

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.07.015

# Cu(Ⅱ)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解磺胺甲恶唑的效能及机理

王安郡<sup>1</sup>, 林治全<sup>1</sup>, 孙绍芳<sup>1</sup>, 厉鹏远<sup>1</sup>, 高明昌<sup>2</sup>, 邱立平<sup>3,4</sup>

(1. 济南大学 土木建筑学院, 山东 济南 250022; 2. 济南大学 水利与环境学院, 山东 济南 250022; 3. 山东省功能材料水质净化工程技术研究中心, 山东 济南 250022; 4. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101)

**摘 要:** 利用Cu(Ⅱ)催化Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>降解磺胺甲恶唑(SMZ),并探究降解效能及机理。结果表明,Cu(Ⅱ)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解SMZ的最佳反应条件如下:pH为7、SMZ初始浓度为0.3 mg/L、Cu<sup>2+</sup>浓度为0.10 mmol/L、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度为0.50 mmol/L、温度为25℃,反应60 min后SMZ降解率达到61.3%。电子顺磁共振波谱结果和醇抑制剂实验结果证明,Cu(Ⅱ)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解SMZ的主要活性物质是·OH和SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>,其贡献率分别为31.6%和64.8%。虽然水体背景成分氯离子(Cl<sup>-</sup>)和碳酸氢根离子(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)对SMZ的降解起到一定抑制作用,但是Cu(Ⅱ)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系对实际水体中SMZ仍有较好的降解效能。

**关键词:** Cu(Ⅱ); Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; 磺胺甲恶唑; 硫酸根自由基; 羟基自由基

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)07-0095-07

## Performance and Mechanism of Cu(Ⅱ)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> System for Sulfamethoxazole Degradation

WANG An-jun<sup>1</sup>, LIN Zhi-quan<sup>1</sup>, SUN Shao-fang<sup>1</sup>, LI Peng-yuan<sup>1</sup>, GAO Ming-chang<sup>2</sup>,  
QIU Li-ping<sup>3,4</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. School of Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China;

3. Shandong Province Engineering Technology Research Center for Water Purification Functional Material, Jinan 250022, China; 4. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

**Abstract:** Sulfamethoxazole (SMZ) was degraded by Cu(Ⅱ) catalyzed Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, and the degradation efficiency and mechanism were explored. The optimum reaction conditions of Cu(Ⅱ)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> system for SMZ degradation were as follows: pH of 7, initial SMZ concentration of 0.3 mg/L, Cu<sup>2+</sup> concentration of 0.10 mmol/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> concentration of 0.50 mmol/L and temperature of 25℃, and the degradation rate of SMZ reached 61.3% after 60 min reaction under these conditions. The results of electron paramagnetic resonance (EPR) and alcohol inhibitor experiments showed that ·OH and SO<sub>4</sub><sup>·-</sup> were the main active substances in Cu(Ⅱ)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> system for SMZ degradation, and their contribution rates were 31.6% and 64.8%, respectively. Although the background ions such as chloride ion (Cl<sup>-</sup>) and bicarbonate ion (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52100088); 中国博士后科学基金资助面上项目(2022M711313); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2022ME220)

通信作者: 邱立平 E-mail: lipingqiu@163.com

inhibited the degradation of SMZ to some extent, the Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> system still had a good performance for SMZ degradation in actual water bodies.

**Key words:** Cu(II); Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; sulfamethoxazole; sulfate radical; hydroxyl radical

近年来,随着规模化畜禽养殖业的发展,大量抗生素被添加到畜禽饲料中,导致畜禽养殖废水中抗生素严重超标。废水中的抗生素如果不加处理而直接排放到环境中,不仅会破坏水体生态平衡,而且容易诱导水中微生物产生抗性基因,严重危害水体生态安全<sup>[1]</sup>。磺胺甲恶唑(SMZ)作为一种典型的广谱抗生素,被广泛用于畜禽养殖业。畜禽对SMZ的代谢有限,大部分(75%~90%)以原药或不完全代谢产物的形式排出体外,导致其在水体中被频繁检出<sup>[2]</sup>。由于SMZ具有生物毒性,废水中的SMZ会导致污泥的活性降低甚至解体恶化,进而导致出水水质降低<sup>[3]</sup>。此外,传统废水生物处理技术对SMZ等污染物的去除主要是吸附作用,可将SMZ等污染物富集到剩余污泥中,但剩余污泥中富集的SMZ仍然会危害环境生态安全<sup>[3]</sup>。相比于传统生物处理技术,高级氧化技术利用强氧化组分可以将抗生素转化为无毒性的小分子有机物或二氧化碳等小分子无机物,在抗生素废水处理领域有很好的应用潜力<sup>[4]</sup>。

