

净水技术前沿与热点综述

刘国义, 陈飒, 曹宇安, 等. 饮用水处理中常规氧化及紫外高级氧化强化除锰的研究进展[J]. 净水技术, 2026, 45(5): 1-8, 16.

Liu G Y, Chen S, Cao Y A, et al. Research progress of conventional oxidation and UV/AOP on enhanced manganese removal in drinking water treatment [J]. Water Purification Technology, 2026, 45(5): 1-8, 16.

饮用水处理中常规氧化及紫外高级氧化强化除锰的研究进展

刘国义¹, 陈 飒², 曹宇安², 孙 鹤², 杨 昊³, 杨 辉^{1,*}, 张欣然^{4,*}

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁沈阳 110168; 2. 中山公用水务投资有限公司, 广东中山 528400; 3. 西安工业大学材料与化工学院, 陕西西安 710000; 4. 中山大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006)

摘 要 【目的】 Mn(II) 是饮用水“黄水”现象和管网着色的主要诱因, 建立高效、稳定且副作用可控的除锰工艺已成为供水领域的重要课题。本综述系统梳理了常规氧化及高级氧化工艺(AOP)强化饮用水除锰的研究进展。【方法】 查阅相关文献, 探究高锰酸钾(KMnO₄)、臭氧(O₃)、次氯酸钠(NaClO)、二氧化氯(ClO₂)等常规氧化剂以及紫外/过氧化氢(UV/H₂O₂)、UV/KMnO₄、UV/O₃、UV/ClO₂等UV/AOP体系应用效果, 比较各氧化体系的除锰效果、反应机理和影响因素等。【结果】 常规氧化均遵循氧化Mn(II)为不溶性锰氧化物再分离的过程, 受药剂投加量和pH条件影响显著, 其中KMnO₄和O₃有利于滤料成熟, ClO₂更适用于低中质量浓度锰污染控制。UV/AOP可通过生成活性物种, 强化氧化过程, 显著提升Mn(II)去除率, 其中UV/KMnO₄和UV/O₃在处理中高质量浓度Mn(II)方面表现出较大潜力, 但仍面临有机物竞争、运行稳定性不足及副产物控制等问题。【结论】 建议加强源头控制, 结合原水Mn(II)质量浓度、水质背景和副产物风险优化工艺; 未来需加强机理解析、共存物质干扰调控及智能化运行研究, 推动除锰技术向高效、低风险和工程化方向发展。

关键词 氧化 高级氧化工艺(AOP) 饮用水 除锰 研究进展

中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)05-0001-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.05.001

Research Progress of Conventional Oxidation and UV/AOP on Enhanced Manganese Removal in Drinking Water Treatment

Liu Guoyi¹, Chen Sa², Cao Yu'an², Sun He², Yang Hao³, Yang Hui^{1,*}, Zhang Xinran^{4,*}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China;

2. Zhongshan Public Utilities Water Investment Co., Ltd., Zhongshan 528400, China;

3. School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710000, China;

4. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract [Objective] Mn(II) is a major cause of "yellow water" and discoloration in drinking water distribution systems. The development of efficient, stable, and controllable manganese removal processes has therefore become a critical issue in water supply engineering. This review systematically summarizes recent advances in the enhancement of manganese removal from drinking water by conventional oxidation and advanced oxidation process(AOP). [Methods] Relevant studies are reviewed to examine the application of conventional oxidants, including potassium permanganate (KMnO₄), ozone (O₃), sodium hypochlorite (NaClO), and chlorine dioxide (ClO₂), as well as ultraviolet/AOP (UV/AOP), such as UV/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂), UV/KMnO₄, UV/O₃, and

[收稿日期] 2025-09-29

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(22376230); 企业技术开发(委托)项目(HT-99982025-0367)

[作者简介] 刘国义(2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制, E-mail: liuguoyimvp@163.com。

[通信作者] 杨辉(1973—), 女, 教授, 研究方向为微污染水处理理论与技术, E-mail: hj_yhui@sjzu.edu.cn;

张欣然(1986—), 女, 副教授, 研究方向为紫外高级氧化技术, E-mail: zhangxinr@mail.sysu.edu.cn。

UV/ClO₂. The manganese removal performance, reaction mechanisms, and key influencing factors of these oxidation systems are comparatively analyzed. [**Results**] Conventional oxidation processes generally remove Mn(II) through its oxidation to insoluble manganese oxides, followed by subsequent separation. The performance is strongly affected by oxidant dosage and pH conditions. Among these oxidants, KMnO₄ and O₃ are beneficial for promoting filter media maturation, whereas ClO₂ is more suitable for controlling low to moderate manganese contamination. UV/AOP can markedly enhance Mn(II) removal through the generation of reactive species to strengthen the oxidation process. In particular, UV/KMnO₄ and UV/O₃ have shown considerable potential for the treatment of medium- to high-mass concentration Mn(II). However, these processes still face several challenges, including competition from organic matter, insufficient operational stability, and difficulties in by-product control. [**Conclusion**] Greater emphasis should be placed on source control, and manganese removal processes should be optimized in accordance with raw water Mn(II) concentration, background water quality, and the risk of by-product formation. Future research should focus on elucidating the underlying reaction mechanisms, regulating interference from coexisting substances, and improving intelligent process operation, thereby promoting the development of manganese removal technologies toward higher efficiency, lower risk, and broader engineering applicability.

