

# 高锰酸钾氧化臭味物质 $\beta$ -环柠檬醛的动力学

张可佳, 高乃云, 黎雷

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 采用水处理常用氧化剂高锰酸钾对铜绿微囊藻产生的主要致嗅物质  $\beta$ -环柠檬醛( $\beta$ -cyclocitral)进行氧化去除和动力学分析, 并研究高锰酸钾对铜绿微囊藻细胞的破坏和  $\beta$ -环柠檬醛释出及其降解情况。研究表明: 高锰酸钾与  $\beta$ -环柠檬醛反应符合准二级动力学模型, 在溶液 pH=7 和温度 15 °C 时其速率常数为  $107.2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 溶液 pH 对反应影响不大; 当 pH=2~9 时, 动力学表现速率常数  $k_{\text{obs}}$  为  $(0.078 \pm 0.016) \text{ min}^{-1}$ ; 高锰酸钾的加入造成藻细胞的破裂程度达到 90%, 使主要存在于胞内的  $\beta$ -环柠檬醛释出并降解; 高锰酸钾能将铜绿微囊藻细胞内的  $\beta$ -胡萝卜素氧化成  $\beta$ -环柠檬醛, 导致总  $\beta$ -环柠檬醛浓度在氧化过程中先升高后降低。

**关键词:**  $\beta$ -环柠檬醛; 高锰酸钾; 铜绿微囊藻;  $\beta$ -胡萝卜素; 动力学

中图分类号: X524

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2011)04-1161-06

## Kinetics of oxidation of odorant $\beta$ -cyclocitral by potassium permanganate

ZHANG Ke-jia, GAO Nai-yun, LI Lei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The degradation and its kinetics of typical odorant  $\beta$ -cyclocitral of *Microcystis aeruginosa* by potassium permanganate were studied. In addition, the effect of oxidation on cell integrity and the release and degradation of  $\beta$ -cyclocitral were investigated. The results indicate that the reaction of potassium permanganate with  $\beta$ -cyclocitral follows the quasi secondary kinetics. The rate constant at pH=7 and 15 °C is  $107.2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ . The influence of pH on the process is not appreciable and the observed rate constant remains  $(0.078 \pm 0.016) \text{ min}^{-1}$  with pH=2~9. After the oxidation of *Microcystis*-laden water, about 90% cells are damaged and  $\beta$ -cyclocitral is released to the outside of the cell. The oxidative cleavage of  $\beta$ -carotene by potassium permanganate leads to the formation of  $\beta$ -cyclocitral, which results in the total concentration of  $\beta$ -cyclocitral increase firstly and then decrease during the process.

**Key words:**  $\beta$ -cyclocitral; potassium permanganate; *Microcystis aeruginosa*;  $\beta$ -carotene; kinetics

饮用水中的臭味问题在世界许多国家常是民众抱怨水质不佳的主要原因。美国自来水协会的调查结果<sup>[1]</sup>, 在 388 个受访的水厂中, 有 43% 的水厂存在过持续时间超过 1 周的臭味问题。自来水臭味的主要来源之一是地表水中蓝绿藻的生长代谢物, 其中包括蓝绿藻中由铜绿微囊藻产生的主要臭味物质  $\beta$ -环柠檬醛( $\beta$ -cyclocitral)<sup>[2-3]</sup>。在我国, 由  $\beta$ -环柠檬醛引起的水

体臭味逐渐被关注。李大鹏等<sup>[4]</sup>采用固相微萃取-气相色谱分析法对我国某水库原水进行分析, 发现水中存在大量的  $\beta$ -环柠檬醛。2007 年无锡市蓝藻爆发事件中,  $\beta$ -环柠檬醛也是主要的致嗅原因之一<sup>[5]</sup>。 $\beta$ -环柠檬醛属木头味化合物<sup>[6]</sup>, 在不同质量浓度下(0.5~80  $\mu\text{g/L}$ ) 分别为青草味、甘草味、木头味和烟草味。目前, 国内对  $\beta$ -环柠檬醛的研究还停留在对水样的调查分析阶

收稿日期: 2010-01-29; 修回日期: 2010-04-17

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2008ZX07421-002; 2008ZX07421-004); 高技术研究发展计划("863"计划)项目(2008AA06A412)

