

柴 嵩,陈子昂,魏 炜,等.高级氧化技术在果蔬清洗中的应用 [J]. 中国环境科学, 2023,43(11):5777~5786.

Chai S, Chen Z A, Wei w, et al. Study of advanced oxidation processes on fruit and vegetable washing [J]. China Environmental Science, 2023,43(11):5777~5786.

高级氧化技术在果蔬清洗中的应用

柴 嵩¹,陈子昂^{2,3},魏 炜⁴,刘 健⁴,王玉珏^{1*},展巨宏^{1,3**},赵尔卓¹ (1.清华大学环境学院,北京 100084; 2.苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏 苏州 215000; 3.清华苏州环境创新研究院,江苏 苏州 215163; 4.中咨海外咨询有限公司,北京 100048)

摘要: 对比了 7 种高级氧化工艺(电解、臭氧、紫外、电产有效氯、电产过氧化氢、紫外/电产有效氯、紫外/电产过氧化氢)在果蔬清洗消毒中的效果.结果表明,紫外/电产过氧化氢工艺具有最好的杀灭大肠杆菌的能力,在 5min 内完全杀灭了浓度为 7.11log CFU/mL 的大肠杆菌,且未出现光复活.该工艺也具有较好的阿特拉津降解能力,在 10min 内降解率达到 93.2%.此外,该工艺还可有效控制消毒副产物的生成.为实现紫外/电产过氧化氢工艺在果蔬清洗中的应用,开发了电产过氧化氢系统,以空气自扩散的方式对碳-聚四氟乙烯电极生产过氧化氢进行了寿命测试和成本评估.结果表明,该系统可在日常使用条件下使用长达 1a 以上,运行成本约为直接购买过氧化氢的 3.9%~13.5%.

关键词: 果蔬清洗; 杀菌; 农药残留; 消毒副产物; 过氧化氢

中图分类号: X56 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)11-5777-10

Advanced oxidation processes on fruit and vegetable washing. CHAI Song¹, CHEN Zi-ang^{2,3}, WEI wei⁴, LIU Jian⁴, WANG Yu-jue^{1*}, ZHAN Ju-hong^{1,3**}, ZHAO Er-zhuo¹ (1.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.School of Environment Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China; 3.Research Institute for Environmental Innovation (Suzhou), Tsinghua, Suzhou 215163, China; 4.CIECC Overseas Consulting Co., Ltd., Beijing 100048, China). *China Environmental Science*, 2023,43(11): 5777~5786

Abstract: This study investigated the performance of fruit and vegetable washing by seven advanced oxidation processes (AOPs), namely, electrolysis, ozonation, ultraviolet (UV), available chlorine electro-production (E-Cl), hydrogen peroxide electro-production (E-H₂O₂), UV combined with E-Cl (UV/E-Cl), and UV combined with E-H₂O₂ (UV/E-H₂O₂). Results showed that among the seven AOPs, the UV/E-H₂O₂ process exhibited the best disinfection performance of completely inactivating 7.11logCFU/mL of *Escherichia coli* within 5 minutes, without observing any photoreactivation. Furthermore, 93.2% of the herbicide atrazine was abated in 10min by UV/E-H₂O₂ process. Meanwhile, the generation of disinfection by-products was also effectively controlled during this process. Based on these results, a H₂O₂ in-situ production system was set up with a carbon-polytetrafluoroethylene electrode in the natural air diffusion way, and the lifetime and operational cost of the system were evaluated for practical fruit and vegetable washing. Results showed that the electrode could be used for more than one year under daily use, and the operational cost was 3.9%~13.5% to the price of commercial H₂O₂.

Key words: fruits and vegetable washing; disinfection; agricultural chemical residue; disinfection by-products; hydrogen peroxide

新鲜的果蔬中存在一些潜在危害人体健康的影响因素,例如细菌和残留农药^[1-3].为了杀灭细菌并去除农药,市面上出现了不同功能性的果蔬清洗机^[4-5].这些果蔬清洗机的工作原理包括电解自来水产生有效氯、利用氧气产生臭氧(O₃)或采用紫外灯管产生紫外线(UV)等,最终产生氧化性条件以原位杀灭细菌和降解农药.然而,这些技术在果蔬清洗的过程中仍存在诸多问题.例如,由于自来水中较低的氯离子(Cl⁻)含量,因此电解所能产生的有效氯浓度通常较低且达不到降解农药的效果.此外,有多项研究表明,采用有效氯处理鲜切农产品时,会产生致癌性的

卤代有机消毒副产物(DBPs),包括三卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈、卤乙醛和卤代硝基甲烷等^[6].而 O₃ 则由于氧化选择性^[7],通常无法完全杀灭所有的细菌和降解不同类型的农药,并且逸散的 O₃ 也会对人体造成潜在风险.基于 O₃ 的果蔬消毒方案还可能由于水中溴离子(Br⁻)的存在而产生强致癌性的溴酸盐(BrO₃⁻),进而影响人体健康^[8].另外,单独的 UV 由于

收稿日期: 2023-04-14

基金项目: 北京市科技计划(Z191100006919003)

* 责任作者, 教授, wangyujue@tsinghua.edu.cn; ** 责任作者, 高级工程师, nick_zhan@126.com

氧化能力较弱,无法达到有效降解农药的目的,并且 UV 杀菌后存在细菌光复活的风险^[9-10]。

相较而言,过氧化氢(H_2O_2)是一种理想的果蔬清洗剂 and 消毒剂。低浓度的 H_2O_2 无毒无害,不会对人体皮肤和呼吸道造成风险,且在常温常压下即可自然分解为对人体无害的水和氧气。在合适的条件(例如 UV、超声、 O_3 、金属离子)下, H_2O_2 可以被活化 of 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[11-14]。由于 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位高达 2.80V,仅次于氟(2.87V),因此其具有极强的得电子能力^[15]。当 $\cdot\text{OH}$ 接触到细菌表面时,可以快速夺取细胞结构中的电子,从而破坏细胞膜,氧化胞内物质,达到杀灭细菌的目的^[16]。同时, $\cdot\text{OH}$ 与绝大多数有机物的反应速率常数达到 $10^8\sim 10^9\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,因此可以达到无差别降解农药的效果^[17]。此外, H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 均难以与水基质反应生成 DBPs^[18]。这些优势均使得 H_2O_2 极有希望被用于果蔬清洗。然而,目前市面上还未出现可原位生产 H_2O_2 的产品,用户只能通过购买浓缩液的方式获取 H_2O_2 。这种不便性影响了 H_2O_2 在日常果蔬清洗中的使用,且高浓度的 H_2O_2 浓缩液也存在一定的安全风险。此外, H_2O_2 的稳定性较差,久置后有效成分将大幅度降低。更重要的是,零售的 H_2O_2 价格较高,通常可达 200~700 元/kg H_2O_2 。这些不利因素严重制约了 H_2O_2 在果蔬清洗和消毒领域的适用性。

