



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201904032

中图分类号 X703

文献标识码 A

吴铮笛, 陈芳艳, 唐玉斌, 等. VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 工艺去除饮用水中的乐果[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 305-311.

WU Zhengdi, CHEN Fangyan, TANG Yubin, et al. Removal of dimethoate in drinking water by VUV/UV/Cl<sub>2</sub> process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 305-311.

## VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 工艺去除饮用水中的乐果

吴铮笛<sup>1</sup>, 陈芳艳<sup>1,\*</sup>, 唐玉斌<sup>1</sup>, 王新刚<sup>1</sup>, 李梦凯<sup>2</sup>, 强志民<sup>2</sup>

1. 江苏科技大学环境与化学工程学院, 镇江 212003

2. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

第一作者: 吴铮笛(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水处理技术。E-mail: 18252588410@163.com

\*通信作者: 陈芳艳(1967—), 女, 硕士, 教授。研究方向: 水污染控制技术。E-mail: catchen1029@sohu.com

**摘要** 乐果是常规饮用水处理技术难以去除的一种典型有机磷农药。为了能够控制并去除饮用水中的农药残留, 达到进一步净化水质的目的, 建立了降解动力学模型, 采用模拟降解饮用水中乐果的方法, 对比了乐果在紫外(UV)、氯(Cl<sub>2</sub>)、紫外/氯(UV/Cl<sub>2</sub>)、真空紫外/紫外(VUV/UV)和真空紫外/紫外/氯(VUV/UV/Cl<sub>2</sub>) 5种工艺下的去除效果, 并考察了乐果初始浓度、Cl<sub>2</sub>投加量、溶液pH、水中共存天然有机物(NOM)和无机阴离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)对VUV/UV/Cl<sub>2</sub>工艺降解乐果的影响。结果表明: VUV/UV/Cl<sub>2</sub>对乐果的降解效率最高, 乐果的去除率随其初始浓度的增加而减小; 适当增加Cl<sub>2</sub>投加量, 可提高乐果的降解效率; 提高pH有利于乐果的降解; NOM对乐果的降解有一定的抑制作用; 水中共存无机阴离子NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>可以捕获反应体系中的强氧化性羟基自由基(HO·), 对乐果的降解起到抑制作用, 而SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>因其捕获HO·的速率很低, 无抑制作用。

**关键词** VUV/UV/Cl<sub>2</sub>; 乐果; 去除; 饮用水处理

在我国, 农药被大量生产和广泛使用, 随之产生了严重的环境污染问题。有机磷杀虫剂是一类常用农药, 在我国地表水和地下水中常被检出<sup>[1-4]</sup>。乐果作为一种典型的有机磷类农药, 不仅污染土壤、水体, 而且对动植物和人类的健康也造成潜在危害, 因此, 去除饮用水中的微量污染物乐果具有重要的现实意义。

传统的饮用水处理流程包括预氧化、混凝/沉淀、过滤、消毒等工艺, 难以去除水中微量的乐果<sup>[5]</sup>。有些研究采用臭氧氧化法<sup>[6-7]</sup>、纳米TiO<sub>2</sub>光催化氧化法<sup>[8-9]</sup>、芬顿(Fenton)氧化法<sup>[10-11]</sup>、超声波降解法<sup>[12-13]</sup>等技术去除水中的乐果, 虽有一定的效果, 但这些方法在实际应用中仍存在一些局限性, 如降解效率低、光量子产率低、催化剂难再生、能耗大等, 无法高效、经济地对水中有机磷农药进行去除<sup>[14]</sup>。近年来, 有研究<sup>[15]</sup>发现, 真空紫外(VUV)及其组合工艺对水中微量有机污染物具有高效的去除能力, 且与其他高级氧化工艺(AOPs)相比, 具有低能耗、低成本等优点<sup>[16]</sup>, 因而日益受到研究者的关注。采用此法降解全氟辛酸、农药涕灭威、甲草胺、氯烯酮等<sup>[17-18]</sup>, 均取得较好的效果。

