



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202208046 中图分类号 X703 文献标识码 A

杨帆, 马晓雁, 李青松, 等. 紫外/次氯酸钠和紫外/过碳酸钠工艺降解水杨酸的影响因素及降解机理[J]. 环境工程学报, 2023, 17(1): 82-94.
[YANG Fan, MA Xiaoyan, LI Qingsong, et al. Ultraviolet/sodium hypochlorite and ultraviolet/sodium percarbonate processes for degradation of salicylic acid: Influencing factors and mechanism[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(1): 82-94.]

紫外/次氯酸钠和紫外/过碳酸钠工艺降解水杨酸的影响因素及降解机理

杨帆^{1,2}, 马晓雁², 李青松^{1,3,✉}, 杨庆云^{1,2}, 黄华翰^{1,3}, 梁馨蕊^{1,3}, 陈国元¹, 李国新¹

1. 厦门理工学院水资源环境研究所, 厦门 361024; 2. 浙江工业大学土木工程学院, 杭州 310014; 3. 厦门市水资源利用与保护重点实验室, 厦门 361024

摘要 采用紫外/次氯酸钠 (UV/NaClO) 和紫外/过碳酸钠 (UV/SPC) 工艺降解水中水杨酸 (SA), 且利用协同因子 (R) 作为评价指标, 分别考察了氧化剂投加量、pH、阴离子 (NO_3^- 、 HCO_3^-) 和腐殖酸 (HA) 等因素对 SA 去除的影响, 结合 TOC 对比了 2 种工艺对 SA 的去除效果, 通过鉴定中间降解产物探讨了 SA 可能的降解路径。结果表明: UV/NaClO 和 UV/SPC 工艺中 SA 的去除均符合拟一级反应动力学, R 与拟一级反应动力学常数 (k_{obs}) 变化趋势相似。当 NaClO 和 SPC 质量浓度分别为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 2 种工艺中 k_{obs} 分别为 0.173 2 min^{-1} 和 0.258 8 min^{-1} , 而 $R_{\text{UV/NaClO}}$ 和 $R_{\text{UV/SPC}}$ 分别为 9.5 和 15.9。 k_{obs} 和 R 随氧化剂投加量的增加而升高, 因过量的 SPC 消耗产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 会导致 k_{obs} 降低。初始 pH 对 SA 去除有较大影响, 酸性环境有利于 UV/NaClO 工艺去除 SA, 而 UV/SPC 工艺则在 pH=7 具有较好的 SA 去除效果。 NO_3^- 与 HCO_3^- 对 UV/NaClO 工艺去除 SA 有轻微的促进作用, 而显著抑制 UV/SPC 工艺对 SA 的去除。 HA 对 2 种工艺中 SA 的去除均有抑制作用。相比 UV/NaClO, UV/SPC 工艺对 TOC 去除更为显著。通过分析 SA 的密度泛函理论 (DFT) 并结合主要的降解产物推测 SA 的降解机理主要为自由基的取代和氧化。

关键词 高级氧化工艺; 协同效应; 影响因素; 降解路径; 模拟毒性

高级氧化工艺 (advanced oxidation processes, AOPs) 通过产生强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、活性氯自由基 (RCS, 包括 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{ClO}\cdot$ 等) 和超氧自由基 ($\text{O}_2\cdot^-$) 等可对水体中药物与个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 类污染物进行有效去除^[1]。

基于 NaClO 的 AOPs 已被广泛地研究并应用于实践^[2]。紫外/次氯酸钠 (UV/NaClO) 工艺对污染物有高效的去除能力, 同时在中性、酸性条件下对污染物的降解效果高于其他 AOPs^[3]。然而, 有研究表明, 基于 NaClO 的 AOPs 由于氯的引入可能产生多种具有“三致”作用的消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs), 如何确保高效去除污染物同时降低 DBPs 的生成成为了当前 UV/NaClO 工艺的研究热点^[4]。近年来, 过碳酸钠 (SPC) 因相较于液态 H_2O_2 具有便于运输、价格便宜的优点已被应用于水处理中^[5]。基于紫外的紫外/过碳酸钠 (UV/SPC) 工艺能产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 和碳酸

收稿日期: 2022-08-06; 录用日期: 2022-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目 (51878582, 41801219); 福建省科技计划引导性资助项目 (2021Y0041); 福建省自然科学基金项目 (2020J01256); 福建省高校新世纪优秀人才支持计划项目 (JA14227)

第一作者: 杨帆 (1996—), 男, 硕士, 965796669@qq.com; ✉通信作者: 李青松 (1979—), 男, 博士, 研究员, leetsingsong@sina.com

根自由基($\text{CO}_3^{\cdot-}$), 可有效去除污染物^[6-7]。

目前关于传统的 UV/NaClO 和新兴的 UV/SPC 工艺单独降解 PPCPs 的研究有许多报道^[3,6], 但对 2 种工艺降解 PPCPs 的对比研究报道较少, 降解过程中 2 种工艺的效能差异需要进一步研究。水杨酸 (salicylic acid, SA) 是一种典型的 PPCP, 一项针对广州地表及地下水的 PPCPs 调查表明 SA 存在于所有调查水样中, 其质量浓度最高达到 $2\,014.4\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8]。本文以 SA 为目标物, 对比考察了 UV/NaClO 和 UV/SPC 2 种工艺对 SA 的去除, 引入协同因子 (R), 考察了氧化剂投加量、pH、阴离子 (NO_3^- 、 HCO_3^-) 和腐殖酸 (HA) 等因素对 SA 去除的影响, 通过分析 SA 的密度泛函理论 (DFT) 且结合 LC-MS 与 GC-MS 的鉴定产物, 进一步分析可能的降解路径, 采用 ECOSAR 程序对产物进行了毒性模拟, 以期为去除水中 PPCPs 的不同工艺选择提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

水杨酸 (SA, 纯度 > 99.9%, 德国 Dr.Ehrenstorfer); 过碳酸钠 (SPC, CP); 五水硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR)、乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, HPLC) 等购于安谱实验科技股份有限公司。NaClO、 H_2O_2 、NaOH、HCl、 NaHCO_3 、 CH_3COOH 、HA 等购于国药集团化学试剂有限公司, 除 NaClO 为化学纯外其余均为分析纯。实验用水为 Milli-Q 超纯水。

高效液相色谱仪 (HPLC)(LC-20A, 日本岛津)、液相色谱质谱联用仪 LC-MS(LCMS-1200, 安捷伦科技有限公司)、气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010, 日本岛津)、总有机碳分析仪 (TOC-VCPH, 日本岛津)、便携式余氯计 (CL200, 上海三信仪表厂)、pH 计 (ST2100, 常州奥豪斯仪器有限公司)、磁力搅拌器 (HJ-6A, 江苏金坛峥嵘仪器)、纯水机 (Milli-Q, 美国 Milipore)。

1.2 实验方法

在 1 个容积为 500 mL 的圆柱形容器中进行实验, 容器置于磁力搅拌器上。光源为套有石英套管的低压汞灯 (辐射照度 $0.18\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 波长 254 nm)。实验溶液为 $300\ \text{mL}\ 500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SA 溶液, 实验前用 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 HCl 将其调节 pH 至 7。实验开始时投加一定浓度的 NaClO 或 SPC, 同时开启汞灯与磁力搅拌器, 开始计时, 在设定时间取样经 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过膜后送入 HPLC 分析。进样瓶在实验开始前预先加入 $10\ \mu\text{L}$ 浓度为 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以确保完全淬灭剩余氧化剂。在预实验中, NaClO 与 SPC 的投加量分别为 $3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $12\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 2 种工艺得到较好去除效果, 故后续实验以此投加量为基础进行。所有实验重复 3 次并取平均值。

