

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.24.009

水中有机农药的去除方法研究进展

刘玉灿¹, 董金坤¹, 秦昊¹, 王颖¹, 苏苗苗¹, 田一¹, 张坤²,
张玲玲³

(1. 烟台大学 土木工程学院, 山东 烟台 264005; 2. 烟台大学 外国语学院, 山东 烟台
264005; 3. 烟台大学 建筑学院, 山东 烟台 264005)

摘要: 随着我国农、林、牧及养殖业的发展,农药使用量显著增加。天然水体的有机农药污染程度不断加重,而农药污染会对水生生态及人类健康造成严重影响和潜在威胁。为深入了解水中有机农药类污染物的去除方法与技术,全面系统地对水中有机农药去除方法(吸附、膜滤、单一氧化剂氧化技术、光化学氧化、电化学氧化)及相应机理与优缺点进行了综述,并对水中有机农药类污染物去除方法和技术的发展方向与趋势进行了展望。经综述及对比分析,基于UV光照的高级氧化工艺被认为是目前去除水中有机农药残留的最有效方法。该研究结果可为水中有机农药类污染物的去除方法与技术选取提供重要参考和借鉴。

关键词: 有机农药污染; 高级氧化工艺; 光化学氧化技术

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)24-0045-09

Research Progress on Removal of Organic Pesticides from Water

LIU Yu-can¹, DONG Jin-kun¹, QIN Hao¹, WANG Ying¹, SU Miao-miao¹, TIAN Yi¹,
ZHANG Kun², ZHANG Ling-ling³

(1. School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. School of Foreign Languages, Yantai University, Yantai 264005, China; 3. School of Architecture, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: The usage of pesticides has increased significantly with the development of agriculture, forestry, animal husbandry and aquaculture in China. The increasing level of organic pesticide contaminations in natural waters poses potential adverse effects to aquatic ecosystem and human health. In order to deeply understand the removal methods and techniques of organic pesticide pollution in water, the removal methods of organic pesticides in water (including adsorption, membrane filtration, oxidation technology using single oxidant, and photochemical oxidation, electrochemical oxidation), their corresponding mechanisms, advantages and disadvantages were comprehensively and systematically reviewed. The development direction and trend of removal methods and technologies of organic pesticide pollutants in water were prospected. Through the review and comparative analysis, the advanced oxidation process based on UV light is considered to be the most effective method to remove organic pesticide residues in water. The research results can provide an important reference for the selection of

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2017BEE016); 烟台大学科技项目(TM17B19); 国家自然科学基金资助项目(51609207)

通信作者: 刘玉灿 E-mail: liuyucan@ytu.edu.cn; 张玲玲 E-mail: zhanglingling@ytu.edu.cn

removal methods and technologies of organic pesticide pollutants in water.

Key words: organic pesticides pollution; advanced oxidation process; photochemical oxidation technology

水是维持生物生命的基本物质,也是工农业生产和城市发展不可缺少的资源,但由于有机农药的大量使用,使得土壤中不同程度地含有有机农药及其降解产物的残留。残留在土壤中的农药会通过农田排水和降雨形成的地表径流或下渗作用转移至地表水和地下水中,这使得饮用水水源不同程度地受到了有机农药的污染。

常规给水处理工艺和传统污水处理工艺难以有效去除水中微量有机农药残留^[1],且饮用水、污水处理厂出水及回用水中只要含有微量的农药残留就会对人类健康和生态系统发展造成严重影响和潜在危害^[2]。目前,全球的农药污染以投入使用最早且使用规模与数量最大的有机磷农药(OPPs)和有机氯农药(OCPs)的污染最为严重和突出。因此,为了保障人类社会与生态系统的良性发展,有必要对水中的有机农药残留进行控制与去除。

基于此,首先对水体中有机农药的污染现状进行了介绍,然后对水中有机农药残留的处理方法与控制技术进行了综述,以便为水中有机农药的控制方法和去除技术的选取提供参考。

1 水体中农药污染现状

水体有机农药污染受到了许多国家的高度重视,一些发达国家很早就开始对水环境中有机农药污染状况进行了调查。Lee等^[3]在韩国农业区地下水中检测出了4种农药残留,分别为芬苯达唑(0.427 ng/L)、氟苯达唑(0.872 ng/L)、奥芬达唑(3.76 ng/L)、卡巴呋喃(116 ng/L)。Munira等^[4]对加拿大阿尔伯塔省的旱地和灌溉农业区地下水进行了调查研究,19%的水样检出了农药残留,其中生长素类除草剂2,4-二氯苯氧乙酸、4-氯-2-甲基苯氧基乙酸(MCPA)和氯吡啶的检出率相对较高,分别为7.3%、4.4%和3.9%。

我国的农药使用种类多且用量大,其中70%~80%的农药直接渗透到了土壤、地表水和地下水中,导致我国环境中有机农药残留检出率及浓度均相对较高,对人类健康及环境生态造成了潜在的、严重的和长期的危害。彭诗云等^[5]对湛江湾湾内沉积物中污染物的分布情况进行了调查研究,结果表明湾

