

紫外光降解水中痕量 NDMA 的效能研究

徐冰冰, 陈忠林*, 齐飞, 马军

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:采用紫外光降解水中痕量亚硝基二甲胺(NDMA), 研究了 NDMA 初始浓度、溶液 pH 值、光照面积、紫外光辐射强度以及水质对紫外光降解 NDMA 的影响。结果表明, 紫外光能够有效降解水中的 NDMA, 紫外光解反应 5 min, NDMA 去除率可以达到 97.5%。初始浓度对 NDMA 的光降解去除率影响不大。随着 pH 值升高, 紫外光解 NDMA 的反应速率呈现下降趋势, 低 pH 值条件下光量子产率较高, 溶液 pH=2.2 时 NDMA 具有最大光降解速率。NDMA 的去除率随着有效光照面积的增大而增大, 紫外光辐射强度的增加有利于 NDMA 的去除。水质对紫外光降解 NDMA 具有一定的影响, 在自来水和江水为背景的 2 种对比体系中, 光解 NDMA 去除率分别为 96.7% 和 94.8%。

关键词: 亚硝基二甲胺(NDMA); 紫外光; 光降解; 光量子产率

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1908-06

Efficiency of Photodecomposition of Trace NDMA in Water by UV Irradiation

XU Bing-bing, CHEN Zhong-lin, QI Fei, MA Jun

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Efficiency of photodecomposition of trace NDMA by UV irradiation was investigated with analyzing the initial concentration of NDMA, solution pH, irradiation area, irradiation intensity and water quality effect on NDMA photolysis. NDMA could be effectively photodegraded by UV irradiation. The removal efficiency of NDMA was 97.5% after 5 min of UV irradiation. Effect of initial NDMA concentration on photodecomposition of NDMA was not remarkable. With pH value ascending, the removal rate of NDMA photodecomposition decreased. The yields of photoquantum were more under lower solution pH than that under higher pH. NDMA had fastest reaction rate at solution pH=2.2. Removal efficiency of NDMA increased with the available irradiation area ascending. Increscent ultraviolet irradiation intensity was good for NDMA degradation. Water quality affected the removal of NDMA slightly. The removal efficiency of NDMA in tap water and Songhua River raw water were 96.7% and 94.8%, respectively.

Key words: *N*-nitrosodimethylamine (NDMA); ultraviolet irradiation; photodecomposition; photoquantum yield

亚硝基二甲胺(*N*-nitrosodimethylamine, NDMA)是一种强致癌物质, 它的致癌风险性要远高于三氯甲烷等卤代消毒副产物, 美国环境保护局(USEPA)认为 NDMA 在极低的浓度($0.69 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)情况下就会致癌, 已经将其列为优先控制污染物^[1]。1986 年, 人们在美国一家火箭引擎测试场附近的饮用水井中检测到有一定浓度的 NDMA 存在。其中, 当地地下水 NDMA 的浓度高达 $400 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 设施外地下水 NDMA 的浓度达到 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[2], 而在火箭引擎测试场的下游水井中检测到 NDMA 的浓度竟也达到 $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。加利福尼亚健康服务部对饮用水中的 NDMA 含量展开的调查显示, 并非只有在火箭引擎测试场附近地下水中存在 NDMA, 在采用氯或氯胺消毒的一些水厂的出水中也存在一定含量的 NDMA。自此, NDMA 在水环境中的来源^[3~6]、形成机理^[7~12]、分析检测方法^[13~18]和去除与控制方法^[19~24]便成为近年来人们关注和研究的热点。

传统的水处理技术不能有效地去除 NDMA。一般说来, 亚硝胺在水中极为稳定, 难生物降解, 气浮

和活性炭吸附对其也不具有显著的去除效果。臭氧与 NDMA 的反应速率常数仅为 $10 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 因此臭氧对 NDMA 的去除能力也很有限^[25]。鉴于上述工艺都不能有效地去除水中痕量的 NDMA, 本研究对紫外光降解水中痕量 NDMA 进行分析, 并考察了 NDMA 初始浓度、溶液 pH 值、光照面积、紫外辐射强度以及原水水质等因素的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料及试剂

NDMA 标准样品购于美国 Sigma 公司, 浓度为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; 实验所用 NDMA 为实验室合成产品^[13], 经 HPLC 检测, NDMA 的纯度 >95%; 甲醇(色谱纯, 美国迪玛公司); 实验用水为 Millipore Milli-Q

收稿日期: 2007-07-10; 修订日期: 2007-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578052); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-04-0321)

作者简介: 徐冰冰(1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水深度处理理论与技术, E-mail: xbhit@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhonglinchen@hit.edu.cn

system 制备的纯水(电阻率 $\geq 18.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). 草酸铁钾按文献[26]方法合成后使用.

