

DOI:10.11918/202403063

真空紫外活化过硫酸盐去除藻类胞外有机物

赵志伟^{1,2}, 丁涵祺¹, 姚映耘¹

(1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 广东工业大学 土木与交通工程学院, 广州 511400)

摘要: 在水华爆发期间, 藻类胞外有机物(EOM)在水体中累积, 对水处理工艺和出水水质带来不容忽视的风险。EOM难以被常规净水工艺去除, 且次生消毒副产物会显著影响供水水质, 亟需开发高效的水处理技术来降解EOM。真空紫外(VUV)能够原位产生活性氧化物种(ROS)去除有机污染物, 具有去除EOM的潜力。为此, 采用真空紫外(VUV)活化过硫酸盐(PS)去除EOM, 探究其处理效能、影响因素、反应机制和对消毒副产物(DBPs)生成的影响, 并将其应用于天然含藻水处理。结果表明: VUV/PS体系能快速降解和矿化EOM, UV₂₅₄和DOC去除率分别为93.7%和74.1%; 随PS投加量的增加, EOM的降解率显著增大, 酸性条件可促进EOM的降解和矿化效率; 水中共存的HCO₃⁻和Cl⁻会明显抑制VUV/PS体系对EOM矿化的效能, 而NO₃⁻的影响相对较小; 由于VUV辐照促进了ROS的生成, VUV/PS体系中羟基自由基(HO[·])和硫酸根自由基(SO₄^{-·})浓度高于UV/PS体系; EOM在VUV/PS体系中的高效矿化主要归因于HO[·]和硫酸根自由基SO₄^{-·}, 溶解氧通过促进以HO[·]和SO₄^{-·}为主的ROS生成, 可有效促进EOM的降解; 经VUV/PS处理后, 后续氯消毒过程中DBPs的生成量显著下降。VUV/PS体系在处理天然含藻水时能够明显降低水中的UV₂₅₄、DOC质量浓度以及DBPs生成量。

关键词: 藻类细胞外有机物; 真空紫外/过硫酸盐; 羟基自由基; 硫酸根自由基; 消毒副产物

中图分类号: X524 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2024)10-0115-12

Removal of algal extracellular organic matter by vacuum ultraviolet activated persulfate

ZHAO Zhiwei^{1,2}, DING Hanqi¹, YAO Yingyun¹

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2. School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 511400, China)

Abstract: During the outbreak of water blooms, extracellular organic matters (EOM) of algae accumulates in water bodies, causing great risks to water treatment processes and effluent quality. EOM is different to remove using conventional water treatment technologies, and secondary disinfection by-products may significantly affect the quality of the water supply. Therefore, it is urgent to develop efficient water treatment technologies to degrade EOM. Vacuum ultraviolet (VUV) can generate reactive oxidative species (ROS) in situ to remove organic pollutants, so it has the potential to remove EOM. In this study, vacuum ultraviolet (VUV)-activated persulfate (PS) was used to remove EOM, and its treatment efficiency, influencing factors, reaction mechanism, and impact on the formation of disinfection by-products (DBPs) were investigated, aiming to apply it to the treatment of natural algae-containing water. The results revealed that the VUV/PS system can rapidly degrade and mineralize EOM, with a removal rate of 93.7% for UV₂₅₄ and 74.1% for DOC respectively. The degradation rate of EOM significantly increases as the dosage of PS increases, and acidic conditions promote the degradation and mineralization efficiency of EOM. The coexisting HCO₃⁻ and Cl⁻ in water significantly inhibit the mineralization efficiency of the VUV/PS system for EOM, while the influence of NO₃⁻ is relatively small. As VUV irradiation promotes the generation of ROS, the concentrations of hydroxyl radicals (HO[·]) and sulfate radicals (SO₄^{-·}) in the VUV/PS system are higher than those in the UV/PS system. The efficient mineralization of EOM in the VUV/PS system is mainly attributed to HO[·] and sulfate radical SO₄^{-·}. Dissolved oxygen effectively promote the degradation of EOM by facilitating the generation of ROS, primarily HO[·] and SO₄^{-·}. After treatment with VUV/PS, the generation amount of DBPs in the subsequent chlorination disinfection process decrease significantly. The VUV/PS system demonstrates the ability to significantly reduce the mass concentrations of UV₂₅₄, DOC in water and the generation amount of DBPs when treating natural algae-containing water.

Keywords: algal extracellular organic matter; VUV/PS; hydroxyl radical; sulfate radical; disinfection by-products

收稿日期: 2024-03-27; 录用日期: 2024-04-22; 网络首发日期: 2024-06-20

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20240620.1040.002>

基金项目: 国家自然科学基金(51878090)

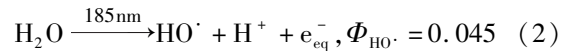
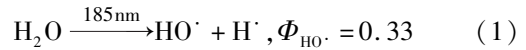
作者简介: 赵志伟(1976—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 赵志伟, hit_zzw@163.com

当水体发生富营养化时,氮、磷等营养元素过度累积,导致大规模的蓝藻水华现象。尽管常规水处理工艺如气浮、混凝和过滤能有效去除藻细胞,但藻类代谢过程中释放的藻毒素、臭味物质及胞外有机物(EOM)难以被这些工艺有效去除^[1]。EOM 是一种生物聚合物,富含多糖、蛋白质和脂肪等有机物,易与水中无机物结合形成有机胶体,严重干扰水处理工艺和出水水质^[2]。例如,在高藻期原水中,EOM 质量浓度较高,易与混凝剂发生络合反应,增加混凝剂需求量^[3]。

EOM 还是消毒副产物(DBPs)的主要前体物^[4],滤池出水中富存的 EOM 会显著增加氯化消毒过程中 DBPs 的生成。相比天然有机物(NOM),EOM 虽产生较少含碳消毒副产物(C-DBPs),因其含氮有机物质量浓度较高,更易生成高毒性的含氮消毒副产物(N-DBPs)及卤代醛^[5]。尽管现有技术如混凝-沉淀、过滤、吸附、氧化等可用于 EOM 去除^[6],但实现其有效去除仍具挑战,对饮用水安全构成严重威胁。因此,开发高效的 EOM 处理工艺,实现有机质全面去除及 DBPs 控制,成为水处理领域亟待解决的难题。

近年来,基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$, 2.5~3.1 V)的高级氧化技术(AOPs)在去除难降解污染物领域得到了广泛研究。相比羟基自由基(HO^{\cdot} , 1.8~2.7 V), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 表现出更广的 pH 适用范围、对目标物的选择性以及更长的半衰期等优势^[7]。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可通过加热、紫外(UV)辐照、过渡金属催化、超声等方式活化过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PS)或过硫酸氢盐(HSO_5^- , PMS)生成^[8],实现对目标污染物的有效降解。真空紫外(VUV,紫外光波段为 100~200 nm)也应用于激发 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^{\cdot} ,其优势在于 185 nm VUV 辐照能够原位生成 ROS(式(1)、(2))^[9],具备高效、“绿色”等特点。VUV/PS 技术可有效降解氰化物^[10]、抗生素^[11]以及全氟辛酸^[12]等污染物,在真实工业废水^[11]中也得到了有效运用,显示出在复杂水质中去除有机污染物的巨大潜力。然而,目前将 VUV/PS 技术应用于含藻水特别是 EOM 的研究仍较为罕见。



本文利用 VUV 活化 PS 对水中 EOM 进行降解。首先,研究 VUV/PS 及其对照体系对 EOM 的去除效能以及特性,探讨不同 PS 投加量、溶液初始 pH 和共存阴离子对去除效果的影响;其次,对 VUV/PS 体系反应机制进行探讨,研究溶解氧质量浓度对 EOM 去除的影响;再次,探究 EOM 在后续加氯消毒过程中 DBPs 的形成;最后,将 VUV/PS 体系应用于对实际含藻水的处理。

1 实验

1.1 实验材料与试剂

本实验使用铜绿微囊藻(中国科学院武汉水生生物研究所,编号:FACHB-905)提取 EOM。采用 BG11 培养基培养铜绿微囊藻,恒温培养箱光暗比为 12 h:12 h,温度为 25 °C。根据文献[6]描述的方法,取处于稳定期(35 d)的铜绿微囊藻,将藻液以 10 000 r/min 离心 15 min,上清液通过 0.45 μm 醋酸纤维素膜真空抽滤即得到 EOM 提取液。

过硫酸钠(PS)、氯化钠、硝酸钠、碳酸氢钠、香豆素(COU)、硫代硫酸钠和叔丁醇均为 AR 级,购自上海阿拉丁生化科技有限公司。抗坏血酸(AR 级)、硝基苯(NB, HPLC 级)、间甲基苯甲酸(mTA, HPLC 级)和甲基叔丁基醚(GC 级)购自上海麦克林生化科技有限公司。三氯甲烷(TCM)、一溴二氯甲烷(BDCM)、二溴一氯甲烷(DBCM)、二氯乙腈(DCAN)、三氯乙腈(TCAN)、二溴乙腈(DBAN)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)和一溴二氯乙酸(BDCAA)标准品购自坛墨质检。甲醇(HPLC 级)、乙腈(HPLC 级)和磷酸(AR 级)购自重庆川东化工有限公司。

