

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.03.012

UV/H₂O₂/O₃工艺降解典型有机防晒剂

许玲¹, 杜尔登², 冯欣欣², 吕贞³, 许光明³, 彭明国²,
郑璐²

(1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 常州大学 环境与安全
工程学院, 江苏 常州 213164; 3. 常州市排水管理处, 江苏 常州 213002)

摘要: 有机防晒剂作为一种新兴污染物引发的环境安全风险备受关注。采用紫外/双氧水/臭氧联用工艺(UV/H₂O₂/O₃)降解典型有机防晒剂2,4-二羟基二苯甲酮(UV-0),基于中心组合设计方法进行实验,考察影响因素,并探索降解机理。结果表明,在H₂O₂浓度为340 μmol/L、UV-0初始浓度为5 mg/L、UV光强为170 μW/cm²、O₃流量为0.38 L/min条件下,20 min内对UV-0的降解率高达99.9%,反应速率常数为0.570 7 min⁻¹,降解效果良好。响应面模型能较好地模拟和预测实验结果,并探索反应空间,H₂O₂浓度、UV光强、O₃流量等因素会影响降解效果。高分辨率质谱和量子化学结构分析表明,UV-0降解过程中羟基加成反应首先发生在C10位置,形成羟基和二羟基加成产物,随后通过碳碳键断裂和芳香环裂解生成草酸等小分子酸。UV/H₂O₂/O₃工艺适用于现有污水处理厂的升级改造,在污水深度处理方面具有潜在应用价值。

关键词: 紫外/双氧水/臭氧联用工艺(UV/H₂O₂/O₃); 有机防晒剂; 2,4-二羟基二苯甲酮; 响应面模型; 降解机理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)03-0080-08

Degradation of Typical Organic Sunscreen by UV/H₂O₂/O₃ Process

XU Ling¹, DU Er-deng², FENG Xin-xin², LÜ Zhen³, XU Guang-ming³,
PENG Ming-guo², ZHENG Lu²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and
Technology, Suzhou 215009, China; 2. School of Environmental and Safety Engineering,
Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Changzhou Drainage Administration,
Changzhou 213002, China)

Abstract: Organic sunscreen is an emerging pollutant and has attracted much attention because of its environmental safety risk. UV/hydrogen peroxide/ozone process (UV/H₂O₂/O₃) was used to degrade the typical organic sunscreen 2,4-dihydroxybenzophenone (UV-0). The experiments were conducted based on the central combination design method to investigate the influencing factors and explore the degradation mechanism. When the experimental conditions were as follows: H₂O₂ concentration of 340 μmol/L, UV-0 initial concentration of 5 mg/L, UV intensity of 170 μW/cm² and O₃ flow rate of 0.38 L/min, the degradation rate of UV-0 reached 99.9%, and the reaction rate constant was 0.570 7 min⁻¹ within 20 min, indicating that good degradation performance was obtained. The response surface model simulated and

predicted the experimental results well, which could further explore the reaction space. The factors such as H₂O₂ concentration, UV intensity and O₃ flow rate affected the degradation efficiency. According to the high-resolution mass spectrometry and quantum chemical structure analysis, the hydroxyl addition reaction first occurred at the C10 position to form hydroxyl and dihydroxyl addition products, and then form oxalic acid and other small molecular acids through carbon-carbon bond breaking and aromatic cracking in the process of UV-O degradation. UV/H₂O₂/O₃ process is easy to be applied to the upgrading of existing wastewater treatment plants, and has potential application in advanced wastewater treatment.

Key words: UV/H₂O₂/O₃ process; organic sunscreen; 2,4-dihydroxybenzophenone (UV-0); response surface model; degradation mechanism

日常生活中使用有机防晒剂是减轻太阳辐射、保护人体健康的有效措施之一,常见有机防晒剂包括二苯甲酮类、樟脑衍生物类、水杨酸类等。以2,4-二羟基二苯甲酮(UV-0, CAS 131-56-6)、二苯甲酮-3(BP3)为代表的二苯甲酮类有机防晒剂由于防晒性能好而被广泛用于个人护理用品中。据统计,市场上有1 008款护肤品和防晒霜中含有二苯甲酮类物质,有127款产品含有UV-0^[1]。然而近年来有机防晒剂在地表水、污水处理厂等环境介质中被普遍检出,成为一种新兴环境污染物,引起了人们的广泛关注^[2]。研究表明^[3-5],有机防晒剂大多具有遗传毒性、内分泌干扰效应等多种负面生物效应,残留在环境中的有机防晒剂能够影响鱼类等水生动物的荷尔蒙活动,干扰大脑和肝脏发育过程中的基因转录和代谢过程,并最终对人类健康和生态系统产生潜在影响。因此有机防晒剂的检测与控制成为一个亟待解决的环境问题。