近年来,基于硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>)的高级氧化工艺(SR-AOPs)已逐渐引起研究者的广泛关注。相较于·OH(氧化还原电位为2.8 V),SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>具有更高的氧化还原电位(2.5~3.1 V)<sup>[5]</sup>,此外,SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>在降解某些污染物时比·OH有更高的选择性<sup>[6]</sup>,且其适用pH范围较广,初始反应速率较快<sup>[7]</sup>。目前的研究主要通过活化过硫酸盐(PS)、过一硫酸盐(PMS)来产生SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>,如UV活化PS<sup>[8]</sup>、Fe(II)活化PS<sup>[9]</sup>,然而PS、PMS价格昂贵,而且工艺成本较高。有研究发现,过渡金属离子[Fe(III)、Co(II)]活化亚硫酸盐也能生成SO<sub>4</sub><sup>•-</sup><sup>[10-11]</sup>,而且相比于PS、PMS,亚硫酸盐价格低廉,可以明显降低工艺成本。然而Fe(III)/亚硫酸盐体系仅适用于酸性环境(pH<4),Co(II)具有毒性,存在潜在的二次污染风险。与Fe(III)、Co(II)相似,Cu(II)也具有很好的氧化还原性质,并且Cu(II)毒性低、溶解度高,适用于中碱性条件,所以理论上可以通过Cu(II)催化Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>来产生SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>,从而降解污染物。目前关于Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解

SMZ的效能尚未见报道,因此笔者以SMZ为目标污染物,探究Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系对SMZ的降解效能,阐明体系主要活性物质及其贡献率,考察pH、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度、Cu<sup>2+</sup>浓度、温度、污染物初始浓度等因素对SMZ降解效能的影响,最后探究了Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系对天然水体中SMZ的降解效能。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

实验试剂:五水合硫酸铜、无水亚硫酸钠、十水合四硼酸钠、乙二醇四乙酸二钠、氯化钠、碳酸氢钠、磺胺甲恶唑均为分析纯,5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为色谱纯。实验中所有溶液全部采用超纯水配制。

实验仪器:pH计、电子分析天平、超纯水机、磁力搅拌器、高效液相色谱仪、冷却水循环机。

### 1.2 实验方法

实验在室温(25℃)下进行,取150 mL缓冲溶液加入到250 mL锥形瓶中,调节pH至预定值,向反应容器中投加一定浓度的SMZ,并快速混合,取空白样,然后滴加一定体积的CuSO<sub>4</sub>母液和Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>母液后开始计时,一定时间取样,将样品经过0.22 μm水系滤膜过滤后加入到装有10 μL甲醇和10 μL EDTA的液相小瓶中,测定SMZ浓度。

采用单因素实验分析pH、Cu<sup>2+</sup>浓度、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度、SMZ初始浓度、溶解氧和温度对Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解磺胺甲恶唑效能的影响。实验过程中控制pH为3~9(pH为7~9时,采用10 mmol/L硼砂缓冲液调节;pH为3~6时,采用10 mmol/L乙酸-乙酸钠缓冲液调节)、SMZ初始浓度为0.1~1.0 mg/L、Cu<sup>2+</sup>浓度为0~0.20 mmol/L、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度为0.02~2.00 mmol/L、温度为15~35℃。

### 1.3 分析项目及方法

pH和温度分别采用pH计和温度计测定;SMZ浓度利用高效液相色谱仪检测,测定条件为:波长λ=270 nm,流动相采用40%甲醇和60%含0.1%的冰乙酸水溶液,流速为1.0 mL/min,柱温为35℃,进样体积为50 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系对SMZ的降解效能

分析单独Cu<sup>2+</sup>、单独Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>和Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>三种体系降解SMZ的效能,结果如图1所示。可以看出,当SMZ浓度为0.3 mg/L、pH为7时,反应60 min后,单独Cu<sup>2+</sup>(0.10 mmol/L)和单独Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(0.50 mmol/L)对SMZ基本没有降解效果。

