

净水技术前沿与热点综述

孙绪敏, 刘建广. 紫外高级氧化工艺控制消毒副产物生成研究进展[J]. 净水技术, 2022, 41(11):7-15.

SUN X M, LIU J G. Research progress of UV-AOPs for DBPs formation control[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(11):7-15.



扫我试试?

紫外高级氧化工艺控制消毒副产物生成研究进展

孙绪敏, 刘建广*

(山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101)

摘要 水处理消毒过程中, 消毒剂与水中的有机物等前体物发生反应产生消毒副产物, 此类物质“致畸、致癌、致突变”, 对人类的身体健康构成了潜在的风险。因此, 必须有效控制消毒副产物的生成, 这对提高水质具有非常重要的意义。紫外高级氧化技术可与污染物快速反应, 产生的污染较小, 近年来成为关注的热点, 但是紫外高级氧化工艺也存在一些问题, 如运行成本高、操作条件复杂等。文中综述了紫外/过氧化氢、紫外/二氧化钛、紫外/芬顿、紫外/过硫酸盐、紫外/过氧乙酸、紫外/一氯胺高级氧化工艺控制消毒副产物生成的研究进展, 比较说明了各个工艺的基本原理和去除效果, 并提出该工艺目前存在的主要问题及未来的研究发展方向。

关键词 紫外 高级氧化工艺 消毒副产物 天然有机物 抗生素

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)11-0007-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.11.002

Research Progress of UV-AOPs for DBPs Formation Control

SUN Xumin, LIU Jianguang*

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract In the process of water treatment and disinfection, the disinfectant reacts with precursors such as organic matter in the water to produce DBPs. Such substances are "teratogenicity, carcinogenicity, and mutagenicity", posing potential risks to human health. Therefore, the generation of DBPs must be effectively controlled, which is of great significance for improving water quality. UV-AOPs can react quickly with pollutants and produce less pollution. It has become a hot spot in recent years. However, UV-AOPs also has some problems, such as high operation costs and complicated operation conditions. This article reviews the research progress in the removal of disinfection by-products (DBPs) precursors by advanced oxidation processes such as UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/Fenton, UV/persulfate (PS), UV/peracetic acid (PAA), and UV/NH₂Cl. The comparison explains the basic principles and removal effects of each process, and puts forward the main problems of the process and the future research and development direction.

Keywords UV advanced oxidation processes (AOPs) disinfection by-products (DBPs) natural organic matter (NOM) antibiotics

[收稿日期] 2021-12-06

[作者简介] 孙绪敏(1996—), 女, 硕士, 研究方向为环境污染控制, E-mail: 905338588@qq.com。

[通信作者] 刘建广(1964—), 男, 教授, 研究方向为水污染控制与资源化理论与技术, E-mail: liujlg@126.com。

消毒是保障饮用水生物安全性的重要环节, 有液氯、次氯酸钠、氯胺、二氧化氯、臭氧、紫外线消毒等多种形式^[1]。氯化消毒是一种最常见的饮用水消毒方法, 在水净化设施中已经使用了 100 多年, 它的优点是经济高效、持续时间长。然而, 在消毒过程

中,消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)是通过天然水体中含有的微量有机物质与消毒剂反应产生的。如果饮用水含有 DBPs,则会影 响人类健康。因此,必须控制 DBPs 的生成^[2]。DBPs 第一次被发现是 1974 年 Rook^[3]在测试荷兰与美国的 城市自来水系统时,发现其水体存在三 卤甲烷(trihalomethans, THMs)。DBPs 和天然有机物质(natural organic matter, NOM)密切相关, NOM 一般由腐植酸(humic acid, HA)和富里酸(fulvic acid, FA)组成。值得关注的是,一些抗生 素也会成为 DBPs 的前体物,由于许多 抗生素本身是含氮有机物,更容易生 成毒性高的含氮 DBPs(N-DBPs)^[4]。

常规的传统工艺如混凝、沉淀、消 毒等,虽然能去除水体的浑浊度和色 度等,但却无法将水体中的有机物 彻底矿化,因此,对有机物的去除率 较低,出水安全无法得到保证^[5]。另 外,常规工艺对水中 NOM 的消除效 果并不好,去除率仅为 20%~30%^[6]。而在 20 世纪 80 年代,由 Glaze 等^[7]首次 提出的高级氧化工艺(advanced oxidation processes, AOPs)可生成氧化性极强的羟基 自由基($\cdot\text{OH}$),使难分解的大分子有 机质氧化成 CO_2 、 H_2O 及其他的小 分子物质^[8]。AOPs 主要通过两种方 式来影响 DBPs 的形成:(1)直接影 响,DBPs 可在 AOPs 的氧化过程中 直接产生;(2)间接影响,通过影响 水质中有机物的 DBPs 生成潜力, 来控制 DBPs 的形成^[9]。

AOPs 主要包括光化学过程、电化 学过程、臭氧高级氧化等。其中,基 于紫外光(UV)的 AOPs 是绿色工 艺,无二次污染,污染物降解效率高^[10], 近年来受到研究人员的广泛关注。 Chen 等^[11]用 UV 联用 AOPs 去除一 种抗生素萘普生(naproxen, NAP), NAP 在 3 min 内可完全降解。Zhang 等^[12]用 UV/过氧乙酸(peracetic acid, PAA)降解有 气味的卤代苯甲醚,卤代苯甲醚的有 效去除率可高达 92%,UV/PAA 工 艺可以减少卤代苯甲醚的嗅觉不适 和健康风险。由此看出,基于 UV 的 AOPs 在去除污染物领域具有很好的 应用价值和前景。控制 DBPs 生成 的主要方式是通过去除 DBPs 前体 物和已生成的 DBPs,目前,UV-AOPs 已被慢慢地被运用在去除 DBPs 前体物和已产生的 DBPs 之中^[13]。本文从这两方面综述了 UV/ H_2O_2 、UV/ TiO_2 、UV/Fenton、UV/过硫酸盐(persulfate, PS)、UV/PAA、UV/一氯胺

