

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.07.010

UV/SPC体系降解对乙酰氨基酚的效能及机制

王金晓¹, 郑伟杰², 许荣刚³, 罗从伟^{1,4}, 武道吉^{1,4}, 张新玉^{1,4},
成小翔^{1,4}, 许兵¹, 任会学¹, 陈飞勇⁴

(1. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101; 2. 济南市市政工程设计研究院<集团>有限责任公司, 山东 济南 250101; 3. 同圆设计集团股份有限公司, 山东 济南 250101; 4. 山东建筑大学 资源与环境创新研究院, 山东 济南 250101)

摘要: 利用紫外催化过碳酸钠(SPC)降解对乙酰氨基酚(APAP),并探究降解效能及机理。结果表明,在pH=7、APAP初始浓度为10 μmol/L、SPC浓度为2 mmol/L的条件下,反应60 min后对APAP的去除率达到100%。自由基淬灭实验和电子自旋共振(ESR)检测证明,UV/SPC体系中降解APAP的主要活性物质是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$,其贡献率分别为61.5%和38.5%。在优化实验参数过程中发现,适当增加SPC的浓度和降低反应的pH能有效促进APAP的降解,但天然有机物(NOM)和 HCO_3^- 会抑制APAP的降解。通过气相色谱串联质谱(GC-MS/MS)测定出13种APAP的降解产物,推测APAP主要通过电子转移、夺氢反应、取代反应等方式被逐步降解。TOC检测结果表明,UV/SPC体系矿化程度低,导致大量中间产物积累。急性毒性实验表明,APAP在降解过程中毒性增强。

关键词: 过碳酸钠; 对乙酰氨基酚; 降解效能; 急性毒性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)07-0065-08

Performance and Mechanism of UV/SPC System for Degradation of Acetaminophen

WANG Jin-xiao¹, ZHENG Wei-jie², XU Rong-gang³, LUO Cong-wei^{1,4}, WU Dao-ji^{1,4},
ZHANG Xin-yu^{1,4}, CHENG Xiao-xiang^{1,4}, XU Bing¹, REN Hui-xue¹, CHEN Fei-yong⁴

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2. Jinan Municipal Engineering Design and Research Institute <Group> Co. Ltd., Jinan 250101, China; 3. Tongyuan Design Group Co. Ltd., Jinan 250101, China; 4. Institute of Resources and Environment Innovation, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: The performance and mechanism of UV-catalyzed sodium percarbonate (SPC) for degrading acetaminophen (APAP) were investigated. The removal rate of APAP reached 100% after 60 min of reaction when the pH, initial APAP concentration and SPC concentration were 7, 10 μmol/L and 2 mmol/L, respectively. The free radical quenching experiment and electron spin resonance (ESR) detection showed that the main active substances for degrading APAP in the UV/SPC system were $\cdot\text{OH}$ and $\text{CO}_3^{\cdot-}$,

基金项目: 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)项目(2023CSGC010904); 国家自然科学基金资助面上项目(52270200); 山东省高等学校“青创科技计划”项目(2023KJ125); 山东省引进顶尖人才“一事一议”项目(0031504)

通信作者: 罗从伟 E-mail: luocongwei2009@163.com

and their contribution rates were 61.5% and 38.5%, respectively. The optimization experiment indicated that appropriately increasing the concentration of SPC and decreasing the pH of the reaction could effectively promote the degradation of APAP. However, natural organic matter (NOM) and HCO_3^- inhibited the degradation of APAP. Thirteen degradation products of APAP were determined by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). It was speculated that APAP was gradually degraded by the pathways such as electron transfer, hydrogen atom abstraction and substitution reaction. The detection of TOC indicated that the mineralization degree of the UV/SPC system was low, resulting in the accumulation of a large number of intermediate products. The acute toxicity experiments indicated that the toxicity of APAP increased during degradation.

Key words: sodium percarbonate; acetaminophen; degradation performance; acute toxicity

近年来,由于人类疾病诊断和治疗过程中广泛使用药物化合物,导致水环境出现了严重的药物污染问题^[1]。对乙酰氨基酚(APAP)作为常见的非甾体药物,因其具有解热镇痛作用而被广泛应用,因此水环境中的APAP不断增加。经检测发现,APAP在地表水中的含量已达到 $15\text{ }\mu\text{g/L}$,在医疗废水中甚至高达 $417.5\text{ }\mu\text{g/L}$ ^[2-3]。APAP对人体有一定危害,因此需要开发一种高效、可靠的技术来降解水中的APAP。