LC-10A 高效液相色谱仪(日本岛津公司), 配有 SPD-10AVP 紫外检测器(日本岛津公司), 分析柱 Venusil Mp-C18, 固定相粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$, 孔径 10 nm , $4.6\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ (Agela Technologies Inc.); 紫外灭菌灯(功率 8 W , 主要发射波长 253.7 nm); UVA + UVB 紫外辐射计(YK-34UV, 金坛市泰纳仪器厂).

实验所用自来水为实验室水龙头开启 5 min 后取样, 并在 20°C 下放置 24 h 后进行实验. 实验所用江水取自 2006 年 4 月下旬松花江哈尔滨段某处水源原水.

1.2 实验方法

实验在如图 1 所示的反应器中进行, 反应器有效体积为 700 mL . 向反应器中加入一定体积的 NDMA 储备液(浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 使反应器内 NDMA 的初始浓度为 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 开启紫外灯, 在不同时间间隔取出水样. 溶液 pH 值用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 和 NaOH 进行调节.

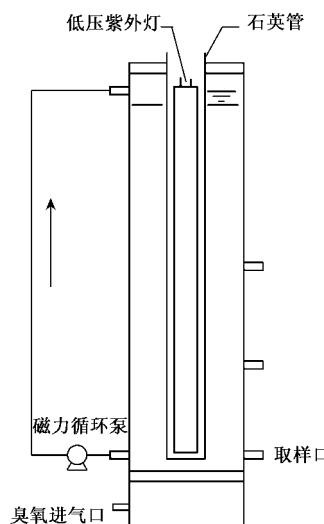


图 1 紫外光降解 NDMA 反应装置

Fig. 1 Reactor of NDMA photodecomposition by UV

1.3 分析方法

采用 HPLC 定量分析测定反应器中 NDMA 浓度变化^[27], 流动相体积比为甲醇/水 = 5/95, 总流量为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 紫外检测器波长为 228 nm , 色谱柱为 Venusil Mp-C18.

采用草酸铁钾露光计测定紫外灯光子辐射流率^[28]. 实验测得紫外灯光子辐射流率为 $4.0 \times 10^{-6}\text{ Einstein}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$.

采用 UVA + UVB 紫外辐射计测定紫外辐射灯的辐射强度.

2 结果与讨论

2.1 紫外辐射降解 NDMA 的效能

图 2 为紫外光照射、太阳光照射以及存在浓度为 $3.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 臭氧氧化 3 种条件下, NDMA 浓度随时间的变化趋势. 从图 2 中可以看出, 在太阳光照射条件下, NDMA 浓度基本没有变化, 说明在 5 min 时间内, 太阳光对 NDMA 没有降解能力; 在浓度为 $3.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 臭氧氧化条件下, NDMA 浓度略有降低, 在反应 3 min 时剩余 NDMA 浓度为 $66.14\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率仅为 33.86% , 说明臭氧对水中 NDMA 的氧化能力有限, 臭氧不能快速有效地去除水体中 NDMA. 与前 2 种降解方式相比, 紫外光辐射可以有效降解水体中的 NDMA, 随着反应时间的增加, NDMA 浓度逐渐减少, 反应 5 min 时剩余 NDMA 浓度仅为 $2.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率达到 97.5% .