(NH_2Cl) AOPs 控制 DBPs 生成的研 究进展,比较说明了各个工艺的基本 原理、去除效果和优缺点,并对该工 艺的发展趋势与应用前景加以展望。

1 消毒副产物

1.1 消毒副产物的产生及危害

DBPs 主要由消毒剂和溶解有机 物(dissolved organic matter, DOM) 之间的反应形成^[14]。目前,可以检 测到的 DBPs 有 700 多种^[15],主要 包括 THMs、卤乙酸(haloacetic acids, HAAs)、卤乙腈(haloacetoneitriles, HANs)等。在 DBPs 的生成过程中,与消毒剂反应的物质被称为 DBPs 前体物,其中, NOM 是氯化过程中生成 DBPs 的 主要前体物,THMs 生成潜能较高^[16], 是需要重点去除的物质。此外,部 分抗生素在被去除的过程中也会生 成 DBPs。

饮用水中的 DBPs 具有很高的细 胞毒性、致突变性和致癌性。长期 接触 DBPs 会增加膀胱癌的发病率, 并可能对生殖和发育产生影响^[17-19]。 文献^[20]报道,THMs 为中等毒性,能 够危害人体的中枢神经系统、麻醉 神经,也会给人体其他器官(如心、 肝、肾等)带来一定的危害,如果不 慎通过呼吸或皮肤吸收到高浓度的 三氯甲烷(trichloromethane, TCM) 时,可能会引发急性中毒;HAAs 的 单位致癌风险可达到 91.9%,它可 以引起人体代谢紊乱、神经中毒并 损伤人的视觉;HANs 对生物体具 有致畸和致突变的作用,二氯乙腈 (dichloroacetonitrile, DCAN) 会 诱发有机体发生变异,造成人体淋 巴细胞中 DNA 链的断裂,引起皮肤 产生肿瘤。因此,DBPs 的去除和 控制对人体健康和生态环境有积极 的影响。

1.2 消毒副产物的种类

饮用水 DBPs 大体被划分为两类, 有机 DBPs 和无机 DBPs,有机类的 DBPs 包括 THMs、HAAs、HANs、 卤代硝基甲烷(halogenated nitromethanes, HNMs)、N-亚硝胺(N-nitrosamines, NAmS)等,无机类的 DBPs 包括溴酸盐、氯酸盐、亚氯酸盐等^[21]。 常见 DBPs 的种类如表 1 所示。

氯化消毒法也出现了一些新的 DBPs,其中包括醛类、氰化物、卤代酮、卤代乙酰胺(haloacetamide, HacAm)和碘化 DBPs(I-DBPs)等 化合物^[22]。N-DBPs 是近年来最受关 注的 DBPs 之一,它的毒性通常大 于常规的 DBPs,N-DBPs 已在饮用 水中被广

表 1 DBPs 的种类
Tab. 1 Types of DBPs

| DBPs 种类 | DBPs 种类名称 | 英语缩写或化学式 |
|------------|-----------|-------------------------------|
| THMs | 三氯甲烷 | TCM |
| | 一氯二溴甲烷 | DBCM |
| | 二氯一溴甲烷 | BDCM |
| | 三溴甲烷 | TBM |
| HANs | 一氯乙腈 | CAN |
| | 二氯乙腈 | DCAN |
| | 三氯乙腈 | TBAN |
| | 溴氯乙腈 | BCAN |
| | 二溴乙腈 | DBAN |
| HAAs | 一氯乙酸 | MCAA |
| | 二氯乙酸 | DCAA |
| | 三氯乙酸 | TCAA |
| | 一溴乙酸 | MBAA |
| | 二溴乙酸 | DBAA |
| | 三溴乙酸 | TBAA |
| 卤乙醛 (HALs) | 一氯乙醛 | CAL |
| | 二氯乙醛 | DCAL |
| | 三氯乙醛 | TCAL |
| | 一溴乙醛 | BAL |
| | 二溴乙醛 | DBAL |
| | 三溴乙醛 | TBAL |
| HNMs | 一氯硝基甲烷 | CNM |
| | 二氯硝基甲烷 | DCNM |
| | 三氯硝基甲烷 | TCNM |
| | 一溴硝基甲烷 | BAL |
| | 二溴硝基甲烷 | DBAL |
| | 三溴硝基甲烷 | TBAL |
| NAms | N-亚硝基二甲胺 | NDMA |
| | N-亚硝基二乙胺 | NDEA |
| | N-亚硝基二丙胺 | NDPA |
| | N-亚硝基二丁胺 | NDBA |
| | N-亚硝基甲乙胺 | NMEA |
| 无机盐 | 溴酸盐 | BrO ₃ ⁻ |
| | 亚氯酸盐 | ClO ₂ ⁻ |
| | 氯酸盐 | ClO ₃ ⁻ |

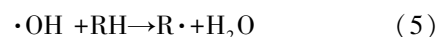
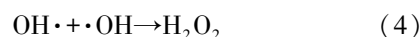
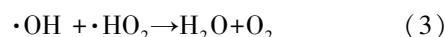
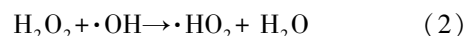
泛检测到,对于亚硝胺类,N-亚硝基二甲胺(N-nitrosodimethylamine,NDMA)是最主要的种类,质量浓度为45~1 000 ng/L,对于其他的亚硝胺类,例如