传统工艺难以去除水中的APAP^[4-5]。目前,基于紫外的高级氧化工艺在降解农药、造影剂、染料和药品等污染物的研究中取得了重要进展^[6-8]。过碳酸钠(SPC)也称为固体 H_2O_2 ,溶解于水中会产生 H_2O_2 和 Na_2CO_3 。SPC的作用与 H_2O_2 相似,而且性质稳定,因此常被作为 H_2O_2 的替代品广泛应用于水处理中^[9]。UV/SPC体系中的 H_2O_2 会被紫外催化产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。此外, $\cdot\text{OH}$ 会与体系中的碳酸根离子和碳酸氢根离子生成碳酸根自由基($\text{CO}_3^{\cdot-}$)^[10]。 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的氧化还原电位较低(1.78 V),但反应过程中 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 浓度可能比 $\cdot\text{OH}$ 高两个数量级,使得 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 成为UV/SPC体系中的重要反应物^[11-12]。此外, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 具有亲电性,它可以与给电子部分快速反应,尤其是含有氮和硫基团的芳香族化合物^[13]。在过碳酸钠被广泛应用的同时,深入研究SPC的降解机理非常有意义。

笔者讨论了UV/SPC体系中参与APAP降解的主要自由基及其贡献率,探究了pH、天然有机物(NOM)、 Cl^- 和 HCO_3^- 对反应体系的影响,同时推测了APAP降解过程中的相关产物和降解路径,并进行了矿化、毒性和能耗分析。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

实验试剂包括过碳酸钠(SPC)、对乙酰氨基酚(APAP)、苯酚(PhOH)、乙酸、四氢呋喃(THF)、N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、氯化钠、叔丁醇(TBA)、硫代硫酸钠、高氯酸、氯仿(CF)、天然有机物、碳酸氢钠、氢氧化钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、四硼酸钠、甲醇,除甲醇和乙酸为色谱纯外,其他药剂均为分析纯。所有实验溶液和储备液均使用超纯水配制。实验过程中还使用了明亮发光杆菌。

1.2 实验装置

实验装置如图1所示。

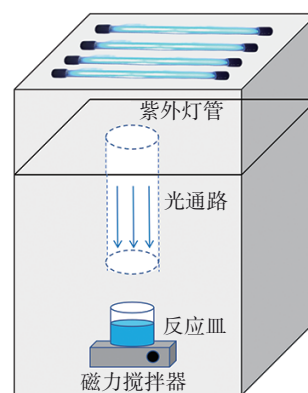


图1 紫外反应装置示意

Fig.1 Schematic diagram of ultraviolet reaction device

4个功率为10 W的低压汞灯平行放于装置上方,紫外辐照波长为254 nm,每次使用前预热30 min,辐照强度为 $180\text{ }\mu\text{W/cm}^2$ 。装置内部由砂纸覆盖以防止紫外光反射,紫外光束只可通过竖直的30

cm 圆形光通路到达反应皿。反应皿内溶液体积为 100 mL,深度(即光程)为 4 cm,反应皿放置在磁力搅拌器上,辐照时进行搅拌。

1.3 实验方法

实验在室温 $[(25\pm1)^\circ\text{C}]$ 下进行,在 100 mL 反应体系中分别加入 500 μL 2 mmol/L 的对乙酰氨基酚母液、250 mmol/L 磷酸缓冲液(pH 为 5 或 7)或 2 mL 250 mmol/L 四硼酸钠(pH 为 9)、2 mL 0.1 mol/L 过碳酸钠母液,并根据需要加入不同浓度的 NOM、NaCl、 NaHCO_3 ,通过添加微量高氯酸和氢氧化钠调节 pH 至设定条件。将配好的反应溶液放在紫外灯下,反应时间为 60 min,分别在 0、5、10、20、30、40、50、60 min 取 1 mL 样品装入样品瓶。向样品瓶中加入 0.5 mol/L 硫代硫酸钠终止反应。产物分析的样品是在标准组条件下降解对乙酰氨基酚的过程中以一定时间间隔取出的溶液。在反应的不同时间点取出待测样品,利用发光细菌进行急性毒性检测,将待测样品与渗透压调节液在 1.5 mL 离心管中按 9:1 的比例混合,然后加入发光细菌,分别在待测样品与发光细菌接触 15 和 30 min 后放入发光检测器中进行发光值检测。

1.4 检测项目及方法

APAP 采用高效液相色谱(HPLC)检测,配备紫外检测器和 C18 色谱柱(4.6 mm \times 150 mm,5 μm),流动相为甲醇与 0.1% 乙酸水溶液(比例为 1:9),检测波长为 243 nm,柱温为 30 $^\circ\text{C}$,进样量为 100 μL ,流速为 1.0 mL/min。

使用气相色谱-质谱仪(GC-MS/MS)对 APAP 降解产物进行分析。分析前对样品进行衍生,首先用氮气将样品冷冻干燥,然后加入 50 μL THF 和 20 μL BSTFA,在 40 $^\circ\text{C}$ 下加热 30 min。气相色谱-质谱仪配备毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)。GC 设定条件:进样口温度为 280 $^\circ\text{C}$,进样量为 1 μL ;柱的初始温度为 60 $^\circ\text{C}$,保温 3 min,以 8 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 280 $^\circ\text{C}$,保温 3 min;载气为氦气,流量为 1 mL/min。MS 设定条件:电离模式为电子轰击源,EI 源为 70 eV;离子源温度为 230 $^\circ\text{C}$ 。使用 TOC 分析仪检测 TOC。