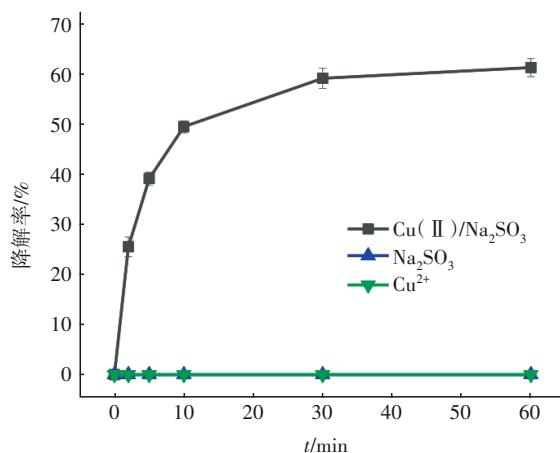
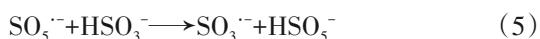
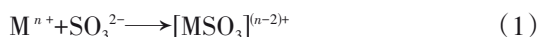


图1 不同体系降解SMZ的效能

Fig.1 Degradation efficiency of SMZ by different systems

当将0.10 mmol/L Cu<sup>2+</sup>和0.50 mmol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>同时加入到反应体系时,60 min后对SMZ的降解率达到61.3%,远高于单独Cu<sup>2+</sup>和单独Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>对SMZ的降解效果。有研究表明<sup>[12-13]</sup>,过渡金属(M<sup>n+</sup>)能与亚硫酸盐形成络合物[见式(1)],络合物发生内部电子转移生成亚硫酸根自由基[见式(2)],随后亚硫酸根自由基经历一系列自由基链式反应生成硫酸根自由基或·OH[见式(3)~(7)],生成的自由基可以快速降解有机物。因此,在Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系中可能也会形成硫酸根自由基或·OH降解SMZ。



### 2.2 降解机理及活性物质贡献率分析

#### 2.2.1 电子顺磁共振波谱实验

利用电子顺磁共振波谱(EPR)测定Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系中生成的自由基,结果如图2所示。通

过文献[14]并结合图2可以看出,反应1 min后,在Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系测到DMPO-·SO<sub>3</sub><sup>-</sup>的加成物( $a^N=14.7 \times 10^{-4}$  T,  $a_\beta^H=15.9 \times 10^{-4}$  T);反应15 min后测到明显的DMPO-·OH( $a^N=14.9 \times 10^{-4}$  T,  $a_\beta^H=14.9 \times 10^{-4}$  T)和DMPO-·OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>( $a^N=13.7 \times 10^{-4}$  T,  $a_\beta^H=10.1 \times 10^{-4}$  T,  $a_{\gamma 1}^H=1.42 \times 10^{-4}$  T,  $a_{\gamma 2}^H=0.75 \times 10^{-4}$  T)信号,只是由于DMPO-·SO<sub>3</sub><sup>-</sup>特征峰的叠加作用,导致DMPO-·OH特征峰不符合1:2:2:1的比例。上述EPR分析结果表明,在Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系中生成了SO<sub>3</sub><sup>-</sup>·、·OH和SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·。

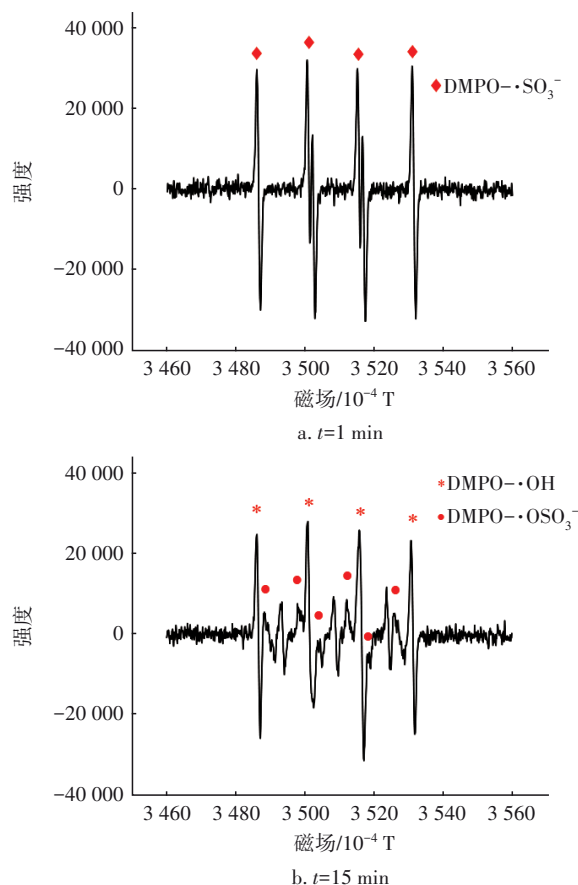


图2 Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系的EPR谱图

Fig.2 EPR spectra of Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> system

