

污水处理与回用

林常春, 徐栋, 王昕, 等. UV/Cu(II)/亚硫酸盐自氧化工艺去除水中典型新污染物布洛芬[J]. 净水技术, 2025, 44(4): 81-87.

LIN C C, XU D, WANG X, et al. Degradation of typical emerging contaminant ibuprofen in water by UV/Cu(II)/sulfite auto-oxidation process[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(4): 81-87.

UV/Cu(II)/亚硫酸盐自氧化工艺去除水中典型新污染物布洛芬

林常春¹, 徐 栋², 王 昕³, 邓 靖^{3,*}

(1. 浙江工业大学工程设计集团有限公司, 浙江杭州 310014; 2. 浙江水利水电学院环境科学与工程学院, 浙江杭州 310018; 3. 浙江工业大学土木工程学院, 浙江杭州 310000)

摘 要 【目的】 全球城市化进程加速与工业活动密集化的背景下,新污染物在水环境中的残留及迁移转化规律已成为水处理领域的研究焦点。因其在污水处理厂中的不完全去除及环境持久性,已在全球地表水中广泛检出,亟需开发兼具高效降解能力与环境相容性的新型水处理工艺。【方法】 文章研究了紫外(UV)/Cu(II)/亚硫酸盐自氧化工艺对水中典型新污染物布洛芬(IBP)的降解规律,探讨了溶液 pH、亚硫酸盐与 Cu(II)用量对 IBP 降解的影响,分析了不同自由基的作用机制,提出了 IBP 可能的降解途径。【结果】 结果表明,UV/Cu(II)/亚硫酸盐自氧化工艺对 IBP 的降解符合准一级动力学模型,Cu(II)有效促进了 UV/亚硫酸盐工艺对 IBP 的降解,降解速率常数由 $0.047\ 64\ \text{min}^{-1}$ 增加至 $0.130\ 51\ \text{min}^{-1}$,同时亚硫酸盐分解速率提升。IBP 的降解速率与亚硫酸盐浓度呈正相关,弱碱性 pH 值(8.0)以及较低浓度($5\ \mu\text{mol/L}$) Cu(II)均有利于降解。硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)是降解 IBP 主要的活性自由基,贡献率高达 51.64%,而羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的贡献率仅为 15.45%。【结论】 CuOH^+ 与亚硫酸盐络合协同 UV 活化亚硫酸盐,导致更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 产生,加速了 IBP 降解。在 UV/Cu(II)/亚硫酸盐自氧化工艺中,共检出 13 种 IBP 的降解产物,由此提出了 4 种可能的转化途径,包括羟基化、脱羧化、羰基化和脱甲基化反应。

关键词 紫外(UV) 亚硫酸盐 二价铜离子 自氧化工艺 布洛芬

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)04-0081-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.04.010

Degradation of Typical Emerging Contaminant Ibuprofen in Water by UV/Cu(II)/Sulfite Auto-Oxidation Process

LIN Changchun¹, XU Dong², WANG Xin³, DENG Jing^{3,*}

(1. Zhejiang University of Technology Engineering Design Group Co., Ltd., Hangzhou 310014, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang University of Water Resources and Electric Power, Hangzhou 310018, China;

3. School of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310000, China)

Abstract [Objective] Under the background of the acceleration of global urbanization and the intensification of industrial activities, the law of residual, migration and transformation of emerging pollutants in water environment has become the focus of

[收稿日期] 2024-12-26

[基金项目] 国家自然科学基金(51978618);浙江省自然科学基金(LZ24E080005, LY21E080018);浙江省自然科学基金联合基金(LZJWZ23E080001)

[作者简介] 林常春(1986—),男,高级工程师,主要从事供水、污水、防涝相关工程规划和设计工作,E-mail:linchangchun@azut.cn。

[通信作者] 邓靖(1980—),男,副教授,博士生导师,研究方向为饮用水水质安全保障理论与工艺技术,E-mail:zjut_djing@163.com。

research in the field of water treatment. Due to its incomplete removal in wastewater treatment plants and environmental persistence, it has been widely detected in surface water worldwide, and there is an urgent need to develop new water treatment processes with both efficient degradation capacity and environmental compatibility. [Methods] In this paper, the degradation of ibuprofen (IBP) by UV/Cu(Ⅱ)/sulfite auto-oxidation process was investigated. The effects of pH, sulfite and Cu(Ⅱ) dosage on the degradation of IBP were evaluated. [Results] The mechanisms of different free radicals were explored, and the possible degradation pathways of IBP were proposed. The result demonstrated that the degradation of IBP by UV/Cu(Ⅱ)/sulfite auto-oxidation process was in accordance with the pseudo-first order kinetic model. Cu(Ⅱ) effectively facilitated IBP degradation in UV/sulfite process, and the degradation rate constant of IBP increased from 0.04764 min^{-1} to 0.13051 min^{-1} , while the sulfite decomposition rate increased. The degradation rate of IBP was positively correlated with the concentration of sulfite, and weak alkaline pH value (8.0) and low concentration ($5 \mu\text{mol/L}$) of Cu(Ⅱ) were found to be conducive to the degradation. Sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) served as the primary active radical responsible for IBP degradation, with the contribution rate of 51.64%, and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) only contributed 15.45%. [Conclusion] Synergistic sulfite activation by UV irradiation and CuOH^+ complexes produced more $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$, accelerating IBP degradation. In the UV/Cu(Ⅱ)/sulfite auto-oxidation process, a total of 13 degradation products of IBP were detected, which suggested 4 possible transformation pathways, including hydroxylation, decarboxylation, carbonylation and demethylation.