本研究将VUV/UV新型光源辐照与饮用水常用消毒剂Cl<sub>2</sub>相结合, 构建了VUV/UV/Cl<sub>2</sub>工艺,

收稿日期: 2019-04-04; 录用日期: 2019-07-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400802)

考察其对饮用水中乐果的去除效果, 以期为饮用水中难降解微量污染物的高效去除提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

乐果(分析纯)购自美国 Sigma-Aldrich 公司; 乙腈(ACN, 色谱纯)购自比利时 Fisher Scientific 公司; 次氯酸钠(NaOCl)溶液、磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )、氢氧化钠(NaOH)、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、亚硫酸氢钠( $\text{NaHSO}_3$ )等试剂(均为分析纯)和邻苯二甲酸氢钾( $\text{C}_8\text{H}_5\text{K}_2\text{O}_4$ , 优级纯)均购自北京国药集团化学试剂有限公司; 天然有机物(NOM)购自天津津科精细化工研究所; 所有溶液都使用由 Milli-Q 设备(Advantage A10, Millipore)制备的超纯水配制。

### 1.2 实验装置和反应条件

实验所用 VUV/UV 细管流反应装置<sup>[19]</sup>如图 1 所示。装置的主体部分是一个圆柱体双层石英玻璃光反应器。低压汞灯置于反应器内部, 功率为 8 W, 可同时发射 VUV(185 nm)和 UV(254 nm)光。UV 管仅能透过 UV, 管内水样只受到 UV 辐射; 而 VUV/UV 管能同时透过 2 种波长的紫外光, 管内水样可以受到 VUV/UV 组合辐射。采用化学剂量法分别测定了 UV 辐照强度(以尿苷和阿特拉津为感光剂)和 VUV 辐照强度(以甲醇为反应物), 其值分别为  $14.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $1.75 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[20]</sup>。冷却水通过 2 层石英玻璃之间的外室循环, 以控制光反应器的温度, 确保稳定的 VUV/UV 输出。高纯氮气通入反应腔体以排出空气, 避免内部空气吸收 VUV 产生臭氧。蠕动泵将水样连续注入装置辐射部分(即 VUV/UV 和 UV 细管)。

整个反应装置的温度控制在  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ , 溶液 pH 用  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  磷酸盐缓冲液控制。每次实验开始前, 低压汞灯都先预热 10 min; 反应开始后, 在预定的时间间隔取样分析。所有实验均平行 2 次, 所得结果的相对百分比误差(RPD)都在 10% 以内。

### 1.3 检测方法

乐果浓度通过高效液相色谱(HPLC, Agilent 1200)进行测定, 采用紫外二极管阵列检测器(DAD), 检测波长 210 nm, 色谱柱为安捷伦 C18 柱( $150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}, 3 \mu\text{m}$ ), 柱温  $40^\circ\text{C}$ , 每次进样量  $100 \mu\text{L}$ 。流动相为 1:1 的 ACN 和  $\text{H}_2\text{O}$  的混合液, 流速  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在色谱图上, 乐果的出峰时间约为 3.5 min。

总有机碳(TOC)采用 TOC 分析仪( $\text{TOC-V}_{\text{CPH}}$ , Shimadzu)测定。余氯/总氯通过 Hach 水质分析仪(DR 6000)测定, 采用 USEPA DPD 方法(Method 8167), 测量范围为  $0.02\sim 2.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 暗反应过程中 $\text{Cl}_2$ 的衰减

首先, 在 pH 为 7.0、乐果初始浓度为  $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Cl}_2$  投加量为  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (通过投加一定浓度的 NaOCl 溶液得到)的反应条件下, 考察样品中  $\text{Cl}_2$  浓度的变化。由图 2 可见, 前 5 min 内,  $\text{Cl}_2$  浓度快速下降, 这主要是因为  $\text{Cl}_2$ (即  $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$ )能够通过氧化、加成和亲电取代等作用与乐果反应<sup>[21]</sup>; 随着