#### 2.2.2 醇抑制剂实验结果分析

根据EPR图谱及式(1)~(7)可知,在Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系中生成的自由基有SO<sub>3</sub><sup>-</sup>·、SO<sub>5</sub><sup>-</sup>·、·OH和SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·。相关文献研究表明,有溶解氧条件下,SO<sub>3</sub><sup>-</sup>·会快速转化为SO<sub>5</sub><sup>-</sup>·,不会参与污染物的降解过程<sup>[15]</sup>。为了进一步探究不同自由基(SO<sub>5</sub><sup>-</sup>·、·OH和SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·)对SMZ降解的贡献率,进行了醇抑制剂实验。甲醇(MeOH)与·OH和SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·的反应速率常数分别为

$7.8 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^9$  和  $2.0 \times 10^7 \sim 2.5 \times 10^7$  L/(mol·s), 叔丁醇(TBA)与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数为  $3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8$  L/(mol·s), 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率常数仅为  $4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5$  L/(mol·s)<sup>[10]</sup>, 而 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 与MeOH和TBA的反应速率常数均小于  $10^3$  L/(mol·s)<sup>[15]</sup>。因此, 甲醇可以同时淬灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 叔丁醇能淬灭 $\cdot\text{OH}$ , 利用甲醇和叔丁醇可以鉴别体系中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 对SMZ降解的贡献率。当向体系中分别加入5、10和50 mmol/L的甲醇时, 反应60 min后SMZ的降解率分别下降至29.9%、15.1%和3.6% (见图3), 甲醇的投加明显抑制了SMZ的降解效能, 但是过量的甲醇并不能完全抑制SMZ的降解效能。当向体系中分别加入5、10和50 mmol/L的叔丁醇时, 反应60 min后, SMZ的降解率分别下降至52.5%、51.0%和35.2%。上述实验结果表明, 在Cu(II)/ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系中对SMZ降解起主要作用的是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 对SMZ降解的贡献率分别为31.6%和64.8%, 而 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 对SMZ降解的贡献率仅为3.6%。

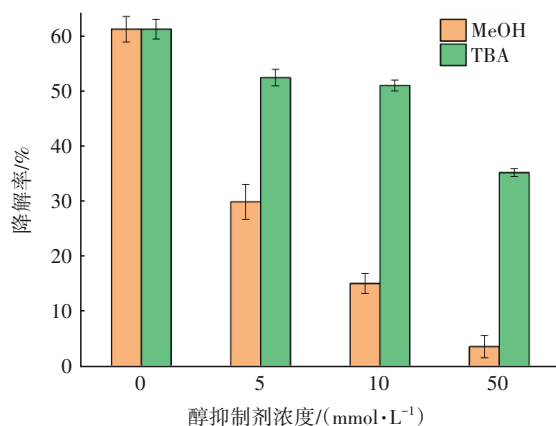


图3 醇抑制剂对Cu(II)/ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系降解SMZ的影响

Fig.3 Effect of alcohol inhibitors on SMZ degradation in Cu(II)/ $\text{Na}_2\text{SO}_3$  system

## 2.3 Cu(II)/ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系降解SMZ影响因素探究

### 2.3.1 pH对SMZ降解率的影响

在温度为25℃、反应液体积为50 mL、SMZ浓度为1.0 mg/L、 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为0.10 mmol/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 浓度为2.00 mmol/L的条件下, 探究pH对SMZ降解效能的影响, 结果见图4。可知, 不同pH条件下, Cu(II)/ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系对SMZ的降解率呈现先增大后降低的趋势。当初始pH为3~6时, 反应60 min以后SMZ的降解率低于23%, 降解效果不佳; 当pH增大至7时, 降解率增大到43%; 但是继续增大pH至8和9时,

SMZ降解率分别降低至26.9%和25.6%。pH会对SMZ降解效能产生影响主要是由于 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 的存在形态随pH变化, 进而影响了反应体系中生成自由基的链式反应<sup>[16]</sup>。Zhao等人<sup>[16]</sup>的研究表明, 在过渡金属催化亚硫酸盐体系中, 参与反应生成自由基的主要是去质子化的 $\text{SO}_3^{2-}$ , 由于 $\text{HSO}_3^-$ 的 $\text{pK}_a$ 为7.2, 当pH为4~6时,  $\text{HSO}_3^-$ 主要是以质子化形式存在, 导致该体系对SMZ的降解效果不理想。