当前,众多研究者采用吸附^[6]、高铁酸盐氧化^[7]、臭氧(O₃)^[8]等工艺去除水中有机防晒剂。其中,紫外光辐射双氧水(H₂O₂)、次氯酸钠、过硫酸盐等可产生自由基,能够有效去除水中污染物,因而光化学高级氧化工艺引起了广泛关注^[9-10]。然而紫外辐射单一物质生成自由基的量子产率不高,致使氧化降解能力受到限制。研究表明,在紫外光照射下,多种自由基前驱物,如H₂O₂和O₃体现出协同效应,通过一系列链式反应产生高活性的羟基自由基(·OH),极大地促进了水中有机污染物的降解^[11-12]。H₂O₂/O₃耦合的光化学工艺能有效去除环境水体、污水厂尾水中的阿特拉津和甲草胺等新兴污染物^[13],并且无需改变污水厂的处理流程,可利用现有工艺单元,仅需增加紫外灯和药剂投加装置,容易对污

水处理工艺进行升级改造,在污水深度处理方面有着潜在的应用价值。

笔者采用紫外/双氧水/臭氧联用工艺(UV/H₂O₂/O₃)降解典型有机防晒剂2,4-二羟基二苯甲酮,基于中心组合设计方法进行实验,并考察了O₃流量、H₂O₂浓度、UV光强、污染物初始浓度等因素对降解效果的影响,获得UV-0降解的最优反应条件,鉴定了降解过程中的中间产物,提出了降解机理,旨在为UV/H₂O₂/O₃工艺在有机防晒剂类污染物降解方面的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 化学试剂

化学试剂包括2,4-二羟基二苯甲酮(分析纯)、甲醇(HPLC级)、H₂O₂(分析纯,浓度为30%,稀释后使用)。实验用水均为超纯水。

1.2 反应装置

反应装置如图1所示。

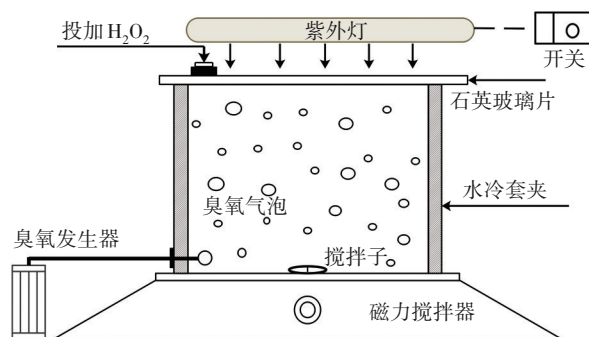


图1 反应装置示意

Fig.1 Schematic diagram of reaction device

实验采用功率为30 W、波长为254 nm的低压汞灯照射溶液,反应器内放置搅拌子,确保溶液均匀。采用紫外辐照计测定UV光强,并通过改变紫外灯与溶液间的间距来调节UV光强。采用O₃发生

器产生 O_3 , 并通过塑料管道和微型曝气头将 O_3 通入反应溶液中, O_3 曝气量通过转子流量计进行调节。

1.3 光反应过程

取 200 mL 一定浓度的 UV-0 溶液放入反应装置中, 加入 H_2O_2 , 同时打开紫外灯和 O_3 发生器, 开始计时。定时取样测定 UV-0 剩余浓度, 实验重复进行三次, 结果取平均值。UV-0 浓度采用液相色谱仪进行测定, 具体参数如下: 流动相甲醇/水为 80/20, 流量为 1.0 mL/min, 色谱柱为 LK-C18 (150 mm×4.6 mm), 柱温为 30 °C, 紫外波长为 290 nm, 出峰时间为 2.9 min。

1.4 响应面实验设计

响应面优化方法 (RSM) 能够有效进行过程优化, 考察各影响因素之间的相互作用^[14]。本研究使用 RSM 和中心组合设计法 (CCD) 进行实验规划, 选取 H_2O_2 浓度 (x_1)、UV-0 初始浓度 (x_2)、UV 光强 (x_3)、 O_3 流量 (x_4) 作为 4 个独立变量, 设计 4 因素 5 水平实验, 具体设计方案见表 1。此外, 响应面参数 y_1 为降解 20 min 后的 UV-0 降解率, y_2 为一级反应动力学降解速率常数。

表 1 实验设计方案

Tab.1 Experimental design scheme

因素	水平				
	-2	-1	0	1	2
$x_1/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	20	100	180	260	340
$x_2/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	5	10	15	20	25
$x_3/(\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$	50	80	110	140	170
$x_4/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	0.06	0.14	0.22	0.30	0.38

