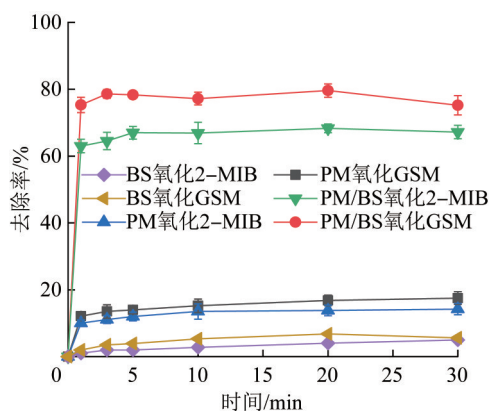


图1 不同反应体系对 2-MIB 和 GSM 的去除效果

Fig. 1 Removal effects of 2-MIB and GSM by different reaction systems

由图 1 可知,单独 PM 氧化对 2-MIB 和 GSM 的去除效果较差,反应 10 min 时去除率分别为 13.5% 和 15.2%,且去除率随时间延长没有明显上升;单独 BS 对 2-MIB 和 GSM 的去除效果也很差,去除率均在 10% 以下;而 PM/BS 体系对 2-MIB 和 GSM 则表现出良好的去除效果,且去除反应非常迅速,1 min 时的 2-MIB 和 GSM 去除率与体系最终的 2-MIB 和 GSM 去除率已非常接近,3 min 后 GSM 去除率基本不变,5 min 后 2-MIB 去除率也基本保持不变,10 min 时 2-MIB 和 GSM 的去除率分别达到 66.9% 和 77.2%。这与 Bo SUN 等^[20]发现的“PM/BS 体系可氧化去除单独 PM 氧化无法降解的硝基苯和咖啡因”这一现象相似,且 Bo SUN 等认为 PM 在 BS 活化下能产生高活性的中间态 Mn(III) ,其可实现对水中有机污染物的快速氧化。PM/BS 体系在氧化去除水中 2-MIB 和 GSM 方面的高效性为应对饮用水臭味问题提供了新的思路。

2.2 不同试验条件对 2-MIB 和 GSM 去除效果的影响

2.2.1 加药方式对 2-MIB 和 GSM 去除效果的影响

尽管与单独 PM 氧化相比,PM/BS 体系对水中 2-MIB 和 GSM 的氧化去除效果明显提高,但反应结束后水中 2-MIB 和 GSM 的剩余质量浓度均超过 $100\ \text{ng/L}$,为进一步提高 PM/BS 体系对水中臭味物质的氧化降解效率,在总投药量相同的条件下考察了药剂投加方式对 2-MIB 和 GSM 去除效果的影响,结果见图 2。

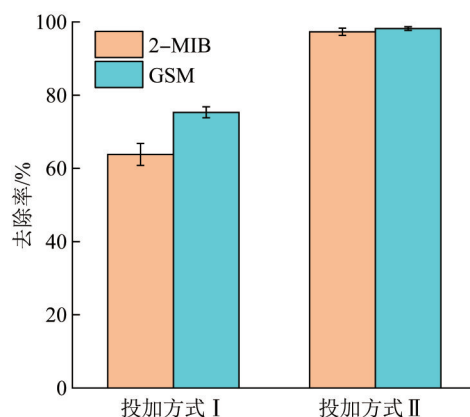


图2 加药方式对 PM/BS 体系降解 2-MIB 和 GSM 效果的影响

Fig. 2 Effects of reactant dosing modes on the degradation of 2-MIB and GSM by PM/BS system

由图 2 可知,在一次性加入 BS 和 PM 的加药方式 I 下,反应 10 min 后,2-MIB 和 GSM 的去除率分别为 63.8% 和 75.3%;而当将 BS 和 PM 在反应的前 5 min 内分 5 次投加(加药方式 II)、总反应时间为 10 min 时,2-MIB 和 GSM 的去除率分别达到 97.3% 和 98.2%,降解效果显著提高。这是因为当高浓度的 PM 加入到 BS 溶液中时,两种药剂迅速发生反应,产生高浓度的活性 Mn(III) ,但 Mn(III) 存活时间短,在极短时间内便发生歧化反应从而失去氧化能力^[21],即产生的 Mn(III) 未充分用于水中 2-MIB 和 GSM 的氧化降解,导致去除效率较低。通过将 BS 和 PM 分次投加,有效增加了体系中 Mn(III) 的氧化时间和利用效率,从而使 Mn(III) 对水中 2-MIB 和 GSM 的氧化效能显著增强。因此,在之后的试验中均采用方式 II 进行药剂 BS 和 PM 的投加。