1.3 分析方法

SA 的浓度采用 HPLC 进行检测。流动相 A 为 0.1% 乙酸溶液, 流动相 B 为乙腈, A 与 B 体积比为 65:35, 流速为 $1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 紫外检测器波长为 292 nm, 柱温为 $40\ ^\circ\text{C}$, 进样体积 $20\ \mu\text{L}$ 。

1.4 产物鉴定方法

SA 的降解产物采用 GC-MS 和 LC-MS 进行检测。其中 GC-MS 分析前样品需经富集和预处理。将反应溶液以 $1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过固相萃取小柱, 完成填料的富集后用 $10\ \text{mL}$ 的甲醇以 $0.5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速进行洗脱, 完成洗脱后进样。

GC-MS 条件: 进样量 $1\ \mu\text{L}$, 离子源温度 $230\ ^\circ\text{C}$, 进样口温度 $280\ ^\circ\text{C}$, 溶剂切除时间 4 min, 阈值 1 000; 全扫描模式, 扫描间隔 0.3 s, 检测范围为 35~450。LC-MS 条件: 采用负离子模式, 进样量 $10\ \mu\text{L}$, 流动相 A 为 10% 乙腈, 流动相 B 为 90% 浓度为 0.1% 的乙酸溶液, 等度洗脱, 流速为 $1\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$, 柱温 $40\ ^\circ\text{C}$, 切除溶剂 3 min, 源温度 $100\ ^\circ\text{C}$, 全扫描模式, 扫描间隔 0.3 s, 质荷比 (m/z) 为 35~450。

1.5 毒性模拟方法

毒性模拟利用美国环保署开发的 ECOSAR 程序, 在软件中输入产物的结构式, 软件通过计算

物质的氧化副产物及化学结构来计算其生态毒性,可以评估对鱼类、水蚤和绿藻的急性、慢性毒性。

1.6 协同因子计算方法

引入协同因子(R)来定量评估UV/NaClO和UV/SPC体系去除SA的协同效应^[9],由式(1)~式(2)来描述。通过计算 $R_{UV/NaClO}$ 和 $R_{UV/SPC}$ 评估不同因素对协同效应的影响。

$$R_{UV/NaClO} = \frac{k_{UV/NaClO}}{k_{NaClO} + k_{UV}} \quad (1)$$

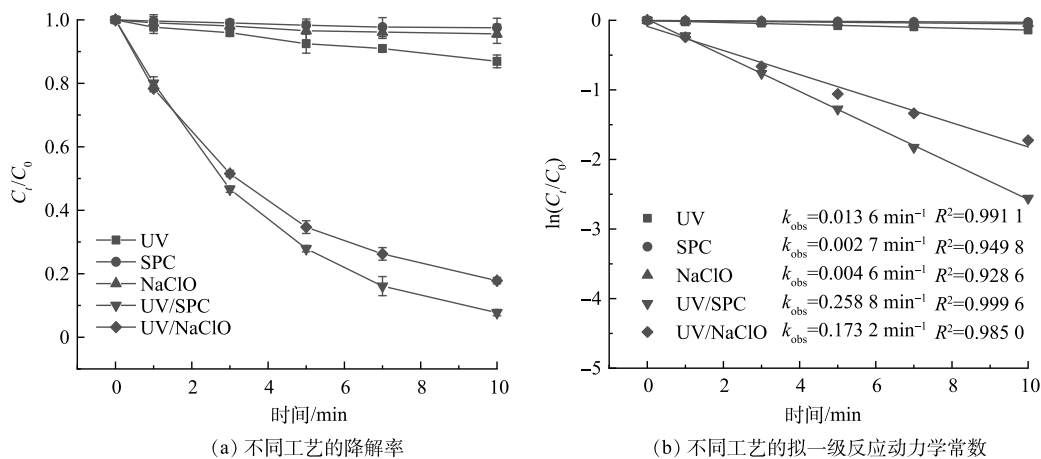
$$R_{UV/SPC} = \frac{k_{UV/SPC}}{k_{SPC} + k_{UV}} \quad (2)$$

式中: $R_{UV/NaClO}$ 和 $R_{UV/SPC}$ 分别为UV/NaClO和UV/SPC体系的协同因子; $k_{UV/NaClO}$ 为UV/NaClO降解SA的拟一级反应动力学常数, min^{-1} ; $k_{UV/SPC}$ 为UV/SPC降解SA的拟一级反应动力学常数, min^{-1} ; k_{NaClO} 为NaClO降解SA的拟一级反应动力学常数, min^{-1} ; k_{SPC} 为SPC降解SA的拟一级反应动力学常数, min^{-1} ; k_{UV} 为UV降解SA的拟一级反应动力学常数, min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 UV/NaClO和UV/SPC工艺对SA的去去除对比

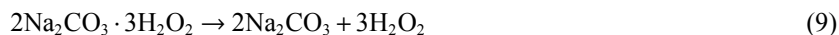
对比考察了UV、NaClO、SPC、UV/NaClO和UV/SPC对SA的去去除,结果如图1所示。在反应10 min时,NaClO和SPC对SA的去去除率仅为4.5%和2.5%,UV对SA的去去除率为13%。UV/NaClO和UV/SPC对SA的去去除率分别达到82.2%和92.3%,其拟一级反应动力学常数(k_{obs})分别为 0.1732 min^{-1} 和 0.2588 min^{-1} ,为NaClO和SPC降解SA的37.6倍和95.8倍。这说明UV与氧化剂的协同作用大大提高了SA的去去除率。UV/NaClO和UV/SPC的 R 分别达到9.5和15.9,原因是UV/NaClO工艺中产生了 $\cdot\text{OH}$ 和RCS(式(3)~式(8))^[10],UV/SPC工艺中产生了 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 和 CO_3^- (式(9)~式(15))^[11],自由基的产生可显著提高SA的去去除率。



注: $[\text{NaClO}]_0 = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SPC}]_0 = 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$, UV强度为 $0.18 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