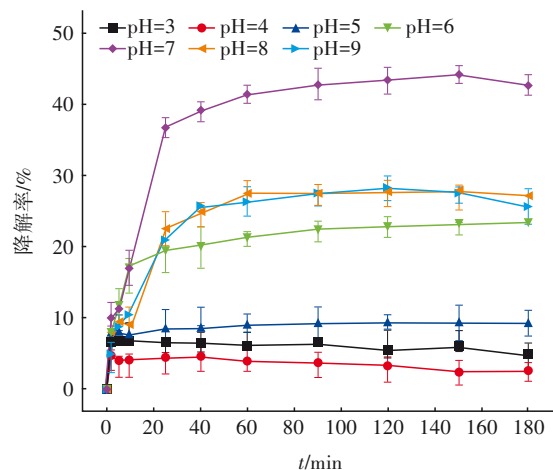


图4 pH对Cu(II)/ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系降解SMZ的影响

Fig.4 Effect of pH on SMZ degradation in Cu(II)/ $\text{Na}_2\text{SO}_3$  system

另一方面, 运用Visual Minteq 3.1软件计算铜离子形态随pH的变化(见图5), 结果发现, 当pH为7时,  $\text{Cu}^{2+}$ 主要以 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{CuOH}^+$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ 形式存在, 当pH继续增大至8~10时,  $\text{Cu}^{2+}$ 浓度逐渐降低, 而 $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 的浓度明显增加。根据上述分析可知, 在pH为7的条件下,  $\text{Cu}^{2+}$ 浓度和 $\text{SO}_3^{2-}$ 浓度均是最大的, 此时SMZ降解率最高。