2.2.2 药剂浓度比和投加量对 2-MIB 和 GSM 去除效果的影响

在 PM 投加量为 $50\ \mu\text{mol/L}$ 、反应时间为 10 min 的条件下对比了 PM 与 BS 药剂浓度比对降解去除水中 2-MIB 和 GSM 效果的影响,结果见图 3。

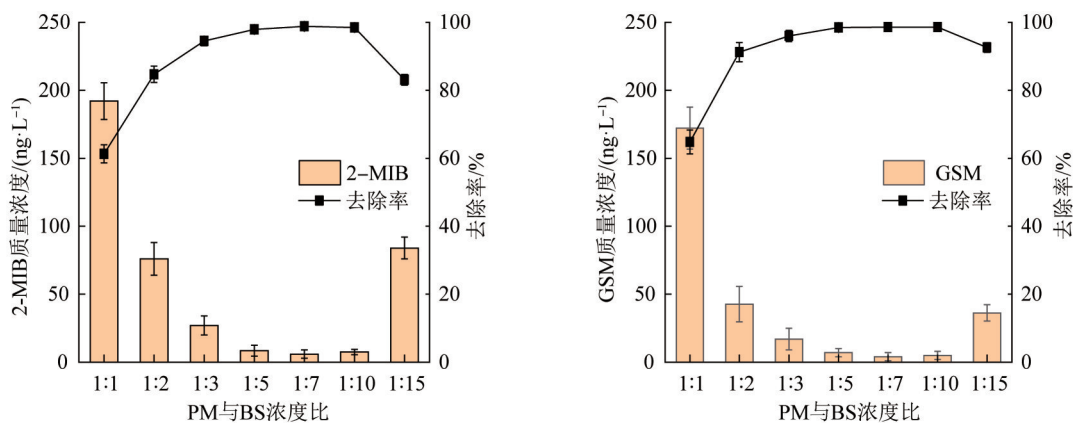


图3 PM与BS浓度比对PM/BS体系降解2-MIB和GSM效果的影响

Fig. 3 Effects of reagent ratios of PM and BS on the degradation of 2-MIB and GSM by PM/BS system

由图3可知,随着PM与BS的浓度比从1:1逐渐增加到1:5,2-MIB和GSM的去除率分别从61.3%和64.8%迅速增加到98.3%和98.6%;当PM与BS浓度比进一步增加到1:10,2-MIB和GSM去除率的增长趋势逐渐减缓;药剂浓度比进一步增至1:15时,2-MIB和GSM的去除率反而出现下降。这与付旺等^[22]发现的“PM与BS浓度比达到1:10时水中盐酸四环素和环丙沙星去除率出现下降”以及Yuan GAO等^[23]发现的“PM/BS体系在浓度比为1:5~1:10时对新型内分泌干扰物双酚S具有最佳氧

化能力”的结论是一致的。出现这一现象的原因推测是Mn(Ⅲ)与过量的BS发生反应被还原成Mn(Ⅱ)从而失去活性,进而使得该体系降解效果出现下降。由于PM与BS浓度比由1:5增加至1:10时2-MIB和GSM的去除率仅分别提高0.5%和0.3%,考虑到药剂成本,选择1:5作为后续试验中PM与BS的药剂浓度比。