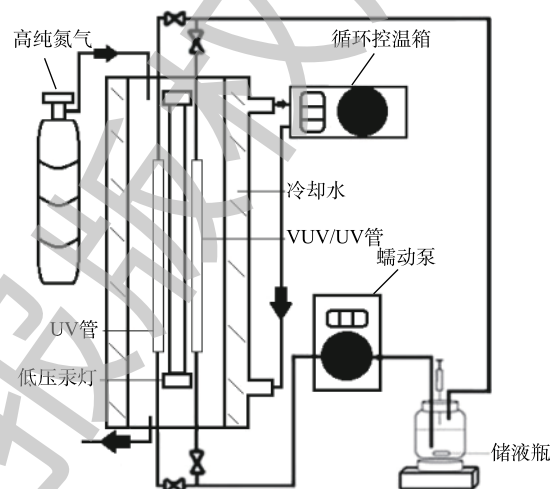


图 1 VUV/UV 细管流反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the mini-fluidic VUV/UV photoreaction system

乐果中的活性基团被消耗, 5 min后, Cl<sub>2</sub>浓度基本稳定在 0.16 mg·L<sup>-1</sup>左右。该实验结果说明, 反应过程中始终有 Cl<sub>2</sub>的存在, 如果外加 VUV/UV辐照, 可以形成 VUV/UV/Cl<sub>2</sub>工艺。

## 2.2 乐果在不同处理工艺中的降解效率对比

乐果在 UV、Cl<sub>2</sub>、UV/Cl<sub>2</sub>、VUV/UV 和 VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 5种处理工艺中的降解情况如图3所示。结果表明, 直接 UV 光降解对乐果的去除作用十分有限, 在整个反应时间(5 min)内, 仅去除 10%左右。乐果在 Cl<sub>2</sub>作用下表现出瞬时的降解效果, 在前 1 min内, 就去除了 43.5%, 但后续反应缓慢, 5 min后, 其去除率仅为 49.0%。UV/Cl<sub>2</sub>对乐果的降解效率略优于 Cl<sub>2</sub>, 降解趋势也类似。相比之下, VUV/UV对乐果的降解效率有明显的提高, 且表现出持续降解作用, 这是由于水吸收 VUV光子后发生裂解, 能持续生成 HO·和 H<sup>·</sup>[22]; HO·具有非常强的氧化能力, 从而能够快速去除乐果。在 VUV/UV辐照下投加 Cl<sub>2</sub>, 使得 HO·被更有效地利用, 形成较长寿命的次级自由基·OCI<sup>[23]</sup>, 可进一步提高乐果的降解速率。因此, 乐果在 5种处理工艺中的降解效率依次为 VUV/UV/Cl<sub>2</sub> > VUV/UV > UV/Cl<sub>2</sub> > Cl<sub>2</sub> > UV。

## 2.3 乐果初始浓度的影响

常温(25℃)下, 乐果在水中的溶解度可达 39 g·L<sup>-1</sup>, 属易溶物质。为此, 考察了不同较高初始浓度的乐果在 VUV/UV/Cl<sub>2</sub>工艺中的降解情况, 结果如图4所示。乐果的降解速率随着其初始浓度的增加而降低; 经过 5 min的反应, 初始浓度为 1.0、2.0、5.0、10.0 mg·L<sup>-1</sup>的乐果去除率分别为 100%、100%、82.9%和 68.2%。由前述结果可知, UV或 VUV直接光降解对乐果的去除作用很小, 因此, 乐果的降解主要依靠 VUV光解水产生的 HO·和投加 Cl<sub>2</sub>后产生的氯自由基。当 VUV/UV的辐照强度一定时, 高活性自由基在水中处于一种低浓度的准平衡状态[24], 因此, 当乐果的初始浓度增加时, 其降解效率自然会下降。