Keywords ultraviolet (UV) sulfite divalent copper ion auto-oxidation process ibuprofen (IBP)

布洛芬 (IBP) 是一种非甾体抗炎药 (NSAID), 是许多“非处方药”的有效成分之一, 广泛应用于缓解疼痛和退烧^[1]。IBP 的广泛使用以及它对常规水处理工艺的耐受性, 使其在废水和地表水中被频繁检出, 也被选为靶向顽固性药品和个人护理产品 (PPCPs)^[2], 并且可能会诱使微生物产生抗性基因, 从而改变生态系统中微生物的结构和群落。同时, 它们还具有食物链或者食物网的富集效应, 会破坏生态系统的平衡。此外, IBP 对免疫系统、肝脏和心血管还具有慢性毒性^[3]。在天然水体中, IBP 质量浓度水平一般为 ng/L , 甚至可以达到 $\mu\text{g/L}$ ^[1,4]。此外, IBP 常与其他非甾体抗炎药联合使用, 在饮用水中可检出其残留^[5]。

亚硫酸盐具有来源丰富、成本低、生态毒性低等优点, 是一种生产高活性物质的前体物, 亚硫酸盐在水处理领域越来越受到研究者的关注^[6]。已有研究^[7-8]发现, Cu(Ⅱ) 能够在很宽的 pH 范围内表现出有效的亚硫酸盐活化性能。在弱碱性条件下, Cu(Ⅱ) 表现出良好的促进作用。在紫外 (UV)/Cu(Ⅱ)/亚硫酸盐工艺中, Cu(Ⅱ) 和 UV 联合作用激活亚硫酸盐生成亚硫酸根自由基 ($\text{SO}_3^{\cdot-}$), 随后 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 氧化产生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 过硫酸盐根自由基 ($\text{SO}_5^{\cdot-}$) 和 $\cdot\text{OH}$ ^[6]。

本研究提出了一种添加 Cu(Ⅱ) 并暴露于空气中的 UV/Cu(Ⅱ)/亚硫酸盐工艺, 应用于天然水体的处理, 改善水质, 是一种绿色而又高效的新工艺。主要研究内容如下: (1) 考察 Cu(Ⅱ) 对 UV/亚硫酸盐降解过程的促进作用, 探索该体系对 IBP 的降解

效率和机理; (2) 探讨亚硫酸盐浓度、Cu(Ⅱ) 浓度、pH 等操作条件对 UV/Cu(Ⅱ)/亚硫酸盐工艺的影响; (3) 通过淬灭试验和探针试验探索该工艺的作用机理, 评价主要活性物质的相对贡献, 并且提出 IBP 的降解途径。

1 试验材料与方法

1.1 化学品和材料

亚硫酸钠、十水四硼酸钠、苯甲酸 (BA)、五水硫酸铜、硝基苯 (NB) 购自上海麦克林生化有限公司。IBP、磷酸二氢钾、乙腈、5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸, DTNB) 购自上海阿拉丁生化科技有限公司。磷酸氢二钠、硫酸、氢氧化钠、甲醇 (MeOH) 和叔丁醇 (TBA) 购自国药化学试剂有限公司。

1.2 试验步骤

在培养皿中进行批量试验。将 1 mmol/L 亚硫酸钠加入 100 mL 含有 IBP 和五水硫酸铜的溶液中, 然后加入 10 mmol/L 四硼酸钠缓冲溶液并用硫酸或氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值至 8.0, 置于 UV 灯下。试验均在自制的准直平行光束装置中进行, 该装置配有一盏低压 UV 汞灯 (75 W , 飞利浦, 荷兰), 波长为 253.7 nm 。在试验前将 UVC 灯预热 30 min 以获得稳定的光强。在控制系统 (无曝气) 中, 溶液的自由表面向空气开放。在预设的时间间隔, 从反应溶液中取出样品, 并立即用 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠溶液淬灭反应, 通过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后使用高效液相色谱 (HPLC) 分析残余 IBP 浓度。所有试验至少进行 2 次, 并设置误差棒。