采用电子顺磁共振光谱仪对 UV/SPC 体系中的活性物质进行了捕获鉴定。取适量 DMPO 与反应溶液混合,然后将混合后的样品注入毛细玻璃管内,最后将毛细玻璃管放入石英试管并置于电子顺磁共振光谱仪样品腔内测定活性物质。

2 结果与讨论

2.1 UV/SPC 降解 APAP 效果及活性成分的作用

在 APAP 初始浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 、SPC 投加量为 2 mmol/L、磷酸缓冲液为 5 mmol/L(pH 为 7)的条件下,考察了 3 种体系对 APAP 的降解效果,结果如图 2 所示。可知,反应 60 min 后单独紫外和单独 SPC 对 APAP 的去除率均小于 1%,这表明 APAP 无法被单独紫外和单独 SPC 降解。但是在紫外和 SPC 共同作用下对 APAP 的降解率高达 100%,这表明 UV/SPC 体系可能产生较多的活性物质,如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$,它们可以降解 APAP。

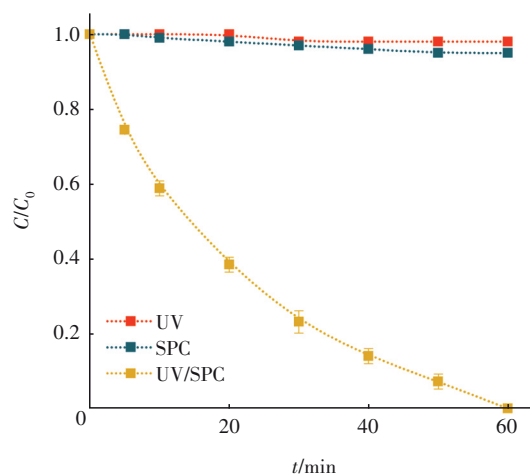


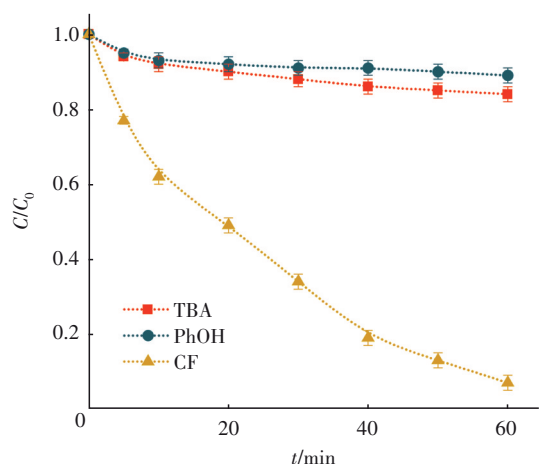
图2 APAP在3种体系中的降解效果

Fig.2 Degradation of APAP in three systems

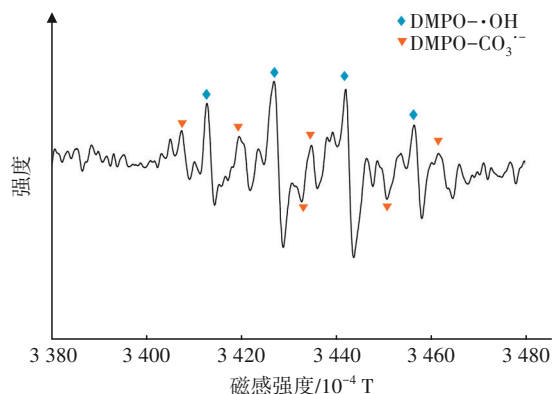
使用叔丁醇、苯酚和氯仿分别鉴定 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$,结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,添加 10 mmol/L 的叔丁醇后,APAP 的降解率降至 16.42%,表明 $\cdot\text{OH}$ 在反应过程中起到很大的作用。添加 10 mmol/L 的苯酚后,APAP 的降解率下降至 8%,表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 在反应过程中均起到一定作用。加入 10 mmol/L 的氯仿后,APAP 的降解率略微下降至 98.58%,表明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的作用极小。在图 3(b)中可以看到 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和 DMPO- $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的特征信号,结合自由基捕获实验可知, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 在 UV/SPC 体系中均促进了 APAP 的降解。

采用硝基苯(NB)确定 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 对 APAP 降解的贡献率^[9]。结果表明, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 对 APAP 降解的贡献率分别为 61.5% 和 38.5%。进一步计算得出 $\cdot\text{OH}$ 稳态浓度为 7.3×10^{-14} mol/L, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 稳态浓度为 1.9×10^{-12} mol/L。可见, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 稳态浓度比 $\cdot\text{OH}$ 稳态浓度高两个数量级,这使得 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 成为 APAP 降

