

UV/H₂O₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素

冯欣欣¹, 杜尔登^{1*}, 郭迎庆¹, 李华杰¹, 刘翔², 周方²

(1. 常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164; 2. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 有机防晒剂随着日常使用不断进入环境中, 成为一类新兴污染物。考察了 UV/H₂O₂ 工艺对典型有机防晒剂羟苯甲酮 (BP-3) 的水相光化学降解特征, 并对 BP-3 降解反应的影响因素包括初始 BP-3 浓度、H₂O₂ 浓度、UV 光强、共存阳离子和阴离子、叔丁醇和腐殖酸投加量等进行了研究。结果表明, BP-3 的降解速率常数随初始 BP-3 浓度升高而降低, 随着 H₂O₂ 浓度增大而增高, 随着 UV 光强增强而增大; 阴离子会在一定程度上降低反应速率, 阳离子中 Fe³⁺ 会产生类芬顿反应, 促进生成 •OH, 对降解反应有显著的促进作用, 投加叔丁醇和腐殖酸都会抑制降解反应进行。采用每一对数减小级电能输入 (E_{Eo}) 指标对 UV/H₂O₂ 工艺的电利用效率进行了评价, Fe³⁺ 的加入显著减小了 E_{Eo} 。研究不同因素对 UV/H₂O₂ 工艺降解效果的影响, 可对实际工程中采用 UV/H₂O₂ 去除苯甲酮类有机防晒剂提供参考。

关键词: 羟苯甲酮; UV/H₂O₂; 有机防晒剂; 去除率; 降解速率常数

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2129-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.029

Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H₂O₂ Process: Kinetics and Factors

FENG Xin-xin¹, DU Er-deng^{1*}, GUO Ying-qing¹, LI Hua-jie¹, LIU Xiang², ZHOU Fang²

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Organic sunscreens continue to enter the environment through people's daily consumption, and become a kind of emerging contaminants. The photochemical degradation of benzophenone-3 (BP-3) in water by UV/H₂O₂ process was investigated. Several factors, including the initial BP-3 concentration, H₂O₂ concentration, UV light intensity, coexisting cations and anions, humic acid and tert-butyl alcohol, were also discussed. The results showed that BP-3 degradation rate constant decreased with increasing initial BP-3 concentration, while increased with increasing H₂O₂ dosage and UV intensity. Coexisting anions could reduce the degradation rate, while coexisting ferric ions could stimulate the production of •OH through Fenton-like reaction, further significantly accelerated BP-3 degradation process. The BP-3 degradation would be inhibited by humic acid or tert-butyl alcohol. The electrical energy per order (E_{Eo}) values were also calculated to evaluate the cost of BP-3 degradation by UV/H₂O₂ process. The addition of ferric ions significantly reduced the value of E_{Eo} . The investigation of processing parameter could provide a reference for the practical engineering applications of benzophenone compounds removal by UV/H₂O₂ process.

Key words: BP-3; UV/H₂O₂ process; organic sunscreens; removal rate; degradation rate constant

有机防晒剂是指能够吸收长波紫外线 UVA (320 ~ 400 nm) 和中波紫外线 UVB (280 ~ 320 nm) 从而阻碍皮肤晒黑或晒斑的有机化合物^[1,2]。有机防晒剂已被用于个人护理用品中, 包括护肤霜、化妆品、发胶、身体乳液、染发剂和洗发液等^[3]。许多有机防晒剂通过生活用水 (洗澡等) 直接进入水生环境, 或直接通过不完全去除的污水进入水环境中^[4]。有机防晒剂对环境的影响备受关注, Zucchi 等^[5]研究表明, 有机防晒剂会对鱼类的荷尔蒙活动产生潜在影响。Blüthgen 等^[4]研究表明, 有机防晒剂奥克立林 (octocrylene, OC) 会影响鱼类大脑和肝脏发育过程中基因的转录和肝脏的代谢过程。由于有机防晒剂的广泛使用对水生生态环境系统产生潜在的影响^[1], 因此有机防晒剂的有效去除成为污染

物研究的热点问题。

研究表明, 模拟日光可部分去除水中对氨基苯甲酸 (PABA)^[6,7]、对二甲氨基苯甲酸异辛酯 (ODPABA)^[8]、丁基甲氧基二苯甲酰甲烷 (BMDM)^[7]、5-甲基-2-(1-甲基乙基) 环己醇-2-氨基苯甲酸酯 (MA)^[7]、奥克立林 (OC)^[7] 和 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸 (PBSA)^[9,10], 但去除效率不高。Gago-Ferrero 等^[11]研究发现, 采用 O₃ 工艺可有效降解 BP-3。Gackowska 等^[12]研究表明, 采用 H₂O₂/UV

收稿日期: 2014-10-24; 修订日期: 2015-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51308078); 江苏省自然科学基金项目 (BK20130252); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07301-001)

作者简介: 冯欣欣 (1989 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水水质安全保障技术, E-mail: fengxin0907@163.com

* 通讯联系人, E-mail: duerdeng@cczu.edu.cn

和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}/\text{UV}$ 等高级氧化技术可有效降解4-甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯(2-Ethyl-hexyl-4-methoxycinnamate, EHMC)。高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)在高温高压、光辐照、催化剂等条件下,产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),将大分子难降解有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质^[13]。在多种高级氧化技术中, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 因氧化能力强、洁净环保等优势获得广泛研究与应用。一般认为, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的反应机制是:1分子的 H_2O_2 在UV光照射下产生2分子的 $\cdot\text{OH}$,然后 $\cdot\text{OH}$ 与污染物发生氧化反应^[14]。因为 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的无毒性、光化学稳定性和合理的成本, H_2O_2 为基础的光催化在水处理领域获得较为广泛的应用。