采用 Design Expert 12 对实验数据进行响应面分析与优化, 并构建二次响应面模型, 进行方差分析, 获得实验因素变量和响应变量之间的关系。

1.5 量子化学结构分析方法

使用 Gaussian 09 量子化学软件优化 UV-0 分子结构, 计算最小能量和振动频率, 计算泛函为 M062X, 基组为 6-31+g(d,p)。使用 MultiWFN 3.7 波函数程序并结合 VMD1.9 软件分析分子结构中的前线电子密度和平均局部离子化能 (ALIE)^[15-16]。

1.6 中间产物的鉴定方法

使用经过优化的样品预处理方法对降解水样进行浓缩和预处理^[17]。基于高分辨率质谱仪鉴定中间产物。反相 C18 色谱柱 Waters HSS T3 (1.7 μm , 2.1 mm×50 mm) 用于色谱分离; 负离子模式的

加热电喷雾电离探针 (HESI) 进行离子化; HESI 参数: 鞘气流速为 12 mL/min, 喷雾电压为 4 kV, 毛细管温度为 320 °C。采用 Xcalibur 4.3 软件进行仪器控制, 质谱采集方式为数据依赖扫描 (DDA)。

2 结果与讨论

2.1 实验结果与模型的建立

根据中心组合设计方法, 有 29 组实验, 每组实验的反应参数以及 20 min 内 UV-0 降解率和降解速率常数见表 2。

表 2 反应参数和降解结果

Tab.2 Experimental parameters and degradation results

序号	$x_1/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$x_2/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$x_3/(\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$	$x_4/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	$y_1/\%$	y_2/min^{-1}
1	20	25	170	0.06	23.0	0.013 9
2	180	15	110	0.22	76.0	0.072 2
3	180	15	140	0.22	81.1	0.083 8
4	260	15	110	0.22	82.3	0.086 1
5	20	25	170	0.38	56.1	0.041 5
6	100	15	110	0.22	74.0	0.069 8
7	20	5	170	0.06	64.7	0.051 1
8	340	25	170	0.38	76.5	0.071 3
9	180	10	110	0.22	91.8	0.124 8
10	180	15	110	0.22	81.0	0.084 1
11	340	5	50	0.06	94.3	0.141 8
12	20	25	50	0.06	14.2	0.007 9
13	340	25	50	0.38	56.5	0.044 2
14	340	25	50	0.06	24.8	0.014 9
15	180	15	110	0.30	83.2	0.092 4
16	180	20	110	0.22	66.1	0.055 0
17	340	5	170	0.38	99.9	0.570 7
18	20	5	50	0.38	83.6	0.093 0
19	180	15	110	0.22	80.8	0.083 8
20	20	25	50	0.38	50.4	0.037 2
21	20	5	50	0.06	43.6	0.028 6
22	340	5	170	0.06	99.9	0.446 7
23	180	15	110	0.22	79.4	0.080 2
24	180	15	110	0.14	67.0	0.055 3
25	180	15	110	0.22	78.6	0.076 7
26	340	25	170	0.06	54.7	0.040 1
27	180	15	80	0.22	73.8	0.067 8
28	20	5	170	0.38	96.6	0.163 3
29	340	5	50	0.38	98.7	0.217 9

由表 2 可以看出, $UV/H_2O_2/O_3$ 工艺对 UV-0 有良好的降解能力。在 H_2O_2 浓度为 340 $\mu\text{mol/L}$ 、UV-0 初始浓度为 5 mg/L、UV 光强为 170 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 O_3 流量为

0.38 L/min 的条件下,20 min 内 UV-0 的降解率为 99.9%,反应速率常数为 0.5707 min⁻¹,已基本将 UV-0 完全降解。

使用 Design Expert 拟合实验结果,构建 UV-0 降解速率常数 y_2 和各个因素之间关系的拟合模型,结果见式(1)。

$$\begin{aligned} y_2 = & -0.057 + 4.611 \times 10^{-4} x_1 - 8.117 \times \\ & 10^{-3} x_2 + 1.222 \times 10^{-3} x_3 + 0.446 x_4 - \\ & 3.793 \times 10^{-5} x_1 x_2 + 3.951 \times 10^{-6} x_1 x_3 + \\ & 6.616 \times 10^{-5} x_1 x_4 - 7.166 \times 10^{-5} x_2 x_3 - \\ & 0.010 x_2 x_4 + 6.243 \times 10^{-4} x_3 x_4 - 2.297 \times \\ & 10^{-7} x_1^2 - 5.368 \times 10^{-4} x_2^2 - 7.554 \times \\ & 10^{-7} x_3^2 - 0.411 x_4^2 \end{aligned} \quad (1)$$