解过程中的重要反应物。此外,选取了几种典型目标污染物[磺胺噻唑(STZ)、阿特拉津(ATZ)、碘帕醇(IPM)],并计算目标污染物在UV/SPC体系中的贡献率,结果如图4所示。



a. 不同淬灭剂对APAP降解效果的影响



b. UV/SPC体系的电子自旋共振光谱

图3 UV/SPC体系自由基鉴定结果

Fig.3 Free radical identification results of UV/SPC system

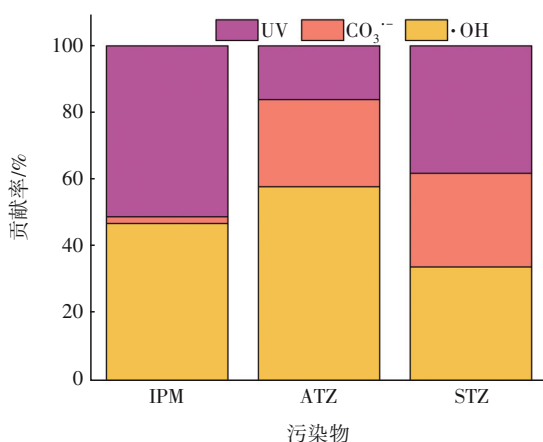


图4 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 和UV对不同污染物的降解贡献率

Fig.4 Contribution rates of $\cdot\text{OH}$, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ and UV to pollutant degradation

由图4可以看出, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 对IPM的降解贡献率相对较低,仅为2%;而对STZ的降解贡献率则较高,约为28%。这些结果表明, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 不同于 $\cdot\text{OH}$, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 对有机物的降解具有一定的选择性。有研究表明, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 与苯酚类和苯甲酸衍生类污染物具有较高的反应活性,而与没有双键的脂肪类污染物反应则活性较低^[14]。

2.2 SPC投加量的影响

在APAP初始浓度为 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、磷酸缓冲液为 5 mmol/L (pH为7)的条件下,探究SPC投加量对APAP降解率的影响,结果如图5所示。

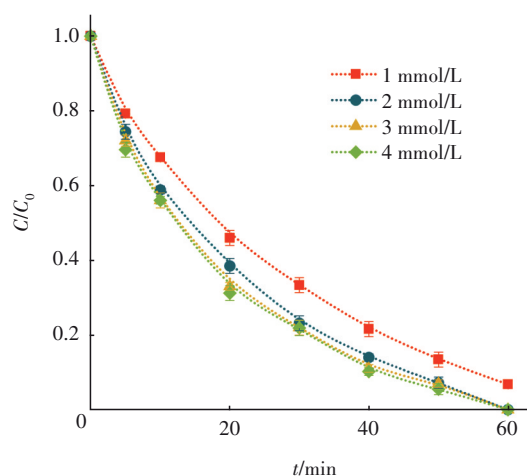


图5 SPC投加量对APAP降解率的影响

Fig.5 Influence of SPC dosage on APAP degradation rate

从图5可知,随着SPC投加量的增加,APAP降解率逐渐增大。当SPC浓度从 1 mmol/L 增至 4 mmol/L 时,APAP在60 min内的降解率由96.16%提高至100%,表观速率常数(k_{obs})从 $4.4\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ 增大到 $5.6\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ 。这是由于随着SPC投加量的增加,体系中产生的活性物质稳态浓度增大,APAP与各种活性自由基的反应次数增多,从而促进了APAP降解。

UV/SPC体系中的初始氧化剂浓度与表观速率常数的关系可以表示为 $k_{\text{obs}}=0.0038[\text{SPC}]_0+0.0418$, $R^2=0.96$ 。SPC浓度增加4倍时, k_{obs} 仅增大1.26倍。这可能是因为 $\cdot\text{OH}$ 的自我清除作用, $\cdot\text{OH}$ 与 H_2O_2 反应生成 $\text{HO}_2\cdot$ ($E_{\text{HO}_2\cdot}=0.79\text{ V}$),而 $\text{HO}_2\cdot$ 降解APAP的能力较低。此外,由于 $\cdot\text{OH}$ 的自重组速率常数较高,使得体系中活性成分没有成倍增加^[15]。

2.3 pH的影响

在APAP初始浓度为 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、SPC投加量为

2 mmol/L、磷酸缓冲液(pH为5或7)或四硼酸钠缓冲液(pH为9)为5 mmol/L的条件下,探究pH对APAP降解率的影响。结果表明,pH对单独SPC降解APAP的影响可以忽略不计,这是因为单独SPC不能产生降解APAP的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 。pH对UV/SPC体系降解APAP的影响见图6。可知,酸性条件促进了APAP的降解,而碱性条件则抑制降解过程。当pH为5、7、9时,APAP的降解率分别为100%、100%和57%。

