

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.030



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



真空紫外/过硫酸盐工艺去除藻类有机物的 效能与机理

崔福义, 姚映耘, 李莉, 赵志伟
(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要: 在饮用水源受蓝藻水华影响期间, 藻类代谢会产生大量藻类有机物(AOM), AOM 易与氯消毒剂反应生成消毒副产物(DBPs), 对供水水质和饮用水安全构成威胁。以紫外(UV)、真空紫外(VUV)、过硫酸盐(PS)和紫外/过硫酸盐(UV/PS)等工艺为对照组, 探究真空紫外/过硫酸盐(VUV/PS)工艺去除 AOM 和减少 DBPs 生成的效能与机理。结果表明, VUV/PS 工艺去除 AOM 的效能优于对照工艺, DOC 和 UV_{254} 的去除率分别达 74.7%、70.7%, 荧光有机物的去除率也超过 82.2%。此外, AOM 的去除效果随 PS 投加量的增加和溶液初始 pH 值的降低而增强。自由基探针实验进一步证实, VUV/PS 工艺中的主要活性氧化物种(ROS)为羟基自由基和硫酸根自由基, 测得二者的稳态浓度分别为 4.78×10^{-13} 、 1.51×10^{-11} mol/L。VUV/PS 工艺通过 VUV 光解与 ROS 的氧化作用共同实现了 AOM 的高效去除, 且 VUV 有效促进了 ROS 的生成与转化。在后续氯消毒过程中, 经过 VUV/PS 处理的 AOM 所生成的 DBPs 总量及其理论毒性显著下降。VUV/PS 工艺在富含 AOM 的水源水处理中有广阔的应用前景。

关键词: 藻类有机物; 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:** 2096-6717(2025)04-0197-11

Efficiency and mechanism of ultraviolet/persulfate process for algal organic matter removal

CUI Fuyi, YAO Yingyun, LI Li, ZHAO Zhiwei

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Algal blooms in drinking water sources produce a large amount of algal organic matter (AOM), and AOM can react with chlorine to produce disinfection by-products (DBPs), significantly endangering the water quality. Thus, the vacuum ultraviolet/persulfate (VUV/PS) process was employed to remove AOM and reduce the disinfection by-products (DBPs) formation. The VUV/PS process demonstrated superior efficiency in AOM removal compared to UV/PS, VUV, UV, and PS processes, achieving removal rates of dissolved organic carbon (DOC) and UV_{254} of 74.7% and 70.7%, respectively. Additionally, the removal rate of fluorescent organic matter surpasses 82.2%. PS dose and initial pH impacted AOM removal by influencing the transformation and concentration of reactive oxygen species (ROS). The primary ROS in the VUV/PS process were hydroxyl radicals (HO^\bullet) and sulfate radicals ($SO_4^{\bullet-}$), with steady-state concentrations of 4.78×10^{-13} and

收稿日期: 2024-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(51878090)

作者简介: 崔福义(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事水质研究, E-mail: cuifuyi@cqu.edu.cn。

Received: 2024-03-07

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51878090)

Author brief: CUI Fuyi (1958-), professor, doctoral supervisor, main research interest: water quality, E-mail: cuifuyi@cqu.edu.cn.

1.51×10^{-11} mol/L, respectively. AOM was effectively eliminated by VUV photolysis and ROS oxidation, with VUV enhancing the efficiency of AOM removal by facilitating the generation and conversion of ROS. Additionally, during subsequent chlorination, the VUV/PS process significantly reduced the yield of DBPs and theoretical toxicity. In conclusion, the VUV/PS process exhibited significant potential for application in treating AOM-rich water.

Keywords: algal organic matter; vacuum ultraviolet; persulfate; hydroxyl radical; sulfate radical; disinfection by-products

当地表水体(如湖泊、水库)出现富营养化现象时,藻类会过度繁殖并产生大量的溶解性藻类有机物(AOM)^[1]。AOM由藻细胞衰亡或破裂时释放至水体的胞内有机物(IOM)及藻细胞在生长代谢过程中分泌的胞外有机物(EOM)组成,其成分包括多糖、蛋白质、脂质、氨基酸和有机酸等^[2-3]。AOM的累积会导致水质严重恶化,进而对供水安全造成重大威胁^[4]。然而,传统的水处理工艺对AOM的去除效果并不理想,滤池出水中残留的AOM在消毒过程中会进一步产生大量的消毒副产物(DBPs)^[5]。据报道,在实际水处理过程中,20%~50%的DBPs来源于AOM^[6]。因此,有效去除AOM对于确保高藻期饮用水供水安全至关重要。

高级氧化工艺(AOPs)通过产生活性氧化物种(ROS),快速氧化和降解有机污染物,越来越多地被应用于水中污染物的去除。其中,基于紫外(UV)辐射的AOPs,如UV/过氧化氢(UV/H₂O₂)、UV/过硫酸盐(UV/PS)和UV/氯工艺,已成功应用于藻类和AOM的去除^[7-9]。据报道,UV/H₂O₂/O₃工艺可以有效降解AOM和臭味物质,约80%的环柠檬醛可以在O₃和羟基自由基(HO·, 2.8 eV)的氧化作用下被去除^[10]。此外,Wan等^[11]发现,UV/PS工艺能有效减少含藻水中的溶解性有机物(DOC)、荧光有机物和疏水组分,并且性能优于UV/H₂O₂和UV/氯工艺。然而,Chen等^[12]研究发现,虽然UV/PS工艺可有效去除EOM,但EOM转化为低分子量有机物后更容易与消毒剂反应,导致在后续的氯化消毒过程中生成更多的DBPs。

与仅发射 254 nm 光子的传统 UV 灯相比,真空紫外(VUV)灯因能同时发射 185 nm 光子(占 10%)及 254 nm 光子(占 90%),在有机污染物降解方面展现出更卓越的性能^[13]。VUV 灯额外输出的 185 nm 光子不仅能直接光解有机污染物,还能裂解 H₂O 生成 HO·(式(1)、式(2))^[14],从而促进有机污染物的降解。Li等^[15]发现,磺胺二甲嗪在VUV/PS工艺中的降解率相较于UV/PS工艺提高了1.36倍。此外,Sun等^[16]对比了VUV/H₂O₂和VUV/PS工艺对抗生素的去除效果,发现在相同的氧化剂浓度(0.25~

5 mmol/L)下,VUV/PS工艺降解效果更好,且该降解过程受水体中阴离子影响较小。上述研究表明,VUV/PS工艺在去除AOM和控制DBPs生成方面具有极高的可行性。



目前,关于AOM的去除已经进行了广泛研究,但有效矿化AOM并控制DBPs生成的研究仍然较少。一些研究表明,经AOPs处理后,AOM的低矿化率反而可能导致DBPs产量的增加^[12,17]。因此,亟须探索高效的AOM去除技术,以减少消毒过程中DBPs的生成。

笔者采用VUV/PS工艺去除AOM,研究AOM在不同工艺中的矿化效能和特征有机物的变化,探究不同工艺参数对AOM去除的影响;通过探针化合物探究VUV/PS工艺中ROS的生成与转化,明确VUV/PS工艺去除AOM的机制;对比不同工艺对后续加氯消毒过程中DBPs形成的影响,计算其理论毒性,并评估工艺经济成本。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