1.2 实验用水

本实验采用的天然含藻水取自重庆市 3 个饮用水源(RW 1~3),取样于夏季水华爆发期,水质参数如表 1 所示。

表 1 天然含藻水水质特征

Tab. 1 Water quality characteristics of natural algae-containing water

水源	pH	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	浊度/ NTU	ρ(DOC)/ (mg·L ⁻¹)	c(Cl ⁻)/ (mmol·L ⁻¹)	c(NO ₃ ⁻)/ (mmol·L ⁻¹)	c(SO ₄ ²⁻)/ (mmol·L ⁻¹)
RW1	7.6	0.108	4.11	6.440	0.14	0.032	0.27
RW2	7.4	0.103	9.34	6.626	0.21	0.024	0.22
RW3	7.4	0.092	8.09	5.571	0.47	0.048	0.46

无特殊说明,采用超纯水(UP, 18.2 MΩ·cm)稀释 EOM 提取液及天然含藻水至溶解性有机物(DOC)质量浓度为(4.5 ± 0.2) mg/L 后使用。

1.3 实验方法

所有实验均在体积为 900 mL 的自制光化学反应器(图 1)中进行,并使用恒温水域槽(SCIENTZ DC-0515, 中国)将其温度控制在(25 ± 0.1) °C。作为光源的 UV 灯(254 nm, 北京航天宏达光电技术有限公司)在 254 nm 处的光子通量为 5.93 × 10⁻⁶ E/s^[13], VUV 灯((254 + 185) nm, 北京航天宏达光电技术有限公司)在 185 nm 处的光子通量为 5.26 × 10⁻⁷ E/s^[14]。

在 EOM 去除实验中,配置 900 mL EOM 溶液加入到反应器中,根据实验需求加入 PS 和阴离子,用 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液和 NaOH 溶液调节初始 pH, 随后将预热 15 min 的 VUV 灯放入石英套管中触发反应。在曝气实验中,使用曝气头将气体(氮气/氧气)通入溶液中,气体流速为 0.5 L/min。为保证溶解氧质量浓度稳定,实验开始前 20 min 及整个实验期间保持气体持续供应。在加氯消毒实验中,将处理后的溶液置于棕色玻璃瓶中,加入次氯酸钠(活性氯质量浓度 20 mg/L),用聚四氟乙烯衬垫瓶盖密封,在 25 °C 的黑暗环境下消毒 24 h 后,加入抗坏血酸终止反应。

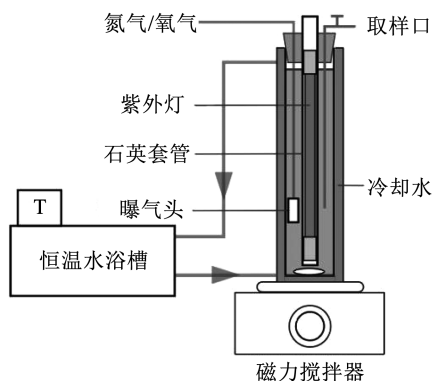


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

1.4 分析方法

UV₂₅₄、DOC、三维激发-发射矩阵(EEM)光谱分别通过紫外分光光度计(Shimadzu UV-2600, 日本)、总有机碳分析仪(Shimadzu, 日本)和荧光光谱仪(Hitachi F-4700, 日本)进行测定。EOM 的相对分子质量分布采用超滤膜分级的方法进行测定^[15]。NB 和 mTA 通过高效液相色谱仪(Thermo Fisher Scientific UltiMate™ 3000, 美国)进行检测^[16]。DBPs 根据 Chen 等^[15]描述的方法,三卤甲烷和卤乙腈采用 MTBE 进行液液萃取,卤乙酸用甲醇衍生化

后采用 MTBE 进行液液萃取,萃取后 DBPs 采用气相色谱仪(GC/ECD, Agilent 7820, 日本)测定。天然含藻水中,浊度通过台式浊度仪(哈希 TL23, 美国)测量,阴离子浓度使用离子色谱仪(ECO IC, 瑞士)检测。

采用伪一级动力学模型拟合 EOM 的矿化,通过式(3)计算 DOC 降解速率常数 k_{obs} :

$$\ln \frac{\rho_t}{\rho_0} = k_{obs} t \quad (3)$$

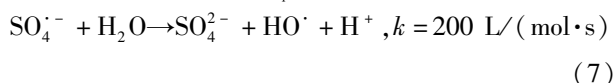
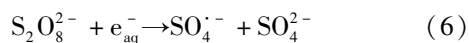
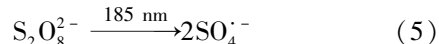
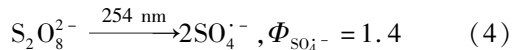
式中 ρ_0 和 ρ_t 分别代表反应时间为 0 和 t min 时的 DOC 质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 VUV/PS 体系对 EOM 的去除效能

2.1.1 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除

DOC 和 UV₂₅₄ 是表征 EOM 的典型指标。如图 2(a)所示,反应 30 min 后,PS、UV、VUV、UV/PS 和 VUV/PS 体系中 UV₂₅₄ 的去除率分别为 1.25%、46.0%、48.7%、65.4%、74.1%。可以看出,尽管 PS 是一种强氧化剂($E_{O_2S_2O_8^{2-}} = 2.01$ V),但它无法去除 EOM 中的芳香性有机物。而 EOM 中的芳香发色基团与不饱和 C=C 或 C=O 可直接吸收 UV 和 VUV 辐射^[17],故 UV 和 VUV 体系中 UV₂₅₄ 明显降低。VUV 体系中 UV₂₅₄ 的去除率略高于 UV 体系,这与 VUV 光解 H₂O 生成 HO· 有关(式(1)、(2)),此外,185 nm VUV 光子的直接光解也促进了 EOM 的降解。UV/PS 和 VUV/PS 体系中生成了 SO₄^{-·}(式(4)~(6))和 HO·(式(7))^[18],UV₂₅₄ 的去除率得以提升。特别在 VUV/PS 体系中,185 nm VUV 辐照可裂解 H₂O(式(1)、(2))和 PS(式(5))产生更多 ROS,故其对 UV₂₅₄ 的降解效果优于 UV/PS 体系。



如图 2(b)所示,DOC 的去除率遵循 VUV/PS (93.7%) > UV/PS (83.3%) > VUV (8.0%) > UV (4.1%) > PS (0.6%)。与 UV₂₅₄ 降解不同的是,UV 和 VUV 辐照对 EOM 的矿化效果不佳,说明芳香性有机物容易被分解或转化,却难以矿化^[19]。UV/PS 和 VUV/PS 体系中 DOC 的去除率显著提升,表明 EOM 矿化主要归因于 SO₄^{-·} 和 HO· 等 ROS 的氧化作用。此外,VUV、UV/PS 和 VUV/PS 体系中 EOM 矿化的 k_{obs} 分别为 0.002 7、0.059 1 和 0.100 0 min⁻¹,

$k_{obs, VUV/PS}$ 为 $k_{obs, UV/PS}$ 与 $k_{obs, VUV}$ 之和的 1.62 倍, 表明 VUV 与 PS 存在协同作用, 体现了 185 nm VUV 辐照在体系中的关键作用。

2.1.2 EOM 相对分子质量的变化

AOPs 通常会改变有机物相对分子质量 (M_w) 的大小及分布^[19]。因此, 考察了各体系反应 30 min 后, EOM 的相对分子质量分布情况, 结果如图 2(c) 所示。原 EOM 溶液中 $M_w > 100 \times 10^3 u$ 、($> 50 \sim 100$) $\times 10^3 u$ 、($> 10 \sim 50$) $\times 10^3 u$ 、($5 \sim 10$) $\times 10^3 u$ 和 $< 5 \times 10^3 u$ 的有机物分别占比 22.0%、8.0%、6.9%、19.9% 和 43.3%, 小分子有机物 ($M_w < 5 \times 10^3 u$) 占比最多。UV 和 VUV 辐照后, 大分子有机物 ($M_w > 100 \times 10^3 u$) 质量浓度不同程度减少, 而小分子有机物 ($M_w < 5 \times 10^3 u$) 质量浓度从 1.91 mg/L 分

别增加到 2.77、2.58 mg/L。这一现象表明, EOM 的高分子聚合结构被破坏, 裂解成小分子有机物及少量无机物, 进一步证实了 EOM 中的芳香性有机物易转化却难矿化。在 UV/PS 和 VUV/PS 体系中, 不同相对分子质量的有机物质量浓度均显著下降, 小分子有机物 ($M_w < 5 \times 10^3 u$) 质量浓度仍占主体地位。

如图 2(d) 所示, 进一步探究了 VUV/PS 体系中不同反应时间 EOM 相对分子质量的分布情况。反应 5 min 后, $M_w > 50 \times 10^3 u$ 的有机物质量浓度从 1.31 mg/L 降至 0.62 mg/L, 而 $M_w < 5 \times 10^3 u$ 的有机物质量浓度从 1.91 mg/L 增加到 2.85 mg/L; 随反应时间增加, 不同相对分子质量的有机物均被降解。这一现象表明, VUV/PS 体系中 ROS 优先将高相对分子质量物质转化为小分子有机物, 之后再将其矿化^[20]。

