

净水技术前沿与热点综述

杨慧婷¹, 鲁仙^{1,2,*}, 邢云青¹, 张饮江¹, 黎雷², 高乃云²

YANG H T, LU X, XING Y Q, et al. Research progress of persulfate AOPs on degradation of taste and odor compounds in water[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(4):6-15.

过硫酸盐高级氧化工艺降解水中臭味物质的研究进展

杨慧婷¹, 鲁仙^{1,2,*}, 邢云青¹, 张饮江¹, 黎雷², 高乃云²

(1. 上海海洋大学海洋科学与生态环境学院, 上海 201306; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 近年来, 由臭味物质引发的水污染事件频发, 高效去除水中臭味物质已成为水处理行业面临的挑战之一。高级氧化工艺以其反应速率快和处理效果好, 被广泛用于治理含臭味物质的水体。文章首先阐述了水中臭味物质的来源及特点, 其后根据氧化降解水中臭味物质过程中起主导作用的自由基种类, 介绍了传统高级氧化和基于过硫酸盐的高级氧化工艺的优缺点, 重点分析了基于不同活化方式的过硫酸盐高级氧化工艺的研究动态, 并探讨了水中臭味物质的降解特性和机理。最后对过硫酸盐高级氧化工艺去除臭味物质的未来发展进行了总结和展望, 以为水中臭味物质的深度处理提供一定的理论基础与技术参考。

关键词 过硫酸盐 高级氧化工艺 臭味物质 降解机理 活化方式

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)04-0006-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.04.002

Research Progress of Persulfate AOPs on Degradation of Taste and Odor Compounds in Water

YANG Huiting¹, LU Xian^{1,2,*}, XING Yunqing¹, ZHANG Yinjiang¹, LI Lei², GAO Naiyun²

(1. College of Oceanography and Ecological Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract In recent years, the water pollution caused by taste and odor compounds has occurred frequently, and the efficient removal of taste and odor compounds in water has become one of the challenges for the water treatment industry. The advanced oxidation process (AOPs) is widely used to treat the water containing taste and odor compounds because of its fast reaction rate and good treatment effect. In this paper, the sources and characteristics of taste and odor compounds in water are described. Then the advantages and disadvantages of traditional AOPs and persulfate-based AOPs are respectively introduced, according to the dominating radicals species for the degradation of taste and odor compounds in water. Sequentially the research developments of persulfate-based AOPs based on different activation methods are analyzed specifically, and the degradation performance and mechanism of AOPs are discussed. Finally, the future development of persulfate-based AOPs for the removal of taste and odor compounds is summarized and prospected. It is expected to provide theoretical basis and technical reference for the advanced treatment of taste and odor compounds in water.

Keywords persulfate(PS) advanced oxidation process (AOPs) taste and odor compound degradation mechanism activation method

[收稿日期] 2022-09-23

[基金项目] 国家自然科学基金(52000128);上海市青年科技英才扬帆计划(2019YF1990)

[作者简介] 杨慧婷(1998—),女,硕士,研究方向为饮用水深度处理技术,E-mail:yht18502191556@163.com。

[通信作者] 鲁仙,博士,副教授,研究方向为给水处理理论与技术,E-mail:xlu@shou.edu.cn。

臭和味 (taste and odor, T&O) 是人 对 水 体 最 直 接 的 感 官 评 价, 一 般 将 导 致 水 体 产 生 异 臭 异 味 的 物 质 称 为 嗅 味 物 质。嗅 味 物 质 的 存 在 会 降 低 水 体 的 感 官 品 质, 引 发 公 众 对 于 水 安 全 的 恐 慌^[1], 甚 至 会 损 害 人 体 健 康, 例 如 引 发 嗅 味 的 低 浓 度 甲 硫 醇 可 造 成 呼 吸 系 统 损 伤, 高 浓 度 时 可 造 成 生 物 体 死 亡^[2]。此 外, 水 中 嗅 味 物 质 会 直 接 影 响 水 生 生 物 的 生 命 代 谢 活 动, 在 生 物 富 集 作 用 下 降 低 水 产 品 质 量, 不 利 于 水 产 养 殖 业 的 发 展^[3]。在 地 表 水、饮 用 水 以 及 污 水 中 发 现 嗅 味 物 质 的 报 道 较 普 遍, 质 量 浓 度 一 般 在 纳 克 每 升 至 微 克 每 升。由 于 大 多 数 嗅 味 物 质 分 子 量 小, 嗅 阈 值 低, 常 规 水 处 理 工 艺 难 以 对 嗅 味 物 质 进 行 有 效 去 除。

高级氧化工艺 (advanced oxidation processes, AOPs) 通过反应体系中产生的自由基等活性物质, 实现大分子有机污染物和痕量有害化学物质氧化降解。一般认为 AOPs 产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 可作为强氧化剂分解水中难降解有机物, 以 $\cdot\text{OH}$ 生成为主的 AOPs [如 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ^[4]、光催化氧化^[5] 和超声 (ultrasonic, US) 氧化^[6] 等] 对微污染水中有机污染物的处理具有显著效果。然而 $\cdot\text{OH}$ 选择性较差。近年来, 基于硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 的过硫酸盐 (persulfate, PS) AOPs (sulfate radical-based advanced oxidation processes, SR-AOPs) 得到广泛关注, 与传统 AOPs 相比, SR-AOPs 可产生选择性高、半衰期较长的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 在处理水体微污染物和新型有机污染物方面具有广阔的应用前景。目前, AOPs 降解水中有机污染物的研究主要集中在药品与个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 类污染物方面, 或是系统性阐述 AOPs 降解有机污染物的机理, 对于 AOPs 降解水中嗅味物质研究的报道较少, 特别是 SR-AOPs 降解水中嗅味物质的效能与机理更是鲜有报道。据此, 本文系统阐述了水中嗅味物质的来源及特点, 在介绍传统 AOPs 降解嗅味物质的基础上, 重点分析了基于不同活化方式的 SR-AOPs 降解水中嗅味物质的研究进展, 探讨了 SR-AOPs 降解典型嗅味物质的机理, 并对 SR-AOPs 用于降解水中嗅味物质的前景进行展望, 以期 为 水 中 嗅 味 物 质 深 度 处 理 提 供 一 定 的 理 论 基 础 与 技 术 参 考。