采用方差分析(ANOVA)检验模型模拟的充分性和显著性,结果见表 3。

表 3 二次多项式模型的方差分析结果

Tab.3 ANOVA results of quadratic polynomial model

项 目	平方和	自由度	F-value	p-value
模型	0.395	14	19.80	<0.000 1
x_1	0.075	1	53.17	<0.000 1
x_2	0.132	1	92.59	<0.000 1
x_3	0.040	1	28.61	0.000 1
x_4	0.015	1	11.15	0.004 9
$x_1 x_2$	0.058	1	41.28	<0.000 1
$x_1 x_3$	0.023	1	16.12	0.001 3
$x_1 x_4$	0.000	1	0.03	0.860 3
$x_2 x_3$	0.029	1	20.71	0.000 5
$x_2 x_4$	0.004	1	2.94	0.108 3
$x_3 x_4$	0.001	1	0.40	0.536 0
x_1^2	0.000	1	0.01	0.950 3
x_2^2	0.000	1	0.33	0.571 4
x_3^2	0.000	1	0.00	0.977 0
x_4^2	0.000	1	0.01	0.911 2
残差	0.019	14		
纯误差	0.000	4		

二次多项式模型的统计显著性由 F -value(F 值)表达, F 值是效应项与误差项的比值, F 值越大,说明效果差异越明显,模型显著^[18]。通过 F -value 和自由度,可得到 p -value(p 值), $p < 0.05$ 时,模型因素项显著^[19]。ANOVA 分析结果表明, F 值为 19.80,远大于 1, $p < 0.000 1$,说明回归显著,能有效模拟实验数据。此外,模型决定系数 R^2 为 0.951 9,说明该模型可预测响应面上 95.19% 的变化,模拟实验的拟合效果较好,可用此回归方程代替真实数据来分析实

验结果。

2.2 响应模型的回归分析

图 2 为模型残差正态概率分布,用来说明模型残差是否服从高斯正态分布。内部学生化残差又称“学生化残差”,为残差与标准差之比,表征标准偏差偏离实际、预测响应值的程度,在图形上表现为数据点是否基本呈现线性分布。从图 2 可以看出,数据点基本呈线性,说明模型符合正态假设,较好地拟合了实验数据。

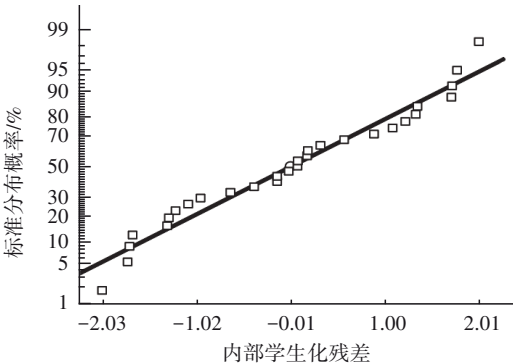


图 2 模型残差正态概率分布

Fig.2 Normal probability plot of model residuals

内部学生化残差分布如图 3 所示。通常学生化残差分布在 ± 3.00 范围内,如果有超出此范围的数据点,说明存在不正常数据,有可能存在隐藏的影响响应面的因素。从图 3 可以看出,数据点随机分布,没有任何趋势,没有异常点。

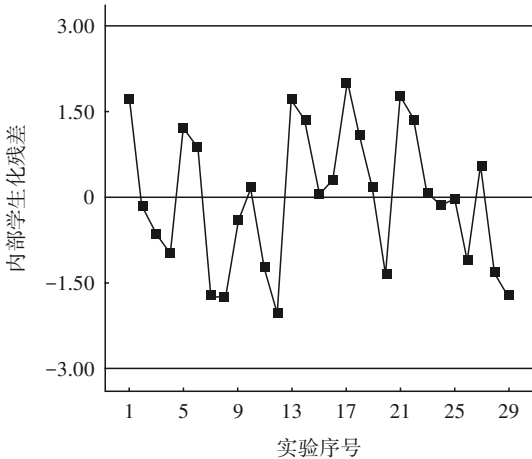


图 3 内部学生化残差分布

Fig.3 Plot of internal studentized residuals

实际降解速率常数与模型预测降解速率常数的相似度很高,说明模型能够有效预测响应点。因此,从响应面模型的回归诊断能够发现,响应面二

次多项式模型可以有效模拟并预测响应值。

2.3 影响因素的响应面分析

影响因素的响应面分析结果如图4所示。通常认为,环形等高线表明两个影响因子的交互作用不明显,而椭圆形或马鞍形的等高线表明两个影响因

子具有明显的交互作用^[20]。可以看出, H_2O_2 浓度、UV-0初始浓度、UV光强和 O_3 流量4个因素之间具有一定的相互作用,某个因素对UV-0降解的影响受其他因素的制约,在优化光反应条件时,需考虑到因素交互作用的影响。