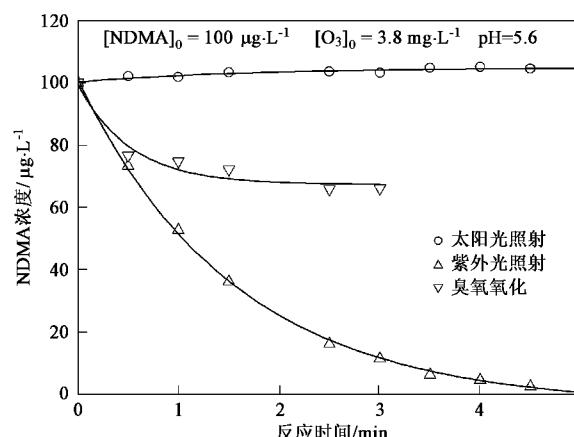


图 2 紫外光、太阳光和臭氧氧化降解 NDMA 的效能比较

Fig. 2 Comparison of photodecomposition effects of NDMA by UV, sunlight and ozonation

2.2 NDMA 初始浓度对紫外光降解效率的影响

图 3 为不同 NDMA 初始浓度对紫外光降解效率的影响. 从中可见, 紫外光降解 NDMA 的最终去除率同 NDMA 的初始浓度无关, 在 3 个不同 NDMA 初始浓度条件下, 紫外光降解 5 min 对 NDMA 的去除率分别为 97.5% 、 97.9% 和 97.0% . 在氧化过程中, 紫外光降解 NDMA 的速率略有差别. 当 NDMA 初始浓度为 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NDMA 的降解速率相差无几. 但当初始浓度为 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NDMA 的降解速率略有下降.

图 4 为紫外光降解不同初始浓度 NDMA 的浓度

变化趋势。虽然 NDMA 初始浓度对于紫外光解 NDMA 的去除率影响不大,但 NDMA 的剩余浓度却不同。当 NDMA 初始浓度为 $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,紫外光降解 5 min 剩余 NDMA 浓度为 $15.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;而相同条件下,当初始浓度为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,剩余 NDMA 浓度分别为 $4.13 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。NDMA 初始浓度高者,紫外光降解反应 5 min 后 NDMA 剩余浓度也较高。这一结果对于实际紫外光解 NDMA 水处理工艺具有指导意义,即当进水中 NDMA 浓度不同,而要控制出水中 NDMA 达到某一目标值,则需要控制不同的紫外辐射接触时间。

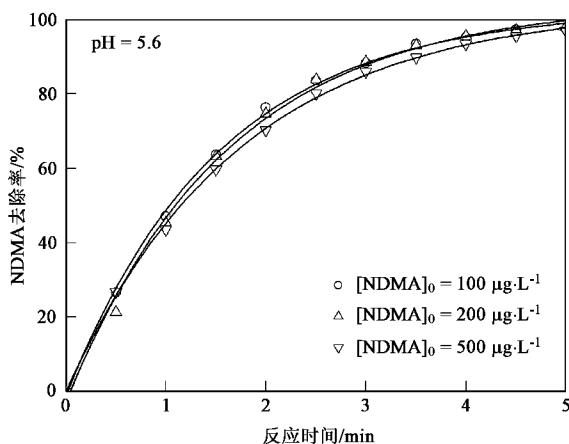


图 3 NDMA 初始浓度对紫外光降解 NDMA 的影响

Fig.3 Effect of initial NDMA concentration on photodecomposition of NDMA

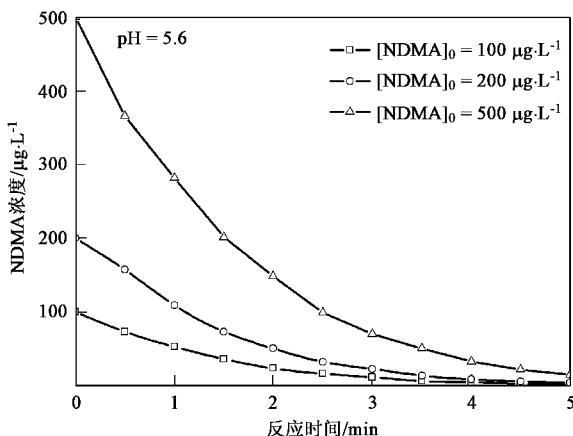


图 4 紫外光降解 NDMA 的浓度与时间关系

Fig.4 Concentration vs. reaction time for photodecomposition of NDMA by UV

2.3 pH 值对紫外光降解 NDMA 的影响

pH 值对紫外光降解 NDMA 的影响如图 5 所示。从中可见, pH 值对紫外光降解 NDMA 具有一定的影

响。紫外光降解反应 5 min 后, 4 种 pH 值条件下 NDMA 去除率分别为 98.8%、97.5%、97.3% 和 97.8%。从最终去除率上看, pH 值对紫外光降解 NDMA 的影响不大。但从整个降解过程来看, 随着 pH 值的增高, 紫外光对 NDMA 的降解速率逐渐降低, 酸性条件下降解速率最快。低 pH 值条件下 NDMA 的光降解速率大于高 pH 值条件下的降解速率。