基于 2 电子氧还原反应的电化学方法是一种较为理想的原位生产 H_2O_2 的方案。其基本原理是,在一个电解槽中,阳极电解水产生氧气和质子,阴极催化还原氧气并同阳极传递而来的质子反应产生 H_2O_2 。在所有被研究的阴极催化剂中,碳材料由于其催化效率高、成本低、无毒无害等特点,被认为是最具有实际应用前景的催化剂之一。已经有大量的针对碳材料催化产生 H_2O_2 的研究,它们集中于污水处理、纸浆漂白、纺织脱色等领域^[19-20]。然而,这项技术在果蔬清洗场景的应用研究目前仍然是空白阶段。因此,本研究重点探索了几种基于原位电化学合成 H_2O_2 的技术对果蔬清洗和消毒的效果,并与传统使用的技术进行了对比分析。

本文选取草莓为果蔬对象,对比了 7 种不同的高级氧化技术在其清洗过程中杀灭典型微生物大肠杆菌(*E.coli*)和降解典型农药阿特拉津(ATZ)的能力,以及生成 DBPs 的情况。被选取的 7 种工艺分别为:

电解(E)、 O_3 、UV、电产有效氯(E-Cl)、电产 H_2O_2 (E- H_2O_2)、UV 耦合 E-Cl(UV/E-Cl)和 UV 耦合 E- H_2O_2 (UV/E- H_2O_2)。此外,为了实现在日常使用条件下长时间稳定地产生 H_2O_2 ,更好的模拟果蔬清洗时的工况条件,采用了空气自扩散的方式运行碳-聚四氟乙烯(C-PTFE)电极,以自来水为测试水体研究了其产生 H_2O_2 的能力。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

XC-72R 炭黑购买自 Cabot 公司(美国);PTFE 乳液(60%)购买自上海河森公司;铂(Pt)电极购买自天津艾达公司;钛镀钌铱尺寸稳定阳极(DSA)购买自宜兴恩创公司;镍网购买自安平县金属制品公司;低压 UV 灯(254nm,3W)购买自 BHK 公司(美国);直流电源购自东莞优利德公司;臭氧发生器购自 Longevity 公司(加拿大);*E.coli* 菌种购买自北京百奥莱博公司;LB 肉汤和琼脂粉购买自北京陆桥公司;碳酸钠(HPLC 级)和碳酸氢钠(HPLC 级)购买自上海安谱公司;甲醇(HPLC 级)、甲酸(HPLC 级)、无水乙醇(AR 级)、阿特拉津标样和 DBPs 标样均购自 Sigma-Aldrich 公司(美国);超纯水取自 Millipore S.A.S.ELIX 超纯水机(美国);自来水取自清华大学环境学院,其基础水质指标如表 1 所示。

表 1 自来水基础水质指标

Table 1 Main water quality parameters of the tap water in this study

水质参数	数值	单位
总有机碳	2.87	mg/L
UV ₂₅₄	0.01	cm ⁻¹
pH 值	7.34	/
电导率	1658	μS/cm
Cl ⁻	44.2	mg/L
Br ⁻	72	μg/L
有效氯(以 Cl ₂ 计)	0.05	mg/L

1.2 C-PTFE 电极制备

参考文献[21],将 1.5g 的炭黑和 2mL 的 PTFE 乳液混合在 20mL 的无水乙醇中,超声处理 15min 以分散均匀。然后将所得的浆料在 80℃的水浴条件下加热以蒸发乙醇。将所得到的糊状物揉搓均匀,用 A4 纸吸干剩余的乙醇后,用辊压机压成约 2mm 厚的片状物。将两片片状物以三明治法紧贴于镍网的两侧,

在 20MPa 的压力下冷压 1min,然后在马弗炉中以 350℃的温度保持 1h 以烧结成型.待冷却后,取出电极,并裁剪成 3×3cm 的大小(9cm²).

1.3 E.coli 菌种的活化

在 150mL 超纯水中加入 3.75g 的 LB 肉汤,放入高温灭菌锅中灭菌并冷却,以制备液体培养基.然后,将 100μL E.coli 甘油菌种加入其中,再放入恒温振荡培养箱中,以 37℃、200r/min 的条件培养 6h.随后,取 30mL 的培养基,在高速离心机中以 8000r/min 的转速分离菌种,并用超纯水洗涤后再次离心两次,以获得处于对数生长期的纯净 E.coli 菌种.

1.4 草莓清洗实验

新鲜的草莓购自清华大学照澜院市场.按照文献记载的方法对草莓进行前处理^[6,22].将草莓去除掉萼片后,用超纯水洗净并在自然条件下干燥,随后对半切开并放置在超净台 UV 灯下照射 48h,以防止在后续的实验中引入杂菌和其他农药.另取自来水 2000mL,采用 N₂ 吹脱自来水中的余氯后,将上述草莓约 500g 放入,用玻璃棒搅拌 15min 以获取草莓清洗液,随后密封备用.

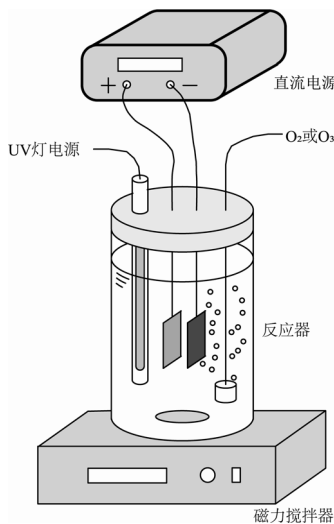


图 1 草莓清洗实验装置
Fig.1 Experimental set-up for strawberry washing

如图 1 所示组装反应器和整套实验流程.取 200mL 草莓清洗液加入反应器中,并加入上述活化的 E.coli 菌种和 100μg/L 的 ATZ 进行实验,菌种在初始条件下的浓度约为 7.11log CFU/mL.随后,在 200r/min 的磁力搅拌转速下,以恒定电流的模式开启直流电源,并在需要时开启紫外灯,总运行时间

10min.对于 O₃ 工艺和 UV 工艺,将直流电源关闭运行,其中气相 O₃ 的浓度控制在 28mg/L,流量控制在 100mL/min,即 10min 内 O₃ 投加总量为 28mg.在第 0,1,2,5,10min 取样测定 E.coli 和 ATZ 的浓度,并在第 10min 取样测定 DBPs 的浓度.7 种工艺的条件设置如表 2 所示.需要说明的是,在涉及电解的反应过程中,由于电流恒定且电压的波动幅度很小,因此所有的电解反应的功率均一致.