过硫酸钠(PS, AR级)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃, AR级)和叔丁醇(TBA, 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(MTBE, GC级)购自上海麦克林生化科技有限公司。三氯甲烷(TCM)、二氯乙腈(DCAN)、三氯乙腈(TCAN)、二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)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 藻类培养及AOM提取

铜绿微囊藻是淡水水华中最具代表性的蓝藻之一,实验使用铜绿微囊藻提取AOM。采用BG11培养基培养铜绿微囊藻(中国科学院武汉水生生物研究所,编号:FACHB-905),恒温培养箱光暗比为12 h:12 h,温度为25℃。取处于稳定期(35 d)的铜

绿微囊藻,将3次冻融($-18^{\circ}\text{C}/40^{\circ}\text{C}$)后的藻液超声30 min,使藻细胞的完全裂解。随后将藻液以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AOM提取液。

1.3 实验流程

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)将温度控制在 $(25\pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ 。使用8 W的UV灯(254 nm,北京航天宏达光电技术有限公司)和VUV灯(254+185 nm,北京航天宏达光电技术有限公司)作为光源。通过 H_2O_2 化学光度法测得UV灯管中254 nm处的光子通量为 5.93×10^{-6} E/s^[18],测得VUV灯管中185 nm处的光子通量为 5.26×10^{-7} E/s^[19]。

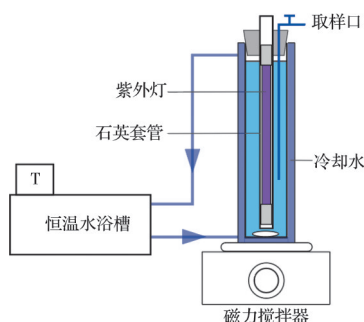


图1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram

在VUV/PS去除AOM的实验中,将900 mL的DOC为4.5 mg/L的AOM溶液和PS加入反应器中,用0.1 mol/L的 H_2SO_4 和NaOH调节初始pH值,随后将预热15 min的VUV灯放入石英套管中触发反应。在预定时间点取样,进行各项水质指标的测定,DOC样品管中预先添加过量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,以淬灭残留的PS。在自由基稳态实验中,使用NB和mTA作为探针化合物测量反应体系中 HO^{\cdot} 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的稳态浓度^[20]。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(活性氯含量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。

1.4 分析方法

UV_{254} 采用紫外分光光度计(Shimadzu UV-2600,日本)测定。DOC通过总有机碳分析仪(Shimadzu,日本)进行测定。AOM的三维激发-发射矩阵(EEM)光谱通过荧光光谱仪(Hitachi F-4700,日本)进行表征。NB和mTA通过高效液相色谱仪(Thermo Fisher Scientific UltiMateTM 3000,美国)进行检测^[20]。根据Chen等^[21]描述的方法,TCM、DCAN和TCAN采用MTBE进行液液萃取,DCAA和TCAA用甲醇衍生化之后采用

MTBE进行液液萃取,然后通过气相色谱仪(GC/ECD, Agilent 7820,日本)测定。

分别采用伪一级动力学模型(式(3))和伪二级动力学模型(式(4))对AOM的矿化进行动力学拟合分析。

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_{\text{obs}}t \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_{\text{obs}}t \quad (4)$$

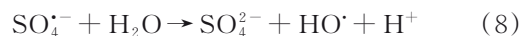
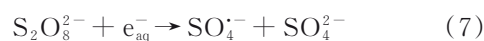
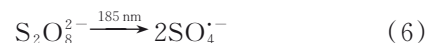
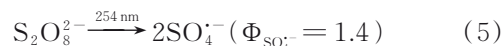
式中: C_0 、 C_t 分别为反应时间为0、 t min时的DOC浓度, k_{obs} 为DOC降解速率常数。

2 结果与讨论

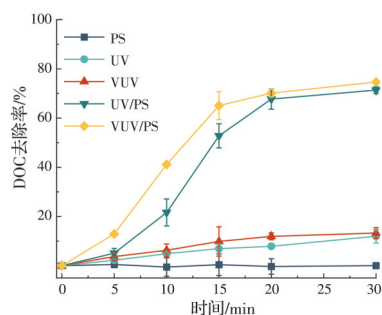
2.1 VUV/PS工艺对AOM的去除效能

2.1.1 DOC和 UV_{254} 的去除

DOC和 UV_{254} 是表征AOM含量变化的最常用指标,分别代表了AOM的有机质含量和芳香性。VUV/PS与对照工艺对DOC和 UV_{254} 的降解如图2所示。单独投加PS无法有效去除DOC和 UV_{254} ,因为PS在常温下氧化还原电位较低,无法产生ROS以去除AOM。在单独UV辐照下,30 min内 UV_{254} 去除率为44.9%,而DOC的去除率仅为12.0%,说明AOM中的芳香发色基团或富含 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 官能团的富电子成分很容易被UV辐照破坏^[22],因而大幅减少了AOM在254 nm处的紫外吸收。AOM的部分矿化可能是因为UV辐照可以使光敏官能团产生相应的有机自由基(R^{\cdot}),进而氧化AOM^[23]。在单独VUV辐照下,DOC和 UV_{254} 的去除率分别提升至46.5%、13.3%,说明 H_2O 吸收185 nm光子产生的 HO^{\cdot} (式(1)、式(2))促进了AOM的降解。UV/PS和VUV/PS工艺中,DOC的去除率分别为71.4%、74.7%, UV_{254} 去除率分别为61.1%、70.7%。UV或VUV辐照光解PS生成了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(5)~式(7)) and HO^{\cdot} (式(8))^[24],ROS的大量生成能够显著提升AOM的降解速率。此外,在UV/PS和VUV/PS工艺中, UV_{254} 在5 min内迅速降解,5~30 min的降解速率较慢;而DOC的去除率在反应的30 min内持续稳定提升。这可能是因为UV/PS和VUV/PS工艺中产生的ROS优先降解以 UV_{254} 为代表的饱和AOM组分,然后再降解其他组分^[25]。



分别采用伪一级和伪二级动力学模型对AOM



(a) DOC 的去除

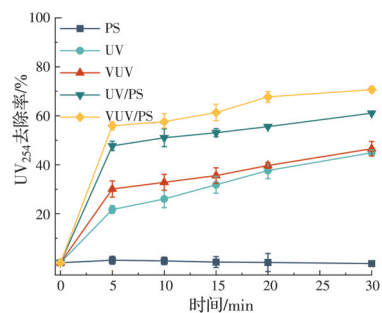
(b) UV₂₅₄ 的去除

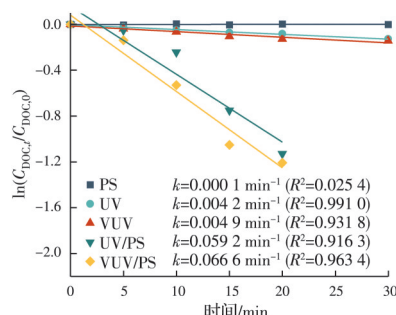
图 2 VUV/PS 及其对照工艺对 AOM 的去除
($C_{\text{DOC}}=4.5 \text{ mg/L}$, $C_{\text{PS}}=0.75 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=7.0$)