## 2.4 Cl<sub>2</sub>投加量的影响

在 pH 为 7.0、乐果初始浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>的条件下, 当 Cl<sub>2</sub>投加量分别为 0、0.2、0.5、1.0 mg·L<sup>-1</sup>时, VUV/UV/Cl<sub>2</sub>工艺对乐果的降解效果如图5所示。随着 Cl<sub>2</sub>投加量的增加, 乐果的降解率有一

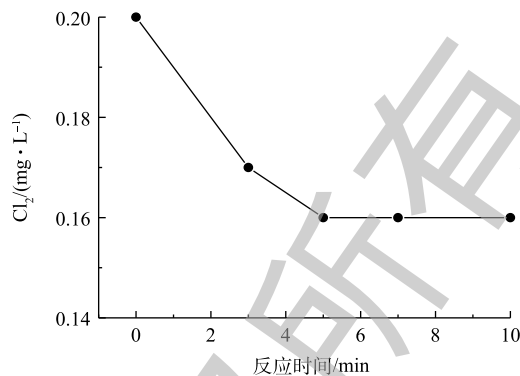


图2 暗反应条件下乐果溶液中 Cl<sub>2</sub> 的衰减

Fig. 2 Decay of Cl<sub>2</sub> in dimethoate (DMT) solution during dark reaction

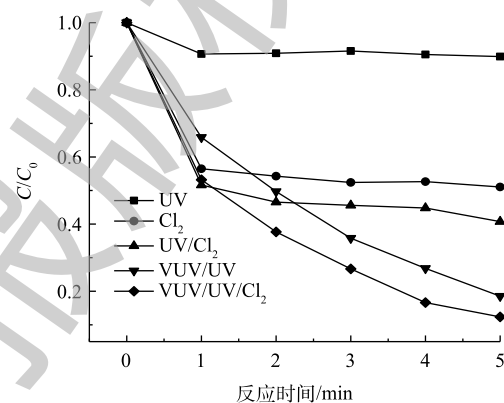


图3 乐果在 UV、Cl<sub>2</sub>、UV/Cl<sub>2</sub>、VUV/UV 和 VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 处理工艺中的降解效果

Fig. 3 Degradation efficiencies of DMT in UV, Cl<sub>2</sub>, UV/Cl<sub>2</sub>, VUV/UV and VUV/UV/Cl<sub>2</sub> treatment processes

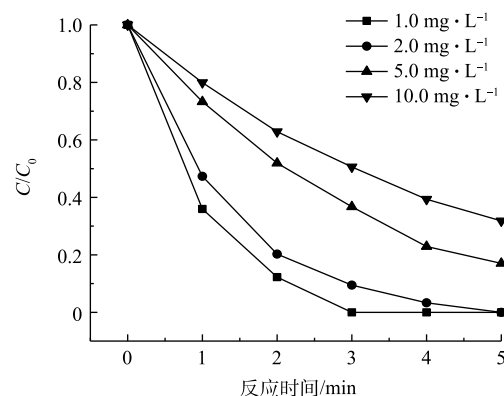


图4 乐果初始浓度对其在 VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 工艺中降解的影响

Fig. 4 Effect of initial DMT concentration on its degradation by VUV/UV/Cl<sub>2</sub>

定的提升。当 $\text{Cl}_2$ 投加量从 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在5 min内,乐果的去除率从81.5%增加到92.9%,这与反应体系中HOCl的量子产率有关;随着 $\text{Cl}_2$ 投加量的增加,HOCl的量子产率增加<sup>[25]</sup>,从而提高了乐果的降解速率。由图5还可看出,当 $\text{Cl}_2$ 投加量大于 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,降解效率提升幅度很有限。