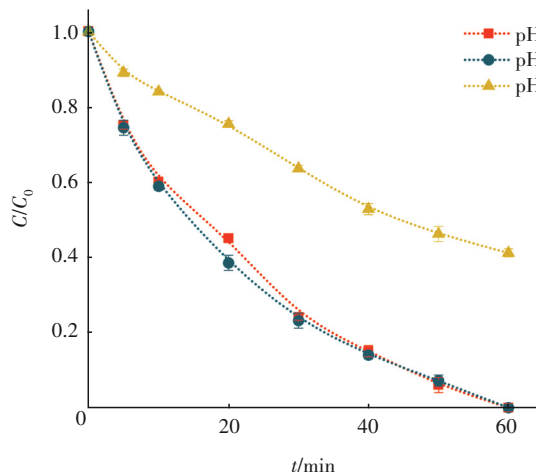


图6 pH对APAP降解率的影响

Fig.6 Influence of pH on APAP degradation rate

APAP的 pK_a 为9.86,所以pH不会影响APAP的存在形态,pH主要影响了活性物质的稳态浓度和氧化能力。根据能斯特方程,随着pH从5增至9, $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位由2.405 V降至2.169 V^[8], $\cdot\text{OH}$ 降解APAP的能力下降。此外,在高pH条件下,溶液中的 H_2O_2 会产生氢过氧化物阴离子,其会清除 $\cdot\text{OH}$ ^[16]。

2.4 NOM的影响

在APAP初始浓度为10 $\mu\text{mol/L}$ 、SPC投加量为2 mmol/L、磷酸缓冲液浓度为5 mmol/L(pH为7)的条件下,天然有机物(NOM)对APAP降解率的影响如图7所示。可知,NOM对APAP的降解存在抑制作用。当NOM浓度由0增加到5 mg/L(以C计)时,APAP降解率由100%降低至78.52%。这主要是因为:①NOM具有一定的内滤波作用,会减少SPC对紫外光子的吸收,从而降低其产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的效率^[17];②NOM会消耗体系中的自由基,例如NOM会与 $\cdot\text{OH}$ 反应,导致能够与APAP反应的 $\cdot\text{OH}$ 数量进一步减少^[18]。

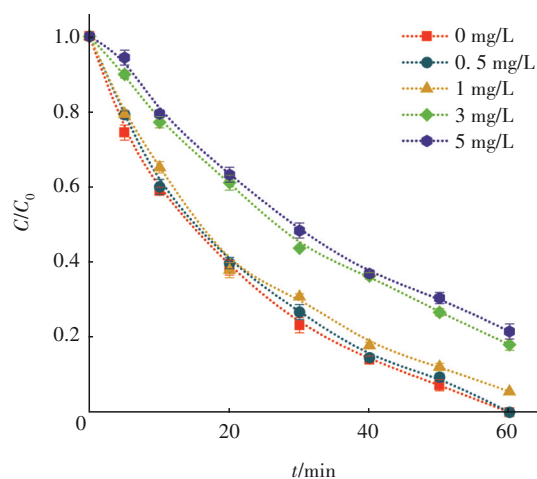


图7 NOM对APAP降解率的影响

Fig.7 Influence of NOM concentration on APAP degradation rate

2.5 Cl⁻的影响

Cl^- 是自然界较为常见的一种阴离子,广泛存在于各种天然水体和废水中,而 Cl^- 浓度的高低对一些污染物的降解也有显著影响。在APAP初始浓度为10 $\mu\text{mol/L}$ 、SPC投加量为2 mmol/L、磷酸缓冲液浓度为5 mmol/L(pH为7)的条件下,分析 Cl^- 对APAP降解效果的影响,结果如图8所示。

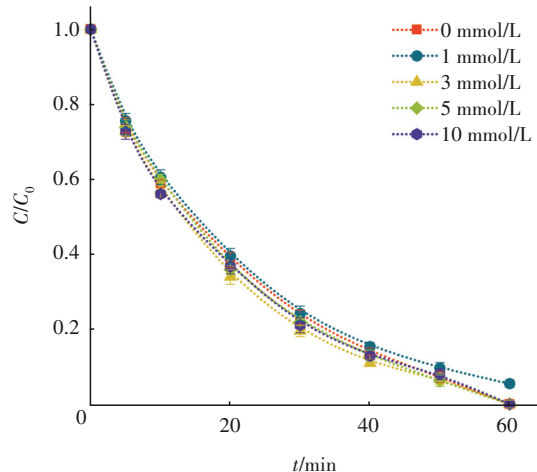


图8 Cl⁻浓度对APAP降解率的影响

Fig.8 Influence of Cl^- concentration on APAP degradation rate

由图8可知,当 Cl^- 浓度从0增至10 mmol/L时,APAP降解率没有明显变化,这表明 Cl^- 对UV/SPC体系的影响可以忽略不计。可能的原因是 Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 ClOH^\cdot 后,因为 ClOH^\cdot 会迅速离解形成 $\cdot\text{OH}$,所以对体系的 $\cdot\text{OH}$ 影响较小。此外 Cl^- 可与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氯自由基(Cl^\cdot)和二氯自由基