表 2 7 种草莓清洗工艺的条件设置
Table 2 Experimental conditions of seven processes for strawberry washing

工艺	阳极	阴极	曝气类型	紫外灯
E	Pt	C-PTFE	不曝气	关闭
O ₃	/	/	O ₃	关闭
E-Cl	DSA	Pt	不曝气	关闭
E-H ₂ O ₂	Pt	C-PTFE	O ₂	关闭
UV	/	/	不曝气	开启
UV/E-Cl	DSA	Pt	不曝气	开启
UV/E-H ₂ O ₂	Pt	SAE	O ₂	开启

对于光复活实验,将 UV、UV/E-Cl 和 UV/E-H₂O₂ 工艺处理后的草莓清洗液放置在遮光箱内,在日光灯下 40cm 处照射 24h,随后检测 E.coli 的浓度.灯管额定功率 22W,长度 300mm.

1.5 检测方法

1.5.1 气相 O₃ 浓度、有效氯和 H₂O₂ 的检测 气相 O₃ 浓度采用 BRT 气相臭氧浓度检测仪测定.有效氯浓度采用 N, N -二乙基对苯二胺显色法,通过便携式测氯仪(PCII 型,Hach,美国)测定.H₂O₂ 浓度采用草酸钛钾显色法,通过分光光度计(V-1150 型,美谱达,中国)在 402nm 下测定吸光度^[23].

1.5.2 E.coli 的检测 在 150mL 超纯水中加入 3.75g 的 LB 肉汤和 2.25g 的琼脂粉,放入高温灭菌锅中灭菌后倒入平板培养皿,以制备固体培养基.取 100μL 稀释后水样加入该固体培养基中,用玻璃涂布棒均匀涂布后,放入 37℃恒温培养箱 12h,随后采用目视法计数菌落.

1.5.3 ATZ 的检测 采用 Agilent 高效液相色谱测定 ATZ 的浓度.色谱柱采用 Agilent(美国)HC-C18(2) (4.6×150mm,5μm),流动相采用甲醇和 0.1%的甲酸水溶液,固定比例 50%:50%,流速为 300μL/min,柱温 40℃,进样体积 5μL.

1.5.4 DBPs 的检测 采用配备电子捕获器的气相色谱(Agilent 7890A)测定三卤甲烷、水合三氯乙醛、三氯硝基甲烷和 1,1,1-三氯丙酮等 DBPs 的浓度,色谱柱采用 Agilent DB-1(30m×0.25mm×0.25μm),方法遵循 USEPA 551.1.采用配备电子捕获器的气相色谱(Agilent 7890A)测定卤乙酸类 DBPs 的浓度,色谱柱采用 Agilent DB-1701(30m×0.25mm×0.25μm),方法遵循 USEPA 552.3.所有 DBPs 的检出限均不高于 0.12μg/L.采用离子色谱(Dionex Aquion, Thermo Fisher,美国)测定溴酸盐的浓度,色谱柱采用 Thermo AS23(4mm×250mm),流动相采用浓度为 4.5mmol/L 的碳酸钠和 0.8mmol/L 的碳酸氢钠淋洗液,流速为 1mL/min.

2 结果与分析

2.1 电极产生 H₂O₂ 和有效氯的性能

为了探究阴阳极各自的性能,先在不添加任何其他物质的自来水中探究了它们电催化产生 H₂O₂ 和有效氯的情况,结果如图 2 所示.

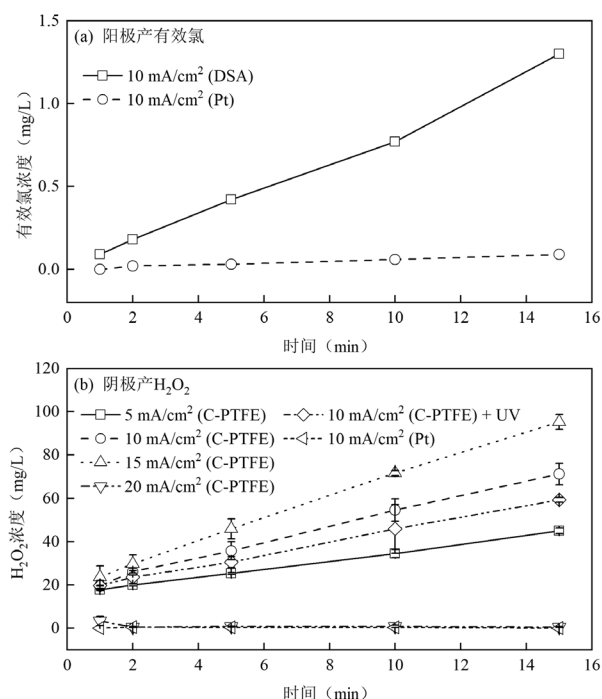


图2 电极产生有效氯和 H₂O₂ 的性能

Fig.2 The performance of the free available chlorine and H₂O₂ production by the electrodes

由图 2 可见,C-PTFE 阴极和 DSA 阳极分别具有较好的产生 H₂O₂ 和有效氯的能力.对于 C-PTFE 电

极,当电流密度低于 15mA/cm² 时,其产生 H₂O₂ 的能力随着电流密度的升高而上升.然而,当电流密度达到 20mA/cm² 时,则几乎没有检测到 H₂O₂ 的生成.其原因在于,采用浸没曝气式的 C-PTFE 电极对于氧气的利用能力较低,因此极限电流密度也较低.由于较高的亲气性,当新制的 C-PTFE 电极被浸没于水下时,其表面会呈现出银白色的一层气膜^[24].然而,当开始通电后,由于电湿润现象的存在^[25],气膜快速消失,证明电极表面的亲气性下降,而亲水性上升.当电流密度较低时,亲气性下降较慢,使得曝出的氧气仍有一部分可以被电极所捕获而利用.然而当电流密度较高时,亲气性快速下降,电极几乎无法捕获氧气而发生氧还原反应,从而将初始生成的少量 H₂O₂ 进一步还原为水,而后开始发生析氢反应.因此,为了保证电极顺利工作,在后续的实验中采用了 10mA/cm² 的电流密度进行实验,在 10min 内可以累积约 50mg/L 的 H₂O₂,其质量为 10mg.与 C-PTFE 电极不同的是,DSA 电极的析氯反应是一种固液两相反应,不涉及气体反应物.在 10mA/cm² 的电流密度下,DSA 阳极可以在 10min 内累积约 0.7mg/L 的有效氯,其质量为 0.14mg.相较而言,Pt 作为阴极和阳极时,分别发生析氢和析氧反应,因此未产生 H₂O₂ 和有效氯.由于氢气和氧气均不参与杀菌和降解农药作用,因此 Pt 作为惰性电极,可以有效实现对电化学实验条件的控制.