1.3 分析方法

基于自由基稳态模型,计算了 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中各自由基对 IBP 降解的相对贡献,如式(1)。

$$k'_{\text{obs}} = k'_{\text{UV,IBP}} + k'_{\text{sulfite,IBP}} + k'_{\text{Cu(II),IBP}} + k'_{\text{UV/Cu(II),IBP}} + k_{\text{OH,IBP}}c(\cdot\text{OH})_{\text{SS}} + k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{IBP}}c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{SS}} + k_{\text{其他,IBP}}c(\text{其他})_{\text{SS}} \quad (1)$$

其中: $k'_{\text{UV,IBP}}$ 、 $k'_{\text{亚硫酸盐,IBP}}$ 、 $k'_{\text{Cu(II),IBP}}$ 、 $k'_{\text{UV/Cu(II),IBP}}$ ——单独 UV 光解、单独亚硫酸盐氧化、单独 Cu(II)氧化和 UV/Cu(II)工艺的一级速率常数, min^{-1} ;

$k_{\text{OH,IBP}}$ 、 $k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{IBP}}$ —— $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等与 IBP 反应的二级速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$;

$c(\cdot\text{OH})_{\text{SS}}$ 、 $c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{SS}}$ —— $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的稳态浓度, mol/L ;

$c(\text{其他})_{\text{SS}}$ —— $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的稳态浓度, mol/L 。

NB 只能与 $\cdot\text{OH}$ 快速反应 [$k = 3.9 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$]。BA 与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的二级速率常数分别为 $5.9 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 和 $1.2 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ [9-10]。因此,以 NB 和 BA 为探针进行动力学试验,结合式(1)~式(3)计算 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中的 $c(\cdot\text{OH})_{\text{SS}}$ 、 $c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{SS}}$ 和 $c(\text{其他})_{\text{SS}}$,确定不同活性物种的相对贡献。

$$k'_{\text{NB}} = k_{\text{OH,NB}}c(\cdot\text{OH})_{\text{SS}} \quad (2)$$

$$k'_{\text{BA}} = k_{\text{OH,BA}}c(\cdot\text{OH})_{\text{SS}} + k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{BA}}c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{SS}} \quad (3)$$

其中: k'_{NB} 和 k'_{BA} ——UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中 NB 和 BA 降解的一级速率常数, min^{-1} ;

$k_{\text{OH,NB}}$ 和 $k_{\text{OH,BA}}$ ——NB 和 BA 与 $\cdot\text{OH}$ 反应的二级速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$;

$k_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{BA}}$ ——BA 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应的二级速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

用 DTNB 改良比色法测定亚硫酸盐浓度变化 [8],使用 Hitachi U4150 紫外-可见分光光度计在 412 nm 波长下读取并记录所得溶液的吸光度。采用高效液相色谱 (LC-20A, 岛津, 日本) 检测 IBP、NB、BA 的浓度,检测波长分别为 230 nm、263 nm、223 nm。采用超高效液相色谱-质谱 (UPLC-Q

Active Orbitrap/MS) 对 IBP 的降解产物进行鉴定,质谱仪在负电子喷雾电离 (ESI⁻) 模式下工作。

2 结果与讨论

2.1 不同工艺中 IBP 降解效率的比较

为了评估 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺的性能,选择 IBP 作为模型污染物,并研究了其在水溶液中的降解情况。图 1(a) 比较了工艺中 IBP 的降解效果,单独使用 UV、亚硫酸盐、Cu(II) 或者 UV/Cu(II) 工艺几乎不会导致 IBP 降解。在 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中,76.61% 的 IBP 在 30 min 内被降解,而 UV/亚硫酸盐工艺仅能降解 61.61% 的 IBP,在没有 UV 照射的情况下,IBP 只有 36.46% 被降解 [Cu(II)/亚硫酸盐工艺]。如图 1(b) 所示,亚硫酸盐在 10 min 内快速消耗,与 UV/亚硫酸盐工艺相比,Cu(II) 的加入促进了亚硫酸盐的分解,亚硫酸盐消耗量在 2 min 时从 37.20% 迅速提高至 67.49%,在 10 min 时已经达到 94.82%,因此 15 min 后 IBP 几乎不再降解。肯德尔系数 (τ),也称为肯德尔和谐系数 (Kendall's coefficient of concordance),是一种用于评价多个等级变量相关程度的统计量 [11]。根据肯德尔相关性分析计算 [式(4)] 得出肯德尔系数为 1.44。结果表明,Cu(II) 的加入对 UV/亚硫酸盐自氧化工艺促进效果良好。因此,UV、Cu(II) 和亚硫酸盐之间的相互作用可以解释 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中降解速率的提高。