Keywords oxidation advanced oxidation process (AOP) drinking water manganese removal research progress

锰导致的“黄水”问题一直是供水行业的难题,严重影响饮用水供水安全。在自然界中,锰具有多种价态(0~+7价),其中二价锰[Mn(II)]是缺氧天然水体中最普遍、最稳定的形态,且通常以水合离子的形态存在。当水源水中 Mn(II)质量浓度较高且去除率不佳时,Mn(II)在供水管网中氧化为高价态锰并发生颜色变化,龙头水的“黄水”问题是用户投诉的重要原因^[1]。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定出厂水的 Mn(II)质量浓度限值为 0.1 mg/L,但许多水厂为了避免管网黄水发生,将出厂水 Mn(II)的内控质量浓度标准控制在 0.02 mg/L 以下^[2],这对水厂的除锰技术提出了更高的要求,亟需开发水厂深度除锰技术方案。

在水处理工艺中,直接去除水中 Mn(II)比去除颗粒状锰氧化物(MnO_x)的难度高得多。因此除锰方法通常是先采用氧化法将 Mn(II)转变为非溶解态 MnO_x,再利用后续工艺(沉淀、过滤)除锰。这种先氧化、后分离的除锰方法可以充分发挥常规工艺效能,符合绿色低碳的水处理理念。现有研究多集中于使用常规氧化剂除锰,包括高锰酸钾(KMnO₄)、臭氧(O₃)、二氧化氯(ClO₂)、次氯酸钠(NaClO)等^[3],而针对高级氧化工艺(AOP)除锰的研究较少且缺乏系统性梳理。本文总结了现有氧化体系以及紫外/AOP(UV/AOP)的 Mn(II)氧化效能和机制,以期为高效除锰体系的构建提供理论基础和技术指导。

目前饮用水除锰对象既包括以地下水为主的北方水厂,也包括以地表水为主的南方水厂,各类水源中 Mn(II)质量浓度一般为 0.05~2.00 mg/L^[1,4-5]。

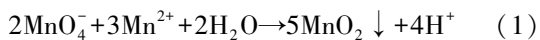
常见除锰工艺包括生物滤池、预制或原位生成 MnO_x涂覆滤料以及氧化-沉淀/过滤等方式。生物法适用于 Mn(II)浓度相对稳定的地下水水源,可实现较高去除率,但对溶解氧、水温 and 滤池运行管理条件较为敏感,且启动周期较长^[6]。对于以地表水为主、季节性或突发性锰污染较为显著的水厂,在现有工艺基础上通过常规氧化或 UV/AOP 强化“先氧化、后分离”的 Mn(II)去除路径,具有工艺改造难度小、响应速度快的优势^[7]。鉴于此,本文聚焦于常规氧化技术及 UV/AOP 技术在饮用水除锰中的研究进展,对其除锰效果、反应机理及存在问题进行系统梳理和评述。

1 常规氧化技术除锰效果和原理

1.1 KMnO₄ 氧化

KMnO₄ 除锰的原理是通过 KMnO₄ 中 Mn(VII)将水中 Mn(II)氧化为 MnO_x 或氢氧化物沉淀去除。在中性或弱碱性条件下主要反应如式(1)所示。Yang 等^[4]研究的 KMnO₄ 助力砂滤中,将 2.0 mg/L 质量浓度的 KMnO₄ 连续 24 d 投加于含锰质量浓度为 1.4~1.9 mg/L 的地下水中,可先在砂表面生成 γ 型 MnO₂(γ-MnO₂)吸附 Mn(II),继而经表面自催化转化并富集为混合价高活性的钙锰矿(δ-MnO₂) [X 射线光电子能谱(XPS)表征显示其中 Mn(III)原子分数约为 57.0%],从而在 36.0 d 完成滤料熟化,且保留一定残余 Mn(II)(质量浓度为 0.02~0.05 mg/L)有利于活性 MnO_x 的形成,KMnO₄ 氧化 Mn(II)的转化路径为:Mn(II)转为 γ-MnO₂ 再转化为 δ-MnO₂,相比于无 KMnO₄ 氧化,投加 KMnO₄

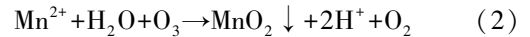
可缩短砂滤池成熟时间, Mn(II) 去除率可达 97.0%^[4]。一般而言, KMnO₄ 除锰通常与混凝或过滤配合使用。王定昊等^[8]采用 KMnO₄ 与聚合氯化铝(PAC)联合投药方法除锰,发现 KMnO₄ 投加量为原水 Mn(II) 质量浓度的 1.2~2.0 倍时的除锰效果最佳。Xu 等^[9]研究发现, KMnO₄ 的投加对 Mn(II) 去除效果明显,而 KMnO₄ 与絮凝剂的先后投加顺序对 Mn(II) 去除效果的影响不明显;当 KMnO₄ 投加量为 4.0 倍总锰浓度时, Mn(II) 去除率达到最高值。Alijani Galangashi 等^[6]使用 KMnO₄ 和海绿石过滤联用,发现 pH 值为 7.0~8.0 时,投加 10.0 mg/L KMnO₄ 反应 15.0 min 后, Mn(II) 去除率约为 42.0%;而不加 KMnO₄ 的 Mn(II) 去除率低于 27.0%。但需注意的是, KMnO₄ 的投加量需要精准掌握。KMnO₄ 和 Mn(II) 质量比在 1:1 时因活性物种不足而去除效果不佳,而过高投加量的 KMnO₄ 会导致过度氧化并引入额外锰负荷,当剩余 KMnO₄ 质量浓度大于 0.06 mg/L 会导致出水色度问题^[10]。因此,及时掌握原水中 Mn(II) 浓度,并合理精准控制 KMnO₄ 投加量是此氧化体系的关键。



1.2 O₃ 氧化

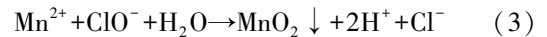
O₃ 直接将 Mn(II) 氧化为 MnO_x 后分离去除,其预氧化同样能缩短滤池启动与成熟周期。在中性或弱碱性条件下, O₃ 与 Mn(II) 的反应如式(2)所示。O₃ 通过曝气将 Mn(II) 快速氧化为固态 MnO_x 并同步生成关键活性物质——水钠锰矿^[5],这是一种吸附/氧化载体,其表面经化学吸附或催化氧化可强化去除水中游离态 Mn(II)。Shen 等^[11]表明, O₃ 预氧化的滤池启动时间为 41.0 d,短于采用 KMnO₄ 预氧化启动时间(74.0 d),且 O₃ 预氧化在启动期内的滤池除锰效率更高(88.7%~96.5%),长期运行出水 Mn(II) 质量浓度稳定低于 0.1 mg/L。另有研究发现,将质量浓度为 2.5 mg/L 的 O₃(气体通入流量为 20.0 mL/min)通入 γ 型氧化铝(γ-Al₂O₃)滤料中可产生 MnO_x,使滤池的成熟时间从 108.0 d 缩短至 80.0 d,对 Mn(II) 去除率最高达 96.7%,并保证出水 Mn(II) 质量浓度低于 0.1 mg/L。张少杰等^[12]利用 O₃ 与粉末活性炭联用除锰,发现粉末活性炭质量浓度为 300.0 mg/L、O₃ 质量浓度为 5.0 mg/L、pH 值为 7.0 条件下,5.0 min 内使水中铁和