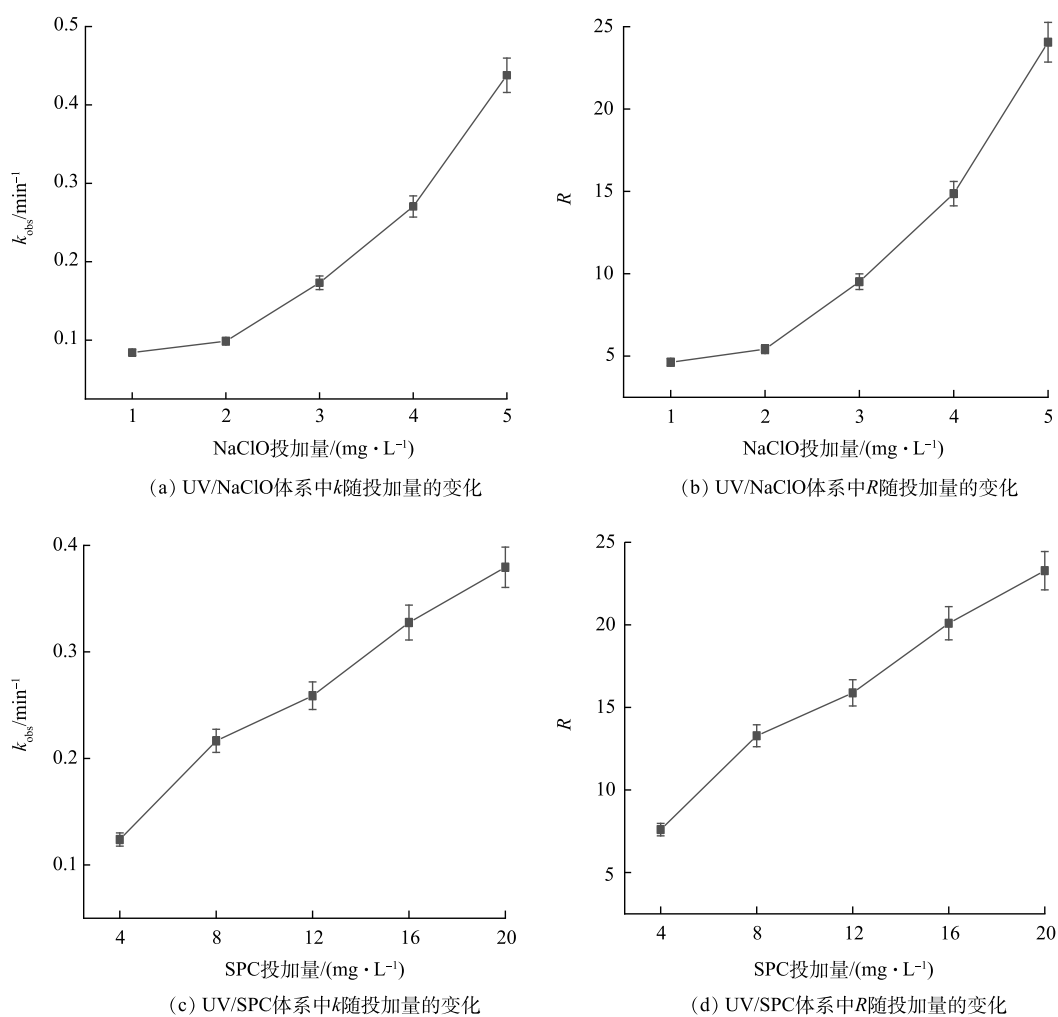
图1 不同工艺降解SA的对比

Fig. 1 Comparison of SA degradation by different processes



2.2 不同影响因子对 UV/NaClO 和 UV/SPC 工艺去除 SA 的影响

1) 氧化剂投加量对降解 SA 的影响。基于 UV 的 AOP 中氧化剂浓度对有机污染物降解有重要影响^[12]，考察了 NaClO 和 SPC 浓度对 SA 降解的影响， k_{obs} 和 R 随 NaClO 和 SPC 浓度的变化如图 2



注：pH=7.0±0.2，UV 强度为 0.18 mW·cm⁻²。

图 2 氧化剂投加量对 UV/NaClO、UV/SPC 工艺降解 SA 的 k_{obs} 和 R 的影响

Fig. 2 Effect of oxidant dosage on the k_{obs} and R during the SA degradation by UV/NaClO and UV/SPC processes

所示。由图2可见, UV/NaClO工艺中NaClO的投加量从 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, k_{obs} 从 0.0842 min^{-1} 增加至 0.4378 min^{-1} , $R_{\text{UV/NaClO}}$ 从4.6增加至24; UV/SPC工艺中SPC的投加量从 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, k_{obs} 从 0.1239 min^{-1} 增加至 0.3794 min^{-1} , $R_{\text{UV/SPC}}$ 从7.6增加至23.2。2种工艺去除SA的 k_{obs} 与 R 均随着氧化剂投加量的增加而增大。这是因为氧化剂的增加可产生更多自由基, 进而提高了 k_{obs} 与 R ^[2]。 R 和 k_{obs} 随NaClO和SPC投加量的增加呈相同的变化趋势, 由于NaClO和SPC难以去除SA, 这也表明了SA的去除主要归因于协同作用。

值得注意的是, UV/SPC工艺的 k_{obs} 增速随SPC投加量的增加变缓。进一步增大SPC的投加量($20\sim 28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SA的去除率由97.8%提升至99.1%, 当SPC的投加量大于 $28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SA的去除率开始下降, 并最终保持在约95%(图3)。这是因为过量的SPC生成了大量的 CO_3^{2-} , 而 CO_3^{2-} 会消耗溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 从而降低 k_{obs} (式(9)~(13))。GUO等^[7]研究 O_3 活化SPC降解水中磺胺甲恶唑(SMX)时同样发现过量的SPC会降低SMX的去除率。

2) 初始pH对降解SA的影响。pH是AOPs中重要的影响因素^[13], 为此, 探究了不同pH下UV/NaClO和UV/SPC工艺对SA的去除(图4)。如图4, 初始pH对SA去除有显著的影响。随着pH从11下降至3, UV/NaClO工艺中 k_{obs} 从 0.1017 min^{-1} 逐步升至 0.2876 min^{-1} , $R_{\text{UV/NaClO}}$ 从5.6增至15.8。而UV/SPC工艺中 k_{obs} 和 $R_{\text{UV/SPC}}$ 在pH为7时最大, 达到 0.2889 min^{-1} 和17.5, k_{obs} 与 $R_{\text{UV/SPC}}$ 则随着pH的增大或减小而减小。当pH为11时, k_{obs} 和 $R_{\text{UV/SPC}}$ 分别降低为 0.1502 min^{-1} 和9.4; 当pH为3时, k_{obs} 与 $R_{\text{UV/SPC}}$ 分别降至 0.0834 min^{-1} 和5.2;