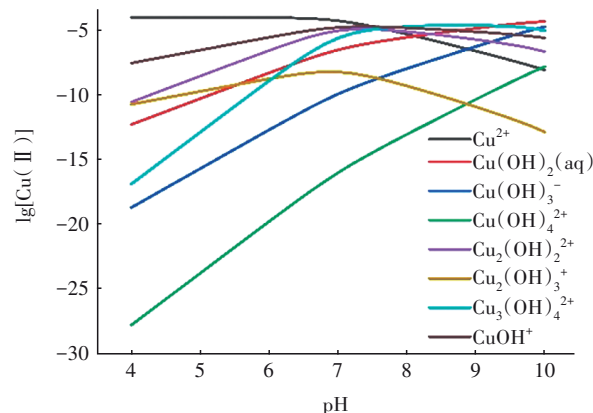


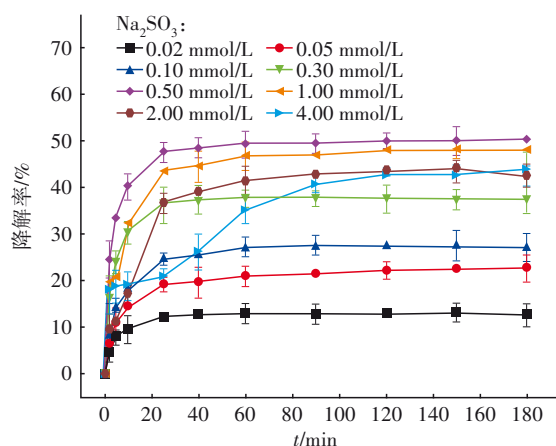
图5 不同pH下Cu(II)形态的浓度分布

Fig.5 Concentration distribution of Cu(II) under different pH

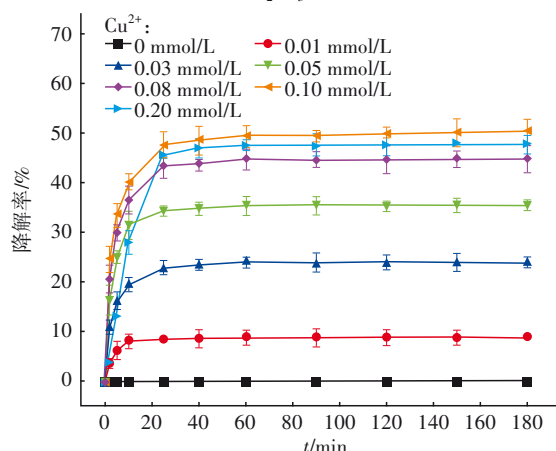


### 2.3.2 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>和Cu<sup>2+</sup>对SMZ降解率的影响

当初始pH为7时,在不同Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度和Cu<sup>2+</sup>浓度条件下,Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解磺胺甲恶唑的动力学结果如图6所示。由图6(a)可知,在Cu<sup>2+</sup>为0.10 mmol/L、SMZ为1.0 mg/L条件下,当Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度从0.02 mmol/L增加到0.50 mmol/L时,SMZ降解率从12%上升到48%;而当Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度进一步增至4.00 mmol/L时,SMZ降解率下降到42%左右。分析原因,Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>在链式反应中扮演着引发剂的角色,见式(1)~(4),适当增加其浓度可以增加SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>产率,从而提高Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解SMZ的效率;然而,Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>还是一种还原剂,过量的Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>会与SMZ竞争Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系中产生的·OH和SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>,导致SMZ降解率下降<sup>[17-18]</sup>。



a. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度的影响



b. Cu<sup>2+</sup>浓度的影响

图6 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度和Cu<sup>2+</sup>浓度对Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解SMZ的影响

Fig.6 Effect of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and Cu<sup>2+</sup> concentrations on SMZ degradation in Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> system

由图6(b)可知,在Cu<sup>2+</sup>与Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>物质的量之比

为1:5、SMZ为1.0 mg/L条件下,当Cu<sup>2+</sup>浓度从0.01 mmol/L增加到0.10 mmol/L时,SMZ降解率从8.8%上升到50%;而当Cu<sup>2+</sup>浓度进一步增至0.20 mmol/L时,SMZ降解率略有下降。因此,Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解SMZ的最佳Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度和Cu<sup>2+</sup>浓度分别为0.50和0.10 mmol/L。

### 2.3.3 SMZ初始浓度对SMZ降解率的影响

在pH为7、Cu<sup>2+</sup>浓度为0.10 mmol/L、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度为0.50 mmol/L条件下,分析SMZ初始浓度对反应体系的影响。结果表明,当SMZ初始浓度从0.1 mg/L升高到0.3 mg/L时,其降解率从63.3%下降到61.3%;然而,当SMZ初始浓度从0.3 mg/L升高至1.0 mg/L时,其降解率下降至49.3%。分析原因,一定条件下Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系产生的·OH和SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>的量是一定的,随着污染物初始浓度的升高,导致SMZ降解率下降。因此,本实验确定的最佳SMZ初始浓度为0.3 mg/L。

### 2.3.4 溶解氧对SMZ降解率的影响

在pH为7、SMZ初始浓度为0.3 mg/L、Cu<sup>2+</sup>浓度为0.10 mmol/L、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度为0.50 mmol/L条件下,用N<sub>2</sub>对反应体系进行曝气以探究溶解氧(DO)浓度对Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解SMZ效能的影响。结果表明,当DO浓度为1.0 mg/L时,反应60 min后SMZ的降解率为19.4%,远低于不曝N<sub>2</sub>的空白组(DO为6.5 mg/L,降解率为61.3%)。这主要是因为曝N<sub>2</sub>导致水中DO浓度急剧下降,由式(3)和式(4)可知,氧气在SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>的生成中起着至关重要的作用,DO浓度过低会抑制SO<sub>5</sub><sup>·-</sup>的产生,进而抑制SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>的生成,最终导致SMZ降解率下降。

### 2.3.5 温度对SMZ降解率的影响

在pH为7、Cu<sup>2+</sup>浓度为0.10 mmol/L、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>浓度为0.50 mmol/L条件下,探究温度对Cu(II)/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>体系降解SMZ的影响,结果如图7所示。可知,当温度从15℃升高到35℃时,反应60 min后SMZ降解率从41.6%上升到79.3%。有研究发现<sup>[19]</sup>,Cu<sup>2+</sup>与Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>的反应速率随着温度的升高而增大,这主要是由于温度升高后分子之间的传质速率增大导致的。通过Arrhenius方程对SMZ降解速率的对数和温度的倒数进行拟合,发现降解速率的对数与温度的倒数具有良好的线性关系,如图8所示。通过计算可知,该体系降解SMZ的表观活化能为39.53 kJ/mol。