通信作者: 高乃云(1950-), 女, 陕西府谷人, 博士, 教授, 博士生导师, 从事饮用水处理技术; 电话: 021-65982691; E-mail: gaonaiyun@sina.com

段<sup>[4-5]</sup>, 对  $\beta$ -环柠檬醛的产生原因、去除方法和效果尚不明确。国外学者主要针对水库臭味物质进行调查以及研究臭味产生与藻类生长情况的相关性<sup>[7-8]</sup>; 对  $\beta$ -环柠檬醛的去除方法仅局限于臭氧氧化<sup>[9]</sup>, 去除效果较好但处理成本较高。本研究采用高锰酸钾对水体中  $\beta$ -环柠檬醛进行了降解动力学研究, 采用 GC/MS 对氧化过程中的  $\beta$ -环柠檬醛进行定量分析, 建立了反应速率模型, 考察了高锰钾投加量、 $\beta$ -环柠檬醛的不同浓度及溶液 pH 对降解速率的影响。同时, 将高锰酸钾投加到实际高藻水中, 考察  $\beta$ -环柠檬醛从藻细胞中释出和降解的程度, 得出  $\beta$ -环柠檬醛与 DOC 的相关性, 提出通过检测  $\beta$ -环柠檬醛浓度来衡量藻细胞破坏程度的可行性。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验药剂与材料

$\beta$ -环柠檬醛(纯度为 90%)购自 Adrich, 用甲醇配制成质量浓度为 100 mg/L 的储备液。内标物为 1-氯辛烷(纯度 99%), 购自 Flucka。萃取剂正己烷(纯度为 99%)购自 Sigma。高锰酸钾为分析纯, 用 Milli-Q 水配制成质量浓度为 1 g/L 的储备液。缓冲溶液用  $K_2HPO_4$  和  $KH_2PO_4$  配成, 以确保反应过程中 pH 为中性。其他药剂(HCl, NaOH,  $Na_2S_2O_3$  和 NaCl)均为分析纯, 用 Milli-Q 水配制。铜绿微囊藻藻种 *Microcystis Aeruginosa*(905)购自中科院水生生物研究所, 培养基 BG11, 光照度为 2 000 lux。玻璃纤维滤纸(GF50)购自 Advantec, 孔径为 0.5  $\mu$ m。

### 1.2 试验方法

用去离子水将  $\beta$ -环柠檬醛和高锰酸钾的储备液稀释成一定浓度, 加入缓冲溶液, 用磁力搅拌装置使其混合均匀。反应溶液温度为  $(15 \pm 1)$   $^{\circ}C$ , pH=7。在不同时刻取样, 用  $Na_2S_2O_3$ (浓度为 0.1 mol/L)中和剩余的高锰酸钾。取样量为 5 mL, 加入 1 g 烘干的 NaCl 以便于液液萃取。加入 1 mL 萃取剂正己烷和 1  $\mu$ L 质量浓度为 500 mg/L 的内标物 1-氯辛烷, 振荡 5 min, 静置 3 min, 取上层有机相测定  $\beta$ -环柠檬醛的浓度。

对数生长期的铜绿微囊藻( $2.6 \times 10^{10}$  个/L)与一定浓度的高锰酸钾反应, 于不同时刻取样。一部分样品于  $-20$   $^{\circ}C$  冰冻 4 h 以上, 再室温解冻, 反复 3 次, 然后, 离心过膜用于测定总  $\beta$ -环柠檬醛和总 DOC(质量分数); 另一部分样品采用玻璃纤维滤纸过滤藻细胞, 用于测定细胞外的  $\beta$ -环柠檬醛和 DOC。

### 1.3 分析方法

$\beta$ -环柠檬醛浓度采用 QP2010S 气相色谱质谱仪(型号为 GC/MS, 岛津, 日本生产)、RTX-5MS 毛细管柱( $30 m \times 0.25 mm ID \times 0.25 \mu m$ )测量。升温程序为在  $40$   $^{\circ}C$  保温 5 min, 然后以  $10$   $^{\circ}C/min$  的升温速率升温至  $100$   $^{\circ}C$ , 再以  $30$   $^{\circ}C/min$  的速率升温到  $250$   $^{\circ}C$ 。进样口温度为  $180$   $^{\circ}C$ , 离子源温度为  $200$   $^{\circ}C$ , 接口温度为  $250$   $^{\circ}C$ , 无分流进样模式, 柱流压力为 90 kPa。选择离子检测模式,  $\beta$ -环柠檬醛的特征离子为 67 和 109, 保留时间为 13.658 min。内标法定量, 内标物 1-氯辛烷的特征离子为 55 和 91, 保留时间为 11.875 min。