$$\tau = \frac{k_{\text{obs, I}}}{\sum k_{\text{obs, II}}} \quad (4)$$

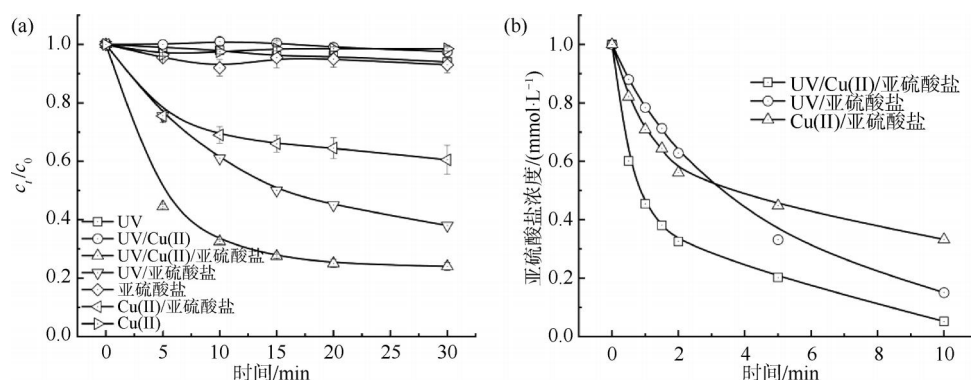
其中: τ ——肯德尔系数;

$k_{\text{obs, I}}$ ——UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺的一级反应速率常数, min^{-1} ;

$k_{\text{obs, II}}$ ——各次一级的反应速率常数, min^{-1} ,包括 UV/亚硫酸盐工艺、Cu(II)/亚硫酸盐工艺、UV/Cu(II) 工艺、单独使用 UV、单独使用 Cu(II) 以及单独使用亚硫酸盐。

2.2 初始 pH 的影响

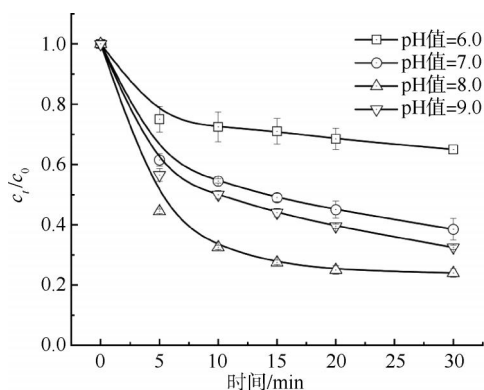
由于金属离子和亚硫酸盐的种类分布主要取决于 pH [6],在 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中,pH 是 IBP 降解的关键变量,它会影响 Cu(II) 和亚硫酸盐的形态分布。如图 2 所示,在 pH 值 < 7.0 或者 pH 值 > 9.0 时,IBP 降解均受到不同程度的抑制作用。



注: $c(\text{IBP})_0 = 5.0 \mu\text{mol/L}$, $c[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 5.0 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{亚硫酸盐})_0 = 1.0 \text{ mmol/L}$, pH 值 = 8.0; C_t 为 t 时刻物质浓度,下同。

图 1 (a) 不同工艺中 IBP 的降解情况; (b) 不同工艺中亚硫酸盐的消耗情况

Fig. 1 (a) Degradation of IBP in Different Processes; (b) Consumption of Sulfite in Different Process

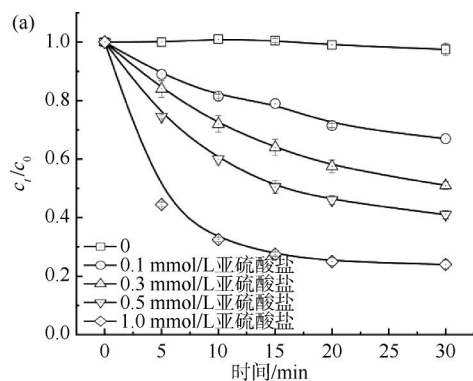


注: $c(\text{IBP})_0 = 5.0 \mu\text{mol/L}$, $c[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 5.0 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{亚硫酸盐})_0 = 1.0 \text{ mmol/L}$ 。

图 2 初始 pH 值对 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中 IBP 降解的影响

Fig. 2 Effect of Initial pH Value on IBP Degradation in UV/Cu(II)/Sulfite Process

这是因为酸性 pH 更有利于 SO_2 的形成,从而降低 SO_3^{2-} 的有效浓度^[6];而在碱性条件 (pH 值 = 8.0)



注: $c(\text{IBP})_0 = 5.0 \mu\text{mol/L}$, $c[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 5.0 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{亚硫酸盐})_0 = 1.0 \text{ mmol/L}$, pH 值 = 8.0。

图 3 (a) 亚硫酸盐和 (b) Cu(II) 用量对 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中 IBP 降解的影响。

