

汪伟, 颜亚玮, 刘宏远. 在 UV/H₂O₂ 去除对乙酰氨基酚工艺中 Br⁻ 的影响及其转化规律[J]. 净水技术, 2024, 43(2): 143–151.

WANG W, XIE Y W, LIU H Y. Effect and transformation rule of Br⁻ in UV/H₂O₂ process on acetaminophen removal[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(2): 143–151.

在 UV/H₂O₂ 去除对乙酰氨基酚工艺中 Br⁻ 的影响及其转化规律

汪伟^{1,2}, 颜亚玮^{1,3,*}, 刘宏远^{1,3}

(1. 浙江工业大学土木工程学院, 浙江杭州 310023; 2. 杭州市城乡建设设计院股份有限公司, 浙江杭州 310023; 3. 浙江工业大学水工程与应急技术研发中心, 浙江杭州 310023)

摘要 Br⁻ 是水和废水中常见的卤素离子, 在高级氧化过程(advanced oxidation processes, AOPs)中通过形成不同种类的 Br 相关物种来发挥多种作用。在 Br⁻ 存在条件下, 采用对乙酰氨基酚(acetaminophen, AAP)模拟废水进行 UV/H₂O₂ 对其降解效能、机理以及 Br⁻ 转化规律的研究。结果表明, UV/H₂O₂ 降解 AAP 过程中, 最佳去除率达到 99.1%, 但 Br⁻ 的加入抑制了 AAP 的降解和矿化, O₂^{·-} 和 OH[·] 是 UV/H₂O₂ 降解含 Br⁻ 的 AAP 模拟废水中主要活性物质, 贡献率分别为 45.5% 和 34.0%。当 Br⁻ 存在时, 中性条件下, AAP 降解速率最快, 其一级动力学常数为 0.048 4 min⁻¹; 其中活性溴物种(reactive bromine species, RBSs)对 AAP 降解的贡献率为 14.1%。自由基浓度模拟结果表明, Br₂⁻ 可能在有机溴的形成过程中发挥着重要的作用。H₂O₂ 的直接还原作用导致 Br⁻ 转化率仅为 18.0%。此外, 由于溴自由基的加成, 容易生成一些具有生态毒性的副产物, 并通过分析溴代产物推测了 AAP 的降解路径。

关键词 UV/H₂O₂ 降解效能 影响因素 Br⁻ 转化 动力学模拟 自由基贡献

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)02-0143-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.02.018

Effect and Transformation Rule of Br⁻ in UV/H₂O₂ Process on Acetaminophen Removal

WANG Wei^{1,2}, XIE Yawei^{1,3,*}, LIU Hongyuan^{1,3}

(1. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023;

2. Hangzhou Urban & Rural Construction Design Institute Co., Ltd., Hangzhou 310023;

3. Water Engineering and Emergency Technology R&D Center of Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract Br⁻ is a common halogen ion in water and wastewater, and it plays various roles in advanced oxidation processes (AOPs) through forming different kinds of Br-related species. In the presence of Br⁻, acetaminophen (AAP) simulated wastewater was used to study its degradation efficiency, mechanism, and Br⁻ transformation rule in UV/H₂O₂ process. The results showed that the best removal rate of 99.1% was achieved during the degradation of AAP by UV/H₂O₂. But the addition of Br⁻ inhibited the degradation and mineralization of AAP and O₂^{·-} and OH[·] were the main reactive substances in the UV/H₂O₂ degradation of the simulated AAP wastewater containing Br⁻, with contributions of 45.5% and 34.0%, respectively. When Br⁻ was present, the fastest AAP degradation rate was achieved under neutral conditions with a primary kinetic constant of 0.048 4 min⁻¹, and the contribution rate of reactive bromine species (RBSs) to AAP degradation was 14.1%. Radical concentration simulations indicated that Br₂⁻ may played an important role in the formation of organic bromine. The direct reduction by H₂O₂ resulted in a Br⁻ transformation of only 18.0%. In addition, due to the addition of bromine radicals, some ecotoxic by-products were easily generated, and the degradation pathways of AAP were inferred by analyzing the bromine substitution products.

[收稿日期] 2023-02-17

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52070111, 52170093); 浙江省自然科学基金资助项目(LY22E080010)

[作者简介] 汪伟(1998—), 男, 硕士, 研究方向为废水高级氧化处理技术。

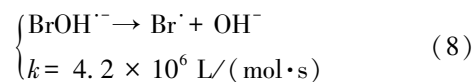
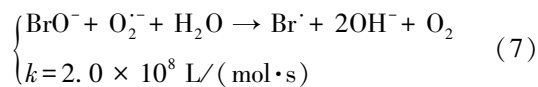
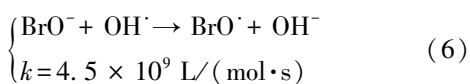
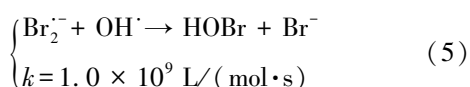
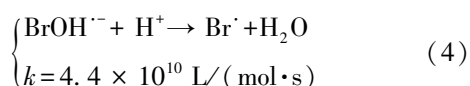
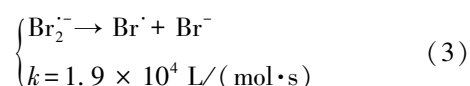
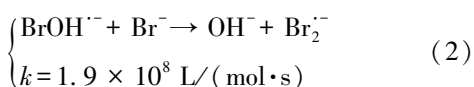
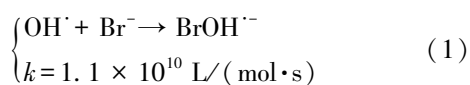
[通信作者] 颜亚玮(1988—), 男, 副教授, 研究方向为废水处理技术, 主要关注废水中有机卤代物的去除技术, E-mail: xyw@zjut.edu.cn。

Keywords UV/H₂O₂ degradation efficiency influencing factor Br⁻ transformation kinetics simulation radical contribution

对乙酰氨基酚 (acetaminophen, AAP) 是一种有效的退烧止痛药, 在抗击新冠疫情中发挥了重要作用, 但由于其具有使用广泛和不易降解的特点, 在多种废水甚至地表水中均检测出各种浓度的 AAP^[1]。研究表明, AAP 具有内分泌干扰作用, 会对水生生物造成遗传毒性、肝毒性^[2], 还会对受纳水体造成潜在的生态风险。此外, 传统污水生物处理方法对 AAP 的处理效果较差^[3]。