区近河口端六六六(HCHs, 581 ng/L)与滴滴涕(DDTs, 2 690 ng/L)含量较高。暴志蕾等^[6]对长三角地区不同水源地沉积物中的农药污染情况进行了调查分析,结果表明长三角地区饮用水源地沉积物中检出的OCPs高达22种,其中DDTs、六氯苯、HCHs、五氯苯的检出率为100%;嘉兴河网水源地的主要农药残留为OCPs,氯丹、灭蚁灵及相关污染物九氯的检出率及浓度均相对较高;而钱塘江水源地的主要以HCHs和DDTs为农药残留物,其中DDTs的污染程度高于HCHs;太湖和长江下游水源地的主要农药残留为HCHs、DDTs及其降解产物。

王建伟等^[7]在2015年调查发现,江汉平原地下水中均检出了OPPs(31.5~264.5 ng/L),含量较高的3种OPPs分别为氧化乐果(54.3 ng/L)、二嗪磷(32.1 ng/L)和甲胺磷(27.8 ng/L),且农药含量在垂直方向上随着水深度的增加而增大。由于大部分OPPs不能在环境中长期稳定存在,因此地表水中的OPPs残留主要为近期使用农药所致;而OCPs的化学性质较为稳定,可长期存在环境中,且随着OCPs使用限制政策与法规的颁布,现阶段使用量很少,因此其主要来自于早期使用的农药。由于长期、大量使用有机农药,导致我国环境水体的有机农药污染较为严重。随着农药污染事件的频发及公众生态环境意识的逐渐增强,天然水体中有机农药污染的问题得到了政府和科学工作者的高度重视,相关研究报道逐年增多。

2 水中农药的控制及去除方法

大多数有机农药残留及其降解产物均无法通过常规饮用水处理工艺和传统污水处理工艺得到有效去除。因此,为使出水满足相应的水质标准,许多饮用水处理、污水处理及中水回用处理过程中引入了不同的预处理或深度处理方法与技术。新增的处理方法或工艺主要分为两类:第一类为物理处理方法,如吸附工艺、膜滤工艺;第二类为化学氧化、光化学氧化和电化学氧化工艺。有机农药的环境化学行为包括光化学降解、水化学降解及生物降解。部分有机农药在环境中可发生降解,由复杂结构转化为简单结构,甚至完全分解^[8]。为深入认识水中有机农

药残留的去除方法与技术,对水中有机农药残留的常用去除方法与技术进行综述回顾。

2.1 吸附

吸附工艺具有效率高、容量大且适合于大规模应用的特点,因此成为去除天然水体及废水中微污染物和持久性污染物最有效的方法之一。活性炭吸附工艺具有反应器设计简单、吸附容量高、不会改变污染物的结构形态、投资成本和运行成本低、活性炭再生后可重复使用等诸多优点,因此成为去除水中有机微污染物的最佳方法之一^[9]。Njoku等^[10]以椰叶为原料制备了介孔活性炭用于去除有毒农药呋喃丹,研究结果表明,椰叶活性炭对呋喃丹的吸附量在接触的前30 min内迅速增加;当呋喃丹初始浓度由25 mg/L增至250 mg/L时,椰叶活性炭的吸附量也由23.95 mg/g增至172.12 mg/g,但呋喃丹的去除率却随其初始浓度的增加而逐渐降低。上述研究表明,椰叶活性炭是一种有效的吸附剂,可有效去除水溶液中的农药呋喃丹。

由于活性炭的成本相对较高,且再生过程相对复杂,因此在某些水处理工程中的应用是受限的。未来应根据实际需要,生产开发出能有效去除特殊污染物的吸附剂并将处理技术标准化,以提高其去除效果、扩大其应用空间。

2.2 膜滤

目前,去除饮用水中有机农药的工艺都存在一些不足,许多研究者都希望开发一种基于压力驱动膜的更有效处理工艺。考虑到水中大部分有机农药的分子质量>200 u、离子态的粒径约为1 nm,反渗透膜(RO)和纳滤膜(NF)是去除水中有机农药的最合适压力驱动膜。

膜滤法去除有机农药的主要机理为尺寸排阻。当膜的平均孔径小于农药分子尺寸时,农药会被膜截留,二者的排斥力取决于农药与膜之间的亲和力。膜工艺处理水中有机农药的效果受多种因素影响,如膜的特性(膜材料、截留分子质量或孔径、脱盐率和带电性)、农药性质(农药分子质量或粒径、亲/疏水性)、溶液性质(溶液pH值、溶质浓度、离子环境和有机物浓度)、膜的污染程度和过滤体系运行参数。RO能有效去除水中有机农药,且具有许多优于其他工艺的性能,提高了脱盐率、化学性质更稳定并降低了运行压力。Raval等^[11]先以NaClO作为氧化剂对RO膜表面进行处理,再以壳聚糖对受损膜

表面进行修复,改性处理后膜的水通量变为原膜的2.5倍,且截留率由92%升至95%,改性处理使得RO膜的处理能力和处理效果均得以改善。

NF和RO不但能有效去除水中农药等有机微污染物,还能去除水中Ca、Mg盐,降低水的硬度,去除水中胶体、天然有机物(NOM)及毒性化合物。NF和超低压反渗透膜(ULPRO)的应用,既能大幅降低工艺运行过程中的能耗,又能有效去除水中的有机农药^[12]。