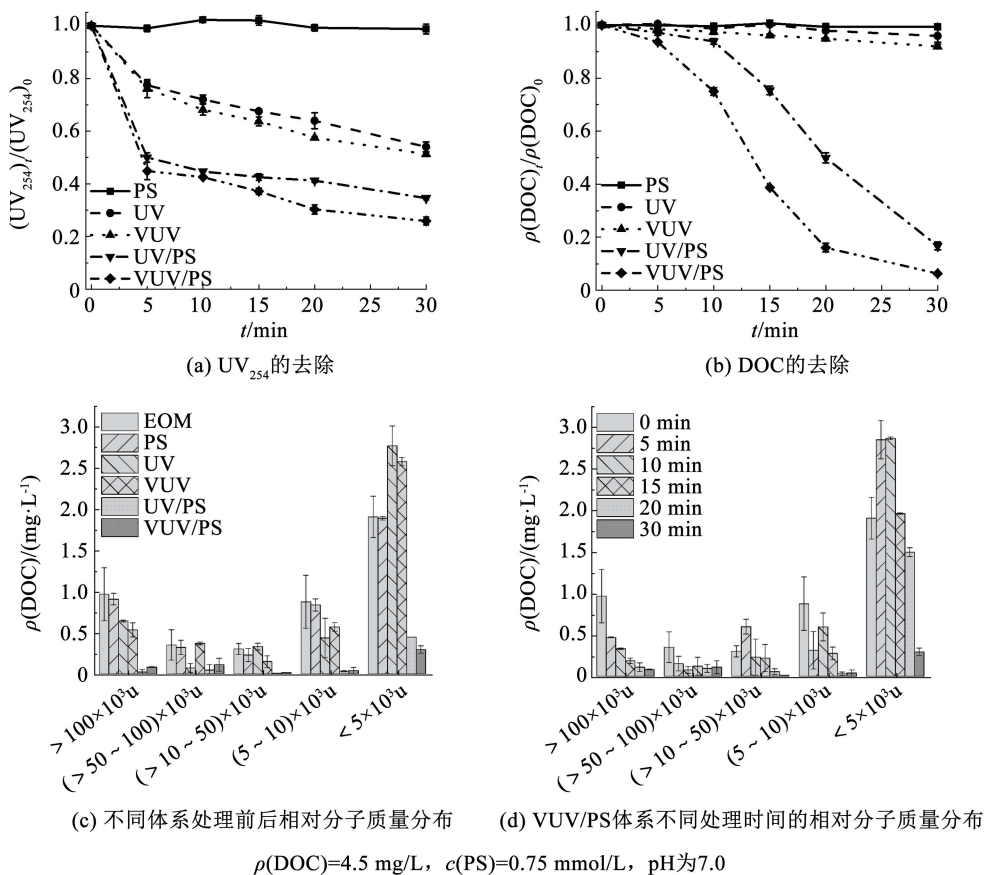


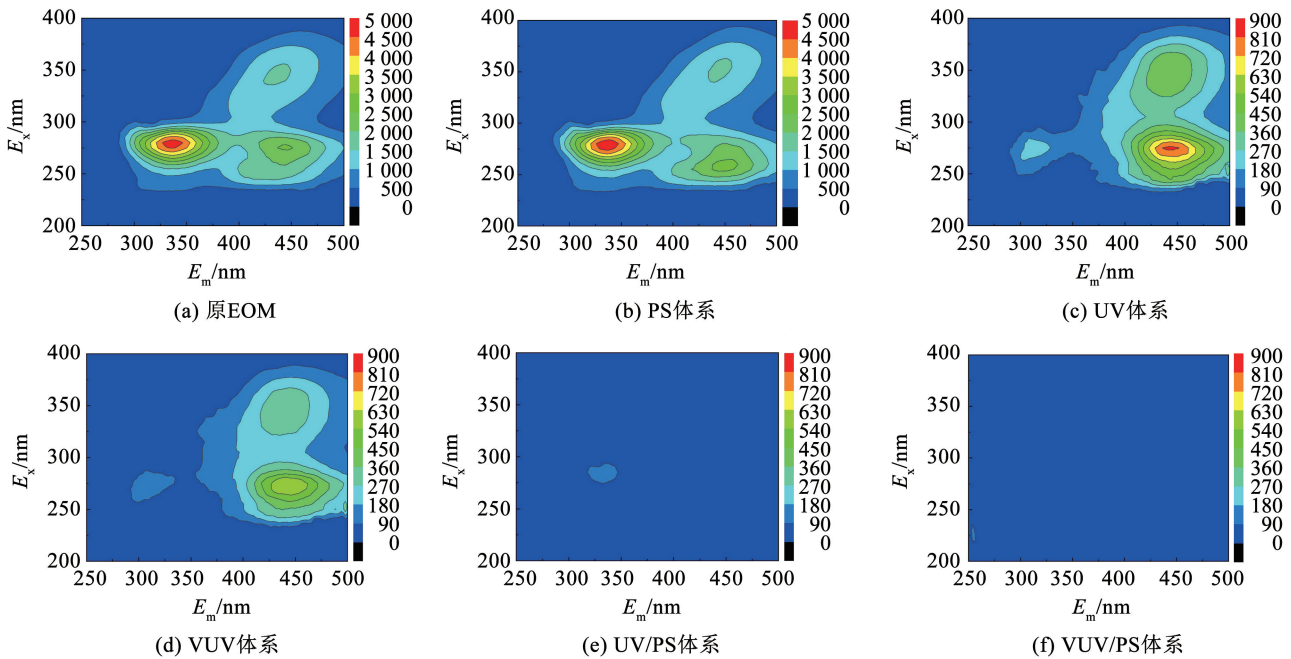
图 2 VUV/PS 及其对照体系中 EOM 的去除效果以及相对分子质量分布的变化

Fig. 2 Removal efficiency of EOM and changes in relative molecular weight distribution in VUV/PS and control systems

2.1.3 荧光有机物的变化

图 3 为 VUV/PS 及其对照体系降解 EOM 的三维荧光光谱图。原 EOM 溶液中 3 个荧光团的峰值分别位于激发/发射波长 (E_x/E_m) 为 280/340 nm (峰 T)、280/430 nm (峰 A) 和 350/430 nm (峰 C) 处, 分别代表溶解的微生物代谢物、类富里酸物质和类腐殖酸物质^[21]。其中, 峰 T 的荧光强度最高, 表明 EOM 中含有较高浓度的微生物代谢物。UV 和

VUV 辐照 30 min 后 (图 3(c)、(d)), 特征峰 T 消失, 特征峰 A 和 C 的荧光强度显著下降, 且峰 C 荧光强度最高。这一现象表明, 与类腐殖酸物质相比, 类富里酸物质、芳香蛋白和溶解的微生物代谢物更容易被转化。在 UV/PS 和 VUV/PS 体系中 (图 3(e)、(f)), 所有荧光峰几乎完全消失, 表明 EOM 中的荧光物质被有效去除。



$\rho(\text{DOC})=4.5 \text{ mg/L}$, $c(\text{PS})=0.75 \text{ mmol/L}$, pH 为7.0

图 3 VUV/PS 及其对照体系中 EOM 的 EEM 谱图

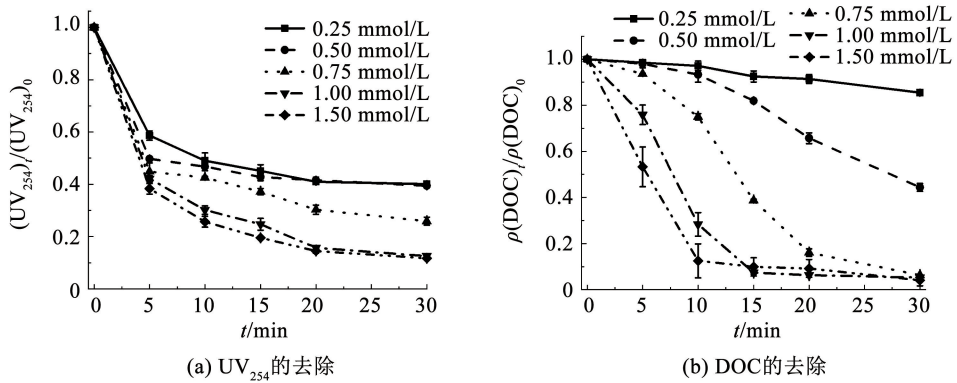
Fig. 3 EEM spectra of EOM in VUV/PS and control systems

2.2 典型因素对 VUV/PS 去除 EOM 的影响

2.2.1 PS 投加量的影响

PS 的初始投加量是影响 VUV/PS 工艺性能的重要因素之一。如图 4 所示, EOM 的去除率随 PS 投加量的增大而增加。当 PS 投加量增加到

1.5 mmol/L 时, UV_{254} 和 DOC 的去除率最高, 分别为 88.3% 和 95.9%。这是因为随着 PS 投加量的增加, 溶液中产生了更多的 ROS, 从而更有效地降解了 EOM。



