



中试紫外/氯工艺对饮用水中微量有机污染物及消毒副产物的削减

刘丽忠¹, 李一繁^{1,2}, 尤立³, 陈榕汶², 王亮⁴, 王平⁵, 董慧峪², 李文涛^{2,✉}, 强志民³

1. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 南昌 330013; 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; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 4. 绍兴市上虞区供水有限公司, 绍兴 312300; 5. 东华理工大学, 南昌 330013

摘要 针对水源微污染等问题, 在某饮用水厂开展紫外/氯高级氧化工艺深度处理滤后水的中试研究, 探究不同工艺条件下水中微量有机污染物 (TrOCs, trace organic contaminants) 的去除及消毒副产物 (DBPs, disinfection by-products) 的控制机制。结果表明, 紫外/氯工艺可高效去除滤后水中的异丙甲草胺、多菌灵、吡虫啉等农药, 上述基础工况下其总体去除率为 87.1%。提高紫外剂量对各类农药去除率的提升效果优于增大加氯量。水中全氟化合物 (PFCs, perfluorinated compounds) 的去除效率一般, 其中全氟辛酸 (PFOA, Perfluorooctanoic acid) 去除率 (46.4%) 相对最高, 而部分工况下全氟己酸 (PFHxA, perfluorocaproic acid) 等出现浓度升高的情况, 说明在紫外/氯高级氧化过程中可能存在长链 PFCs 向短链 PFCs 转化的降解途径。紫外/氯高级氧化过程伴随着一定量的三氯甲烷 (TCM, trichloromethane) 等 DBPs 的生成 ($\leq 8.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 但工艺出水的消毒副产物生成势 (DBPsFP, formation potential of DBPs) 下降明显, 且加氯量越高消毒副产物的生成势越低, 其最低值 ($12.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 相较于处理前降幅达到 66.3%。对滤后水中常规有机物指标进行分析, 发现紫外/氯工艺可以强化去除滤后水中的芳香性和荧光性有机物, 工艺出水的比紫外吸光度 (SUVA) 降至 $1.0 \text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$ 以下, 3 类荧光组分的去除率在 41.8%~71.6%。相关性分析结果表明, 紫外/氯处理过程中 DBPs 的生成及后续 DBPsFP 的大小主要取决于水中荧光性/芳香性有机物组分的含量。

关键词 紫外/氯; 饮用水; 农药; 全氟化合物; 消毒副产物; 消毒副产物生成势

地表水是我国东部河网地区饮用水的主要来源, 包括河流、湖泊、水库等。虽然水量丰富, 但上述水源容易受到周边工农业生产过程排放的有机污染物的威胁。其中, 农药、全氟化合物等微量有机污染物 (TrOCs, trace organic contaminants) 浓度虽低, 但由于具有较高的生物毒性、环境持久性和生物累积性, 成为当前水处理行业的关注热点。对我国东部地区饮用水源地 52 个采样点的 112 种微量有机污染物进行了调查, 发现水中共检出 104 种化学物质, 检出浓度范围为 $0\sim 156.5 \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[1]。饮用水带来的 TrOCs 暴露可能会对人體发育代谢、免疫功能、内分泌功能等产生不利影响。另一方面, 饮用水厂普遍采用的氯消毒工艺可能诱导水中有机物反应生成消毒副产物 (DBPs, disinfection by-products), 增加人体罹患膀胱癌和先天性畸形等重大疾病的风险^[2]。目前我国饮用水厂净水工艺仍以混凝-沉淀-过滤-消毒的常规工艺为主, 对水源水中出现的消毒副产物前体物、农药、工业化学品等控制效果不佳。因此, 在常规处理的基础上增加深度处理单元, 是保障和提升河网地区饮用水水质的重要途径。近年来, 基于紫外的高级氧化技术成为水深度处理领域的研究热点, 包括紫外/过氧化氢、紫外/过硫酸盐、紫外/氯等^[3]。次氯酸钠作为饮用水厂常用的消毒剂, 其与紫外线组成的紫外/氯高级氧化工艺具有氧化效率高、氧化剂余量可直接利用等优点, 成为饮用水深度处理工艺的重要选择^[4-6]。然而, 有关紫外/氯工艺在饮用水厂现场中试及以上规模的研究还比较少, 实际水质条

收稿日期: 2023-11-01; 录用日期: 2024-02-01

基金项目: 北京市自然科学基金 (8212037); 江西省研究生创新基金 (YC2022-s624; YC2021-S649); 江西省自然科学基金 (20202BABL214039); 东华理工大学博士科研启动金 (DHBK2018064); 东华理工大学实验技术开发项目 (DHSY-202264); 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ2200770)

第一作者: 刘丽忠 (1988—), 男, 博士, 讲师, 201860079@ecut.edu.cn; ✉通信作者: 李文涛 (1990—), 男, 博士, 助理研究员, wli@rcees.ac.cn

件下不同工艺参数对有机物降解效率的影响及机理还有待探究。尤其是水中消毒副产物(生成势)的变化及工艺对全氟化合物等新污染物的作用效果值得关注。本研究采用紫外/氯中试系统对浙江某饮用水厂滤后水进行深度处理,考察了该工艺对水中 TrOCs、DBPs 和消毒副产物生成势(DBPsFP, formation potential of DBPs)等化学风险物质的控制效果,为其在饮用水厂的推广应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 水厂概况及基本水质

本中试研究在浙江东北部某饮用水厂中进行,水厂原水取自附近一个集灌溉、供水、养鱼等功能为一体的综合性水库。水厂日均供水量约为 1.7×10^4 t,净水工艺单元包括水力混合和折板反应池、平流沉淀池、V型炭砂滤池和清水池等,其中涉及的加药过程包括原水加矾/碱/氯、炭砂滤后水加氯等。以加氯前的炭砂滤池出水(简称滤后水)为紫外/氯中试系统进水,采样分析时间为2022年10月。期间,滤后水中无明显杂质颗粒, pH为 7.0 ± 0.1 、 COD_{Mn} 为 $(0.83 \pm 0.08) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、DOC为 $(1.27 \pm 0.10) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 UV_{254} 为 $(0.016 \pm 0.002) \text{ cm}^{-1}$ 。