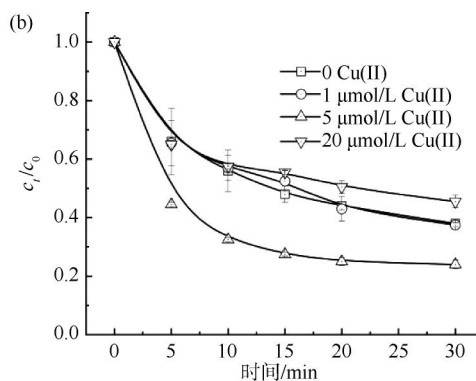


Fig. 3 Effect of Dosages of (a) Sulfite and (b) Cu(II) on Degradation of IBP in UV/Cu(II)/Sulfite Process

中, Cu 物种以 Cu^{2+} 、 CuOH^+ 以及 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 颗粒的形式存在, 亚硫酸盐以 SO_3^{2-} 离子的形式存在^[8], CuOH^+ 对 SO_3^{2-} 反应更强导致 $\text{Cu}(\text{II})$ - SO_3^{2-} 络合物的产生^[7], 加速了 IBP 在 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中的降解。但在 pH 值 > 9.0 时, 游离 $\text{Cu}(\text{II})$ 完全沉淀^[8], 抑制了反应。因此, 选择 pH 值 = 8.0 作为 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺的最佳条件。

2.3 亚硫酸盐与 Cu(II) 用量的影响

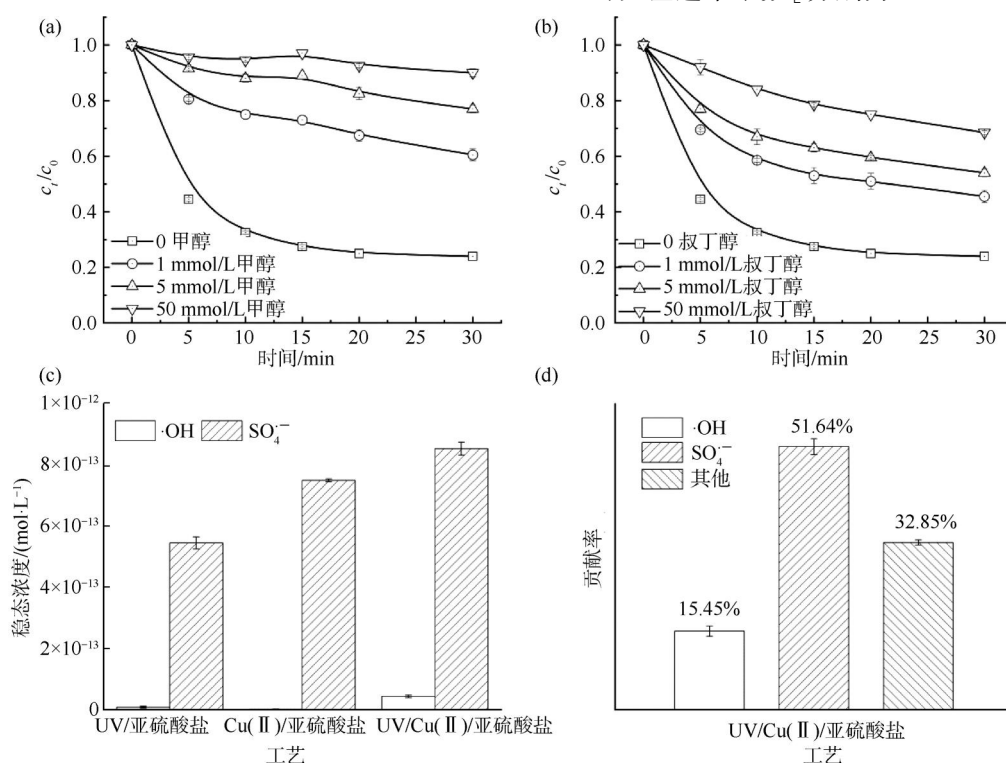
IBP 的降解效果也受到 Cu(II) 和亚硫酸盐浓度的影响 (图 3)。如图 3(a) 所示, 当亚硫酸盐浓度从 0.1 mmol/L 增加到 1.0 mmol/L 时, IBP 的去除率从 33.26% 增加到 76.61%。由于氧气的持续存在, 适当浓度 (1.0 mmol/L) 的亚硫酸盐在 Cu(II) 和 UV 的联合作用下引起 IBP 的快速降解。但如果亚硫酸盐的浓度过高, 这些反应会迅速消耗溶解氧并维持一定时间的厌氧状态并且过量的亚硫酸盐可以捕获反应性物质^[12], 可能会抑制整个自由基链机

制的初始反应和 IBP 的初始降解速率。由图 3(b)可知,低浓度的 Cu(II)促进了 IBP 的降解,但一旦其浓度增加,在反应 10 min 后,它反而略有抑制,这可能是由于 Cu(II)和 UV 对亚硫酸盐的竞争。因此,选择较低浓度(5 $\mu\text{mol/L}$)Cu(II)对 IBP 的降解效果更优。