Fig. 2 The removal of AOM in VUV/PS and its control processes

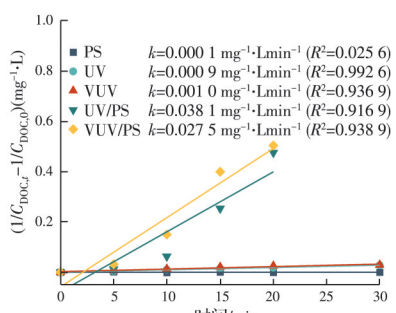
在反应 0~30 min 的矿化动力学过程进行拟合分析。如图 3 所示,在 UV、VUV 和 UV/PS 工艺中,两种动力学模型的 R^2 值差异较小;在 VUV/PS 工艺中,伪一级动力学模型的 R^2 值(0.963 4)略高于伪二级动力学模型(0.938 9)。采用伪一级动力学模型来拟合 AOM 的矿化过程。UV、VUV、UV/PS 和 VUV/PS 工艺中 AOM 矿化的 k_{obs} 分别为 0.004 2、0.004 9、0.059 2、0.066 6 min^{-1} , VUV/PS 工艺拥有最佳的 AOM 矿化速率,表明 185 nm 光子在反应中起着至关重要的作用。由于 VUV 光解 H_2O 和 PS 生成了更多的 ROS,因此 VUV/PS 工艺在 AOM 去除方面展现出了最优的效果。

2.1.2 荧光有机物的降解

EEM 光谱是表征 AOM 荧光特性的指标。如图 4 所示,通过 EEM 测量了不同工艺下 AOM 的荧光有机物变化。原 AOM 溶液中的 3 个特征荧光峰分别代表溶解的芳香蛋白($E_x/E_m=230/340 \text{ nm}$)、溶解性微生物代谢产物($E_x/E_m=280/340 \text{ nm}$)和类腐殖质物质($E_x/E_m=270/450 \text{ nm}$)^[26]。经 UV 和 VUV 辐照后,各特征荧光峰的荧光强度均明显降低,且荧光强度最高的特征荧光峰由 $E_x/E_m=280/340 \text{ nm}$ 变为 $E_x/E_m=270/450 \text{ nm}$,表明芳香蛋白和溶解性微生物代谢产物更容易被转化。经 UV/PS



(a) 伪一级动力学



(b) 伪二级动力学

图 3 VUV/PS 及其对照工艺对 AOM 矿化的动力学曲线
($C_{\text{DOC}}=4.5 \text{ mg/L}$, $C_{\text{PS}}=0.75 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=7.0$)

Fig. 3 Dynamics diagram of AOM mineralization in VUV/PS and its control processes

和 VUV/PS 工艺处理后,所有荧光峰几乎完全消失,说明 AOM 中的荧光物质被有效去除。

采用荧光区域积分(FRI)法进一步定量探究 AOM 中荧光组分的变化^[27]。如图 5 所示,随着 UV 辐照时间增加,各区域荧光有机物含量持续下降,这是因为 AOM 中的光敏感芳香基团在吸收 254 nm 光子后被转化。在 VUV 辐照作用下,荧光有机物的降解效果得到了提升,30 min 时 5 个区域的荧光有机物去除率为 68.5%~88.3%。在 UV/PS 和 VUV/PS 工艺中,5 个区域的荧光有机物在 10 min 内快速下降,在之后的 20 min 内降解速率变慢,降解趋势与 UV₂₅₄ 相似。经 30 min 处理后, VUV/PS 工艺中 I、II、III、IV、V 区域的荧光有机物去除率最高,分别为 82.2%、89.5%、87.1%、93.5%、95.8%。在所有工艺中,DOC 去除率均低于荧光有机物,表明 AOM 矿化比消除荧光物质难度更大。

如图 5(e)所示,计算不同工艺处理后各荧光区域的相对含量 P_i 。与原 AOM 溶液相比,经 UV 和 VUV 辐照后,区域 III 和 V 的 P_i 增加;经 UV/PS 和 VUV/PS 工艺处理后,区域 I 和 III 的 P_i 增加。说明不同工艺对各荧光组分的去除效果不同:VUV 和 UV 工艺更易去除芳香蛋白,而 UV/PS 和 VUV/PS 工艺更易去除富里酸和腐殖酸类物质。

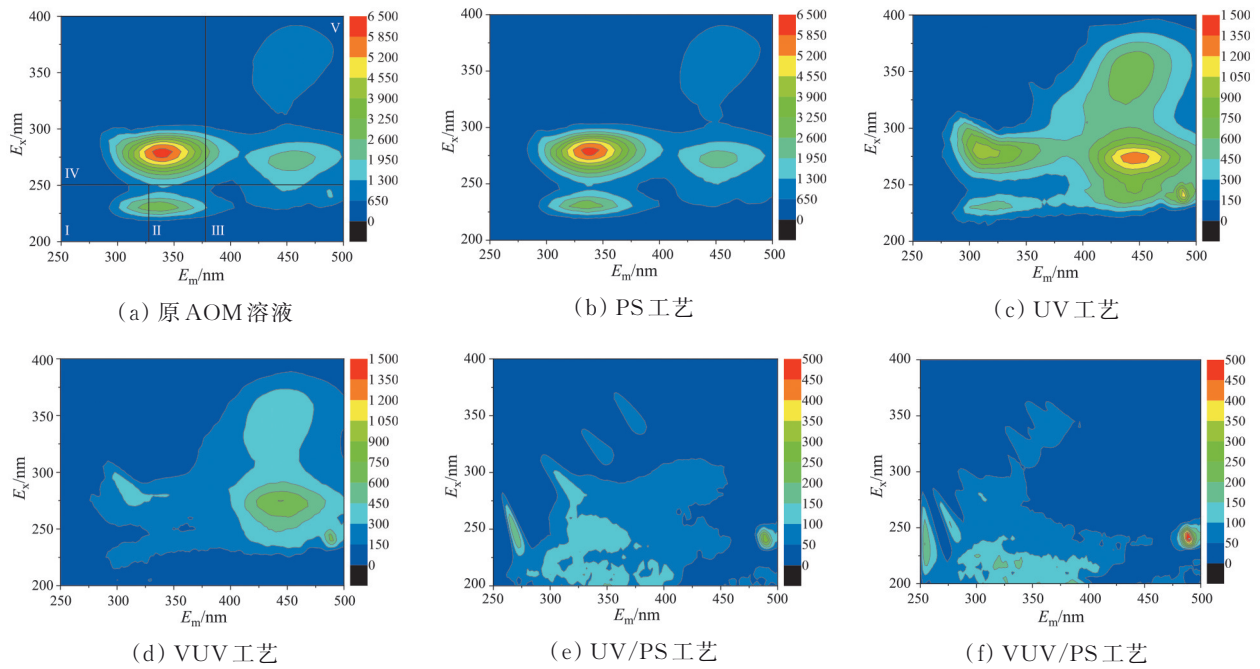


图4 VUV/PS及其对照工艺处理后AOM的EEM光谱($C_{\text{DOC}}=4.5 \text{ mg/L}$, $C_{\text{PS}}=0.75 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=7.0$)