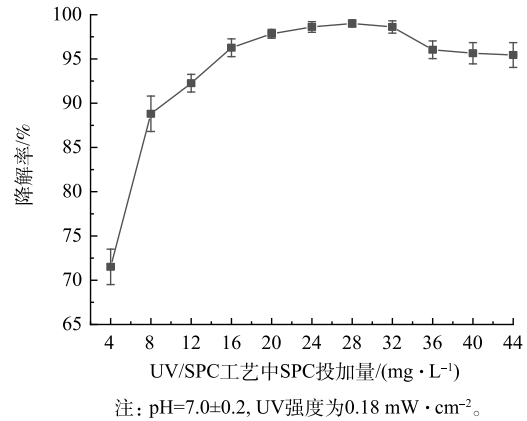


图3 SPC投加量对SA去除的影响

Fig. 3 Effect of SPC dosage on SA degradation

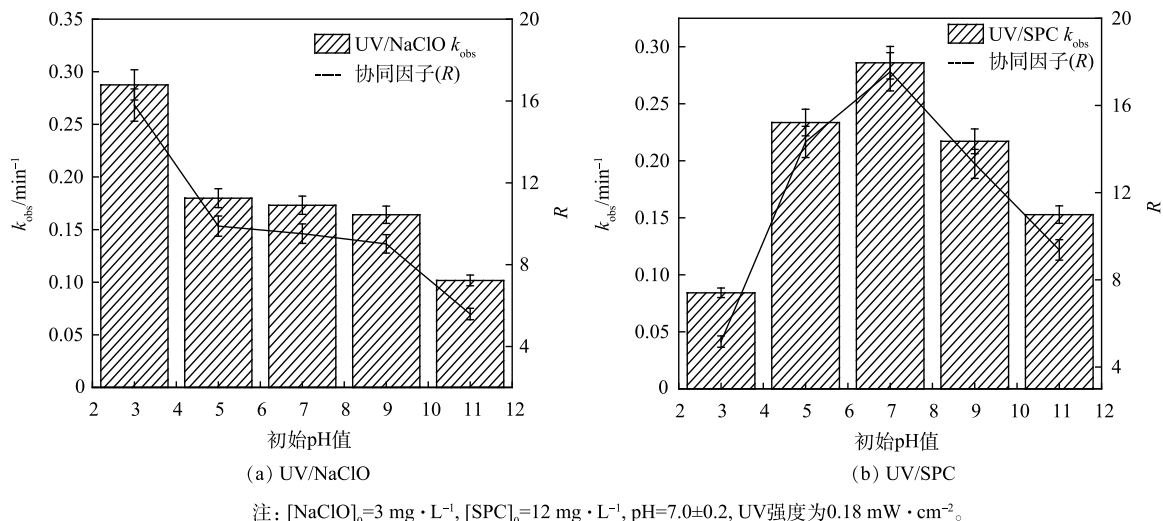


图4 初始pH对UV/NaClO、UV/SPC工艺降解SA的 k_{obs} 和 R 的影响

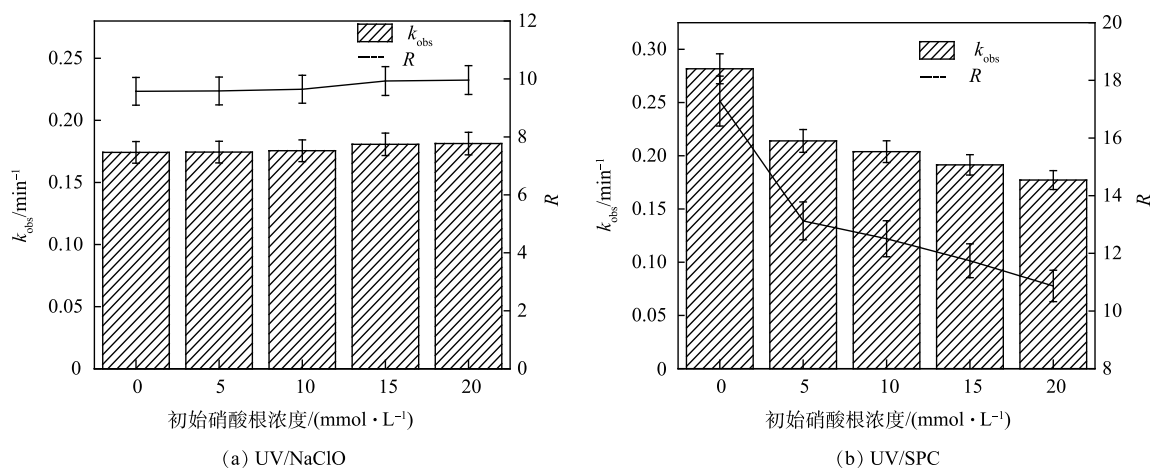
Fig. 4 Effect of initial pH on the k_{obs} and R in SA degradation by UV/NaClO and UV/SPC processes

pH可通过影响NaClO溶于水后HOCl和 ClO^- 的存在形式进而影响UV/NaClO工艺对SA的去除, HOCl和 ClO^- 在254 nm处的摩尔吸光系数相同, pH小于7.5时, 溶液中主要以HOCl的形式存在, 而pH大于7.5时, 主要以 ClO^- 的形式存在^[14]。SA是一种弱酸, 溶于水中时可以电离出 H^+ ,

同时 SA 变为 SA⁻。因此溶液 pH 越大 ClO⁻与 SA⁻含量均会增加, 两者电荷相同产生排斥导致 k_{obs} 下降。CAO 等^[15]研究 UV/NaClO 工艺降解对乙酰氨基酚 (AAP) 时同样得出了溶液 pH 增大时 AAP 与 ClO⁻的排斥导致 AAP 的降解速率下降的结论。

随着 pH 的增加, $\cdot\text{OH}$ 氧化电位从 2.62 V 下降至 2.15 V, 同时 $\cdot\text{OH}$ 与溶液中存在的 OH⁻ 反应生成氧化电位为 1.78V 的 O⁻^[16]。当 pH 小于 7 时, k_{obs} 与 $R_{\text{UV/SPC}}$ 随着 pH 的减小而降低, 原因是酸性体系中 SA 主要以分子的形式存在, 具有一定的疏水性, 故 k_{obs} 随着 pH 的降低而降低, PANDA 等^[17]研究声光催化 SPC 降解氧氟沙星 (OFX) 时发现不同 pH 下污染物的去除率、降解速率与污染物的亲水、疏水性有关。此外, HPESHI 等^[18]以 SPC 作为氧化剂降解 OFX 也同样得出了在 pH 为中性时反应速率与去除率最佳的结论。

3) NO₃⁻对降解 SA 的影响。天然水环境中普遍含有 NO₃⁻, 其质量浓度为 0.3 mg·L⁻¹^[10]。为探究其影响, 实验中考察了溶液初始 NO₃⁻浓度对 SA 去除的影响 (图 5)。

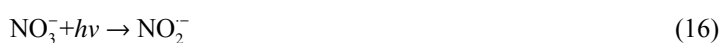


注: [NaClO]₀=3 mg·L⁻¹, [SPC]₀=12 mg·L⁻¹, pH=7.0±0.2, UV强度为0.18 mW·cm⁻²。

图 5 NO₃⁻对 UV/NaClO、UV/SPC 工艺降解 SA 的 k_{obs} 和 R 的影响

Fig. 5 Effect of NO₃⁻ on the k_{obs} and R in SA degradation by UV/NaClO and UV/SPC processes

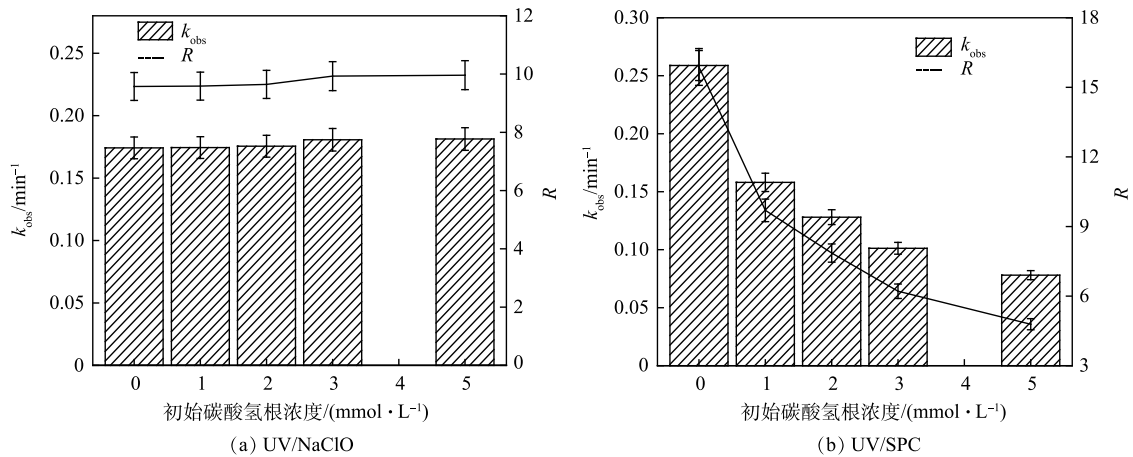
如图 5 所示, NO₃⁻对 UV/NaClO 工艺去除 SA 有轻微促进作用, NO₃⁻浓度从 0 增加至 20 mmol·L⁻¹, k_{obs} 从由 0.174 2 min⁻¹ 增大至 0.181 3 min⁻¹, R 由 9.5 增至 9.9, k_{obs} 与 $R_{\text{UV/NaClO}}$ 增长不显著。UV 辐照 NO₃⁻ 可生成硝酸根自由基 (NO₃⁻) 和亚硝酸根自由基 (NO₂⁻), 如式 (16~17) 所示^[19]。其中 NO₃⁻ 的氧化电位 2.3~2.5V 低于 $\cdot\text{OH}$, NO₂⁻ 可与 $\cdot\text{OH}$ 可以进一步反应消耗 $\cdot\text{OH}$ (式 (18))^[20], 因此, UV/NaClO 体系中少量存在的 $\cdot\text{OH}$ 与溶液中的 NO₂⁻ 反应降低 $\cdot\text{OH}$ 的浓度, 但是光解生成的 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 仍对去除 SA 有所贡献, 故 k_{obs} 呈现略微的增大。随着 NO₃⁻ 浓度由 0 增加至 20 mmol·L⁻¹, UV/SPC 工艺中 k_{obs} 由 0.281 7 min⁻¹ 降至 0.177 2 min⁻¹, $R_{\text{UV/SPC}}$ 由 17.3 降低至 10.8, NO₃⁻ 对 SA 的去除有抑制作用, 可能的原因是 UV/SPC 工艺体系中 $\cdot\text{OH}$ 对降解起着主要贡献^[5], 而 NO₃⁻ 的加入将大量生成的 $\cdot\text{OH}$ 转化为氧化性较弱的 NO₃⁻ 及其他产物 (式 (16)~式 (18)), 因此 UV/SPC 工艺的去除率与反应速率均受到了降低和抑制。