高级氧化工艺 (advanced oxidation processes, AOPs) 是废水实现深度处理的常用技术之一^[4]。基于羟基自由基 (OH[·], $E = 1.8 \sim 2.7$ V) 的 AOPs 具有氧化能力强、污染物去除效率高的特点。UV/H₂O₂ 工艺可以有效降解莠去津、多氯联苯等多种有机污染物^[5-6]。

Br⁻ 广泛存在于各种水体中, 不仅会在不同程度上影响 AOPs 的氧化效果, 还可能生成溴代有机物^[7-8], 对生态环境健康产生潜在威胁^[9]。Br⁻ 与 OH[·] 发生链式反应可生成多种活性溴物种 (reactive bromide species, RBSs) 如 BrOH[·]、Br[·]、Br₂[·] 等和 HOBr [式 (1) ~ 式 (8)]^[10], 进而攻击有机物生成溴代副产物, 本课题组前期研究中也发现经 UV/H₂O₂ 和 UV/PDS 处理含 Br⁻ 废水后出水中分别识别出 6 种和 5 种溴代有机物, 主要为溴代烷烃类和溴代苯胺类物质^[11]。然而, 对于 Br⁻ 转化过程中 HOBr 和 RBSs 的作用以及影响污染物去除的机制认识并不全面。



本研究以 AAP 为目标污染物, 研究了 Br⁻ 存在条件下 UV/H₂O₂ 高级氧化技术处理 AAP 过程中, 污染物去除的影响因素、Br⁻ 的转化规律、自由基贡献率, 并阐明相关反应机制, 深化认识 Br⁻ 对 AOPs 的影响机理, 为降低出水生态风险以及 AOPs 应用提供基础数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

过氧化氢 (H₂O₂, 质量分数为 30%)、过硫酸钾 (PDS, 99.9%)、溴化钠 (NaBr, 99.9%)、2,6-二氯酚 (2,6-DCP)、4-Br-2,6-二氯酚 (4-Br-2,6-DCP)、氢氧化钾 (KOH, 电子级, 99.99%) 购自上海麦克林集团; AAP、甲醇 (CH₃OH) 和乙腈 (CH₃CN) 购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 硝基苯 (NB)、对苯醌 (BQ)、硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃) 和溴酸钠 (NaBrO₃) 均购自国药集团; 二甲胺溶液购买自上海易恩化学技术有限公司。试验中所用到的试剂皆为分析纯或者优级纯, 试验用水为 Milli-Q 超纯水仪所制的超纯水。

1.2 试验装置与过程

反应在圆柱形玻璃反应器 (高度为 26 cm, 直径为 6 cm) 中进行, 反应器中心放置 10 W 低压汞灯 UV₂₅₄ 提供 UV 辐射。反应前, 用 1 mol/L 的 H₂SO₄ 和 NaOH 调节溶液至所需 pH, 按需投加一定浓度的 NaBr 和 H₂O₂。在磁力搅拌下开始反应, 反应过程在冷却水冷却下进行, 按设定时间从反应器中取出样品, 利用 CH₃OH (测 AAP 样品) 和 Na₂S₂O₃ (其余样品) 终止氧化反应, 过量的 2,6-DCP 捕获 HOBr, 等化学计量数生成 4-Br-2,6-DCP, 间接测出 HOBr 浓度^[12]; 二甲胺溶液淬灭 HOBr^[13], 避免 HOBr 对 Br⁻ 和 BrO₃⁻ 检测的影响, 经 0.22 μm 膜过滤后进行测定和分析 AAP、HOBr、Br⁻、BrO₃⁻ 浓度。

1.3 分析方法

Br⁻ 和 BrO₃⁻ 浓度通过离子色谱仪 (ICS-900,

Dionex, 美国) 测量, 色谱柱为 4 mm×250 mm (AS19, Dionex, 美国), 淋洗液为 20 mmol/L 的 KOH 溶液, 流速为 1.0 mL/min, 抑制器电流为 60 mA。

AAP 浓度通过高效液相色谱法 (HPLC, Shimadzu LC-20A, 日本) 检测分析, 色谱柱型号为 Agilent Eclipse XDB-C18 (4.6 mm×250 mm, 5 μm), 紫外检测波长设为 234 nm, 流动相为 CH₃OH 和水 (30:70, 体积比), 流速为 1 mL/min, 进样量为 30 μL, 柱温为 25 ℃。

通过 HPLC 检测 4-Br-2,6-DCP 的浓度, 4-Br-2,6-DCP 的液相检测条件为紫外检测器波长设为 285 nm, 色谱柱型号与上述相同, 流动相为 CH₃OH 和 1% 乙酸 (80:20, 体积比), 流速为 1.0 mL/min, 进样量为 20 μL, 柱温为 25 ℃。

NB 的液相检测条件为: 流动相采用水: CH₃CN (35:65, 体积比), UV 检测波长设为 262 nm, 流速为 1 mL/min, 进样量为 20 μL, 柱温为 25 ℃。

AAP 降解产物通过 HPLC/MS (Agilent, 美国) 在负电喷雾电离模式 (ESI⁻) 进行分析, 紫外波长为 234 nm, 流动相为 CH₃OH 和水, 流速为 1.0 mL/min。

TOC 浓度使用 TOC 测定仪 (TOC-L CPH, Shimadzu, 日本) 测定。

1.4 动力学模拟

UV/H₂O₂ 体系中自由基稳态浓度使用动力学模拟软件 Kintecus V6.8 进行模拟, 模拟过程中涉及 OH[·] 的生成速率通过式 (9)^[10] 计算。

$$R = 2\Phi I f [1 - 10^{-(\alpha + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} c) l}] \quad (9)$$

其中: R ——OH[·] 的生成速率, L/(mol·s);

Φ ——量子效率, 取值为 0.5;

I ——紫外灯 254 nm 处光照强度 (通过 LS125 多探头紫外辐照计测定, 光强测量值为 2.45 mW/cm²), mW/cm²;

f ——254 nm 处 H₂O₂ 的吸光度占研究体系总吸光度的比例;

α ——254 nm 处溶液其他成分的吸收系数;