Fig. 4 Fluorescence EEM spectra of AOM after VUV/PS and its control processes treatment

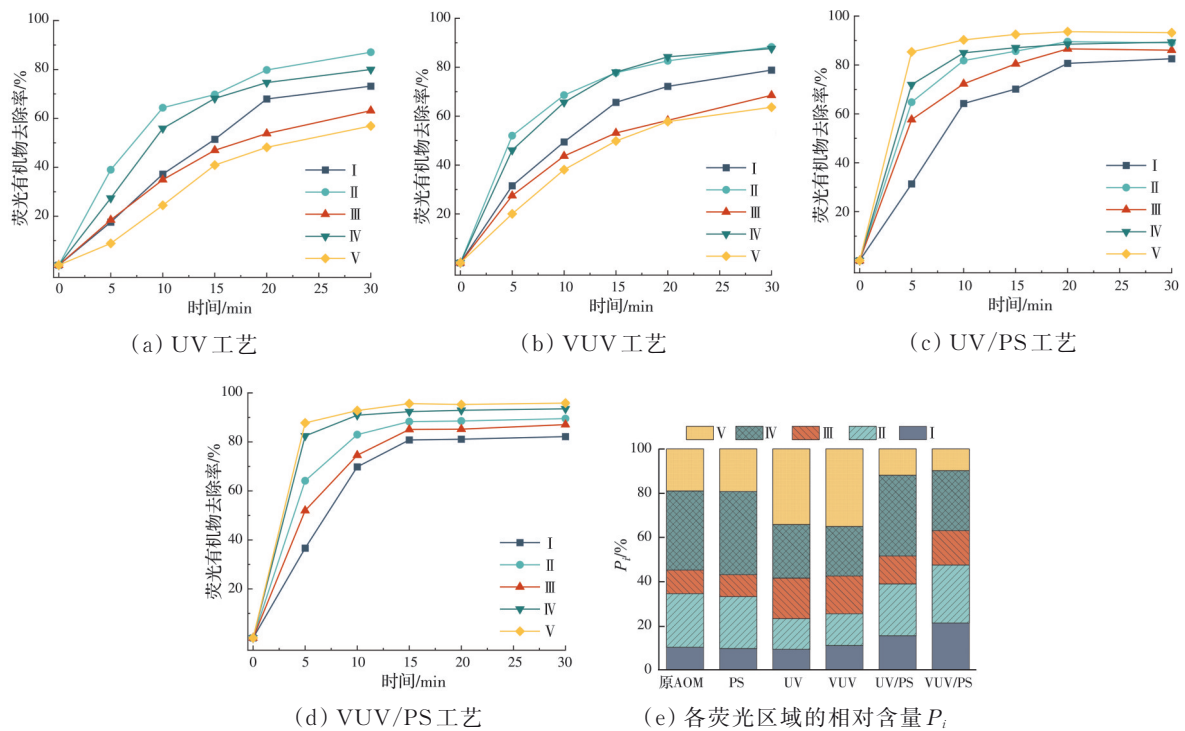


图5 VUV/PS及其对照工艺中AOM各区域荧光有机物的去除($C_{\text{DOC}}=4.5 \text{ mg/L}$, $C_{\text{PS}}=0.75 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=7.0$)

Fig. 5 The evolution of FRI volume (P_i) in VUV/PS and its control processes

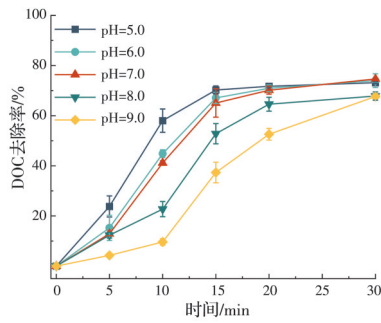
2.2 VUV/PS工艺参数对AOM去除的影响

2.2.1 pH值的影响

在高级氧化过程中,溶液的初始pH值影响有机污染物的溶解度和ROS的生成,进而影响有机污染物的降解^[28],因此,研究了溶液初始pH值对VUV/PS工艺去除AOM的影响。如图6所示,随着初始pH值从5.0增加到9.0,DOC的去除率从

74.7%下降到67.6%, UV_{254} 的去除从77.0%下降到58.3%。

在酸性条件下, H^+ 可以催化PS产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(9)、式(10))^[29], $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高反应性导致AOM在酸性条件下被快速降解。当pH值较高时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 OH^- 反应生成 HO^{\cdot} (式(11)),此时 HO^{\cdot} 成为主要的ROS^[30]。碱性条件下AOM的降解率降低,



(a) DOC 的去除

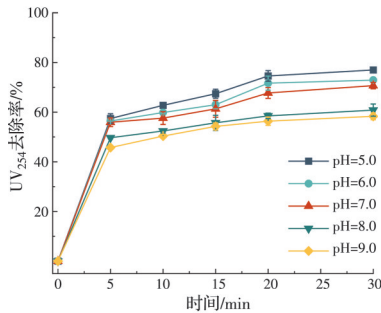
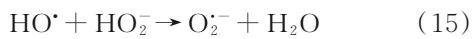
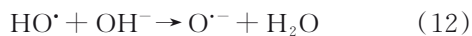
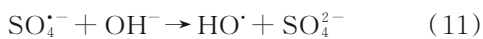
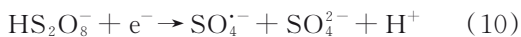
(b) UV₂₅₄ 的去除

图 6 溶液初始 pH 值对 VUV/PS 工艺的影响
($C_{\text{DOC}}=4.5 \text{ mg/L}$, $C_{\text{PS}}=0.75 \text{ mmol/L}$)

Fig. 6 The effect of initial pH on VUV/PS process

一方面是 HO^\bullet 的氧化电位在碱性条件下较弱所致^[31], 另一方面, HO_2^- 和 OH^- 对 HO^\bullet 的清除作用增强, HO^\bullet 解离生成 $\text{O}^{\cdot-}$ (式(12)) 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (式(13)~式(15))^[32], 这两种 ROS 的氧化能力均低于 HO^\bullet 。因此, 酸性条件更有利于 AOM 的降解。



2.2.2 PS 剂量的影响

如图 7 所示, 在 VUV/PS 工艺中, 随着 PS 剂量

从 0.25 增加到 1.5 mmol/L, DOC 的去除率从 51.1% 增加到 81.1%, UV_{254} 的去除率从 53.6% 增加到 83.9%。随着 PS 剂量的增加, 形成了更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\bullet , 同时也降低了反应过程中溶液的 pH 值(图 7(c)), 从而提升了 AOM 的去除率。值得注意的是, 随着 PS 剂量从 0.25 mmol/L 增加至 0.75 mmol/L, DOC 的去除率增加了 23.5%; PS 剂量进一步增至 1.5 mmol/L 时, 相较于 0.75 mmol/L 剂量, DOC 去除率仅增加了 6.4%。这可能是因为 PS 能够捕获 HO^\bullet (式(16)) 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(17)), 并且 HO^\bullet 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也会发生重组反应(式(18)、式(19))^[33], 因此, 过量的 PS 不会显著增加 EOM 的去除率。