N-亚硝基吡咯烷(N-nitro-sopyrrolidine,NPYR)和N-亚硝基二乙胺(N-nitrosodiethylamine,NDEA)等,在水中的浓度水平较低^[23]。饮用水中I-DBPs的质量浓度通常为μg/L~ng/L,与含氯和含溴的DBPs相比,I-DBPs毒性更大,具有不同的前体物和形成机制,并且不受管制^[24]。

2 基于UV的AOPs技术

2.1 UV/H₂O₂

H₂O₂在UV的照射下会产生具有强氧化性的·OH,·OH具有高氧化还原电位(E₀=2.8V),可快速降解污染物,并且无选择性^[25],产生·OH及氧化反应步骤如式(1)~式(5)^[26]。



文献^[27]表明,UV/H₂O₂工艺通过把NOM分解成小分子有机物,改变NOM的分子结构和生物稳定性,使NOM变得更容易被降解。这使得UV/H₂O₂工艺可以有效去除DBPs前体物,从而控制DBPs的生成。Hsing等^[28]通过UV/H₂O₂氧化来降低THMs生成势,结果表明,UV功率为13W、H₂O₂质量浓度为50mg/L时,对于THMs生成势为138μg/L的原水,THM生成势在180min内几乎完全被降解,溶解性有机碳(DOC)去除率在56min内可高达90%,由此可见,UV/H₂O₂对DBPs前体物的去除有很好的效果,并且随着UV辐射强度的增加,可以有效提高去除效率。

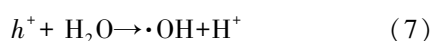
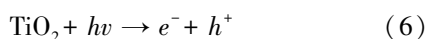
为了提高传统UV/H₂O₂工艺的性能,Yin等^[29]首次将UV与Cl和H₂O₂的电化学共生(UV/E-Cl & H₂O₂)用于卡马西平(carbamazepine,CBZ)的降解,测量了UV/E-Cl和UV/E-Cl & H₂O₂处理过程中DBPs的浓度。在H₂O₂摩尔浓度为50mmol/L、NaCl摩尔浓度为15mmol/L、CBZ质量浓度为15mg/L、电流为600mA、pH值为7、UV功率为5W的反应条件下,UV/E-Cl & H₂O₂体系(132μg/L)中形成的DBPs比UV/E-Cl体系(168μg/L)中减少了21.4%,这可能是因为UV/E-Cl & H₂O₂工艺产生的Cl更少并且提高CBZ的矿化效率可能会减少氯化

中间体,从而降低了 DBPs 的生成势。综上,新型 UV/E-Cl & H₂O₂ 工艺可以有效减少 DBPs 的生成,为 DBPs 的处理提供了一条有前景的途径。

UV/H₂O₂ 工艺氧化能力强,可以极大地控制 DBPs 的生成。但通常 H₂O₂ 不稳定,容易分解,同时过量的 H₂O₂ 会造成二次污染。研究^[30]报道,在 UV/H₂O₂ 氧化过程中,观察到高达 9% 的硝酸盐转化为亚硝酸盐,导致亚硝酸盐质量浓度为 0.2 mg/L。并且亚硝酸盐浓度随 UV 功率和 pH 的增加而增加。UV/H₂O₂ 工艺在降解污染物过程中,产生有毒性物质的可能性为 81%,且产物比目标污染物毒性更大的可能性为 50%^[31]。因此,在选择 UV/H₂O₂ 工艺时,应考虑多方面的因素。

2.2 UV/TiO₂

当半导体催化剂被 UV 照射时,光子的吸收使得电子从价带迁移到导带,从而产生电子-空穴对[式(6)]。随后,它们可以氧化水[式(7)]、羟基[式(8)]或存在的其他有机物^[32]。



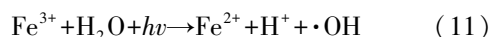
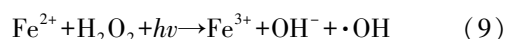
UV/TiO₂ 作为一种能高效降解 NOM 的技术,被广泛应用。研究^[33]表明,在吸附过程中,芳香族 NOM 优先于非芳香族 NOM 被去除,pH 对 TiO₂ 从地表水中去除 NOM 有很大的影响,在低 pH 下具有更高的吸附性。Stephanie 等^[34]研究了一种新型 TiO₂ 纳米材料,并将其和 UV 结合用于去除 DBPs 前体物,UV/TiO₂ 工艺虽然对 UV₂₅₄、DOC 的去除效果较差,但可以较好地控制 DBPs 的生成势,它将水源水中的 THMs 生成势降低了 40%,HAAs 生成势降低了大约 50%。并且在 UV_A 的照射下,TiO₂ 纳米材料可再生,这在很大程度上提高了 TiO₂ 的利用率。

海水氯化过程中,可能会形成卤代酚(halophenols, HPs),与其他 DBPs 相比,HPs 的嗅味检测阈值较低,但通常比大多数 DBPs 毒性更大。Ding 等^[35]采用 TiO₂ 光催化控制 HPs 的形成,当 TiO₂ 为 4.0 g/L、UV 照射 30 min 后,4-溴苯酚和 2,4,6-三氯苯酚被完全去除,2,4,6-三溴苯酚从 400 μg/L 降低到 1 μg/L 以下,说明 UV/TiO₂ 工艺对 DBPs 控制有明显有效的作用。

为了提高 TiO₂ 催化剂在水处理中的催化活性和再回收利用性,出现了各种各样的 TiO₂ 负载材料(如活性炭、石墨烯等)。负载型等新型催化剂的研发在一定程度上提高了 TiO₂ 催化剂在饮用水处理领域中的应用范围,但同时也增加了催化剂的成本,因此,选择合适的催化剂载体材料对于该技术意义重大^[36]。