DOC 采用 TOC-V<sub>C<sub>PH</sub></sub>(岛津, 日本生产)进行测定。pH 采用雷磁 pH<sub>S</sub>-3C 精密 pH 计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高锰酸钾氧化 $\beta$ -环柠檬醛的动力学研究

当  $\beta$ -环柠檬醛初始质量浓度为 500  $\mu g/L$  时, 研究不同高锰酸钾投加量(1.5, 3.0, 5.0, 8.0 和 10.0 mg/L)对  $\beta$ -环柠檬醛降解的影响, 结果如图 1 所示。

当高锰酸钾投加量为 3.0 mg/L 时, 研究不同初始质量浓度(500, 250 和 100  $\mu g/L$ )  $\beta$ -环柠檬醛的降解情况, 结果如图 2 所示。

由图 1 和图 2 可见: 高锰酸钾能较好地氧化  $\beta$ -环柠檬醛, 在 30 min 内均能达到 90% 的去除率; 特别是当高锰酸钾投加量到 10 mg/L 时, 能在 10 min 内将 500  $\mu g/L$   $\beta$ -环柠檬醛的去除率达到 95% 以上。而 Dietrich

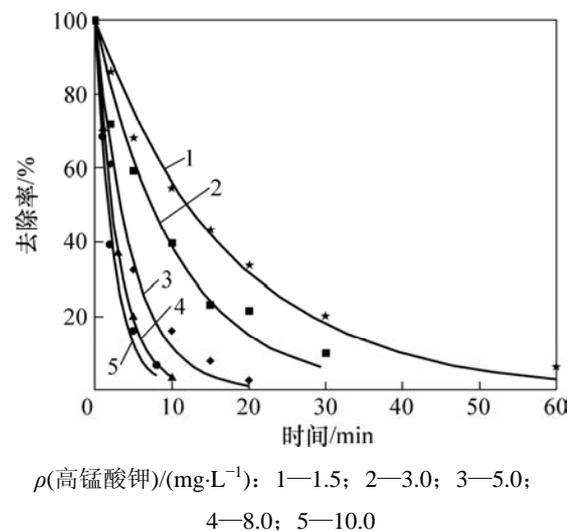
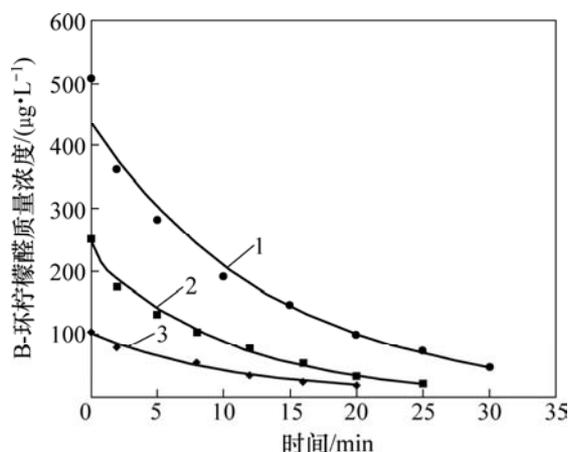


图 1 不同高锰酸钾投加量对  $\beta$ -环柠檬醛降解的影响  
Fig.1 Effect of various  $KMnO_4$  dosages on degradation of  $\beta$ -cyclocitral



1—500  $\mu\text{g/L}$ ; 2—250  $\mu\text{g/L}$ ; 3—100  $\mu\text{g/L}$

图2 不同初始浓度  $\beta$ -环柠檬醛的降解

Fig.2 Degradation of  $\beta$ -cyclocitral with different initial concentrations

等<sup>[10]</sup>的研究表明: 高锰酸钾无法有效去除  $\beta$ -环柠檬醛, 也无法改变其臭味特性。这主要是与其使用的测定方法即嗅味层析法(FPA)不稳定, 且易受干扰有关。