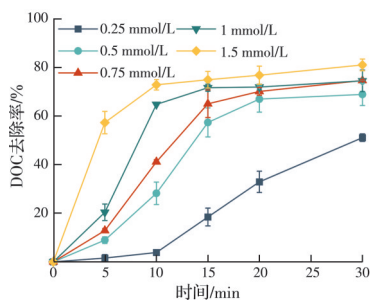
同时, 过量 PS 对 ROS 也会产生清除作用, 较高的 PS 投加量会抑制目标污染物的降解, 随着 PS 剂量的增加, 目标物去除率呈现先增加后减少的变化趋势^[31]。PS 的最高投加量为 1.5 mmol/L, PS 对 ROS 的清除作用尚未对反应造成显著影响, 故 PS 剂量的增加未对 AOM 降解产生抑制作用。



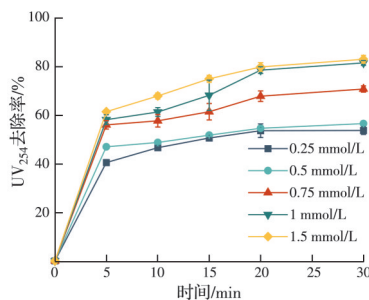
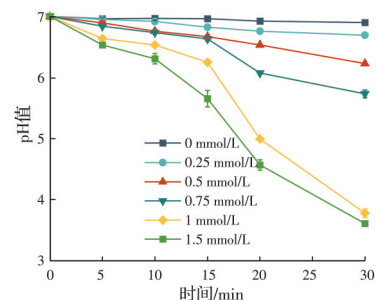
2.3 AOM 的去除机理解析

VUV/PS 与对照工艺对 AOM 去除性能的研究表明, 185 nm 光子在反应中起着关键作用。

硝基苯(NB)及间甲基苯甲酸(mTA)被广泛用作 HO^\bullet 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的特征探针化合物^[20,24]。因此, 采用 NB 和 mTA 确定反应体系中 HO^\bullet 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成并计算其稳态浓度。VUV/PS 工艺对 NB 的降解遵循伪一级动力学模型(式(20), 图 8(a)), 其降解可归因于 VUV 光解以及 HO^\bullet 的氧化。叔丁醇(TBA)猝灭 HO^\bullet 后, 根据伪一级动力学模型计算 VUV 光解速率常数($k_{\text{VUV, NB, TBA}}$)。 HO^\bullet 对 NB 的氧化速率可以表示为 NB 和 HO^\bullet 反应的二级速率常数($k_{\text{HO}^\bullet, \text{NB}} = 3.90 \times 10^9 [(\text{mol/L}) \cdot \text{s}]^{-1}$) 与 HO^\bullet 的稳态浓度($C_{(\text{HO}^\bullet)_{ss}}$)



(a) DOC 的去除

(b) UV₂₅₄ 的去除

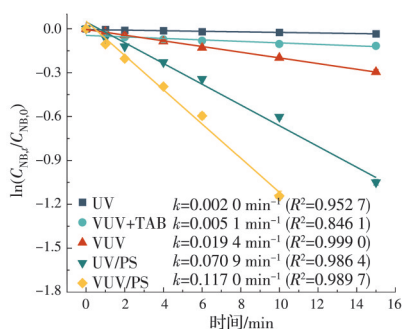
(c) 不同 PS 剂量下 pH 值的变化

图 7 PS 剂量对 VUV/PS 工艺的影响 $C_{\text{DOC}}=4.5 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7.0$

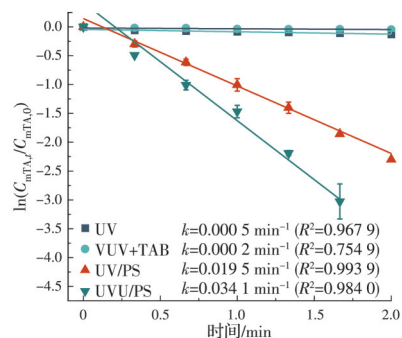
Fig. 7 The effect of PS dose on VUV/PS process

的乘积^[20]。因此,可根据式(21)计算 VUV/PS 工艺中的 $C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss}}}$ 。同理可推得 UV/PS 及 VUV 工艺中 $C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss}}}$ 的计算公式(式(22)、式(23))。VUV/PS 工艺对 mTA 的降解同样遵循伪一级动力学模型(式(24),图 8(b)),其降解可归因于 VUV 光解以及 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化。 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 mTA 的氧化速率可以分别表示为 $k_{\text{HO}\cdot, \text{mTA}}$ ($7.60 \times 10^9 \text{ [mol/L} \cdot \text{s]}^{-1}$) 与 $C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss}}}$ 的乘积及 $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{mTA}}$ ($2 \times 10^9 \text{ [mol/L} \cdot \text{s]}^{-1}$) 与 $C_{(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}}$ 的乘积^[34-35]。所以,可根据式(25)计算 VUV/PS 工艺中的 $C_{(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}}$ 。同理可推得 UV/PS 工艺中 $C_{(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}}$ 的计算公式(式(26))。各工艺计算所得 $C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss}}}$ 和 $C_{(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}}$ 如表 1 所示。

$$\frac{dC}{dt} = k_{\text{VUV/PS, NB}} C = (k_{\text{VUV, NB, TBA}} + k_{\text{VUV/PS, HO}\cdot}) C = (k_{\text{VUV, NB, TBA}} + k_{\text{HO}\cdot, \text{NB}} C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss, VUV/PS}}}) C \quad (20)$$



(a) NB的降解



(b) mTA的降解

图8 不同工艺中探针化合物的降解

($C_{\text{NB}} = C_{\text{mTA}} = 0.05 \text{ mmol/L}$, $C_{\text{PS}} = 0.75 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 7.0$)

Fig. 8 Degradation of probe compounds in different processes

表1 不同工艺中 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的稳态浓度Table 1 The steady-state concentration of $\text{HO}\cdot$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$

工艺	$C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss}}}/(\text{mol/L})$	$C_{(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}}/(\text{mol/L})$
VUV	6.12×10^{-14}	
UV/PS	2.95×10^{-13}	0.84×10^{-11}
VUV/PS	4.78×10^{-13}	1.51×10^{-11}

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

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

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

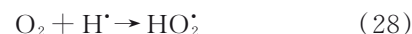
$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} = & k_{\text{VUV/PS, mTA}} C = (k_{\text{VUV, mTA, TBA}} + \\ & k_{\text{VUV/PS, HO}\cdot} + k_{\text{VUV/PS, SO}_4^{\cdot-}}) C = \\ & (k_{\text{VUV, NB, TBA}} + k_{\text{HO}\cdot, \text{mTA}} C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss, VUV/PS}}} + \\ & k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{mTA}} C_{(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss, VUV/PS}}}) C \end{aligned} \quad (24)$$