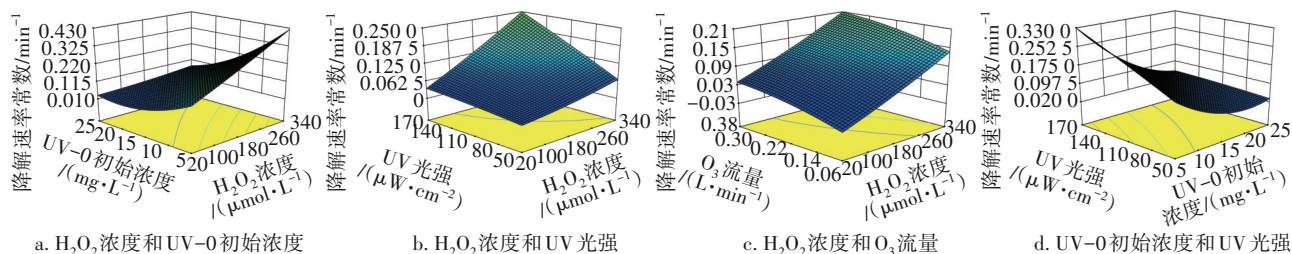
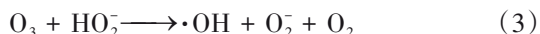


图4 影响因素的响应面分析结果

Fig.4 Results of response surface analysis of influencing factors

从图4(a)可以看出,在UV光强为 $110 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 O_3 流量为 $0.22 \text{ L}/\text{min}$ 条件下,UV-0降解速率常数随着 H_2O_2 浓度的增加而逐渐增大。这是由于在UV辐射下, H_2O_2 会产生具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$,投加的 H_2O_2 越多,产生的 $\cdot\text{OH}$ 越多,反应速率就越快。从图4(b)可以看出,在UV-0初始浓度 $15 \text{ mg}/\text{L}$ 、 O_3 流量为 $0.22 \text{ L}/\text{min}$ 条件下,随着UV光强的增加,UV-0降解速率常数逐渐增大。这主要是由于UV光强的增加会使反应体系中的光量子数增多,进而产生更多的 $\cdot\text{OH}$,提高反应速率^[21]。从图4(c)可以看出,在UV-0初始浓度为 $15 \text{ mg}/\text{L}$ 、UV光强为 $110 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 条件下, O_3 流量对降解过程有明显的促进作用,随着 O_3 流量的增加,降解速率常数逐渐增大。这主要是由于 O_3 的加入对UV/ H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 的过程有协同作用, O_3 与 H_2O_2 反应会产生大量 $\cdot\text{OH}$,从而加快反应进程,具体见式(2)和式(3)^[22]。



从图4(d)可以看出,在 H_2O_2 浓度为 $180 \mu\text{mol}/\text{L}$ 、 O_3 流量为 $0.22 \text{ L}/\text{min}$ 条件下,UV-0初始浓度对降解反应起到抑制作用,当UV-0初始浓度从 $5 \text{ mg}/\text{L}$ 增加至 $25 \text{ mg}/\text{L}$ 时,降解速率常数从 0.2262 min^{-1} 降低至 0.0658 min^{-1} 。主要原因是增加UV-0初始浓度后,需要降解的污染物分子增多,从而导致反应速率下降。

2.4 RSM反应条件的优化

根据响应面模型,采用Design Expert软件解决UV-0降解速率最大值问题,优化后的降解反应条

件如下: H_2O_2 浓度为 $340 \mu\text{mol}/\text{L}$ 、UV-0初始浓度为 $5 \text{ mg}/\text{L}$ 、UV光强为 $170 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 O_3 流量为 $0.38 \text{ L}/\text{min}$,优化条件下的UV-0降解速率常数预测值为 0.5276 min^{-1} 。在此优化条件下进行降解反应,重复实验得到的实际UV-0降解速率常数为 0.5141 min^{-1} 。预测的UV-0降解速率常数与实际的非常接近,表明回归得到的二次多项式模型能有效预测UV-0的降解速率,响应面分析方法能够有效模拟UV/ O_3 / H_2O_2 工艺降解UV-0的全过程。

2.5 UV-0污染物的分子结构分析

UV-0作为典型的二苯甲酮类有机防晒剂,含有两个芳香环,可强烈吸收紫外线,同时具有良好的结构稳定性。根据前沿轨道理论,最高占据轨道(HOMO)上电子密度最大的位置最有可能发生亲电反应。对UV-0分子结构进行优化,计算UV-0分子的最高被占分子轨道和轨道上的前线电子密度,具体见图5和表4。