1.2 紫外/氯中试系统及实验方法

图1为现场紫外/氯中试系统的工艺流程示意图。以水厂消毒用的次氯酸钠为氧化剂,其有效质量分数约为5%,即有效氯浓度约 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用计量泵将次氯酸钠原液投加到紫外反应器(北京安力斯, EX-260M)的进水管道中,经静态混合器与滤后水充分混合后进入反应器腔体。紫外反应器长度为1606 mm,直径为219 mm;内置4支低压高强紫外灯(美国莱劭思, GPHHA1554T6L),单灯功率为320 W, UVC效率约为33%,套管外径为28 mm;反应器有效容积约为 0.07 m^3 。定义现场紫外/氯中试系统的基础工况为:灯管输出功率100%(即 P_0 为 $11.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$),加氯量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,进水流量为 $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。此时,水流在反

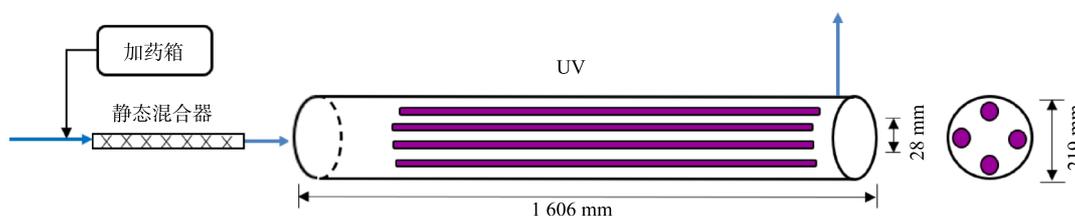


图1 现场紫外/氯中试系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the pilot-scale UV/chlorine system

反应器腔体内的水力停留时间约为84 s。为考察不同加氯量的效果,研究期间有效氯投加量分别为0、5、10、15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用可调镇流器对紫外灯输出功率进行调节(P_1 、 P_2 和 P_3),得到对应的紫外强度分别为11.2、10.8和 $9.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外,改变进水流量(1、2、3、4 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)以评估系统在不同处理规模下的运行效果。如表1所示实验工况总共10个,分为3个对照组。每个工况下首先运行20 min待系统稳定后,在反应器出口取样并间隔10 min取平行样,分析水样的常规有机物指标(如 UV_{254} 、溶解性有机碳DOC、三维荧光光谱)以及 TrOCs、DBPs 和 DBPsFP 等。

1.3 分析项目及方法

余氯(特指自由余氯)采用哈希 USEPA DPD法测定,方法编号为8021。 UV_{254} 采用紫外分光光度计(美国哈希, DR6000)。DOC利用总有机碳分析仪(日本岛津, TOC-VCPH)测定。水中

表1 实验工况参数

Table 1 Parameters of experimental conditions

工况	紫外功率/ ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	加氯量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	进水流量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
SC	11.5	5	3
UV1	11.2	5	3
UV2	10.8	5	3
UV3	9.1	5	3
Cl0	11.5	0	3
Cl10	11.5	10	3
Cl15	11.5	15	3
Q1	11.5	5	1
Q2	11.5	5	2
Q4	11.5	5	4

注: SC表示标准工况; UV表示紫外功率; Cl表示加氯量; Q表示进水流量。

的荧光性有机物通过荧光分光光度计(美国瓦里安, Cary Eclipse)获得的三维谱图进行表征分析。消毒副产物生成势测定方法如下:取 50 mL 水样置于无顶空棕色玻璃瓶中,投加 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 次氯酸钠(以有效氯计)溶液,置于室温($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)下避光环境下反应 24 h,后用抗坏血酸淬灭余氯,立即使用液液萃取方法测定 DBPs 浓度。液液萃取过程以甲基叔丁基醚(MTBE)为萃取剂,取 20 mL 水样,投加 6 g 无水硫酸钠,加入 2 mL MTBE(含内标),振荡 10 min 后取有机相 1 mL 至进样瓶中待测。DBPs 浓度测定采用配备 HP 5 毛细管色谱柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, $0.25 \text{ }\mu\text{m}$)的气相色谱仪和电子捕获检测器(美国安捷伦, Agilent 7890A),进样体积为 $10 \text{ }\mu\text{L}$,升温程序为:初始温度 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 15 min; $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $145 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 3 min;再以 $35 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度上升至 $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。进样口温度为 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$,检测器温度为 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$,后运行 $2 \text{ min}^{[7]}$ 。实验检测的共有 13 种 DBPs,其中三氯甲烷(TCM, trichloromethane)、二氯一溴甲烷(BDCM, bromodichloromethane)、二溴一氯甲烷(DBCM, dibromochloromethane)、二氯乙腈(DCAN, dichloroacetonitrile)、1,1,1-三氯丙酮(1,1,1-TCP, 1,1,1-trichloropropanone)和三氯硝基甲烷(TCNM, trichloronitromethane)的检测限分别为 0.50 、 0.07 、 0.09 、 0.03 、 0.03 和 $0.04 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,回收率分别为 78.9%、89.2%、92.7%、90.2%、80.2% 和 75.4%。TrOCs 分析首先需经过 SPE 富集:取 1 L 水样过玻璃纤维滤膜,调 pH 至 2.5,加 2.5 mL EDTA-2Na($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液;采用固相萃取柱(Oasis HLB, $500 \text{ mg} \cdot 6 \text{ mL}$)富集,进样流速为 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,富集结束后进行淋洗、抽干,用 10 mL 甲醇洗脱小柱,洗脱液氮吹吹干后用 $400 \text{ }\mu\text{L}$ 甲醇和 $600 \text{ }\mu\text{L}$ 超纯水复溶,上机测样。TrOCs 的定量分析采用超高液相色谱串联四极杆质谱仪(美国安捷伦, Agilent 6420),进样体积为 $5 \text{ }\mu\text{L}$ 。样品前处理过程中每 10 个样品设置 1 个方法空白。测定时,每 10 个样品设置 1 个溶剂空白,检测限为 $0.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8]。