根据图 6 中不同 pH 条件下 NDMA 的紫外吸收光谱, 可知 NDMA 的电离常数 pK_a 为 9.3 左右。由此可以得到, 当溶液为酸性或中性时, NDMA 发生质子化反应, 从而具有较高的光活性^[29]。此外, 采用草酸铁钾露光计测得不同 pH 条件下的光量子产率见表 1。低 pH 值条件下光量子产率较高, 因此酸性条件下 NDMA 的光降解速率要大于中性条件和碱性条件^[30]。

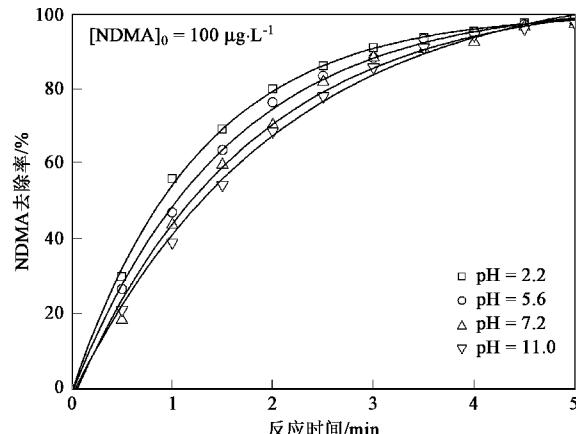


图 5 pH 值对紫外光降解 NDMA 的影响

Fig.5 Effect of pH on photodecomposition of NDMA by UV

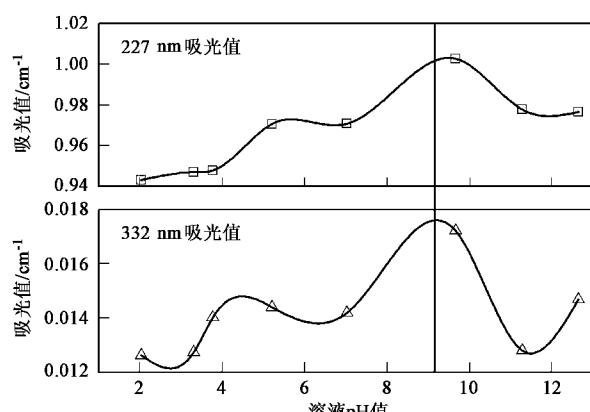


图 6 不同 pH 条件下 NDMA 的紫外吸收光谱

Fig.6 UV absorption spectrum of NDMA solutions at different pH

表 1 不同 pH 值条件下光解 NDMA 的光量子产率

Table 1 Quantum yields for NDMA photolysis at different pH

pH 值	2.2	5.6	7.2	11
光量子产率	0.002	0.0018	0.0016	0.0015

2.4 光照面积对紫外光降解 NDMA 的影响

将紫外灯用铝箔覆盖一定面积,考察不同光照面积对紫外光解 NDMA 产生的影响。从图 7 可见,不同的有效光照面积对 NDMA 的降解存在很大影响。这是由于紫外灯被铝箔覆盖后,有效光照面积辐射产生的光子数减少,从而导致 NDMA 吸收的光子数减少,NDMA 的去除率降低。紫外灯被铝箔完全覆盖,反应 5 min, NDMA 的浓度基本无变化。紫外灯被铝箔覆盖的面积逐渐减小,即有效光照面积分别为 22.5、45.1 和 67.5 cm² 时, NDMA 的去除率呈现增大趋势,依次为 76.6%、88% 和 94.3%。