1 水中嗅味物质的来源

世界范围内由嗅味物质引起的水体异臭异味事

件频发, 嗅味物质已成为一个严重且普遍存在的环境问题。嗅味物质的来源可划分为 4 个部分, 分别是自然因素造成的内源性嗅味物质、人为因素导致的外源性嗅味物质、饮用水消毒过程中产生的嗅味物质及给水管网供应中的嗅味物质。自然因素造成的内源性嗅味物质主要包括部分藻类、微生物的代谢物、水体沉积物、岩石土壤中矿物质等^[7], 例如蓝绿藻华暴发和放线菌产生的次生代谢物——土臭素 (geosmin, GSM) 和 2-甲基异茨醇 (2-methylisoborneol, 2-MIB)^[8]; 还有矿物质如铁、锰等析出过高造成的异臭异味。人为因素导致的外源性嗅味物质是由于人类将生产活动产生的污水直接排放至天然水体, 如水环境中常检测到的橡胶通用型硫化促进剂 2-巯基苯并噻唑 (2-mercaptoben-zothiazole, MBT)^[9]。在饮用水消毒过程中, HClO 和 NH_2Cl 最低投加量有时也会超过各自的气味阈值^[10], 且水的背景基质也存在一定影响, 例如水中存在的有机物可在氯胺化或氯化过程中形成消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs) 和一些具有强烈气味的有机氯胺^[11]。黏附在管壁上的生物膜及给水管 道 浸 出 物 都 可 能 产 生 嗅 味 物 质^[12], 如 部 分 微 生 物 可 将 含 硫 的 蛋 氨 酸 以 及 半 胱 氨 酸 分 解 代 谢 产 生 硫 醚 类 化 合 物^[13]; Heim 等^[14] 发现使用不同消毒剂处理的饮用水在高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE) 管中可产生不同的气味, 且研究证实 HDPE 管中的异味与管道材料的浸出物有关。

2 AOPs 去除嗅味物质

常规水处理工艺较难去除水体中的嗅味物质, 颗粒活性炭 (granular activated carbon, GAC)、粉末活性炭 (powdered activated carbon, PAC) 和混凝/过滤虽然有一定的去除效果, 但水中存在的天然有机物 (NOM) 会进一步降低上述吸附剂的吸附能力^[15]。此外, 常见的 GSM 和 2-MIB 是环叔醇类化合物, 其具有抗氧化性, 使用氯、二氧化氯、高锰酸钾等氧化剂无法进行高效去除^[16]。AOPs 是一种有效的有机污染物去除工艺, 具有反应速度快、处理效果好、操作简单等优点。现今, 部分学者致力于研究 AOPs 对水中嗅味物质的去除, 其作用机理可概括如下: AOPs 中产生的大量 $\cdot\text{OH}$, 能够使大多数的嗅味物质变成低毒或者无毒的小分子有机物, 甚至能够直接将嗅味物质矿化为 CO_2 和 H_2O 。近年来,

AOPs 如 O_3/H_2O_2 ^[4]、光催化氧化^[5] 和 US 氧化^[6] 等开始应用于处理水中的臭味物质。

臭氧及其组合工艺可以有效地去除臭味物质, 但对 2-MIB 以及一些醛醚类化合物处理效果欠佳^[17]。Peter 等^[18] 的研究表明, O_3 氧化去除臭味物质的过程符合二级反应动力学模型, 且 O_3 氧化过程中起主导作用的是 $\cdot OH$ 。刘禧文等^[19] 研究发现, O_3 能够在 3~5 min 快速降解水中的典型臭味物质, 除 2-MIB 和 GSM 的去除率在 55%~70% 外, 其他臭味物质的去除率均超过 90%。 O_3 、 O_3/H_2O_2 、紫外线 (UV)/ O_3 及 UV/ O_3/H_2O_2 可以使水中的 GSM 和 2-MIB 降低到人的嗅阈值以下^[15], 且上述组合工艺对臭味物质的去除较单一工艺去除效果好^[20]。然而, O_3 在水中稳定性较差, 通常需要过量投加。Yuan 等^[21] 研究表明, 当 O_3 质量浓度超过 4.19 mg/L 时, O_3 的氧化反应将被抑制, 容易生成溴酸盐等 DBPs。因此, 提高 O_3 的反应速率, 降低生产成本及控制氧化过程中 DBPs 的形成具有重要意义。

基于 UV 的 AOPs 已被广泛应用于降解水中的臭味物质。Jo 等^[22] 通过小试和中试将 UV/ H_2O_2 工艺用于处理 GSM 和 2-MIB, 结果表明, 这两种化合物的去除效率随着 H_2O_2 浓度的增加以及 UV 强度的增加而增加, 并发现 H_2O_2 在光照下分解形成的 $\cdot OH$ 是主导自由基。Zoschke 等^[23] 在 O_3 浓度相同条件下处理水中的臭味物质时, UV/ O_3 降解臭味物质速度较快, UV/ H_2O_2 的降解速度较慢, 相比 UV/ H_2O_2 较高的处理成本, UV/ O_3 处理臭味物质优势明显。Kim 等^[24] 研究表明, 当 UV 和 Cl_2 联用时, 2-MIB 和 GSM 的去除效果好且能耗低, 但会增加 DBPs 生成。虽然基于 UV 的 AOPs 工艺具有矿化程度高、反应快等优势, 但 UV 灯设备寿命短、能量消耗大等问题限制了该工艺的应用范围。

US 技术在微污染水、难降解高浓度有机废水等方面已开展广泛研究^[25], 该技术的优点是可以利用 US 诱导的压力波产生空化现象^[26]。空化泡的崩破会造成机械效应和声化学效应, 且瞬间会在局部产生高温高压。机械效应是湍流、液体环流和剪切力通过激波的组合。声化学效应包括热解和自由基或二级氧化剂的生成。目前已证实, 高频 US (850 kHz) 对养殖循环水中 GSM 和 2-MIB 的去除率分别可达到 80.3% 和 66.6%, 具有很好的应用前景, 但