## 2.5 pH的影响

在乐果初始浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Cl}_2$ 投加量为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,pH对VUV/UV/ $\text{Cl}_2$ 工艺降解乐果的影响如图6(a)所示。乐果的降解速率随着pH的升高而增大,在pH为9.0时,经过5 min的反应,乐果的去除率可达96.4%。乐果在水中的离解常数( $pK_a$ )分别为-0.44和16.6<sup>[26]</sup>,因此,在本研究pH范围内,乐果为中性分子,不受溶液pH的影响。由于常温下HOCl的 $pK_a=7.5$ ,所以碱性条件更有利于OCl<sup>-</sup>的生成(见式(1)),从而产生更多的高活性自由基HO<sup>·</sup>和Cl<sup>·</sup><sup>[23,27-28]</sup>(见式(2)~式(4))。



这些高活性自由基对乐果的降解起到促进作用,因此,当pH从6.0升高到9.0时,乐果的表现一级降解速率常数( $k_a$ )从 $0.40\text{ min}^{-1}$ 逐渐上升到 $0.74\text{ min}^{-1}$ ,如图6(b)所示。

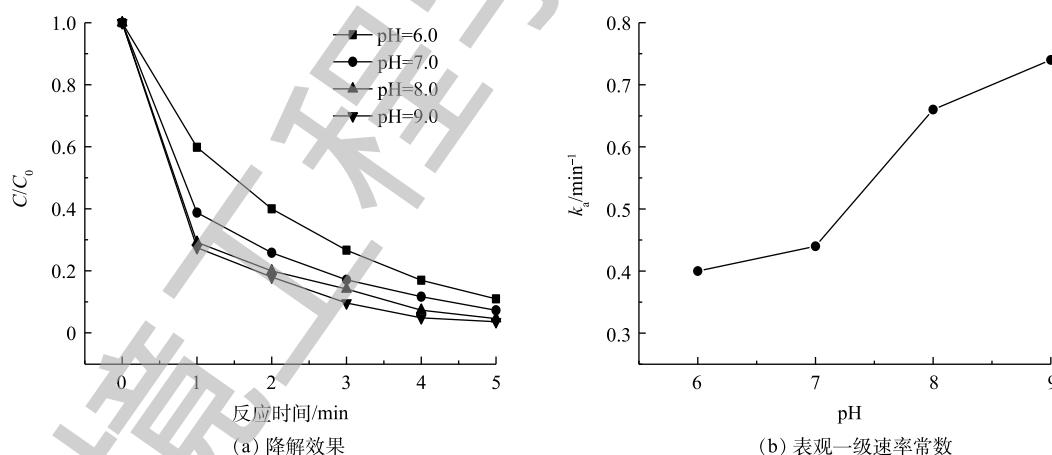


图6 不同pH条件下乐果在VUV/UV/ $\text{Cl}_2$ 工艺中的降解效果和表现一级速率常数

Fig. 6 DMT degradation efficiencies and apparent first-order rate constants by VUV/UV/ $\text{Cl}_2$  at different pHs

## 2.6 水中共存 NOM 的影响

NOM具有复杂的化学结构和较强的还原性<sup>[29]</sup>,通常会竞争HO<sup>·</sup>,从而抑制目标污染物的降解。在乐果初始浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Cl}_2$ 投加量为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH为7.0的条件下,对比了乐果在纯水、北京某自来水厂砂滤水(pH=7.08、TOC= $3.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、添加 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  NOM的纯水3种体系中的降解效率。图7表明,在VUV/UV与 $\text{Cl}_2$ 的协同作用下,即使水中的背景有机物产生一定的干