4) HCO₃⁻对降解 SA 的影响。HCO₃⁻ 广泛存在于地表水中, 可能会影响高级氧化工艺中污染物

的降解^[21]。因此,考察了溶液初始 HCO_3^- 浓度对 SA 去除的影响(图6)。

如图6所示,UV/NaClO工艺的 k_{obs} 和 $R_{\text{UV/NaClO}}$ 随 HCO_3^- 浓度的增加而增大, HCO_3^- 的浓度由0增加至 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, k_{obs} 由 0.1732 min^{-1} 增加至 0.1813 min^{-1} , $R_{\text{UV/NaClO}}$ 由9.5增加至9.9,但两者增加幅度不明显。 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 均能与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (式(11)~式(13)),UV/NaClO工艺体系中 HCO_3^- 消耗了产生的 $\cdot\text{OH}$,但UV/NaClO工艺中起主要贡献的为 RCS,故 HCO_3^- 对 $\cdot\text{OH}$ 的消耗并没有降低 k_{obs} ^[3]。此外,转化生成的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 对含有苯胺等富电子的污染物具有选择性,这可能促进了 SA 的降解^[21]。综合 $\cdot\text{OH}$ 的消耗与 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的生成,实验中 SA 去除率不变, k_{obs} 和 $R_{\text{UV/NaClO}}$ 增加不明显的现象。ZHU等^[22]研究UV/NaClO工艺降解卡马西平(CBZ)同样得出了 HCO_3^- 对 CBZ 去除影响较小的结论。



注: $[\text{NaClO}]_0 = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SPC}]_0 = 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$, UV强度为 $0.18 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

图6 HCO_3^- 对UV/NaClO、UV/SPC工艺降解SA的 k_{obs} 和 R 的影响

Fig. 6 Effect of HCO_3^- on the k_{obs} and R in SA degradation by UV/NaClO and UV/SPC processes

HCO_3^- 对UV/SPC工艺SA的去除起抑制作用。当 HCO_3^- 的浓度从0增加至 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, k_{obs} 由 0.2588 min^{-1} 降至 0.0780 min^{-1} , 相应的 $R_{\text{UV/SPC}}$ 由15.8降至4.7,两者下降幅度明显。不同于UV/NaClO工艺,UV/SPC工艺溶液中本身存在 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} ,故体系中会产生 $\text{CO}_3^{\cdot-}$,然而UV/SPC工艺中的有效氧化剂为 H_2O_2 , $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 可以与 H_2O_2 反应并消耗 H_2O_2 (式(19))^[5]。此外,溶液中 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 与反应生成的 $\cdot\text{OH}$ (式(11)~式(13))反应,生成的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 进一步消耗 H_2O_2 ,故随着 HCO_3^- 浓度的增加, k_{obs} 和 $R_{\text{UV/SPC}}$ 均明显下降。



5) 腐殖酸对降解SA的影响。NOM是天然水环境中普遍存在的一种有机组分,实验中采用腐殖酸(HA)模拟有机物,考察了HA对SA去除的影响(图7)。

如图7所示,HA对2种工艺去除SA均有明显的抑制作用。当HA的质量浓度由0增加至 $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,UV/NaClO工艺的 k_{obs} 从 0.4378 min^{-1} 下降至 0.0443 min^{-1} , $R_{\text{UV/NaClO}}$ 则从24降至2.4;UV/SPC工艺的 k_{obs} 从 0.3794 min^{-1} 下降至 0.0987 min^{-1} , $R_{\text{UV/SPC}}$ 从23.2降至6。HA是天然有机物(NOM)的典型代表,其对2种工艺 k_{obs} 的抑制有相同的原因:(1)UV产生的光子在入射时被HA吸收了,导致SA的光降解效率降低、氧化剂的激活光子数量减少;(2)HA具有清除作用,消耗溶液中激发产生的自由基,降低自由基的浓度^[20]。LI等^[23]人研究UV/NaClO降解水中双氯芬酸钠(DS)时探究NOM对DS降解的影响,同样得出了NOM会抑制DS降解的结论。

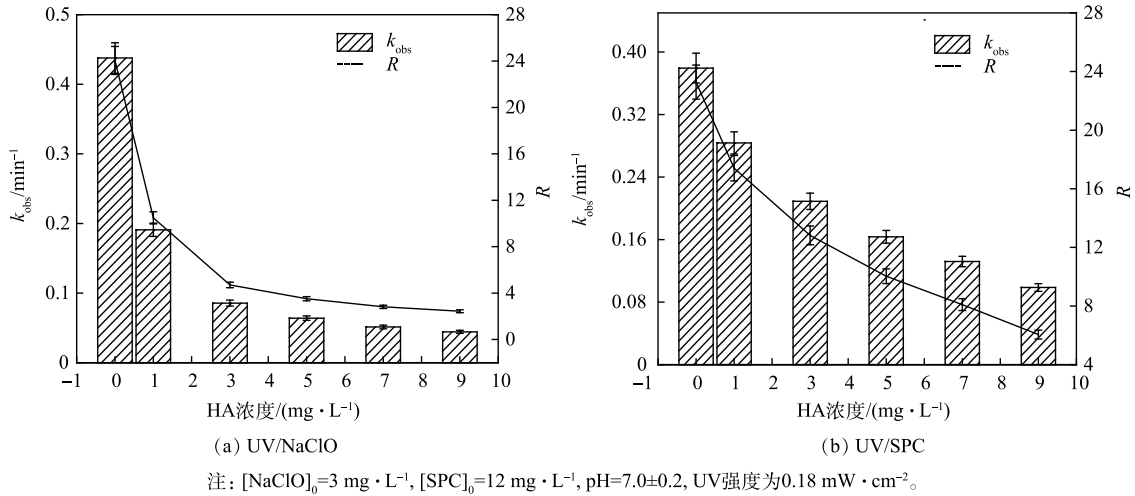


图 7 HA 对 UV/NaClO、UV/SPC 工艺降解 SA 的 k_{obs} 和 R 的影响

Fig. 7 Effect of HA on the k_{obs} and R in SA degradation by UV/NaClO and UV/SPC processes