羟苯甲酮(2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone, BP-3)是一种广谱紫外线吸收剂,广泛用于防晒膏、乳液、油等防晒化妆品中,具有内分泌干扰效应、遗传毒性等多种负面生物效应^[15]。由于BP-3的广泛使用,已经从包括瑞士湖^[16,17]($125\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、西班牙河^[18]($52\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、中国河流沉积物^[19]($13\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,以dw计)等环境水体中检测出BP-3的存在,对BP-3的监测与控制已经成为一个亟待解决的问题。研究表明,污水厂进水COD为 $297\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20],出水COD为 $35.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20],COD去除率为87.9%,而污水中BP-3浓度为 $7.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[18],出水BP-3浓度为 $6.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[18],去除率仅为17%,现有污水生化处理工艺无法有效去除水中的痕量BP-3。

本研究使用 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺降解水中有机防晒剂BP-3,考察了初始BP-3浓度、 H_2O_2 浓度、UV光强、共存阳离子和阴离子、叔丁醇和腐殖酸投加量等对BP-3降解速率常数的影响,并且采用每一对数减小级电能输入(E_{Eo})指标对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺的电能利用效率进行评价,以期为实际工程中采用 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺去除苯甲酮类有机防晒剂提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

BP-3(Aladdin,纯度99%)储备液浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,用超纯水配备,使用时稀释到所需浓度。 H_2O_2 (分析纯,质量浓度分数为30%)购自国药集团化学试剂有限公司。溶液pH值用pH计(PHB-4,上海仪电)进行测定,并用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 0.1

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调整pH值。流动相甲醇为HPLC级,实验所用其他药剂为分析纯。

1.2 实验装置

本实验的UV光反应器系统见图1。采用功率为30 W、发光波长为254 nm的低压汞灯照射BP-3溶液,并采用磁力搅拌确保溶液均匀。采用调整紫外灯和溶液表面的距离来改变辐射强度,使用紫外线仪(UV-B,北京师范大学光电仪器厂)进行紫外线强度监测。

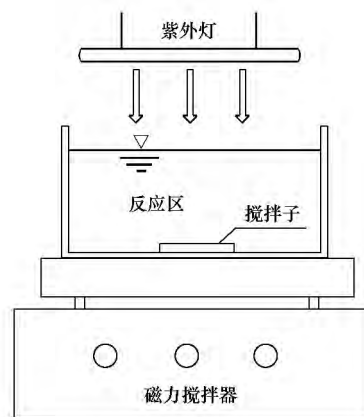


图1 UV光反应器系统

Fig. 1 UV photoreactor experiment system

1.3 实验方法和过程

UV光反应器中加入一定浓度BP-3溶液和 H_2O_2 。反应开始后每隔5 min取样,采用LC检测剩余BP-3浓度。本实验分别进行不同 H_2O_2 投加量、不同BP-3初始浓度、不同UV光强、不同阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-})、不同阳离子(Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+})以及投加叔丁醇、腐殖酸的对照实验,考察对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺去除水中BP-3降解效果的影响。

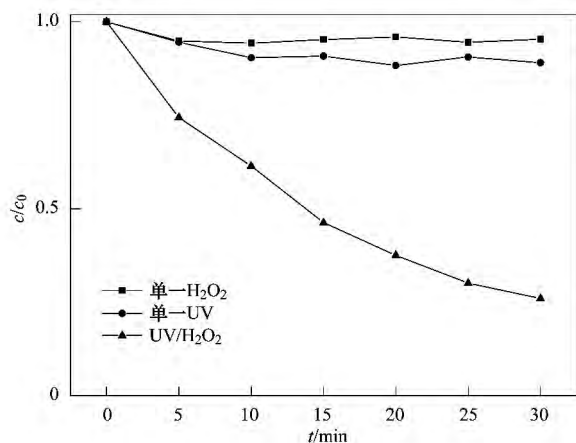
1.4 BP-3浓度检测

BP-3浓度采用液相色谱仪(LC100,上海伍丰)测定,色谱柱为LK-C18色谱柱($150\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$)。流动相为甲醇和超纯水,两者的体积比为100:20,泵流量 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 40°C ,分析时间3.9 min,紫外检测波长230 nm。

2 结果与分析

2.1 单一UV、 H_2O_2 和 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺降解BP-3

实验比较了采用单一UV光解,单一 H_2O_2 氧化和 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺分别去除BP-3的效果。实验条件为: H_2O_2 浓度 $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,UV光强 $264\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,见图2。

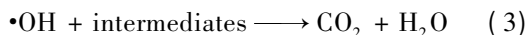
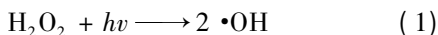


[H₂O₂]₀ 0.05 mmol·L⁻¹, UV 光强 264 μW·cm⁻²

图2 UV、H₂O₂和UV/H₂O₂对降解BP-3的影响

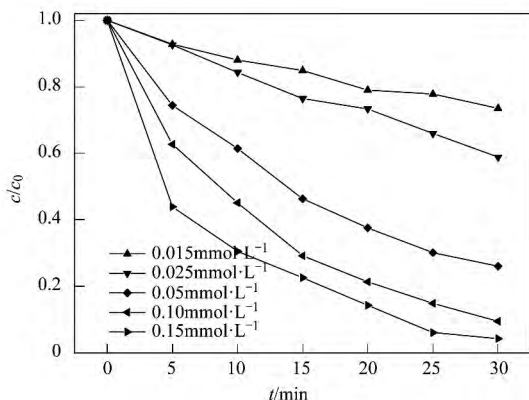
Fig. 2 Effects of UV, H₂O₂ and UV/H₂O₂ on the BP-3 removal