2.3 UV/Fenton

UV/Fenton 氧化反应的基本原理如式(9)~式(11)^[37]。

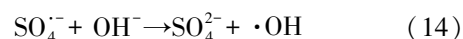
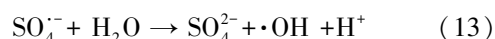
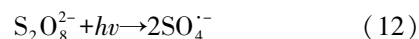


NDMA 是一种强效的致癌物质,也是水氯胺化过程中经常遇到的亚硝胺类 DBPs,在饮用水回用中值得特别注意^[38]。Seid 等^[39]在 UV/Fenton 工艺的研究中,发现在 UV 辐射光强为 2.1 mW/cm²、FeSO₄ 摩尔浓度为 0.2 mmol/L、H₂O₂ 摩尔浓度为 4.0 mmol/L、pH 值为 3 时,反应 30 min,NDMA 生成势降低了 85%。此外,吴捷捷^[40]研究发现真空紫外(VUV)/Fenton 比 UV/Fenton 效果好,pH 值为 3,初始 THMs 生成势为 225.3 μg/L 时,经过单独 VUV 处理后,THMs 生成势的去除率可达 68.7%,与 Fenton 联用后,THMs 生成势去除率最高,反应 2 h 去除率为 86.3%,反应 4 h 去除率高达 96.6%。

研究^[38]报道,当 pH 值高于 4 时,Fe²⁺ 很容易转化为 Fe³⁺,沉淀为铁羟基络合物。因此,UV/Fenton 工艺适合在酸性条件下运行,当应用该工艺时,调节到合适的 pH 是关键因素。

2.4 UV/PS

UV/PS 是一类产生 SO₄⁻ (E₀ = 2.60 V) 的 AOPs, S₂O₈²⁻ 在 UV 的照射下生成 SO₄⁻, SO₄⁻ 通过氧化 H₂O 或 OH⁻, 进而产生 ·OH, 协同氧化污染物, 如式(12)~式(14)^[41]。



UV/PS 不仅可以有效去除一些新型污染物,还可以控制 DBPs 的形成,是一个具有发展潜力的水处理技术^[42]。HA 是饮用水氯化过程中 DBPs 的主

要前体物, Ji 等^[43]用 UV/PS 工艺降解 HA, 结果表明, PS 剂量为 0.4 mmol/L、pH 值为 7.12、UV 照射 160 min 后, HA 被明显降解, UV₂₅₄ 去除率达到 89%, 并使部分 HA 矿化, 约为 62.5%, THMs 生成势降低约为 85.4%。

文献^[44]报道, HacAm 是饮用水中一类新出现的 N-DBPs, 具有高细胞毒性和遗传毒性。Chu 等^[45]在 pH 值为 7.5 的条件下探究 UV/PS 对 HacAm 前体物的控制, 比较了单独 PS、单独 UV 光解和 UV/PS 联合作用的效果, 在 UV 单独照射下, DOC 几乎没有变化, 对 HacAm 的形成没有明显影响。在 PS 为 0.5 mmol/L、反应 30 min 时, 并未显著改变 HacAm 的形成和形态, 说明单独 PS 和 UV 光解并不能有效控制 HacAm 的生成。相比之下, PS 为 0.5 mmol/L, 反应 30 min, UV 辐射强度为 585 mJ/cm², HacAm 浓度显著降低, 去除率达到 91.1%, 但 DOC 减少相对较低, 仅为 11%, 这表明 UV/PS 显著减少 HacAm 的形成是由于有机结构的变化, 而不是有机物的完全矿化。

Zhang 等^[46]在初始 DCAN 质量浓度为 2 μmol/L、PMS 摩尔浓度为 200 μmol/L、叔丁醇摩尔浓度为 0.1 mol/L、pH 值为 7.0、UV 强度为 10.25 mW/cm² 的条件下进行猝灭试验, 发现在 UV/单过硫酸盐 (PMS) 降解 DCAN 的过程中, ·OH 是主要的自由基, 添加叔丁醇后, DCAN 的降解率从 97.6% 降至 14.4%, 并最后降至 10.5%。并且在去除 HANs 方面, UV/PMS 工艺比 UV/H₂O₂ 工艺更有效, 原因可能是 H₂O₂ 的分解速率远小于 PMS, UV/PMS 体系中, ·OH 的含量远高于 UV/H₂O₂ 体系。

在实际水处理的过程中, 碳酸氢盐和 NOM 是主要的自由基清除剂, 可以有效地消耗 ·OH 和 SO₄⁻, 并且对 ·OH 的影响比 SO₄⁻ 更明显。因此, 当它们共存时, 会竞争消耗体系中的 SO₄⁻ 和 ·OH, 导致 UV/PS 工艺对 DBPs 的去除率降低。另外, 在含 Br⁻ 的水样中, UV/PS 工艺产生的自由基会将 Br⁻ 氧化为溴和溴酸盐, 并产生毒性更强的溴代 DBPs^[47]。

2.5 UV/PAA

近年来, PAA 作为消毒剂被越来越多地应用于污水处理厂的消毒, 因为它具有较高的消毒能力, 并且产生的有毒副产物较少^[48]。PAA 具有很强的氧化能力, 氧化电位为 1.96 V, 其 O-OH 键能为 159

kJ/mol, 比通常用作氧化剂的 H₂O₂ (213 kJ/mol) 和 PMS (317 kJ/mol) 弱, 因此, PAA 可以以较少的能量被激活来产生自由基^[49-51]。UV/PAA 是一种新型 AOPs, 除了 ·OH, UV/PAA 还可以形成有机碳自由基 (R-C·), 包括乙酰氧基 (CH₃CO₂·)、甲基自由基 (CH₃·) 和乙酰过氧基 (CH₃CO₃·) 等, 这些自由基具有与富电子基团化合物反应的结构选择性^[52-53]。研究^[54]证明, PAA 能破坏高达 34% 的 DBPs (THMs 和 HAAs) 前体, 且 PAA 剂量越高, DBPs 形成越少。