2.2 7 种工艺对 E.coli 的杀灭情况

在草莓清洗液中,7 种工艺对 E.coli 的杀灭情况如图 3(a)所示.可以看出,7 种工艺在 10min 内对 E.coli 的杀灭能力从大到小为 UV/E-H₂O₂ > UV/E-Cl > UV > O₃ > E-H₂O₂ > E-Cl > E.单独的电解工艺对 E.coli 几乎没有任何的杀灭效果.其原因在于,在单独电解体系中,阴阳极分别发生析氢和析氧反应,均无法对 E.coli 产生作用.然而,如果向阴极持续通入氧气,将阴极从无氧条件改变为有氧条件,从而转变为 E-H₂O₂ 工艺,则可以在 10min 内杀灭约 1.87log CFU/mL 的 E.coli,证明 H₂O₂ 具有一定的杀菌作用.但 E-H₂O₂ 工艺对于 E.coli 的杀灭效果并不理想,这是因为 H₂O₂ 在中性条件下的氧化性并非极强(E⁰=1.76V),因此通常需要较高的 H₂O₂ 浓度(200~30000mg/L 左右)才能实现有效杀菌^[26-29].例如,杨贤庆等^[28]发现,浓度高于 1270mg/L 的 H₂O₂ 才能实现对染菌罗非鱼片的有效杀菌.陈越英等发现,在 pH

值为 6.04 的条件下,含有浓度达到 7260mg/L H_2O_2 的洗手液才能有效杀菌白平纹布片上的致病菌.而在本研究中在 10min 内 E- H_2O_2 工艺累积 H_2O_2 的浓度仅为 50mg/L,因此无法达到较好的杀菌效果.相比之下,UV/E- H_2O_2 工艺对 *E.coli* 的杀灭效果则十分理想,在 5min 内实现了初始 7.11log CFU/mL 的完全杀灭.这归因于 UV 自身的杀菌作用和 UV 活化 H_2O_2 后产生的 $\cdot\text{OH}$ 的杀菌作用.相比之下,单独的 UV 工艺在作用 10min 后杀灭 *E.coli* 的能力为 4.41log CFU/mL,因此它与 E- H_2O_2 工艺在 10min 内杀菌效果的简单加和为 6.28log CFU/mL,低于 UV/E- H_2O_2 工艺在 5min 时的完全杀灭能力.由此可见,复合的 UV/E- H_2O_2 工艺相比单独两种工艺具有更好的协同杀菌能力.除 UV/E- H_2O_2 工艺外,UV/E-Cl 工艺也具有较好的杀菌效果.然而,UV/E-Cl 工艺在 10min 内对 *E.coli* 的杀灭量为 4.96log CFU/mL,低于单独的 UV 和 E-Cl 工艺在 10min 内杀灭量的简单加和 (5.30log CFU/mL).这说明,UV/E-Cl 复合工艺的杀菌成本比单独工艺分别使用时更高.

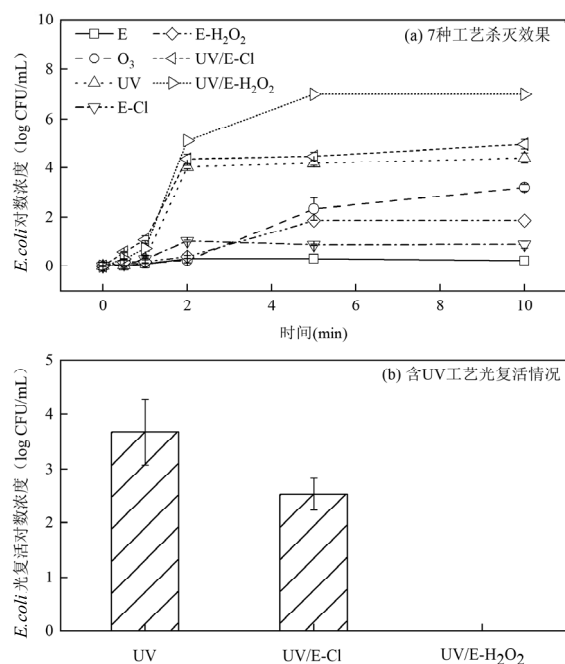


图3 7种工艺对 *E.coli* 的杀灭效果和光复活情况

Fig.3 The performance of *E.coli* disinfection and photoreactivation by seven advanced oxidation processes

更为重要的是,UV 和 UV/E-Cl 工艺杀菌后草莓清洗液中,出现了明显的 *E.coli* 光复活现象,复活后浓度达到 3.68 和 2.53log CFU/mL,而 UV/E- H_2O_2 工

艺则未出现该现象,如图 3(b)所示.其原因在于 UV 独特的杀菌机理.在 UV 照射下,在细菌的核酸中形成了胸腺嘧啶二聚体,使得核酸无法被有效复制,从而无法繁殖.然而,当可见光照射了这些 *E.coli* 一段时间后,其胸腺嘧啶二聚体有一定概率会被重新展开,使得细菌恢复繁殖能力^[10].因此,单独的 UV 工艺处理后,草莓清洗液中的细菌光复活程度最高.此外,由于电化学过程中的有效氯产量与 Cl^- 浓度呈现明显的正相关性^[30],因此自来水中较低的 Cl^- 浓度使得 E-Cl 工艺产生的有效氯浓度较低 (0.77mg/L,图 2).这使得该工艺在结合 UV 后,由于有效氯的浓度较低,大量的 *E.coli* 本质上仍然是被 UV 杀灭的.因此,UV/E-Cl 工艺在处理草莓清洗液后,也表现出了明显的光复活现象.相较而言,E- H_2O_2 产生了较多的 H_2O_2 (50mg/L,图 2),因此 *E.coli* 几乎全部由 UV 与 H_2O_2 反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 杀灭,表现为 UV/E- H_2O_2 工艺处理后,未出现任何的光复活现象.这些结果表明,在采用 UV 耦合工艺对果蔬杀菌时,需要认真考虑 UV 的作用而导致细菌光复活的问题.从这个角度来看,UV/E- H_2O_2 工艺相较于 UV/E-Cl 工艺,除了更好的杀菌效果之外,还具有更好的抑制光复活现象的能力.

此外, O_3 对 *E.coli* 的杀灭能力较低,杀灭量仅为 3.20log CFU/mL.这可能是由于实验用的反应柱不够高,使得大量的 O_3 未被有效利用,而排放到大气环境中.可以预见的是, O_3 在日常果蔬清洗中不仅较难起到强效杀菌的作用,反而还可能对人体的呼吸道造成刺激.综上所述,从对 *E.coli* 的杀灭情况来看,UV/E- H_2O_2 的效果最为显著,这说明了其在果蔬清洗领域具有巨大的潜力.