2 结果与讨论

2.1 紫外/氯工艺对水中微量有机污染物的控制

参考文献报道的环境水体 TrOCs 的检出情况,对水厂原水及滤后水中 TrOCs 的种类浓度进行筛查,进而评估典型工况下紫外/氯工艺对 TrOCs 的降解去除效果,结果如图 2 所示。筛查清单包括 29 种农药、29 种抗生素以及 14 种全氟化合物(PFCs, perfluorinated compounds)^[1,9]。水厂原水及滤后水中共检测出 16 种农药(多菌灵、吡虫啉、异丙甲草胺、噻虫嗪、多效唑、戊唑醇、异丙威、啉虫脒、甲霜灵、三唑醇、噻嗪酮、己唑醇、丙环唑、烯酰吗啉、啉菌酯、苯醚甲环唑,其中前 6 种浓度高于 $1.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、5 种 PFCs(PFBA, perfluorobutyric acid、PFPeA, perfluorovaleric acid、PFHxA, perfluorocaproic acid、PFHpA, perfluoroheptanoic acid 和 PFOA, perfluorooctanoic acid; 浓度均大于 $1.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和 2 种抗生素类有机物(磺胺甲恶唑、洛美沙星,浓度均小于 $1.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。这表明,作为水厂水源的水库水主要受到农药以及工业化学品污染,而生活源排放的抗生素等药物对其影响较小。水厂常规处理工艺对水中的农药类 TrOCs 有一定的去除作用,其中多菌灵、吡虫啉和戊唑醇的去除率在 34.4%~65.1%,推测主要机理为混凝吸附以及活性炭吸附。滤后水中检出的农药以异丙甲草胺、多菌灵和吡虫啉等为主,浓度分别为 13.2、4.1 和

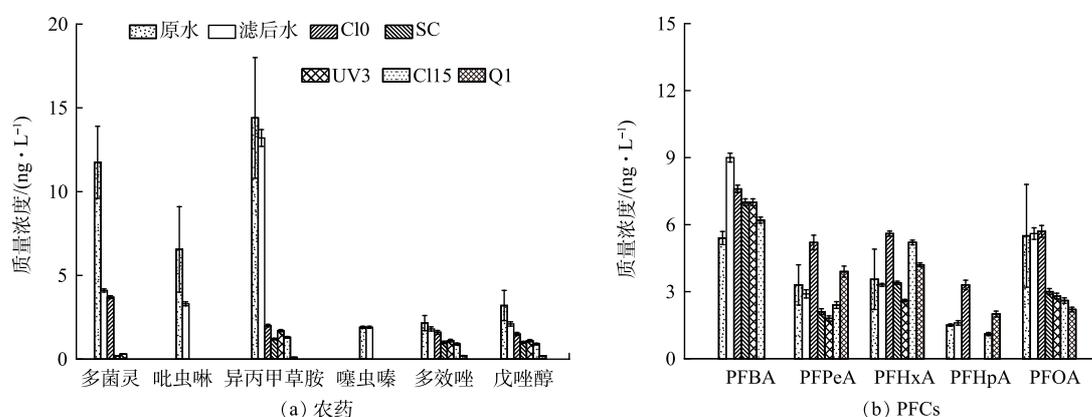


图 2 原水的 TrOC 浓度及不同工况紫外/氯工艺对滤后水中 TrOCs 的去除效果

Fig. 2 Efficiency of UV/chlorine under different operating conditions in removing TrOCs in filtered water

3.3 ng·L⁻¹, 占比分别为 42.3%、13.1% 和 10.6%。PFBA、PFOA、PFHxA 的浓度分别为 9、5.6 和 3.3 ng·L⁻¹, 占比分别为 40.2%、25.0% 和 14.7%。滤后水中仅检测出超痕量的洛美沙星和磺胺甲恶唑 (浓度均 <1 ng·L⁻¹), 经紫外/氯工艺处理后未有检出, 因此, 后续不再对抗生素类 TrOCs 进行讨论分析。

紫外/氯工艺可以高效去除水厂滤后水中的农药类 TrOCs, 基础工况下 16 种农药的总体去除率为 87.1%(图 2(a))。其中, 异丙甲草胺以及吡虫啉、噻虫嗪在单独紫外辐照下即发生显著的降解去除 (>84.8%), 而多菌灵在不同紫外/氯工况下均可实现高效去除 (>92.7%)。多效唑和戊唑醇的降解效率与紫外剂量、加氯量高度相关, 且提升紫外剂量相比加氯量能更好地提升降解效果, 在此工况下 2 种污染物的最高去除率分别为 88.9% 和 90.5%。上述降解去除规律的差异主要与 TrOCs 不同的分子结构及其在紫外直接光降解和自由基氧化下的反应活性有关。异丙甲草胺和吡虫啉、噻虫嗪分属酰胺类和烟碱类农药, 前者对紫外光吸收一般但光降解量子产率很高 ($\epsilon_{254}=503 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\Phi_{254}=0.302 \text{ mol}\cdot\text{Einstein}^{-1}$)^[10]; 后两者的 ϵ_{254} 分别为 $11\,433 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $17\,867 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而 Φ_{254} 分别为 $0.048 \text{ mol}\cdot\text{Einstein}^{-1}$ 和 $0.073 \text{ mol}\cdot\text{Einstein}^{-1}$ ^[11]。基于相关参数及低浓度污染物紫外光降解原理^[12], 可以确定去除 90% 上述 3 种农药所需的紫外剂量分别为 3 104、859 和 362 mJ·cm⁻²。本中试系统紫外反应器在基础工况下提供的有效剂量超过 966 mJ·cm⁻²(壁面光强乘以水力停留时间), 因此, 吡虫啉和噻虫嗪的去除率接近 100%。紫外辐射对多菌灵的直接光降解能力较弱 ($\epsilon_{254} = 3\,043 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\Phi_{254} = 0.0016 \text{ mol}\cdot\text{Einstein}^{-1}$), 而氯自由基 (如 Cl[·]、ClO[·]、Cl₂[·])^[13] 的产生可显著强化对多菌灵的去除, 这与多菌灵在 UV/H₂O₂ 和 UV/S₂O₈²⁻ 处理过程中的去除规律类似^[14]。饮用水中多效唑和戊唑醇的氧化去除在前期研究中关注较少。基于本研究结果, 可以推断多效唑和戊唑醇在基础工况的紫外辐射及氯自由基氧化条件下的降解速率均偏低。降低进水流量至 1 m³·h⁻¹ 可显著提升水流接收到的紫外剂量 (相对基础工况提升 2 倍), 此时出水中包括多效唑等在内的农药总浓度降至 0.6 ng·L⁻¹, 对应的总体去除率为 98.1%。