有研究认为高锰酸钾与一些有机物反应, 如三氯乙烯<sup>[11]</sup>、四氯乙烯<sup>[12]</sup>、叔丁基甲基醚<sup>[13]</sup>和藻毒素MC-RR<sup>[14]</sup>, 都符合准二级动力学反应模型, 由此假设高锰酸钾与  $\beta$ -环柠檬醛反应也符合此规律, 如式(1)所示:

$$r = d\rho_1 / dt = k\rho_1\rho_2 \quad (1)$$

式中:  $k$  为反应速率常数;  $\rho_1$  和  $\rho_2$  分别为  $\beta$ -环柠檬醛与高锰酸钾的质量浓度。

当  $\rho_2 \gg \rho_1$ , 且在试验过程中, 高锰酸钾的剩余量几乎没有消耗时,  $\rho_2$  可作为定值, 式(1)可以转化为式(2)和(3):

$$r = d\rho_1 / dt = k_{\text{obs}}\rho_1 \quad (2)$$

$$k_{\text{obs}} = k\rho_{2,0} \quad (3)$$

其中,  $k_{\text{obs}}$  是关于  $\beta$ -环柠檬醛的准一级动力学表观速率常数;  $\rho_{2,0}$  是高锰酸钾的初始质量浓度。

由图1和图2可见: 实验所得的数据点能很好地拟合式(2), 其相关系数  $R^2 > 0.97$ 。通过不同质量浓度的  $\beta$ -环柠檬醛或高锰酸钾可以得到不同的  $k_{\text{obs}}$ , 如表1所示。可见:  $\beta$ -环柠檬醛被高锰酸钾降解的速率与  $\beta$ -环柠檬醛的初始浓度无关; 而随着高锰酸钾投加量的增加而提高。图3所示为高锰酸钾的投加量与表观速率常数的关系。由此可见: 它们符合很好的线性关系 ( $R^2 > 0.99$ )。经计算得到反应速率常数为 107.2

$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此说明假设是正确的, 高锰酸钾氧化  $\beta$ -环柠檬醛符合二级动力学模型, 可由式(4)表示:

$$r = 107.2\rho_1\rho_{2,0} \quad (4)$$

表1  $\beta$ -环柠檬醛与高锰酸钾反应的实验条件和动力学表观速率常数

Table 1 Experimental conditions and kinetics observed rate constants for reaction of  $\beta$ -cyclocitral and  $\text{KMnO}_4$  (pH=7,  $t=15^\circ\text{C}$ )

$\rho_1/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_2/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	$R^2$
500	1.5	0.057 2	0.988 6
500	3	0.094 6	0.969 1
500	5	0.214 2	0.991 8
500	8	0.329 1	0.999 7
500	10	0.408 4	0.991 9
250	3	0.093 4	0.995 8
100	3	0.099 8	0.970 7

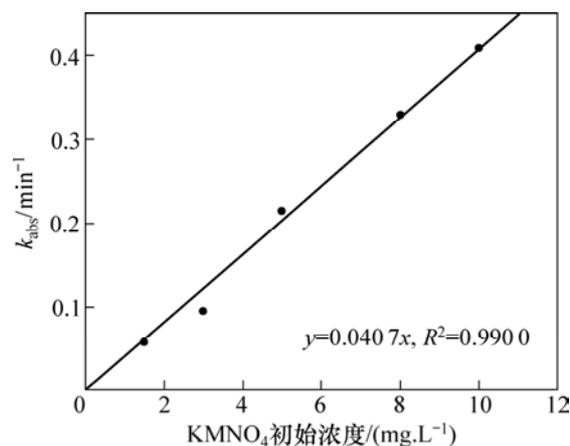


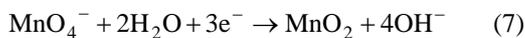
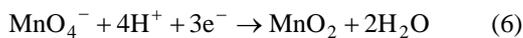
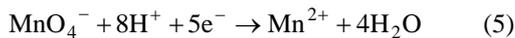
图3 准一级动力学表观速率常数  $k_{\text{obs}}$  与高锰酸钾投加量的关系