在PM与BS浓度比为1:5、反应时间为10 min条件下考察了PM投加量对降解去除水中2-MIB和GSM效果的影响,结果见图4。

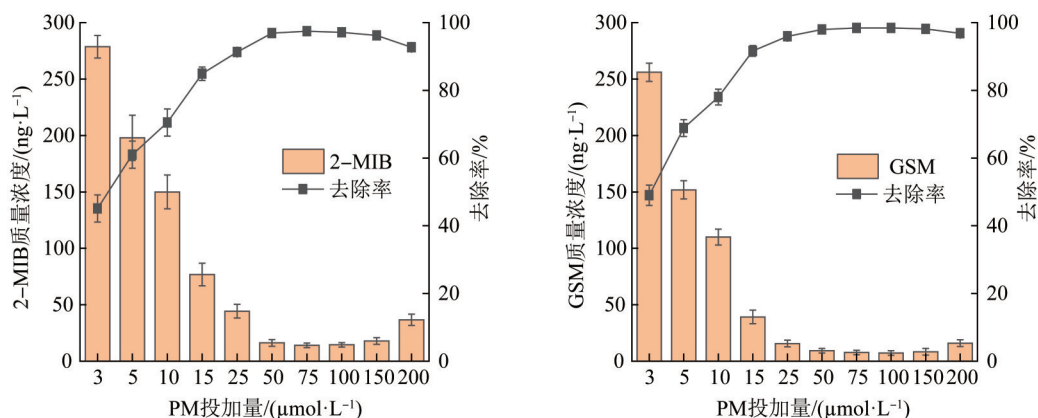


图4 PM投加量对PM/BS体系降解2-MIB和GSM效果的影响

Fig. 4 Effects of PM dosages on the degradation of 2-MIB and GSM by PM/BS system

由图4可知,随着PM投加量由3 μmol/L逐渐增加至50 μmol/L,2-MIB和GSM去除率分别由45.1%和49.0%增加至96.9%和98.0%;PM投加量在50~150 μmol/L时,2-MIB和GSM去除率趋于稳定;PM投加量达到200 μmol/L时,2-MIB和GSM去除率均出现一定程度下降。这一现象表明,当PM投加量

较少时,水中产生的活性Mn(Ⅲ)的量也较少,对2-MIB和GSM的氧化降解不充分;随着PM投加量增加,水中产生的活性Mn(Ⅲ)浓度也随之上升,2-MIB和GSM的氧化去除率得以提高,当PM投加量达到50 μmol/L时,反应后水中2-MIB和GSM的剩余质量浓度分别降低至16.2 ng/L和9.3 ng/L;之后进

一步提高PM投加量至150 $\mu\text{mol/L}$, 由于水中剩余的2-MIB和GSM浓度已经很低, 难以进一步与 Mn(III) 发生反应, 并且这一阶段可能会因为 Mn(III) 在溶液中含过高而发生歧化反应, 进而使得2-MIB和GSM去除率未见进一步提高; PM投加量达到200 $\mu\text{mol/L}$ 时, 由于水中 Mn(III) 含量过高, 自身歧化反应过于剧烈, 从而削弱了 Mn(III) 对2-MIB和GSM

的氧化降解效率。

2.3 水质因子对PM/BS体系降解去除2-MIB和GSM效果的影响

2.3.1 pH对2-MIB和GSM去除效果的影响

在PM投加量为50 $\mu\text{mol/L}$ 、PM与BS浓度为1:5、反应时间为10 min的条件下对比了不同pH对降解去除水中2-MIB和GSM效果的影响, 结果见图5。

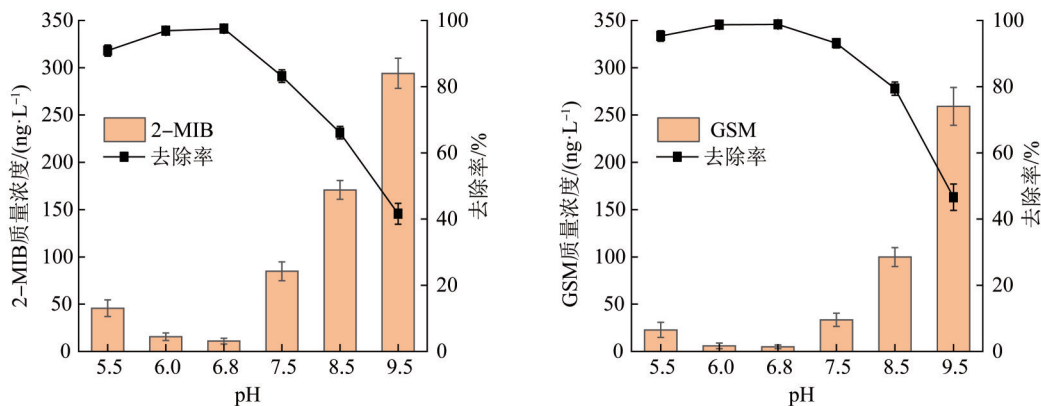
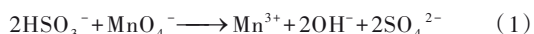