相对而言, 水中 PFCs 类 TrOCs 的降解去除更难且过程机理更为复杂。从图 2(b) 中可以看到, 紫外/氯工艺对滤后水中 PFCs 的去除率并不理想, 尤其是对于分子质量较低的短链 PFCs(如 PFBA), 部分工况下甚至出现 PFCs 浓度升高的情况。具体地, PFOA 在紫外/氯条件下可实现超过 46.4% 的降解, PFBA 的降解率约为 30%, 而 PFHxA 等在部分工况下出现了浓度升高的情况。出现这一结果的原因在于 PFCs 分子结构中主要存在的 C—F 键键能过高, 其降解过程主要围绕末端的—COOH 进行, 包括脱羧-羟基化-消除反应-水解系列反应, 产物为减碳后的 PFCs^[15]。由于对 254 nm 波长的光近似无吸收, PFOA 在单独紫外辐照下基本不发生降解^[16], 而其在紫外/氯条件下的降解主要与工艺过程产生的 Cl[·]和 Cl₂[·]有关^[17]。相似的结果在 CAO 等^[18] 研究中出现, 紫外光照射对 PFOA 的降解率仅为 9%, 但降解中间产物 PFHxA 和 PFHpA 的去除率随着照射时间的延长明显增加, 进一步反应后 PFHxA 开始减少。此外, 水中存在的未知 PFCs 前体物可能会在紫外/氯工艺的作用下转化为 PFHxA 和 PFHpA 等, 导致该类 PFCs 的浓度升高甚至超标^[19]。虽然本工艺对 PFCs 有一定的降解效果, 但总体去除率不高。考虑到饮用水中允许的 PFCs 限值通常很低 (如美国纽约州饮用水水质标准要求 PFOA 浓度低于 10 ng·L⁻¹), 对于 PFCs 检出浓度较高的水源, 需要考虑采用其他工艺以降低饮用水的化学风险。

2.2 紫外/氯工艺对水中消毒副产物的影响

如前所述, 采用紫外/氯工艺可以有效降解去除水中大部分的 TrOCs。然而, 由于该工艺过程主要依赖强氧化性的活性氯物种, 期间水中 DBPs 的生成量可能会有所增加, 需要特别关注。图 3 给出了紫外/氯工艺深度处理水厂滤后水过程中典型 DBPs 的生成情况。其中, 以三卤甲烷 (THMs) 作为含碳消毒副产物的代表, 以卤乙腈 (HANs) 作为含氮消毒副产物的代表。在未加氯的情况下 (滤后水及单独紫外辐射), 水中 DBPs 的浓度很低, 可能来源为水厂原水的预氯化过程。滤后水经紫外/氯工艺处理后, 水中 DBPs 浓度有较为显著的上升, 且在不同工况下三氯甲烷 (TCM) 的占比均超过 90%。含溴及含氮 DBPs 的浓度很低甚至低于检出限, 这可能在于水中 Br⁻ 浓度较低, 而上述高级氧化过程以活性氯物种的反应为主。提高灯管输出功率、增大加氯量以及减少进水流量, 水中 DBPs 浓度均呈现增加趋势, 在进水流量为 1 m³·h⁻¹ 时, DBPs 最高浓度为 8.8 μg·L⁻¹, 相对基础工况时增加了约 24%。紫外/氯工艺处理过程中产生的活性氯物种会通过氧化和亲电卤化作用攻击水中的有机物从而形成氯代消毒副产物或者前驱物。然而, 随着加氯量的提高, THMs 并未出现预期中的大量增加的情况。究其原因, 可能在于该水厂滤后水 DOC 浓度 (1.27 mg·L⁻¹) 及

SUVA 值 ($1.28 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$) 较小, 即水中有机物含量少且芳香性低, 因此, 对应的 DBPs 生成量少^[20]。总体而言, 现场紫外/氯工艺深度处理滤后水时虽然会增加水中 DBPs 的含量, 但其浓度仍显著低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 的限值。