但是膜处理工艺也存在一些问题与不足,其存在的最大问题是膜污染,膜污染会改变膜的表面特性,从而对有机农药截留作用产生显著影响。因此,工艺选择前,应对可能在膜表面沉积从而导致膜污染的有机物和无机物的种类及含量进行综合评估。除膜污染外,运行费用高也是限制膜工艺被广泛采用的另一主要原因。基于上述问题,NF和RO一般不单独用于水处理,而是与其他工艺联合使用,并应选择合适的运行参数,以保证其正常运行。

2.3 单一氧化剂氧化技术

在以微污染水为水源的给水处理工艺中,采用化学氧化法能有效去除饮用水中的有机农药残留。常用的氧化剂有氯、ClO₂、O₃、KMnO₄和H₂O₂等。

2.3.1 氯

氯(Cl₂、NaClO或ClO₂)是强氧化剂,能与有机物发生氧化反应或取代反应,在给水处理中常作为消毒剂和预氧化剂使用。常规饮用水处理工艺无法有效去除原水中的大部分有机农药,但有些有机农药可被氯氧化降解。由于目前给水处理厂多采用氯化消毒方式,因此OPPs会在氯化过程中被部分氧化成-oxon形式的产物(氧化衍生物)。Chen等^[13]对ClO₂去除水中农药残留进行了系统化研究,结果表明,ClO₂与甲拌磷和二嗪磷之间的反应均符合准一级反应动力学,农药降解速率受ClO₂浓度、溶液pH值、农药初始浓度及其种类等因素影响。其中,ClO₂浓度越高、溶液pH值越高、农药初始浓度越低时,农药降解速率越快,且甲拌磷在ClO₂氧化工艺中的降解去除效率高于二嗪磷。

氯应用最早,并且是国内普遍使用的氧化剂。氯用于去除水中有机农药残留时,与其他工艺联合使用能有效提高有机农药及有机物的去除效率。但为保证饮用水安全,应针对实际情况选择合适的加氯量及反应时间,还应考虑到较高的加氯量可能导

致氯化消毒副产物(DBPs)生成量升高的弊端,而这些DBPs具有潜在的致癌性,因此其浓度应满足生活饮用水水质标准中相应浓度限值的规定。

2.3.2 臭氧

臭氧(O_3)氧化能力较强,常被用于饮用水的消毒、脱色、异臭味控制、降低DBPs生成量、降解有机污染物和提高难生物处理水的可生化性等。 O_3 在污水和给水处理的小试、中试和工业生产规模的工程工艺中被大量研究并应用,能有效去除水中的微污染物和有效氧化降解水中的农药残留^[12]。Ormad等^[14]系统分析了不同处理工艺对西班牙饮用水原水中农药残留的去除效果,结果表明,投加浓度为3 mg/L的 O_3 时,对饮用水原水中残留44种农药的平均去除率为72%(TOC的去除率为16%),在实际情况下对原水残留农药的去除率均高于50%,而投加NaClO作氧化剂时,NaClO对44种农药的平均去除率仅为60%左右,这说明 O_3 对农药的氧化降解效果要优于氯。

虽然有机农药易被 O_3 氧化,但氧化产物的种类、含量及毒性还需进一步研究,以便确定是否适合使用 O_3 对其进行处理。此外, O_3 工艺成本相对较高,这是限制其广泛应用的主要原因之一。

2.3.3 高锰酸钾

高锰酸钾($KMnO_4$)具有性质稳定、适用pH范围广、处理成本低且易从市场获得等优点^[15],故被广泛应用于氧化处理污水、地表水、地下水和土壤中的有机和无机污染物,其主要缺点为氧化剂需要量相对较高。Liang等^[16]开发了利用 $KMnO_4$ 原位处理地下水中农药生产原料三氯乙烯污染的技术,结果表明,物质的量之比和处理时间是影响水中三氯乙烯去除的主要因素,当三氯乙烯与 $KMnO_4$ 物质的量之比为19.63时,三氯乙烯在处理44 min和275 min时的去除率分别为50%和90%。这说明 $KMnO_4$ 在前44 min内对三氯乙烯的去除速率相对较高,但其氧化反应速率随反应时间的增加而逐渐降低。

$KMnO_4$ 是一种强氧化剂,常被用作给水处理中的预氧化剂使用,但其氧化处理有机农药的报道较少,因此有必要对 $KMnO_4$ 氧化处理有机农药时的降解动力学、降解途径及溶液毒性的变化进行研究。此外,给水处理中的 $KMnO_4$ 用量不宜过高,否则会影响水的感官性指标。

2.3.4 过氧化氢

H_2O_2 俗称双氧水,因其价廉、反应后处理简单且副产物为水,所以被称为无污染氧化剂或绿色氧化剂。一些难生物降解或不可生物降解的有机污染物,可被 H_2O_2 氧化为可生物降解或易生物降解的有机物。但是 H_2O_2 对水中有机农药的氧化降解速率较低,其对有机农药的去除效果不如氯和 O_3 。因此, H_2O_2 用于污水处理时,应选择合适的剂量。刘昆等^[17]研究了 H_2O_2 对4种不同农药的降解效果,结果表明,碱性条件下, H_2O_2 对西维因和马拉硫磷的降解效果相对较好;中性和酸性条件下, H_2O_2 对二嗪磷具有一定的降解效果(反应180 min时其降解率分别达56%和42%);酸性条件下, H_2O_2 对精异丙甲草胺的降解率相对较低,且在中性和碱性条件下基本无降解效果。