图5 pH对PM/BS体系降解2-MIB和GSM效果的影响

Fig. 5 Effects of initial pHs on the degradation of 2-MIB and GSM by PM/BS system

由图5可知, pH由5.5上升至6.8, 2-MIB和GSM的去除率分别从90.9%和95.3%上升到97.5%和98.8%; 而当pH进一步升高时, 2-MIB和GSM的去除率迅速下降, 至7.5时分别下降至83.2%和93.1%, 至9.5时进一步降低至41.6%和48.6%。由此可见, PM/BS体系在中性微偏酸性条件下降解2-MIB和GSM的效果要优于酸性和碱性条件, 且在碱性条件下的氧化去除效果最差。这是因为在中性微偏酸性条件下溶液中的 H^+ 会消耗 HSO_3^- 活化PM产生的 $\text{OH}^\cdot$, 促进体系中 Mn(III) 生成速率的加快[如式(1)所示], 进而使得PM/BS体系的氧化能力变强^[21]; 但是当溶液 H^+ 浓度过高时, 又会消耗体系中的 HSO_3^- , 进而使得PM/BS体系生成 Mn(III) 的量减少, 削弱体系的氧化能力; 在碱性环境中, 随着pH的升高, 亚硫酸氢钠逐渐转变为亚硫酸钠, 同时存活时间较短的 Mn(III) 在碱性条件下更容易发生歧化反应进而生成没有降解活性的 Mn(II) 和 Mn(IV) , 致使去除效果迅速下降^[21, 24]。

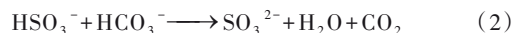


2.3.2 HCO_3^- 和 Cl^- 对2-MIB和GSM去除效果的影响

HCO_3^- 作为水体中普遍存在的阴离子, 其存在对高级氧化水处理过程中的活性中间组分具有很强

的捕获作用^[25], 因而有必要研究 HCO_3^- 浓度对PM/BS体系降解去除2-MIB和GSM效果的影响, 结果见图6。

由图6可知, 随着 HCO_3^- 浓度逐渐增加至1.5 mmol/L, 2-MIB和GSM的去除率分别由98.0%和98.6%下降至82.0%和91.3%; HCO_3^- 浓度为5 mmol/L时, 2-MIB和GSM的去除率进一步快速下降至51.3%和59.9%。加入 HCO_3^- 使2-MIB和GSM去除率下降的原因可能是因为加入的 HCO_3^- 与亚硫酸氢钠能够发生一定程度的反应[如式(2)所示], 使部分亚硫酸氢钠转化为亚硫酸钠, 影响了 Mn(III) 的生成, 从而导致体系对2-MIB和GSM的氧化去除效果减弱。



实际水体环境中的 Cl^- 在高级氧化过程中是较强的自由基消耗剂, 能够显著降低硫酸根自由基和羟基自由基对目标化合物的降解速率, 从而导致污染物的去除效果有所下降^[26]。因此, 本研究考察了 Cl^- 浓度对PM/BS体系氧化降解2-MIB和GSM效果的影响, 结果见图7。