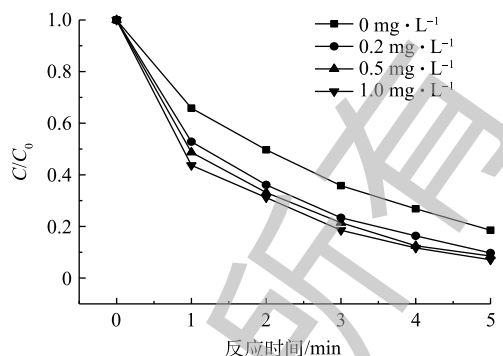


图5  $\text{Cl}_2$ 投加量对VUV/UV/ $\text{Cl}_2$ 降解乐果的影响

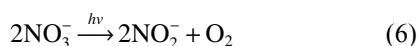
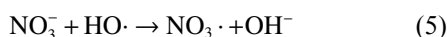
Fig. 5 Effect of  $\text{Cl}_2$  dosage on DMT degradation by VUV/UV/ $\text{Cl}_2$

扰, 乐果的降解效率依然十分显著。

### 2.7 水中共存无机阴离子的影响

无机阴离子在水源水中普遍存在。在 pH 为 7.0、乐果初始浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>、Cl<sub>2</sub> 投加量为 0.2 mg·L<sup>-1</sup> 的条件下, 分别添加 100 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 考察其对 VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 降解乐果的影响。由图 8 可见, 在没有添加任何无机阴离子的纯水中, 乐果的去除率可达 87.1%。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 可以捕获 HO·, 也可通过 VUV/UV 辐照分解产生 NO<sub>2</sub> 来捕获 HO·<sup>[30]</sup> (见式 (5)~式 (7))。



这些次生的 NO<sub>3</sub>· 和 HNO<sub>3</sub>· 的氧化能力都较弱, 因此, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的存在对乐果的降解起到了较大的抑制作用, 反应结束时, 乐果的去除率仅为 54.9%。

同样, Cl<sup>-</sup> 也可通过捕获 HO· (见式 (8)) 来抑制乐果的降解。



因此, 在 Cl<sup>-</sup> 存在情况下, 乐果的去除率也有所降低 (75.6%)。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 作为一种常见的 HO· 捕获剂, 在 VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 降解乐果过程中, 仅产生轻微的抑制作用。相比之下, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 因其捕获 HO· 的反应非常缓慢<sup>[31]</sup>, 对乐果的降解无抑制作用。在 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 存在的情况下, 乐果的去除率达到 88.8%, 与纯水中乐果的去除率几乎相同。

### 3 结论

1) VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 工艺对乐果的降解效率最高, 明显优于 UV、Cl<sub>2</sub>、UV/Cl<sub>2</sub> 和 VUV/UV。VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 工艺对乐果的降解速率随着乐果初始浓度的增加而减小, 随着 Cl<sub>2</sub> 投加量或 pH 的增加而增大。

2) 在 VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 工艺中, 水中共存 NOM 对乐果的降解有一定的抑制作用, 但并不明显。水中共存无机阴离子 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对乐果的降解有抑制作用, 依次为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 无抑制作用。

### 参考文献

- [1] ZHANG Z L, HONG H S, ZHOU J L, et al. Occurrence and behaviour of organophosphorus insecticides in the River Wuchuan, southeast China[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4(4): 498-504.
- [2] GAO J, LIU L, LIU X, et al. The occurrence and spatial distribution of organophosphorous pesticides in Chinese surface water[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(2): 223-229.

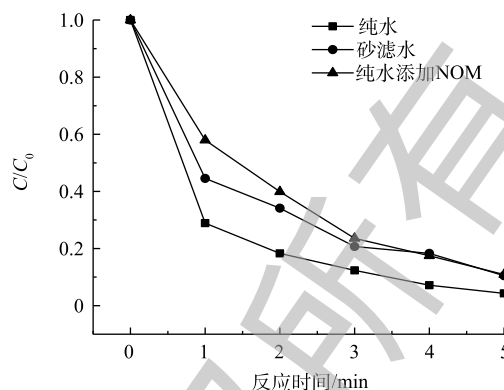


图 7 水中共存 NOM 对 VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 降解乐果的影响

Fig. 7 Effect of co-existing NOM in water on DMT degradation by VUV/UV/Cl<sub>2</sub>