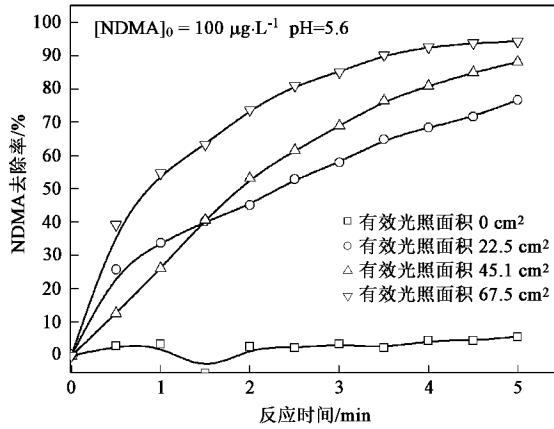


图 7 光照面积对紫外光降解 NDMA 的影响

Fig.7 Effect of irradiation area on photodecomposition of NDMA

2.5 紫外辐射强度对降解 NDMA 的影响

紫外强度对 NDMA 的光解具有很大的影响。

反应中,反应器的紫外辐射强度分别为 1 000、620、250 和 80 μW·cm⁻² 时, NDMA 的光降解速率逐渐降低,去除率也依次减小,结果见图 8。紫外辐射强度为 1 000 μW·cm⁻² 和 620 μW·cm⁻² 的情况下,虽然 NDMA 的降解速率不同,但 5 min 时 NDMA 的去除率基本相同,可以达到 95% 左右。紫外辐射强度为 250 μW·cm⁻² 和 80 μW·cm⁻² 时,光解 5 min 时 NDMA 的去除率分别为 48.4% 和 23.7%。以上现象表明,增大紫外辐射强度有利于 NDMA 的光解。

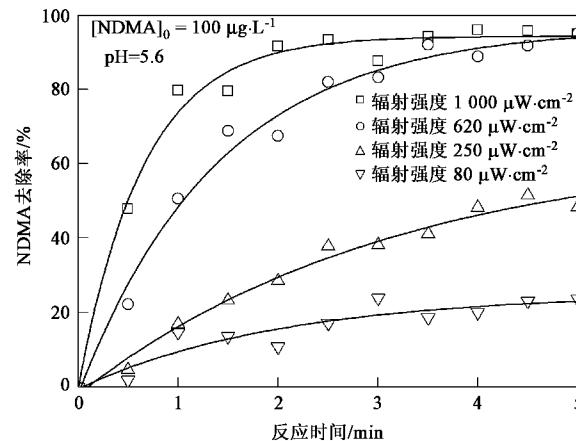


图 8 紫外光辐射强度对光降解 NDMA 效能的影响

Fig.8 Effect of irradiation intensity on photodecomposition of NDMA

2.6 水质对紫外光降解 NDMA 的影响

以上实验均在蒸馏水模拟配水条件下进行,不能有效地反映紫外光降解 NDMA 在实际水体中的应用情况。因此,以天然水体为背景研究紫外光对 NDMA 的降解能力是十分必要的。实验以自来水和松花江水为本底,考察不同水质条件对紫外光降解 NDMA 的影响。表 2 列出了实验所用的自来水和松花江水的水质参数。

表 2 试验用水水质参数

Table 2 Water quality parameters of experiments

本底	水温 /℃	pH 值	浊度 /NTU	溶解氧 /mg·L ⁻¹	TOC /mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	SUVA	硬度(以 CaCO ₃ 计) /mg·L ⁻¹	碱度(以 CaCO ₃ 计) /mg·L ⁻¹
自来水	17	7.65	2.35	9	4.696	0.083	1.767	82.47	90.25
江水	20	8.09	30.5	8.4	11.82	0.138	1.168	62.108	115.25

图 9 描述了分别以蒸馏水、自来水和江水为本底条件下,紫外光降解 NDMA 的效能。从中可以看出,紫外光降解 NDMA 反应 5 min 后,在蒸馏水、自来水和江水中的去除率分别为 97.5%、96.7% 和 94.8%。虽然在 3 种本底条件下,光降解 NDMA 的去

除率差别不大,但水质对 NDMA 降解具有一定的影响。天然水的水质复杂,特别是浊度对紫外光降解有机物具有较大影响。天然水体中的泥沙、黏土以及有机物等悬浮杂质是水中浊度的主要贡献者^[31]。这些物质可以使紫外光发生散射、反射或吸收,从而影响