锰的质量浓度从 0.5 mg/L 降至 0.1 mg/L 以下。但是, O₃ 质量浓度高于 6.2 mg/L 时会发生“过度氧化”, Mn(II) 氧化产生的 MnO₄⁻ 导致出水变红,也会产生有毒副产物溴酸盐^[13]。



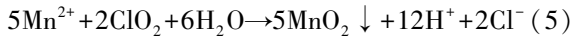
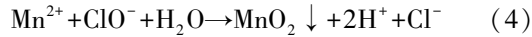
1.3 NaClO 和 ClO₂ 氧化

NaClO 水解生成的次氯酸(HClO)可将 Mn(II) 氧化为 MnO₂[式(3)]。Yang 等^[4]采用 NaClO 预氧化联合砂滤除锰发现, NaClO 投加质量浓度为 5.0 mg/L 时滤池成熟时间约为 110.0 d; NaClO 投加质量浓度为 8.0 mg/L 并采取间歇预氧化策略(9 d 投加 1 d 停投)时滤池成熟时间缩短至 90.0 d。许仕荣等^[14]研究发现, pH 值为 7.0 时, NaClO (7.5 mg/L) 与高铁酸钾(K₂FeO₄) (6.0 mg/L) 联合投加反应 10.0 min, 混凝沉淀后的除锰率高达 98.0%, 出水锰质量浓度 < 0.1 mg/L。刘昭等^[15]研究了氧化和吸附协同除锰,发现 4.0 mg/L 氯气(Cl₂) 与 20.0 mg/L 粉末活性炭联合投加可将 0.8 mg/L 的 Mn(II) 在 5.0 min 内去除至 0.1 mg/L 以下。Jiang 等^[16]研究发现, NaClO 预氧化联合改性沸石的除锰率从 32.0% (无预氧化) 提升至 97.0%, 有效滤层厚度从 100.0 cm 缩短至 10.0~20.0 cm, 在高流速下仍能维持出水锰质量浓度低于 0.05 mg/L。



与 NaClO 不同, ClO₂ 无需水解即可直接氧化 Mn(II) [式(4)~式(5)]^[17]。理论上 1.0 mg/L 的 Mn(II) 所需的 ClO₂ 投加质量浓度约为 2.5 mg/L, 若 ClO₂ 质量浓度小于 1.0 mg/L 则 Mn(II) 去除明显不足。刘婉琼等^[18]研究表明, ClO₂ 预氧化强化除锰效果与原水中 Mn(II) 浓度有关: ClO₂ 投加质量浓度为 0.4 mg/L 时, 原水 Mn(II) 质量浓度在小于 0.2、0.2~0.5 mg/L 和 0.5~1.5 mg/L 时的除锰率分别为 81.4%、68.9% 和 42.1%。Chen 等^[19]将 ClO₂ 与锰砂联用发现, 当 Mn(II) 质量浓度为 1.5 mg/L、ClO₂ 投加质量浓度为 1.0 mg/L、气体通入流量为 282.6 mL/min、滤料粒径为 0.6~1.2 mm、滤床厚度为 60.0 cm 时, 除锰率达 97.2%。杨学光等^[20]发现当 Mn(II) 质量浓度 ≤ 0.3 mg/L 时, 按 ClO₂ 氧化 Mn(II) 理论需求量的约 2.4 倍投加, 滤后水 Mn(II) 质量浓度稳定在 0.1 mg/L 以下; 而当 Mn(II) 质量浓度大于 0.4 mg/L 时, ClO₂ 不但无法

稳定去除 Mn(II),而且也会导致亚氯酸钠等消毒副产物生成量超标。综上, ClO₂ 在处理高浓度 Mn(II)时需要关注亚氯酸盐等消毒副产物的生成情况。



综上所述,常规氧化剂除锰均遵循将溶解态 Mn(II)转为不溶性 MnO_x,并需与后续固液分离工艺配合以保障效率,最佳反应的环境 pH 值为

7.0~8.0。并且,不同氧化剂的应用场景具有差异化,其中 KMnO₄ 与 O₃ 可加速滤料/滤池成熟,但 KMnO₄ 和 O₃ 需精准控量以避免残余致色, O₃ 剂量过高也会伴随溴酸盐生成问题; NaClO 宜与活性炭或改性滤料等联用以提升效率并缩短滤池成熟周期; ClO₂ 更适用于低、中浓度锰污染 [Mn(II)质量浓度 ≤ 0.3 mg/L] 并需要注意亚氯酸盐副产物生成风险。表 1 汇总了常规氧化工艺的除锰性能。

表 1 常规氧化工艺除锰效果

Tab. 1 Manganese Removal Efficiency of Conventional Oxidation Processes

氧化除锰工艺	工艺参数	初始Mn(II)质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	出水Mn(II)质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	参考文献
KMnO ₄ +PAC	KMnO ₄ 质量浓度为 0.6~1.0 mg/L, PAC 质量浓度为 10.0 mg/L	0.5	≤0.1	[8]
KMnO ₄	KMnO ₄ 质量浓度为 0.5~0.8 mg/L	0.1	≤0.02	[9]
KMnO ₄	KMnO ₄ 质量浓度为 10.0 mg/L, pH 值为 7.0~8.0	5.0	≤0.05	[6]
O ₃	O ₃ 质量浓度为 1.0 mg/L, 流量 Q 为 20.0 mL/min	1.0	≤0.1	[11]
NaClO	NaClO 质量浓度为 5.0、8.0 mg/L	1.4~1.9	≤0.05	[4]
NaClO+K ₂ FeO ₄	NaClO 质量浓度为 7.5 mg/L, K ₂ FeO ₄ 质量浓度为 6.0 mg/L, pH 值为 7.0, 反应时间 t 为 10.0 min	1.0	≤0.1	[14]
ClO ₂	ClO ₂ 质量浓度为 0.2、0.6、1.0、1.7 mg/L, Q 为 188.4~471.0 mL/min	1.3	≤0.07	[19]
ClO ₂	ClO ₂ 质量浓度为 0.7 mg/L	0.3	≤0.1	[20]