从图2可以看出单一H₂O₂氧化BP-3时,浓度基本保持不变.这表明H₂O₂不能打破BP-3分子结构中的化学键.单一UV降解30 min后,BP-3去除率仅为10.0%.这说明紫外线直接光解不能有效降解BP-3.但是UV/H₂O₂工艺降解30 min后,BP-3去除率达到74.0%,去除效果良好. UV/H₂O₂工艺主要由紫外光和H₂O₂激发的·OH攻击来降解BP-3,反应过程^[13]见式(1)、(2)、(3).



使用一级反应动力学公式来拟合实验数据, R^2 为0.9904,因此BP-3的降解符合拟一级反应动力学,见式(4).

$$\ln\left(\frac{c_{[\text{BP-3}]_t}}{c_{[\text{BP-3}]_0}}\right) = -K_{\text{app}}t \quad (4)$$



光强 264 μW·cm⁻², [BP-3]₀ 10 mg·L⁻¹

图3 在UV/H₂O₂条件下H₂O₂浓度对降解BP-3的影响

Fig. 3 Effects of H₂O₂ addition dosage on the BP-3 degradation

式中 $c_{[\text{BP-3}]_0}$ 为BP-3初始质量浓度, $c_{[\text{BP-3}]_t}$ 为 t 时刻BP-3浓度, K_{app} 为一级反应动力学常数, t 为反应时间.在H₂O₂浓度0.05 mmol·L⁻¹,UV光强264 μW·cm⁻²条件下,BP-3的降解速率常数 K_{app} 为0.0453 min⁻¹.

2.2 H₂O₂投加量对BP-3光降解的影响

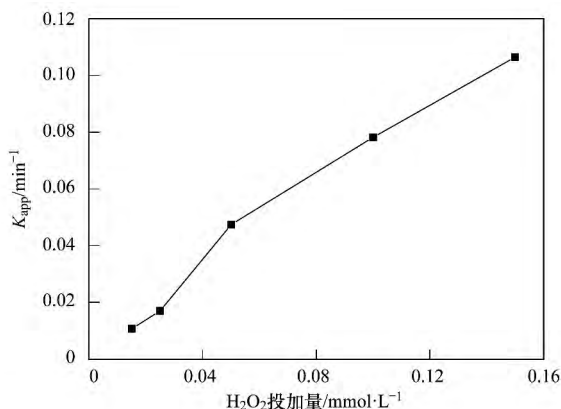
考察在BP-3初始质量浓度10 mg·L⁻¹,光强264 μW·cm⁻²的情况下,不同H₂O₂投加量(0.15、0.1、0.05、0.025和0.015 mmol·L⁻¹)对降解效率的影响,结果见图3.

从图3可以看出当H₂O₂浓度从0.015 mmol·L⁻¹增加至0.15 mmol·L⁻¹时,降解30 min后BP-3去除率从26.5%增加至95.7%,而BP-3降解速率常数从0.0107 min⁻¹增加至0.1064 min⁻¹.这说明BP-3的去除率和降解速率常数皆会随着H₂O₂浓度增加而增加,H₂O₂的添加对BP-3降解反应有明显的促进作用.这是由于在UV辐射下H₂O₂会产生具有强氧化能力的·OH^[21].投加的H₂O₂越多,产生的·OH越多,从而反应速率就越高.但是,有研究认为过量的H₂O₂对·OH有捕获作用,生成的HO₂·的氧化性比·OH弱^[21],这会导致BP-3降解速率常数降低,见式(5).在本实验中未出现随着H₂O₂浓度的增加,BP-3的降解速率常数下降的现象,这可能是由于H₂O₂的投加量未过量,在实际工艺中,H₂O₂的最佳投加量应根据实际工艺条件进行实验并确定.



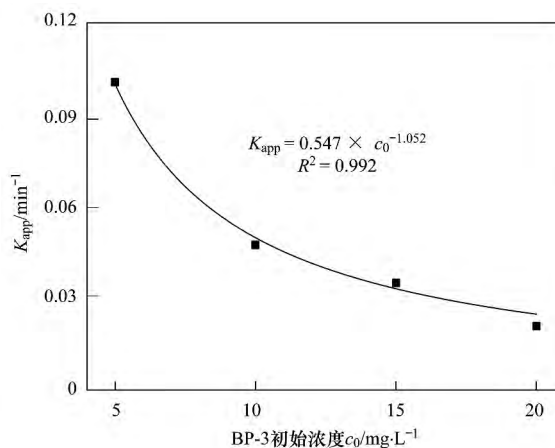
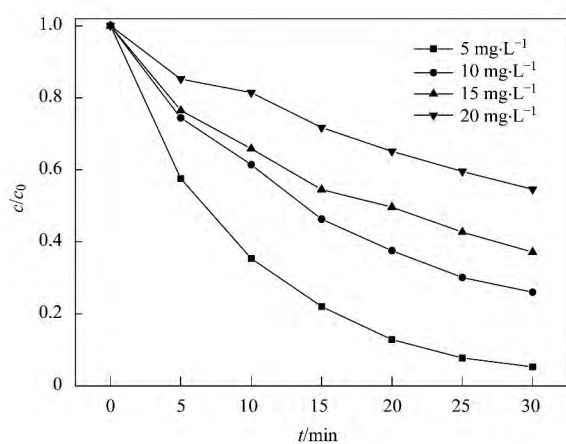
2.3 BP-3初始质量浓度对BP-3光降解的影响

研究在UV光强264 μW·cm⁻²,H₂O₂浓度0.05 mmol·L⁻¹,反应时间30 min的条件,不同BP-3初始



质量浓度(5、10、15 和 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降

解 BP-3 的影响 结果见图 4.