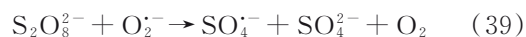
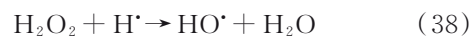
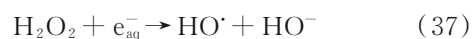
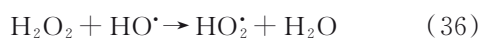
$$C_{(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss, VUV/PS}}} = \frac{k_{\text{VUV/PS, mTA}} - k_{\text{VUV, mTA, TBA}} - k_{\text{HO}\cdot, \text{mTA}} C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss, VUV/PS}}}}{k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{mTA}}} \quad (25)$$

$$C_{(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss, UV/PS}}} = \frac{k_{\text{UV/PS, mTA}} - k_{\text{UV, mTA}} - k_{\text{HO}\cdot, \text{mTA}} C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss, UV/PS}}}}{k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{mTA}}} \quad (26)$$

NB在 VUV、UV/PS 和 VUV/PS 工艺中的快速降解证明了各工艺中 $\text{HO}\cdot$ 的存在; mTA 在 UV/PS 和 VUV/PS 工艺中的快速降解也证明了两种工艺中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的存在。 $C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss, VUV}}}$ 比 $C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss, UV/PS}}}$ 和 $C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss, VUV/PS}}}$ 低一个数量级, 这是因为 UV 及 VUV 辐照光解 PS 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(5)~式(7))与 H_2O 反应极大地促进了 $\text{HO}\cdot$ (式(8))的生成。此外, $C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss, VUV/PS}}}$ 是 $C_{(\text{HO}\cdot)_{\text{ss, UV/PS}}}$ 的 1.62 倍, $C_{(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss, VUV/PS}}}$ 是 $C_{(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss, UV/PS}}}$ 的 1.80 倍, 这可能是因为 VUV 辐照促进了 ROS 的转化。

具体而言, 185 nm 光子光解 H_2O 生成 $\text{HO}\cdot$ 、 H^{\cdot} 和 e_{aq}^- (式(1)、式(2)), H^{\cdot} 和 e_{aq}^- 可以与水中的 O_2 反应生成 H_2O_2 (式(27)~式(32))^[36]。VUV 辐照也可以光解 O_2 生成 O_3 (式(33)), 随后产生 H_2O_2 (式(34))^[37]。 H_2O_2 进一步被光解或与其他 ROS 反应产生 $\text{HO}\cdot$ (式(35)~式(38))^[38]。此外, H_2O_2 在 185 nm 处的摩尔吸光系数 ($341 \text{ [(mol/L)} \cdot \text{cm]}^{-1}$) 大于 254 nm 处 ($19 \text{ [(mol/L)} \cdot \text{cm]}^{-1}$), H_2O_2 可以更有效地被 185 nm 光子分解。另一方面, e_{aq}^- 可以直接活化 PS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(7)), e_{aq}^- 与 O_2 反应生成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 也可与 PS 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(27)、式(39))^[39]。此外, VUV 中的 185 nm 光子可直接光解 PS, 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(6)), 从而促进了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生。总之, 与 UV/PS 工艺相比, VUV/PS 工艺通过 185 nm 光子促进了 ROS 的生成与转化, 极大地提升了工艺性能, 更利于 AOM 的矿化。





通过对比不同工艺中 AOM 的去除效能,探究各种 ROS 之间的转化关系,提出了 VUV/PS 工艺中 AOM 的去除机制。不同工艺对 AOM 中 DOC、UV₂₅₄ 及荧光有机物的去除变化表明,在矿化中起主导作用的是 ROS 的氧化作用,UV 及 VUV 辐照仅改变 AOM 的特性。溶液初始 pH 值及 PS 剂量对 AOM 去除的影响也说明了 ROS 氧化和 VUV 直接光解的作用。因此,VUV/PS 工艺通过 VUV 光解和 ROS 氧化的共同作用有效去除 AOM。

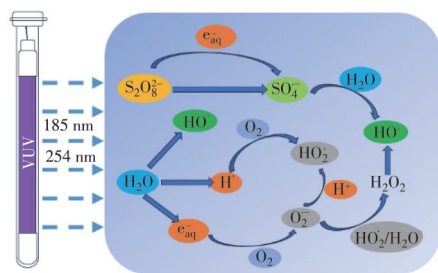


图 9 VUV 辐照 PS 生成 ROS 示意图

Fig. 9 Schematic diagram of ROS generation

2.4 DBPs 生成量及其理论毒性的影响

2.4.1 DBPs 生成量

AOM 是重要的 DBPs 前体物,可以在氯消毒过程中生成三卤甲烷、卤乙腈 (HANs) 和卤乙酸 (HAAs) 等 DBPs。因此,研究了经 VUV/PS 与对照工艺处理后 AOM 氯化 24 h 后 DBPs 的生成情况。如图 10 所示,原 AOM 溶液氯化消毒后生成的 C-DBPs 和 N-DBPs 总量分别为 356.78、7.60 μg/L,经 PS 工艺处理后分别为 334.64、7.61 μg/L,单独投加 PS 对 DBPs 的产量没有显著影响。经过 UV、VUV、UV/PS 和 VUV/PS 处理后,C-DBPs 的生成量分别为 472.73、323.77、32.03、24.29 μg/L, N-DBPs 的生成量分别为 11.28、4.47、1.38、1.28 μg/L。

在 UV 工艺中,C-DBPs 和 N-DBPs 的生成量分别增加了 32.5%、48.5%,这可能是因为 UV 辐照改变了 AOM 的特性。UV₂₅₄ 和 EEM 光谱结果表明,AOM 中富含的芳香蛋白和类腐殖质等有机物在 UV 辐照后含量明显降低,但 DOC 去除率仅为 12.0%,说明这些有机物大多被转化为了低分子有

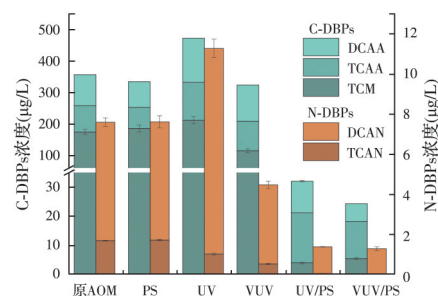


图 10 VUV/PS 和对照工艺对 DBPs 生成量的影响

($C_{\text{活性氯}}=20\text{ mg/L}$, $\text{pH}=7.0$, 温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 10 The effects of VUV/PS and its control processes on the formation of DBPs