总体而言,常规氧化技术在处理低或中浓度 Mn(II)时具有工艺条件成熟、易于工程应用、价格低廉的优势,但在应对高浓度 Mn(II)、复杂有机共存体系及严格副产物控制方面存在一定局限,这促使研究者要进一步探索 UV/AOP 技术,以在原有工艺基础上实现更高效、更稳定的除锰。

2 UV/AOP 除锰效果和原理

与单一常规氧化剂相比,UV/AOP 通过 UV 激发过氧化氢(H₂O₂)、KMnO₄ 等氧化剂,生成羟基自由基(·OH)、活性锰物质(RMns) [Mn(III)、Mn(V)、纳米级 MnO₂] 等强氧化物种,实现对 Mn(II)的协同氧化,现有 UV/AOP 主要集中在 UV/H₂O₂、UV/KMnO₄、UV/O₃、UV/Cl₂ 体系。

2.1 UV/H₂O₂

UV/H₂O₂ 体系中 H₂O₂ 在 UV 光解作用下生成·OH,通常被认为是重要的氧化物物种,用于污染物氧化。单独 UV 辐照不能生成 MnO₂,单独采用 H₂O₂ 对 Mn(II)的氧化能力也极为有限。理论

上·OH 可把溶解态 Mn(II)氧化为 Mn(III/IV)氧化物(如 MnO₂)并通过过滤去除。但是在实际运行中发现,pH 中性条件下 UV/H₂O₂ 除锰效果十分有限,甚至出现“负去除”现象,“负去除”现象是指 UV/AOP 处理后出水溶解态 Mn(II)浓度高于进水,主要原因是:一方面·OH 对 Mn(II)几乎无氧化能力,而 H₂O₂ 等氧化剂在近中性条件下可能还原或络合原有 MnO_x,使高价锰重新以 Mn(II)形式溶出;另一方面,工艺启停及水化学条件变化可诱导滤料和管壁上吸附/沉积的锰释放,再叠加低浓度条件下的测定波动,从而在宏观上表现为“负去除”^[21]。UV/H₂O₂ 更适合辅助消除与 Mn(II)共存且竞争·OH 的三价铁[Fe(III)],因为·OH 优先氧化 Fe(III)相关络合物,减少 Fe(III)对 Mn(II)氧化所需·OH 的消耗。钱雪聪^[17]利用淬灭试验也证明了中性条件下·OH 对 Mn(II)无氧化能力。从热力学角度分析,·OH 与 Mn(II)通过电子转移途径反应生成 Mn(III),但

Mn(Ⅲ)易水解生成 Mn(OH)₃ 或与有机物络合,实际上较少稳定存在。

2.2 UV/KMnO₄

UV/KMnO₄ 是采用 UV 光解 KMnO₄ 产生 ·OH 与多种不同价态的 RMns,包括溶解态 Mn(Ⅲ),高价态 Mn(Ⅴ)络合物以及由其歧化或氧化聚合生成的纳米级 MnO₂,在 UV 照射下,KMnO₄ 会被还原为 Mn(Ⅲ)和 Mn(Ⅴ)络合物,随后部分会与水中还原性物质生成大表面积的 MnO₂,而这些物质(即 RMns)会通过表面络合-氧化协同实现对 Mn(Ⅱ)的快速氧化^[22]。虽然 ·OH 在中性条件下对 Mn(Ⅱ)没有氧化作用^[17],但 RMns 在 pH 值>5 时化学形态以高价锰离子[如 Mn(Ⅲ)、Mn(Ⅴ)]为主,可原位生成具吸附能力的纳米级 MnO_x^[23]。Guo 等^[24]研究发现,Mn(Ⅶ)经 UV 激发后生成 η²-过氧配位中间体[MnO₂(η²-O₂)⁻]并转化为 Mn(Ⅴ)过氧络合物[MnO₂(η²-O₂)⁻],失去 O₂ 后生成 Mn(Ⅲ)(MnO₂),而在中性条件下,Mn(Ⅲ)歧化为 MnO₂(最终产物),此体系中由 RMns 和 KMnO₄ 氧化生成的纳米级 MnO₂(50.0~60.0 nm)对 Mn(Ⅱ)具有高效吸附能力。Wang 等^[25]采用电催化高锰酸盐的方式实现 RMns 选择性调控,缓解了传统技术活性物种难控、能耗高的问题。UV 可以分解过多的 KMnO₄,可以避免过量 KMnO₄ 导致的色度问题。UV/KMnO₄ 更适合中性或弱酸性 pH 环境,pH 过低则抑制 MnO_x 形成且高价 MnO_x 不稳定^[26]。但是,MnO₂ 在 UV 灯管壁上附着会影响光转化效率,需要优化 UV 辐射装置以提高 UV 的利用率。

2.3 UV/O₃

UV/O₃ 工艺是以 O₃ 主导将 Mn(Ⅱ)氧化为 MnO_x 沉淀,而 UV 主要负责抑制锰的过氧化效应,进而防止高价锰导致的色度问题。具体而言,单独使用 O₃ 的质量浓度大于 6.2 mg/L 即可能出现过度氧化;而 UV/O₃ 工艺中,较高 O₃ 浓度可被 UV 裂解为 ·OH/·O 等活性物种,但出于经济性并不宜无限提高^[27]。Jeirani 等^[13]利用 UV 抑制 O₃ 过度氧化,在 O₃ 质量浓度为 9.8 mg/L 条件下对 Mn(Ⅱ)去除率接近 100.0%;在 O₃ 质量浓度为 15.2 mg/L 时对溶解性有机碳(DOC)的去除率高达 89.0%。UV/O₃ 在中性 pH 时具有较优的除锰效果,酸性条件下虽加速 O₃ 分解,但生成的 ·O 易被 H⁺ 消耗,不利于