$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 0.05 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, UV 光强 264 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 4 BP-3 初始质量浓度对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BP-3 的影响

Fig. 4 Effects of initial BP-3 concentration on the BP-3 degradation

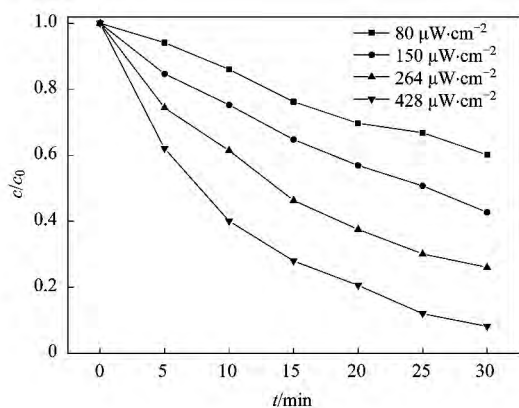
从图 4 可以看出 BP-3 初始质量浓度为 5、10、15、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 30 min 后 BP-3 去除率分别为 94.7%、74.0%、62.9%、45.4%。随着初始质量浓度增加, BP-3 去除率逐渐减小, 降解速率常数逐渐减小。当初始质量浓度从 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BP-3 降解速率常数从 0.1006 min^{-1} 减小至 0.0209 min^{-1} 。并且反应速率常数 K_{app} 与 BP-3 初始质量浓度 c_0 存在一定的指数关系, 见式 (6)。

$$K_{\text{app}} = 0.547 \times c_0^{-1.0520} \quad (R^2 = 0.992) \quad (6)$$

2.4 光强对 BP-3 光降解的影响

实验考察了在 BP-3 初始质量浓度 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度 0.05 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 30 min 的条件下, 不同光强 (80、150、264、428 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) 对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺降解 BP-3 的影响, 结果见图 5。

从图 5 可以看出不同光强条件下, 30 min 后



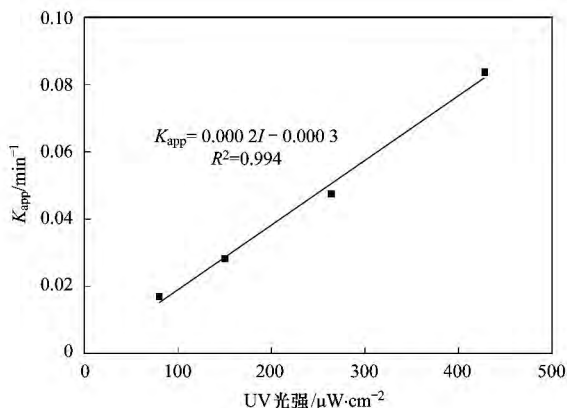
BP-3 的降解率分别为 39.9%、57.3%、74.0%、91.8%。随着光强增加, BP-3 去除率逐渐增加, 降解速率常数逐渐增加。当光照强度从 80 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加至 428 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, BP-3 降解速率常数从 0.0169 min^{-1} 提高至 0.0837 min^{-1} , 这说明 UV 光照对降解反应有明显的促进作用, 并且反应速率常数 K_{app} 与光强 I 存在良好的线性关系, 见式 (7)。

$$K_{\text{app}} = 0.0002 \times I - 0.0003 \quad (R^2 = 0.994) \quad (7)$$

在 UV 降解体系中, UV 光强是改变光激发活性的重要因子, 光强增加会使降解反应体系的光量子数增多^[22], 进而增加产生 $\cdot\text{OH}$, 提高反应速率。

2.5 共存阴离子对 BP-3 光降解的影响

实验研究了在 BP-3 初始质量浓度 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

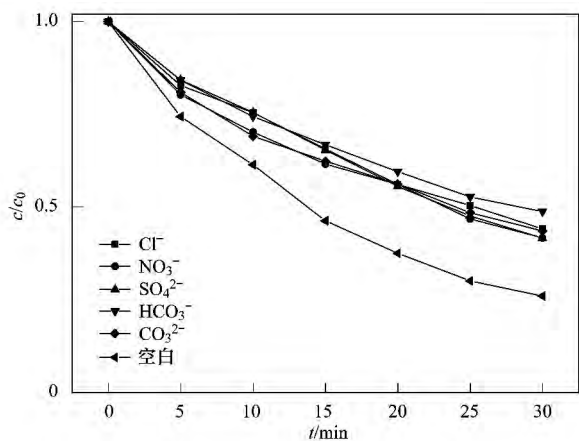


$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 0.05 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{BP-3}]_0$ 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图 5 光强对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BP-3 的影响

Fig. 5 Effects of UV light intensity on the BP-3 degradation

H₂O₂浓度 0.05 mmol·L⁻¹, UV 光强 264 μW·cm⁻² 条件下, 溶液中共存的阴离子 (Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻) 对 UV/H₂O₂降解 BP-3 的影响, 结果见图 6 和表 1。