$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ——在 254 nm 处的摩尔吸光系数, 16.5 L/(mol·cm);

c ——H₂O₂ 物质的量浓度, mol/L;

l ——光程, 取值为 2 cm, cm。

2 结果与讨论

2.1 Br⁻对 AAP 降解效能的影响

如图 1(a) 所示, UV/H₂O₂ 体系比单一 H₂O₂ 和 UV 对 AAP 的去除效果均更好, 且 AAP 的降解过程符合一级动力学模型, 拟合结果表明其线性关系良好。在 UV/H₂O₂ 体系中, 反应 60 min 时, AAP 的去除率达到最高 (99.1%), 其降解速率常数为 0.077 min⁻¹ [图 1(b)], 单独 UV 辐照 60 min 对 AAP 具有一定的去除效果 (去除率为 15.5%)。这是因为波长为 253.7 nm 的光子具有较高的能量, 可以促进有机物的转化, AAP 结构中的 π -体系以及杂原子氮的存在会促进对 UV 光的吸收^[14], 破坏 AAP 的分子结构; H₂O₂ 经 UV 活化后产生了强氧化性的 OH[·], 进而攻击 AAP, 使其快速降解。然而, Br⁻ 的添加对 AAP 的降解具有抑制作用, 并且随着 Br⁻ 物质的量浓度从 0.5 mmol/L 增加到 1.0 mmol/L 和 2.0 mmol/L, 其降解速率常数由 0.061 min⁻¹ 分别降低至 0.047 min⁻¹ 和 0.036 min⁻¹。一方面, Br⁻ 与 OH[·] 快速反应 [1.1 × 10¹⁰ L/(mol·s)] 生成 RBSs [如 BrOH[·], 式 (1)], 降低 OH[·] 浓度, 导致 AAP 去除效果变差; 另一方面, 这些 RBSs 还能与 H₂O₂ 反应 [式 (10)], 消耗 H₂O₂ 的量, 且生成的 Br⁻ 重复上述抑制过程。这种现象在卤素对有机物的高级氧化影响过程中具有一定的普遍性, 如胡钰博等^[15] 采用 UV/H₂O₂ 工艺降解海水养殖废水中的磺胺甲恶唑时, 也发现 Cl⁻ 对 OH[·] 和 H₂O₂ 具有类似作用。

如图 1(c) 所示, 试验结果表明, 中性条件 (pH 值=7) 更有利于 AAP 的去除, 其降解速率常数为 0.048 min⁻¹, pH 值为 5 和 7 时, 溶液中 H₂O₂ 较稳定, 受 UV 激发产生 OH[·] 的数量更多, 导致 AAP 降解速率加快。酸性次之, 此时 AAP 的降解速率常数为 0.044 min⁻¹, 这可能是因为酸性条件下, H₂O₂ 与 OH[·] 反应形成了大量的 HO₂[·] 抑制了 OH[·] 的产生^[16], 从而降低了反应速率。此外, 酸性条件下更容易形成 Br⁻ [式 (4) 和式 (8)], 致使 OH[·] 转化为氧化能力较弱的 RBSs。碱性条件下 AAP 的降解效果最差, AAP 的降解速率常数为 0.042 min⁻¹, 其主要有以下三方面原因: 一是 OH[·] 淬灭 OH[·] [式 (11)], 且 AAP 矿化产生的 CO₂ 在溶液中以 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 形

式存在, 它们对 OH[·] 也有清除作用^[17] [式 (12) ~ 式 (13)]; 二是 AAP 的水解效应, 随着 pH 值逐渐增加到 9, AAP 发生部分水解, 溶液中污染物以离子态 AAP⁻ 的形式存在^[18], 一些阴离子自由基 (如 Br₂^{-·}) 由于物理排斥作用使 AAP⁻ 降解效率变低; 三是 OH[·] 在碱性条件下会分解为 O^{·-}^[19], 不仅抑制了 AAP 去除效果, 还会影响 Br⁻ 的转化。

通过 TOC 含量的测定, 进一步研究了 AOPs 中 AAP 的去除是矿化还是转变为其他物质。如图 1 (d) 所示, 在 UV/H₂O₂ 体系中, 随着 H₂O₂ 物质的量浓度从 3.0 mmol/L 增加到 10.0 mmol/L, TOC 的去除率反而有所下降 (从 35.4% 降为 32.6%), 这可能是 H₂O₂ 的过量投加导致 OH[·] 发生了自淬灭, 体系中 OH[·] 浓度降低, 矿化效果变差。杨海燕等^[20] 研究 UV/H₂O₂ 降解环丙沙星时, 也发生因 H₂O₂ 浓度过

高抑制有机物去除效果的类似现象。且当 H₂O₂ 物质的量浓度增加时 (3 mmol/L 增至 10 mmol/L), Br⁻ (8.83 × 10⁻¹⁶ mmol/L 增至 9.34 × 10⁻¹⁶ mol/L) 等 RBSs 的稳态浓度并未明显增加 [图 2 (a)], 虽然 OH[·] 可以氧化 Br⁻ 并形成 Br[·], 但未活化的 H₂O₂ 还可将 Br[·] 还原为 Br⁻ [式 (10)], 进而导致 AAP 的矿化效果变差。因此, AAP 矿化效果降低是上述两种机制联合作用的结果。随着 Br⁻ 物质的量浓度从 0.5 mmol/L 增加至 2.0 mmol/L, TOC 去除率从 27.8% 降低至 9.9% [图 1 (d)], Br⁻ 的加入导致体系中不断生成难以矿化的物质, 如溴代有机物 (在 2.5 节产物分析中得到验证)。溴代有机物的生成可能与 RBSs 的稳态浓度有关, 当 Br⁻ 物质的量浓度从 0.5 mmol/L 增加到 2.0 mmol/L, Br₂^{-·} 的稳态浓度变化最为显著, 由 2.05 × 10⁻¹³ mol/L 增加至 1.37 ×