机物。这些低分子有机物更易与次氯酸钠反应,因此导致更多的 C-DBPs 生成^[40]。AOM 中主要的有机氮是蛋白质和氨基酸,它们是 N-DBPs 的主要前体物。蛋白质和氨基酸在 UV 辐照下被氧化为游离氨基酸和脂肪酸,在氯化过程中可产生更多的有机氯胺 (-NHCl₂ 和 -NCl₂),有机氯胺的后续降解导致了 N-DBPs 产量的增加^[41]。在 VUV 工艺中,C-DBPs 和 N-DBPs 的总生成量分别降低了 9.25%、41.13%,这是因为 VUV 工艺中产生的 HO[•] 矿化了部分 DBPs 前体物。UV/PS 和 VUV/PS 工艺对 AOM 的矿化率进一步提高,DBPs 生成量显著降低。在 VUV/PS 工艺中,DBPs 的生成量最少,C-DBPs 和 N-DBPs 的生成量分别减少了 93.2%、83.1%,体现了 VUV/PS 工艺的优异性能。

2.4.2 DBPs 毒性评估

根据相关研究,DBPs 的细胞毒性值 T 和基因毒性值 G 可以通过各类 DBPs 的摩尔浓度除以其相对应的毒性值来计算(式(40)、式(41))^[21]。

$$T = \sum (C_x / \text{CLC}_{50}) \quad (40)$$

$$G = \sum (C_x / \text{CTDNA}) \quad (41)$$

式中: C_x 为 DBPs 生成量, mol/L; CLC_{50} 是诱导细胞密度降低 50% 的 DBPs 浓度; CTDNA 为 50% 的 DNA 从细胞核中迁移出来的点的浓度。 CLC_{50} 、 CTDNA 值见表 2^[21]。

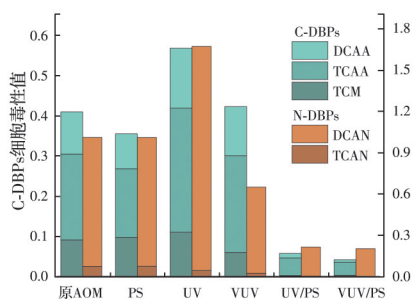
计算的理论毒性如图 11 所示。原 AOM 溶液中总 DBPs 的细胞毒性值为 1.42, N-DBPs 占细胞

表 2 不同 DBPs 的细胞毒性和基因毒性值

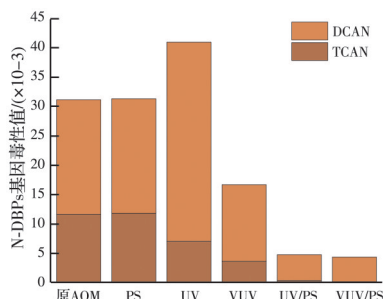
Table 2 Cytotoxicity and genotoxicity values of different DBPs

DBPs	细胞毒性 $\text{CLC}_{50}/(\text{mol/L})$	基因毒性 $\text{CTDNA}/(\text{mol/L})$
TCM	9.62×10^{-3}	N. A.
DCAA	7.3×10^{-3}	N. A.
TCAA	2.4×10^{-3}	N. A.
DCAN	5.73×10^{-5}	2.75×10^{-3}
TCAN	1.6×10^{-4}	1.01×10^{-3}

毒性的71.2%,其毒性主要来自于DCAN,C-DBPs的细胞毒性则主要来自TCAA。PS工艺处理对DBPs的细胞毒性值没有影响。在UV工艺中,细胞毒性值增加至2.24;在VUV、UV/PS和VUV/PS工艺中,细胞毒性值降低至1.07、0.27、0.24。



(a) 细胞毒性



(b) 基因毒性

图11 VUV/PS和对照工艺对DBPs理论毒性的影响
($C_{\text{活性氯}}=20 \text{ mg/L}$; $\text{pH}=7.0$; 温度 25°C)

Fig. 11 The effects of VUV/PS and its control processes on theoretical toxicity

对于基因毒性,原AOM溶液中总DBPs的基因毒性值为0.031 1,与PS处理后的基因毒性值(0.031 3)相近。与细胞毒性相似,在UV工艺中,基因毒性值增加至0.040 9;在VUV、UV/PS和VUV/PS工艺中,基因毒性值下降至0.016 6、0.004 7、0.004 3。此外,VUV/PS工艺中,细胞毒性值下降了82.9%,基因毒性值下降了86.1%,表明VUV/PS工艺可以有效降低DBPs的理论毒性。

2.5 成本评估

在基于UV的水处理技术中,电耗是影响工艺成本的主要因素。因此,通过式(42)计算工艺能耗^[42]。

$$E = \frac{Pt}{V \lg(C_0/C_t)} \quad (42)$$

式中: E 为 1 m^3 水中去除一个数量级EOM所需的电能, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$; P 为灯源功率, kW ; t 为反应时间, h ; V 为反应体积, m^3 ; C_0 和 C_t 分别为反应时间为0、 $t \text{ min}$ 时的DOC浓度。

如图12所示,与传统的UV、VUV和UV/PS工

艺相比,VUV/PS工艺分别节省了93.7%、92.64%、11.1%的能耗。说明VUV/PS工艺是一种相对绿色、经济的水处理技术,在处理含藻水方面具有较大优势和应用前景。

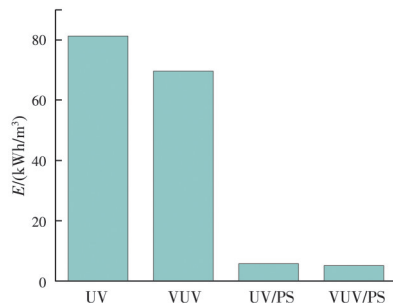


图12 VUV/PS及其对照工艺能耗成本评估
($C_{\text{DOC}}=4.5 \text{ mg/L}$, $C_{\text{PS}}=0.75 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=7.0$)

Fig. 12 Evaluation of energy consumption of VUV/PS and its control processes

3 结论

采用VUV/PS工艺去除AOM,探究了AOM的特性变化及其对后续氯消毒过程中DBPs生成的影响,得出以下结论:

1)与PS、UV、VUV和UV/PS等对照工艺相比,VUV/PS工艺具有最佳的AOM去除效能。在VUV/PS工艺中,AOM中DOC和 UV_{254} 的去除率分别为74.7%、70.7%,且荧光有机物去除率大于82.2%。

2)PS剂量和溶液pH值可以直接影响ROS的浓度与形态,增加初始PS投加量和减少溶液初始pH值可明显提高对AOM的降解。

3)VUV/PS工艺通过VUV光解 H_2O 和PS促进了ROS的产生与转化,表现出比UV/PS工艺更大的优势。VUV辐照主要改变了AOM的特性,AOM的矿化主要归因于 HO^\cdot 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化。

4)在氯化消毒过程中,DBPs的生成得到有效控制,细胞毒性和基因毒性均显著降低。

5)VUV/PS工艺能显著节省能耗,且具有经济成本优势,是一种绿色可持续的水处理技术,应用前景较好。

参考文献

- [1] IMTIAZ F, RASHID J, KUMAR R, et al. Recent advances in visible light driven inactivation of bloom forming blue-green algae using novel nano-composites: Mechanism, efficiency and fabrication approaches [J]. Environmental Research, 2024, 248: 118251.
- [2] FANG J Y, YANG X, MA J, et al. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor-