$\rho(\text{DOC})=4.5 \text{ mg/L}$, pH 为7.0

图 4 PS 投加量对 VUV/PS 体系去除 EOM 的影响

Fig. 4 Effect of PS dosage on the removal of EOM in VUV/PS system

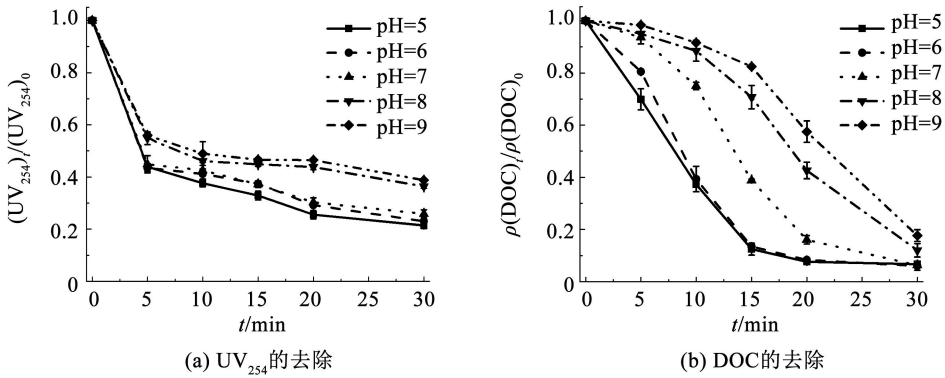
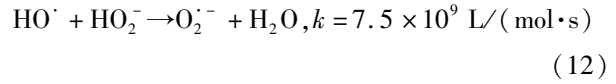
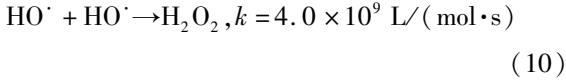
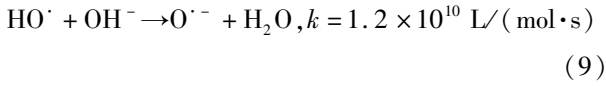
2.2.2 pH 的影响

研究了 VUV/PS 体系中 pH 为 5.0 ~ 9.0 时 EOM 的去除率, 结果如图 5 所示。随着初始 pH 由 5.0 增加至 9.0, UV_{254} 的去除率由 78.6% 降低至 61.2%, DOC 的去除率也从 93.3% 下降到 82.3%。显然, 酸性条件更有利于 EOM 的去除。

在 VUV/PS 体系中, 酸性条件下 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 是主要的 ROS^[16], 其强氧化性促进了 EOM 的降解。随着

pH 升高, 溶液碱性增强, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 与 OH^- 反应生成 HO^{\cdot} (式(8))。但 HO^{\cdot} 在碱性条件下氧化还原电位减弱^[22], 且 HO_2^{\cdot} 和 OH^- 清除作用增强, 导致 HO^{\cdot} 解离为低氧化能力的 $\text{O}^{\cdot -}$ (式(9)) 和 $\text{O}_2^{\cdot -}$ (式(10) ~ (12))^[23], 从而降低了 EOM 的去除率。
 $\text{SO}_4^{\cdot -} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}^{\cdot} + \text{SO}_4^{2-}$, $k = 6.5 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$

(8)



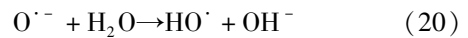
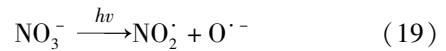
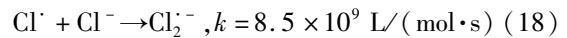
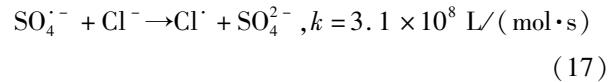
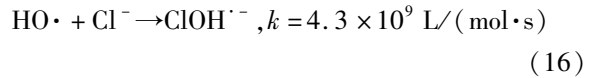
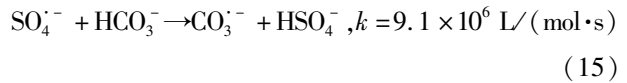
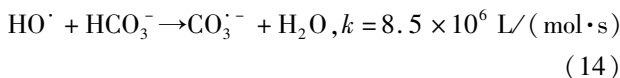
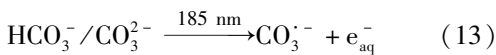
$\rho(\text{DOC})=4.5 \text{ mg/L}, c(\text{PS})=0.75 \text{ mmol/L}$

图 5 溶液初始 pH 对 VUV/PS 体系去除 EOM 的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on removal of EOM in VUV/PS system

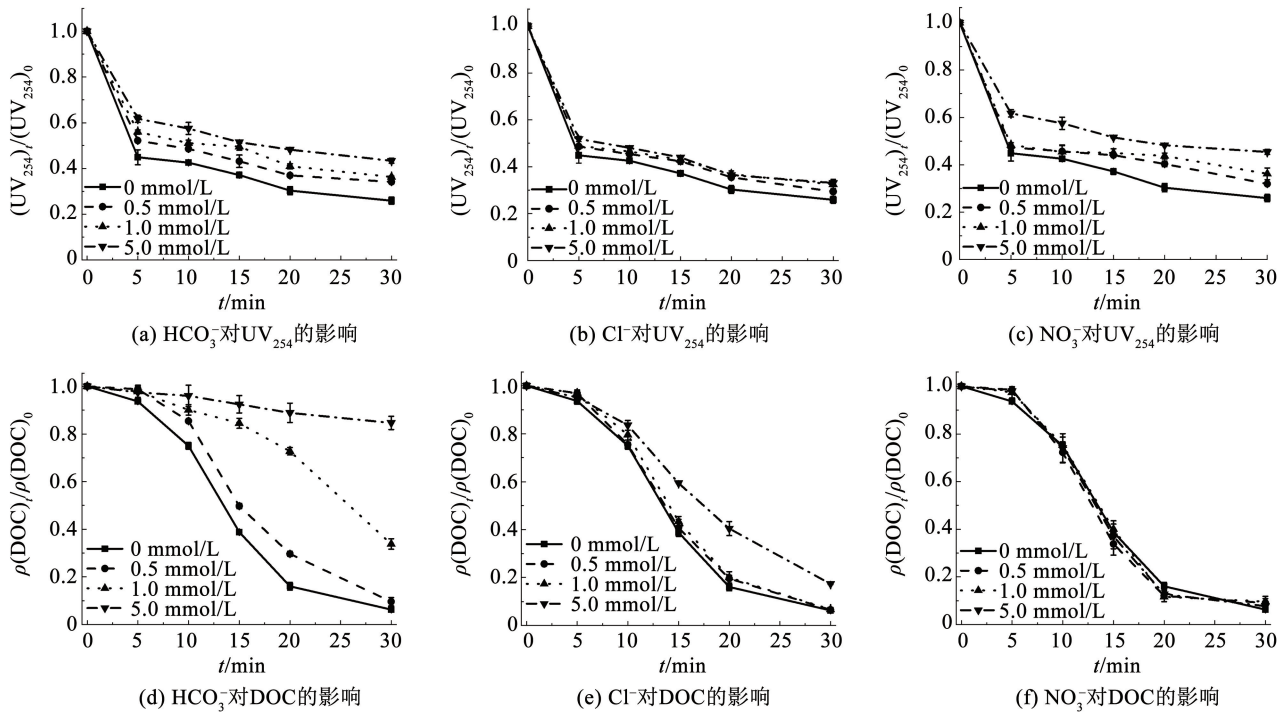
2.2.3 共存阴离子的影响

天然水体中普遍存在的无机阴离子对 AOPs 去除有机污染物可能造成影响^[24], 因此, 研究了 3 种典型阴离子 (HCO_3^- 、 Cl^- 和 NO_3^-) 对 VUV/PS 体系去除 EOM 的影响。如图 6 所示, HCO_3^- 和 Cl^- 显著抑制 EOM 去除。当 HCO_3^- 和 Cl^- 浓度从 0 增至 5.0 mmol/L 时, UV_{254} 的去除率分别下降至 56.6% 和 66.9%, DOC 的去除率也分别下降至 15.3% 和 82.6%。 HCO_3^- 和 Cl^- 的抑制作用主要源于两方面: 一是 HCO_3^- 和 Cl^- 在 185 nm 处的摩尔吸收系数分别为 464、3 036 $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 能够与 PS 竞争 VUV 光子 (式 (13)), 干扰了 EOM 的直接光解和 ROS 的产生; 二是 HCO_3^- 和 Cl^- 的自由基清除作用, 能捕获 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{HO} \cdot$ 生成氧化能力较低的 $\text{CO}_3^{\cdot -}$ 、 $\text{Cl} \cdot$ 、 $\text{Cl}_2^{\cdot -}$ 和 $\text{ClOH}^{\cdot -}$ (式 (14) ~ (18))^[25], 进而降低 EOM 的降解效率。与 HCO_3^- 和 Cl^- 相比, NO_3^- 对 VUV/PS 体系的影响较小。如图 6 (c)、(f) 所示, NO_3^- 浓度从 0 增加到 5.0 mmol/L, UV_{254} 的去除率从 74.1% 下降到 54.6%, 而 DOC 的去除率仅从 93.7% 下降到 90.4%。这是由于 NO_3^- 具有较强的紫外光屏蔽效果, 降低了 EOM 在 254 nm 处的紫外吸收, 使得 UV_{254} 的去除率降低。然而, NO_3^- 可以通过光解产生 $\text{HO} \cdot$ (式 (19)、(20)), 因此, NO_3^- 对 DOC 去除的影响并不明显。