由图7可知, 当 Cl^- 质量浓度从0增加到100 mg/L, 2-MIB和GSM去除率分别从97.7%和98.6%降低至

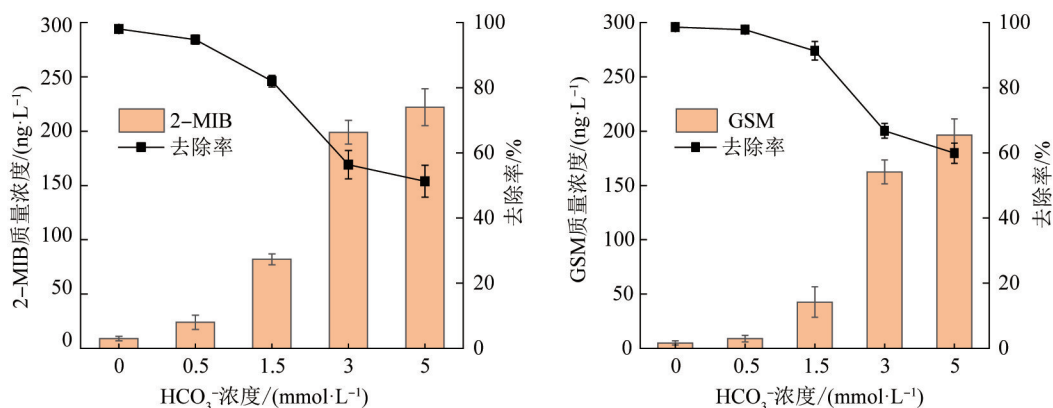
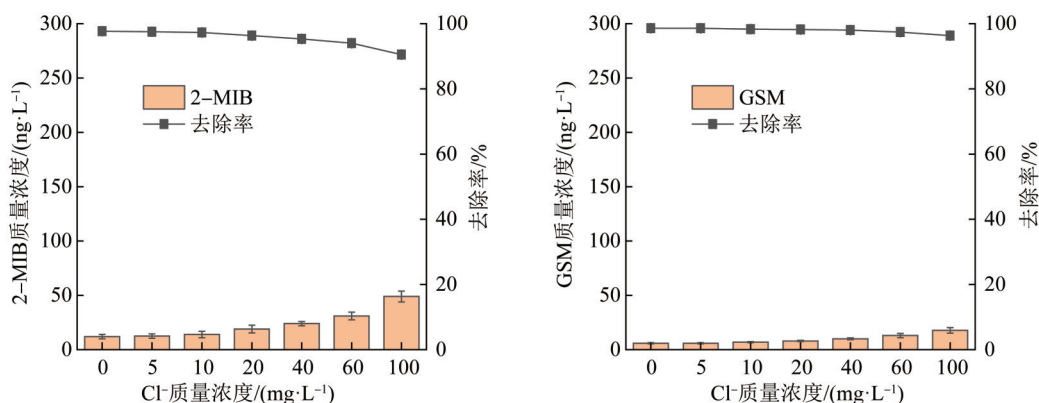
图6 HCO₃⁻浓度对PM/BS体系降解2-MIB和GSM的影响Fig. 6 Effects of HCO₃⁻ concentrations on the degradation of 2-MIB and GSM by PM/BS system图7 Cl⁻质量浓度对PM/BS体系降解2-MIB和GSM的影响

Fig. 7 Effects of chloride ion concentrations on the degradation of 2-MIB and GSM by PM/BS system

90.5%和96.3%,仅分别下降了7.2%和2.3%,由此可见,Cl⁻浓度对PM/BS体系氧化降解2-MIB和GSM效果的影响较小。

2.4 PM/BS体系对实际原水中2-MIB和GSM的氧化去除效果

以天津市某水厂原水(经0.45 μm滤膜过滤)为试验用水,在2-MIB和GSM初始质量浓度分别为487 ng/L和532 ng/L、PM投加浓度为50 μmol/L、PM与BS浓度比为1:5、反应时间为10 min的条件下考察了PM/BS体系对实际原水中2-MIB和GSM的氧化去除情况,结果见图8。

由图8可知,PM/BS体系对实际原水中2-MIB和GSM的氧化降解效果要低于纯水环境,2-MIB和GSM去除率分别由纯水条件下的96.9%和98.6%降低至44.8%和56.7%。究其原因,主要有三个方面:(1)实际原水的pH为8.2,略偏碱性,不是PM/BS体系降解去除2-MIB和GSM的适宜pH;(2)实际原水

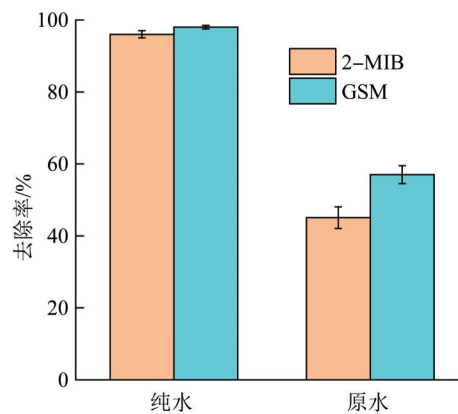


图8 不同水体条件下PM/BS体系氧化降解2-MIB和GSM效果的对比

Fig. 8 Removal effects of 2-MIB and GSM by PM/BS system in different water conditions