- (am)ination [J]. Water Research, 2010, 44(20): 5897-5906.
- [3] FANG J Y, MA J, YANG X, et al. Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa* [J]. Water Research, 2010, 44(6): 1934-1940.
- [4] 刘艺, 许浩廉, 毛羽丰, 等. 铜绿微囊藻衰亡过程中产甲烷动态及关键影响因子[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(5): 132-140.
- LIU Y, XU H L, MAO Y F, et al. Methane-producing dynamics and key influencing factors during the decay of *Microcystis aeruginosa* [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2019, 41(5): 132-140. (in Chinese)
- [5] CHENG X X, SONG W X, TAN F X, et al. Novel calcium hypochlorite/ferrous iron as an ultrafiltration membrane pretreatment process for purifying algae-laden water [J]. Environmental Research, 2024, 240(Pt 1): 117572.
- [6] CHEN C, ZHANG X J, ZHU L X, et al. Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: Seasonal changes and fraction analysis [J]. The Science of the Total Environment, 2008, 397(1/2/3): 140-147.
- [7] SUN W Y, DONG H Y, WANG Y, et al. Ultraviolet (UV)-based advanced oxidation processes for micropollutant abatement in water treatment: Gains and problems [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110425.
- [8] YANG S Y, WANG P, YANG X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2/3): 552-558.
- [9] ANDREOZZI R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 51-59.
- [10] WANG X L, WANG X L, MI J R, et al. UV/H₂O₂/O₃ removal efficiency and characterization of algae-derived organic matter and odorous substances [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(1): 109128.
- [11] WAN Y, XIE P C, WANG Z P, et al. Comparative study on the pretreatment of algae-laden water by UV/persulfate, UV/chlorine, and UV/H₂O₂: Variation of characteristics and alleviation of ultrafiltration membrane fouling [J]. Water Research, 2019, 158: 213-226.
- [12] CHEN Y Q, XIE P C, WANG Z P, et al. UV/persulfate preoxidation to improve coagulation efficiency of *Microcystis aeruginosa* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 322: 508-515.
- [13] CHEN S N, SHENG X, ZHAO Z W, et al. Chemical-free vacuum ultraviolet irradiation as ultrafiltration membrane pretreatment technique: Performance, mechanisms and DBPs formation [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 351: 119785.
- [14] 谢咏柳, 黄河, 赵志伟, 等. 真空紫外/氯高级氧化法去除水中卡马西平试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2022, 44(3): 133-140.
- XIE Y L, HUANG H, ZHAO Z W, et al. Experimental study on the synergistic removal of carbamazepine from water by vacuum ultraviolet/chlorine advanced oxidation method [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2022, 44(3): 133-140. (in Chinese)
- [15] LI H, YANG Y L, LI X, et al. Enhanced degradation mechanism of sulfamethazine by vacuum ultraviolet/per-sulfate [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106489.
- [16] SUN Y Q, CHO D W, GRAHAM N J D, et al. Degradation of antibiotics by modified vacuum-UV based processes: Mechanistic consequences of H₂O₂ and K₂S₂O₈ in the presence of halide ions [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 664: 312-321.
- [17] ZHOU S Q, ZHU S M, SHAO Y S, et al. Characteristics of C-, N-DBPs formation from algal organic matter: Role of molecular weight fractions and impacts of pre-ozonation [J]. Water Research, 2015, 72: 381-390.
- [18] LUO J M, LIU T C, ZHANG D Y, et al. The individual and Co-exposure degradation of benzophenone derivatives by UV/H₂O₂ and UV/PDS in different water matrices [J]. Water Research, 2019, 159: 102-110.
- [19] YANG L X, LI M K, LI W T, et al. 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): 821-824.
- [20] XIAO Y J, ZHANG L F, ZHANG W, et al. Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes [J]. Water Research, 2016, 102: 629-639.
- [21] CHEN S N, ZHAO Z W, CUI F Y, 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.
- [22] DONG F L, LIN Q F, LI C, et al. Impacts of pre-oxidation on the formation of disinfection byproducts from algal organic matter in subsequent chlor(am)ination: A review [J]. The Science of the Total Environment, 2021, 754: 141955.
- [23] HUR J, JUNG K Y, JUNG Y M. Characterization of spectral responses of humic substances upon UV irradiation using two-dimensional correlation spectroscopy [J]. Water Research, 2011, 45(9): 2965-2974.
- [24] LIU Y D, WU J K, CHENG N, et al. The overlooked role of UV₁₈₅ induced high-energy excited states in the

- dephosphorization of organophosphorus pesticide by VUV/persulfate [J]. *Chemosphere*, 2023, 334: 138993.
- [25] TIAN J Y, WU C W, YU H R, 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: 190-199.
- [26] HUDSON N, 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): 631-649.
- [27] 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: 重庆大学, 2022.
- DU J Y. Study on process mechanism of vacuum ultraviolet/ozone for algal organic matter treatment to alleviate ultrafiltration membrane fouling [D]. Chongqing: Chongqing University, 2022. (in Chinese)
- [28] GUAN Y H, MA J, LI X C, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9308-9314.
- [29] 欧芹. 真空紫外/过硫酸盐体系对二级出水溶解性有机物(dEfOM)去除研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- OU Q. Study on the removal of dissolved effluent organic matter (dEfOM) in secondary tank by vacuum ultraviolet/persulfate system [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021. (in Chinese)
- [30] 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(21): 26079-26090.
- [31] WANG C, ZHAO Z W, DENG X Y, et al. Ultrafast oxidation of emerging contaminants by novel VUV/ Fe^{2+} /PS process at wide pH range: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131921.
- [32] WANG D, DUAN X D, HE X X, et al. Degradation of dibutyl phthalate (DBP) by UV-254 nm/ H_2O_2 photochemical oxidation: Kinetics and influence of various process parameters [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(23): 23772-23780.
- [33] YANG Y, CAO Y, JIANG J, et al. Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/ H_2O_2 and UV/persulfate (PDS) [J]. *Water Research*, 2019, 149: 543-552.
- [34] NETA P, MADHAVAN V, ZEMEL H, et al. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(1): 163-164.
- [35] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, PHILLIPS HELMAN W, et al. 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): 513-886.
- [36] IMOBERDORF G, MOHSENI M. Modeling and experimental evaluation of vacuum-UV photoreactors for water treatment [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(6): 1159-1167.
- [37] MOUSSAVI G, 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: 673-680.
- [38] DU J Y, WANG C, ZHAO Z W, et al. Role of oxygen and superoxide radicals in promoting H_2O_2 production during VUV/UV radiation of water [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 241: 116683.
- [39] FANG G D, DIONYSIOU D D, AL-ABED S R, et al. Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 325-332.
- [40] AMIRI Z, 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.
- [41] SHAH A D, MITCH W A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-nitrosamines: A critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(1): 119-131.
- [42] 王闯. 真空紫外类芬顿体系降解新兴有机污染物效能与协同机制[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- WANG C. Efficiency and synergistic mechanism of Fenton-like system based on Vacuum Ultraviolet for degradation of emerging organic contaminants [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021. (in Chinese)

(编辑 胡玲)