Fig.3 Relationship between pseudo first-order observed rate constant and dosage of  $\text{KMnO}_4$

高锰酸钾氧化  $\beta$ -环柠檬醛的速率常数为  $107.2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , 比氧化三氯乙烯的速率常数  $0.067 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[11]</sup>高, 比氧化 MC-RR 的速率常数  $469 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[14]</sup>和 MC-LR 的速率常数  $357.2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[15]</sup>低。由此说明: 高锰酸钾氧化有机物具有一定的选择性, 同时, 高锰酸钾虽然对于  $\beta$ -环柠檬醛氧化效果明显, 但与藻类的其他代谢物(如藻毒素 MC-LR, MC-RR)相比, 氧化速率更低, 并非之前认为的臭味物质容易去除。因此, 关于藻类的臭味代谢物  $\beta$ -环柠檬醛的去除方法的研究应得到进一步加强。

## 2.2 不同 pH 对反应的影响

溶液的酸碱性能影响高锰酸钾的氧化还原电位<sup>[16]</sup>, 因此, pH 是研究高锰酸钾氧化试验的重要参数。Yan 等<sup>[17]</sup>认为: 在强酸条件下(pH<3.5), 氧化还原电位  $E^{\circ}=+1.51\text{ V}$ , 反应按式(5)进行。在 pH 为 3.5~12 时, 氧化还原电位较低,  $\text{MnO}_4^-$  主要被还原成  $\text{MnO}_2$ , 反应按式(6)和(7)进行。Aleboye 等<sup>[16]</sup>采用高锰酸钾氧化偶氮基染料时发现: 氧化效果随反应 pH 的下降而增强。可见, 酸性条件有助于反应的进行。



为考察不同 pH 对  $\beta$ -环柠檬醛去除率的影响, 加入 HCl 或 NaOH 调节反应溶液的 pH 至 2, 5, 6, 8 和 9。高锰酸钾投加量为 3.0 mg/L,  $\beta$ -环柠檬醛初始质量浓度为 500  $\mu\text{g/L}$ 。不同 pH 条件下的表观速率常数  $k_{\text{obs}}$  和半衰期如表 2 所示。结果表明, 当 pH=2~9 时, 表观速率常数  $k_{\text{obs}}$  变化不大。Chen 等<sup>[14]</sup>在氧化 MC-RR 时发现: 当 pH 从 5 升高到 9 时, 降解速率由  $1.176\text{ min}^{-1}$  降低至  $0.919\text{ min}^{-1}$ ; Yan 等<sup>[11]</sup>在研究高锰酸钾氧化三氯乙烯也发现, pH 为 4~8 时, 反应速率常数保持在  $(0.67 \pm 0.03)\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  内。这些结论与本节开始讨论的理论相悖, 由此推测, 氧化过程除受 pH 影响外, 可能还与反应物质的结构有关<sup>[16]</sup>。

表 2 不同 pH 条件下高锰酸钾降解  $\beta$ -环柠檬醛的动力学模型的拟合参数

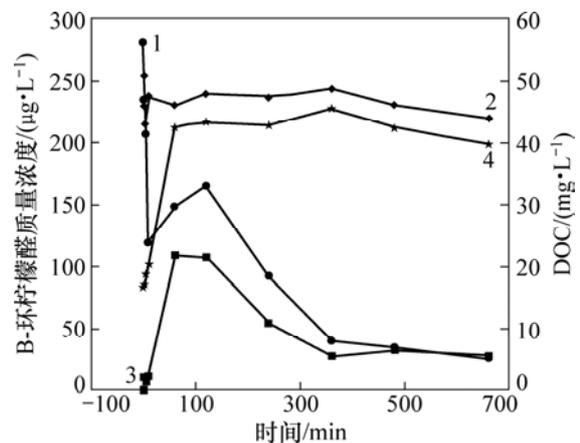
Table 2 Fitting parameters of kinetics models on degradation of  $\beta$ -cyclocitral by  $\text{KMnO}_4$  under different pH

pH	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	半衰期/min	$R^2$
2	0.062 9	11.02	0.995 4
5	0.085 5	8.11	0.986 5
6	0.073 7	9.40	0.991 6
7	0.094 6	7.32	0.969 1
8	0.072 1	9.61	0.989 8
9	0.079 5	8.71	0.989 6