为分析紫外/氯工艺对饮用水 DBPs 的综合控制效果, 对工艺处理前后水样的消毒副产物生成势 (DBPsFP) 进行评估。为保证不同水样的初始有效氯浓度一致, 首先通过投加硫代硫酸钠猝灭相关水样中的余氯, 再投加适宜的次氯酸钠以保证最终的有效氯浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。置于避光环境下反应 24 h, 检测相关 DBPs 生成浓度。图 4 给出了不同水样中 DBPsFP 的分布, 检测到的 DBPs 种类包括 TCM、BDCM、TCNM、DCAN、DBCM、1,1,1-TCP 和 BCAN 等。与直接检测到的 DBPs 分布结果类似, 紫外/氯处理前后水样 DBPsFP 同样以 TCM 为主 (占比超过 65%)。滤后水的 DBPsFP 为 $38.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 经单独紫外处理后略有上升 ($41.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。而高级氧化过程明显降低了水样后续生成消毒副产物的能力, 且加氯量越高最终的 DBPsFP 越低, 最小值仅为 $12.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对滤后水的降幅达到 66.3%。紫外/氯工艺将减少天然有机物的疏水性和芳香性并增加 DBPs 前体物浓度, 但生成的 DBPs 及前体物在紫外辐射和自由基氧化的作用下可进一步降解去除^[21]。中试及以上规模的处理条件下, 紫外/氯工艺过程中 DBPs 及 DBPsFP 的形成与实际水质及现场操作条件息息相关。基于本研究结果, 当水厂滤后水中有机物含量及芳香性较低时, 采用紫外/氯工艺可明显削减 DBPs 的综合风险, 进而提高饮用水化学安全性。值得一提的是, 紫外/氯工艺处理后适宜浓度的余氯可直接进入后续管网输配系统。本研究现场中试系统出水余氯浓度介于 $0 \sim 5.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中基础工况下余氯浓度为 $1.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 且改变加氯量或紫外剂量可以调节出水余氯浓度, 从而满足管网微生物控制需求。

2.3 与常规有机物指标的相关性

为进一步分析紫外/氯中试系统中微量有机污染物及消毒副产物的变化规律和机理, 对中试系统进出水的常规有机物指标进行了同步监测。图 5 为不同工况紫外/氯工艺处理前后水中 UV_{254} 和 DOC 的变化。由图 5 可知, 当紫外灯输出功率增加或处理流量降低时, 水中 UV_{254} 的去除率均有不同程度的提升, 在流量为 $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时去除率达到最大, 约为 63%。紫外/氯工艺过程中增加加氯量对 UV_{254} 的削减作用影响甚微。这表明, 紫外剂量而非有效氯浓度是影响水中有机物芳香性去除的关键。这与前述农药类 TrOCs 的去除规律类似, 即污染物 (除吡虫啉和噻虫嗪) 的最大去除率出现在流量最小时 (剂量最大时)。相对而言, 不同工况下水中 DOC 的变化较小, 其去除率基本在 11.3%~18.1%, 最大去除率同样在进水流量最低时得到, 为 26.0%。采用比紫外吸光度 (SUVA) 进一步量化上述变化。现场滤后水的 SUVA 值约为 $1.28 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$, 经紫外/氯深度处理后 SUVA 值降至 $1.0 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$ 以下, 最小值仅为 $0.64 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$, 表明水中有机物芳香性进一步降低。有研究^[20-21]表明, 水体 DBPsFP 与有机物 SUVA 值具有良好的正相关性。这解释了上述紫外/氯工

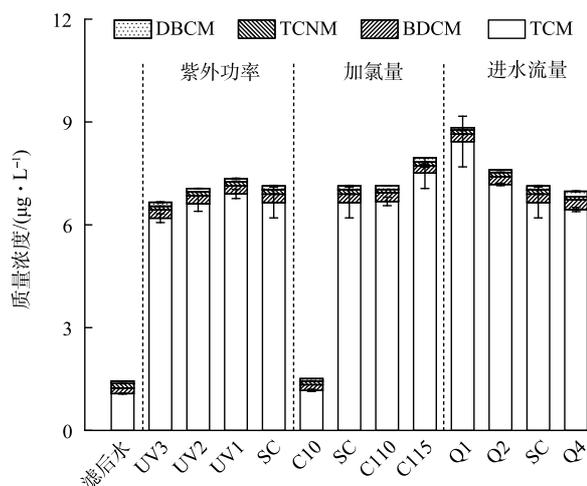


图 3 不同工况紫外/氯工艺处理滤后水过程 DBPs 生成浓度
Fig. 3 Concentrations of DBPs formed during UV/chlorine treatment of filtered water under different operation conditions

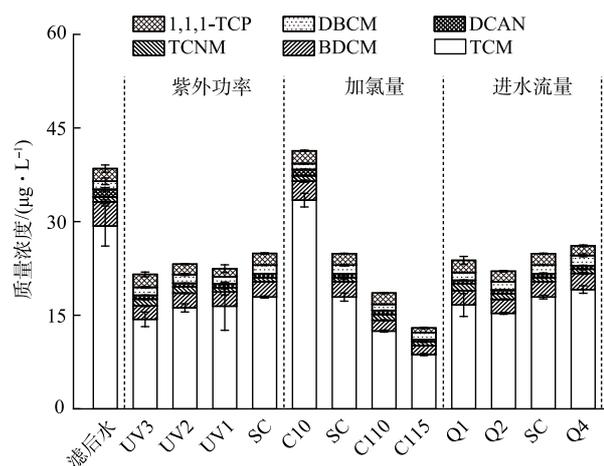


图 4 不同工况紫外/氯工艺处理前后水样的 DBPsFP
Fig. 4 DBPsFP of water samples treated by UV/chlorine under different operating conditions