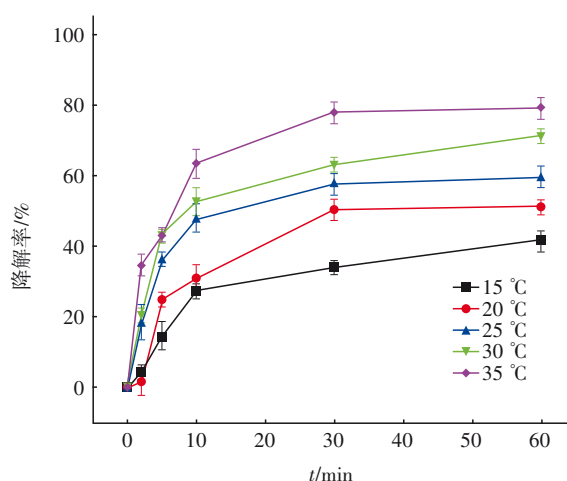


图7 温度对SMZ降解率的影响

Fig.7 Effect of temperature on SMZ degradation

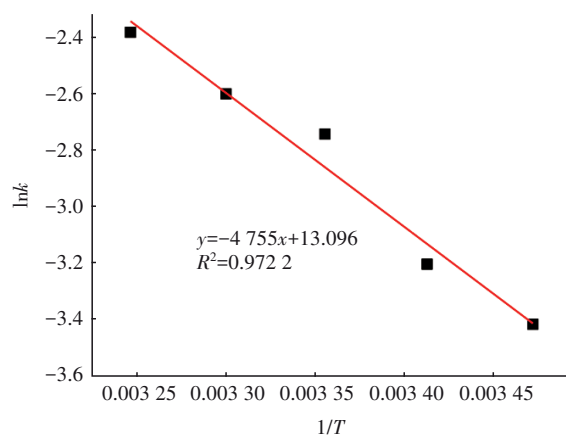


图8 降解速率与温度的关系

Fig.8 Relationship between degradation rate and temperature

## 2.4 背景离子对SMZ降解率的影响

分析天然水体中常见的背景离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )对 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系降解SMZ的影响,结果如图9所示。在pH为7、SMZ浓度为0.3 mg/L、 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为0.10 mmol/L和 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 浓度为0.50 mmol/L的条件下,当投加2 mmol/L的 $\text{Cl}^-$ 或2 mmol/L的 $\text{HCO}_3^-$ 后,SMZ降解率分别降低至43.4%和36.4%,说明背景离子 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 对SMZ的降解有明显的抑制作用。这是因为 $\text{Cl}^-$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成了活性弱于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氯自由基( $\text{Cl}^\cdot$ ),随着 $\text{Cl}^-$ 浓度的增大, $\text{Cl}^\cdot$ 会与 $\text{Cl}^\cdot$ 反应生成氧化活性更低的 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{HOCl}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ 会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成碳酸氢根自由基,其氧化活性也远低于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [20]。另外,分析了天然水体(黄河水)对SMZ降解率的影响,发现 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系对SMZ的降解效果略有下降(51.2%),这是由于黄河水中存

在 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和腐殖质等成分,会与SMZ竞争 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等组分,进而导致SMZ降解效能下降。

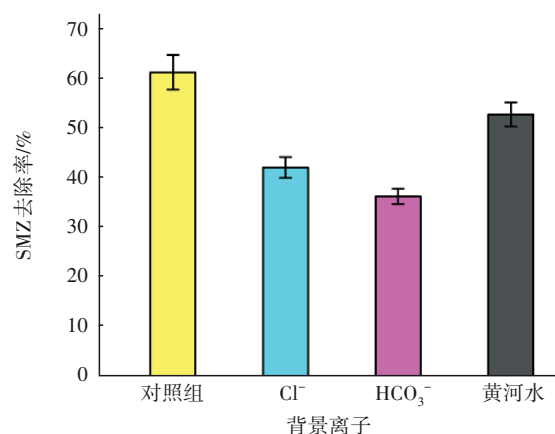


图9 背景离子对SMZ降解率的影响

Fig.9 Effect of background ions on SMZ degradation

## 3 结论

① 与单独 $\text{Cu}^{2+}$ 或单独 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 相比, $\text{Cu}(\text{II})/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系对SMZ的降解效果良好。EPR图谱分析和醇抑制剂实验结果表明, $\text{Cu}(\text{II})/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系降解SMZ的主要活性物质是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,其贡献率分别为31.6%和64.8%。

② 在室温(25 °C)条件下,当pH为7、SMZ初始浓度为0.3 mg/L、 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为0.10 mmol/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 浓度为0.50 mmol/L时, $\text{Cu}(\text{II})/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系对SMZ的降解率达到61.3%。溶解氧在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成过程中起着至关重要的作用,反应体系中溶解氧浓度降低会抑制 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成,从而降低SMZ降解率。