## 2.3 铜绿微囊藻中 $\beta$ -环柠檬醛的释出及其降解

为研究高锰酸钾对铜绿微囊藻细胞内  $\beta$ -环柠檬醛释出及其降解情况, 配制藻细胞浓度为  $2.6 \times 10^{10}$  个/L, 高锰酸钾质量浓度为 20 mg/L。藻细胞中  $\beta$ -环柠檬醛

和 DOC 释出及其降解如图 4 所示。从图 4 可知: 在 20 mg/L 高锰酸钾的作用下, 总 DOC 随时间变化不明显, 说明高锰酸钾对藻类代谢的有机物的碳化能力不强, 这与前人结论一致<sup>[18-19]</sup>。反应 60 min 后, 胞外的 DOC 由 16.65 mg/L 增加到 42.60 mg/L, 占总 DOC 的 90%~93%。可见: 当高锰酸钾氧化到 60 min 时, 藻细胞基本全部破裂, 藻内的代谢物释出。在 0 min 时, 胞外的  $\beta$ -环柠檬醛检测不到, 说明  $\beta$ -环柠檬醛主要存在于藻细胞内。反应至 60 min 时, 胞外的  $\beta$ -环柠檬醛质量浓度也突然增加, 且其上升趋势与胞外的 DOC 上升趋势相似, 推测  $\beta$ -环柠檬醛与 DOC 相关, 可作为藻细胞内部代谢物的代表物。通过测定  $\beta$ -环柠檬醛的质量浓度可看出胞内代谢物的释出情况, 从而了解藻细胞的破裂程度。



1—总  $\beta$ -环柠檬醛质量浓度; 2—总 DOC;

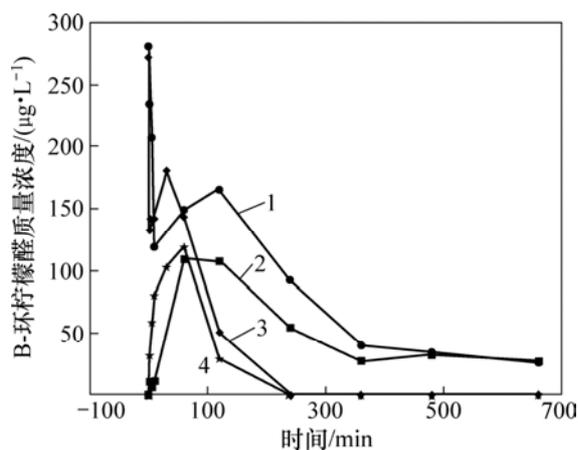
3—细胞外  $\beta$ -环柠檬醛质量浓度 4—细胞外 DOC;

图 4 高锰酸钾质量浓度为 20 mg/L 时藻细胞中  $\beta$ -环柠檬醛和 DOC 释出及其降解

Fig.4 Release and degradation of  $\beta$ -cyclocitral and DOC from *microcystis aeruginosa* when  $\text{KMnO}_4$  concentration is 20 mg/L

不同质量浓度(20 和 40 mg/L)的高锰酸钾对  $\beta$ -环柠檬醛降解的影响如图 5 所示。可见: 随着高锰酸钾投加量的增加, 氧化性能增强, 40 mg/L 高锰酸钾能在 4 h 内将总的  $\beta$ -环柠檬醛降解到检测不到。在反应 2 min 后, 胞内的  $\beta$ -环柠檬醛就开始明显释出; 10 min 后  $\beta$ -环柠檬醛的质量浓度达到 80.99  $\mu\text{g/L}$ 。在氧化反应前期(0~5 min), 总的  $\beta$ -环柠檬醛受高锰酸钾氧化后质量浓度降低, 这说明高锰酸钾能有效地降解  $\beta$ -环柠檬醛。在氧化 5 min 后, 总  $\beta$ -环柠檬醛质量浓度开始增加, 当高锰酸钾投加量为 20 mg/L 时, 在 120 min