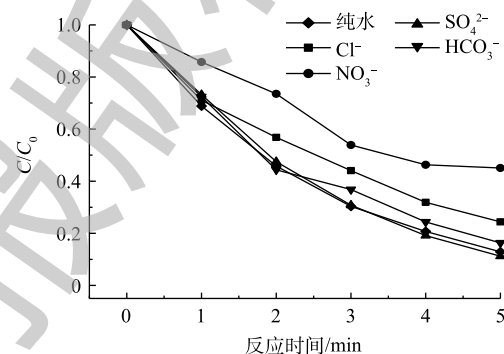


图 8 水中共存无机阴离子对 VUV/UV/Cl<sub>2</sub> 降解乐果的影响

Fig. 8 Effect of co-existing inorganic anions in water on DMT degradation by VUV/UV/Cl<sub>2</sub>

- [3] 李永玉, 洪华生, 王新红, 等. 厦门海域有机磷农药污染现状与来源分析[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(8): 1071-1077.
- [4] 王凌, 黎先春, 殷月芬, 等. 莱州湾水体中有机磷农药的残留检测与风险影响评价[J]. *安全与环境学报*, 2007, 7(3): 83-85.
- [5] ORMAD M P, MIGUEL N, CLAVER A, et al. Pesticides removal in the process of drinking water production[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(1): 97-106.
- [6] 龚勇, 秦冬梅. 臭氧消解水中残留农药的试验研究[J]. *农药科学与管理*, 1999, 20(2): 16-17.
- [7] 陆胜民, 欧阳小琨, 应敏, 等. 臭氧降解乐果机理探讨[J]. *农村生态环境*, 2004, 20(3): 70-72.
- [8] 陈建秋, 王志良, 王铎, 等. 纳米TiO<sub>2</sub>光催化降解乐果溶液的影响因素研究[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(19): 98-102.
- [9] 王秀芹, 李政一. TiO<sub>2</sub>对有机磷农药乐果光催化降解的影响[J]. *安全与环境学报*, 2008, 8(3): 82-84.
- [10] GANDHI K, LARI S, TRIPATHI D, et al. Advanced oxidation processes for the treatment of chlorpyrifos, dimethoate and phorate in aqueous solution[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2016, 6(1): 195-203.
- [11] 吴进华, 李小明, 曾光明, 等. 含乐果废水的循环电-Fenton氧化过程及其影响因素[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(8): 1534-1541.
- [12] YAO J J, HOFFMANN M R, GAO N Y, ZHANG Z, et al. Sonolytic degradation of dimethoate: Kinetics, mechanisms and toxic intermediates controlling[J]. *Water Research*, 2011, 45(18): 5886-5894.
- [13] LIU Y N, JIN D, LU X P, et al. Study on degradation of dimethoate solution in ultrasonic airlift loop reactor[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15(5): 755-760.
- [14] 黄雅, 李政一, 赵博生. 有机磷农药乐果降解的研究现状与进展[J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(4): 20-24.
- [15] ZOSCHKE K, BORNICK H, WORCH E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in watertreatment: A review[J]. *Water Research*, 2014, 52(4): 131-145.
- [16] 吴铮笛, 温栋, 李梦凯, 等. 真空紫外线(185 nm)在水处理中的研究及应用进展[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(22): 43-48.
- [17] CHEN J, ZHANG P Y, LIU J. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light[J]. *Journal of Environmental Science*, 2007, 19(4): 387-390.
- [18] YANG L X, LI M K, LI W T, et al. Bench- and pilot-scale studies on the removal of pesticides from water by VUV/UV process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 155-162.
- [19] LI M K, QIANG Z M, HOU P, et al. VUV/UV/chlorine as an enhanced advanced oxidation process for organic pollutant removal from water: Assessment with a novel mini-fluidic VUV/UV photoreaction system (MVPS)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5849-5856.
- [20] WEN D, WU Z D, TANG Y B, et al. Accelerated degradation of sulfamethazine in water by VUV/UV photo-Fenton process: Impact of sulfamethazine concentration on reaction mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1181-1187.
- [21] 田芳. 水中农药与氯系消毒剂反应的动力学与机理研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2010.
- [22] WEEKS J L, MEABURN G M A, GORDON S. Absorption coefficients of liquid water and aqueous solutions in far ultraviolet[J]. *Radiation Research*, 1963, 19(3): 559-567.
- [23] FANG J Y, FU Y, SHANG C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1859-1868.
- [24] LI M K, WANG C, YAU M L, et al. Sulfamethazine degradation in water by the VUV/UV process: Kinetics, mechanism and