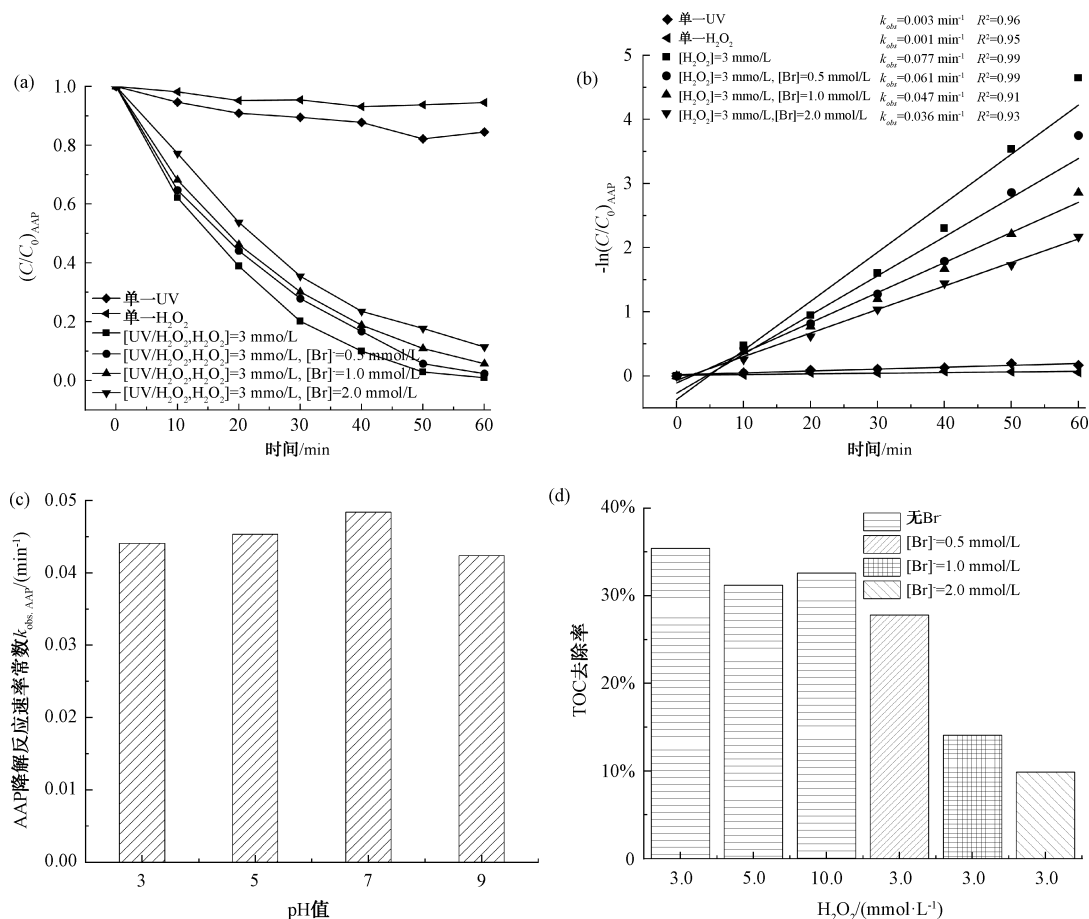


图 1 (a) Br⁻ 浓度对 AAP 降解效能的影响; (b) 拟一级动力学; (c) pH 值对 AAP 降解的影响以及 (d) UV/H₂O₂ 工艺氧化 AAP 过程的 TOC 去除率

Fig. 1 (a) Effect of Br⁻ Concentration on Degradation Efficiency of AAP; (b) Pseudo First-Order Kinetics; (c) Effect of pH Value on AAP Degradation; and (d) TOC Removal Rate of AAP Oxidation by UV/H₂O₂ Processes

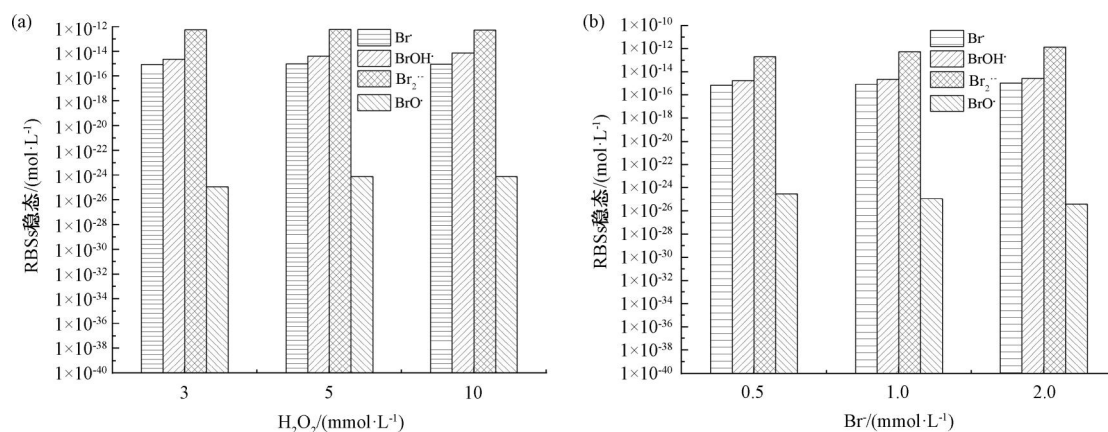
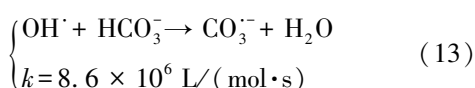
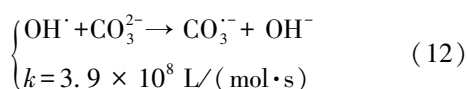
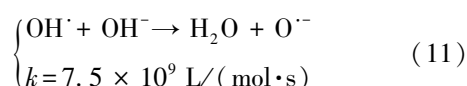
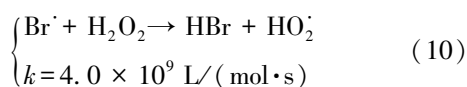


图 2 (a) H_2O_2 浓度和(b) Br^- 浓度对 RBSs 稳态浓度的影响

Fig. 2 (a) Effect of H_2O_2 Concentration; and (b) Br^- Concentration on Steady-State Concentration of RBSs

10^{-12} mol/L [图 2(b)], 上升了 1 ~ 2 个数量级, 这表明 Br_2^- 可能在溴代有机物的形成过程中发挥着重要的作用^[21]。



2.2 UV/ H_2O_2 / Br^- 体系中活性物种的鉴定及贡献

为了进一步探究 UV/ H_2O_2 / Br^- 体系中各活性物种降解 AAP 的贡献, 采用探针化合物 NB (1 mg/L)^[22] 来确定 $\text{OH}^\cdot$ 浓度, 因为在反应液中 NB 只与 $\text{OH}^\cdot$ 以 $3.9 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 的速率进行快速反应^[23]。此外, NB 在搅拌时的挥发量和被 UV 辐射的降解量也不容忽视, 具体反应动力学方程式如式 (14)。

$$k_{\text{obs, NB}} = k_{\text{obs, UV-NB}} + k_{\text{obs, Vol-NB}} + k_{\text{OH}^\cdot\text{-NB}} [\text{OH}^\cdot] \quad (14)$$