后,  $\beta$ -环柠檬醛的质量浓度达到新的峰值 165.33  $\mu\text{g/L}$ ; 当高锰酸钾投加量为 40  $\text{mg/L}$  时, 在 30 min 后  $\beta$ -环柠檬醛的质量浓度达到新的峰值 180.02  $\mu\text{g/L}$ 。随着反应时间的延长,  $\beta$ -环柠檬醛质量浓度再次降低。出现总  $\beta$ -环柠檬醛质量浓度上升的现象可能是在氧化过程中又产生了新的  $\beta$ -环柠檬醛。Jüttner 等<sup>[20]</sup>在 1985 年已经证实  $\beta$ -环柠檬醛是微囊藻的主要挥发性代谢物, 微囊藻胞内的  $\beta$ -胡萝卜素( $\beta$ -carotene)在  $\beta$ -胡萝卜素加氧酶( $\beta$ -carotene oxygenase)的催化下被氧化成  $\beta$ -环柠檬醛, 其反应如图 6 所示。同时,  $\beta$ -胡萝卜素化学性质不稳定, 易在光照和加热时发生氧化反应。李明洁<sup>[21]</sup>认为:  $\beta$ -胡萝卜素会被臭氧氧化, 从而使  $\beta$ -环柠檬醛的质量浓度在反应过程中先升高后下降。这可能是藻内剩余的  $\beta$ -胡萝卜素也会被高锰酸钾氧化, 生成新的  $\beta$ -环柠檬醛, 造成质量浓度升高。



1—20  $\text{mg/L}$   $\text{KMnO}_4$ ,  $\beta$ -环柠檬醛总质量浓度;  
2—20  $\text{mg/L}$   $\text{KMnO}_4$ , 胞外  $\beta$ -环柠檬醛质量浓度;  
3—40  $\text{mg/L}$   $\text{KMnO}_4$ ,  $\beta$ -环柠檬醛总质量浓度;  
4—40  $\text{mg/L}$   $\text{KMnO}_4$ , 胞外  $\beta$ -环柠檬醛质量浓度;  
图 5 不同投加量高锰酸钾对  $\beta$ -环柠檬醛降解的影响

Fig.5 Effect of various  $\text{KMnO}_4$  dosages on degradation of  $\beta$ -cyclocitral

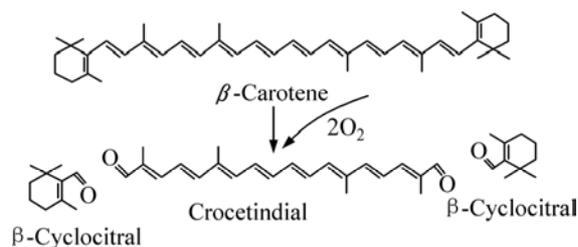


图 6  $\beta$ -胡萝卜素的裂解反应

Fig.6 Cleavage reaction of  $\beta$ -carotene

### 3 结论

(1) 高锰酸钾能较好地氧化  $\beta$ -环柠檬醛, 在 30 min 内均能达到 90% 的去除率。高锰酸钾与  $\beta$ -环柠檬醛的反应符合准二级动力学反应模型, 其速率常数为  $107.2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , 其动力学方程式为  $r=107.2\rho_1\rho_{2,0}$ 。

(2) 在  $\text{pH}=2\sim 9$  范围内, 高锰酸钾降解  $\beta$ -环柠檬醛的速率常数  $k_{\text{obs}}$  为  $(0.078 \pm 0.016) \text{ min}^{-1}$ , 可以忽略  $\text{pH}$  的变化对降解效果造成的影响。

(3)  $\beta$ -环柠檬醛主要存在于藻细胞内, 高锰酸钾的加入会造成藻细胞的破裂, 从而使藻体代谢物包括  $\beta$ -环柠檬醛释出。胞外  $\beta$ -环柠檬醛浓度的变化与释出的 DOC 有较好的相关性。

(4) 高锰酸钾能将藻细胞内的  $\beta$ -胡萝卜素氧化成  $\beta$ -环柠檬醛,  $\beta$ -环柠檬醛的生成和降解速率会根据高锰酸钾的投加量达到平衡, 其浓度在反应过程中出现先升高再降低的现象。