[H₂O₂]₀ 0.05 mmol·L⁻¹, [BP-3]₀ 10 mg·L⁻¹,
UV 光强 264 μW·cm⁻²

图 6 水中阴离子对 UV/H₂O₂降解 BP-3 的影响

Fig. 6 Effects of coexisting anions on the BP-3 degradation

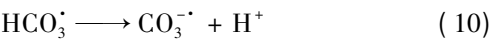
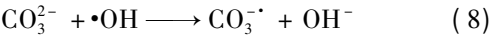
表 1 不同阴离子条件下 UV/H₂O₂降解 BP-3 的
拟一级动力学模型拟合参数

Table 1 Degradation parameters of the pseudo first
order kinetics in presence of different anions

阴离子	阴离子浓度/mm ³ ·L ⁻¹	K/min ⁻¹	R ²
空白	0	0.047 4	0.990 4
Cl ⁻	1	0.027 8	0.993 3
NO ₃ ⁻	1	0.030 2	0.982
SO ₄ ²⁻	1	0.029 3	0.998 2
HCO ₃ ⁻	1	0.025 4	0.983 9
CO ₃ ²⁻	1	0.029 2	0.972 9

从图 6 可以看出 BP-3 溶液中加入不同阴离子 (Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻) 30 min 内 BP-3 的去除率分别为 55.9%、58.3%、58.3%、51.2% 和 56.4%, 而未加阴离子时, BP-3 去除率为 74.0%。使用一级反应动力学公式来拟合 BP-3 溶液投加不同阴离子的降解过程, 见表 1。从中可以看出溶液中加入不同阴离子 (Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻) 时的 BP-3 降解速率常数皆小于未加阴离子时的降解速率常数。这说明 5 种阴离子对降解反应皆有一定的抑制作用。HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 皆为 ·OH 清除剂, HCO₃⁻ 与 ·OH 会反应生成 CO₃²⁻, CO₃²⁻ 也会消耗 H₂O₂, 反应过程^[21] 见式 (8)、(9)、(10)、(11) 因而使得 UV/H₂O₂ 工艺的降解速率常数降低。NO₃⁻ 在紫外光照射下, 可产生 ·OH, 但它在紫外光区

会有较强的吸收作用, 阻碍紫外光有效通过溶液, 从而使得 UV/H₂O₂ 产生 ·OH 的效率降低, 通常 NO₃⁻ 产生 ·OH 的作用没有它的吸收作用强, 因此 NO₃⁻ 会抑制降解反应进行^[23]。水中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 对降解反应的影响较为复杂。在 UV 辐照下, SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 在一定浓度范围内可提高反应速率, 超过特定范围, 会抑制反应速率^[21]。本实验中 0.1 mmol·L⁻¹ 的 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 对降解反应有一定的抑制作用。



2.6 共存阳离子对 BP-3 光降解的影响

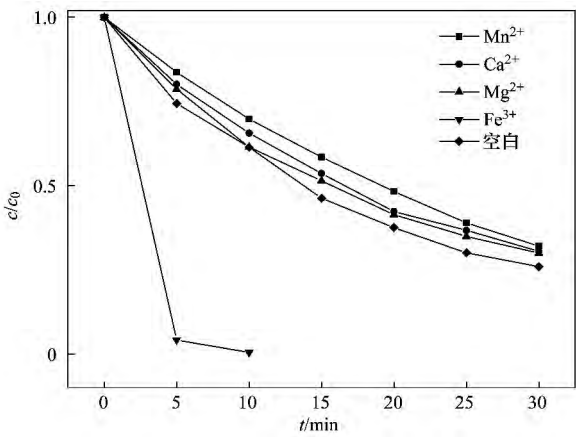
实验研究了在 BP-3 初始质量浓度 10 mg·L⁻¹, H₂O₂ 浓度 0.05 mmol·L⁻¹, UV 光强 264 μW·cm⁻² 条件下, 溶液中共存阳离子 (Mn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺) 对 UV/H₂O₂ 降解 BP-3 的影响, 结果见图 7 和表 2。

表 2 不同阳离子条件下 UV/H₂O₂降解 BP-3 的
拟一级动力学模型拟合参数

Table 2 Degradation parameters of the pseudo first order
kinetics in presence of different cations

阳离子	阳离子浓度/mm ³ ·L ⁻¹	K/min ⁻¹	R ²
空白	1	0.047 4	0.990 4
Mn ²⁺	1	0.037 2	0.998 5
Ca ²⁺	1	0.040 6	0.996 1
Mg ²⁺	1	0.042 2	0.990 1
Fe ³⁺	1	0.543 5	0.981 6

从图 7 可以看出 BP-3 溶液中加入不同阳离子 (Mn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺) 30 min 内 BP-3 的去除



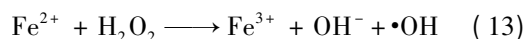
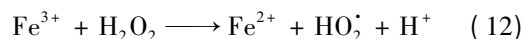
[H₂O₂]₀ 0.05 mmol·L⁻¹, [BP-3]₀ 10 mg·L⁻¹,
UV 光强 264 μW·cm⁻²