总体而言, H_2O_2 氧化水中有机农药的效率及速率均较低,因此一般不单独使用。通常与 O_3 、 Fe^{2+} 、UV联用,构建高级氧化工艺(AOPs)反应体系,促使体系中产生羟基自由基($\cdot OH$),以提高有机农药的去除效果及矿化度。

2.4 光化学氧化法

目前,常用的有机农药去除工艺都不同程度地存在一些不足。例如,吸附工艺仅将水中的农药从水相转移至固相(吸附剂)中,并未将其矿化或降解;生物法、臭氧氧化和氯化能有效将水中的农药残留氧化降解,但可能生成毒性更强的氧化产物,且这些方法并不适合自然环境介质(如空气、水和土壤)中的农药去除^[18]。近年来,UV光照及基于UV光照的AOPs得到广泛应用,并取得了较好的效果^[19]。AOPs中能生成具有高氧化电位的 $\cdot OH$,其对难降解有机物具有较好的氧化降解效果和较高的矿化度^[20]。

光化学氧化法是以光辐射为能量来源对天然水体中微污染物进行降解和处理的方法。光量子的来源可以是太阳光,也可以是人工光源。反应物分子吸收光辐射能量后,会发生光物理或光化学变化。光化学氧化法具有运行成本低、易于处理和高效等优点。这些方法不仅能将水中的有机农药残留有效降解,有时还能将其完全矿化。

2.4.1 UV光解

有机农药光解是吸收光辐射能量后,农药分子发生了直接或间接化学变化。光解过程中,有机农

药分子结构中的发色基团会吸收光辐射能量形成活化分子,随后发生均裂、异裂和光致电离等反应^[20],但有些难降解有机农药可能不发生任何化学变化,且该方法很难将农药完全矿化。

当一种物质的吸光能力强于待处理有机农药且其吸光后发生的一系列反应可促进有机农药的降解转化,由此发生的农药降解称为农药间接光解^[18]。能促使农药发生间接光解的物质称为光敏剂,比较常见的光敏剂有溶解性有机物(DOM),如腐殖酸(HA)和富里酸(FA)、硝酸盐、空气和矿物中的 O_3 和氮氧化物、黏土里的过渡金属。

光解能有效去除水中的有机农药,但多数情况下只是将其转化成为不同种类的降解产物,并未将其完全矿化,且很多有机农药的降解产物比母体更稳定,不易被进一步光解。因此,采用光解工艺处理水中有机农药时,有必要对农药降解产物的种类、生成量及毒理学进行相关研究。此外,有机农药的光解速率及途径会受到水样基质条件的影响,但影响强弱因水样基质条件和农药性质而异。

2.4.2 UV/ H_2O_2

为最小化有机污染物带来的危害和风险,有必要采用一种能有效将其降解或矿化的新技术。其中一个可行的解决方法就是采用AOPs,该工艺能产生氧化能力很强且无选择性的 $\cdot OH$,其对有机物具有较高的矿化度^[21]。 H_2O_2 是基于UV光照的AOPs中最常用的 $\cdot OH$ 诱导剂。 H_2O_2 作为 $\cdot OH$ 诱导剂具有许多优点,如商业可用、热稳定、易于储存、在水中的溶解度无限制、无气体传质问题、处理费用低,且不会产生卤代DBPs。UV/ H_2O_2 工艺中, $\cdot OH$ 的生成速率与UV灯的特性(如光源的发射光谱和功率)及介质的物理特性和化学特性(如pH值、透光率、浊度、有机物含量、各种盐 and 无机离子的种类及浓度)密切相关^[22]。需要说明的是,采用UV/ H_2O_2 工艺处理水中污染物时,UV光的发射波长应小于300 nm。

UV与 H_2O_2 联用的AOPs具有高效的氧化能力,且不需要向水中加入不易去除或影响水质安全的化学药剂,因此该工艺是去除水中有机污染物的最有应用前景的方法之一^[23]。Lopez-Alvarez等^[24]对UV/ H_2O_2 去除含有农药卡巴呋喃和异菌脲的水溶液进行了研究,结果表明,溶液pH值、 H_2O_2 浓度和接触反应时间是影响目标农药去除效率的主要因

素,且卡巴呋喃的存在会对异菌脲的去除效率产生显著影响。当 H_2O_2 浓度为160 mg/L、pH值为7.28时,处理6 h后的卡巴呋喃能被完全降解去除;当 H_2O_2 浓度为142 mg/L、pH值为6.54时,处理4 h的异菌脲可被完全去除。笔者课题组^[25]先前研究表明,UV/ H_2O_2 工艺中,阿特拉津降解产物的种类及降解途径因溶液pH值的不同而不同, H_2O_2 投加量未改变阿特拉津降解产物的种类,但对产物生成量及随光照时间的变化趋势有一定影响。