2.3 UV/NaClO 和 UV/SPC 工艺去除 SA 的机制与降解路径

1) TOC 分析。UV/NaClO 和 UV/SPC 工艺降解 SA 的过程中溶液 TOC 的变化情况如图 8 所示。由图 8 可知, 15 min 和 30 min 时, UV/NaClO 工艺中 TOC 去除率分别为 20% 和 31%, 而 UV/SPC 工艺中 TOC 去除率则分别为 15% 和 24%, 60 min 后 2 种工艺 TOC 的去除(矿化度)均在 40% 左右^[24]。UV/NaClO 工艺对 TOC 的去除略优于 UV/SPC 工艺。溶液 TOC 的去除是因为 UV/NaClO 和 UV/SPC 工艺产生的自由基将 SA 氧化为 CO_2 和 H_2O , 然而实验结果表明 SA 去除后并没有完全转化为 CO_2 和 H_2O , 而是生成了其他有机副产物^[25]。PATIL 等^[25] 对比研究了超声/ H_2O_2 、光芬顿、超声/光芬顿等工艺对啞虫脒 (ACP) 的去除表明此类 AOPs 难以将污染物完全矿化。有研究^[26] 表明, 加大氧化剂的浓度或者提高 UV 的功率可以提高矿化度, 该方法可为后续在实际处理水中完全矿化 PPCPs 提供参考。

2) DFT 计算。将 SA 结构优化并编号如图 9, 并进行 DFT 计算, 结果见表 1。分子之间的反应机理主要包括亲核反应、亲电反应和自由基攻击反应, 在 AOPs 中主要是自由基与 PPCPs 之间的亲电反应^[27]。其中福井指数可以反应各个原子位点易受攻击的种类, 主要包括: 亲核攻击 (f^+)、亲电攻击 (f^-) 和自由基攻击 (f_0), 且福井指数越大, 表明该原子位点是主要的进攻电位^[28]。根据 DFT 计算结果, 易受攻击的电位主要是 C 和 O。其中 O4、C7 易受亲电攻击, C1、C6 和 C7 易受

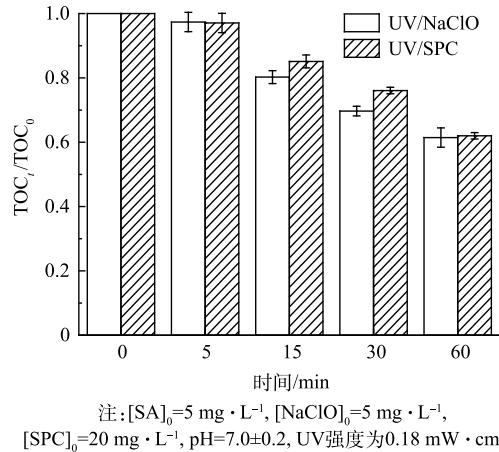


图 8 UV/NaClO 和 UV/SPC 工艺降解 SA 的 TOC 变化
Fig. 8 TOC variation in SA degradation by UV/NaClO and UV/SPC processes

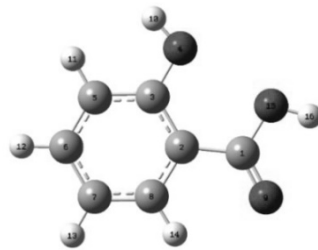


图 9 优化后 SA 的结构和编号系统

Fig. 9 Optimized structure and numbering system of SA

表1 SA的自然布局分析(NPA)电荷分布和福井指数

Table 1 Natural population analysis (NPA) charge distribution and Fukui index of SA

原子	$q(N)$	$q(N+1)$	$q(N-1)$	f^-	f^+	f^0
1(C)	0.203 8	0.108 0	0.222 4	0.018 6	0.095 8	0.057 2
2(C)	-0.03 3	-0.100 8	0.042 1	0.075 1	0.067 8	0.071 4
3(C)	0.090 6	0.039 0	0.178 9	0.088 4	0.051 6	0.070 0
4(O)	-0.175 3	-0.216 1	-0.040 0	0.135 3	0.040 8	0.088 0
5(C)	-0.069 5	-0.137 9	0.009 5	0.079 1	0.068 4	0.073 7
6(C)	-0.026 2	-0.143 5	0.037 4	0.063 6	0.117 2	0.090 4
7(C)	-0.052 3	-0.105 9	0.083 9	0.136 2	0.053 6	0.094 9
8(C)	-0.021 4	-0.101 2	0.036 1	0.057 5	0.079 9	0.068 7
9(O)	-0.291 9	-0.405 3	-0.220 4	0.071 5	0.113 4	0.092 5
10(H)	0.180 7	0.150 9	0.228 3	0.047 5	0.029 9	0.038 7
11(H)	0.040 7	-0.002 5	0.084 5	0.043 8	0.043 3	0.043 5
12(H)	0.048 6	-0.008 4	0.091 9	0.043 2	0.057 0	0.050 1
13(H)	0.045 7	0.005 2	0.100 2	0.054 5	0.040 5	0.047 5
14(H)	0.049 5	0.009 9	0.086 4	0.036 9	0.039 5	0.038 2
15(O)	-0.173 5	-0.233 8	-0.152 9	0.020 6	0.060 2	0.040 4
16(H)	0.183 6	0.142 3	0.211 7	0.028 2	0.041 2	0.034 7

亲核攻击, O4、C6 和 O9 易受自由基攻击。可以看出易受攻击的电位主要集中在 SA 酚羟基、羧基的对位和间位, DFT 的结果为分析 SA 降解产物与路径提供理论依据。

3) 降解路径分析。综合 GC-MS 和 LC-MS 结果并结合此前 DFT 的分析结果, 推测 SA 在 2 种工艺作用下可能的降解路径如图 10 所示。UV/NaClO 工艺中 SA 主要产物有氯代产物 (m/z 172.90、178.98、197.94), 其为 RCS 和 NaClO 的氧化结果。在 2 个工艺中均出现酚羟基 (-OH) 的取代和氧化, 主要产物有 2,3-二羟甲基苯甲酸 (2,3-DHBA, m/z 153.89)、2,4-二羟甲基苯甲酸 (2,4-DHBA)、2,5-二羟甲基苯甲酸 (2,5-DHBA)、2,6-二羟甲基苯甲酸 (2,6-DHBA)、苯酚 (m/z 93.9)、邻苯二酚 (m/z 110)、连苯三酚 (m/z 126) 等, 此类产物是由于 $\cdot\text{OH}$ 等自由基的氧化产生的。该结果与此前报道的 SA 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应产物相一致^[29]。这类产物在自由基的氧化作用下进一步可以分解为甲醛、乙醛、乙酸、草酸等有机小分子^[30]。此外, 值得注意的是, 在 UV/NaClO 工艺的降解 SA 的产物中检测出了三氯甲烷 (TCM), 其为典型的 DBPs, 具有三致作用, 因此, 需引起重视^[4]。

4) 产物毒性分析。通过 ECOSAR 软件对已鉴定产物进行了毒性模拟^[31], 毒性的评估等级分 4 类: LC_{50} 、 EC_{50} 或 $\text{ChV} > 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时为无毒; $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \geq \text{LC}_{50}$ 、 EC_{50} 或 $\text{ChV} > 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时为有害; $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \geq \text{LC}_{50}$ 、 EC_{50} 或 $\text{ChV} > 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时为有毒; LC_{50} 、 EC_{50} 或 $\text{ChV} \leq 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时为剧毒。其中 ChV 代表慢性毒性; LC_{50} 代表半数致死浓度, 即在动物急性毒性实验中, 使受试动物半数死亡的毒物浓度; EC_{50} 指半数效应浓度, 通过测定工业废水和其他化学物质对鱼类等水生生物的急性毒性实验方法, 以在一定暴露时间内的平均耐受限 (TLm) 表示; TLm 代表在急性毒性实验中使受试水生动物半数存活或半数死亡的毒物浓度, 即 TLm 同 EC_{50} ^[31]。