图 7 不同阳离子对 UV/H₂O₂降解 BP-3 的影响

Fig. 7 Effects of coexisting cations on the BP-3 degradation

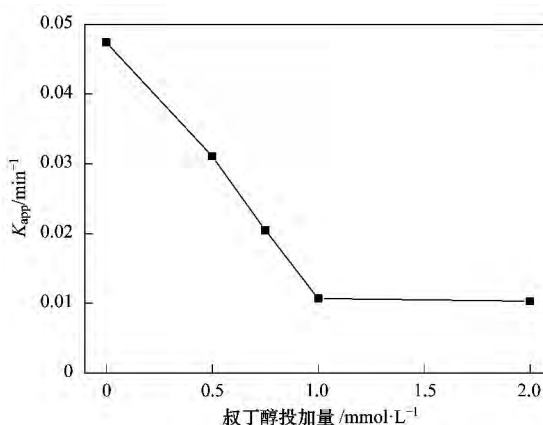
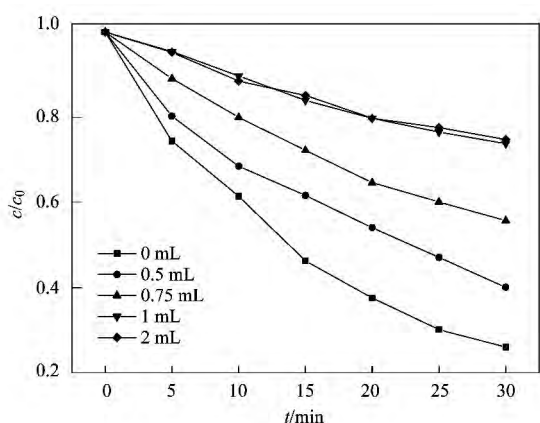
率分别为 67.9%、69.4%、70.0%、99.5%，而未加阳离子时，BP-3 的去除率为 74.0%。使用一级反应动力学公式来拟合 BP-3 溶液投加不同阳离子的降解过程，见表 2。从中可以看出溶液中加入 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时，BP-3 降解速率常数略小于未加阴离子时的降解速率常数，而加入 Fe^{3+} 后，BP-3 降解速率常数远大于未加阴离子时的降解速率常数。这说明投加 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子对 UV/ H_2O_2 降解 BP-3 有微弱抑制作用，而 Fe^{3+} 则能大大促进 BP-3 的降解速率常数。这可能是因为，在 H_2O_2 体系中， Fe^{3+} 会产生类芬顿反应，与此同时，在 UV 辐照下，类芬顿反应的氧化能力会提高，促进生成 $\cdot\text{OH}$ [21]，

反应过程 [24] 见式 (12) 和式 (13)，从而 BP-3 的去除率和降解速率常数都得到提高。



2.7 叔丁醇对 BP-3 光降解的影响

叔丁醇是典型羟基自由基抑制剂 [25]，通过投加叔丁醇可从反面考察 UV/ H_2O_2 降解 BP-3 反应的主要机制是否为自由基反应。实验研究了在 BP-3 初始质量浓度 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， H_2O_2 浓度 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，UV 光强 $264 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下，不同叔丁醇投加量 (0、0.5、0.75、1.0、2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 对 UV/ H_2O_2 降解 BP-3 的影响，结果见图 8。



$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{BP-3}]_0 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, UV 光强 $264 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 8 投加叔丁醇对 UV/ H_2O_2 降解 BP-3 的影响

Fig. 8 Effects of tert-butyl alcohol addition dosage on the BP-3 degradation

从图 8 可以看出当叔丁醇投加量为 0.5、0.75、1.0、2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，BP-3 的去除率分别为 59.9%、44.3%、26.2%、25.2%。而未加叔丁醇时，BP-3 的去除率为 74.0%。这说明随着叔丁醇投加量增加，BP-3 的去除率逐渐减小，降解速率常数逐渐减小。当叔丁醇投加量从 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 减少至 2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，BP-3 的降解速率常数从 0.0474 min^{-1} 减小至 0.0103 min^{-1} 。这说明叔丁醇的投加对 BP-3 降解反应有明显的抑制作用。这可能是因为叔丁醇是一种 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂，对 $\cdot\text{OH}$ 有很强的捕捉和抑制作用 [26]，在高级氧化过程中，叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成具有惰性和高度选择性的中间物质，阻碍 $\cdot\text{OH}$ 与 BP-3 进行反应，导致 BP-3 的降解反应速率大幅下降 [27]。

2.8 腐殖酸对 BP-3 光降解的影响

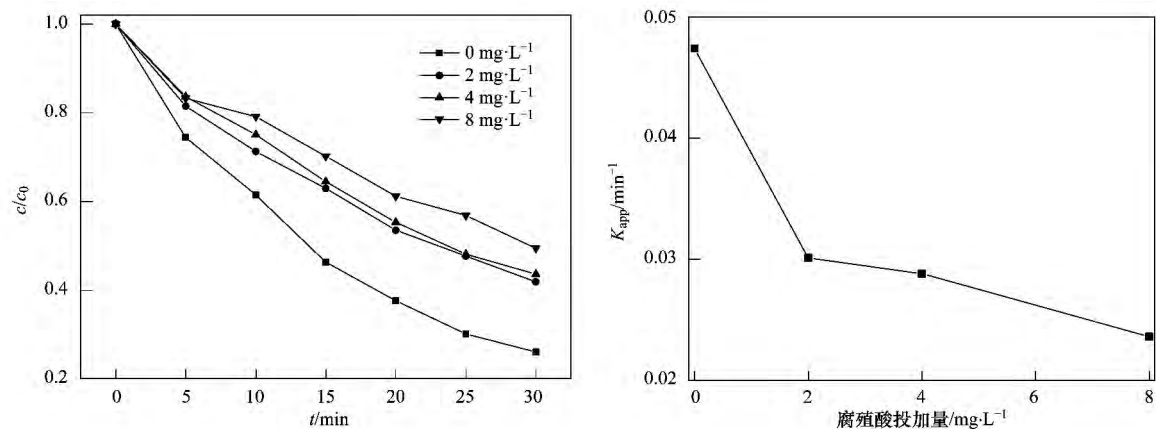
实验考察了在 BP-3 初始质量浓度 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，UV 光强 $264 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， H_2O_2 浓度 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下，不同腐殖酸投加量 (0、2、4、8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 对