($\text{Cl}_2\cdot^-$), 以上两种自由基也可以参与 APAP 的降解^[7,19]。

2.6 HCO_3^- 的影响

在 APAP 初始浓度为 $10\ \mu\text{mol/L}$ 、SPC 投加量为 $2\ \text{mmol/L}$ 、磷酸缓冲液为 $5\ \text{mmol/L}$ (pH 为 7) 的条件下, 探究 HCO_3^- 对 APAP 降解效果的影响, 结果如图 9 所示。

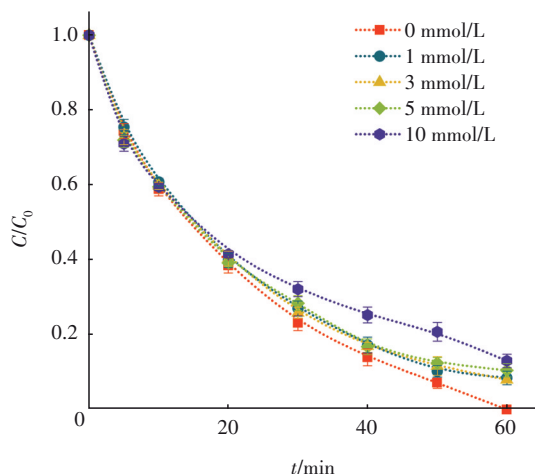


图9 HCO_3^- 浓度对 APAP 降解率的影响

Fig.9 Effect of HCO_3^- concentration on APAP degradation rate

从图 9 可知, 向体系中加入 HCO_3^- 后, APAP 的降解速率下降, 表明 HCO_3^- 对 APAP 的降解有明显的抑制作用。当 HCO_3^- 浓度达到 $10\ \text{mmol/L}$ 时, APAP 降解率由 100% 降至 85.94%。可能的原因是加入 HCO_3^- 后, $\cdot\text{OH}$ 会与 HCO_3^- 反应, 使体系中的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 浓度进一步升高, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 与 APAP 的反应速率低于 $\cdot\text{OH}$ 与 APAP 的反应速率, 所以反应受到抑制。

2.7 氧化产物及路径分析

为了进一步明确 APAP 在 UV/SPC 体系中的降解路径, 利用气相色谱-质谱仪检测了 APAP 在 UV/SPC 体系中的降解产物, 结果如图 10 所示。可知, 在 UV/SPC 体系中, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的主要降解机制包括电子转移、氢提取和羟基化。在路径一中, UV/SPC 体系中的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 活化 APAP 上的甲基, 所以反应开始于甲基活化, 提取氢产生 $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ 。随后 $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ 经过脱羰基反应生成 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ 。由于苯酚基团的给电子特性, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 可通过电子转移导致芳环羟基化, 因此 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ 羟基化生成 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ 。 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ 发生氢提取反应生成 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 是 APAP 降解过程中的关键毒性代谢产物。路径二中, 由于 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 具有

亲电性质, 所以 APAP 的芳环和氨基特别容易通过电子转移作用而受到 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的攻击^[13]。 APAP 羟基化生成 $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, 随后脱羰生成 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ 上的氨基被羟基取代生成 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 。 其中 $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ 被鉴定是 UV/ H_2O_2 体系降解 APAP 过程中的重要中间产物^[20]。 $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ 上的乙酰氨基可能直接被 $\cdot\text{OH}$ 取代产生 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$ 。 路径一中的 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ 羟基化也可以生成 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 的苯环在 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的作用下裂解生成 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$, 最终生成 $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5$ 。 同时 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$ 的氨基羟基化, 并最终生成 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 。