2.4 自由基的作用和降解机理

为了更好地了解 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中可能的降解机理,通过淬灭试验确定主要的自由基类型。TBA 是一种有效的 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂,MeOH 通常用作 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂^[9]。如图 4(a)所示,随着 MeOH 的加入,IBP 的去除率分别从 76.61% 下降到 37.97%、23.37% 和 9.35%。如图 4(b)所示,由于 TBA 的参与,去除率分别下降了 23.68%、29.88% 和 45.24%。从淬灭的效果可得出, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是 UV/Cu(II)/亚硫酸盐体系中的主要活性自由基。为了进一步探究 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的贡献,选取 NB 和 BA 作为探针化合物进行计算。NB 对大多数氧化剂呈惰性,但与 $\cdot\text{OH}$ 迅速反应,而 BA 容易受到 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 这 2 种自由基的攻击^[9-10]。如图 4(c)所

示,计算了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 分别在 UV/亚硫酸盐工艺、Cu(II)/亚硫酸盐工艺和 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中的稳态浓度。相比于 UV/亚硫酸盐工艺,UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的浓度都有所增加,但 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的稳态浓度远远大于 $\cdot\text{OH}$ 。用拟一阶速率定律模拟了 NB 和 BA 在 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中的降解情况,得到的速率常数分别为 0.010 4 min^{-1} 和 0.077 2 min^{-1} 。然后,根据式(2)和式(3)计算得出 $c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}$ 和 $c(\cdot\text{OH})_{\text{ss}}$ 的稳态浓度分别为 $8.54 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ 和 $4.45 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ 。这些浓度与其他高级氧化工艺中得到的浓度相当,例如 Mn(VII)/CaSO₃ 工艺降解 IBP 过程中 $c(\text{SO}_4^{\cdot-})_{\text{ss}}$ 和 $c(\cdot\text{OH})_{\text{ss}}$ 分别为 $9.79 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ 和 $3.72 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ ^[13]。此外,Yang 等^[14]也计算并验证了阳极氧化工艺中这 2 种自由基的稳态浓度,其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度通常为 $1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ 。最后,如图 4(d)所示,根据 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 与 IBP 的反应速率常数[分别为 $1.32 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$



注: $c(\text{IBP})_0 = 5.0 \mu\text{mol/L}$, $c[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 5.0 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{亚硫酸盐})_0 = 1.0 \text{ mmol/L}$, pH 值 = 8.0。

图 4 (a) 甲醇和 (b) 叔丁醇的用量对 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中 IBP 降解的影响; (c) 不同工艺中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度; (d) UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率

Fig. 4 Effect of Dosage of MeOH (a) and (b) TBA on Degradation of IBP in UV/Cu(II)/Sulfite Process; (c) Steady-State Concentrations of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ in Different Processes; (d) Contribution Rate of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ in UV/Cu(II)/Sulfite Process

和 $7.2 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$]^[13], 计算得出这 2 种自由基贡献率分别为 51.64% 和 15.45%。在 UV/Cu(II)/亚硫酸盐反应过程中产生了 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等多种自由基, $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 持续循环转化^[12], 直至亚硫酸盐完全消耗, 其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是该工艺降解 IBP 的主要活性物种。如图 5 所示, 基于试验数据和文献提出了可能的反应机理: ① UV 和 Cu(II) 共同充当亚硫酸盐氧化的催化剂, CuOH^+ 是 Cu(II) 在

pH 值 = 8.0 时的主要形态^[8], CuOH^+ 与亚硫酸盐反应形成 $\text{Cu(II)}-\text{SO}_3^{2-}$ 络合物, 协同 UV 活化亚硫酸盐产生了 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ^[7-8], 随后促进反应性 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生, 这两者又会与 SO_3^{2-} 反应产生新的 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ^[12]; ② $\text{Cu(II)}-\text{SO}_3^{2-}$ 络合物还原成 $\text{Cu(I)}-\text{SO}_3^{2-}$ 络合物, 最终氧化为 Cu(II) 并产生 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ^[6-7]。Cu(II) 不仅加速了含硫自由基的循环反应, 还产生了更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。

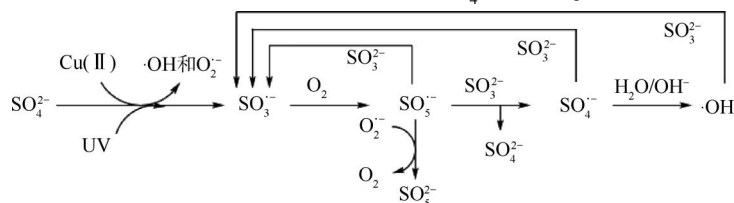


图 5 有氧条件下 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中硫物种的转化途径

Fig. 5 Transformation Pathway of Sulfur Species in UV/Cu(II)/Sulfite Process under Aerobic Conditions

2.5 IBP 的降解产物和转化途径

根据鉴定的中间体和产物, 提出了 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺降解 IBP 的途径 (图 6)。IBP 的降解机理可分为羟基化、脱羧化、脱甲基化和脱