2.3 7种工艺对 ATZ 的降解情况

7 种工艺对 ATZ 的降解效果如图 4 所示,在 10min 的作用时间内,7 种工艺对于 ATZ 的去除能力从大到小为: $\text{O}_3 > \text{UV/E-H}_2\text{O}_2 > \text{UV/E-Cl} > \text{UV} > \text{E-H}_2\text{O}_2 > \text{E} > \text{E-Cl}$. O_3 具有对 ATZ 最好的降解效果.虽然有研究表明 O_3 与 ATZ 的反应动力学常数只有 $6\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ^[31],但是由于本实验中较大的 O_3 投加量 (28mg,大于 H_2O_2 的生成量 10mg 和有效氯的生成量 0.14mg),其表现出了较强的 ATZ 去除效果,10min 内对 ATZ 的去除率达到了 96.6%.此外,UV/E- H_2O_2 工艺对 ATZ 的降解效果也较好,在 10min 内的去除率

可达到 93.2%, 大于 UV 和 E-H₂O₂ 工艺效果的简单加和(77.0%). 与杀菌的机理相似的是, UV/E-H₂O₂ 工艺对 ATZ 良好的降解效果同样得益于·OH 的强氧化能力. 由于 ATZ 的 C-Cl 键的键长达 1.732, 键极性较低(0.293), 故不受 π 电子共振的影响. 因此·OH 很容易进攻该处, 完成脱卤和羟基化, 使得结构更加稳定. 除此之外,·OH 会逐步脱去 ATZ 胺基上的烷基, 形成三聚氰酸, 并最终被·OH 进一步攻击直至矿化.

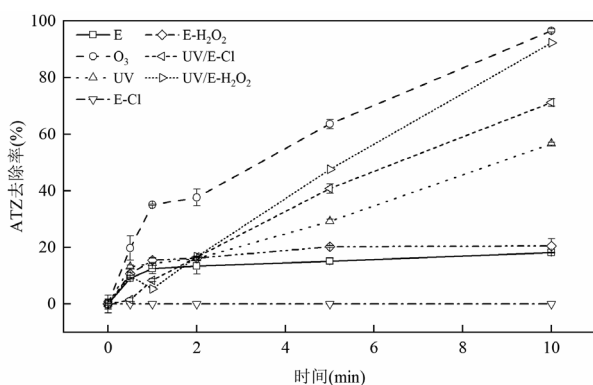


图 4 7 种工艺对 ATZ 的降解效果

Fig.4 Degradation efficiency of ATZ by seven advanced oxidation processes

文献资料表明, 单独的 UV 和 H₂O₂ 对 ATZ 的降解事实上也是通过·OH 完成的^[32-33]. 然而, 它们单独产生·OH 的能力较弱, 因此表现为较低的 ATZ 去除率. 此外, UV/E-Cl 工艺对 ATZ 的去除率为 71.2%, 而相应的 E-Cl 工艺对 ATZ 则完全没有降解能力. 这是由于 UV 的活化作用, 使得有效氯产生了·OH 和·Cl 两种自由基^[34], 并同样完成了 ATZ 的脱卤和去烷基化. 然而, 与杀菌的原因相似, 由于自来水中的 Cl⁻ 浓度较低, 使得有效氯的贡献有限, 使得 ATZ 的降解能力相比 UV/E-H₂O₂ 要低.

从上述结果来看, 目前市面上果蔬清洗机常见的 E-Cl 和 UV 工艺难以对 ATZ 进行有效地去除, 而 O₃ 工艺具有较强的去除 ATZ 的能力. 然而, 综合杀菌和降解农药的能力来看, O₃ 表现出了明显的选择性, 对于 ATZ 的降解能力强, 但是杀菌的能力则相对较弱(图 3). 此外, 文献资料表明 O₃ 的氧化具有选择性, 因此不难推测 O₃ 可能会对其他某些种类的残留农药降解效果较差^[35]. 而 UV/E-H₂O₂ 工艺显然具有在强效杀菌的同时, 高效降解残留农药的能力.

2.4 DBPs 的生成情况

7 种工艺的 DBPs 生成情况如表 3 所示. 需要说明的是, 由于草莓清洗实验开始前将自来水通入了 N₂ 以吹脱余氯, 因此在自来水背景中未检测到除了卤乙酸类的其他 DBPs(它们均具有常温常压下的挥发性). 由于缺乏有效氯, 因此单独电解和 O₃ 两种工艺处理后未产生更多的 DBPs. 相反, 由于阳极氧化断键和阴极还原脱卤等作用, 它们在一定程度上去除了自来水背景中的部分卤乙酸^[36-37]. 同样地, E-H₂O₂ 和 UV/E-H₂O₂ 工艺也对卤乙酸类有一定去除作用, 并且 UV/E-H₂O₂ 工艺的去除能力最强, 这使得该工艺处理草莓清洗液后的总 DBPs 浓度最低. 值得注意的是, 这两种工艺生成了少量的其他 DBPs, 例如三氯甲烷、二氯乙腈和水合三氯乙醛. 这可能是因为这两种工艺过程中产生的·OH 部分氧化了 Cl⁻, 形成了少量的活性氯物种, 如·HOCl 和·Cl^{38]}. 它们与果蔬中的有机质发生反应, 导致了这些 DBPs 的生成. 即使如此, 这些生成的 DBPs 浓度很低, 不存在对人体的安全风险. 相比之下, 由于 UV 工艺的氧化性很弱, 因此既没有造成卤乙酸类的明显去除, 也没有生成其他种类的 DBPs.

与以上工艺不同的是, 由于有效氯的作用, E-Cl 和 UV/E-Cl 工艺产生了大量的有机 DBPs. 这说明, 以有效氯为氧化条件的工艺在清洗果蔬时, 会不可避免地与果蔬中的有机质发生反应, 产生对人体有害的副产物. 这个结果与前人的研究结论一致^[6,22]. 值得注意的是, E-Cl 工艺的总三卤甲烷、总卤乙酸、总卤乙腈、水合三氯乙醛、三氯硝基甲烷和 1,1,1-三氯丙酮相比背景值的生成量分别为 11.2, 46.6, 12.0, 12.2, 2.9, 2.8 μg/L, 而 UV/E-Cl 工艺分别为 31.9, 66.4, 29.7, 63.5, 2.4, 1.3 μg/L. 由此可见, UV/E-Cl 工艺的 DBPs 生成量大于 E-Cl 工艺. 这个结果与前人在对比氯化法和 UV/Cl 工艺处理天然水体时的结果相似, 其原因可以被归结为 UV 对芳香族物质的破坏^[39]. 由于草莓中含有大量的苯乙酸、香草醛、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚等芳香结构^[40], 因此 UV 的照射将可能部分改变这些结构的形式和性质, 使得它们产生了更多的富电子基团. 而由于 DBPs 的生成通常是次卤酸与这些富电子基团之间发生亲电反应, 因此 UV 照射后的草莓清洗液具有更大的 DBPs 生成潜能. 然而, 由于氯的电负性要大于同族的溴, 因此次氯酸相比次溴酸更容易与这些富电子基团发生亲

电反应,大量的有效氯进攻了这些富电子基团,使得可以和次溴酸发生亲电反应的基团数量下降.因此,UV/E-Cl 工艺具有比 E-Cl 工艺更低的溴插入因子(BIF),其被定义为溴原子占总 DBPs 类中的比例^[41].对于三卤甲烷类、 卤乙酸类和 卤乙腈类,UV/

E-Cl 工艺的 BIF 分别为 0.61、0.46 和 0.22,低于 E-Cl 工艺的 0.99、0.47 和 0.29.由于溴代的 DBPs 通常比氯代的 DBPs 具有更高的毒性,因此 UV 耦合的方法虽然导致了更大的 DBPs 生成量,但是却有希望降低 E-Cl 工艺生成溴代 DBPs 的毒害作用.