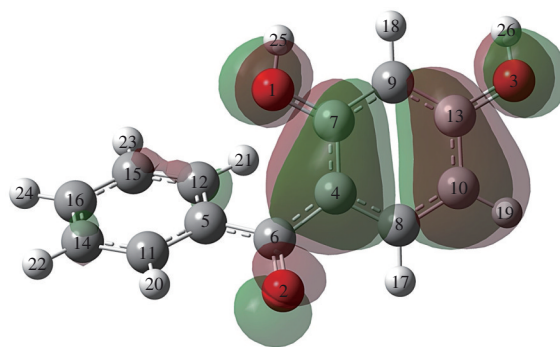


图5 UV-0分子结构中的HOMO前线轨道分布

Fig.5 HOMO frontier electron orbital in UV-0 molecular structure

表 4 UV-0 的 HOMO 前线电子密度

Tab.4 Frontier electron densities of UV-0 %

编号	原子	HOMO 电子 密度	编号	原子	HOMO 电子 密度
1	O	7.91	14	C	0.37
2	O	4.65	15	C	0.26
3	O	8.86	16	C	0.12
4	C	21.08	17	H	0.19
5	C	0.33	18	H	0.06
6	C	2.43	19	H	1.63
7	C	11.34	20	H	0.02
8	C	4.35	21	H	0.43
9	C	2.22	22	H	0.03
10	C	19.57	23	H	0.01
11	C	0.16	24	H	0.01
12	C	0.68	25	H	0.58
13	C	11.97	26	H	0.64

前线轨道理论提出, HOMO 轨道的前线电子密度的最大位置容易受到攻击, 丢失电子, 发生亲电反应^[23]。从表 4 可以发现, 分子结构中 C4 点位的前线电子密度最大, 为 21.08%, 其次是 C10 点位 (19.57%)。这说明 C4 和 C10 是降解过程中最容易受到攻击的点位。此外, C7 (11.34%) 和 C13 (11.97%) 点位的前线电子密度也较大, 具有一定反应活性, 可能容易受到自由基的攻击。但是前线电子密度理论有一定的局限性, 具有反应活性的点位

表 5 UV-0 及其降解的中间产物质谱参数

Tab.5 Mass spectroscopy parameters of UV-0 and its intermediates

序号	有机物	保留时间/min	分子式	分子质量/u	二级质谱碎片 (负离子模式, 括号中为丰度)
1	UV-0	8.67	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	214.06	93.034 7(100), 169.065 8(52)
2	Pr229(羟基加成)	9.36	C ₁₃ H ₁₀ O ₄	230.06	211.037 5(100), 93.034 7(68), 187.039 8(51), 109.029 7(43)
3	Pr245a(二羟基加成)	9.45	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	246.05	109.029 6(100), 227.034 6(21), 151.003 6(18)
4	Pr245b(二羟基加成)	8.44	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	246.05	151.003 7(100), 227.034 5(43)

UV/H₂O₂/O₃ 工艺中, H₂O₂ 和 O₃ 在 UV 辐照协同作用下, 产生了大量·OH, 通常认为 UV-0 与·OH 的初始反应为羟基加成, ·OH 加成到 UV-0 的芳香环上, 随后丢掉 1 个质子, 形成羟基加成产物。高分辨率质谱仪检测出来的主要羟基化产物为 Pr229, 出峰时间为 9.36 min, 存在 4 个主要碎片离子, 质荷比分别为 211.037 5、93.034 7、187.039 8 和 109.029 7。结合前述的 UV-0 分子结构理论, 最有可能的反应活性点位为 C10, 因此判断·OH 主要是加成到 UV-0 分子结构中的 C10 位置, 形成了羟基加成产物。

还受到静电势等因素的影响。

平均局部离子化能 (ALIE) 体现了局部位置上电子的电离能, ALIE 值越小, 表明该点位附近的电子越容易参与亲电反应, 是预测反应活性点位的另一个重要指标。从 UV-0 的 ALIE 分布图 (见图 6) 可以发现, 蓝色越深 ALIE 值越小, 在 C10 原子附近的 ALIE 值最小, 为 238.32 kcal/mol (1 cal=4.186 8 J), 表明 C10 附近电子的束缚最弱, 是最有可能发生反应的活性点位。

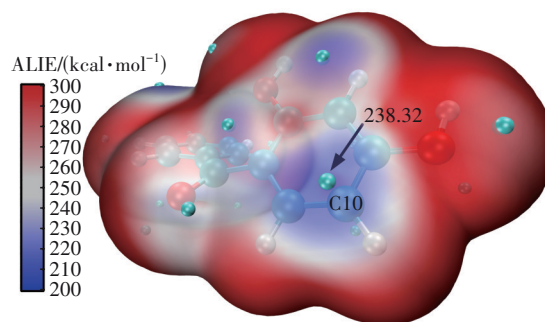


图 6 UV-0 的平均局部离子化能分布示意

Fig.6 Schematic diagram of ALIE plot of UV-0

2.6 中间产物的鉴定和降解机理

使用高分辨率质谱仪进行解析, 发现了 UV-0 及 3 种相关中间产物, 基本结构信息见表 5。可以看出, UV-0 的出峰时间为 8.67 min, 两个主要碎片离子的质荷比分别为 169.065 8 和 93.034 7。