的总有机碳达到5.8 mg/L,原水中的有机物能够竞争消耗BS活化PM生成的Mn(III),从而使得用以氧化去除2-MIB和GSM的Mn(III)含量大幅减少;(3)实际原水中的HCO₃⁻浓度达到2.3 mmol/L,能够对PM/

BS体系氧化去除2-MIB和GSM产生较强的抑制作用。尽管实际原水条件下PM/BS体系氧化降解水中2-MIB和GSM的效果明显下降,但对水中2-MIB和GSM的氧化去除率仍然能够分别达到44.8%和56.7%,表明PM/BS体系在氧化去除实际水体中的2-MIB和GSM方面仍然具有很强的应用潜力。

3 结论

本研究考察了PM/BS体系对水中2-MIB和GSM的氧化降解特性,分析了PM/BS体系投加方式、投加量及主要水质因子对氧化去除2-MIB和GSM效果的影响,探讨了实际原水条件下采用PM/BS体系氧化降解水中2-MIB和GSM的可行性,得出了以下结论:

(1)PM/BS体系能氧化去除单独PM氧化无法去除的2-MIB和GSM,其加药方式、药剂浓度比和投加量对2-MIB和GSM去除效果具有显著影响,多次投加比单次集中投加更有利于2-MIB和GSM的氧化降解。纯水条件下适宜的药剂浓度比和PM投加量分别为1:5和50 $\mu\text{mol/L}$,2-MIB和GSM去除率可分别达到96%和98%以上。

(2)pH为6.8的中性微偏酸性条件最有利于PM/BS体系对2-MIB和GSM的氧化降解, HCO_3^- 浓度的升高会显著抑制PM/BS体系对2-MIB和GSM的氧化去除,水中 Cl^- 浓度对PM/BS体系氧化去除2-MIB和GSM的影响较小。

(3)实际原水条件下PM/BS体系氧化降解2-MIB和GSM的效果明显降低,但2-MIB和GSM的去除率仍能达到44.8%和56.7%,表明PM/BS体系在应对实际饮用水嗅味问题方面具有很强的应用潜力。

参考文献

- [1] 李继影,张晓赓,徐恒省,等.太湖水源水主要异味物质变化规律及来源初探[J].环境监测管理与技术,2016,28(3):69-71.
LI Jiyong, ZHANG Xiaoyun, XU Hengsheng, et al. Preliminary study on variation and source of main odor compounds in Taihu drinking water source[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2016, 28(3): 69-71.
- [2] 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.
SHAO Chen, LI Lei, YU Shuili, et al. Contribution of algae on the occurrence of odor and taste compound 2-MIB in drinking water source of East Tai Lake[J]. China Environmental Science, 2014, 34(9): 2328-2333.
- [3] SON M, CHO D G, LIM J H, et al. Real-time monitoring of geosmin and 2-methylisoborneol, representative odor compounds in water pollution using bioelectronic nose with human-like performance[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 74: 199-206.
- [4] LIN T F, WONG J Y, KAO H P. Correlation of musty odor and 2-MIB in two drinking water treatment plants in South Taiwan[J]. Science of the Total Environment, 2002, 289(1/2/3): 225-235.
- [5] LI Lei, YANG Sihui, YU Shuili, 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.
- [6] TUNG S C, LIN T F, LIU C L, et al. The effect of oxidants on 2-MIB concentration with the presence of cyanobacteria[J]. Water Science and Technology, 2004, 49(9): 281-288.
- [7] PARK G, YU M, KOO J Y, et al. Oxidation of geosmin and MIB in water using $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$: Kinetic evaluation[J]. Water Supply, 2006, 6(2): 63-69.
- [8] MIZUNO T, OHARA S, NISHIMURA F, et al. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ process for both removal of odorous algal-derived compounds and control of bromate ion formation[J]. Ozone: Science & Engineering, 2011, 33(2): 121-135.
- [9] ROSENFELDT E J, MELCHER B, LINDEN K G. UV and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ treatment of methylisoborneol(MIB) and geosmin in water[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 2005, 54(7): 423-434.
- [10] ZOSCHKE K, DIETRICH N, BÖRNICK 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.
- [11] WATTS M J, HOFMANN R, ROSENFELDT E J. Low-pressure UV/Cl_2 for advanced oxidation of taste and odor[J]. Journal-American Water Works Association, 2012, 104(1): E58-E65.
- [12] LAWTON L A, ROBERTSON P K J, ROBERTSON R F, et al. The destruction of 2-methylisoborneol and geosmin using titanium dioxide photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 44(1): 9-13.
- [13] 孙昕,史路肖,张焱,等.真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质[J].环境科学,2018,39(5):2195-2201.
SUN Xin, SHI Luxiao, ZHANG Yi, et al. Removal of odorants in drinking water using VUV/persulfate[J]. Environmental Science, 2018, 39(5): 2195-2201.
- [14] SINGH N, LEE D G. Permanganate: A green and versatile industrial oxidant[J]. Organic Process Research & Development, 2001, 5(6): 599-603.
- [15] 高乃云,沈嘉钰,黎雷,等.高锰酸钾灭活铜绿微囊藻及胞内毒素释放机制[J].同济大学学报(自然科学版),2014,42(5): 721-729.
GAO Naiyun, SHEN Jiayu, LI Lei, et al. Inactivation of microcystis aeruginosa by permanganate and release kinetics of intracellular microcystin[J]. Journal of Tongji University(Natural Science),