2.2.4 溶解氧的影响

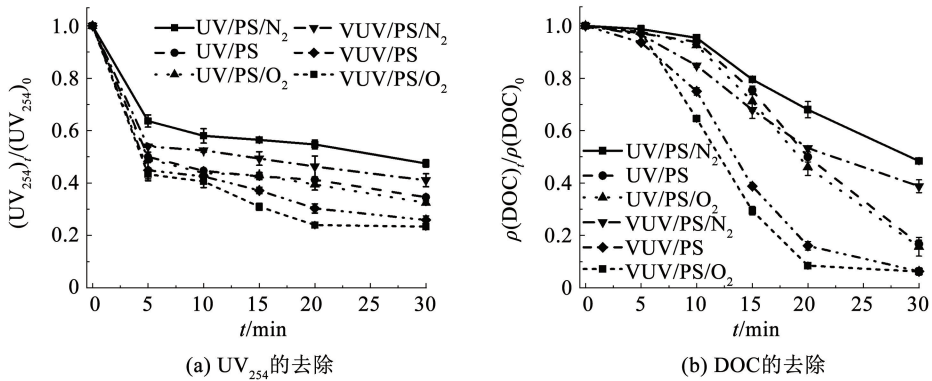
研究表明, 溶解氧质量浓度的增加可有效促进 VUV-AOPs 及 PS-AOPs 中污染物的降解^[26-27]。因此, 在不同曝气条件下, 研究了溶解氧对 VUV/PS 体系去除 EOM 的影响。采用便携式溶解氧测定仪监测溶解氧质量浓度, 在曝氧气、不曝气和曝氮气时, 溶解氧质量浓度在实验过程中均保持稳定, 分别为 0.3、7.9、35.4 mg/L。如图 7 所示, UV_{254} 的去除率随着溶解氧质量浓度的增大而增加, 分别为 58.9%、74.1% 和 76.6%; DOC 的去除率也同样随着溶解氧质量浓度的增大而增加, EOM 矿化的 k_{obs} 分别为 0.033 9、0.100 0、0.108 1。在 UV/PS 工艺中, UV_{254} 和 DOC 的去除也遵循以下规律: 曝氧气 > 不曝气 > 曝氮气。结果表明, 溶解氧质量浓度的增加促进了 EOM 的降解。但 EOM 的去除率与溶解氧质量浓度不成正比, 这可能与不同曝气条件下 ROS 的产量有关。因此, 在 2.3.2 节中详细探讨了溶解氧对 VUV/PS 体系的影响机制。



$\rho(\text{DOC})=4.5 \text{ mg/L}$, $c(\text{PS})=0.75 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=7.0$

图 6 共存阴离子对 VUV/PS 体系去除 EOM 的影响

Fig. 6 Effect of coexisting anions on removal of EOM in VUV/PS system



$\rho(\text{DOC})=4.5 \text{ mg/L}$, $c(\text{PS})=0.75 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=7.0$

图 7 曝气条件对 EOM 去除的影响

Fig. 7 Effect of bubbling gases on removal of EOM

2.3 反应机制探讨

2.3.1 活性氧化物种的鉴定

采用香豆素(COU)作为 HO^\cdot 的荧光探针^[15], 检验 VUV/PS 体系生成 HO^\cdot 的能力。如图 8 所示, 在 UV/PS 和 VUV/PS 体系中都检测到了香豆素与 HO^\cdot 反应生成的特征荧光产物——7-羟基香豆素(7-HC), 说明两个系统中均产生了 HO^\cdot , 且其荧光强度均随着反应时间的延长而增加, HO^\cdot 可以在这两个体系中持续生成。此外, VUV/PS 体系中 7-HC 的荧光强度超过了 UV/PS 体系, 证明 VUV 辐照能够促进 HO^\cdot 的产生。

NB 和 mTA 被用作 HO^\cdot 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的特征探针化

合物^[16,18], HO^\cdot 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的稳态浓度 ($c(\text{HO}^\cdot)_{\text{ss}}$ 和 $c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}$) 可根据式 (21) ~ (25) 计算。 $k_{\text{体系, 探针化合物}}$ 为各体系中 NB 和 mTA 降解的拟一级动力学常数。NB 和 HO^\cdot 反应的二级速率常数为 $k_{\text{HO}^\cdot, \text{NB}} = 3.90 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, mTA 与 HO^\cdot 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应的二级速率常数分别为 $k_{\text{HO}^\cdot, \text{mTA}} = 7.60 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 和 $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{mTA}} = 2 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ^[28-29]。

$$c(\text{HO}^\cdot)_{\text{ss, VUV}} = \frac{k_{\text{VUV, NB}} - k_{\text{VUV, NB, TBA}}}{k_{\text{HO}^\cdot, \text{NB}}} \quad (21)$$

$$c(\text{HO}^\cdot)_{\text{ss, UV/PS}} = \frac{k_{\text{UV/PS, NB}} - k_{\text{UV, NB}}}{k_{\text{HO}^\cdot, \text{NB}}} \quad (22)$$

$$c(\text{HO}^\cdot)_{\text{ss, VUV/PS}} = \frac{k_{\text{VUV/PS, NB}} - k_{\text{VUV, NB, TBA}}}{k_{\text{HO}^\cdot, \text{NB}}} \quad (23)$$

$$c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss,UV/PS}} = \frac{k_{\text{UV/PS,mTA}} - k_{\text{UV,mTA}} - k_{\text{HO}^{\cdot},\text{mTA}} c(\text{HO}^{\cdot})_{\text{ss,UV/PS}}}{k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{mTA}}} \quad (24)$$

$$c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss,VUV/PS}} = \frac{k_{\text{VUV/PS,mTA}} - k_{\text{VUV,mTA,TBA}} - k_{\text{HO}^{\cdot},\text{mTA}} c(\text{HO}^{\cdot})_{\text{ss,VUV/PS}}}{k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{mTA}}} \quad (25)$$

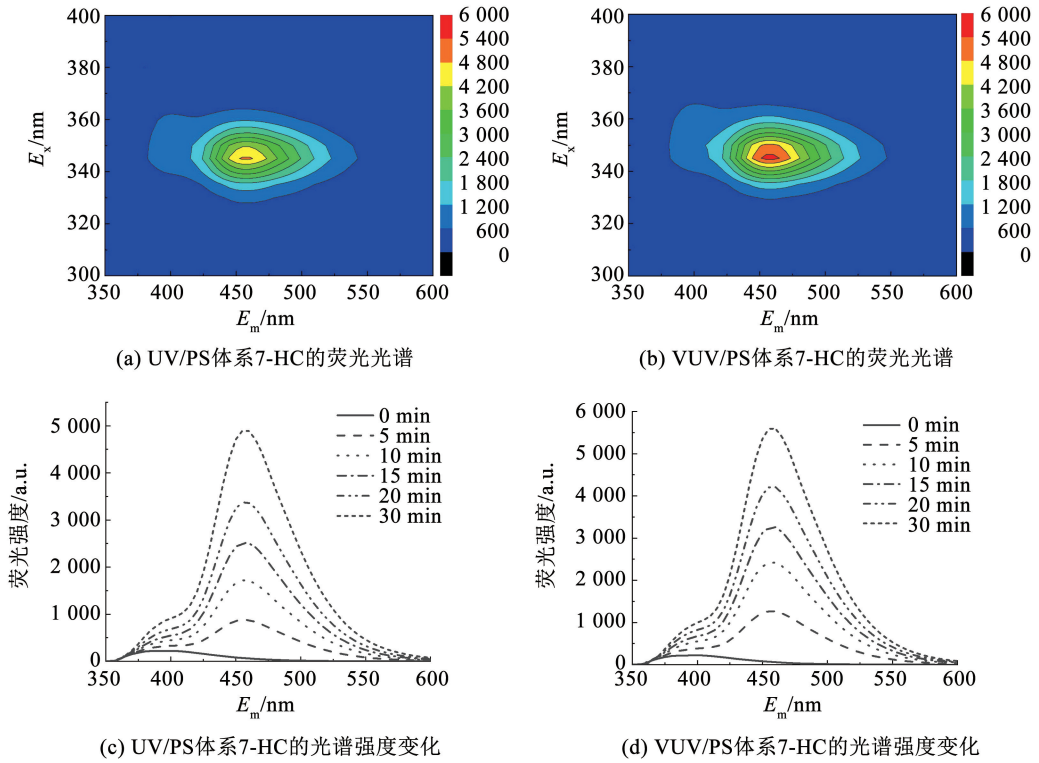


图 8 VUV/PS 及 UV/PS 体系中 7-羟基香豆素的荧光光谱和荧光发射光谱强度变化
 $c(\text{COU})=1.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{PS})=0.75 \text{ mmol/L}$, pH 为 7.0