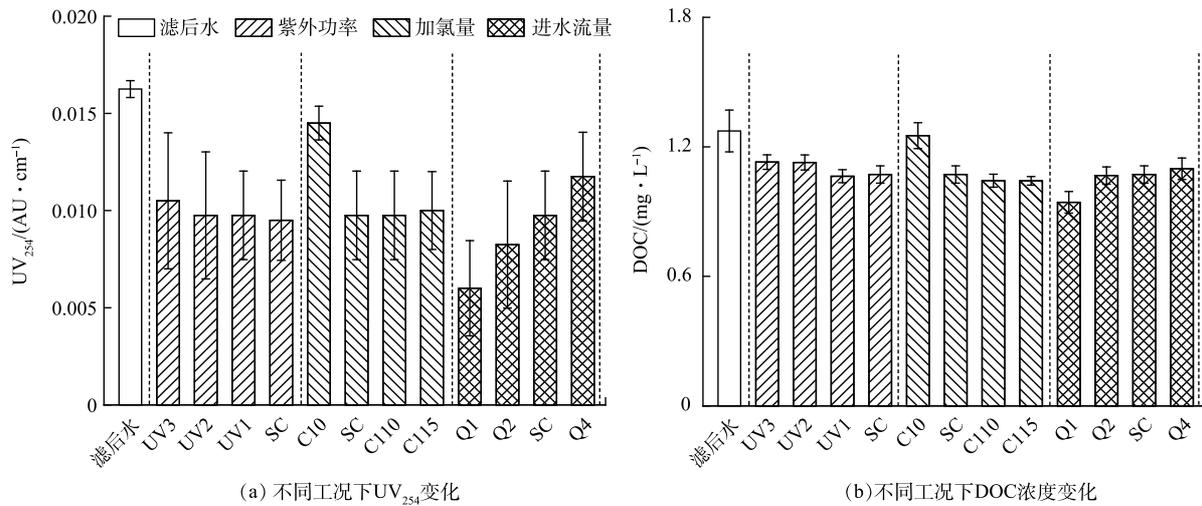


图 5 不同工况紫外/氯工艺对滤后水 UV_{254} 、DOC 的去除效果

Fig. 5 Efficiency of UV/chlorine under different operating conditions in removing UV_{254} , DOC in filtered water

艺处理后 DBPsFP 减少的原因。

图 6 为不同工况紫外/氯工艺处理前后水样荧光光度的变化。由图 6(a) 可知，水厂滤后水中主要含有富里酸类物质 (区域 III)、腐殖酸类物质 (区域 V) 和蛋白质类物质 (区域 I 和 II)。单独紫外辐射对水中荧光性有机物的去除效果有限，而同时投加次氯酸钠形成紫外/氯高级氧化工艺后各类荧光性物质均得到显著去除 (图 6(b) 和图 6(c))。降低灯管输出功率、增大加氯量或延长水力停留时间均可进一步降低有机物的荧光强度 (图 3(d)~(f))。对不同工况下水样的荧光光谱数据进行 PARAFAC 建模分析^[22]，确定了 3 种荧光组分，相应荧光强度如图 7 所示。其中，C1 为腐殖酸类物质，Ex/Em 最大值为 245 nm/440 nm；C2 为富里酸类有机

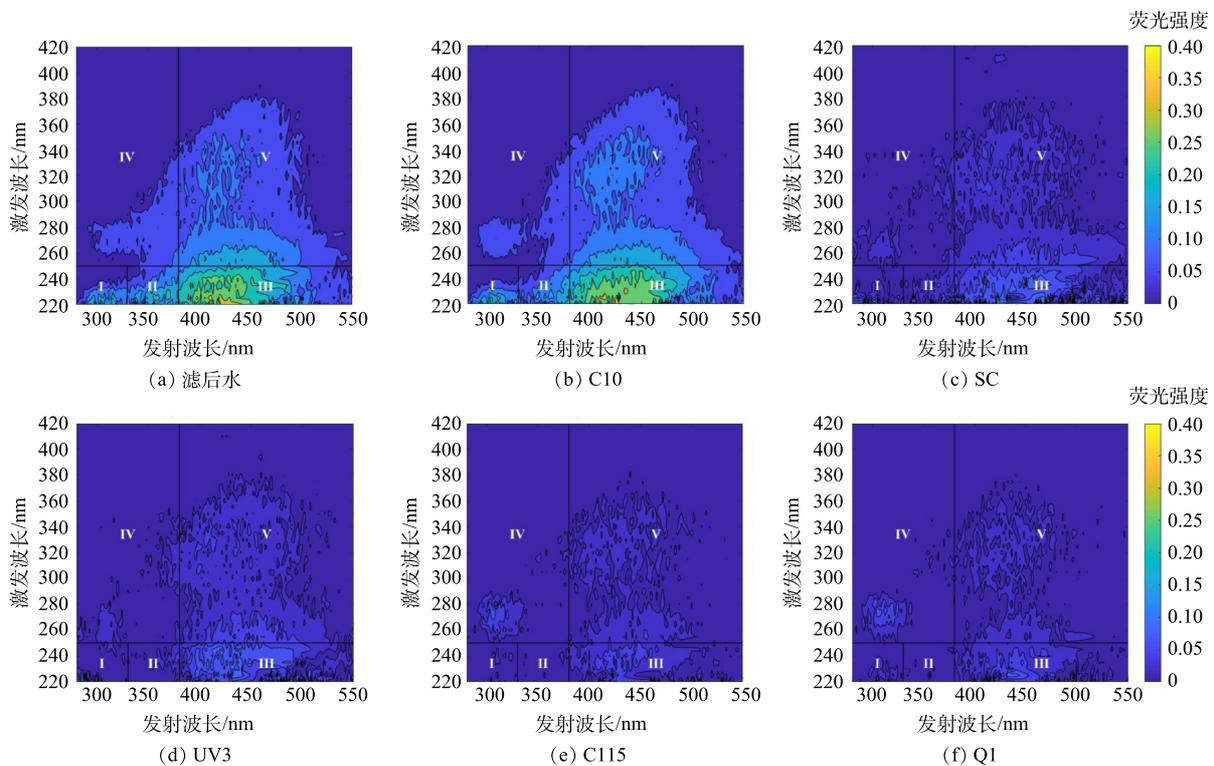


图 6 不同工况紫外/氯工艺对滤后水荧光性有机物的去除效果

Fig. 6 Removal efficiency of fluorescent organic matter in filtered water by UV/chlorine under different operating conditions