紫外光对有机物的降解效果。实验选取的自来水和松花江水在浊度、TOC、UV₂₅₄和SUVA等4方面具有较大的不同,特别是浊度相差很大。当水体中质点的粒径属于胶体范围内(质点粒径在1 nm~1 μm之间时),散射作用较为明显;当质点的粒径大于光的波长时,主要发生反射作用使水体呈现浑浊状态^[32]。因此在较高浊度的江水中,紫外光降解NDMA的降解能力有所下降。同时,自来水和江水中存在的其他有机物也可能是影响NDMA光降解效果的重要因素。

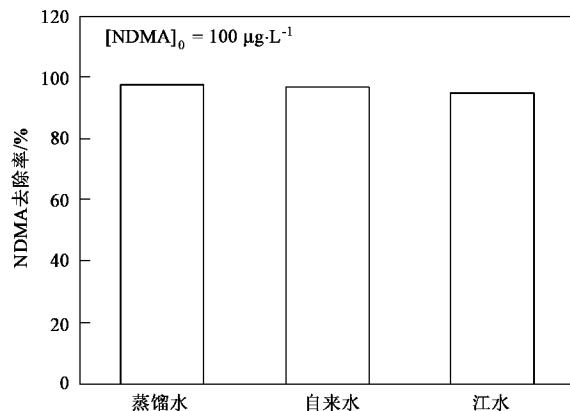


图9 水质对紫外光降解NDMA的影响

Fig. 9 Effect of water quality on photodecomposition of NDMA

3 结论

(1) 紫外光解能够有效地去除水中痕量NDMA。紫外光辐射反应5 min, NDMA的去除率可以达到97.5%,与臭氧氧化去除NDMA相比具有很大的应用前景。NDMA初始浓度的不同对紫外光降解NDMA最终去除率没有影响,而NDMA的最终剩余浓度随其初始浓度增大而增大。

(2) pH值对紫外光降解NDMA具有一定的影响。酸性或中性溶液中,质子化的NDMA具有较高的光活性,随着pH值的增高,紫外光对NDMA的降解速率逐渐降低,酸性条件下NDMA紫外光降解速率最快。

(3) 紫外光有效光照面积与辐射强度对NDMA降解存在较大影响,NDMA的去除率随着有效光照面积的增大而增大,增大紫外光辐射强度有利于NDMA的光降解。

(4) 天然水体中浊度和有机物的复杂性导致紫外光降解NDMA的去除率略有降低,但影响不大,在自来水和江水为背景的2种对比体系中,光解

NDMA去除率分别为96.7%和94.8%。紫外光降解天然水体中NDMA是一种行之有效的方法。

参考文献:

- [1] Andrzejewski P, Kasprzyk-Hordern B, Nawrocki J. The hazard of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants [J]. Desalination, 2005, **176**(1~3): 37~45.
- [2] Schreiber I M, Mitch W A. Occurrence and fate of nitrosa mines and nitrosa mine precursors in wastewater-impacted surface waters using boron as a conservative tracer [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(10): 3203~3210.
- [3] Mitch W A, Sharp J O, Trussell R R, et al. *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a Drinking Water Contaminant: A Review [J]. Environmental Engineering Science, 2003, **20**(5): 389~404.
- [4] 许后效. 环境中的N-亚硝基化合物[M]. 北京: 科学出版社, 1988. 196~297.
- [5] Mitch W A, Oelker G L, Hawley E L, et al. Minimization of NDMA formation during chlorine disinfection of municipal wastewater by application of pre-formed chlora mines [J]. Environmental Engineering Science, 2005, **22**(6): 882~890.
- [6] Andrzejewski P, Kasprzyk-Hordern B, Nawrocki J. Formation of Nitrosodimethylamine (NDMA) during chlorine disinfection of wastewater effluents prior to use in irrigation systems [J]. Water Research, 2006, **40**(2): 341~347.
- [7] Mitch W A, Sedlak D L. Formation of *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethyla mine during chlorination [J]. Environmental Engineering Science, 2002, **36**(4): 588~595.
- [8] Choi J, Valentine R L. A kinetic model of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water chlorination/chlora mination [J]. Water Science and Technology, 2002, **46**(3): 65~71.
- [9] Choi J, Valentine R L. Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochlora mine: a new disinfection byproduct [J]. Water Research, 2002, **36**(4): 817~824.
- [10] Choi J, Duirk S E, Valentine R L. Mechanistic studies of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation in chlorinated drinking water[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, **4**(2): 249~252.
- [11] Schreiber I M, Mitch W A. Nitrosa mine formation pathway revisited: the importance of chlora mine speciation and dissolved oxygen [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(19): 6007~6014.
- [12] Schreiber I M, Mitch W A. Influence of the order of reagent addition on NDMA formation during chlora mination [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(10): 3811~3818.
- [13] 胡荣梅, 马立珊. N-亚硝基化合物分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1980. 50~59.
- [14] Tomkins B A, Griest W H, Higgins C E. Determination of *N*-nitrosodimethylamine at part-per-trillion levels in drinking waters and contaminated groundwaters [J]. Analytical Chemistry, 1995, **67**(23): 4387~4395.
- [15] Tomkins B A, Griest W H. Determinations of *N*-nitrosodimethylamine at part-per-trillion concentrations in contaminated groundwaters