Fig. 8 Fluorescence EEM spectra and changes of fluorescence intensity of 7-hydroxycoumarin in VUV/PS and UV/PS systems

在 VUV/PS 体系中,测得 $c(\text{HO}^{\cdot})_{\text{ss}}$ 和 $c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}$ 分别为 4.78×10^{-13} 、 $1.51 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$;在 UV/PS 体系中,测得 $c(\text{HO}^{\cdot})_{\text{ss}}$ 和 $c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}$ 分别为 2.95×10^{-13} 、 $0.84 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 。VUV/PS 体系中的 $c(\text{HO}^{\cdot})_{\text{ss}}$ 和 $c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}$ 均为 UV/PS 体系的 1.6 倍,表明 185 nm VUV 辐照促进了 ROS 的生成。具体来说, H_2O 强烈吸收 VUV 辐照生成 HO^{\cdot} 、 H^{\cdot} 和 e_{aq}^- (式(1)、(2)), e_{aq}^- 进一步与 PS 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(6))。同时,254 nm UV 辐照和 185 nm VUV 辐照均可活化 PS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(4)、(5)),随后与 H_2O 反应生成 HO^{\cdot} (式(7))。由于 185 nm VUV 辐照的贡献,VUV/PS 体系中的 ROS 生成能力较 UV/PS 体系更强。

2.3.2 溶解氧对 VUV/PS 体系降解 EOM 的影响机制

溶解氧可以明显促进 EOM 的降解,这可能与 VUV/PS 体系中 ROS 生成与转化有关。图 9 展示了 VUV/PS 工艺中有关 O_2 参与的 ROS 可能的产生与转化机制。因此,通过测定不同曝气条件下 HO^{\cdot} 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的稳态浓度,进一步探究了溶解氧对 VUV/PS

体系的影响机制。

由图 10 (a) 可知,无氧(曝氮气)条件下 $c(\text{HO}^{\cdot})_{\text{ss}}$ 最低,有氧条件下(不曝气及曝空气) $c(\text{HO}^{\cdot})_{\text{ss}}$ 明显增加。在 VUV 辐照下,无氧时 HO^{\cdot} 主要源于 VUV 辐照对 H_2O 的裂解(式(1)、(2));而有氧条件下, O_2 与 H^{\cdot} 和 e_{aq}^- 反应生成 H_2O_2 (式(26)~(31)),或吸收 VUV 辐照生成 O_3 (式(32)),再由 O_3 光解生成 H_2O_2 (式(33))。 H_2O_2 进而光解产生 HO^{\cdot} (式(34))。因此,VUV 体系中 HO^{\cdot} 产量顺序为:曝氧气 > 不曝气 > 曝氮气。UV/PS 和 VUV/PS 体系中 $c(\text{HO}^{\cdot})_{\text{ss}}$ 比 VUV 高一个数量级,主要归因于 PS 的光解(式(4)~(8))。此外,在基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化工艺中, O_2 可以转化为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 HO_2^{\cdot} [30];同时, HO^{\cdot} 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以与包含芳环、胺类、羧酸盐等官能团的有机物生成相应的有机自由基 (R^{\cdot}) (式(39)、(40)), R^{\cdot} 再与 O_2 生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 HO_2^{\cdot} (式(41)、(42)) [30],进而转化为 HO^{\cdot} (式(29)~(31)、(34))。因此,UV/PS 和 VUV/PS 体系中 HO^{\cdot} 产量随溶解氧质量浓度升高而增加。

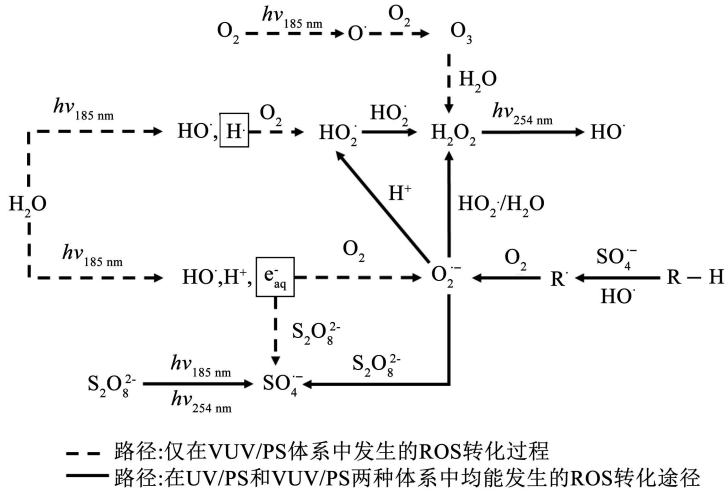
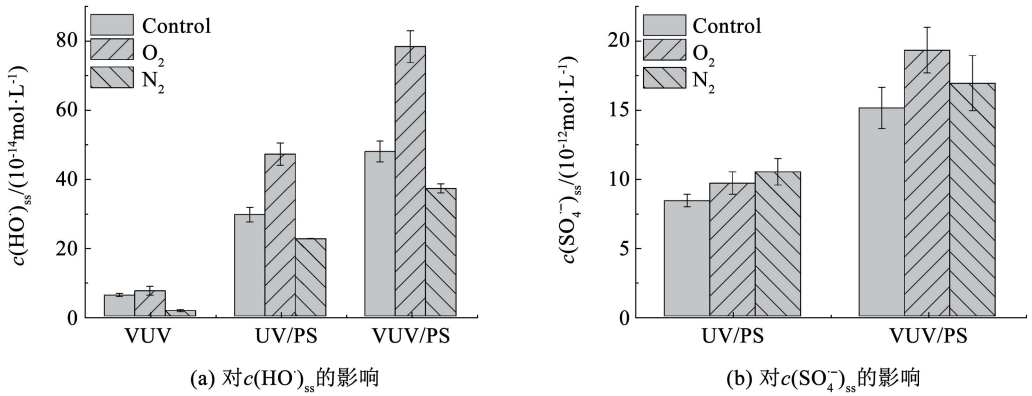


图 9 VUV/PS 体系 ROS 的转化途径

Fig. 9 Transformation pathways of ROS in VUV/PS system



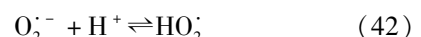
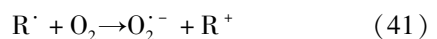
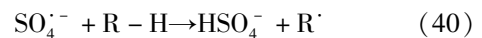
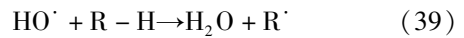
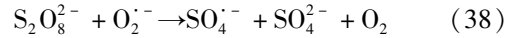
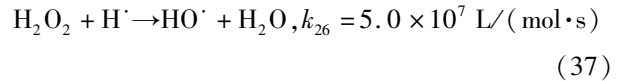
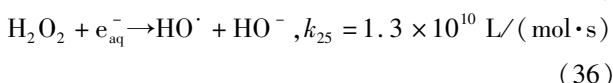
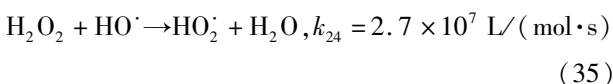
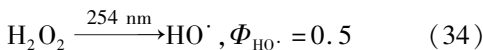
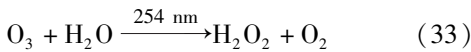
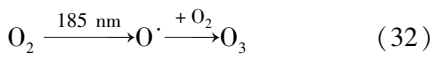
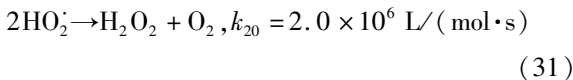
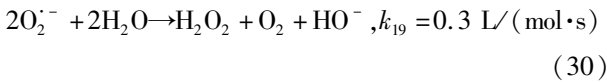
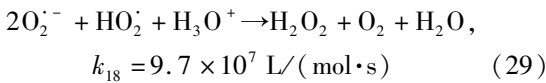
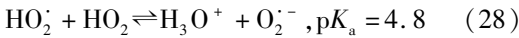
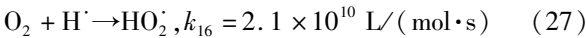
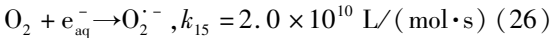
(a) 对 $c(\text{HO}\cdot)_{ss}$ 的影响

(b) 对 $c(\text{SO}_4\cdot^-)_{ss}$ 的影响

$\rho(\text{DOC})=4.5 \text{ mg/L}$, $c(\text{NB})=c(\text{mTA})=0.05 \text{ mmol/L}$, $c(\text{PS})=0.75 \text{ mmol/L}$, pH 为7.0

图 10 曝气条件对 EOM 去除及自由基稳态浓度的影响

Fig. 10 Effect of bubbling gases on removal of EOM and steady-state concentration of ROS