UV/ H_2O_2 工艺中也存在一些缺点和不足。例如, H_2O_2 在254 nm处吸光度较小, $\cdot OH$ 生成量受限; H_2O_2 也会抑制污染物的降解,当水中悬浮物或浊度较高时,会降低目标物的处理效率。因此,应根据有机农药的化学性质和基质条件确定是否采用UV/ H_2O_2 工艺对目标农药进行处理,并应确定合适的运行参数。

2.4.3 UV/ O_3

UV/ O_3 工艺中有机物的降解是UV光解、 O_3 氧化和 $\cdot OH$ 氧化的共同作用结果。与其他氧化工艺相比,UV/ O_3 工艺对天然水体和废水中持久性有机污染物(POPs)的去除更具优势,在实际工程中的应用也较为广泛^[21]。因此,UV/ O_3 工艺被认为是处理水中有机农药及其有害降解产物的最佳工艺之一^[18]。Tran等^[26]对UV/ O_3 工艺去除菊酯类农药进行了系统化研究,结果表明,UV/ O_3 工艺对氰戊菊酯的降解效率均较单独UV光照或臭氧化有显著提高,采用UV/ O_3 工艺处理含有菊酯类农药水溶液10 min时的去除率即可达到99%。

利用UV/ O_3 工艺去除水中有机污染物具有操作简单、反应条件温和、氧化能力强、去除效果好等诸多优点,但其运行成本相对较高,且需要现场制备 O_3 ,因此应根据处理水量、污染物性质及浓度进行技术经济比较后选择合适的处理工艺。

2.4.4 光-芬顿工艺

光芬顿氧化技术是将UV光、阳光或可见光与芬顿氧化技术相结合以提高芬顿催化活性的氧化技术。其反应机理是利用光激发芬顿试剂的化学反应,以生成更多的 $\cdot OH$,提高 H_2O_2 的利用率,从而更加有效地降解污染物^[27]。UV光具有能高效灭活水中病原体且大幅降低DBPs生成量等优点,因此其在给水处理厂和城市污水处理厂出水消毒中的应用日益广泛^[28]。

多种 UV 波长区的光均可作为光-芬顿工艺的光源,如长波紫外光(UVA,315~400 nm)、中波紫外光(UVB,280~315 nm)和短波紫外光(UVC,

200~280 nm)^[22]。除采用 UV 汞灯外,也可采用多色光汞灯、黑光灯、荧光灯和太阳光作为光-芬顿工艺的光源。与芬顿相关方法的主要信息见表 1。

表 1 与芬顿相关处理方法的主要信息

Tab. 1 Information related to Fenton process

方法	氧化剂	其他化学物质	其他能量来源	备注
芬顿	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	无	pH<3,有污泥形成
类芬顿	H ₂ O ₂	Fe ³⁺	无	pH<3,有污泥形成
光-芬顿	H ₂ O ₂	Fe ³⁺	UV/Vis 或阳光	[Fe(OH)] ²⁺ ,λ<400 nm
光/草酸铁/H ₂ O ₂ (光/Fe ³⁺ 螯合物/H ₂ O ₂)	H ₂ O ₂	Fe ³⁺ 、草酸铁	UV/Vis 或阳光	[Fe(C ₂ O ₄)] ³⁻ ,λ<400 nm
阳极芬顿	H ₂ O ₂	牺牲铁电极	电流	仅发生在阳极半反应池
电化学芬顿	电致生成 H ₂ O ₂	O ₂ 和 Fe ²⁺	电流	—
过氧化物-混凝	电致生成 H ₂ O ₂	O ₂ 和牺牲铁电极	电流	铁氢氧化物混凝
光电芬顿/过氧化物-混凝	电致生成 H ₂ O ₂	O ₂ 、Fe ²⁺ 或牺牲铁电极	UV/Vis 或阳光、电流	—
UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	无	UV 光	H ₂ O ₂ ,λ=250~254 nm

目前,光-芬顿工艺已被用于天然和受污染水中有机物去除、除草剂降解、污水处理厂出水及垃圾渗滤液的处理中^[22]。Benzaquén 等^[29]以不同铁负载量的介孔分子筛 SBA-15 和 KIT-6 作为催化剂,系统地考察了非均相光-Fenton 氧化体系对水中农药阿特拉津的降解效率。研究表明,在紫外-可见光照射和近中性条件下,阿特拉津在该氧化体系中能被有效去除,SBA-15 和 KIT-6 达到最高催化活性时的铁负载量分别为 10% 和 5%,240 min 内的阿特拉津降解率均达 90% 以上。付军等^[30]研究表明,相较于传统芬顿技术,光芬顿技术将喹啉去除率由 45% 提高到 99%,并且在反应 pH 值为 3.6~9.6 之间都有很高的降解效率,同时催化剂可以重复使用,重复使用 5 次时的喹啉去除率仍高达 99%,从而节约了处理成本。有研究表明,光-芬顿工艺中光源的发射波长对农药降解速率存在较大影响^[31]。

虽然光-芬顿工艺在处理水和污水中有机农药残留等 POPs 方面具有较好效果与优势,但光-芬顿工艺对有机农药的去除效果受光强、有机物性质和浓度、无机离子种类等多种因素影响。