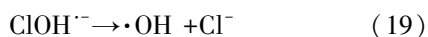
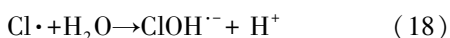
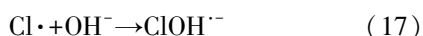
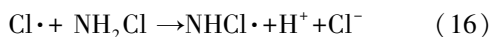
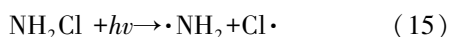
作为污水处理厂的三级处理, Cl 和 UV/Cl 工艺增加了废水中的 DBPs (THMs 和 HAAs) 和无机副产物氯酸盐的存在。对于 HAAs 的形成, 污水处理厂的废水处理表明, 无论是单独添加 Cl 还是与 UV 结合, HAAs 的浓度都会增加。在经 Cl 处理的废水中, HAAs 严重增加, 质量浓度可达 2 600 μg/L。当废水用 UV/PAA 处理时, HAAs 浓度水平显著下降, 其值大多低于美国环保署和欧盟制定的饮用水限值 (60 μg/L)^[55]。

文献^[56]报道, 控制 NDMA 形成的最有效方法是加强其潜在前体物的去除, 土霉素 (oxytetracycline, OTC) 是一类重要的兽用抗生素, 也是生成 DBPs 的前体物, 在分子结构中含有一个二甲胺官能团, 因此, 被鉴定为 NDMA 的重要前体物。Yan 等^[57]在 pH 值为 7.10 的条件下研究采用 UV/PAA 高级氧化来去除质量浓度为 5 mg/L 的 OTC 的降解, 并降低 NDMA 的生成势形成潜力, UV/PAA 对 OTC 的去除和矿化具有协同作用, PAA 质量浓度为 5 mg/L 时, OTC 在 45 min 内可以被完全去除, 并且 OTC 矿化率为 50.9%, 反应后 NDMA 生成势下降了 65.8%, 猝灭试验表明, ·OH 是去除 OTC 的主要自由基, 去除贡献率占 OTC 去除总量的 57.3%, R-C· 对 OTC 的去除贡献率很少, 仅占 4.8%。

UV/PAA 作为一种新兴的 AOPs, 绿色环保, 并且产生的 DBPs 较少, 能适应较宽泛的 pH 范围, 但 PAA 药品易制爆, 在使用时, 应当注意安全。

2.6 UV/NH₂Cl

UV/NH₂Cl 也是一种新型的 AOPs, NH₂Cl 可以代替 Cl₂, 以减少由 Cl₂ 产生的 DBPs 的生成, 如 THMs 和 HAAs 等^[58]。UV/NH₂Cl 可产生各种活性物质, 如活性氯 (RCS)、活性氮 (RNS) 和 ·OH, 其生成如式 (15)~式 (19)^[59]。



一些研究报告比较了 UV/NH₂Cl 工艺与其他基于 UV 的 AOPs 控制 DBPs 形成的情况。在某些情况下, UV/NH₂Cl 工艺比其他技术处理性能差, Tian 等^[60]表明, 与其他基于 UV 的 AOP [即 UV(5.24%)、UV/Cl₂(3.87%)、UV/ClO₂(0.10%) 和 UV/H₂O₂(0.04%)] 相比, UV/NH₂Cl 处理期间 I-THMs 的碘转化率(6.50%)最高。然而, 在某些情况下, UV/NH₂Cl 处理控制某些常见 DBPs 形成的效果更好。通过 UV/NH₂Cl 工艺降解布洛芬(ibuprofen, IBP) 和 NAP 期间, 与 UV/NaClO 相比, UV/NH₂Cl 产生的 THMs 中 HAAs 和 N-DBPs 较少, 对于所产生的 DBPs 来说, 其细胞毒性也是低于 UV/NaClO 工艺^[61]。

总的来说, 一方面, UV/NH₂Cl 工艺的应用可能会减少常见 DBP 的形成, 另一方面, UV/NH₂Cl 工

艺具有形成高毒性 I-DBPs 和 N-DBPs 的高风险。到目前为止, 关于各种影响因素及自由基种类对 UV/NH₂Cl 处理过程中 DBPs 形成的影响的研究还相当有限。因此, 为了控制和降低 DBPs 形成的风险, 今后需要开展相关研究^[62]。

3 UV-AOPs 控制 DBPs 生成的比较

通过对比基于 UV 的 AOPs 控制 DBPs 生成(表 2)可以发现, 相比较于传统工艺, UV-AOPs 可以有效控制 DBPs 的生成, 提高有机物的生化性, 对已生成的 DBPs 去除效果显著, 具有良好的发展前景。同时, 各个工艺也存在一定的劣势。UV/H₂O₂、UV/PAA 对生成的 DBPs 可有效去除, 并且产生较少的 DBPs, 绿色无污染, 可被广泛应用; UV/TiO₂ 也可有效去除 DBPs, 但光能利用率较低, 因此, 研制新型催化剂是一个急需解决的问题; UV/Fenton 工艺的氧化能力强, 但只适合在酸性条件下进行; UV/NH₂Cl 减少了常见 DBPs 的形成, 但是该工艺会促进 NDMA 的形成; UV/PS 工艺同时存在氧化性强的 SO₄⁻与·OH, 可深入研究。