SA 的鱼、水蚤和绿藻的 ChV 值分别为 12.98、7.06 和 25.55 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 根据评估等级分别判定为有害、有毒和有害。由图 11 可见, SA 的降解产物出现了评估等级为剧毒的物质, 其中 2,5-DHBA 是其同分异构产物中毒性最强的, 其鱼类的 ChV 值为 0.10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 为剧毒等级。 m/z 69.9 对

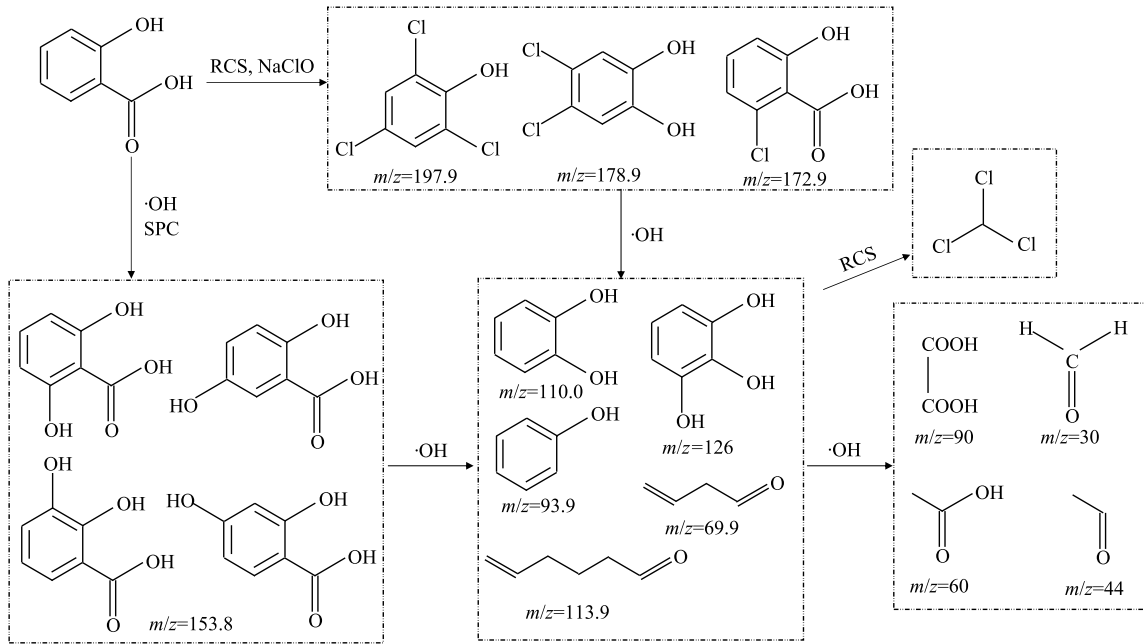


图 10 UV/NaClO 工艺降解 SA 的可能反应路径

Fig. 10 Proposed SA degradation pathways by UV/NaClO and UV/SPC processes

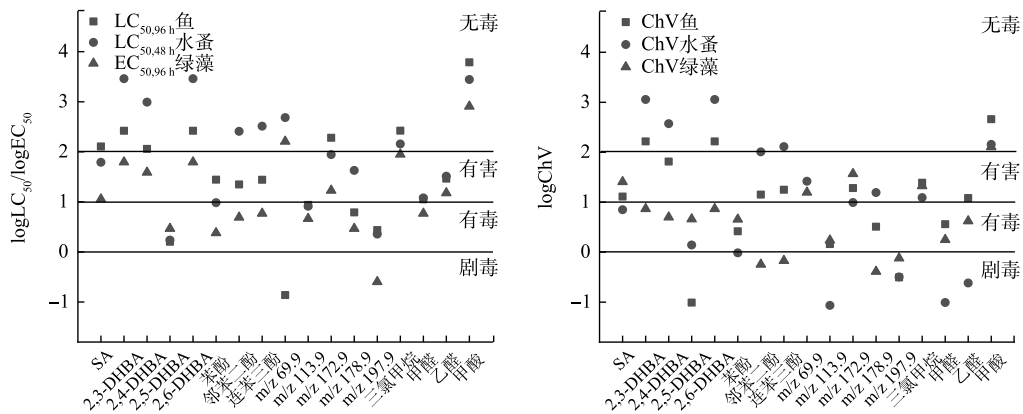


图 11 SA 及其降解产物的急性毒性和慢性毒性

Fig. 11 Acute toxicity and Chronic toxicity of SA and its degradation products

鱼类的 $LC_{50,96h}$ 和 ChV 值也达到了剧毒等级。苯酚、 m/z 113.9、甲醛和乙醛在水蚤的 ChV 评估同样为剧毒等级，邻苯二酚、连苯三酚和 m/z 197.9 对绿藻的 ChV 评估也达到了剧毒等级。值得注意的是， m/z 197.9 在鱼、水蚤和绿藻 3 个生物毒性评估中均达到了剧毒等级。被认为具有三致作用的 TCM 在急性毒性评估中毒性小于 SA，可能的原因是 TCM 的毒性表现为遗传或基因毒性，故并未在急性毒性中表现出毒性。在发光细菌急性毒性中，SA 初始溶液对发光细菌没有抑制，UV/NaClO 工艺中反应溶液的相对抑制率先增加到 100% 再降至 63%，UV/SPC 工艺中反应溶液相对抑制率在反应开始同样先增加到 50% 并逐步开始下降 (反应 20 min 时降至 35%)。毒性模拟评估为发光细菌急性毒性实验中 SA 降解后急性毒性大于 SA 溶液初始毒性提供了佐证。产物 m/z 172.9 和甲酸评估结果均为无毒，该结果同样验证了随着降解的进行，产物初步降解为小分子物质，溶液的急性毒性开始逐步下降。在后续的研究与应用中，可以进一步加大对产物的检测与毒性评估，并适当延长降解的时间，可以有效降低溶液的急性毒性。

3 结论

1) UV/NaClO 和 UV/SPC 工艺有效提高了 SA 的去除效率, 2 种工艺的 R 分别达到 9.5 和 15.9。UV/SPC 工艺在 TOC 去除和荧光强度降低方面呈现一定的优势。随着氧化剂投加量的增加 2 种工艺的降解效率和 R 均逐步提高, 但过量的 SPC 会抑制 SA 的去除。

2) 初始 pH 对 2 种工艺的 k_{obs} 和 R 均有较大的影响, 随着 pH 由 11 下降至 3, UV/NaClO 工艺中 k_{obs} 由 0.1017 min^{-1} 逐步升至 0.2876 min^{-1} , UV/SPC 工艺中 k_{obs} 和 R 均在 pH 为 7 时为最大, 而 k_{obs} 与 R 均随着 pH 的增大或减小而减小; NO_3^- 与 HCO_3^- 对 UV/NaClO 工艺去除 SA 有促进作用, 而对 UV/SPC 工艺去除 SA 有明显的抑制作用; HA 对 2 种工艺去除 SA 均有抑制。

3) SA 在 2 种工艺中的降解机理主要为自由基的取代和氧化, 值得注意的是 UV/NaClO 工艺的降解产物中检测出了典型的 DBPs 三氯甲烷。

4) 软件毒性模拟结合发光细菌毒性实验结果表明部分中间产物会导致急性毒性的上升, 这类中间产物进一步分解为小分子无机物后毒性会降低, 后续的实验与应用可以延长反应时间以降低溶液毒性。