物, Ex/Em 最大值为 250 nm/420 nm; C3 为芳香族蛋白质有机物, Ex/Em 最大值为 220 nm/330 nm。紫外/氯工艺对水中各类荧光组分均具有良好的去除效果, 基础工况下 C1、C2、C3 组分的去除率分别为 61.7%、71.6% 和 41.8%。腐殖酸类、富里酸类和芳香族蛋白质类有机物均是 DBPs 的重要前体物^[23], 这些有机物的去除有助于减少后续加氯消毒过程中相关 DBPs 的生成。

为量化评估紫外/氯工艺中 DBPs 生成与常规有机物指标之间的相关性, 采用皮尔曼相关系数进行分析, 结果如图 8 所示。相关系数越接近+1(-1), 表明正(负)相关性越强, 相关系数越接近 0 表明相关性越弱。由图 8 可见, 在紫外/氯工艺中紫外剂量与 UV₂₅₄、DOC、SUVA 之间呈显著负相关。紫外剂量越大, UV₂₅₄、DOC、SUVA 的去除效果越好, 这与紫外/氯工艺反应原理相一致。C1、C2、C3 组分与 UV₂₅₄、DOC、SUVA 之间呈显著正相关, 说明荧光组分是水中有机物尤其是芳香性有机物的重要组成部分。紫外/氯工艺过程产生的 DBPs 及后续加氯的 DBPsFP 分别与水中常规有机物指标呈显著负相关和强正相关, 表明随着有机物反应的进行, 紫外/氯生成的 DBPs 会增多, 但后续 DBPsFP 因为水中荧光性/芳香性组分的减少而降低。综合水中 TrOCs 及总 DBPs 的削减效果, 紫外/氯工艺在饮用水深度处理中具有良好的应用前景。

3 结论

1) 紫外/氯中试系统对滤后水中检出的农药类 TrOCs 具有良好的去除效果, 基础工况下水中异丙甲草胺、多菌灵、吡虫啉等的整体去除率为 87.1%, 提高紫外剂量可以进一步提高其去除率; 紫外/氯工艺对检测到的 5 种 PFCs 的去除效果较为一般, 其中 PFOA 去除率相对最高 (46.4%), 而部分工况下 PFHxA 等出现浓度增加的情况, 说明在紫外/氯高级氧化过程中可能存在长链 PFCs 向短链 PFCs 转化的降解途径。

2) 滤后水紫外/氯高级氧化过程会生成一定量的以 TCM 为主的 DBPs($\leq 8.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 但处理后水样的 DBPsFP 浓度降低, 且在此过程中加氯量越高 DBPsFP 浓度越低, 最低仅为 $12.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 相较于处理前降幅达到 66.3%。

3) 紫外/氯工艺可以强化去除滤后水中的芳香性和荧光性有机物, 工艺出水的 SUVA 值降至 $1.0 \text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$ 以下, 3 类荧光组分的去除率在 41.8%~71.6%。通过皮尔曼相关系数分析, 确认了紫外/氯处理过程 DBPs 生成及后续 DBPsFP 降低与水中荧光性/芳香性有机物组分含量变化的强相关性。

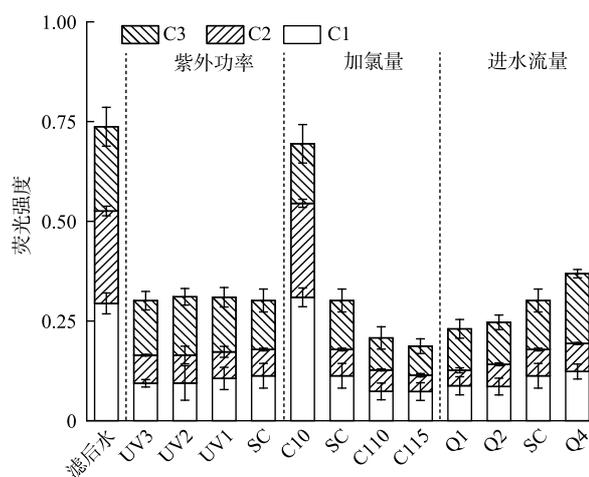
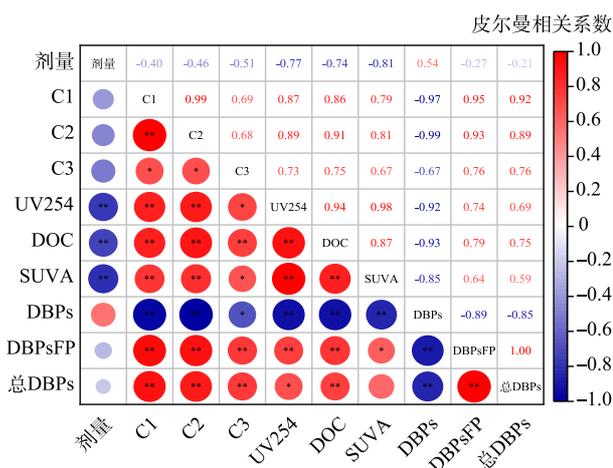


图 7 不同工况紫外/氯工艺处理前后水样的 PARAFAC 组分丰度

Fig. 7 Abundances of PARAFAC components in water samples treated by UV/chlorine under different operating conditions



注: *表示在 $P < 0.05$ 水平上相关性显著;
**表示在 $P < 0.01$ 水平上相关性显著。

图 8 紫外/氯工艺处理滤后水过程不同水质指标间相关关系
Fig. 8 Correlation between different water quality indicators in the treatment of filtered water by UV/chlorine process