如图 10 (b) 所示, 在 UV/PS 和 VUV/PS 体系中, 曝氧气和氮气条件下 $c(\text{SO}_4\cdot^-)_{ss}$ 均高于不曝气条件。在 VUV/PS 体系中, 无氧时 e_{aq}^- 主要与 PS 反应生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ (式(6)); 在有氧条件下, e_{aq}^- 与 O_2 反应生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (式(26)), $\text{O}_2^{\cdot-}$ 部分转化为 $\text{HO}\cdot$ (式(29) ~ (31)、(34)), 部分与 PS 反应生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ (式(38))。因此, 随着溶解氧质量浓度从 0.3 mg/L (曝氮气) 增加至 7.9 mg/L (不曝气), e_{aq}^- 的转化由主要生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ 转变为同时生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\text{HO}\cdot$, $c(\text{SO}_4\cdot^-)_{ss}$ 从 $1.69 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 下降到 $1.51 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 。当

溶解氧增加至 35.4 mg/L, O_2^- 生成量增加, 其与 PS 反应生成 SO_4^- 的产量也随之提升(式(38))。因此, 曝氧气时 $c(SO_4^-)_{ss}$ (1.93×10^{-11} mol/L) 最高。

基于以上分析可以得出, EOM 在 VUV/PS 体系中的高效矿化主要归因于 HO^\cdot 和 SO_4^- , 溶解氧通过促进以 HO^\cdot 和 SO_4^- 为主的 ROS 生成, 促进了 EOM 的降解。

2.4 VUV/PS 体系对 EOM 生成 DBPs 的影响

鉴于 EOM 是 DBPs 的重要前体物, 进一步考察了经 VUV/PS 及其对照体系处理后, EOM 在后续氯消毒过程中 DBPs 的生成情况。如图 11 所示, 未经处理的原 EOM 溶液经氯消毒后 C-DBPs 和 N-DBPs 生成量分别为 265.53、0.50 $\mu\text{g/L}$, 经 PS 处理后, C-DBPs 和 N-DBPs 生成量分别变为 242.23、0.62 $\mu\text{g/L}$, PS 对 DBPs 的形成没有显著影响。经过 UV、VUV、UV/PS 和 VUV/PS 处理后, C-DBPs 生成量分别下降至 239.50、212.32、28.82、14.35 $\mu\text{g/L}$, N-DBPs 生成量分别为 4.82、4.66、1.99、0.42 $\mu\text{g/L}$, 3 个对照体系中 N-DBPs 的生成量反而显著增加。在 VUV/PS 体系中 DBPs 总生成量最低, 表明 VUV/PS 体系是控制 DBPs 生成的有效手段。

深入分析 DBPs 的构成, TCM 和 TCAA 占比最高, 这可能与 EOM 中丰富的蛋白质为氯化反应生成 TCM 和 TCAA 提供了充足的反应位点有关^[31]。尽管 UV 辐照后 C-DBPs 的总量有所减少, 但仅 TCM 质量浓度降低, 而 DCAA 和 TCAA 的质量浓度增加, 这可能与 EOM 特性的变化有关。UV 和 VUV 辐照有效降解蛋白质和类腐殖酸有机物(图 2(c)、(d)), 进而降低 TCM 生成量^[32]。部分大分子有机物在此过程中转化为更易与氯反应的小分子有机物, 生成更多 DCAA 和 TCAA^[33]。UV/PS 和 VUV/PS 处理后, 所有 C-DBPs 的质量浓度显著降低, 归因于这两种体系优越的矿化效果。

EOM 中, 蛋白质和氨基酸作为主要有机氮源, 是形成 N-DBPs 的重要前体物。UV 及 VUV 辐照能将大分子有机物转化为游离氨基酸和脂肪酸等小分子^[34], 进而促进与氯反应生成 N-DBPs^[35]。UV/PS 处理后, 被氧化的氨基酸与氯反应生成更多有机氯胺($-\text{NHCl}_2$ 和 $-\text{NCl}_2$)^[32], 其后续降解导致 N-DBPs 质量浓度增加。此外, UV/PS 体系中仅观察到 DCAN 生成, 表明 DCAN 比 TCAN 更易形成。VUV/PS 体系中 N-DBPs 生成量最低, 可能是大部分 N-DBPs 前体物被矿化为无机物所致。

2.5 VUV/PS 体系在天然含藻水中的应用

藻华期间, EOM 在水源中普遍积累。为评估 VUV/PS 体系在实际水体中去除 EOM 的效能, 从 3 个发生藻华的饮用水源地采集了水样(RW 1~3)。如图 12(a)、(b) 所示, RW 1 和 RW 2 水样中 UV_{254} 和 DOC 的去除率与超纯水相近, 表明低浓度的阴离子(表 1)对 EOM 去除影响较小。但 RW 3 水样中, 高浓度阴离子显著抑制 DOC 和 UV_{254} 的去除, 特别是 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度分别高达 0.47、0.46 mmol/L。尽管如此, 3 个水样中 DOC 和 UV_{254} 均呈下降趋势, 表明 VUV/PS 体系对天然水中 EOM 降解具有显著效果。

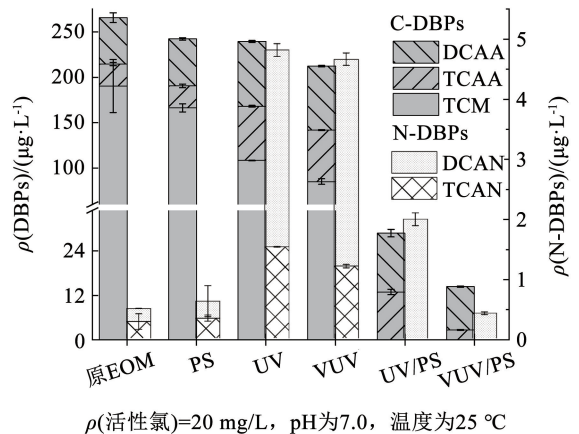


图 11 VUV/PS 和其对照体系对 DBPs 生成量的影响

Fig. 11 Effect of VUV/PS and its control systems on formation of DBPs

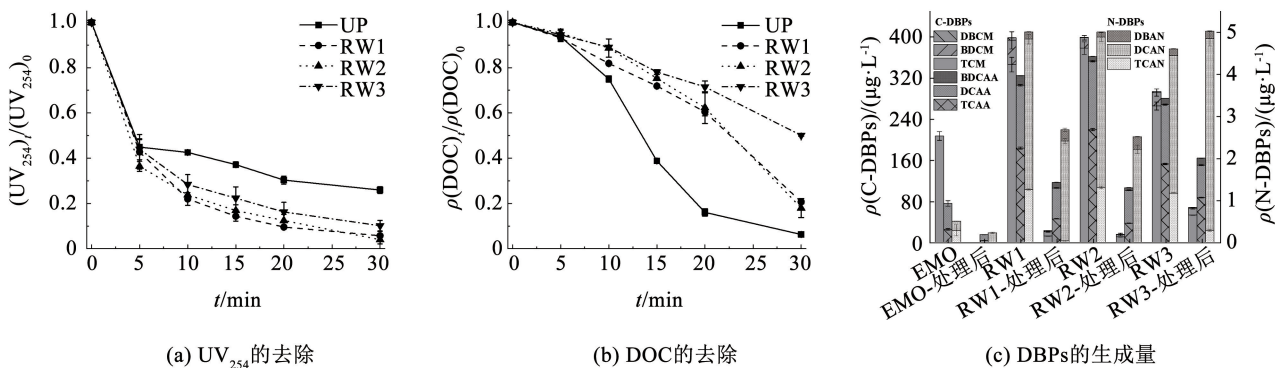


图 12 VUV/PS 体系对天然含藻水中 EOM 的去除及 DBPs 生成的影响

Fig. 12 Effect of VUV/PS system on the EOM removal and generation of DBPs formation in natural algal-containing water

如图 12(c) 所示, 进一步研究了 VUV/PS 体系对 DBPs 生成的影响。由于实际水样中存在溴离子 (Br^-), 检测到 Br-DBPs 的形成。经 VUV/PS 处理后, RW 1 和 RW 2 水样中 C-DBPs 和 N-DBPs 生成量分别下降 80.9% 和 46.6% 以上; 而在 RW 3 水样中, C-DBPs 生成量下降 59.8%, 但 N-DBPs 产量增加 9.1%。这表明 VUV/PS 体系对 N-DBPs 前体物的去除能力相对较弱。在 RW 1-RW 3 水样中, DBPs 总量分别下降了 81.2%、83.9% 和 59.8%, 表明 VUV/PS 体系可有效减少天然含藻水中 DBPs 的形成, 具有实际应用潜力。

3 结 论

1) VUV/PS 体系在 EOM 降解和矿化方面表现优异, UV_{254} 和 DOC 的去除率分别为 74.1% 和 93.7%。EOM 的有效矿化主要归因于 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化作用。在随后的氯化消毒过程中, DBPs 的形成也得到了有效控制。