表 3 七种草莓清洗工艺 DBPs 的生成量(μg/L,括号内为标准差)
Table 3 Formation of DBPs in seven strawberry washing processes (unit: μg/L, and the values in the bracket are standard deviations)

	DPS	背景值	E	O ₃	UV	E-Cl	E-H ₂ O ₂	UV/E-Cl	UV/E-H ₂ O ₂
三卤甲烷	三氯甲烷	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3.7 (0.0)	<MDL	11.6 (0.1)	1.1 (0.0)
	一溴二氯甲烷	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3.3 (0.0)	<MDL	17.6 (0.1)	<MDL
	二溴一氯甲烷	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	1.0 (0.0)	<MDL	2.7 (0.1)	<MDL
	三溴甲烷	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3.2 (1.5)	<MDL	<MDL	<MDL
卤乙酸	一氯乙酸	25.6 (3.1)	13.5 (0.4)	22.1 (2.0)	24.3 (2.9)	28.1 (0.0)	15.4 (0.2)	30.1 (5.1)	10.2 (0.0)
	二氯乙酸	32.1 (1.8)	30.2 (0.1)	29.2 (0.4)	31.3 (0.1)	35.6 (0.1)	30.5 (3.1)	37.6 (2.2)	21.5 (2.0)
	三氯乙酸	32.5 (0.8)	30.7 (1.6)	26.0 (3.5)	33.1 (1.6)	37.1 (0.3)	22.4 (0.8)	40.8 (0.0)	21.0 (0.1)
	一溴一氯乙酸	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3.2 (0.1)	<MDL	5.3 (0.0)	<MDL
	一溴二氯乙酸	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3.8 (0.3)	<MDL	6.2 (1.7)	<MDL
	二溴一氯乙酸	<MDL	0.9 (0.0)	<MDL	<MDL	22.3 (0.4)	<MDL	25.7 (1.0)	<MDL
	一溴乙酸	8.3 (0.5)	7.5 (1.5)	8.1 (0.4)	9.3 (0.2)	5.5 (0.1)	6.1 (0.5)	8.2 (0.3)	7.6 (0.5)
	二溴乙酸	7.8 (0.7)	5.2 (0.0)	4.4 (0.0)	7.3 (0.2)	14.3 (0.5)	3.2 (0.0)	17.3 (0.7)	3.6 (0.0)
	三溴乙酸	8.3 (1.1)	2.2 (0.1)	3.1 (0.1)	8.6 (0.3)	11.3 (0.7)	1.8 (0.1)	9.8 (1.1)	1.5 (0.0)
卤乙腈	二氯乙腈	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	2.9 (0.1)	<MDL	16.1 (0.3)	1.2 (0.0)
	三氯乙腈	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	5.1 (0.0)	<MDL	5.3 (0.0)	<MDL
	一溴一氯乙腈	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	4.0 (0.0)	<MDL	8.3 (2.2)	<MDL
	水合三氯乙醛	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	12.2 (0.0)	1.7 (0.0)	63.5 (6.9)	2.3 (0.1)
	三氯硝基甲烷	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	2.9 (0.0)	<MDL	2.4 (0.1)	<MDL
	1,1,1-三氯丙酮	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	2.8 (0.0)	<MDL	1.3 (0.0)	<MDL
	溴酸盐	<MDL	<MDL	8.9 (0.2)	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL

注:MDL为方法检出限.

值得注意的是,O₃ 工艺在处理草莓清洗液后产生了 8.9μg/L 的溴酸盐.研究表明,O₃ 可通过直接和间接两条途径氧化 Br⁻,并最终将其转变为溴酸盐^[42].由于溴酸盐具有较强的致癌性,因此在我国施行的《生活饮用水卫生标准》中,其限值为 10μg/L.因此,采用 O₃ 工艺,将大幅度提高果蔬清洗后溴酸盐的超标风险.

从以上的结果来看,E-Cl、UV/E-Cl 和 O₃ 工艺在清洗果蔬时,可能会带来较大的 DBPs 生成风险,而 UV/E-H₂O₂ 工艺则可以大幅度地降低这种风险,使清洗后的果蔬更加安全可靠.

2.5 H₂O₂ 发生系统

综合以上杀菌、降解残留农药和 DBPs 生成情况的结果,UV/E-H₂O₂ 工艺在果蔬清洗领域具有良好的应用前景.然而,虽然在前述果蔬清洗的实验中

采用的浸没曝气式的 C-PTFE 电极具有较好的 H₂O₂ 产生效果,但是这种方式运行电极的寿命通常不到 2h,显然不能达到日常果蔬清洗的需要.为了获得较长的电极寿命,并且避免复杂的曝气结构,通过模拟日常使用条件,构建了空气自扩散方式运行的 C-PTFE 电极装置.该装置为连续流运行,运行条件设置为:电流密度 20mA/cm²,水流速 8.7mL/min,每组运行 15min 后,停止运行 3min,随后重复开始运行.其结构和运行结果如图 5 所示.可以看出,该运行方式产生的 H₂O₂ 浓度稳定在 250~300mg/L 之间,并且在经过 330 组(82.5h)运行后仍然保持了较好的 H₂O₂ 生产能力.电极寿命的大幅度提高可以通过氧气供应方式的转变来解释^[24].空气自扩散的运行方式相比传统的浸没曝气方式,将氧气供应从溶解氧转变为气态氧,大幅度提高了氧气的供应能力,因此可以