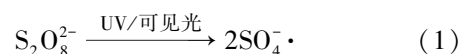
US 处理效果不好、动力成本高等问题较难避免^[6]。

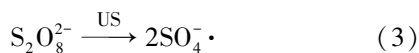
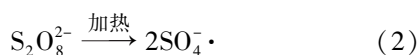
3 SR-AOPs 去除臭味物质

SR-AOPs 最早于 20 世纪 90 年代末被引入土壤和地下水修复领域^[27], 随着对 $SO_4\cdot^-$ 研究的深入, $SO_4\cdot^-$ 应用于水处理的研究也在逐步加深。传统 AOPs 易与原水中的 NOM 等有机成分反应导致处理效率显著下降, SR-AOPs 与有机成分反应的效率损失通常比传统 AOPs 小^[28]。研究表明, $SO_4\cdot^-$ 与 NOM 反应的总二级速率常数在 $2.5 \times 10^7 \sim 8.1 \times 10^7$ L/(mol·s)^[29], 比 $\cdot OH$ [$k = 1.6 \times 10^8 \sim 3.3 \times 10^8$ L/(mol·s)] 低 1 个数量级^[30], 对选择性更弱的 $\cdot OH$ 的抑制作用会持续到 NOM 几乎完全矿化^[31]。SR-AOPs 在某些情况下也会受到显著的抑制效应, 水中 NOM 和 HCO_3^- 存在时, SR-AOPs 去除 GSM 和 2-MIB 受到明显抑制^[29]。在过去的几十年里, SR-AOPs 作为一种可替代传统 AOPs 的工艺在水处理中的应用受到了广泛的关注^[32]。与 $\cdot OH$ 相比, $SO_4\cdot^-$ 的氧化还原势更高, 即氧化还原势 $E^0(SO_4\cdot^-/SO_4^{2-}) = 2.60 \sim 3.10$ V/NHE $> E^0(\cdot OH/OH^-) = 1.90 \sim 2.70$ V/NHE。SR-AOPs 的化学反应机理与传统 AOPs 不同^[33], 优势具体表现如下: (1) 更高的自由基生成率^[34]; (2) 激活 PS 的方法更广泛^[35]; (3) 对反应条件的要求 (如 pH、水体基质) 的依赖性较小^[36]; (4) PS 运输和储存成本低廉^[37]。常见的 PS 包括过一硫酸盐 (permonosulphate, PMS) 和过二硫酸盐 (peroxodisulphates, PDS), 其中 PDS 的使用更为广泛。PMS 和 PDS 差异主要源于 PMS 中的过氧键不对称, 而 PDS 中的过氧键在电荷分布上是对称的, PMS 的键长较短, 需要更高的键离解能。因此, PMS 更易与卤素离子的反应, 而 PDS 则不容易发生此类反应^[38]。

3.1 均相活化 PS

SR-AOPs 中, 通过断裂 PS 中的过氧键 ($-O-O-$), 可产生大量高反应活性的 $SO_4\cdot^-$ ^[39]。剩余未活化的 PS 也可直接氧化有机物。在大多数常用均相活化方法中, $-O-O-$ 断裂可由直接电解、光解、热解、US 分解和催化剂催化等^[39] 方式引发。PS 的活化方法以均相活化为主, 包括物理活化 (如热、UV、US) 和化学活化 (如金属离子、碱、酚、醌), 活化机理如式 (1)~式 (5), 其中 M 代表金属离子。





随着对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 研究的深入,发现其对难降解的微量有机物的去除效果较好,特别是水中的嗅味物质,电化学均相活化 PS 去除 2-MIB 反应机理如图 1 所示。部分 2-MIB 通过与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应直接转化为 P1 和 P2,其他部分通过断裂降解为酮衍生物 P3。然后,通过加成反应将 P2 进一步氧化为醇衍生物 P4。这些产物随后可以被氧化成其他分子量较小的中间体^[40],开环后,所有的有机物都会转化为无机物,如 CO_2 和 H_2O 。

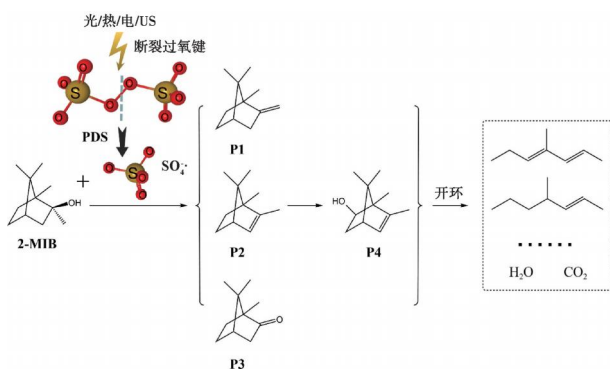


图 1 电化学均相活化 PS 降解 2-MIB 的反应路径^[40]

Fig. 1 Reaction Pathway of 2-MIB Degradation by Electro-generated Homogeneous Activated PS^[40]

3.1.1 光活化 PS

利用 UV、可见光或太阳辐射的 SR-AOPs 正被广泛研究用于水处理中^[41]。19 世纪 50 年代,人们就对光活化技术进行了研究,光活化 PS 可在低压 UV 波段进行。Malato 等^[42]研究发现,在小于 270 nm 的 UV 辐射下,PS 中的 -O-O- 断裂,可产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。与单独 PS 氧化相比,光辐照活化 PS 可显著提高污染物的降解效率和矿化率^[43],该工艺处理各种污染物具有高效、经济和易于操作的优点^[44]。UV 活化 PS 系统(UV/PDS)降解污染物通常包括两个反应过程:①UV 能量输入破坏污染物的化学键,直接光降解污染物^[45];②UV 输入的能量破坏 PS 中的 -O-O- 键,生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[44], $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进一步与水反应形成 $\cdot\text{OH}$,作为强氧化剂的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可氧化降解各种污染物^[46]。Xie 等^[29]发现仅在 UV 照射下,2-