- 2014, 42(5):721-729.
- [16] 刘喜文, 闫慧敏, 韩正双, 等. 水中8种典型嗅味物质的氧化去除研究[J]. 供水技术, 2020, 14(4):1-7.
- LIU Xiwen, YAN Huimin, HAN Zhengshuang, 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.
- [17] 徐垒, 谢锐莉, 董慧峪, 等. 亚硫酸氢根活化高锰酸根氧化富里酸对消毒副产物生成势的影响[J]. 环境科学学报, 2019, 39(6):1781-1789.
- XU Lei, XIE Ruili, DONG Huiyu, et al. Effect of bisulfite activated permanganate oxidation of fulvic acid on the formation potential of disinfection by-products[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(6):1781-1789.
- [18] 孙波. NaHSO₃活化KMnO₄快速氧化水中微量有机污染物的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- SUN Bo. Kinetics and mechanisms on the fast degradation of micro-organic contaminants by bisulfite activated permanganate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [19] 闫慧敏, 韩正双, 白雪娟, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定8种嗅味物质[J]. 供水技术, 2018, 12(6):58-61.
- YAN Huimin, HAN Zhengshuang, BAI Xuejuan, et al. Determination of eight odor substances by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Water Technology, 2018, 12(6):58-61.
- [20] SUN Bo, GUAN Xiaohong, FANG Jingyun, et al. Activation of manganese oxidants with bisulfite for enhanced oxidation of organic contaminants: The involvement of Mn(III)[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(20):12414-12421.
- [21] 秦萌. Fenton与KMnO₄/NaHSO₃降解含氮杂环化合物性能和机制的对比研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- QIN Meng. Comparative study on the removal performance and mechanisms of nitrogen heterocyclic compounds by Fenton and KMnO₄/NaHSO₃ [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [22] 付旺. 高锰酸钾/亚硫酸氢盐体系降解水中盐酸四环素和环丙沙星的研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2019.
- FU Wang. Study on degradation of aqueous tetracycline hydrochloride and ciprofloxacin by potassium permanganate/bisulfite system[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2019.
- [23] GAO Yuan, JIANG Jin, ZHOU Yang, et al. Unrecognized role of bisulfite as Mn(III) stabilizing agent in activating permanganate[Mn(VII)] for enhanced degradation of organic contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327:418-422.
- [24] LIU Cheng, ZHAO Meiqi, HE Siyuan, et al. Activation of permanganate with hydrogen sulfite for enhanced oxidation of a typical amino acid[J]. Environmental Technology, 2019, 40(12):1605-1614.
- [25] SONG Yali, QI Jingyao, TIAN Jiayu, et al. Construction of Ag/g-C₃N₄ photocatalysts with visible-light photocatalytic activity for sulfamethoxazole degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341:547-555.
- [26] ZHANG Weiqiu, ZHOU Shiqing, SUN Julong, et al. Impact of chloride ions on UV/H₂O₂ and UV/persulfate advanced oxidation processes[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(13):7380-7389.
- [作者简介] 田家宇(1979—), 工学博士, 教授。电话:13602171385, E-mail:tjy800112@126.com。通讯作者: 韩正双, 高级工程师。E-mail:hit08hzs@163.com。
- [收稿日期] 2022-07-09(修改稿)