参考文献

- [1] MA D, YI H, LAI C, et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2021, 275: 130104.
- [2] LI S, AO X, LI C, et al. Insight into PPCP degradation by UV/ NH_2Cl and comparison with UV/NaClO: Kinetics, reaction mechanism, and DBP formation[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115967.
- [3] ZHAO X, JIANG J, PANG S, et al. Degradation of iopamidol by three UV-based oxidation processes: Kinetics, pathways, and formation of iodinated disinfection byproducts[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 270-277.
- [4] TIAN F X, YE W K, XU B, et al. Comparison of UV-induced AOPs (UV/ Cl_2 , UV/ NH_2Cl , UV/ ClO_2 and UV/ H_2O_2) in the degradation of iopamidol: Kinetics, energy requirements and DBPs-related toxicity in sequential disinfection processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125570.
- [5] YAN P, SUI Q, LYU S, et al. Elucidation of the oxidation mechanisms and pathways of sulfamethoxazole degradation under Fe(II) activated percarbonate treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640-641: 973-980.
- [6] YUE L, CHENG J, HUA J, et al. A sodium percarbonate/ultraviolet system generated free radicals for degrading capsaicin to alleviate inhibition of methane production during anaerobic digestion of lipids and food waste[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 761: 143269.
- [7] GUO H, LI D, LI Z, et al. Promoted elimination of antibiotic sulfamethoxazole in water using sodium percarbonate activated by ozone: Mechanism, degradation pathway and toxicity assessment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118543.
- [8] PENG X, OU W, WANG C, et al. Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490: 889-898.
- [9] YANG L, ZHANG Z. Degradation of six typical pesticides in water by VUV/UV/chlorine process: Evaluation of the synergistic effect[J]. *Water Res*, 2019, 161: 439-447.
- [10] DENG J, WU G, YUAN S, et al. Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 371: 151-158.
- [11] ESLAMI A, MEHDIPOUR F, LIN K-Y A, et al. Sono-photo activation of percarbonate for the degradation of organic dye: The effect of water matrix and identification of by-products[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 100998.
- [12] GOMES J, COSTA R, QUINTA-FERREIRA R M, et al. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 265-283.
- [13] CHEN J, QU R, PAN X, et al. Oxidative degradation of triclosan by potassium permanganate: Kinetics, degradation products, reaction mechanism, and toxicity evaluation[J]. *Water Research*, 2016, 103: 215-223.
- [14] FENG Y, SMITH D W, BOLTON J R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl) with 254 nm ultraviolet light[J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2007, 6(3): 277-284.
- [15] CAO F, ZHANG M, YUAN S, et al. Transformation of acetaminophen during water chlorination treatment: kinetics and transformation products identification[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(12): 12303-12311.

- [16] ZHANG Y, ZHANG J, XIAO Y, et al. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 526-534.
- [17] PANDA D, Manickam S. Recent advancements in the sonophotocatalysis (SPC) and doped-sonophotocatalysis (DSPC) for the treatment of recalcitrant hazardous organic water pollutants[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 36: 481-496.
- [18] HAPESHI E, FOTIOU I, FATTA-KASSINOS D. Sonophotocatalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluent and elucidation of its transformation products[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 224: 96-105.
- [19] GRAUMANS M H F, HOEBEN W, Van DAEL M F P, et al. Thermal plasma activation and UV/H₂O₂ oxidative degradation of pharmaceutical residues[J]. *Environmental Research*, 2021, 195: 110884.
- [20] LI L, GUO R, ZHANG S, et al. Sustainable and effective degradation of aniline by sodium percarbonate activated with UV in aqueous solution: Kinetics, mechanism and identification of reactive species[J]. *Environmental Research*, 2021: 112176.
- [21] WOJNAROVITS L, TOTTH T, TAKACS 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.
- [22] ZHU S, TIAN Z, WANG P, et al. The role of carbonate radicals on the kinetics, radical chemistry, and energy requirement of UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130499.
- [23] LI Q, LAI C, YU J, et al. Degradation of diclofenac sodium by the UV/chlorine process: Reaction mechanism, influencing factors and toxicity evaluation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 425: 113667.
- [24] GANIYU S O, ARSLAN M, GAMAL EL-DIN M. Combined solar activated sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs) and biofiltration for the remediation of dissolved organics in oil sands produced water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134579.
- [25] PATIL P B, RAUT-JADHAV S. Intensification of degradation of acetamidiprid by the combination of ultrasonic cavitation with other advanced oxidation processes (AOPs)[J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2022: 100353.
- [26] KILIC M Y, ABDELRAHEEM W H, He X, et al. Photochemical treatment of tyrosol, a model phenolic compound present in olive mill wastewater, by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation processes (AOPs)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 734-742.
- [27] ELHORRI A M, BELAID K D, ZOUAOUI -RABAH M, et al. Theoretical study of the azo dyes dissociation by advanced oxidation using Fukui indices. DFT calculations[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2018, 1130: 98-106.
- [28] 曹婷婷. Co(II)-BiOCl@生物炭光催化降解酚类污染物的效能及机制[D]. 哈尔滨工业大学, 2021.
- [29] ZUPANC M, PETKOVŠEK M, ZEVNIK J, et al. Anomalies detected during hydrodynamic cavitation when using salicylic acid dosimetry to measure radical production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125389.
- [30] HU R, ZHANG L, HU J. Study on the kinetics and transformation products of salicylic acid in water via ozonation[J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 394-404.
- [31] WU Y, DENG L, BU L, et al. Degradation of diethyl phthalate (DEP) by vacuum ultraviolet process: influencing factors, oxidation products, and toxicity assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(6): 5435-5444.

(责任编辑: 曲娜)

Ultraviolet/sodium hypochlorite and ultraviolet/sodium percarbonate processes for degradation of salicylic acid: Influencing factors and mechanism

YANG Fan^{1,2}, MA Xiaoyan², LI Qingsong^{1,3,*}, YANG Qingyun^{1,2}, HUANG Huahan^{1,3}, LIANG Xinrui^{1,3}, CHEN Guoyuan¹, LI Guoxin¹

1. Water Resource and Environment Institute of Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China; 2. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 3. Key Laboratory of Water Resources Utilization and Protection, Xiamen City, Xiamen 361024, China

*Corresponding author, E-mail: leetsingsong@sina.com

Abstract The UV/NaClO and UV/SPC processes were used to degrade salicylic acid (SA) in water. Based on the synergy factor (R) as the evaluation index, the effects of oxidant dosage, pH, anions (NO_3^- , HCO_3^-) and humic acid (HA) on SA removal were investigated. Combined with TOC, the SA removal during UV/NaClO process and UV/SPC process was compared, the degradation path of SA and the possible intermediate products were also discussed. The results showed that SA removal in UV/NaClO and UV/SPC processes fitted well with the pseudo- first-order reaction kinetics model, and R and pseudo-first-order reaction kinetical constant (k_{obs}) presented the similar variation trend. When the concentrations of NaClO and SPC were $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, the k_{obs} values of the two processes were 0.1732 min^{-1} and 0.2588 min^{-1} , respectively, the $R_{\text{UV/NaClO}}$ and $R_{\text{UV/SPC}}$ were 9.5 and 15.9, respectively. k_{obs} and R increased with the increase of oxidant dosage, but the excessive SPC would consume the generated hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), resulting in the decrease of k_{obs} . The initial pH had a distinctly influence on both processes, the UV/NaClO process was more effective in an acidic environment than in an alkaline one, and the UV/SPC process demonstrated an excellent removal performance in a neutral environment (pH=7). NO_3^- and HCO_3^- could slightly promote SA degradation by the UV/NaClO process, but significantly inhibit SA degradation by the UV/SPC process. HA inhibited SA removal by both processes. UV/SPC process was superior to UV/NaClO process in TOC removal. Based on the density functional theory (DFT) analysis of SA and the main intermediate products, the main mechanism of SA degradation was the substitution and oxidation of radicals.

Keywords advanced oxidation processes; synergistic effect; influencing factors; degradation pathways; simulated toxicity