UV/ H_2O_2 降解 BP-3 的影响，结果见图 9。

从图 9 可以看出当腐殖酸投加量为 0、2、4、8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，BP-3 的去除率分别为 74.0%、58.1%、56.4%、50.6%。随着腐殖酸投加量的增加，BP-3 的去除率逐渐减小，降解速率常数逐渐减小。当腐殖酸投加量从 0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，BP-3 的降解速率常数从 0.0474 min^{-1} 减少至 0.0236 min^{-1} 。这说明腐殖酸的添加对 BP-3 降解反应有显著的抑制作用。这可能是因为投加腐殖酸使得反应体系色度增加，其捕获 $\cdot\text{OH}$ 的能力比 BP-3 强，进而降低光降解速率常数 [28, 29]。

3 电能效率

UV/ H_2O_2 降解 BP-3 过程中会消耗大量电能，影响处理成本。针对消耗电能的高级氧化技术 (AOPs)，国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 提出了电能效率评价指标来评价水处理过程中低浓度有机污染物的电能效率，即每一对数减小级电能输入



[H₂O₂]₀ 0.05 mmol·L⁻¹, [BP-3]₀ 10 mg·L⁻¹, UV 光强 264 μW·cm⁻²

图9 投加腐殖酸对 UV/H₂O₂降解 BP-3 的影响

Fig. 9 Effects of humic acid addition dosage on the BP-3 degradation

E_{Eo} (kW·h·m⁻³),也就是在1 m³被污染的水中,有机物浓度减少一个对数级浓度时所消耗的电能^[30],计算过程^[30]见式(14)~(16),UV/H₂O₂降解BP-3过程的 E_{Eo} 值见表3.

$$E_{\text{Eo}} = \frac{1\,000\,Pt}{60\,V\lg(c_0/c_t)} \tag{14}$$

$$\ln(c_0/c_t) = Kt \tag{15}$$

$$E_{\text{Eo}} = \frac{38.4P}{VK} \tag{16}$$

式中 P 为紫外灯输出功率 kW; t 为反应时间 min; V 为反应溶液体积 L; K 为反应速率常数; c_0 为初始浓度,mg·L⁻¹; c_t 为反应 t 时刻的浓度,mg·L⁻¹.

表3 各条件下 UV/H₂O₂降解水中 BP-3 的值

Table 3 Electrical energy per order for the degradation of BP-3 by UV/H₂O₂ under different factors

BP-3 /mg·L ⁻¹	ρ(H ₂ O ₂) /mmol·L ⁻¹	光强 /μW·cm ⁻²	阴离子	阳离子	叔丁醇 /mmol·L ⁻¹	腐殖酸 /mmol·L ⁻¹	K/min^{-1}	E_{Eo} /kW·h·m ⁻³
10	0.05	264	0	0	0	0	0.047 4	3 165
5	0.05	264	0	0	0	0	0.100 6	1 491
10	0.05	264	0	0	0	0	0.047 4	3 165
15	0.05	264	0	0	0	0	0.035 0	4 286
20	0.05	264	0	0	0	0	0.020 9	7 177
10	0.015	264	0	0	0	0	0.010 7	14 019
10	0.025	264	0	0	0	0	0.017 0	8 824
10	0.05	264	0	0	0	0	0.047 4	3 165
10	0.1	264	0	0	0	0	0.078 2	1 918
10	0.15	264	0	0	0	0	0.106 4	1 410
10	0.05	80	0	0	0	0	0.016 9	8 876
10	0.05	150	0	0	0	0	0.028 1	5 338
10	0.05	264	0	0	0	0	0.047 4	3 165
10	0.05	428	0	0	0	0	0.083 7	1 792
10	0.05	264	Cl ⁻	0	0	0	0.027 8	5 396
10	0.05	264	NO ₃ ⁻	0	0	0	0.030 2	4 967
10	0.05	264	SO ₄ ²⁻	0	0	0	0.029 3	5 119
10	0.05	264	HCO ₃ ⁻	0	0	0	0.025 4	5 906
10	0.05	264	CO ₃ ²⁻	0	0	0	0.029 2	5 137
10	0.05	264	0	Mn ²⁺	0	0	0.037 2	4 032
10	0.05	264	0	Ca ²⁺	0	0	0.040 6	3 695
10	0.05	264	0	Mg ²⁺	0	0	0.042 2	3 555
10	0.05	264	0	Fe ³⁺	0	0	0.543 5	92
10	0.05	264	0	0	0.5	0	0.031 1	4 823
10	0.05	264	0	0	0.75	0	0.020 5	7 317
10	0.05	264	0	0	1	0	0.010 7	14 019
10	0.05	264	0	0	2	0	0.010 3	14 563
10	0.05	264	0	0	0	2	0.030 1	4 983
10	0.05	264	0	0	0	4	0.028 8	5 208
10	0.05	264	0	0	0	8	0.023 6	6 356