甲基化等反应。IBP 侧链的 C_3 、 C_4 和羧基旁的 C_{11} 以及苯环易受到 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的攻击, 在 IBP 降解开始时观察到单羟基化, 产物 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 有 4 种同分异构体 ($\text{P}_1 \sim \text{P}_4$), 质荷比 (m/z) 为 222.120 0, 是最常

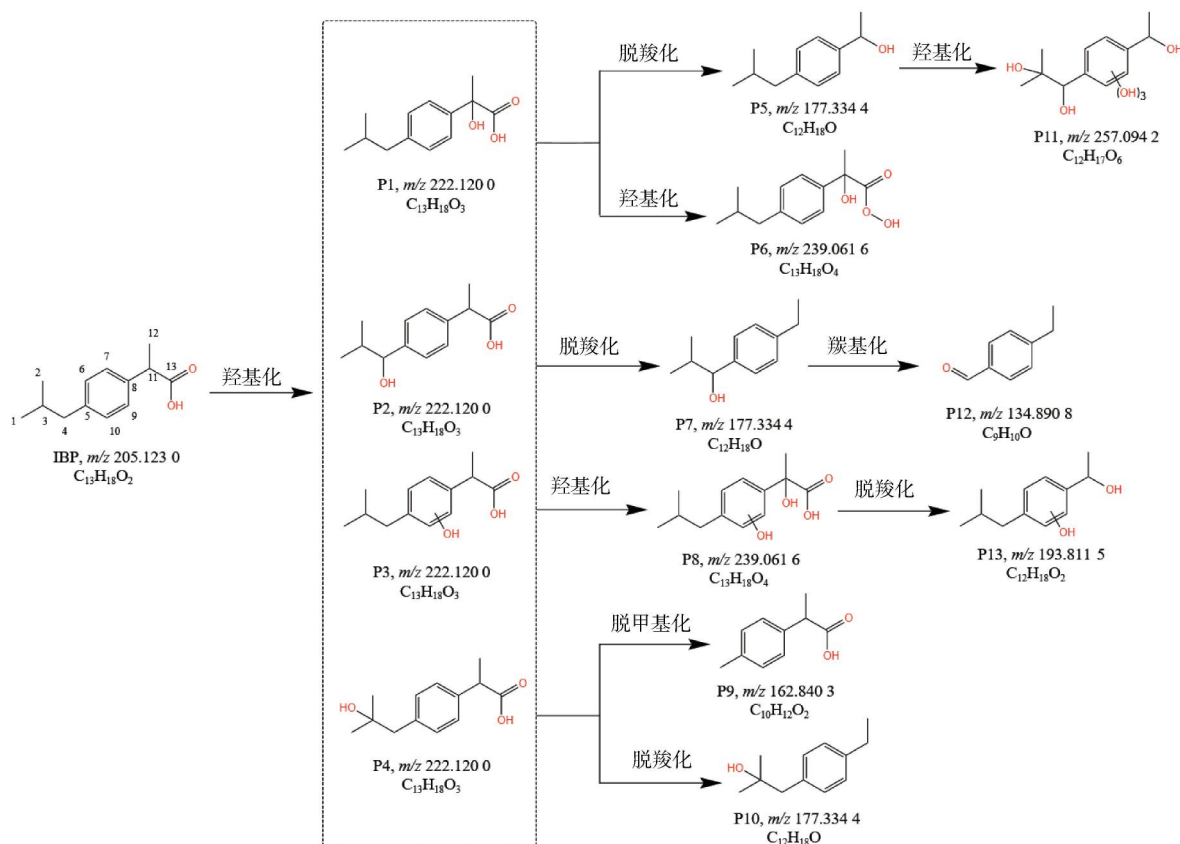


图 6 IBP 在 UV/Cu(II)/亚硫酸盐工艺中的降解路径

Fig. 6 Degradation Pathway of IBP in UV/Cu(II)/Sulfite Process

检测到的中间产物,其中 P_3 对环境有害。 P_1 有 2 条路径可以继续反应:一是羧基上的 $-H$ 被 $\cdot OH$ 取代产生 P_6 ;二是 C_{11} 脱羧化产生较小的芳香族产物 P_5 ;然后 P_5 上 C_3 、 C_4 、 C_{11} 和苯环上的 $-H$ 被 $\cdot OH$ 取代产生多羟基化产物 P_{11} 。 P_2 中的 C_{11} 受到自由基攻击后脱羧化产生了 P_7 , P_7 中的 C_4 羰基化产生了 P_{12} 。 P_3 中的 C_{11} 容易羟基化产生 P_8 ,然后 C_{11} 继续受到 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot OH$ 的攻击脱羧化产生 P_{13} 。 P_4 中 C_4 和 C_{11} 分别脱甲基化产生 P_9 ,脱羧化产生 P_{10} 。其中, P_5 、 P_7 、 P_{10} 为 m/z 为 177.334 4 的同分异构体, P_6 、 P_8 为 m/z 为 239.061 6 的同分异构体。最后,这些产物可能进一步分解成小分子碳链^[1]。