除锰;碱性条件下 O₃ 自分解增强,有效氧化性反而降低^[28]。值得注意的是,不同波长(255.0、265.0、280.0、310.0 nm)紫外发光二极管光源(UV-LED)与 O₃ 联用时发现,波长为 280.0 nm 的 UV/O₃ 氧化除锰效率最高^[7]。需要注意的是,UV/O₃ 会优先与原水中的腐植酸、富里酸等有机物反应,这种干扰效应会导致除锰效率下降。因此,水中含较高浓度有机质时需增设活性炭吸附等预处理方法以减少有机物对除锰效率的干扰。

2.4 UV/Cl₂

UV/Cl₂ 体系本质上是 UV 光照激发游离氯(HOCl/OCl⁻)生成以 ClO·/Cl₂⁻ 为主的氯自由基,而工程实践中常以 NaClO 溶液作为游离氯的投加形式。这些活性物种经单电子转移将 Mn(Ⅱ)氧化为 Mn(Ⅲ/Ⅳ),形成 MnO_x 沉淀;生成的沉淀又会对后续除锰起到自催化作用。钱雪聪^[17]研究证明了 UV/Cl₂ 体系中除锰主要贡献者为 ClO·,并通过最小二乘法计算得到 ClO·和 Mn(Ⅱ)的反应速率为 7.3×10⁵ L/(mol·s)。在低压汞灯 UV 波长为 254 nm、UV 辐照度为 185.0 μW/cm²、游离氯(以 NaOCl 计)初始质量浓度为 37.2 mg/L、pH 值为 8.0 的条件下,初始 Mn(Ⅱ)质量浓度为 2.8 mg/L 时的假一级反应速率为 2.2×10⁻² s⁻¹,而此条件下单独 NaClO 氧化除锰的速率为 9.6×10⁻⁴ s⁻¹,说明 UV 与 NaClO 对氧化 Mn(Ⅱ)有明显的协同作用。但该文中的初始 Mn(Ⅱ)浓度和 Cl₂ 投加量明显过高,其实际应用效果有待进一步检验。另有研究^[29]发现:UV/Cl₂ 体系中以进水 Mn(Ⅱ)质量浓度为 0.3 mg/L 为例,NaClO(以 Cl₂ 计)投加质量浓度<0.1 mg/L 时除锰困难;当投加质量浓度提高至 0.3~0.6 mg/L 时虽可快速去锰,但副产物生成风险增加。

2.5 UV/AOP 除锰机理分析

综上所述,UV/AOP 除锰包括“氧化-吸附”2 个关键环节。UV/H₂O₂ 体系中,·OH 虽具有较强氧化电位(约为 2.7 V),但在中性条件下与 Mn(Ⅱ)反应受限,更重要的作用是氧化共存 Fe(Ⅲ)络合物,降低对 Mn(Ⅱ)氧化的竞争;UV/KMnO₄ 体系中,RMns[Mn(Ⅲ)、Mn(Ⅴ)等高价锰络合物]与原位生成的纳米 MnO₂ 共同构建了“氧化-吸附”协同界面,Mn(Ⅱ)被 MnO_x 吸附;UV/O₃ 体系则通过抑制 O₃ 过度氧化,将反应路径限制在 MnO₂ 生成与腐植

酸、富里酸等有机物的优先降解上;UV/Cl₂ 体系中, ClO·等氯自由基通过单电子转移快速将 Mn(II) 氧化,生成的 MnO_x 沉淀进一步提供吸附催化界面。因此,从机理上看,不同 UV/AOP 的差异主要体现在活性物种类型及其与 Mn(II)/共存物质的选择性上,而界面 MnO_x 的生成是维持长期除锰性能的核心。

图 1 为 UV/AOP 除锰的机理示意图。值得注意的是,活性物种的激发和利用效率受到 UV 辐射剂量、氧化剂投放量、pH 以及有机物等共存物质的影响(表 2)。有机物等共存物质通过竞争氧化剂、淬灭自由基、屏蔽 UV 等途径干扰除锰效率,对于含高浓度有机物的原水需前置活性炭吸附,避免其大量消耗活性物种^[30]。另外,反应生成的 MnO_x 容易