2.4.5 半导体光催化

半导体光催化是吸收 UV 或可见光波段的电磁辐射后,在半导体上发生光电激发,进而促进目标物反应的一种催化方式^[18]。半导体光催化剂一般都具有区别于金属或绝缘物质的能带结构,即在价带(VB)和导带(CB)之间存在一个禁带,也称能隙

(EG)。当吸收的光子能量高于半导体 EG 时,半导体的 VB 电子会跃迁到 CB 上,从而产生光生电子(e⁻)和空穴(h⁺)。电子-空穴对也能在半导体表面重组或迁移,随后与吸附在半导体表面的农药或其他有机物污染物发生反应。生成的空穴可以和吸附在半导体表面的 OH⁻或者 H₂O 反应生成具有强氧化性的·OH;生成的电子可以与 O₂ 反应生成 H₂O₂ 或 O₂⁻ 等活性氧自由基(ROS),这些 ROS 可与半导体催化剂表面的多种污染物发生氧化还原反应从而使其降解^[32]。

许多半导体材料(如 ZnO、TiO₂、WO₃)都可作为光催化剂,由于 TiO₂ 具有较高的化学稳定性和生物惰性、容易生产、价廉、具有与太阳光子相适的 EG,因此 TiO₂ 是多相光催化工艺中最常采用的催化剂^[22]。多相 TiO₂ 光催化被广泛用于降解去除有机污染物或氧化处理无机污染物。OCPs 在半导体光催化工艺中只需很短反应时间就能被完全降解。有研究表明^[33],TiO₂ 催化臭氧化对阿特拉津的降解速率有显著的增强作用,随着催化剂用量和臭氧化剂量的增加,其降解速率逐渐升高。尽管半导体光催化工艺能有效去除水中有机农药,但商业可利用的 TiO₂ 催化剂在 UV 光至阳光的波长区内才具有较高的催化活性^[18]。许多研究者希望通过诸如改良-表面掺杂等方法,将 TiO₂ 的吸光范围扩展至可见光区。尽管一些改良方法可促使 TiO₂ 活性吸光区向可见光区移动,但该工艺中还存在另一限制因素,即激发电子和空穴的重组受到抑制。

除 TiO_2 外,也有学者研究了其他催化剂(如 ZnO 、 WO_3 等)对农药的光催化效果。Fenoll 等^[34]研究了在光催化剂和改性土存在条件下, TiO_2 和 ZnO 对水中有机污染物(甲基苯噻隆)降解速率的影响。研究表明,使用 ZnO 对除草剂草甘膦的降解过程更有效,同时也显著降低了催化剂的用量。由于 ZnO 需依赖于光反应介质,故其也存在一些缺点。如,处理后需通过调节溶液 pH 值的方法,以生成沉淀物的方式去除溶液中残留的 Zn^{2+} 。

半导体光催化工艺存在诸多优点,如操作简单、经济、无毒无害、催化剂可回收利用且催化活性仅受轻微影响^[18],因此其在废水净化处理方面具有巨大潜力,在空气净化方面也同样具有广阔的应用前景。

2.5 电化学氧化法

电化学氧化是利用在阳极和阴极分别发生的氧化反应和还原反应来实现污染物去除。电化学氧化可原位生成强氧化剂(如 $\cdot\text{OH}$),具有更加高效节能和低污染的优点。一些专家学者也尝试将电化学氧化技术与绿色能源相结合,以扩大其应用范围。其中,以导电金刚石为阳极的电化学氧化技术因具有良好的污染物去除效果,且对环境污染较小,故被逐渐重视并应用^[35]。

Samet 等^[36]系统地研究了掺硼金刚石(BDD)为阳极、石墨碳棒为阴极的电化学处理系统对水中残留农药毒死蜱的去除效果。结果表明,电流密度和温度是影响水中毒死蜱去除效果的主要因素。当电流密度为 20 mA/cm^2 、温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时,水中残留的农药毒死蜱可在 6 h 内被完全降解,表明 BDD 作为阳极的电化学氧化技术可实现水中农药的有效去除。Dominguez 等^[37]系统地考察了 BDD 为阳极、碳纤维带(CF)为阴极的电化学处理系统对地下水中 HCHs 和氯苯类化合物(CBs)残留的去除效果。结果表明,应用电流是影响目标物去除效率的最重要因素,考虑到初始有机污染物(HCHs 和 CBs)的降解动力学及地下水的矿化度与工艺的能量消耗,最佳的应用电流确定为 400 mA ,在此电流条件下运行处理 4 h 后,水中 HCHs 异构体和 CBs 可被完全去除,TOC 去除率可达 90%。