③ 天然水体中背景离子 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 均可以抑制 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系对SMZ的降解,但该体系对SMZ的去除效果也较好。

## 参考文献:

- [1] ZHANG S X, PANG X F, YUE Z, *et al.* Sulfonamides removed from simulated livestock and poultry breeding wastewater using an in-situ electro-Fenton process powered by photovoltaic energy [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125466.
- [2] ZHAO L, DONG Y H, WANG H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(5): 1069-1075.
- [3] 李娟英,王肖颖,解满俊,等.磺胺和四环素类抗生素对活性污泥性能的影响[J].环境工程学报,2014,

- 8(2): 573–580.
- LI Juanying, WANG Xiaoying, XIE Manjun, *et al.* Effect of sulfonamides and tetracycline antibiotics on performance of activated sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(2): 573–580 (in Chinese).
- [4] LU Z D, LING Y C, SUN W J, *et al.* Antibiotics degradation by UV/chlor(am)ine advanced oxidation processes: a comprehensive review[J]. Environmental Pollution, 2022, 308: 119673.
- [5] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502–1517.
- [6] AHMED M M, BARBATI S, DOUMENQ P, *et al.* Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 197: 440–447.
- [7] ZHOU D N, CHEN L, LI J J, *et al.* Transition metal catalyzed sulfite auto-oxidation systems for oxidative decontamination in waters: a state-of-the-art minireview[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 346: 726–738.
- [8] ARSLAN-ALATON I, KOLBA O, OLMEZ-HANCI T. Removal of an X-ray contrast chemical from tertiary treated wastewater: investigation of persulfate-mediated photochemical treatment systems[J]. Catalysis Today, 2018, 313: 134–141.
- [9] ZHU J P, LIN Y L, ZHANG T Y, *et al.* Modelling of iohexol degradation in a Fe(II)-activated persulfate system[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 367: 86–93.
- [10] DONG H Y, WEI G F, YIN D Q, *et al.* Mechanistic insight into the generation of reactive oxygen species in sulfite activation with Fe(III) for contaminants degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121497.
- [11] WU Y, XING Y Y, ZHAO X D, *et al.* Mechanistic insights into rapid sulfite activation with cobalt sulfide towards iohexol abatement: contribution of sulfur conversion[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132404.
- [12] TONG R M, FU R, YANG Z, *et al.* Efficient degradation of sulfachloropyridazine by sulfite activation with CuO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites under neutral pH conditions: radical and non-radical[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 107276.
- [13] YANG J X, LUO Y J, FU X H, *et al.* Unexpected degradation and deiodination of diatrizoate by the Cu(II)/S(IV) system under anaerobic conditions[J]. Water Research, 2021, 198: 117137.
- [14] SUN S F, PANG S Y, JIANG J, *et al.* The combination of ferrate(VI) and sulfite as a novel advanced oxidation process for enhanced degradation of organic contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 11–19.
- [15] CHEN L, PENG X Z, LIU J H, *et al.* Decolorization of orange II in aqueous solution by an Fe(II)/sulfite system: replacement of persulfate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(42): 13632–13638.
- [16] ZHAO X D, WU W J, YAN Y G. Efficient abatement of an iodinated X-ray contrast media iohexol by Co(II) or Cu(II) activated sulfite autooxidation process[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(24): 24707–24719.
- [17] XIE P C, ZHANG L, CHEN J H, *et al.* Enhanced degradation of organic contaminants by zero-valent iron/sulfite process under simulated sunlight irradiation[J]. Water Research, 2019, 149: 169–178.
- [18] ZHOU D N, YUAN Y N, YANG S J, *et al.* Roles of oxysulfur radicals in the oxidation of acid orange 7 in the Fe(III)–sulfite system[J]. Journal of Sulfur Chemistry, 2015, 36(4): 373–384.
- [19] YANG J X, LUO Y J, FU X H, *et al.* Unexpected degradation and deiodination of diatrizoate by the Cu(II)/S(IV) system under anaerobic conditions[J]. Water Research, 2021, 198: 117137.
- [20] TAN C Q, GAO N Y, DENG Y, *et al.* Degradation of antipyrine by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PS[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260: 1008–1016.

作者简介:王安郡(1997–),男,山东潍坊人,硕士研究生,研究方向为废水处理理论与工艺。

E-mail:w932815668@163.com

收稿日期:2022-07-15

修回日期:2022-10-07

(编辑:任莹莹)