附着在 UV 灯管和消毒副产物生成等问题需要关注,以实现高效除锰和稳定运行。

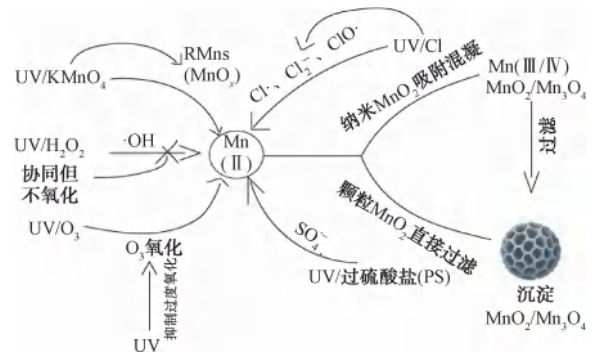


图 1 UV/AOP 除锰机理

Fig. 1 Mechanism of UV/AOP for Manganese Removal

表 2 UV/AOP 除锰对比

Tab. 2 Comparison of UV/AOP for Manganese Removal

UV/AOP 体系	主要氧化物/自由基	工艺参数	去除率	局限	参考文献
UV/H ₂ O ₂	·OH	UV 激发 H ₂ O ₂ 生成 ·OH, 氧化 Mn(II) 为 MnO ₂ 沉淀	对其他污染物(如有机物)有协同去除作用	中性条件下对 Mn(II) 氧化效率低,甚至可能“负去除”	[21]
UV/KMnO ₄	RMns、·OH	RMns 生成具有吸附能力的纳米级 MnO _x 进而吸附 Mn(II)	未见报道	KMnO ₄ 过量导致色度问题, MnO ₂ 附着灯管影响透光性	[23]
UV/O ₃	O ₃ ·、·OH	UV 波长为 254 nm、O ₃ 质量浓度为 15.2 mg/L、反应时间为 20.0 min	Mn(II) 去除率接近 100.0%, DOC 去除率为 89.0%	O ₃ 过量会氧化为 MnO ₄ ⁻ 形成红水, 生成副产物如溴酸盐	[13]
UV/Cl ₂	Cl·、Cl ₂ ⁻ 、ClO·	UV 波长为 254 nm、辐照度为 185.0 μW/cm ² 、游离氯(以 NaOCl 计)初始质量浓度为 37.2 mg/L、pH 值为 8.0, 反应时间为 5.0 min	假一级反应速率为 2.2 × 10 ⁻² s ⁻¹ ; 反应 5.0 min 后去除率达 98.9%	可能生成消毒副产物(三氯甲烷等), 对 pH 敏感	[17]
UV/过二硫酸盐(PDS)	SO ₄ ⁻ ·、·OH	UV 波长为 222 nm (KrCl 准分子灯)、PDS 质量浓度为 10.6 mg/L、pH 值 ≥ 7.0	未见报道	未广泛应用于除锰, 低压汞灯量子产率低, 氧化效率不稳定	[31]

3 未来发展方向及工程建议

3.1 未来发展方向

在 AOP 拓展方面,UV/PS 体系生成的 SO₄⁻^[32] 具有比 ·OH 更高的选择性和更长的持续时间,已在铜(Cu)、砷(As)、锑(Sb)等金属/类金属污染物去除中展现出良好应用前景^[31,33-35]。而 Mn(II) 与上述金属/类金属在价态转化去除条件上具有一定相似性,SO₄⁻ 的标准电极电位 E⁰(SO₄⁻/SO₄²⁻) 一般为 2.6~3.1 V,与 ·OH 相当,而 MnO₂/Mn(II) 等锰系氧化还原电对的电位通常低于 1.5 V,因此从热力学上看 SO₄⁻ 氧化 Mn(II) 生成高价 MnO_x 是可行的;因此 UV/PS 体系在理论上具备用于高价锰生

成和 Mn(II) 去除的潜力,但酸性条件下 H⁺ 会抑制 SO₄⁻ 产量^[36],PS 投加量过低时活性自由基生成不足,过高时又可能因自由基自猝灭或副反应增强而抑制 Mn(II) 氧化去除效率^[37-38]。目前尚未见针对 Mn(II) 的系统应用研究,Mn(II) 氧化效率、选择性以及 SO₄⁻ 与共存有机物竞争等问题有待进一步探索,因此该体系在饮用水除锰领域仍处于潜在工艺的研究阶段。

现有研究对 UV/KMnO₄、UV/O₃、UV/Cl₂ 等体系中的 RMns、·OH、ClO· 等的生成-转化规律仍认识有限。今后可结合原位光谱、高分辨表征与动力学模拟,进一步阐明“吸附-氧化协同”的完整路径,并

在 MnO_x 涂覆滤料自催化吸附-氧化模型基础上引入 UV/AOP 条件下活性物种, 构建可指导工艺优化的统一动力学模型。

3.2 工程建议

锰污染控制需从“源头-工艺-运维”全链条优化。源头调控方面, 针对夏季水温分层致 $\text{Mn}(\text{II})$ 释放, 重点优化深水曝气等人工循环系统, 避免底层水 pH 下降引发 $\text{Mn}(\text{II})$ 溶出。工艺匹配方面, 强化 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度与工艺选择的关联性, $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度 $\leq 0.3 \text{ mg/L}$ 选 ClO_2 或 O_3 常规氧化^[11,20], $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度在 $0.3 \sim 2.0 \text{ mg/L}$ 选 KMnO_4 或 NaClO 与粉末活性炭联用工艺^[4,15], $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度 $\geq 2.0 \text{ mg/L}$ 需在混凝后联用 UV/ KMnO_4 或 UV/ O_3 等深度氧化工艺^[13,23]。在运维方面, 需要聚焦共存物质(有机物、金属离子)干扰的靶向缓解、除锰效率与消毒副产物、色度的协同控制、UV 灯管自清洗模块与智能投药系统的集成。然而, 上述分类主要基于现有文献与典型工程案例的归纳, 尚需在更多水厂工况下开展系统验证。

4 结论

除锰核心逻辑为“氧化转化-固液分离”, 常规氧化剂通过将 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化为 MnO_2 实现去除, 需结合原水 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度与 pH 精准控量; UV/AOP 通过生成高活性物种 (RMn_s 、 $\text{ClO}\cdot$ 、纳米 MnO_2), 弥补了常规氧化对高浓度 $\text{Mn}(\text{II})$ 处理的不足, 其中 UV/ KMnO_4 (吸附-氧化协同)、UV/ O_3 均为极具潜力的技术方向。常规氧化需规避 KMnO_4 过量导致的色度增加、 O_3 过度氧化、 Cl_2 氧化消毒副产物超标等问题; UV/AOP 需解决共存物质干扰与运维稳定性问题。未来需推动“技术耦合+智能化”发展, 一方面研发 UV/AOP 与新型高效滤料(如改性沸石、纳米复合滤料)的耦合工艺, 另一方面构建基于水质参数的实时调控系统, 实现除锰工艺的规模化、低风险应用, 保障饮用水锰安全。