此外, 在·OH 的持续攻击下, Pr229 会与过量的·OH 继续发生羟基加成反应, 生成了二羟基加成产物 Pr245a 和 Pr245b, 出峰时间分别为 9.45 和 8.44 min。其中, Pr245a 的碎片离子质荷比为 109.029 6、227.034 6 和 151.003 6, Pr245b 的主要碎片离子质荷比为 151.003 7 和 227.034 5。由于 Pr245a 和 Pr245b 为同分异构体, 因此还需要其他更多结构信息才能准确判断二羟基加成的准确位置。

反应过程中大量的·OH 攻击有机物, 使其向小分子产物过渡。采用 UV/H₂O₂ 工艺降解二苯甲酮等

有机物^[24-25]的结果表明,连接酮基的碳碳键会断裂,生成苯甲酸等物质,随后芳香环裂解生成丙二酸、乙醇酸、草酸等小分子有机酸,并最终矿化成 H_2O 和 CO_2 。UV-0具有相似的二苯甲酮类结构,理论上其降解末期具有相似特征。基于上述分析,提出了UV/ H_2O_2 / O_3 工艺降解UV-0过程中可能的反应途径,见图7。

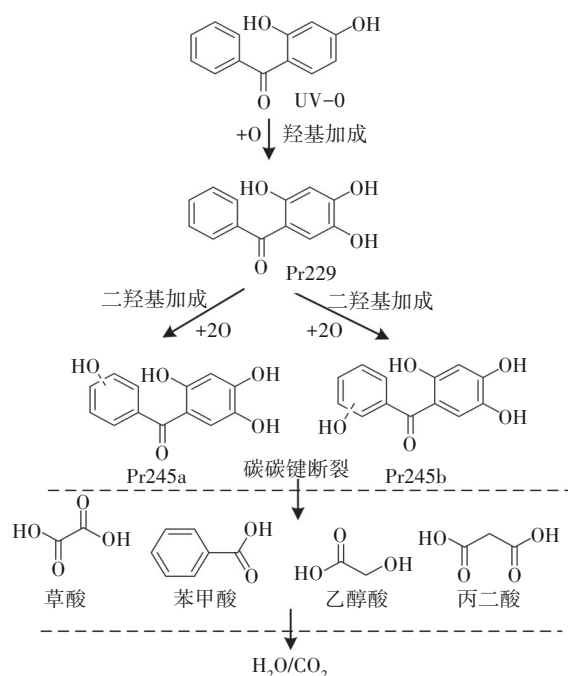


图7 UV-0降解过程中的反应路径

Fig.7 Reaction path of UV-0 degradation

3 结论

UV/ H_2O_2 / O_3 工艺具有良好的氧化能力,当 H_2O_2 浓度为 $340 \mu mol/L$ 、UV-0初始浓度为 $5 mg/L$ 、UV光强为 $170 \mu W/cm^2$ 、 O_3 流量为 $0.38 L/min$ 时,20 min内对UV-0的降解率为99.9%,反应速率常数为 $0.5707 min^{-1}$ 。UV-0降解效果受 H_2O_2 浓度、UV-0初始浓度、UV光强、 O_3 流量等因素的影响,响应面分析表明这4个因素均具有显著性影响($p < 0.05$)。降解过程中, $\cdot OH$ 首先通过羟基加成反应加成到UV-0的C10位置,形成羟基和二羟基加成产物,再通过碳碳键断裂和芳香环裂解生成草酸等小分子酸。实际工程应用中,UV/ H_2O_2 / O_3 工艺仅需增加紫外灯和药剂投加装置,容易对现有污水厂进行升级改造,在污水深度处理方面具有潜在应用价值。

参考文献:

[1] AMAR S K, GOYAL S, DUBEY D, *et al.*

Benzophenone-1 induced photogenotoxicity and apoptosis via release of cytochrome c and Smac/DIABLO at environmental UV radiation [J]. *Toxicology Letters*, 2015, 239(3): 182-193.

[2] PAN X X, YAN L Q, QU R J, *et al.* Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light [J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 95-104.

[3] 高礼,袁涛,王文华. 水环境中有机紫外防晒剂的生态风险评价[J]. *环境与健康杂志*, 2015, 32(4): 332-336.

GAO Li, YUAN Tao, WANG Wenhua. Ecological risk assessment of organic UV filters in aquatic environment [J]. *Journal of Environment and Health*, 2015, 32(4): 332-336(in Chinese).

[4] KIM S, CHOI K. Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: a mini-review [J]. *Environment International*, 2014, 70: 143-157.

[5] 张思玉,杨先海,陈景文,等. 有机防晒剂在水环境中的光化学行为[J]. *科学通报*, 2013, 58(30): 2989-3006.