其中: $k_{\text{obs, NB}}$ 、 $k_{\text{obs, UV-NB}}$ 、 $k_{\text{obs, Vol-NB}}$ ——NB 在 UV/ H_2O_2 、UV 辐射、搅拌挥发 3 种条件降解时的拟一级动力学常数, min^{-1} ;

$k_{\text{OH}^\cdot\text{-NB}}$ ——NB 与 $\text{OH}^\cdot$ 的二级反应速率常数, $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$;

$[\text{OH}^\cdot]$ ——生成的 $\text{OH}^\cdot$ 物质的量浓度, mol/L 。

将 $k_{\text{obs, UV-NB}} = 0.0001 \text{ min}^{-1}$ 、 $k_{\text{obs, Vol-NB}} = 0.002 \text{ min}^{-1}$ 、 $k_{\text{obs, NB}} = 0.0388 \text{ min}^{-1}$ 代入式 (10) 中可得 $[\text{OH}^\cdot] = 1.57 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$, $k_{\text{OH}^\cdot\text{-AAP}} = 1.7 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 故 $k_{\text{obs, OH}^\cdot\text{-AAP}} = 0.016 \text{ min}^{-1}$ 。

通过 BQ 淬灭溶液中的 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 可计算出 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对 AAP 降解的贡献, 如图 3 所示, BQ 的加入抑制了 AAP 的降解, 根据式 (15) ~ 式 (16) 可算得 $C_{\text{O}_2^{\cdot-}, \text{AAP}}$ 。

$$C_{\text{O}_2^{\cdot-}, \text{AAP}} = (k_{\text{obs, AAP, Br}^-} - k_{\text{obs, AAP+BQ}}) / k_{\text{obs, AAP, Br}^-} \quad (15)$$

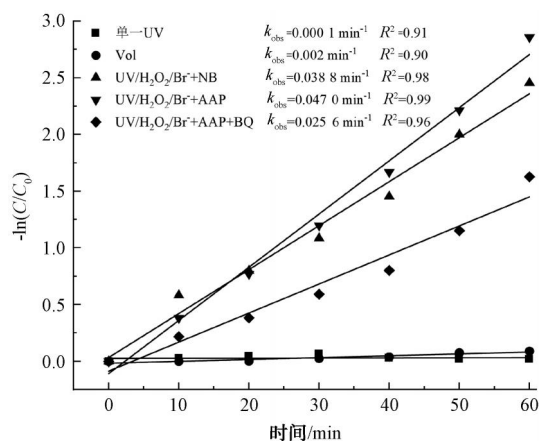
$$\begin{aligned} k_{\text{obs, AAP, Br}^-} &= k_{\text{obs, UV-AAP}} + k_{\text{obs, RBSs-AAP}} + \\ &k_{\text{obs, OH}^\cdot\text{-AAP}} + k_{\text{obs, O}_2^{\cdot-}, \text{AAP}} \end{aligned} \quad (16)$$

其中: $C_{\text{O}_2^{\cdot-}, \text{AAP}}$ —— $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对 AAP 降解的贡献率;

$k_{\text{obs, AAP}}$ 、 $k_{\text{obs, AAP+BQ}}$ ——UV/ H_2O_2 / Br^- 体系中 AAP 的降解速率常数、加入 BQ 后 AAP 的降解速率常数, min^{-1} 。

试验测得 $k_{\text{obs, AAP+BQ}} = 0.0256 \text{ min}^{-1}$ 、 $k_{\text{obs, AAP, Br}^-} = 0.0470 \text{ min}^{-1}$ 、 $k_{\text{obs, O}_2^{\cdot-}, \text{AAP}} = 0.0214 \text{ min}^{-1}$, 因此 $C_{\text{O}_2^{\cdot-}, \text{AAP}} = 45.5\%$ 。

Br^- 与 $\text{OH}^\cdot$ 会以 $1.1 \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 的速率反应生成 $\text{BrOH}^\cdot$, 并逐渐转化为 $\text{Br}^\cdot$ 、 Br_2^- 和 HOBr 等, 如式 (1) ~ 式 (7)。RBSs 可通过亲电取代或电子转移与酚类化合物反应转变为有机溴, Guo 等^[24] 研究 UV/Bromine 过程的自由基作用时, 发现 RBSs 与污染物反应, 并检测出多种溴化中间体。因此, RBSs 攻击 AAP 产生的结构变化对于 AAP 的降解具有一定贡献。通过式 (16), 代入 $k_{\text{obs, UV-AAP}} = 0.003 \text{ min}^{-1}$ 、



注: [H₂O₂] = 3 mmol/L, [AAP] = 10 mg/L, [NB] = 1 mg/L, [BQ] = 20 mg/L。

图 3 UV/H₂O₂/Br⁻体系中加入 NB、BQ 后 AAP 的去除

Fig. 3 AAP Removal after Dosing of NB and BQ in UV/H₂O₂/Br⁻ System

$k_{\text{OH}^{\cdot}\text{-AAP}} = 0.016 \text{ min}^{-1}$ 、 $k_{\text{obs, O}_2^{\cdot-}, \text{AAP}} = 0.0214 \text{ min}^{-1}$ 以及 $k_{\text{obs, AAP, Br}^{-}} = 0.0470 \text{ min}^{-1}$, 可以得到 $k_{\text{RBS-AAP}} = 0.0066 \text{ min}^{-1}$ 。综上, Br⁻存在条件下, UV、OH[·]、O₂^{·-}、RBSs 对降解 AAP 的相对贡献率分别为 6.4%、34.0%、45.5%、14.1%。

2.3 Br⁻的转化

如图 4 所示, 从无机 Br⁻转化角度来看, 在氧化过程中, 总无机 Br⁻发生了损失, Br⁻转化的部分可能由一些难以测得的 RBSs 和有机溴代副产物组成, 而 RBSs 在某个时刻的稳态浓度很低 (模拟物质的量浓度为 $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-26} \text{ mol/L}$), 因此, 推测该部分主要