参考文献

- [1] Li K H, Hu R Z, Li S C, et al. Induced crystallization for the simultaneous removal of hardness-iron-manganese in groundwater: An experimental study [J]. Environmental Research, 2024, 245: 117988. DOI: 10.1016/j.envres.2023.117988.
- [2] 李学荣, 徐琳怡, 夏炜, 等. 某水厂出厂水色度升高应急处理实例[J]. 中国给水排水, 2024, 40(19): 64-68.
- [3] Li X R, Xu L Y, Xia W, et al. An instance of emergency handling for increasing chroma in effluent from a water treatment plant[J]. China Water & Wastewater, 2024, 40(19): 64-68.
- [3] Cuerva-Correa E M, Alexandre-Franco M F, Fernández-González C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. an overview[J]. Water, 2020, 12(1): 102.
- [4] Yang H Y, Tang X B, Luo X S, et al. Oxidants-assisted sand filter to enhance the simultaneous removals of manganese, iron and ammonia from groundwater: Formation of active MnO_x and involved mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415: 125707. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125707.
- [5] Du X, Liu Y, Ma R, et al. Gravity-driven ceramic membrane (GDCM) filtration treating manganese-contaminated surface water: Effects of ozone (O_3)-aided pre-coating and membrane pore size [J]. Chemosphere, 2021, 279: 130603. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130603.
- [6] Alijani Galangashi M, Masoumi Kojidi S F, Pendashteh A, et al. Removing iron, manganese and ammonium ions from water using greensand in fluidized bed process [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 39: 101714. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101714.
- [7] 王杰. 紫外臭氧联用技术处理高盐高有机物含量废水的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2021.
- [7] Wang J. Study on the treatment of high-salt and high-organic wastewater by ultraviolet/ozone process [D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- [8] 王定昊, 彭国强, 王永和, 等. 高锰酸钾氧化沉淀应急处理水源锰超标的应用分析 [J]. 给水排水, 2021, 47(S2): 43-47.
- [8] Wang D H, Peng G Q, Wang Y H, et al. Analysis of application of potassium permanganate oxidation precipitation in emergency treatment of water source exceeding manganese standard [J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 47(S2): 43-47.
- [9] Xu J X, Jegatheesan V, Raveendran R, et al. Option study to remove $\text{Mn}(2+)$ by KMnO_4 at a water treatment plant [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 152: 327-337. DOI: 10.1016/j.psep.2021.06.017.
- [10] Xie R J, Suo Z Y, Guo K H, et al. Promoting multiple reactive oxygen species generation for deep oxidation of VOCs by UV/persulfate/permanganate [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325: 124770. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124770.
- [11] Shen C Y, Zhang C M, Huang Z G, et al. Ozone pre-oxidation to accelerate the ripening of manganese oxides filter for efficient manganese removal from drinking water [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128645. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.128645.
- [12] 张少杰, 刘适搏, 杨武, 等. 粉末活性炭增强臭氧氧化去除

- 铁锰[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2023, 53(4): 1228-1237.
- Zhang S J, Liu S B, Yang W, et al. Powdered activated charcoal enhanced the removal of iron and manganese by ozone oxidation [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2023, 53(4): 1228-1237.
- [13] Jeirani Z, Sadeghi A, Soltan J, et al. Effectiveness of advanced oxidation processes for the removal of manganese and organic compounds in membrane concentrate [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 149: 110-115. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.05.009.
- [14] 许仕荣, 吴小芳, 黄茂林, 等. NaClO 联用 K_2FeO_4 预氧化强化混凝去除锰及氨氮的研究[J]. 安全与环境学报, 2019, 19(4): 1341-1348.
- Xu S R, Wu X F, Huang M L, et al. An approach to the manganese and ammonia-nitrogen removal *via* the enhanced coagulation by NaClO and K_2FeO_4 pre-oxidation[J]. Journal of Safety and Environment, 2019, 19(4): 1341-1348.
- [15] 刘昭, 徐向前, 王思斌, 等. 含氯预氧化剂与碳材料联用去除饮用水中高浓度锰[J]. 中国给水排水, 2021, 37(21): 19-25.
- Liu Z, Xu X Q, Wang S B, et al. Combination of chlorine-containing pre-oxidants and carbon materials to remove high concentration of manganese from drinking water source; Synergistic effect and mechanism [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(21): 19-25.
- [16] Jiang S, Guo X S, Wang Y R, et al. NaClO-based rapid sand filter in treating manganese-containing surface water; Fast ripening and mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(1): 109082.
- [17] 钱雪聪. 紫外/氯体系氧化水中锰(II)效能及机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- Qian X C. Efficiency and mechanism of manganese(II) oxidation in water by UV/chlorine system[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [18] 刘婉琼, 严圆. 二氧化氯预氧化去除原水中铁、锰的研究[J]. 给水排水, 2023, 49(S1): 585-590, 594.
- Liu W Q, Yan Y. Removal of iron and manganese from raw water by chlorine dioxide preoxidation [J]. Water & Wastewater Engineering, 2023, 49(S1): 585-590, 594.
- [19] Chen L, Zhang J J, Zheng X L. Coupling technique for deep removal of manganese and iron from potable water [J]. Environmental Engineering Science, 2016, 33(4): 261-269.
- [20] 杨学光, 陈丽琼, 刘娟. 饮用水中二氧化氯除锰应用实例[J]. 净水技术, 2020, 39(4): 156-159.
- Yang X G, Chen L Q, Liu J. Application of chlorine dioxide on manganese removal in drinking water [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(4): 156-159.
- [21] Rahman M A, Huang J Y, Iwakami Y, et al. Pursuing the effect of aeration, pH increment, and H_2O_2 coupled with UV irradiation on the removal efficiency of manganese by microfilter membrane[J]. Water Science and Technology, 2000, 41(10/11): 25-31. DOI: 10.2166/wst.2000.0601.
- [22] Chen J, Rao D D, Dong H Y, et al. The role of active manganese species and free radicals in permanganate/bisulfite process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388: 121735. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121735.
- [23] Wei W R, Guo K H, Kang X W, et al. Complete removal of organoarsenic by the UV/permanganate process *via* HO^\cdot oxidation and *in situ*-formed manganese dioxide adsorption[J]. ACS ES&T Engineering, 2021, 1(4): 794-803.
- [24] Guo K H, Wei W R, Wu S N, et al. Abatement of structurally diverse micropollutants by the UV/permanganate process; Roles of hydroxyl radicals and reactive manganese species [J]. ACS ES&T Water, 2022, 2(4): 593-603.
- [25] Wang X X, Yan S T, Chen W Q, et al. Electrocatalytic activation of permanganate as a highly efficient advanced oxidation strategy for water purification[J]. Cell Reports Physical Science, 2024, 5(5): 101968.
- [26] Nguyen T B, Ho T B C, Chen C W, et al. Enhancing the degradation of microplastics through combined $KMnO_4$ oxidation and UV radiation [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 370: 122942. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.122942.
- [27] 魏东洋, 刘芬, 于涛, 等. UV、 O_3 及其组合 UV/ O_3 降解六氯苯(HCB)的试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2010, 42(5): 723-728, 756.
- Wei D Y, Liu F, Yu T, et al. Degradation of hexachlorobenzene by UV, O_3 and UV/ O_3 hybrid processes [J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition), 2010, 42(5): 723-728, 756.
- [28] Bustos-Terrones Y, Rangel-Peraza J G, Sanhouse A, et al. Degradation of organic matter from wastewater using advanced primary treatment by O_3 and O_3/UV in a pilot plant[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2016, 91: 61-67. DOI: 10.1016/j.pce.2015.12.006.
- [29] Moore N F. Concerning toxic byproducts and UV/chlorine water treatment[M]. Toronto: University of Toronto, 2024.
- [30] Sun B, Wang Y, Xiang Y Y, et al. Influence of pre-ozonation of DOM on micropollutant abatement by UV-based advanced oxidation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 122201. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122201.
- [31] 吕金容. 化学氧化和紫外高级氧化工艺对水中 Se(IV) 和 Sb(III) 的转化效能与机制研究[D]. 南宁: 广西民族大学, 2024.
- Lü J R. Transformation efficiency and mechanism of Se(IV) and Sb(III) in water by chemical oxidation and ultraviolet advanced oxidation processes [D]. Nanning: Guangxi University for Nationalities, 2024.