更好地保持电极的疏水性和氧气供应,极大地延长电极生产 H_2O_2 的寿命。

(a) 空气自扩散电极模块运行原理

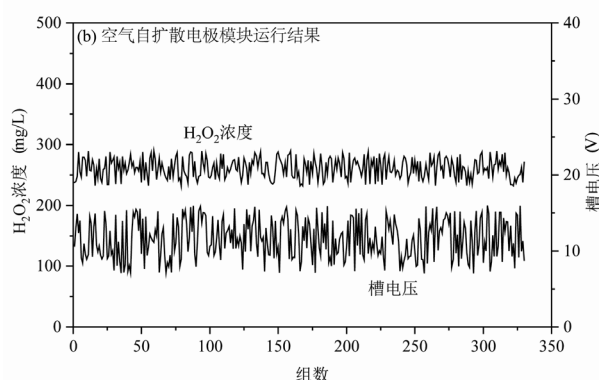
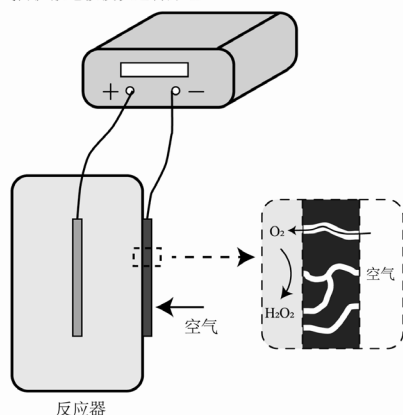


图5 空气自扩散方式运行 C-PTFE 电极示意及其产生 H_2O_2 的效果

Fig.5 Schematic and H_2O_2 production performance of C-PTFE electrode operated with natural air diffusion way

对装置的成本进行分析后可知,该装置的电力成本约 17 元/kg H_2O_2 ,自来水成本约 10 元/kg H_2O_2 ,总运行成本约 27 元/kg H_2O_2 (假设居民电费 0.5 元/(kW·h),水费 1.5 元/t),仅为居民购买食品级或医用级 H_2O_2 的价格的 3.9%~13.5%。每组运行 15min 可获得约 30~40mg 的 H_2O_2 ,通过以上的果蔬清洗实验中对 H_2O_2 浓度需求可知,这些 H_2O_2 可以被稀释到 600~750mL 的自来水中,以获得约 50mg/L 的浓度。如此体积的 H_2O_2 溶液足够在后续搭配 UV 灯而组成 UV/E- H_2O_2 工艺用于清洗果蔬,以有效杀灭细菌、降解残留农药和控制 DBPs。如果将电极的边长由 5cm 放大至 10cm,那么每运行 15min 可以获得约 2.4~3L、含有 50mg/L H_2O_2 的自来水,足够用于一般居民每日所有的果蔬清洗。假设每日运行该装置 1 组,则该电极可使用近 1a 时间。由于 C-PTFE 电极由

价格低廉的炭黑制成,通过综合电极的各项成本^[43],可以计算出每次更换电极的成本仅需约 10 元。这些成本均为一般居民可以接受的范围。

3 结论

3.1 UV/E- H_2O_2 工艺对于草莓清洗过程中的 E.coli 具有最佳的杀灭效果,在 5min 的作用时间内即可杀菌浓度为 7.11log CFU/mL 的 E.coli,其次为 UV/E-Cl 和 UV 工艺,最差为单独电解工艺。

3.2 O_3 工艺对于草莓清洗过程中的 ATZ 具有最佳的去除效果,在 10min 的作用时间内即可降解约 96.6%的 ATZ,UV/E- H_2O_2 略低于 O_3 工艺(93.2%),最差为 E-Cl 工艺。

3.3 单独电解工艺可以少量去除 DBPs; O_3 工艺产生了较高浓度的溴酸盐;UV 工艺对 DBPs 的浓度没有明显影响;E-Cl 和 UV/E-Cl 工艺产生了大量的有机 DBPs,其中 E-Cl 工艺具有更大的 BIF;E- H_2O_2 和 UV/E- H_2O_2 工艺则在产生了微量的其他 DBPs 的情况下,去除了自来水中原有的卤乙酸类 DBPs,其中 UV/E- H_2O_2 工艺处理后的总 DBPs 浓度最低。

3.4 综合杀菌和降解残留农药的能力,以及 DBPs 的生成情况,UV/E- H_2O_2 工艺可被认为是在被选取的 7 种工艺中最适用于果蔬清洗的工艺。通过空气自扩散的方式运行 C-PTFE 电极以模拟日常使用条件下原位产生 H_2O_2 ,可实现共计 330 组的运行,其成本为市场价的 3.9%~13.5%,并可实现近 1a 的使用寿命。

参考文献:

- [1] 梁海莹,杨光,汪庆,等.冬季新鲜果蔬中细菌分布特征及致病菌耐药性研究[J].生态毒理学报:1-12.
Liang H Y, Yang G, Wang Q, et al. Bacterial profile and antibiotic resistance of pathogenic bacteria in fresh fruits and vegetables in winter [J]. Asian Journal of Ecotoxicology: 1-12.
- [2] 张志恒,汤涛,徐浩,等.果蔬中氯吡啶残留的膳食摄入风险评估[J].中国农业科学,2012,45(10):1982-1991.
Zhang Z H, Tang T, Xu H, et al. Dietary intake risk assessment of forchlorfenuron residue in fruits and vegetables [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2012,45(10):1982-1991.
- [3] 毛连纲,郭明程,袁善奎,等.基于推荐用量的我国果蔬小型害虫登记用药现状分析[J].中国农业科学,2022,55(11):2161-2173.
Mao L G, Guo M C, Yuan S K, et al. Analysis on the status of insecticides registered on small insects of fruits and vegetables in China based on recommended dosage [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2022,55(11):2161-2173.