- and drinking waters featuring carbon-based membrane extraction disks [J]. *Analytical Chemistry*, 1996, **68**(15): 2533-2540.
- [16] Abalos M, Bayona J M, Ventura F. Development of a solid-phase microextraction GC-NPD procedure for the determination of free volatile amines in wastewater and sewage-polluted waters [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, **71**(16): 3531-3537.
- [17] Charrois J W A, Arend M W, Froese K L, et al. Detecting *N*-nitrosamines in drinking water at nanogram-per-liter levels using ammonia positive chemical ionization [J]. *Environmental Science Technology*, 2004, **38**(18): 4835-4841.
- [18] 归建红. 饮用水中二甲基亚硝胺的快速分析法 [J]. 青海环境, 1999, **9**(4): 176-182.
- [19] Liang S, Min J H, Davis M K, et al. Use of pulsed-UV processes to destroy NDMA [J]. *Journal of American Water Works Association*, 2003, **95**(9): 121-131.
- [20] Gui L, Gillham R W, Odziemkowski M S. Reduction of *N*-nitrosodimethylamine with granular iron and nickel-enhanced iron. 1. pathways and kinetics [J]. *Environmental Science Technology*, 2000, **34**(16): 3489-3494.
- [21] Odziemkowski M S, Gui L, Gillham R W. Reduction of *N*-nitrosodimethylamine with granular iron and nickel-enhanced iron. 2. mechanistic studies [J]. *Environmental Science Technology*, 2000, **34**(16): 3495-3500.
- [22] Sharp J O, Wood T K, Alvarez-Cohen L. Aerobic biodegradation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) by axenic bacterial strains [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2005, **89**(5): 608-618.
- [23] Sharp J O, Wood T K, Alvarez-Cohen L. Attenuation mechanisms of *N*-nitrosodimethylamine at an operating intercept and treat groundwater remediation system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, **B73**(2): 179-197.
- [24] Yifru D D, Valentine A N. Uptake of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from water by phreatophytes in the absence and presence of perchlorate as a co-contaminant [J]. *Environmental Science Technology*, 2006, **40**(23): 7374-7380.
- [25] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water II : dissociating organic compounds [J]. *Water Research*, 1983, **17**(2): 185-194.
- [26] 徐琰, 何占航. 无机化学试验 [M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2002. 133-135.
- [27] 陈忠林, 徐冰冰, 齐虹, 等. 高效液相色谱分析水中痕量亚硝基二甲胺 [J]. 中国给水排水, 2007, **23**(8): 84-87.
- [28] 赵伟荣. 阳离子红 X-GRL 染料的 UV、O₃、O₃/UV 氧化处理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004. 148.
- [29] Changha L, Wonyong C, Young G K, et al. UV photolytic mechanism of *N*-nitrosodimethylamine in water: dual pathways to methylamine versus dimethylamine [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(7): 2101-2106.
- [30] Changha L, Wonyong C, Jeyong Y. UV Photolytic mechanism of *N*-nitrosodimethylamine in water: roles of dissolved oxygen and solution pH [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(24): 9702-9709.
- [31] 王海涛, 朱琨, 魏翔. UV/H₂O₂ 降解水中 2,4-二氯酚实验研究 [J]. 环境科学与技术, 2004, **27**(4): 27-28.
- [32] Gen S W, Su T H, Chia S H. Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide [J]. *Water Research*, 2000, **34**(15): 3882-3887.