### 参考文献:

- [1] Suffet I H, Corado A, Chou D, et al. AWWA taste and odor survey[J]. Journal of the American Water Works Association, 1996, 88(4): 168-180.
- [2] Slater G P, Block V C. Volatile compounds of the cyanophyceae—a review[J]. Water Science and Technology, 1983, 15(6/7): 181-190.
- [3] Suffet I H, Khiari D, Bruchet A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol[J]. Water Science and Technology, 1999, 40(6): 1-13.
- [4] 李大鹏, 李伟光. S 市水源水致臭物质分析研究[J]. 苏州科技学院学报: 工程技术版, 2006, 19(2): 52-53, 66.  
LI Da-peng, LI Wei-guang. Analysis of moderately volatile taste and odor compounds from raw water in S city[J]. Journal of University of Science and Technology of Suzhou: Engineering and Technology, 2006, 19(2): 52-53, 66.
- [5] 于建伟, 李宗来, 曹楠, 等. 无锡市饮用水臭味突发事件致臭原因及潜在问题分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1771-1777.  
YU Jian-wei, LI Zong-lai, CAO Nan, et al. Analyses on cause for odor and potential problems in water source during odor episode event in Wuxi[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(11): 1771-1777.
- [6] Young C C, Suffet I H, Crozes G, et al. Identification of a woody-hay odor-causing compound in a drinking water

- supply[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(6): 273–278.
- [7] Ikawa M, Sasner J J, Haney J F. Activity of cyanobacterial and algal odor compounds found in lake waters on green alga *Chlorella pyrenoidosa* growth[J]. *Hydrobiologia*, 2001, 443(1/3): 19–22.
- [8] Peter A, Koster O, Schildknecht A, et al. Occurrence of dissolved and particle-bound taste and odor compounds in Swiss lake waters[J]. *Water Research*, 2009, 43(8): 2191–2200.
- [9] Peter A, Von G U. Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(2): 626–631.
- [10] Dietrich A M, Hoehn R C, Dufresne L C, et al. Oxidation of odorous and nonodorous algal metabolites by permanganate, chlorine and chlorine dioxide[J]. *Water Science Technology*, 1995, 31(11): 223–228.
- [11] Yan Y E, Schwartz F W. Kinetics and mechanisms for TCE oxidation by permanganate[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(12): 2535–2541.
- [12] Huang K C, Hoag G E, Chheda P, et al. Kinetics and mechanism of oxidation of tetrachloroethylene with permanganate[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(6): 815–825.
- [13] Damm J H, Hardacre C, Kalin R M, et al. Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate[J]. *Water Research*, 2002, 36(14).
- [14] Chen X G, Xiao B D, Liu J T, et al. Kinetics of the oxidation of MCCR by potassium permanganate[J]. *Toxicon*, 2005, 45(7): 911–917.
- [15] Rodríguez E, Majado M E, Meriluoto J, et al. Oxidation of microcystins by permanganate: reaction kinetics and implications for water treatment[J]. *Water Research*, 2007, 41(1): 102–110.
- [16] Aleboye A, Olya M E, Aleboye H. Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 162(2-3): 1530–1535.
- [17] Yan Y E, Schwartz F W. Oxidation degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, 37(3/4): 343–365.
- [18] Guo Z H, Pei Y S, Yang M, et al. Removal of organics and control of bromate for a southern China water supply[J]. *Journal American Water Works Association*, 2007, 99(10): 110–116.
- [19] Skjemstad J O, Swift R S, McGowan J. Comparison of particulate organic carbon and permanganate oxidation methods for estimating labile soil organic carbon[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2006, 44(3): 255–263.
- [20] Jüttner F, Hiiflacher B. Evidence of  $\beta$ -carotene 7,8 (7',8') oxygenase ( $\beta$ -cyclocitral, crocetin diol generating) in microcystis[J]. *Archives of Microbiology*, 1985, 141(4): 337–343.
- [21] 李明洁. 臭氧对两种产臭蓝绿菌菌体破坏及其代谢物释出之研究[D]. 台南: 国立成功大学环境工程系, 2008: 50–63.
- LI Ming-jie. Effect of ozonation on two nauseous cyanobacteria cells and release of their metabolites[D]. Tainan: National Cheng Kung University. Department of Environmental Engineering, 2008: 50–63.

(编辑 赵俊)