- antibacterial activity determination based on a mini-fluidic VUV/UV photoreaction system[J]. *Water Research*, 2016, 108: 348-355.
- [25] FENG Y, SMITH D W, BOLTON J R. Corrigendum: photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl<sup>-</sup>) with 254 nm ultraviolet light[J]. *Journal of Environmental Engineering & Science*, 2015, 6(1): 179-180.
- [26] 杨腊祥. VUV/UV处理饮用水中农药的机理和应用研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [27] JIN J, EL-DIN M G, BOLTON J R. Assessment of the UV/chlorine process as an advanced oxidation process[J]. *Water Research*, 2011, 45(4): 1890-1896.
- [28] WANG D, BOLTON J R, ANDREWS S A, et al. Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water[J]. *Water Research*, 2012, 46(15): 4677-4686.
- [29] BUCHANAN W, RODDICK F, PORTER N, et al. Fractionation of UV and VUV pretreated natural organic matter from drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12): 4647-4654.
- [30] GONZALEZ M C, BRAUN A M. VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 1995, 21(8/9): 837-859.
- [31] ALEGRE M L, GERONES M, ROSSO J A, et al. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> radical anions in aqueous solutions. 1. Reaction with benzene[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(14): 3117-3125.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Removal of dimethoate in drinking water by VUV/UV/Cl<sub>2</sub> process

WU Zhengdi<sup>1</sup>, CHEN Fangyan<sup>1,\*</sup>, TANG Yubin<sup>1</sup>, WANG Xingang<sup>1</sup>, LI Mengkai<sup>2</sup>, QIANG Zhimin<sup>2</sup>

1. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

\*Corresponding author, E-mail: catchen1029@sohu.com

**Abstract** In order to control and remove pesticide residues in drinking water and achieve the purpose of further purification of water quality, a degradation kinetic model was established, and a method for simulating degradation of dimethoate (DMT) in drinking water was selected. DMT is a typical organophosphorus pesticide and is difficult to remove by conventional drinking water treatment technologies. The removal efficiencies of DMT by five treatment processes including ultraviolet (UV), chlorine (Cl<sub>2</sub>), UV/Cl<sub>2</sub>, vacuum-UV/UV (VUV/UV) and VUV/UV/Cl<sub>2</sub> were investigated comparatively. The effects of initial DMT concentration, Cl<sub>2</sub> dosage, solution pH, co-existing natural organic matter (NOM) and inorganic anions (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) in water on DMT degradation by VUV/UV/Cl<sub>2</sub> were explored. The results indicated that the VUV/UV/Cl<sub>2</sub> process was the most efficient one to remove DMT. The DMT removal rate decreased with the increase of its initial concentration. The increase of the Cl<sub>2</sub> dosage to a certain extent improved DMT removal, and the increase of pH also facilitated DMT removal. NOM exhibited a certain inhibition on DMT removal. Co-existing inorganic anions including NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in water could capture the hydroxyl radicals (HO·) generated in the reaction system, thus inhibiting DMT removal, while SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reacted with HO· very slowly and did not show any inhibitory effect.

**Keywords** VUV/UV/Cl<sub>2</sub>; dimethoate; removal; drinking water treatment