MIB 和 GSM 的去除率分别不到 3% 和 6%;仅投加 PDS,2-MIB 和 GSM 几乎没有去除;相比之下,在 0.01 mmol/L PDS 和 600 s 内,使用 UV/PDS 工艺,2-MIB 和 GSM 的去除率分别可达到 86.0% 和 94.5%,证明 UV/PDS 是去除 2-MIB 和 GSM 的有效工艺。Zhu 等^[47]证实 UV 可有效地活化 PMS 降解土霉味物质 2,3,6-三氯苯甲醚(2,3,6-trichloroanisole,2,3,6-TCA), $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是除 UV 光解外去除 2,3,6-TCA 的主要活性物种,其相对贡献率分别为 46.0% 和 21.1%,UV/PMS 在处理水源的嗅味物质方面具有巨大的应用潜力。

孙昕等^[48]证实了真空紫外(VUV)/PDS 可有效去除饮用水中嗅味物质,降低后续水处理的难度,VUV/PS 工艺对嗅味物质的去除效果主要受 PDS 浓度和 VUV 光强影响,在 PDS 浓度和 VUV 光强增加时,2-MIB 的去除率分别增加 42% 和 39%,GSM 去除率分别增加 34% 和 16%。大量研究表明,由于 UV 的高能量,UV 照射可以有效地激活 PS,且不存在金属催化剂泄漏问题,同时可降低大规模废水处理中应用热活化或 US 活化时的巨大能源需求。光活化被认为是一种利用光作为能源的良性且经济有效的技术。自然光也可活化 PS,自然光由约 5% 的 UV、44% 的可见光和 53% 的红外线组成,与其他能源相比,具有巨大的优势,有助于提高其经济和环境可持续性^[49]。然而,可见光的活化效率低,UV 灯管的应用寿命短、能耗高是光活化 PS 需要深入探究的问题。

3.1.2 热活化 PS

热活化是最常见的方法之一。热活化无需向反应体系中加入任何其他化学物质,可通过控制温度来调节 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成速率,温度的升高可显著提高 PS 的活化效率,然而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的形成和中间产物的反应速度也会同步提高,造成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的消耗,影响污染物的去除。PS 在加热的过程中,其 -O-O- 会断裂生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,值得注意的是,反应溶液的酸碱性能影响其活化能,在中性、碱性、酸性条件下,其反应的活化能分别为 119~129、134~139、100~116 kJ/mol^[50]。目前,热活化 PS 的工艺在土壤修复和地下水中污染物的去除中也有一定的应用。

Huang 等^[51]研究 20~40 °C 热活化 PDS 降解 59 种挥发性有机污染物,发现随着温度的升高,污染物

在水相中的降解和溶解度都会增加,如氯化乙烯、苯系物和三氯乙烷等常见的挥发性有机物都能被高效降解。Li 等^[52]研究发现,高温、较高 PDS 投加量和弱酸环境有利于 2-MIB 的氧化降解,但溶液中的阴离子会抑制 2-MIB 去除,其抑制程度的顺序为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。虽然热活化 PS 简单高效,过高的能耗和成本阻碍了其大规模实际应用。

3.1.3 US 活化 PS

当 US 与 PS 联用时,空化泡引起的高温热解不仅对有机物有明显的降解作用,还可活化 PS 和水,产生以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 为主的活性物质,对污染物进行高效降解^[53]。目前,US 活化 PS 已被广泛应用于药物^[53]、垃圾渗滤液^[54]、芳香族化合物^[55]等的去除。US 过程中产生强烈的湍流会加速反应过程,因此,US 和 PS 的联合使用是一种很有前途的有机废水处理工艺^[56],臭味物质属于难降解微量有机物,考虑到 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的强氧化性,也将 US 和 PS 同步用于处理臭味物质。

Li 等^[57]发现单独 PDS 氧化和单独 US 对 1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-trichloroethane, 1,1,1-TCA) 的去除率较低,而 US/PDS 几乎可以完全去除 1,1,1-TCA, 1,1,1-TCA 的降解速率常数随 US 频率的增加而增大,且反应过程中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是主要的氧化剂。孙昕等^[58]研究发现,US/PDS 对于质量浓度在 100 ~ 800 ng/L 的 2-MIB 与 GSM 均有较高的去除率,其中,100 ng/L 时降解效果最佳,去除率分别为 88.7% 和 93.3%。Nam-Koong 等^[6]研究发现,高频 US 可导致 2-MIB 和 GSM 的快速降解,水中存在的有机成分对其影响较小,将其用于渔业养殖水中臭味物质的去除具有极大的潜力。另外,US 要比 UV、 O_3 等其他技术更安全清洁,然而 US 辐射中,能量损失及成本问题使得 US/PS 的应用受到一定限制。

3.1.4 电活化 PS

与其他活化方式相比,电化学氧化(electrochemical oxidation, EO)工艺不需要额外的氧化剂,更易与其他处理技术联用^[59]。EO 的能耗较高,通常在不显著增加电耗的情况下,为提高电化性能可通过外加氧化剂,PS 是使用较多的氧化剂,常与 EO 联用。EO/PS 工艺可通过电化学活化进行能量转移,断裂 O-O 并产生氧化能力较强的活性物质 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

Chen 等^[60]采用 EO/PDS 降解苯胺时发现,当 PDS 质量分数为 2.5%、通电电压为 6 V 时,7 h 后苯胺的降解率达 66%,不通电且仅有 PDS 时,苯胺的降解率为 16%,说明通电可有效活化 PDS 促进对苯胺的降解,因为 EO/PDS 除了产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 外还有部分 H_2O_2 生成。另外,在 EO 工艺中,不同的电极材料对污染物去除率的影响具有差异性,常见的电极材料包括混合金属氧化物(MMO)、铂和碳基电极等。Bu 等^[40]利用掺硼金刚石(BDD)作为电极 EO 降解 GSM 和 2-MIB,结果显示,硫酸盐溶液环境中的臭味物质 GSM 和 2-MIB 在 30 min 内的去除率分别为 73% 和 68%,BDD 电极对硫酸盐溶液中的有机污染物有较高的去除效率,主要是因为反应体系中形成的 $\text{PS}^{[61]}$ 。然而,在常规的 EO 工艺中,提供的电源供电增加了功耗和运行成本,因此,EO 工艺的实际应用有一定的局限性。目前,利用电催化活化 PS 的 AOPs 多被应用于微污染水,因此,开发一种低能耗、低成本的 EO/PS 复合系统并将其用于控制水中臭味物质具有理论和现实意义。