表 2 不同 UV-AOPs 控制 DBPs 的比较

Tab. 2 Comparison of Different UV-AOPs for DBPs Control

| 工艺 | 技术参数 | 处理效果 | 优点 | 缺点 | 经济性 | 参考文献 |
|----------------------------------|---|-----------------------------|---|---|-----|------|
| UV/H ₂ O ₂ | UV 强度为 30 ~ 220 mJ/cm ² , H ₂ O ₂ 投加量为 10 mg/L, 反应时间为 40 min | HANs 生成势减少约 49% | 氧化性强, 绿色无污染 | H ₂ O ₂ 投加大, 易分解 | 高 | [62] |
| UV/TiO ₂ | UV 功率为 15 W, TiO ₂ 质量浓度为 15 mg/L, 反应时间为 72 h | THMs 去除率为 50.5% | 反应条件温和, 氧化能力强 | UV 吸收范围较窄, 光能利用率较低 | 较低 | [63] |
| UV/Fenton | 5 mmol/L H ₂ O ₂ , 0.1 mmol/L Fe ³⁺ , pH 值为 4.5 | THMs 生成势的去除率达到 70% | 氧化能力强, 减少了 H ₂ O ₂ 的使用量 | 硫酸亚铁试剂的投加会在一定程度上影响出水色度 | 较高 | [64] |
| UV/PS | UV 强度为 97.5 mJ/cm ² , 反应 5 min, 前体物中 PS/N (摩尔比) 为 10 | HANs 减少 47% | 绿色环保, 氧化性强 | 矿化度低, 易产生 NO ₃ ⁻ 、BrO ₃ ⁻ | 高 | [65] |
| UV/PAA | PAA 剂量为 2 mg/L, 反应 3 h | HANs 去除率达到了 100% | 几乎不产生 DBPs | PAA 易制爆 | 较高 | [66] |
| UV/NH ₂ Cl | UV 强度为 0.16 mW/cm ² , NH ₂ Cl 摩尔浓度为 200 μmol/L, 反应 30 min | 对 HANs、二氯乙酰胺和三氯乙酰胺的生成均有抑制作用 | 较好地控制常见 DBPs 的形成 | 易形成高毒性的 I-DBPs 和 N-DBPs | 高 | [67] |

4 总结和展望

DBPs 及其前体物引起了广泛关注, 是目前水处理领域普遍存在的问题, 控制 DBPs 生成的主要方式是通过去除 DBPs 前体物和去除已生成的 DBPs。基于 UV 的 AOPs 具有与污染物快速反应、环保等

优点, 很大程度地弥补了传统常规水处理工艺的不足。它能较好地控制 DBPs 的生成量, 但是, 这些工艺也存在着一些问题, 例如, 运行成本较高、操作条件复杂等。此外, 有害副产物的生成是 UV 工艺应用于实际工程的一个阻碍。由于能量和成本的限

制,大多数 UV 工艺不能完全矿化污染物,反应过程中的中间产物和最终产物值得我们关注。针对这些问题,可以从以下几个方面重点研究。

(1)深入研究 UV 与其他新型氧化剂的联用,优化处理工艺,提高 UV-AOPs 对前体物的去除效率,控制反应过程中 DBPs 的产生和形成。

(2)研制高效经济且环保的新型催化剂,降低工艺的运行成本,提高 UV 联用 AOPs 在实际工程中的应用。

(3)深入了解更多的新型 DBPs 种类及其控制方法,对新型 DBPs 进行毒理学研究,以确定它们对人体和生态环境存在的潜在危险性。

(4)进一步研究各个工艺产生的自由基种类对 DBPs 的影响,明确不同的自由基的作用程度。

(5)进一步研究 UV-AOPs 反应过程的中间产物及最终产物的生成及毒性。

参考文献

- [1] 高雪,杨唯艺,雷培树. 饮用水紫外线组合消毒技术发展现状[J]. 中国给水排水, 2021, 37(18): 52-55.
- [2] MACKEOWN H, GYAMFI J A, SCHOUTTETEN K V K M, et al. Formation and removal of disinfection by-products in a full scale drinking water treatment plant [J]. Science Total Environmental, 2019, 704: 135280. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2019. 135280.
- [3] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural water[J]. Water Treatment and Examination, 1974, 23(2): 234-243.
- [4] 鲁金凤,王斌,廖洋,等. 水环境中残留抗生素的消毒副产物问题最新研究进展[J]. 中国给水排水, 2020, 36(4): 6-12.
- [5] SHARP E L, PARSON S A, JEFFERSON B. Coagulation of NOM: Linking character to treatment [J]. Water Science & Technology, 2006, 53(7): 67-76.
- [6] 刘武平,吕锡武,朱光灿,等. 常规处理与深度处理工艺对南京长江原水中有机物去除效能比较[J]. 净水技术, 2012, 31(2): 24-29.
- [7] GLAZE W H, KANG J W. Advanced oxidation process description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(11): 1580-1587.
- [8] LEE M, MERLE T, RENTSCH D, et al. Abatement of polychoro-1,3-butadienes in aqueous solution by ozone, UV-photolysis, and advanced oxidation processes (O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2) [J]. Environmental Science&Technology, 2017, 51(1): 497-505.
- [9] MAYER B K, RYAN D R. Impact on disinfection byproducts using advanced oxidation processes for drinking water treatment [M]. The Handbook of Environmental Chemistry, 2017, 67: 345-386. DOI: 10. 1007/698_2017_82.
- [10] VOGELPOHL A. Applications of AOPs in wastewater treatment [J]. Water Science and Technology, 2007, 55(12): 207-211.
- [11] CHEN H, LIN T, ZHANG S S, et al. Novel $Fe^{II}/EDDS/UV/PAA$ advanced oxidation process: Mechanisms and applications for naproxen degradation at neutral pH and low Fe^{II} dosage [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 127896. DOI: 10. 1016/j. cej. 2020. 127896.
- [12] ZHANG K J, SAN Y L, CAO C, et al. Kinetic and mechanistic investigation into odorant haloanisoles degradation process by peracetic acid combined with UV irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123356. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2020. 123356.
- [13] 刘君,邱敬贤,黄安涛,等. 高级氧化技术处理难降解有机废水[J]. 中国环保产业, 2019(2): 33-35.
- [14] DONG H Y, ZHANG H F, WANG Y, et al. Disinfection by-product (DBP) research in China: Are we on the track? [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 110: 99-110. DOI: 10. 1016/j. jes. 2021. 03. 023.
- [15] RICHARDSON S D, TERNES T. Water analysis: Emerging contaminants and current issues [J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(1): 398-428.
- [16] FAYAZ A, JAVED A K, NOOR S, et al. Carbamazepine degradation by UV and UV-assisted AOPs: Kinetics, mechanism and toxicity investigations [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 117: 307-314. DOI: 10. 1016/j. psep. 2018. 05. 004.
- [17] VILLANUEVA C M, CORDIER S, FONT-RIBERA L, et al. Overview of disinfection by-products and associated health effects [J]. Current Environmental Health Reports, 2015, 2: 107-115. DOI: 10. 1007/s40572-014-0032-x.
- [18] PLEWA M J, WAGNER E D, RICHARDSON S D. TIC-Tox: A preliminary discussion on identifying the forcing agents of DBP-mediated toxicity of disinfected water [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 58: 208-216. DOI: 10. 1016/j. jes. 2017. 04. 014.
- [19] WAGBER E D, PLEWA M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: An updated review [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 58: 64-76. DOI: 10. 1016/j. jes. 2017. 04. 021.
- [20] 刘欢欢,郭华敏,刁忠煜,等. 给水处理过程中消毒副产物研究进展[J]. 曲阜师范大学学报, 2021, 47(1): 107-112.
- [21] 周丽君. 饮用水中消毒副产物亚硝基二苯胺的控制技术研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- [22] WANG X M, MAO Y Q, TANG S, et al. Disinfection byproducts in drinking water and regulatory compliance: A