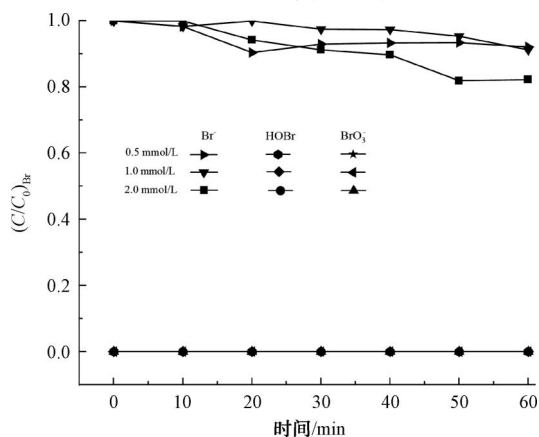


图 4 UV/H₂O₂ 体系中不同 Br⁻ 浓度条件下无机溴物种的转化

Fig. 4 Transformation of Inorganic Brominated Species in UV/H₂O₂ System

为有机溴代副产物, Wang 等^[25] 也通过检测无机 Br⁻ 的量来推测出有机溴代副产物的变化。随着 Br⁻ 物质的量浓度从 0.5 mmol/L 增加到 2.0 mmol/L, HOBr 和 BrO₃⁻ 并无生成, 且 Br⁻ 转化率很低, 在 Br⁻ 物质的量浓度为 2.0 mmol/L 时, Br⁻ 转化率最高为 18.0%, Br⁻ 物质的量浓度为 0.5 mmol/L 时, Br⁻ 转化率仅为 8.0%。而在 Wen 等^[26] 研究 O₃/PMS 体系中 Br⁻ 转化规律时, 发现 Br⁻ 转化率达到 37.7%, 并且观察到关键中间体 HOBr 以及最终溴化产物 BrO₃⁻ 的生成, 这表明不同工艺对于产物的形成具有显著影响。对于 Br⁻ 转化的部分, 本课题组前期试验已表明其为溴代有机物, 并发现 UV/PDS+Br⁻ 体系中可吸附有机卤素的生成量远远高于 UV/H₂O₂+Br⁻ 体系^[11]。

2.4 Br⁻转化的限制因素

如前所述, UV/H₂O₂ 氧化 Br⁻ 体系中无 HOBr 和 BrO₃⁻ 生成, 为了进一步探究 Br⁻ 转化的限制因素, 通过初始投加 1 mmol/L NaBrO 观察 H₂O₂、UV/H₂O₂、PDS 以及 UV/PDS 体系中 Br⁻ 和 BrO₃⁻ 浓度变化。结果表明, 在 UV/H₂O₂ 体系中, 随着反应的进行 (0 ~ 60 min), HOBr/OBr⁻ 物质的量浓度从 1.000 mmol/L 逐渐降低至 0.745 mmol/L, 而 Br⁻ 和 BrO₃⁻ 物质的量浓度分别从 0 增加至 0.23 mmol/L 和 0.025 mmol/L [图 5(a)]。HOBr/OBr⁻ 浓度的降低一方面是因为 UV 对其的光解作用 [11%, 图 5(c)]; 另一方面是部分未被活化的 H₂O₂ 的还原作用 (其中 H₂O₂ 分解的速率常数为 0.015 min⁻¹)。Chen 等^[27] 的研究也表明, HOBr 与 H₂O₂ 的直接反应导致了 UV/H₂O₂ 体系中 BrO₃⁻ 的生成量降低。在单独 H₂O₂ 体系中, HOBr/OBr⁻ 物质的量浓度从 1.000 mmol/L 逐渐降低至 0.688 mmol/L, Br⁻ 物质的量浓度从 0 增加至 0.311 mmol/L; 与 UV/H₂O₂ 相比, 单独 H₂O₂ 使 HOBr/OBr⁻ 转化为 Br⁻ 的转化率增加了 8.1%, 这表明 H₂O₂ 的还原作用对 Br⁻ 的生成起着重要影响。而 BrO₃⁻ 浓度无变化, 这是因为体系中仅有 H₂O₂, 无强氧化性的 OH[·]。同时, 为了比较不同体系对 HOBr 转化的影响, 设计了 UV/PDS 体系的试验, 由图 5(b) 可知, 单独 PDS 对 HOBr/OBr⁻、Br⁻ 以及 BrO₃⁻ 浓度变化无明显影响, 而 PDS 被 UV 活化后生成强氧化性的 SO₄^{·-}^[28], 快速氧化 HOBr/OBr⁻ 转化为 BrO₃⁻, 60 min 时, BrO₃⁻ 物质的量