3.1.5 金属离子活化 PS

金属离子因不需要外界能量输入且具有较高的活化效率而被广泛研究^[47]。使用金属离子对 PS 进行活化时,PS 通过金属离子的电子转移被活化,从而激发产生较多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(5)]。这些金属离子有活化 PS 的作用,研究^[62]表明不同价态金属的活化能力不同,其活化能力依次为 $\text{Ce}^{2+} > \text{Ru}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{V}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ 。

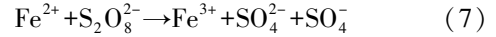
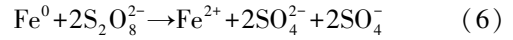
Fe^{2+} 具有丰富、无毒、活化快、环境友好等特点,因而一般多选择 Fe^{2+} 来活化 PS。Li 等^[52]发现在 PS- Fe^{2+} 体系中,PS 与 Fe^{2+} 的最佳摩尔比为 1 : 1,在酸性条件下,加入柠檬酸盐会提高 2-MIB 的降解速率。然而,随着 Fe^{2+} 含量的不断增加,过量的 Fe^{2+} 会消耗反应体系内 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,致使 Fe^{2+} 的活化利用率降低,从而 2-MIB 降解速率随之降低。Liu 等^[63]研究发现,PS 存在可有效增强 Fe^{2+} 混凝, Fe^{2+} 与 PS 相互作用可使臭味物质去除 70% 以上,且 PMS 要优于 PDS,尽管高的 PMS 浓度和高的 Fe^{2+} 剂量均可促进臭味物质去除,但在使用 PMS 时,需控制好 Fe^{2+} 的剂量才能达到较好的去除率。因此,采用 Fe^{2+} 活化 PS 时要考虑合适的投加量。余浪等^[64]利用 Fe^{2+} 活化 PS 对 2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-TCA) 进行降

解,当 $\text{PS} : \text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比为 1 : 1.5 时对 2,4,6-TCA 的去除效果最好,水体中存在的腐植酸会消耗产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,抑制反应的发生。与其他活化方法相比,金属离子活化 PS 不需要额外的能量输入,但金属离子回收难度大,易对水体造成二次污染,进而增加后续处理的技术和难度。

3.2 非均相活化 PS 工艺

非均相催化 PS 主要涉及金属催化剂(如钴、铁、锰)和碳基催化剂(如碳纳米管、纳米金刚石)。零价铁(ZVI)是常见的催化剂之一,可避免 Fe^{2+} 投加量的影响,具有缓释性,可长时间催化活化。Zhao 等^[65]采用 ZVI 活化 PS 降解 4-氯苯酚(4-CP)时发现,该系统以 ZVI 为亚铁离子源,其反应机理如式(6)和式(7),1 h 内 4-CP 的降解速率可达 88%。采用非均相催化活化 PS 氧化降解有机物,不仅解决了催化剂的流失及对环境二次污染的问题,而且催

化剂可以重复使用,从而降低处理成本,与均相活化相比应用更广泛。但部分非均相金属催化剂存在生产成本低、制备工艺复杂的问题。



碳基催化材料是另外一种催化剂,由于其非金属性、高稳定性、无污染及低成本受到广泛关注。常见的碳材料有活性炭、生物质炭、碳纳米管、石墨烯等,碳基材料通常被用作 PS 的电子供体,以促进 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的形成。部分改性后的碳基材料具有丰富电子的官能团可作为氧化还原反应的活性位点^[66],如醌、酮、羰基、羟基、羧基等。因此,碳基材料活化 PS 时,包括自由基和非自由基途径^[67],其反应机理如图 2 所示。

综上,不同活化方法活化 PS 去除臭味物质的效能和反应条件如表 1 所示。

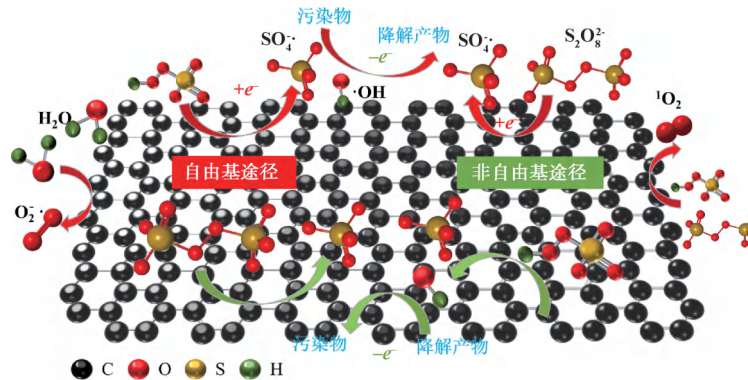


图 2 非均相活化 PS 去除水中臭味物质机理(以碳基材料活化 PS 为例^[67])

Fig. 2 Mechanism of Heterogeneous Activated PS in T&O Compounds Removal in Water
(Example of Carbon-Based Material Activated PS^[67])

表 1 不同方式活化 PS 去除臭味物质

Tab. 1 Different Ways of Activated PS for T&O Compounds Removal

反应条件	臭味物质初始质量浓度	活化方式	去除率	二级反应速率/($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	主要自由基	文献
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.1 \text{ mmol/L}$ $[\text{PMS}]_0 = 0.05 \text{ mmol/L}$	$[\beta\text{-环柠檬醛}]_0 = 10 \text{ }\mu\text{g/L}$	Fe^{2+}	84.9%	$k_{\beta\text{-cyclocitral}, \cdot\text{OH}} = 8.6 \times 10^9$ $k_{\beta\text{-cyclocitral}, \text{SO}_4^{\cdot-}} = 6.89 \times 10^9$	$\cdot\text{OH}, \text{SO}_4^{\cdot-}$	[63]
	$[2,4,6\text{-TCA}]_0 = 10 \text{ }\mu\text{g/L}$		77.9%	$k_{\text{TCA}, \cdot\text{OH}} = 5.4 \times 10^9$ $k_{\text{TCA}, \text{SO}_4^{\cdot-}} = 3.72 \times 10^9$		
电流密度 = 10.0 mA/cm^2 $[\text{PDS}]_0 = 0.5 \text{ mmol/L}$	$[2\text{-MIB}]_0 = 4 \text{ }\mu\text{g/L}$	电	88%	—	$\cdot\text{OH}, \text{O}_2^{\cdot-}, {}^1\text{O}_2$	[40]
	$[\text{GSM}]_0 = 4 \text{ }\mu\text{g/L}$		99%	—		
$[\text{PMS}]_0 = 0.05 \text{ mmol/L}$ $I_0 = 1.44 \text{ mW/cm}^2$	$[2,3,6\text{-TCA}]_0 = 1 \text{ }\mu\text{g/L}$	UV	94.7%	$k_{2,3,6\text{-TCA}, \text{SO}_4^{\cdot-}} = 7.3 \times 10^8$ $k_{2,3,6\text{-TCA}, \cdot\text{OH}} = 3.4 \times 10^8$	$\cdot\text{OH}, \text{SO}_4^{\cdot-}$	[47]