- critical review [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2015, 9: 3–15. DOI: 10.1007/s11783-014-0734-1.
- [23] SHEN Y C. Formation of nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs) in drinking water: Emerging concerns and current issue [C]. Tokyo: 11th International Conference on Future Environment and Energy, 2021.
- [24] DONG H Y, QIANG Z M, RICHARDSON D S. Formation of iodinated disinfection by-products (I-DBPs) in drinking water: Emerging concerns and current issues [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(4): 896–905.
- [25] WEI L, TUSHAR J, KENNETH I, et al. A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017, 3(1): 128–138.
- [26] HAN D H, CHA S Y, YANG H Y. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study [J]. *Water Research*, 2004, 38: 2782–2790. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.025.
- [27] AHN Y, LEE D, KWON M, et al. Characteristics and fate of natural organic matter during UV oxidation processes [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 960–968. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.079.
- [28] HSING Y Y, LI S Y. Reducing THMFP by H₂O₂/UV oxidation for humic acid of small molecular weight [J]. *Environmental Technology*, 2014, 36(4): 417–423.
- [29] YIN H R, ZHANG Q Z, SU Y, et al. A novel UV based advanced oxidation process with electrochemical co-generation of chlorine and H₂O₂ for carbamazepine abatement: Better performance, lower energy consumption and less DBPs formation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 1–14. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131857.
- [30] WANG C J, MOORE N, BIRCHER K, et al. Full-scale comparison of UV/H₂O₂ and UV/Cl₂ advanced oxidation: The degradation of micropollutant surrogates and the formation of disinfection byproducts [J]. *Water Research*, 2019, 161: 448–458. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.033.
- [31] WANG W L, WU Q Y, HUANG N, et al. Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensor-unpleasant transformation products [J]. *Water Research*, 2018, 141(18): 109–125. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.005.
- [32] MALATO S, FERNÁNDEZ I P, MALDONADO M I, et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends [J]. *Catalysis Today*, 2009, 147(1): 1–59. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.
- [33] STEPHANIE L G, SUSAN A A. Adsorption of natural organic matter and disinfection byproduct precursors from surface water onto TiO₂ nanoparticles: pH effects, isotherm modelling and implications for using TiO₂ for drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 363–370. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.125.
- [34] STEPHANIE L G, SUSAN A A. Removal of natural organic matter and disinfection byproduct precursors from drinking water using photocatalytically regenerable nanoscale adsorbents [J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 52–63. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.102.
- [35] DING N, YIN X F, YANG Z, et al. Control of halophenol formation in seawater during chlorination using UV/TiO₂ pretreatment [J]. *Water Supply*, 2020, 20(2): 440–447.
- [36] 朱欢欢, 孙韶华, 冯桂学, 等. 紫外联用高级氧化技术处理饮用水应用进展 [J]. *水处理技术*, 2019, 45(3): 1–7.
- [37] SYCHEV A V. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates [J]. *Russian Chemical Reviews*, 1995, 64(12): 1105–1129.
- [38] GASHAW S M, JAESHNIK C, JAEWAN C, et al. Role of ranitidine in N-nitrosodimethylamine formation during chloramination of competing micropollutants [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 756: 144156. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144156.
- [39] SEID G M, LEE C, CHO K, et al. Degradation of ranitidine and changes in N-nitrosodimethylamine formation potential by advanced oxidation processes: Role of oxidant speciation and water matrix [J]. *Water Research*, 2021, 203: 117495. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117495.
- [40] 吴捷捷. UVC/Fenton 及其他光化学氧化技术对腐殖酸降解的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [41] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference*, 1988, 17(3): 1027–1284.
- [42] BU L J, SUN J L, WU Y T, et al. Non-negligible risk of chloropicrin formation during chlorination with the UV/persulfate pretreatment process in the presence of low concentrations of nitrite [J]. *Water Research*, 2020, 168: 115194. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115194.
- [43] JI G X, SUN S H, JIA R B, et al. Study on the removal of humic acid by ultraviolet/persulfate advanced oxidation technology [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 26079–26090. DOI: 10.1007/s11356-020-08894-y.
- [44] PLEWA M J, WAGNER E D, MUELLNER M G, et al. Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs [D]. New York: Oxford University Press, 2007.
- [45] CHU W H, LI D M, GAO N Y, et al. The control of emerging haloacetamide DBP precursors with UV/persulfate treatment [J]. *Water Research*, 2015, 27: 340–348. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.019.
- [46] ZHANG X, YAO J L, ZHAO Z W, et al. Degradation of