与传统净水技术相比,电化学氧化法具有处理效率高、运行费用低、设备占地面积小、副产物少等优点,故在水中有机农药等污染物去除方面具有良好应用前景。

3 结论与展望

由于水体有机农药的危害日渐突显,故需对水中有机农药的去除机理进行深入研究。面对复杂多样的农药残留,常规给水处理工艺、传统污水处理工艺已很难保证出水中农药残留满足相应的水质标准。例如,单一氧化剂氧化技术虽然能有效去除水中的有机农药,但是很难将有机农药完全矿化,处理过程中可能生成毒性更强的氧化产物。基于 UV 光照的 AOPs 和电化学氧化法因具有氧化能力强、反应速率快、运行成本低、处理效果好等诸多优势,其在水中农药降解与去除方面具有较好的应用前景。今后,基于 UV 光照的 AOPs 和电化学氧化法降解有机农药的研究,应重视探究各种农药在不同工艺与方法中的去除效率,研发制备高效产生 $\cdot\text{OH}$ 的催化剂和电极,并对有机农药的迁移转化机理、溶液毒性变化及对后续处理工艺单元中目标物及其衍生物/降解产物去除效率的影响进行深入研究。

参考文献:

- [1] 邵青,王颖,李晶,等. 紫外/臭氧工艺在水处理中的技术原理及研究进展[J]. 中国给水排水,2019,35(14):16-23.
Shao Qing, Wang Ying, Li Jing, et al. Technical principle and research progress of UV/ O_3 process in water treatment[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(14):16-23(in Chinese).
- [2] Lin T, Yu S L, Chen W. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China [J]. Chemosphere, 2016, 152:1-9.
- [3] Lee H J, Kim K Y, Hamm S Y, et al. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea[J]. Sci Total Environ, 2019, 258:168-176.
- [4] Munira S, Farenhorst A, Sapkota K, et al. Auxin herbicides and pesticide mixtures in groundwater of a Canadian Prairie Province[J]. J Environ Qual, 2018, 47(6):1462-1467.
- [5] 彭诗云,彭平安,孔德明,等. 湛江湾沉积物中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)有机氯农药的分布特征与风险评估[J]. 环境科学, 2019, 40(4):1734-1741.
Peng Shiyun, Peng Ping'an, Kong Deming, et al.

- Distribution characteristics and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in sediments of Zhanjiang Bay [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4):1734–1741 (in Chinese).
- [6] 暴志蕾,赵兴茹,耿梦娇,等. 长三角地区饮用水源地沉积物中有机氯农药污染特征[J]. *环境化学*, 2016, 35(6):1237–1245.
- Bao Zhilei, Zhao Xingru, Geng Mengjiao, *et al.* Characteristics of organochlorine pesticides in the sediments from the drinking water source of the Yangtze River delta region[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6):1237–1245 (in Chinese).
- [7] 王建伟,张彩香,潘真真,等. 江汉平原地下水有机磷农药的分布特征及影响因素[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(10):3089–3098.
- Wang Jianwei, Zhang Caixiang, Pan Zhenzhen, *et al.* Distribution characteristics and influencing factors of organophosphorus pesticides in Jiangnan plain groundwater[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(10):3089–3098 (in Chinese).
- [8] 刘玉灿,苏苗苗,张岩,等. 溶液制备过程引入的甲醇对阿特拉津 UV 光氧化速率和降解机理的影响[J]. *化学学报*, 2019, 77(1):72–83.
- Liu Yucan, Su Miaomiao, Zhang Yan, *et al.* Influence rule of organic solvents methanol from sample preparation on degradation rate and mechanism of atrazine in UV-based oxidation processes [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77(1):72–83 (in Chinese).
- [9] Chen F, Peldszus S, Elhadidy A M, *et al.* Kinetics of natural organic matter (NOM) removal during drinking water biofiltration using different NOM characterization approaches[J]. *Water Res*, 2016, 104:361–370.
- [10] Njoku V O, Islam M A, Asif M, *et al.* Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2014, 110:172–180.
- [11] Raval H D, Sana P S, Maiti S. A novel high-flux, thin-film composite reverse osmosis membrane modified by chitosan for advanced water treatment [J]. *RSC Adv*, 2014, 5(9):6687–6694.
- [12] Ganiyu S O, Van Hullebusch E D, Cretin M, *et al.* Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review [J]. *Sep Purif Technol*, 2015, 156:891–914.
- [13] Chen Q Q, Wang Y, Chen F, *et al.* Chlorine dioxide treatment for the removal of pesticide residues on fresh lettuce and in aqueous solution [J]. *Food Control*, 2014, 40:106–112.
- [14] 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.
- [15] Chang Y Y, Bai Y H, Qu J H. Does KMnO_4 preoxidation reduce the genotoxicity of disinfection by-products? [J]. *Chemosphere*, 2016, 163:73–80.
- [16] Liang S H, Wang S Y, Chang Y M, *et al.* Treatment of TCE-contaminated groundwater using in situ potassium permanganate oxidation; Effects and kinetics evaluation [J]. *Res J Biotechnol*, 2015, 10:20–24.
- [17] 刘昆,段晋明,刘玉灿,等. 不同氧化方式对4种常见农药的降解效果 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1):78–84.
- Liu Kun, Duan Jinming, Liu Yucan, *et al.* Influences of different oxidation methods on degradation of four commonly used pesticides [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(1):78–84 (in Chinese).
- [18] Reddy P V L, Kim K H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides [J]. *J Hazard Mater*, 2015, 285:325–335.
- [19] Liu Y C, Zhu K, Su M M, *et al.* Influence of solution pH on degradation of atrazine during UV and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation: Kinetics, mechanism, and degradation pathways [J]. *RSC Adv*, 2019, 9:35847–35861.
- [20] Hassan M M A, Hassan A K, Allai S S. Treatment of wastewater contaminated with sulfamethoxazole drug using advanced oxidation processes [J]. *Aust J Dairy Technol*, 2018(2):72–75.
- [21] Miklos D B, Remy C, Jekel M, *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review [J]. *Water Res*, 2018, 139:118–131.
- [22] Oturan M A, Aaron J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review [J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2014, 44(23):2577–2641.
- [23] 刘玉灿,苏苗苗,董金坤,等. UV 和 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺对水中二嗪磷的降解 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(4):1602–1610.
- Liu Yucan, Su Miaomiao, Dong Jinkun, *et al.* Degradation rule and mechanisms of diazinon in water by sole UV and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process [J]. *China*