3 结论

当 pH 值 = 8.0 时,低浓度 (5 $\mu\text{mol/L}$) 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 可以有效激活亚硫酸盐,并在有氧的情况下,促进 IBP 的降解,降解过程高度依赖于 pH、 $\text{Cu}(\text{II})$ 和亚硫酸盐的浓度。虽然在 UV/ $\text{Cu}(\text{II})$ /亚硫酸盐工艺中形成了多种活性自由基 ($SO_3^{\cdot -}$ 、 $SO_5^{\cdot -}$ 、 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot OH$),但 $SO_4^{\cdot -}$ 的贡献率最高 (51.64%),是 IBP 降解的主要原因。同时, $\text{Cu}(\text{II})$ 的加入促进产生了更多的 $\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot -}$ 。 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 UV 共同活化亚硫酸盐,并且促进了含硫自由基相互转化,证明了 $\text{Cu}(\text{II})$ 强化亚硫酸盐产生活性物种的能力,在水处理领域具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] RASTOGI A, CHAUDHARY S, TIWARI M K, et al. Ibuprofen degradation by mixed bacterial consortia: Metabolic pathway and microbial community analysis [J]. Chemosphere, 2024, 359: 142354. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.142354.
- [2] REBOLLO B, JIMÉNEZ A, TRUJILLANO R, et al. Hydrocalumite- TiO_2 hybrid systems synthesized from aluminum salt cake for photodegradation of ibuprofen [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 112395. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112395.
- [3] 梁曼丽,王耀威,付小洁,等. 硅铁合金催化臭氧氧化水中布洛芬[J]. 净水技术, 2020, 39(1): 80-85, 113.
LIANG M L, WANG Y W, FU X J, et al. Catalytic ozonation of ibuprofen in water by ferrosilicon alloy [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(1): 80-85, 113.
- [4] ALNEYADI S S, SA S, ALJASMI S N, et al. Ibuprofen removal from water using the IB-COF covalent organic framework [J]. Journal of Hazardous Materials Advances, 2024, 15: 100451. DOI: 10.1016/j.hazadv.2024.100451.
- [5] SIBIYA A, SELVARAJ C, SINGH S K, et al. Toxicological study on ibuprofen and selenium in freshwater mussel *Lamellidens marginalis* and exploring the microbial cytochrome through modelling and quantum mechanics approaches for its toxicity degradation in contaminated environment [J]. Environmental Research, 2024, 257: 119331. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119331.
- [6] WU S, SHEN L, LIN Y, et al. Sulfite-based advanced oxidation and reduction processes for water treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128872. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128872.
- [7] CHEN L, HUANG X, TANG M, et al. Rapid dephosphorylation of glyphosate by Cu-catalyzed sulfite oxidation involving sulfate and hydroxyl radicals [J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16(4): 1507-1511.
- [8] ZHAO X, WU W, YAN Y. Efficient abatement of an iodinated X-ray contrast media iohexol by $\text{Co}(\text{II})$ or $\text{Cu}(\text{II})$ activated sulfite autoxidation process [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(24): 24707-24719.
- [9] CHEN H, LIN T, WANG P, et al. Novel solar/sulfite advanced oxidation process for carbamazepine degradation: Radical chemistry, transformation pathways, influence on disinfection byproducts and toxic changes [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138634. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138634.
- [10] YANG S Q, CUI Y H, LI J Y, et al. Determination methods for steady-state concentrations of $\text{HO}\cdot$ and $\text{SO}_4^{\cdot -}$ in electrochemical advanced oxidation processes [J]. Chemosphere, 2020, 261: 127658. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127658.
- [11] RAHMAN S, KHAN M U R, LEE P, et al. Development and standardization of taste-rating of the water sample as a semi-quantitative assessment of iron content in groundwater [J]. Groundwater for Sustainable Development, 2020, 11: 100455. DOI: 10.1016/j.gsd.2020.100455.
- [12] CAO Y, QIU W, LI J, et al. Review on UV/sulfite process for water and wastewater treatments in the presence or absence of O_2 [J]. Science of the Total Environment, 2021, 765: 142762. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142762.
- [13] RAO D, CHEN J, DONG H, et al. Enhanced oxidation of organic contaminants by $\text{Mn}(\text{VII})/\text{CaSO}_3$ under environmentally relevant conditions: Performance and mechanisms [J]. Water Research, 2021, 188: 116481. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116481.
- [14] YANG S Q, YE R Q, CUI Y H, et al. Transformation of metoprolol in UV/PDS process: Role and mechanisms of degradation and polymerization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 472: 134498. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.134498.