- [4] 李凯丽,杨伯程,武圳睿,等.果蔬清洗装置的设计 [J]. 农业技术与装备, 2022,(2):22-24.
Li K L, Yang B C, Wu Z R, et al. Design of fruit and vegetable cleaning device [J]. *Agricultural Technology & Equipment*, 2022, (2):22-24.
- [5] 李嘉辰.果蔬清洗机功率对杀菌降农残性能的影响研究 [J]. 轻工标准与质量, 2021,(4):71-2,5.
Li J C. Study on the influence of fruit and vegetable cleaning machine power on the performance of sterilization and pesticide residue reduction [J]. *Standard & Quality of Light Industry*, 2021,(4):71-2,5.
- [6] LEE W N, Huang C H, Zhu G. Analytical methods for conventional and emerging disinfection by-products in fresh-cut produce [J]. *Food Chem.*, 2019,291:30-37.
- [7] 涂 勇,张耀辉,徐 军,等.臭氧对化工园区废水厂二级出水的选择性氧化 [J]. 环境工程学报, 2015,9(11):5295-5300.
Tu Y, Zhang Y H, Xu J, et al. Selective oxidation of effluent in sewage plant of chemical industry park with ozonation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015,9(11):5295-5300.
- [8] 刘芳蕾,张 冬,吕锡武.臭氧生物活性炭工艺运行中产生溴酸盐的可能性分析 [J]. 中国环境科学, 2014,34(9):2299-2305.
Liu F L, Zhang D, Lv X W. Possibility analysis for bromate generation during running ozone-biological activated carbon process [J]. *China Environmental Science*, 2014,34(9):2299-2305.
- [9] 周思琪,李佳琦,杜尔登,等.UV/Cl₂ 工艺对三氯生的去除与降解机理研究 [J]. 中国环境科学, 2019,39(3):1000-1008.
Zhou S Q, Li J Q, Du E D, et al. Removal and degradation mechanism of triclosan by the UV/chlorine process [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(3):1000-1008.
- [10] Li X, Cai M, Wang L, et al. Evaluation survey of microbial disinfection methods in UV-LED water treatment systems [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2019,659:1415-1427.
- [11] Wu Q Y, Yang Z W, Du Y, et al. The promotions on radical formation and micropollutant degradation by the synergies between ozone and chemical reagents (synergistic ozonation): A review [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021,418:126327.
- [12] Yang W, Zhou H, CICEK N. Treatment of organic micropollutants in water and wastewater by UV-Based processes: A literature review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(13):1443-1476.
- [13] Feng J, Chu C, Ma Z. Fenton and Fenton-like catalysts for electrochemical immunoassay: A mini review [J]. *Electrochemistry Communications*, 2021,125.
- [14] Fukuzumi S, Lee Y M, Jung J, et al. Thermal and photocatalytic oxidation of organic substrates by dioxygen with water as an electron source [J]. *Green Chemistry*, 2018,20(5):948-963.
- [15] Scaria J, Nidheesh P V. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2022,36.
- [16] Zhao Q, Li N, Liao C, et al. The UV/H₂O₂ process based on H₂O₂ in-situ generation for water disinfection [J]. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 2021,2.
- [17] Priyadarshini M, Das I, Ghangrekar M M, et al. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies [J]. *J. Environ. Manage.*, 2022,316:115295.
- [18] Ding S K, Wang F F, Gao N Y, et al. Using UV/H₂O₂ pre-oxidation combined with an optimised disinfection scenario to control CX3R-type disinfection by-product formation [J]. *Water Res.*, 2019, 167:115096.
- [19] An J, Feng Y, Zhao Q, et al. Electrosynthesis of H₂O₂ through a two-electron oxygen reduction reaction by carbon based catalysts: From mechanism, catalyst design to electrode fabrication [J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2022,11:100170.
- [20] Nair K M, Kumaravel V, Pillai S C. Carbonaceous cathode materials for electro-Fenton technology: Mechanism, kinetics, recent advances, opportunities and challenges [J]. *Chemosphere*, 2021,269:129325.
- [21] Wang Y, Li X, Zhen L, et al. Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate [J]. *J Hazard Mater*, 2012,229-230:115-121.
- [22] Lee W N, Huang C H, Zhu G. Analysis of 40 conventional and emerging disinfection by-products in fresh-cut produce wash water by modified EPA methods [J]. *Food Chem*, 2018,256:319-326.
- [23] Eisenberg G. Colorimetric determination of hydrogen peroxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 2002,15(5): 327-328.
- [24] Xia G, Tian Y, Yin X, et al. Maximizing electrochemical hydrogen peroxide production from oxygen reduction with superaerophilic electrodes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021,299:120655.
- [25] Chen L, Bonaccorso E. Electrowetting -- from statics to dynamics [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2014,210:2-12.
- [26] Huttner B D, Harbarth S, Huttner B D, et al. Hydrogen peroxide room disinfection -- ready for prime time? [J]. *Critical Care*, 2015,19(1):216.
- [27] Kordusiene S, Danilcenko H, Jeznach M. Disinfection of sprouted seeds for food [J]. *Journal of Food Agriculture and Environment*, 2010,8(2):678-681.
- [28] 杨贤庆,郝淑贤,石 红,等.食品级过氧化氢对染菌罗非鱼片杀菌效果研究 [J]. 食品工业科技, 2007,(1):90-92.
Yang X Q, Hao S X, Shi H, et al. Study on the bactericidal effect of food-grade hydrogen peroxide on sterilized tilapia fillets [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2007,(1):90-92.
- [29] 陈越英,奚清丽,徐 燕,等.过氧化氢除菌洗手液杀菌性能与毒性的实验研究 [J]. 现代预防医学, 2005,32(9):1167-1168.
Cheng Y Y, Xi Q L, Xu Y, et al. Experimental study on germicidal efficacy and toxicity of a hydrogen peroxide hand antiseptic-washing agent [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2005,32(9):1167-1168.
- [30] Zhang Y, Wang H, Li Y, et al. Removal of micropollutants by an electrochemically driven UV/chlorine process for decentralized water treatment [J]. *Water Res.*, 2020,183:116115.
- [31] Gomes J, Costa R, Quinta-Ferreira R M, et al. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water [J]. *Sci. Total Environ*, 2017,586:265-283.
- [32] Chen C, Yang S, Guo Y, et al. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009,172(2/3):675-684.
- [33] Kong X, Jiang J, Ma J, et al. Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products [J]. *Water Res.*, 2016,

- 90:15–23.
- [34] 王洪桥,白 玉.紫外/氯工艺对水中微囊藻毒素的去除 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2022,52(1):222–228.
- Wang H Q, Bai Y. Removal of microcystins from water by UV/chlorine process [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2022,52(1):222–228.
- [35] Li X, Liu C, Liu F, et al. Accelerated removal of five pesticide residues in three vegetables with ozone microbubbles [J]. Food Chem., 2023, 403:134386.
- [36] Li Y P, Cao H B, Zhang Y. Reductive dehalogenation of haloacetic acids by hemoglobin-loaded carbon nanotube electrode [J]. Water Res., 2007,41(1):197–205.
- [37] Li Y, Kemper J M, Datuin G, et al. Reductive dehalogenation of disinfection byproducts by an activated carbon-based electrode system [J]. Water Res, 2016,98:354–362.
- [38] Liao C H, Kang S F, Wu F A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process [J]. Chemosphere, 2001,44(5):1193–1200.
- [39] Liu W, CHEUNG L M, Yang X, et al. THM, HAA and CNCl formation from UV irradiation and chlor(am)ination of selected organic waters [J]. Water Res, 2006,40(10):2033–2043.
- [40] Ubeda C, Callejon R M, Troncoso A M, et al. A comparative study on aromatic profiles of strawberry vinegars obtained using different conditions in the production process [J]. Food Chem., 2016,192:1051–1059.
- [41] ObolenskY A, Singer P C. Halogen substitution patterns among disinfection byproducts in the information collection rule database [J]. Environ Sci Technol, 2005,39(8):2719–2730.
- [42] Qi S, Mao Y, Lv M, et al. Pathway fraction of bromate formation during O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ processes in drinking water treatment [J]. Chemosphere, 2016,144:2436–2342.
- [43] Li Y, Zhang Y, Xia G, et al. Evaluation of the technoeconomic feasibility of electrochemical hydrogen peroxide production for decentralized water treatment [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020,15(1):1.

作者简介: 柴 嵩(2000–),男,云南曲靖人,清华大学本科生,研究方向为电化学产生过氧化氢.chais1892@gmail.com.