(下转第 16 页)

2022. 112150.
- [39] Mishra A, Alnahit A, Campbell B. Impact of land uses, drought, flood, wildfire, and cascading events on water quality and microbial communities: A review and analysis[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 596: 125707. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2020.125707.
- [40] Woolway R I, Sharma S, Smol J P. Lakes in hot water: The impacts of a changing climate on aquatic ecosystems [J]. *BioScience*, 2022, 72(11): 1050–1061.
- [41] Zhang S N, Lü S T, Zhang M M, et al. Mechanism of nitrous oxide emission reduction in constructed wetlands based on plant harvesting management [J]. *Bioresource Technology*, 2025, 421: 132128. DOI: 10.1016/j.biortech.2025.132128.
- [42] Hu S L, Feng W D, Shen Y T, et al. Greenhouse gases emissions and carbon budget estimation in horizontal subsurface flow constructed wetlands with different plant species [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 927: 172296. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.172296.
- [43] Huang Y, Zheng X Y, Zhao Z L, et al. Integration of manganese ores with activated carbon into constructed wetland for greenhouse gas emissions reduction [J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 375: 124205. DOI: 10.1016/j.jenvman.2025.124205.
- [44] Zhang L M, Liu R, Luo X Q, et al. Optimized ammonium-nitrate ratios in constructed wetlands for simultaneously efficient nitrogen removal and greenhouse gas reduction [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 67: 106223. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.106223.
- [45] Chinta S, Gao X, Zhu Q. Machine learning driven sensitivity analysis of E3SM land model parameters for wetland methane emissions[J]. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 2024, 16(7): e2023MS004115.
- [46] Jiang B N, Zhang Y Y, Zhang Z Y, et al. Tree-structured parzen estimator optimized-automated machine learning assisted by meta-analysis for predicting biochar-driven N₂O mitigation effect in constructed wetlands[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 354: 120335. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120335.
- [47] Yang B W, Wang X Y, Feng X C, et al. Assessing carbon neutrality potential of constructed wetlands: An improved neural network-based strategy for environmental impact analysis and control[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 525: 146606. DOI: 10.1016/j.jclepro.2025.146606.
- [48] Hu X J, Huo J Y, Yue J Y, et al. Substrate-mediated trade-offs between pollutant removal efficiency and ecological risks in constructed wetlands treating multi-antibiotic wastewater. [J] *Water Research*, 2026, 293: 125414. DOI:10.1016/j.watres.2026.125414.

(上接第 8 页)

- [32] Zhang Y L, Wang W L, Lee M Y, et al. Promotive effects of vacuum-UV/UV (185/254 nm) light on elimination of recalcitrant trace organic contaminants by UV-AOPs during wastewater treatment and reclamation: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 818: 151776. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151776.
- [33] Wang Y H, Liu Y X, Wu B, et al. Comparison of toxicity induced by EDTA-Cu after UV/H₂O₂ and UV/persulfate treatment: Species-specific and technology-dependent toxicity [J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124942. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124942.
- [34] Cai A H, Ling X, Wang L, et al. Insight into UV-LED/PS/Fe (III) and UV-LED/PMS/Fe (III) for p-arsanilic acid degradation and simultaneous arsenate immobilization[J]. *Water Research*, 2022, 223: 118989. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118989.
- [35] Li K K, Li H S, Xiao T F, et al. Removal of thallium from wastewater by a combination of persulfate oxidation and iron coagulation[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 119: 340–349. DOI: 10.1016/j.psep.2018.08.018.
- [36] Lin C C, Wang Y C, Wu M S. Effectiveness of a 3-liter reactor with UV and persulfate in degrading chloramphenicol in water [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 111: 155–161. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.04.010.
- [37] Škodič L, Vajnhandl S, Volmajer Valh J, et al. Comparative study of reactive dyes oxidation by H₂O₂/UV, H₂O₂/UV/Fe²⁺ and H₂O₂/UV/Fe processes [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2017, 39(1): 14–23.
- [38] Chen S N, Zhao Z W, Li L, et al. Comparison of UV/PS and VUV/PS as ultrafiltration pretreatment: Performance, mechanisms, DBPs formation and toxicity assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 946: 174457. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.174457.