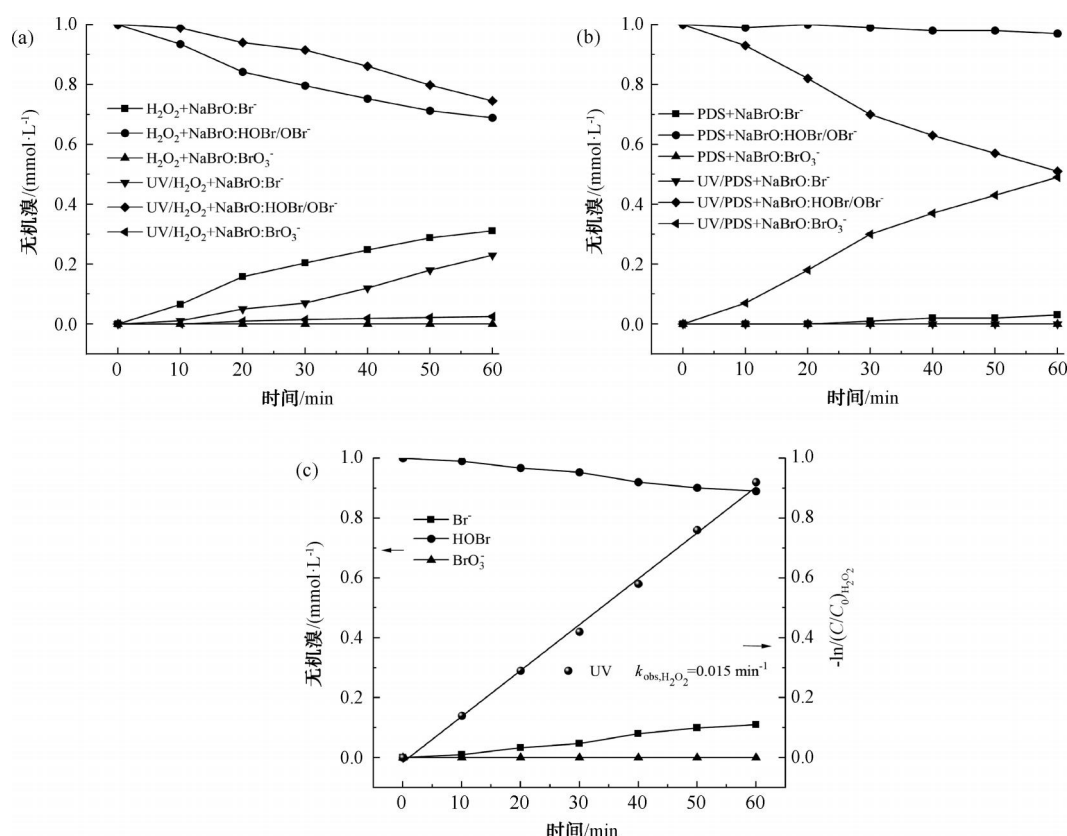


图 5 (a) H_2O_2 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系以及 (b) PDS 、 UV/PDS 体系转化 NaBrO 过程中 HOBr/OBr^- 、 Br^- 、 BrO_3^- 浓度变化; (c) UV 对 HOBr 转化以及 H_2O_2 分解的影响

Fig. 5 (a) Changes in Concentration of HOBr/OBr^- , Br^- and BrO_3^- during Transformation of NaBrO by H_2O_2 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ System; and (b) PDS and UV/PDS System and UV on HOBr Transformation; and (c) Influence of H_2O_2 Decomposition

浓度从 0 增加至 0.49 mmol/L, UV/PDS 氧化 HOBr/OBr^- 过程中, 无 H_2O_2 类似物质转化 HOBr/OBr^- 为 Br^- , 因此 UV/PDS 比 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对于 HOBr/OBr^- 的转化幅度更大。这些结果表明了 HOBr/OBr^- 在 BrO_3^- 的形成过程中承担着关键中间体的作用, HOBr 还原为 Br^- 是其转化的限制因素。

2.5 AAP 降解路径推测

H_2O_2 的还原作用影响了 Br^- 的转化, 为了进一步研究 AAP 及其产物的溴化过程, 根据 HPLC/MS 分析产物提出了 AAP 的反应路径, 结果如图 6 所示。由于 OH^- 在 AAP 苯环上取代作用, 会生成 1,3,4-羟基苯 (TP1)。同时随着 AAP 酚羟基对位上的 C-N 键断裂, RBS 攻酚羟基邻位, 会生成 2-溴酚 (TP2) 或对溴苯酚 (TP3)。此外, AAP 在 RBS 攻击下生成 2,6-二溴对乙胺苯酚 (TP4), TP4 被 ROS 氧化生成非芳香环的溴代有机物 (TP5), AAP 被 ROS 氧化导致乙酰氨基转化为硝基, 并且可能生成

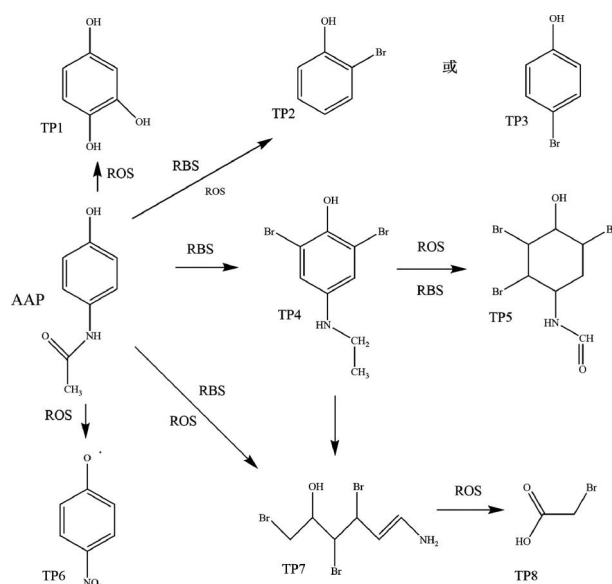


图 6 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Br}^-$ 体系中 AAP 可能的反应路径

Fig. 6 Possible Reaction Paths for AAP Degradation in $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Br}^-$ System

对硝基苯酚(TP6)。此外,AAP 在 ROS 和 RBS 的共同作用下也会被氧化开环,生成链状或小分子的溴代有机物,如 TP7 和 TP8。

3 结论

(1) UV/H₂O₂ 能高效去除 AAP,去除率可达 99.1%,降解 AAP 符合一级动力学模型,且线性关系较好;Br⁻ 浓度增加对 AAP 的去除和矿化具有抑制作用;中性条件有利于 AAP 的降解;TOC 去除率的降低是 OH[·] 的自淬灭以及 Br⁻、RBSs 捕获 H₂O₂ 两种机制共同作用的结果。

(2) 在 Br⁻ 存在条件下,UV、OH[·]、O₂^{·-}、RBSs 对 AAP 降解的相对贡献率分别为 6.4%、34.0%、45.5%、14.1%。

(3) UV/H₂O₂ 体系中,Br⁻ 的转化率低的原因是 HOBr 被 H₂O₂ 还原为 Br⁻;HPLC/MS 产物分析表明有机溴的形成是 RBSs 和 OH[·] 联合作用于 AAP 及其转化产物的结果。Br⁻ 物质的量浓度从 0.5 mmol/L 增加到 2.0 mmol/L,Br₂⁻ 的稳态浓度上升了 1~2 个数量级,其在有机溴形成过程中可能发挥重要作用。