2) PS 投加量的增加可以促进 EOM 的降解, 溶液初始 pH 升高、 HCO_3^- 及 Cl^- 浓度的增加会抑制 EOM 的降解, NO_3^- 对 EOM 的矿化没有明显影响。

3) 在 VUV/PS 体系中, 溶解氧促进了 ROS 的产生, 进而促进了 EOM 的去除。当溶解氧质量浓度从 0.3 mg/L 增加到 35.4 mg/L 时, $c(\text{HO}\cdot)_{\text{ss}}$ 从 3.71×10^{-13} mol/L 增加到 7.83×10^{-13} mol/L, $c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}$ 从 1.69×10^{-11} mol/L 增加到 1.93×10^{-11} mol/L。

4) VUV/PS 体系能够有效去除天然含藻水中的有机物, 且显著降低 DBPs 的生成量。

参考文献

[1] 邢加建. 紫外/氯预处理控制超滤膜污染的效能与机制研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021
XING Jiajian. Efficiency and mechanism of UV/chlorine based pretreatments for ultrafiltration membrane fouling control [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021

[2] LEPPARD G G. Colloidal organic fibrils of acid polysaccharides in surface waters: electron-optical characteristics, activities and chemical estimates of abundance [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, 120(1): 1. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03676-X

[3] JIE Xu, ZHAO Yanxia, GAO Baoyu, et al. The influence of algal organic matter produced by microcystis aeruginosa on coagulation-ultrafiltration treatment of natural organic matter [J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 418. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.198

[4] CHENG Xiaoxiang, SONG Wenxin, TAN Fengxun, et al. Novel calcium hypochlorite/ferrous iron as an ultrafiltration membrane pretreatment process for purifying algae-laden water [J]. *Environmental Research*, 2024, 240: 117572. DOI: 10.1016/j.envres.2023.117572

[5] 方晶云. 蓝藻细胞及藻类有机物在氯化消毒中副产物的形成机

理与控制 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010
FANG Jingyun. Formation and control of disinfection by-products in chlorination of B-G algae and algal organic matter (AOM) [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010

[6] 杜锦滢. 真空紫外/臭氧处理藻类有机物缓解超滤膜污染过程机制研究 [D]. 重庆大学: 重庆大学, 2022
DU Jinying. Study on process mechanism of vacuum ultraviolet/ozone for algal organic matter treatment to alleviate ultrafiltration membrane fouling [D]. Chongqing: Chongqing University, 2022

[7] 陈秩群. 紫外/过硫酸盐除藻及对消毒副产物生成影响研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017
CHEN Yiqun. Removal of algae and the impact on subsequent formation of disinfection byproducts using UV/persulfate process [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017

[8] 陈徐庆, 唐玉朝, 伍昌年, 等. 真空紫外协同 Co^{2+} 催化过硫酸氢钾降解罗丹明 B [J]. *环境科学研究*, 2024, 37(4): 822
CHEN Xuqing, TANG Yuchao, WU Changnian, et al. Degradation of Rhodamine B by potassium peroxymonosulfate synergistically catalyzed by vacuum ultraviolet and Co^{2+} [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2024, 37(4): 822

[9] KRISTIN Z, BOERNICK H, WORCH E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment: a review [J]. *Water Research*, 2014, 52: 131. DOI: 10.1016/j.watres.2013.12.034

[10] GHOLAMREZA M, POURAKBAR M, AGHAYANI E, et al. Investigating the aerated VUV/Ps process simultaneously generating hydroxyl and sulfate radicals for the oxidation of cyanide in aqueous solution and industrial wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 673. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.178

[11] SUN Yuqing, CHO Dongwan, NIGEL J D, et al. Degradation of antibiotics by modified vacuum-UV based processes: mechanistic consequences of H_2O_2 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in the presence of halide ions [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664: 312. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.006

[12] 刘明, 黄妍妍, 史金玉, 等. 真空紫外/紫外/过硫酸盐工艺降解水中全氟辛酸 [J]. *环境工程学报*, 2023, 17(5): 1409
LIU Ming, HUANG Yanyan, SHI Jinyu, et al. Aquatic perfluorooctanoic acid degradation by a vacuum-ultraviolet/ultraviolet/persulfate process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(5): 1409

[13] LUO Jiming, LIU Tongcai, ZHANG Danyu, et al. The individual and co-exposure degradation of benzophenone derivatives by UV/ H_2O_2 and UV/PDS in different water matrices [J]. *Water Research*, 2019, 159: 102. DOI: 10.1016/j.watres.2019.05.019

[14] YANG Lixiang, LI Mengkai. A green method to determine VUV (185 nm) fluence rate based on hydrogen peroxide production in aqueous solution [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2018, 94(4): 821. DOI: 10.1111/php.12913

[15] CHEN Shengnan, ZHAO Zhiwei, CUI Fuyi, et al. Comparative study of UV/chlorine and VUV/chlorine as ultrafiltration membrane pretreatment techniques: performance, mechanisms and DBPs formation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132249. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.132249

[16] XIAO Yongjun, ZHANG Lifeng, ZHANG Wei, et al. Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/ H_2O_2 processes [J]. *Water Research*, 2016, 102: 629. DOI: 10.1016/j.watres.2016.07.004

[17] DONG Feilong, LIN Qiefeng, LI Cong, et al. Impacts of pre-

- oxidation on the formation of disinfection byproducts from algal organic matter in subsequent chlor(am)ination: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 141955. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141955
- [18] LIU Yudan, WU Jingke. The overlooked role of UV185 induced high-energy excited states in the dephosphorization of organophosphorus pesticide by VUV/persulfate [J]. *Chemosphere*, 2023, 334: 138993. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138993
- [19] TIAN Jiayu, WU Cuiwei, YU Huarong, et al. Applying ultraviolet/persulfate (UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter (NOM) in surface water [J]. *Water Research*, 2018, 132: 190. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.005
- [20] CHANG Xinqiang, LIN Tao, MO Jiachen, et al. Coagulation combined with ultraviolet irradiation activated sodium percarbonate as pretreatment prior to ultrafiltration: analysis of free radical oxidation mechanism and membrane fouling control [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132049. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132049
- [21] NAOMI H, BAKER A, REYNOLDS D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters: a review [J]. *River Research and Applications*, 2007, 23(6): 631. DOI: 10.1002/rra.1005
- [22] WANG Chuang, ZHAO Zhiwei, DENG Xiaoyong, et al. Ultrafast oxidation of emerging contaminants by novel VUV/Fe²⁺/PS process at wide pH range: performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131921. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131921
- [23] WANG Dong, DUAN Xiaodi, HE Xuexiang, et al. Degradation of dibutyl phthalate (DBP) by UV-254 nm/H₂O₂ photochemical oxidation: kinetics and influence of various process parameters [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(23): 23772. DOI: 10.1007/s11356-016-7569-1
- [24] YU Yang, LI Ning, LU Xukai, et al. Co/N co-doped carbonized wood sponge with 3D porous framework for efficient peroxymonosulfate activation: performance and internal mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126735. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126735
- [25] DU Jinying, WANG Chuang, ZHAO Zhiwei, et al. Mineralization, characteristics variation, and removal mechanism of algal extracellular organic matter during vacuum ultraviolet/ozone process [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 820: 153298. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153298
- [26] LIU Haizhou, BRUTON T A, LI Wei, et al. Oxidation of benzene by persulfate in the presence of Fe(III)-and Mn(IV)-containing oxides: stoichiometric efficiency and transformation products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 890. DOI: 10.1021/acs.est.5b04815
- [27] TSUTOMU T, WADA T, FUJIMOTO K, et al. Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 1103. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.162
- [28] NETA P V, ZEMEL M H. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society, American Chemical Society*, 1977, 99(1): 163. DOI: 10.1021/ja00443a030
- [29] BUXTON G V, GREENSTOCK C L. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513. DOI: 10.1063/1.555805
- [30] XU Xiyan, PLIEGO G, JUAN A, et al. Mineralization of naphtenic acids with thermally-activated persulfate: the important role of oxygen [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 355. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.07.009
- [31] ZHANG Hua, QU Jiuhui, LIU Huijuan, et al. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from sewage treatment plant and the related disinfection by-products formation potential [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2): 1433. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.057
- [32] DONG Feilong, LIN Qiufeng, DENG Jing, et al. Impact of UV irradiation on *Chlorella* sp. damage and disinfection byproducts formation during subsequent chlorination of algal organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 519. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.282
- [33] ZAHRA A, MOUSSAVI G, MOHAMMADI S, et al. Development of a VUV-UVC/peroxymonosulfate, continuous-flow advanced oxidation process for surface water disinfection and natural organic matter elimination: application and mechanistic aspects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124634. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124634
- [34] JOHNSON W P, BAO G B, JOHN W. Specific UV absorbance of aldrich humic acid: changes during transport in aquifer sediment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(4): 608. DOI: 10.1021/es010920x
- [35] HOW Z T, LINGE K L, Busetti F, et al. Organic chloramines in drinking water: an assessment of formation, stability, reactivity and risk [J]. *Water Research*, 2016, 93: 65. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.006

(编辑 刘 彤)