- Environmental Science, 2019, 39 (4): 1602 – 1610 (in Chinese).
- [24] Lopez-Alvarez B, Villegas-Guzman P, Peñuela G A, *et al.* Degradation of a toxic mixture of the pesticides carbofuran and iprodione by UV/H₂O₂: Evaluation of parameters and implications of the degradation pathways on the synergistic effects [J]. Water, Air, Soil Pollut, 2016, 227(6): 215.
- [25] 刘玉灿, 苏苗苗, 张岩, 等. 不同 UV 工艺中阿特拉津的降解效果与机理研究[J]. 中国给水排水, 2019, 35 (5): 60 – 66.
- Liu Yucan, Su Miaomiao, Zhang Yan, *et al.* Degradation effect and mechanism of atrazine in UV-based oxidation processes [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35 (5): 60 – 66 (in Chinese).
- [26] Tran N T T, Trinh T H, Hoang N M, *et al.* UV/ozone treatment of the pyrethroid insecticide fenvalerate in aqueous solutions [J]. APCBEE Procedia, 2014, 8: 151 – 155.
- [27] Thiam A, Sirés I, Centellas F, *et al.* Decolorization and mineralization of Allura Red AC azo dye by solar photoelectron Fenton: Identification of intermediates [J]. Chemosphere, 2015, 136: 1 – 8.
- [28] 刘玉灿, 段晋明, 李伟. 溶液 pH 值对二嗪磷紫外光降解产物及降解途径的影响[J]. 化学学报, 2015, 73 (11): 1196 – 1202.
- Liu Yucan, Duan Jinming, Li Wei. Influence of solution pH on photolysis intermediates and degradation pathway of diazinon during UV irradiation treatment [J]. Acta Chimica Sinica, 2015, 73 (11): 1196 – 1202 (in Chinese).
- [29] Benzaquén T B, Cuello N I, Alfano O M, *et al.* Degradation of Atrazine over a heterogeneous photo-Fenton process with iron modified MCM-41 materials [J]. Catal Today, 2017, 296: 51 – 58.
- [30] 付军, 余艳鸽, 赵昱东, 等. 模拟日光 – 非均相 Fenton 光催化降解啉[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 1072 – 1082.
- Fu Jun, Yu Yange, Zhao Yudong, *et al.* Simulated sunlight – heterogeneous Fenton degradation of quinoline in wastewater [J]. Environment Chemistry, 2017, 36 (5): 1072 – 1082 (in Chinese).
- [31] Pouran S R, Aziz A R A, Daud W M A W. Review on the main advances in photo – Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters [J]. J Ind Eng Chem, 2015, 21: 53 – 69.
- [32] Xia L G, Bai J, Li J H, *et al.* High-efficient energy recovery from organics degradation for neutral wastewater treatment based on radicals catalytic reaction of Fe²⁺/Fe³⁺ – EDTA complexes [J]. Chemosphere, 2018, 201: 59 – 65.
- [33] Kanan S, Moyet M A, Arthur R B, *et al.* Recent advances on TiO₂-based photocatalysts toward the degradation of pesticides and major organic pollutants from water bodies [J]. Catal Rev, 2019, 62(1): 1 – 65.
- [34] Fenoll J, Flores P, Hellin P, *et al.* Minimization of methabenzthiazuron residues in leaching water using amended soils and photocatalytic treatment with TiO₂ and ZnO [J]. J Environ Sci, 2014, 26: 757 – 764.
- [35] Millan M, Rodrigo M A, Fernandez-Marchante C M, *et al.* Powering with solar energy the anodic oxidation of wastewater polluted with pesticides [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(9): 8303 – 8309.
- [36] Samet Y, Agengui L, Abdelhédi R. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes [J]. Chem Eng J, 2010, 161 (1/2): 167 – 172.
- [37] Dominguez C M, Oturan N, Romero A, *et al.* Removal of lindane wastes by advanced electrochemical oxidation [J]. Chemosphere, 2018, 202: 400 – 409.



作者简介: 刘玉灿 (1986 –), 男, 山东菏泽人, 工学博士, 硕士研究生导师, 副教授, 主要从事水中有机微污染物定性、定量分析及迁移转化规律与机理方面的研究工作。

E – mail: liuyucan@ytu.edu.cn

收稿日期: 2019 – 10 – 09