参考文献

- [1] VO H N P, LE G K, NGUYEN T M H, et al. Acetaminophen micropollutant: Historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124391. DOI:10.1016/j.chemosphere. 2019. 124391.
- [2] AMINOSHARIAE A, KHAN A. Acetaminophen: Old drug, new issues [J]. *Journal of Endodontics*, 2015, 41(5): 588-593.
- [3] QUTOB M, HUSSEIN M A, AIAMRY K A, et al. A review on the degradation of acetaminophen by advanced oxidation process: Pathway, by-products, biotoxicity, and density functional theory calculation [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(29): 18373-18396.
- [4] 钱林波, 李航宇, 陈梦舫. 高级氧化技术修复苯并[a]芘污染土壤研究进展[J]. *环境化学*, 2022, 41(10): 3205-3213.
QIAN L B, LI H Y, CHEN M F. Research progress on the remediation of benzo[a]pyrene-contaminated soil by advanced oxidation technology [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(10): 3205-3213.
- [5] 詹露梦, 李文涛, 李梦凯, 等. 过流式 UV/H₂O₂ 反应器中阿特拉津降解动力学的测定及模拟评估[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(3): 982-991.
ZHAN L M, LI W T, LI M K, et al. Measurement and modeling of atrazine degradation kinetics in flow-through UV/H₂O₂ reactor [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(3): 982-991.
- [6] 孙云娜, 魏东洋, 刘芬, 等. UV/H₂O₂ 体系降解六氯苯动力学及其机理研究[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(s1): 66-70.
SUN Y N, WEI D Y, LIU F, et al. Degradation of hexachlorobenzene kinetics and mechanism analysis by UV/H₂O₂ system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(s1): 66-70.
- [7] SHI X Q, HUANG S J, YEAP T S, et al. A method to eliminate bromide interference on standard COD test for bromide-rich industrial wastewater [J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124804. DOI:10.1016/j.chemosphere. 2019. 124804.
- [8] XU B, ISKANDER S M, HE Z. Dominant formation of unregulated disinfection by-products during electrocoagulation treatment of landfill leachate [J]. *Environmental Research*, 2020, 182: 109006. DOI:10.1016/j.envres. 2019. 109006.
- [9] BERISTAIN-MONTIEL E, VILLALOBOS-PIETRINI R, NUÑEZ-VILCHIS A, et al. Polybrominated diphenyl ethers and organochloride pesticides in the organic matter of air suspended particles in Mexico valley: A diagnostic to evaluate public policies [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 15637. DOI:10.1016/j.envpol. 2020. 115637.
- [10] YANG Y, PIGNATELLO J J, MA J, et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2344-2351.
- [11] 颜亚玮, 蒋毅恒, 徐冉云, 等. 含 Br⁻ 废水高级氧化过程 AOX 生成特性研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(6): 111-120.
XIE Y W, JIANG Y H, XU R Y, et al. Characterization of AOX formation during advanced oxidation of Br⁻-containing wastewater [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(6): 111-120.
- [12] ACERO J L, PIRIOU P, VON GUNTEN U. Kinetics and mechanisms of formation of bromophenols during drinking water chlorination: Assessment of taste and odor development [J]. *Water Research*, 2005, 39(13): 2979-2993.
- [13] 程思. 紫外/过硫酸盐体系中溴酸盐生成规律的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
CHENG S. Bromate formation in UV/persulfate system [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [14] CARLSON J C, STEFAN M I, PARNIS J M, et al. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution [J]. *Water Research*, 2015, 84: 350-361. DOI:10.1016/j.watres. 2015. 04. 013.
- [15] 胡钰博, 马冬雪, 张亚男, 等. UV/H₂O₂ 对海水养殖废水中磺胺甲恶唑去除条件优化与降解机制分析[J]. *中国海洋大*

- 学学报(自然科学版), 2022, 52(11): 105–116.
- HU Y B, MA D X, ZHANG Y N, et al. Optimization of removal conditions and degradation mechanism of sulfamethoxazole in mariculture wastewater by UV/H₂O₂ [J]. Periodical of Ocean University of China, 2022, 52(11): 105–116.
- [16] 苟玺莹, 张盼月, 钱锋, 等. UV/H₂O₂ 降解水中对乙酰氨基酚的动力学及反应途径[J]. 环境科学学报, 2018, 38(6): 2123–2130.
- GOU X Y, ZHANG P Y, QIAN F, et al. Investigation on the degradation of acetaminophen by UV/H₂O₂: Degradation kinetics and reaction pathway[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(6): 2123–2130.
- [17] LEE Y M, LEE G, ZOH K D. Benzophenone-3 degradation via UV/H₂O₂ and UV/persulfate reactions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123591. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123591.
- [18] LI Y Y, SONG W H, FU W J, et al. The roles of halides in the acetaminophen degradation by UV/H₂O₂ treatment: Kinetics, mechanisms, and products analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 271: 214–222. DOI:10.1016/j.cej.2015.02.090.
- [19] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(20): 4790–4797.
- [20] 杨海燕, 贾九敏, 郭金鹏. UV/H₂O₂ 降解磺胺甲恶唑和环丙沙星的对比研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(13): 82–86.
- YANG H Y, JIA J M, GUO J P. Comparative study on degradation of sulfamethoxazole and ciprofloxacin in UV/H₂O₂ process[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(13): 82–86.
- [21] ZHANG K, PARKER K M. Halogen radical oxidants in natural and engineered aquatic systems [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(17): 9579–9594.
- [22] BANDY J, SHEMER H, LINDEN K G. Impact of lamp choice and H₂O₂ dose on photodegradation of nitrobenzene [J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(5): 973–980.
- [23] YANG L M, YU L E, RAY M B. Photocatalytic oxidation of paracetamol: Dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(2): 460–465.
- [24] GUO K H, ZHENG S S, ZHANG X W, et al. Roles of bromine radicals and hydroxyl radicals in the degradation of micropollutants by the UV/bromine process [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(10): 6415–6426.
- [25] WANG Z Y, AN N, SHAO Y S, et al. Experimental and simulation investigations of UV/persulfate treatment in presence of bromide: Effects on degradation kinetics, formation of brominated disinfection byproducts and bromate [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116767. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116767.
- [26] WEN G, QIANG C, FENG Y B, et al. Bromate formation during the oxidation of bromide-containing water by ozone/peroxymonosulfate process: Influencing factors and mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 316–324. DOI:10.1016/j.cej.2018.06.186.
- [27] CHEN Z H, LI X C, ZHANG S J, et al. Overlooked role of peroxides as free radical precursors in advanced oxidation processes [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(4): 2054–2062.
- [28] ZHANG R C, SUN P Z, BOYER T H, et al. Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/H₂O₂, and UV/PDS [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(5): 3056–3066.

(上接第 111 页)

- [15] XIE W M, NI B J, THOMAS S, et al. Characterization of autotrophic and heterotrophic soluble microbial product (SMP) fractions from activated sludge[J]. Water Research, 2012, 46(19): 6210–6217.
- [16] LI Y, LI H X, HUANG J. An approximation method for evaluating flash flooding mitigation of sponge city strategies-A case study of Central Geelong [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 257: 120525. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120525.
- [17] FERIS K, OTTO C, TINKER J. Electrostatic interactions affect nanoparticle-mediated toxicity to gram-negative bacterium *Pseudomonas aeruginosa* PAO [J]. Langmuir, 2010, 26(6): 4429–4436.
- [18] YANG L, ZHANG W, NIU J F, et al. Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles [J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5164–5173.