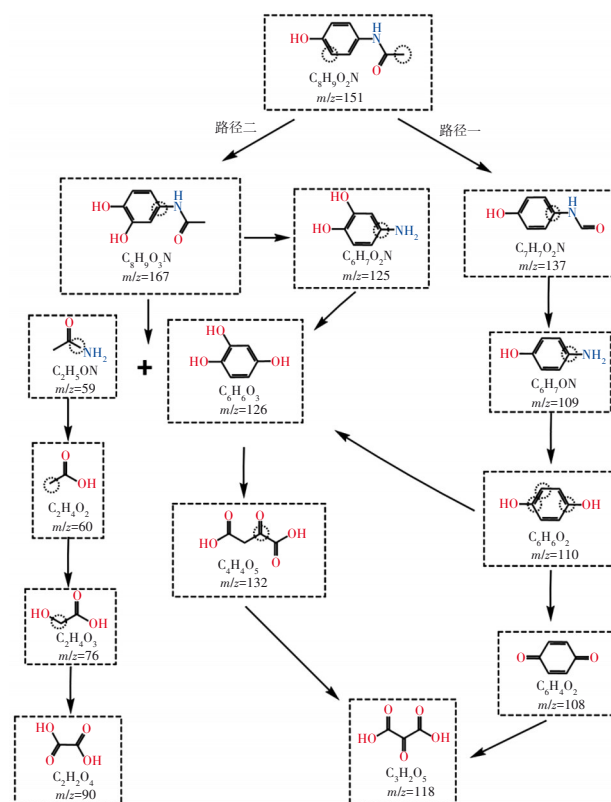


图10 UV/SPC降解 APAP 的路径分析

Fig.10 Path analysis of UV/SPC degrading APAP

2.8 矿化、急性毒性和电能效率评价

多数高级氧化工艺对污染物的矿化程度较低, 因此使有机污染物完全矿化需要大量药剂和反应时间。通过 TOC 检测对降解 APAP 过程的矿化程度进行评估发现, 虽然 APAP 在反应过程中被不断降解, 但体系的 TOC 并没有明显降低。这表明在降解过程中, 绝大多数的 APAP 被分解成稳定的中间产物, 实际发生矿化的有机物很少。

采用明亮发光细菌检测 APAP 在 UV/SPC 体系降解过程中的毒性变化。毒性用 Fi 表示, Fi 越接近

于1,说明毒性越小, Fi 越小则毒性越大。UV/SPC体系降解APAP过程中急性毒性的变化如图11所示。单独的APAP具有一定的毒性;使用UV/SPC体系降解APAP过程中毒性的变化整体呈先升高后降低的变化趋势,40 min左右时毒性最大,之后毒性逐渐降低。毒性增加的原因可能是,APAP在被降解的过程中产生了大量有毒中间产物,如苯醌、氢醌。随着反应进行,中间产物不断降解,所以毒性降低,但总体来看使用UV/SPC体系降解APAP的过程中毒性是升高的。

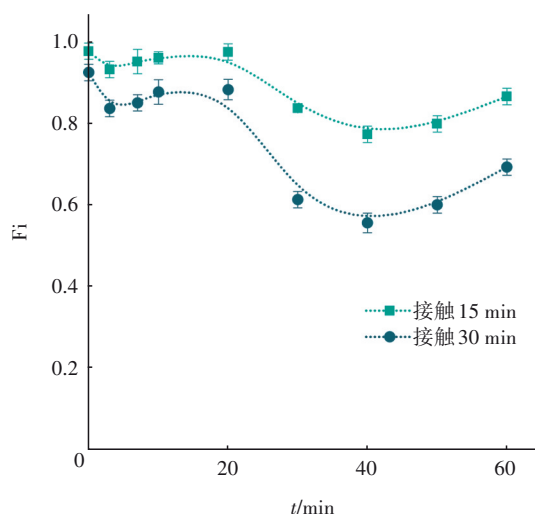


图11 UV/SPC体系降解APAP过程中急性毒性的变化

Fig.11 Change of acute toxicity during the degradation of APAP by UV/SPC system

在选择水处理工艺时,运行能耗是重点考虑因素之一。紫外灯需要消耗电能,因此对UV/SPC体系进行能耗分析具有现实意义。高级氧化工艺用电效率评价指标(E_{EO})来评价水处理过程中的能耗。 E_{EO} 表示单位体积污水中,有机物浓度减少一个对数级所消耗的电能^[21]。对比氧化剂投加量对 E_{EO} 的影响,随着氧化剂投加量的增大, E_{EO} 不断降低。当SPC投加量由1 mmol/L增至2 mmol/L时, E_{EO} 由81.96 kW·h/m³降低至68.72 kW·h/m³,之后随着SPC投加量的增大, E_{EO} 降低幅度不大,所以氧化剂投加量控制在2 mmol/L合适。

3 结论

① 与直接紫外光照或单独SPC氧化相比,UV/SPC体系能产生 $\cdot OH$ 和 $CO_3^{\cdot -}$,因此可以有效降解APAP。当pH为7时, $\cdot OH$ 和 $CO_3^{\cdot -}$ 的贡献率分别为61.5%和38.5%。此时 $\cdot OH$ 和 $CO_3^{\cdot -}$ 的稳态浓度

分别为 7.3×10^{-14} 和 1.9×10^{-12} mol/L, $CO_3^{\cdot -}$ 的稳态浓度比 $\cdot OH$ 的高两个数量级。

② APAP降解率随SPC投加量的增加而升高,随pH的增大而下降。NOM显著抑制APAP的降解率,这可能是因为NOM的内滤波作用以及其捕获了各种自由基; Cl^- 对APAP降解率的影响较小;投加 HCO_3^- 后增加了体系中的 $CO_3^{\cdot -}$ 浓度,导致APAP降解率下降。