- haloacetonitriles with UV/peroxymonosulfate process; Degradation pathway and the role of hydroxyl radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 1–10. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.029.
- [47] WANG L, JI Y, LU J, et al. Comparative study of the formation of brominated disinfection by products in UV/persulfate and UV/H₂O₂ oxidation processes in the presence of bromide [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(29): 23219–23225.
- [48] DOMINGUEZ H L, TUROLLA A, ANTONELLI M. Disinfection by-products formation and ecotoxicological effects of effluents treated with peracetic acid: A review [J]. *Chemosphere*, 2018, 213: 25–40. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.005.
- [49] CAI M, SUN P, ZHANG L, et al. UV/Peracetic acid for degradation of pharmaceuticals and reactive species evaluation [J]. *Environmental Science Technology*, 2017, 51(24): 14217–14224.
- [50] SILVADA W P, CARLOS T D, CAVALLINI G S, et al. Peracetic acid: Structural elucidation for applications in wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2020, 168: 115143. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115143.
- [51] ZHOU F, LU C, YAO Y, et al. Activated carbon fibers as an effective metal-free catalyst for peracetic acid activation; implications for the removal of organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 953–960. DOI: 10.1016/j.cej.2015.07.034.
- [52] CHEN S, CAI M, LIU Y, et al. Effects of water matrices on the degradation of naproxen by reactive radicals in the UV/peracetic acid process [J]. *Water Research*, 2019, 150: 153–161. DOI: 10.1016/j.watres.2018.11.044.
- [53] ZHANG T, HUANG C H. Modeling the kinetics of UV/peracetic acid advanced oxidation process [J]. *Environmental Science Technology*, 2020, 54(12): 7579–7590.
- [54] SUN Y. Control Effect of peracetic acid on chlorinated DBP formation and the application of PAA pre-oxidation in drinking water treatment [D]. Amherst: University of Massachusetts Amherst, 2021.
- [55] ALBOLAFIO S, MARIN A, ALLENDE A, et al. Strategies for mitigating chlorinated disinfection byproducts in wastewater treatment plants [J]. *Chemosphere*, 2022, 288: 132583. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132583.
- [56] WANG L, YANG J, LI Y M, et al. Oxidation of N-nitrosodimethylamine in a heterogeneous nanoscale zero-valent iron/H₂O₂ Fenton-like system; Influencing factors and degradation pathway [J]. *Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, 92: 542–551. DOI: 10.1002/jctb.5033.
- [57] YAN T T, PING Q, ZHANG A, et al. Enhanced removal of oxytetracycline by UV-driven advanced oxidation with peracetic acid; Insight into the degradation intermediates and N-nitrosodimethylamine formation potential [J]. *Chemosphere*, 2021, 274: 129726. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129726.
- [58] HE G L, LI C, DONG F L, et al. Chloramines in a pilot-scale water distribution system; Transformation of 17 β -estradiol and formation of disinfection by products [J]. *Water Research*, 2016, 106: 41–50. DOI: 10.1016/j.watres.2016.09.047.
- [59] CAO Y, QIU W, LI J, et al. Mechanism, kinetics and DBP formation of UV/NH₂Cl process on contaminant removal in aqueous solution; A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 130405. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130405.
- [60] TIAN F X, YE W K, XU B, et al. Comparison of UV-induced AOPs (UV/Cl₂, UV/NH₂Cl, UV/ClO₂ and UV/H₂O₂) in the degradation of iopamidol; Kinetics, energy requirements and DBPs-related toxicity in sequential disinfection processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125570. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125570.
- [61] LI S M, AO X W, LI C, et al. Insight into PPCP degradation by UV/NH₂Cl and comparison with UV/NaClO: Kinetics, reaction mechanism, and DBP formation [J]. *Water Research*, 2020, 182: 115967. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115967.
- [62] SRITHEP S, PHATTARAPATTAMAWONG S. Kinetic removal of haloacetonitrile precursors by photo-based advanced oxidation processes (UV/H₂O₂, UV/O₃, and UV/H₂O₂/O₃) [J]. *Chemosphere*, 2017, 176: 25–31. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.107.
- [63] HAN Q, WANG Y, HAN Y, et al. Photocatalysis of THM precursors in reclaimed water; The application of TiO₂ in UV irradiation [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57: 9136–9147. DOI: 10.1080/19443994.2015.1030710.
- [64] 姬广雪, 刘建广, 孙韶华, 等. 饮用水源腐殖酸高级氧化去除技术研究进展 [J]. *水处理技术*, 2020, 46(1): 12–16.
- [65] CHU W H, LI D M, YANG D, et al. Effects of UV/PS and UV/H₂O₂ pre-oxidations on the formation of trihalomethanes and haloacetonitriles during chlorination and chloramination of free amino acids and short oligopeptides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301: 65–72. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.003.
- [66] FARIMAHSADAT L. Ultraviolet/peracetic acid advanced oxidation for the removal of antidepressant compounds and disinfection byproducts [D]. Buffalo: State University of New York at Buffalo, 2019.
- [67] 刘汝鹏, 郝玉友, 罗从伟, 等. 紫外/一氯胺降解水中氯霉素的性能与机理研究 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(9): 51–56.