ZHANG Siyu, YANG Xianhai, CHEN Jingwen, *et al.* Aquatic environmental photochemical behavior of organic sunscreens [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(30): 2989-3006(in Chinese).

[6] 陈毅忠,杜尔登,王聿琳,等. 三维荧光组合PARAFAC分析评估城市水体DOM特征分布与来源[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2017, 29(6): 55-62.

CHEN Yizhong, DU Erdeng, WANG Yulin, *et al.* Distribution and source of DOM in urban water bodies by EEMs spectrum and PARAFAC analysis [J]. *Journal of Changzhou University (Natural Science Edition)*, 2017, 29(6): 55-62(in Chinese).

[7] YANG B, YING G G. Oxidation of benzophenone-3 during water treatment with ferrate (VI) [J]. *Water Research*, 2013, 47(7): 2458-2466.

[8] WANG S Y, WANG X H, CHEN J, *et al.* Removal of the UV filter benzophenone-2 in aqueous solution by ozonation: kinetics, intermediates, pathways and toxicity [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2018, 40(2): 122-132.

[9] PAN X X, YAN L Q, LI C G, *et al.* Degradation of UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate catalyzed by cobalt ferrite [J]. *Chemical*

- Engineering Journal, 2017, 326: 1197–1209.
- [10] GONG P, YUAN H X, ZHAI P P, *et al.* Investigation on the degradation of benzophenone-3 by UV/H₂O₂ in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 277: 97–103.
- [11] ARSLAN A, TOPKAYA E, BINGÖL D, *et al.* Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O₃/UV/H₂O₂ advanced oxidation process: process optimization with response surface methodology approach [J]. Sustainable Environment Research, 2018, 28(2): 65–71.
- [12] LEE Y, GERRITY D, LEE M, *et al.* Organic contaminant abatement in reclaimed water by UV/H₂O₂ and a combined process consisting of O₃/H₂O₂ followed by UV/H₂O₂: prediction of abatement efficiency, energy consumption, and byproduct formation [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(7): 3809–3819.
- [13] LIU Z, CHYS M, YANG Y Y, *et al.* Oxidation of trace organic contaminants (TrOCs) in wastewater effluent with different ozone-based AOPs: comparison of ozone exposure and ·OH formation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(20): 8896–8902.
- [14] 杜尔登, 张申耀, 冯欣欣, 等. 光催化降解内分泌干扰物双酚A的响应面分析与优化[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5124–5128.
DU Erdeng, ZHANG Shenyao, FENG Xinxin, *et al.* Response surface analysis and optimization for photocatalytic degradation of endocrine disruptor chemical bisphenol A [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(12): 5124–5128 (in Chinese).
- [15] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580–592.
- [16] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33–38.
- [17] DU E D, LI J Q, ZHOU S Q, *et al.* Transformation of naproxen during the chlorination process: products identification and quantum chemistry validation [J]. Chemosphere, 2018, 211: 1007–1017.
- [18] PENG M G, LI H J, KANG X, *et al.* Photo-degradation ibuprofen by UV/H₂O₂ process: response surface analysis and degradation mechanism [J]. Water Science and Technology, 2017, 75(12): 2935–2951.
- [19] SCHENONE A V, CONTE L O, BOTTA M A, *et al.* Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM) [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 155: 177–183.
- [20] KÖRBAHTI B K, RAUF M A. Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toluidine blue [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 136(1): 25–30.
- [21] HASSANSHAH N, KARIMI-JASHNI A. Comparison of photo-Fenton, O₃/H₂O₂/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 161: 683–690.
- [22] SGROI M, ANUMOL T, VAGLIASINDI F G A, *et al.* Comparison of the new Cl₂/O₃/UV process with different ozone- and UV-based AOPs for wastewater treatment at pilot scale: removal of pharmaceuticals and changes in fluorescing organic matter [J]. Science of the Total Environment, 2021, 765: 142720.
- [23] TAO Y P, HAN L G, LI X F, *et al.* Molecular structure, spectroscopy (FT-IR, FT-Raman), thermodynamic parameters, molecular electrostatic potential and HOMO-LUMO analysis of 2, 6-dichlorobenzamide [J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1108: 307–314.
- [24] DU E D, LI J Q, ZHOU S Q, *et al.* Insight into the degradation of two benzophenone-type UV filters by the UV/H₂O₂ advanced oxidation process [J]. Water, 2018, 10(9): 1238.
- [25] PENG M G, DU E D, LI Z H, *et al.* Transformation and toxicity assessment of two UV filters using UV/H₂O₂ process [J]. Science of the Total Environment, 2017, 603/604: 361–369.

作者简介:许玲(1996–),女,江苏常州人,硕士研究生,主要研究方向为水处理理论与技术。

E-mail: cwuxuling312@163.com

收稿日期:2020-12-29

修回日期:2021-04-04

(编辑:任莹莹)