(续表1)

反应条件	嗅味物质初始质量浓度	活化方式	去除率	二级反应速率/(L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	主要自由基	文献
[PDS] ₀ = 0.01 mmol/L I ₀ /V = 1.26 μE/(s·L)	[2-MIB] ₀ = 40 μg/L	UV	86%	$k_{2\text{-MIB}, \text{SO}_4^{\cdot-}} = (4.2 \pm 0.6) \times 10^8$ $k_{2\text{-MIB}, \cdot\text{OH}} = (4.3 \pm 0.2) \times 10^9$	·OH, SO ₄ ^{·-}	[29]
	[GSM] ₀ = 40 μg/L		94.5%	$k_{\text{GSM}, \text{SO}_4^{\cdot-}} = (7.6 \pm 0.6) \times 10^8$ $k_{\text{GSM}, \cdot\text{OH}} = (5.7 \pm 0.2) \times 10^9$		
n(PDS) : n(Fe ²⁺) = 1 : 1 T = 70 °C [PDS] ₀ = 0.125 mmol/L	[2-MIB] ₀ = 1 μg/L	Fe ²⁺	96.5%	—	·OH, SO ₄ ^{·-}	[52]
	[2-MIB] ₀ = 1 μg/L	热	97.4%	—		
[PDS] ₀ = 0.05 mmol/L I ₀ = 100.5 μW/cm ²	[β-环柠檬醛] ₀ = 94.38 μg/L	UV	82.4%	$k_{\beta\text{-cyclocitral}, \cdot\text{OH}} = (6.89 \pm 0.42) \times 10^9$ $k_{\beta\text{-cyclocitral}, \text{SO}_4^{\cdot-}} = (8.6 \pm 0.12) \times 10^9$	·OH, SO ₄ ^{·-}	[68]
[PDS] ₀ = 2 mmol/L I ₀ = 0.53 W/cm ²	[2-MIB] ₀ = 0.1 μg/L	US	88.7%	—	·OH, SO ₄ ^{·-}	[58]
	[GSM] ₀ = 0.1 μg/L		93.3%	—		
[Fe ⁰] ₀ = 1.79 mmol/L [PDS] ₀ = 1 mmol/L	[2,4,6-三氯酚] ₀ = 20 000 μg/L	ZVI	90%	—	·OH, SO ₄ ^{·-}	[69]

4 结论与展望

(1) 水体中嗅味物质来源广泛,传统 AOPs 对嗅味物质有降解效果,但其存在成本高、利用率低、操作条件苛刻等局限性。可将 AOPs 与其他物理化学方法耦合,以此优化系统性能,实现水中嗅味物质的高效阻控。另外,SR-AOPs 能够定向消除水中部分有机污染物,因而在水处理的各个方面得到广泛应用。水体中的嗅味物质属于典型的微量有机污染物。由 PS 活化生成的 SO₄^{·-} 对水中嗅味物质的去除表现出色。

(2) PS 的活化方式可分为均相活化和非均相活化两大类。均相活化存在能耗较大,易产生二次污染等问题。非均相活化特别是金属活化则存在生产成本低、制备工艺复杂的问题。近年来,在 PS 活化方式中,采用 EO/PS 的 AOPs 来降解水中微量 PPCPs 受到学者的广泛关注,然而,传统电化学活化方式需使用外接电源,其能耗与成本较高,使得该体系的实际应用受到极大限制。

(3) 电催化活化 PS 的 AOPs 可高效去除水中嗅味物质,在当前“双碳”的大背景下,研究能够同时满足低能耗低成本的水中特征污染物(如嗅味物质)的 EO/PS 工艺具有广阔前景。相比煤炭发电,生物质能发电是一种不错的选择。因此,开发一种替代外部电源且能够将化学能持续稳定地转化成电能的生物 EO 系统耦合 PS,并将其用于阻控水中嗅

味物质具有重要的理论意义和现实意义。

参考文献

- [1] WANG C, AN W, GUO Q, et al. Assessing the hidden social risk caused by odor in drinking water through population behavioral responses using economic burden [J]. Water Research, 2020, 172: 115507. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115507.
- [2] ZHAO J, WANG Y, ZHANG J, et al. Accessibility control of Cu sites to enhance adsorption capacity of ultra-low-concentration methyl mercaptan [J]. Chemosphere, 2022, 305: 135511. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135511.
- [3] KARIMPOUR Z S, SALEMI A, SCHMIDT T C. Sample preparation for determination of water taste and odor compounds: A review [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2021, 32: e00149. DOI: 10.1016/j.teac.2021.e00149.
- [4] BENIWAL D, TAYLOR-EDMONDS L, ARMOUR J, et al. Ozone/peroxide advanced oxidation in combination with biofiltration for taste and odour control and organics removal [J]. Chemosphere, 2018, 212: 272 - 281. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.015.
- [5] KROPP R, SUMMERFELT S T, WOOLEVER K, et al. A novel advanced oxidation process (AOP) that rapidly removes geosmin and 2-methylisoborneol (MIB) from water and significantly reduces depuration times in Atlantic salmon *Salmo salar* RAS aquaculture [J]. Aquacultural Engineering, 2022, 97: 102240. DOI: 10.1016/j.aquaeng.2022.102240.
- [6] NAM-KOONG H, SCHROEDER J P, PETRICK G, et al. Removal of the off-flavor compounds geosmin and 2-