③ APAP在UV/SPC体系中的中间产物有13种,推测APAP主要通过电子转移、夺氢反应、取代反应等方式被降解。

④ UV/SPC体系对APAP的矿化程度较低,且不能有效降低APAP的急性毒性。增加SPC投加量则 E_{EO} 降低,SPC最经济的投加量为2 mmol/L。

参考文献:

- [1] WANG G Z, WANG D D, XU Y Y, *et al.* Study on optimization and performance of biological enhanced activated sludge process for pharmaceutical wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 739: 140166.
- [2] LIN A Y C, TSAI Y T. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407 (12): 3793-3802.
- [3] GHANBARI F, YAGHOOT-NEZHAD A, WACLAWEK S, *et al.* Comparative investigation of acetaminophen degradation in aqueous solution by UV/chlorine and UV/ H_2O_2 processes: kinetics and toxicity assessment, process feasibility and products identification [J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131455.
- [4] ROUT P R, ZHANG T C, BHUNIA P, *et al.* Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 141990.
- [5] KURADE M B, HA Y H, XIONG J Q, *et al.* Phytoremediation as a green biotechnology tool for emerging environmental pollution: a step forward towards sustainable rehabilitation of the environment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 129040.
- [6] WU J X, CAGNETTA G, WANG B, *et al.* Efficient degradation of carbamazepine by organo-montmorillonite

- supported $n\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -activated peroxymonosulfate process [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 824–836.
- [7] LUO C W, MA J, JIANG J, *et al.* Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/HSO_5^- and $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [J]. Water Research, 2015, 80: 99–108.
- [8] LUO C W, LI M A, CHENG X X, *et al.* Degradation of iopamidol by $\text{UV}_{365}/\text{NaClO}$: roles of reactive species, degradation mechanism, and toxicology [J]. Water Research, 2022, 222: 118840.
- [9] GAO J, SONG J, YE J S, *et al.* Comparative toxicity reduction potential of UV/sodium percarbonate and UV/hydrogen peroxide treatments for bisphenol A in water: an integrated analysis using chemical, computational, biological, and metabolomic approaches [J]. Water Research, 2021, 190: 116755.
- [10] YU X L, JIN X, LI M, *et al.* Mechanism and security of UV driven sodium percarbonate for sulfamethoxazole degradation using DFT and metabolomic analysis [J]. Environmental Pollution, 2023, 323: 121352.
- [11] GAO J, DUAN X D, O'SHEA K, *et al.* Degradation and transformation of bisphenol A in UV/sodium percarbonate: dual role of carbonate radical anion [J]. Water Research, 2020, 171: 115394.
- [12] JAWAD A, CHEN Z, YIN G C. Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: a new emerging technology for wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(6): 810–825.
- [13] HUANG Y X, BU L J, WU Y T, *et al.* Degradation of contaminants of emerging concern in UV/sodium percarbonate process: kinetic understanding of carbonate radical and energy consumption evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 135995.
- [14] WOJNÁROVITS L, TÓTH T, TAKÁCS E. Rate constants of carbonate radical anion reactions with molecules of environmental interest in aqueous solution: a review [J]. Science of the Total Environment, 2020, 717: 137219.
- [15] ZHANG Y Q, XIAO Y J, ZHANG J F, *et al.* Degradation of cyclophosphamide and 5-fluorouracil in water using UV and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: kinetics investigation, pathways and energetic analysis [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 1133–1139.
- [16] WOLS B A, HARMSSEN D J H, BEERENDONK E F, *et al.* Predicting pharmaceutical degradation by UV (LP)/ H_2O_2 processes: a kinetic model [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 255: 334–343.
- [17] LI Z Q, LUO C W, TAN F X, *et al.* UV light irradiation combined with nitrate for degradation of bisphenol A: kinetics, transformation pathways, and acute toxicity assessment [J]. Environmental Science, 2022, 8(3): 586–596.
- [18] GUO K H, WU Z H, SHANG C, *et al.* Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/chlorine treatment in simulated drinking water [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(18): 10431–10439.
- [19] WANG S L, WU J F, LU X Q, *et al.* Removal of acetaminophen in the Fe^{2+} /persulfate system: kinetic model and degradation pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 1091–1100.
- [20] FENG S X, ZHANG X, LIU Y X. New insights into the primary phototransformation of acetaminophen by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: photo-Fries rearrangement versus hydroxyl radical induced hydroxylation [J]. Water Research, 2015, 86: 35–45.
- [21] 苟玺莹, 张盼月, 钱锋, 等. $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 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 Xiyang, ZHANG Panyue, QIAN Feng, *et al.* Investigation on the degradation of acetaminophen by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: degradation kinetics and reaction pathway [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(6): 2123–2130 (in Chinese).

作者简介:王金晓(1997–),男,山东烟台人,硕士研究生,研究方向为水处理高级氧化技术。

E-mail:wjx19971205@126.com

收稿日期:2024-01-05

修回日期:2024-01-22

(编辑:任莹莹)