参考文献

- [1] MA S J, DONG H Y, LI D, et al. Priority screening of contaminants of emerging concern in drinking water sources of eastern China: Assessing risks based on exposure-activity ratios (EARs)[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 896: 164881.
- [2] WU S N, DONG H Y, ZHANG L P, et al. Formation characteristics and risk assessment of disinfection by-products in drinking water in two of China's largest basins: Yangtze River Basin Versus Yellow River Basin[J]. *ACS ES& T Water*, 2024, 4(1): 79-90.
- [3] 李慧琴. 基于紫外的高级氧化技术在水处理中的应用进展[J]. *化工设计通讯*, 2020, 46(11): 28-30.
- [4] 张森, 李文涛, 连军锋, 等. 紫外/氯工艺去除煤化工高盐废水中有机物的研究[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(21): 82-88.
- [5] ZHOU Y, CHENG F, HE D, et al. Effect of UV/chlorine treatment on photophysical and photochemical properties of dissolved organic matter[J]. *Water Research*, 2021, 192(19): 116857.
- [6] YIN R, SHANG C. Removal of micropollutants in drinking water using UV-LED/chlorine advanced oxidation process followed by activated carbon adsorption[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116297.
- [7] WANG Y, DONG H, WU Z, et al. UV activated monochloramine promotes metribuzin degradation and disinfection by-products formation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 385: 123846.
- [8] WU S N, YUAN T T, FU W, et al. Perfluorinated compound correlation between human serum and drinking water: Is drinking water a significant contributor? [J]. *Science of the Total Environment*, 873: 162471.
- [9] 顾允轩, 仇付国, 王大伟, 等. 典型农业小流域中 29 种农药类微污染物检出、时空变化与生态风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2022, 17(3): 326-338.
- [10] WU C L, SHEMER H, Linden K G. Photodegradation of Metolachlor Applying UV and UV/H₂O₂[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007(10): 55.
- [11] ACERO J L, REAL J F, BENITEZ J F, et al. Degradation of neonicotinoids by UV irradiation: Kinetics and effect of real water constituents[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211: 218-226.
- [12] BOLTON J R, STEFAN M I. Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2002, 28(7-9): 857-870.
- [13] FANG J, 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.
- [14] STARLING V C V, M, SOUZA P P, PERSON L A, et al. Intensification of UV-C treatment to remove emerging contaminants by UV-C/H₂O₂ and UV-C/S₂O₈²⁻: Susceptibility to photolysis and investigation of acute toxicity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 376: 120856.
- [15] TAKASHI Y, YUKIO N, SHIN-ICHI S, et al. Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(16): 5660-5.
- [16] 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): 1409-1417.
- [17] METZ J, ZUO P X, WANG B, et al. Perfluorooctanoic acid Degradation by UV/Chlorine[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(8): 673-679.
- [18] CAO M H, WANG B B, YU H S, et al. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 1143-1146.
- [19] VENKATESAN A K, LEE C S, CHRISTOPHER G, et al. Hydroxyl-radical based advanced oxidation processes can increase perfluoroalkyl substances beyond drinking water standards: Results from a pilot study.[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 847: 157577.
- [20] KRISTIANA I, HERVE G, JOLL C, et al. The formation of halogen-specific TOX from chlorination and chloramination of natural organic matter isolates[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4177-4186.
- [21] SUN J, KONG D, AGHDAM E, et al. The influence of the UV/chlorine advanced oxidation of natural organic matter for micropollutant degradation on the formation of DBPs and toxicity during post-chlorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 870-879.
- [22] ISHII S K L, BOYER T H. Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: A critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4): 2006-17.
- [23] XU X T, KANG J, SHEN J M, et al. EEM-PARAFAC characterization of dissolved organic matter and its relationship with disinfection by-products formation potential in drinking water sources of northeastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 774(1): 145297.

(责任编辑: 曲娜)

Elimination of trace organic contaminants and disinfection by-products in drinking water by a pilot-scale UV/chlorine process

LIU Lizhong¹, LI Yifan^{1,2}, YOU Li³, CHEN Rongwen², WANG Liang⁴, WANG Ping⁵, DONG Huiyu², LI Wentao^{2,*}, QIANG Zhimin³

1. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 4. Shaoxing Shangyu Water Supply Co. Ltd., Shaoxing 312300, China; 5. East China University of Technology, Nanchang 330013, China

*Corresponding author, E-mail: wqli@rcees.ac.cn

Abstract Against the background of water sources being contaminated by micropollutants, a pilot-scale UV/chlorine system was set up in a drinking water treatment plant to explore the efficacy and mechanism of trace organic contaminants removal as well as the elimination of disinfection by-products and the formation potentials under different process conditions. Results show that the UV/chlorine process was efficient in removing metolachlor, carbendazim, imidacloprid and other pesticides found in the sand-filtered water. A gross removal efficiency of 87.1% was achieved under the benchmark operation condition, while an elevated UV fluence was more beneficial than an increased chlorine dose. The removal of perfluorinated compounds (PFCs) by UV/chlorine was relatively low with the largest removal efficiency found with perfluorooctanoic acid (PFOA), which was 46.4%. The content of perfluorohexanoic acid (PFHxA) was found to increase under some operation conditions. This indicates that the transformation of long-chain PFCs to short-chain PFCs could exist during the process. Meanwhile, disinfection by-products (DBPs) consisting mainly of trichloromethane (TCM) were generated with a maximum concentration of $8.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, yet the disinfection by-products formation potential (DBPsFP) of the effluent decreased significantly. The minimum DBPsFP occurred with the largest chlorine dose, which was $12.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 66.3% lower than that before UV/chlorine treatment. Moreover, the changes in dissolved organic matter in the sand-filtered water were characterized with parameters such as the UV absorbance at 254 nm (UV_{254}) and fluorescence excitation emission matrix. The aromatic and fluorescent constitutions of the organics were reduced significantly by UV/chlorine treatment as evidenced by the lowered SUVA ($< 1.0 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) and the prominent removal efficiencies of the three identified fluorescent compositions (41.8%~71.6%). A correlation analysis was conducted which revealed the strong correlations between the formed DBPs or the subsequent DBPsFP and the contents of aromatic and fluorescent constitutions in the water.

Keywords UV/chlorine; drinking water; pesticides; perfluorinated compounds; disinfection by-products; disinfection by-products formation potential