- methyloisoborneol from recirculating aquaculture system water by ultrasonically induced cavitation[J]. *Aquacultural Engineering*, 2016, 70: 73–80. DOI: 10.1016/j.aquaeng.2015.10.005.
- [7] 张慧鑫. 水中特征臭味物质的来源解析及氧化控制效果研究——以北京湖泊为例[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020. ZHANG H X. Study on source analysis and the effect of oxidative removal of characteristic odorants in water—A case study of Beijing lakes [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2020.
- [8] ZHANG H, ZHAO D, MA M, et al. Actinobacteria produce taste and odor in drinking water reservoir: Community composition dynamics, co-occurrence and inactivation models [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023; 131429. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131429.
- [9] BAO Q, CHEN L, TIAN J, et al. Gamma irradiation of 2-mercaptobenzothiazole aqueous solution in the presence of persulfate[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 46: 252–258. DOI: 10.1016/j.jes.2016.01.019.
- [10] WANG A Q, LIN Y L, XU B, et al. Factors affecting the water odor caused by chloramines during drinking water disinfection [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 687–694. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.188.
- [11] ZHANG T Y, LIN Y L, XU B, et al. Formation of organic chloramines during chlor(am)ination and UV/chlor(am)ination of algae organic matter in drinking water[J]. *Water Research*, 2016, 103: 189–196. DOI: 10.1016/j.watres.2016.07.036.
- [12] ZHU J, STUETZ R M, HAMILTON L, et al. Management of biogenic taste and odour: From source water, through treatment processes and distribution systems, to consumers[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 323: 116225. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116225.
- [13] 张可佳, 吴小刚, 吴佳佳, 等. 给水管网中硫醚类腥臭物质的研究进展[J]. *给水排水*, 2020, 56(12): 99–105. ZHANG K J, WU X G, WU J J, et al. Review on sulfur ether odorants in drinking water distribution system [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2020, 56(12): 99–105.
- [14] HEIM T H, DIETRICH A M. Sensory aspects and water quality impacts of chlorinated and chloraminated drinking water in contact with HDPE and cPVC pipe[J]. *Water Research*, 2007, 41(4): 757–764.
- [15] ANTONOPOULOU M, EVGENIDOU E, LAMBROPOULOU D, et al. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media [J]. *Water Research*, 2014, 53: 215 – 234. DOI: 10.1016/j.watres.2014.01.028.
- [16] QI F, XU B, CHEN Z, et al. Mechanism investigation of catalyzed ozonation of 2-methylisoborneol in drinking water over aluminum (hydroxyl) oxides: Role of surface hydroxyl group [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(2): 490–499.
- [17] PAULINO R, TAMBURIC B, STUETZ R M, et al. Critical review of adsorption and biodegradation mechanisms for removal of biogenic taste and odour compounds in granular and biological activated carbon contactors [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 52: 103518. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103518.
- [18] PETER A, VON GUNTEN U. Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2): 626–631.
- [19] 刘禧文, 闫慧敏, 韩正双, 等. 水中 8 种典型臭味物质的氧化去除研究[J]. *供水技术*, 2020, 14(4): 1–7. LIU X W, YAN H M, HAN Z S, et al. Research on the removal of 8 typical taste and odor compounds from source water by oxidation methods[J]. *Water Technology*, 2020, 14(4): 1–7.
- [20] 陈海涵, 武道吉, 王占金, 等. 高级氧化技术去除水中臭味物质土臭素及 2-甲基异冰片的研究现状 [J]. *净水技术*, 2015, 34(6): 9–13, 24. CHEN H H, WU D J, WANG Z J, et al. Research situation of removal of taste and odour substances such as geosmin and 2-methylisoborneol in water with advanced oxidation processes[J]. *Water Purification Technology*, 2015, 34(6): 9–13, 24.
- [21] YUAN B, XU D, LI F, et al. Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 117: 53–58. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.04.029.
- [22] JO C H, DIETRICH A M, TANKO J M. Simultaneous degradation of disinfection byproducts and earthy-musty odorants by the UV/H₂O₂ advanced oxidation process [J]. *Water Research*, 2011, 45(8): 2507–2516.
- [23] ZOSCHKE K, DIETRICH N, BÖRNICK H, et al. UV-based advanced oxidation processes for the treatment of odour compounds: Efficiency and by-product formation [J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5365–5373.
- [24] KIM T K, MOON B R, KIM T, et al. Degradation mechanisms of geosmin and 2-MIB during UV photolysis and UV/chlorine reactions [J]. *Chemosphere*, 2016, 162: 157 – 164. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.079.
- [25] 蒋昊琳, 刘立新, 杨明全, 等. 超声波在水处理中的应用与研究现状[J]. *化工进展*, 2017, 36(s1): 464–468. JIANG H L, LIU L X, YANG M Q, et al. Application and research status of ultrasound in water treatment [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(s1): 464–468.
- [26] 刘芑宏. 超声化学反应器内空化强度表征与影响因素 [D]. 天津: 天津大学, 2016. LIU P H. The characterization and influence of ultrasonic cavitation intensity in the sonochemistry reactor [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [27] ZHOU Y, XIANG Y, HE Y, et al. Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes

- for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 396–407. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.083.
- [28] ZHANG Y, ZHANG J, XIAO Y, et al. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 526–534. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.085.
- [29] XIE P, MA J, LIU W, et al. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2015, 69: 223–233. DOI: 10.1016/j.watres.2014.11.029.
- [30] KEEN O S, MCKAY G, MEZYK S P, et al. Identifying the factors that influence the reactivity of effluent organic matter with hydroxyl radicals[J]. *Water Research*, 2014, 50: 408–419. DOI: 10.1016/j.watres.2013.10.049.
- [31] NIHEMAITI M, MIKLOS D B, HÜBNER U, et al. Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/H₂O₂ and UV/PDS[J]. *Water Research*, 2018, 145: 487–497. DOI: 10.1016/j.watres.2018.08.052.
- [32] LIU H Z, BRUTON T A, DOYLE F M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: Decomposition by Fe(III)– and Mn(IV)–containing oxides and aquifer materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 10330–10336.
- [33] OH W D, DONG Z L, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169–201. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.04.003.
- [34] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705–3712.
- [35] LUTZE H V, BIRCHER S, RAPP I, et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1673–1680.
- [36] LI J, JIANG J, ZHOU Y, et al. Kinetics of oxidation of iodide (I⁻) and hypiodous acid (HOI) by peroxymonosulfate (PMS) and formation of iodinated products in the PMS/I⁻/NOM system[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(2): 76–82.
- [37] GUERRA-RODRIGUEZ S, RODRIGUEZ E, SINGH D N, et al. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review[J]. *Water*, 2018, 10(12): 1828. DOI: 10.3390/w10121828.
- [38] LENTE G, KALMAR J, BARANYAI Z, et al. One- versus two-electron oxidation with peroxomonosulfate ion: Reactions with Iron(II), Vanadium(IV), halide ions, and photoreaction with Cerium(III)[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(4): 1763–1773.
- [39] WACŁAWEK S, LUTZE H V, GRÜBEL K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 44–62. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.132.
- [40] BU L, ZHOU S, SHI Z, et al. Removal of 2-MIB and geosmin by electrogenerated persulfate: Performance, mechanism and pathways[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1309–1316. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.134.
- [41] YANG Q, MA Y, CHEN F, et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122149. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122149.
- [42] MALATO S, BLANCO J, RICHTER C, et al. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 17(4): 347–356.
- [43] YANG Y, PIGNATELLO J J, MA J, et al. Effect of matrix components on UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ advanced oxidation processes for trace organic degradation in reverse osmosis brines from municipal wastewater reuse facilities[J]. *Water Research*, 2016, 89: 192–200. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.049.
- [44] LUO C, JIANG J, MA J, et al. Oxidation of the odorous compound 2,4,6-trichloroanisole by UV activated persulfate: Kinetics, products, and pathways[J]. *Water Research*, 2016, 96: 12–21. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.039.
- [45] CRIQUET J, LEITNER N K V. Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(2): 194–200.
- [46] GHAUCH A, BAALBAKI A, AMASHA M, et al. Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 1012–1025. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.133.
- [47] ZHU H, JIA R, SUN S, et al. Ultraviolet-mediated peroxymonosulfate diminution of earthy and musty compound trichloroanisole in water[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 205: 111343. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.111343.
- [48] 孙昕, 史路肖, 张隼, 等. 真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中臭味物质[J]. *环境科学*, 2018, 39(5): 2195–2201.
- SUN X, SHI L X, ZHANG Y, et al. Removal of odorants in drinking water using VUV/persulfate[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(5): 2195–2201.
- [49] YANG J, ZHU M, DIONYSIOU D D. What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? [J]. *Water Research*, 2021, 189: 116627. DOI: 10.1016/j.watres.

2020. 116627.
- [50] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178–188. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.055.
- [51] HUANG K C, ZHAO Z Q, HOAG G E, et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4): 551–560.
- [52] LI L, ZHANG W, ZHANG Y, et al. Sulfate radical-based technology for the removal of 2-methylisoborneol and 2-methylisoborneol-producing algae in drinking water sources[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 43–52. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.180.
- [53] WANG S, ZHOU N. Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 156–162. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.09.008.
- [54] YANG Q, ZHONG Y, ZHONG H, et al. A novel pretreatment process of mature landfill leachate with ultrasonic activated persulfate: Optimization using integrated Taguchi method and response surface methodology [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 98: 268–275. DOI: 10.1016/j.psep.2015.08.009.
- [55] CHEN W S, HUANG C P. Mineralization of dinitrotoluenes in aqueous solution by sono-activated persulfate enhanced with electrolytes[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 51: 129–137. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.10.035.
- [56] YANG L, XUE J, HE L, et al. Review on ultrasound assisted persulfate degradation of organic contaminants in wastewater: Influences, mechanisms and prospective [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122146. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122146.
- [57] LI B, LI L, LIN K, et al. Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(3): 855–863.
- [58] 孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 等. 超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味[J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1811–1818.
- SUN X, SUN J, LI P F, et al. Typical odor in water degraded by ultrasound activated persulfate [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4): 1811–1818.
- [59] SOPAJ F, RODRIGO M A, OTURAN N, et al. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 286–294. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.100.
- [60] CHEN W S, HUANG C P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate [J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 175–181. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.053.
- [61] ANGLADA A, URTIAGA A, ORTIZ I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, 84(12): 1747–1755.
- [62] KARIM A V, JIAO Y, ZHOU M, et al. Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil[J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129057. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129057.
- [63] LIU X, DING S, WANG P, et al. Simultaneous mitigation of disinfection by-product formation and odor compounds by peroxide/Fe(II)-based process: Combination of oxidation and coagulation[J]. *Water Research*, 2021, 201: 117327. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117327.
- [64] 余浪, 张可佳, 张士乔, 等. Fe^{2+} 激活过硫酸盐降解土霉味物质 2,4,6-三氯苯甲醚[J]. *科技通报*, 2017, 33(7): 244–248.
- YU L, ZHANG K J, ZHANG T Q, et al. Degradation of 2,4,6-trichloroanisole by persulfate activated with ferrous ion [J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2017, 33(7): 244–248.
- [65] ZHAO J, ZHANG Y, QUAN X, et al. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 71(3): 302–307.
- [66] FANG Y, WANG X. Metal-free boron-containing heterogeneous catalysts[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(49): 15506–15518.
- [67] 汤宽厚, 李欣, 李莉, 等. 碳材料活化过硫酸盐降解有机污染物的研究进展[J]. *鲁东大学学报(自然科学版)*, 2021, 37(4): 348–353.
- TANG K H, LI X, LI L, et al. Carbon materials activate persulfates to degrade organic pollutants: A review[J]. *Journal of Ludong University (Natural Science Edition)*, 2021, 37(4): 348–353.
- [68] XIANG H, SHAO Y, GAO N, et al. Removal of β -cyclocitral by UV/persulfate and UV/chlorine process: Degradation kinetics and DBPs formation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122659. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122659.
- [69] 陈嘉伟, 王颖, 李金春子, 等. 零价铁/过硫酸盐体系去除水中氯酚的研究[J]. *辽宁化工*, 2020, 49(1): 10–12.
- CHEN J W, WANG Y, LI J C Z, et al. Study on removal of chlorophenol in water by zero-valent iron/persulfate system[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2020, 49(1): 10–12.