由表 3 可以看出,在纯反应体系条件(BP-3 初始浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光强 $264 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下, E_{Eo} 为 $3165 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 。当 BP-3 初始质量浓度从 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E_{Eo} 从 $1491 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 提高至 $7177 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$; 当 H_2O_2 投加量从 $0.015 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E_{Eo} 从 $14019 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 减少至 $1410 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$; 当光强强度从 $80 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加至 $428 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, E_{Eo} 从 $8876 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 减少至 $1792 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$; 阴离子皆会稍微增大 E_{Eo} 值; 阳离子中, Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会使得 E_{Eo} 值有轻微增大, 而 Fe^{3+} 对 E_{Eo} 有显著减小作用, 可达到 $92 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 。腐殖酸和叔丁醇的投加明显增加了降解反应的能耗。

4 结论

(1) BP-3 的 UV/ H_2O_2 降解反应符合拟一级反应动力学模型。在纯反应体系条件下, BP-3 去除率达到 74.0%, 降解速率常数达到 0.0453 min^{-1} , E_{Eo} 达到 $3165 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(2) 通过增大 H_2O_2 浓度和 UV 光强, 可以提高 BP-3 去除率和降解速率常数, 减小 E_{Eo} 值。增大初始浓度, 会降低 BP-3 去除率和降解速率常数, 增大 E_{Eo} 值。

(3) 阴离子抑制反应进行, 但会增大 E_{Eo} 值; 阳离子中, Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 会抑制降解反应, 增大 E_{Eo} 值, 而加入 Fe^{3+} , 去除率可达到 99.0%, E_{Eo} 值减小至 $92 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 。投加叔丁醇或腐殖酸都会抑制降解反应, 增大 E_{Eo} 值。

参考文献:

- [1] Manová E, Goetz N V, Hauri U, *et al.* Organic UV filters in personal care products in Switzerland: A survey of occurrence and concentrations [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2013, **216**(4): 508-514.
- [2] Bachelot M, Li Z, Munaron D, *et al.* Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **420**: 273-279.
- [3] Liu Y S, Ying G G, Shareef A, *et al.* Biodegradation of the ultraviolet filter benzophenone-3 under different redox conditions [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, **31**(2): 289-295.
- [4] Blüthgen N, Meili N, Chew G, *et al.* Accumulation and effects of the UV-filter octocrylene in adult and embryonic zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **476-477**: 207-217.
- [5] Zucchi S, Oggier D M, Fent K. Global gene expression profile induced by the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(10): 3086-3096.
- [6] Mao L, Meng C, Zeng C, *et al.* The effect of nitrate, bicarbonate and natural organic matter on the degradation of sunscreen agent *p*-aminobenzoic acid by simulated solar irradiation [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(24): 5376-5381.
- [7] Allen J M, Allen S K, Lingg B. Photostabilities of several chemical compounds used as active ingredients in sunscreens [J]. *Special Publications of the Royal Society of Chemistry*, 1998, **225**: 171-181.
- [8] Sakkas V A, Giokas D L, Lambropoulou D A, *et al.* Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-*p*-aminobenzoic acid: Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, **1016**(2): 211-222.
- [9] Zhang S Y, Chen J W, Wang Y, *et al.* Humic acids decrease the photodegradation of the sunscreen UV filter 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in natural waters [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2012, **10**(4): 389-394.
- [10] Zhang S, Chen J, Qiao X, *et al.* Quantum chemical investigation and experimental verification on the aquatic photochemistry of the sunscreen 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(19): 7484-7490.
- [11] Gago-Ferrero P, Demeestere K, Díaz-Cruz M S, *et al.* Ozonation and peroxone oxidation of benzophenone-3 in water: Effect of operational parameters and identification of intermediate products [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **443**: 209-217.
- [12] Gackowska A, Przybyłek M, Studziński W, *et al.* Experimental and theoretical studies on the photodegradation of 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate in the presence of reactive oxygen and chlorine species [J]. *Central European Journal of Chemistry*, 2014, **12**(5): 612-623.
- [13] Jerić T, Bisselink R J, van Tongeren W, *et al.* Decolorization and mineralization of reactive dyes, by the H_2O_2 /UV process with electrochemically produced H_2O_2 [J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2013, **60**(3): 666-672.
- [14] 李新, 刘勇弟, 孙贤波, 等. UV/ H_2O_2 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2728-2734.
- [15] 丁怡然, 黄云, 赵婷婷, 等. 气相色谱-质谱法测定水体中 5 种典型有机紫外防晒剂 [J]. *色谱*, 2014, **32**(6): 629-634.
- [16] Blüthgen N, Zucchi S, Fent K. Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2012, **263**(2): 184-194.
- [17] Fent K, Zenker A, Rapp M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1817-1824.

- [18] Negreira N, Rodríguez I, Ramil M, *et al.* Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, **638**(1): 36-44.
- [19] Zhang Z F, Ren N Q, Li Y F, *et al.* Determination of benzotriazole and benzophenone UV filters in sediment and sewage sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(9): 3909-3916.
- [20] 顾晓丹. 采用数学模型进行污水处理厂运行模拟的研究 [D]. 苏州: 苏州科技学院, 2012. 28.
- [21] 高乃云, 祝淑敏, 马艳, 等. 2,4,6-三氯酚的 UV/H₂O₂ 光化学降解 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, **44**(3): 1262-1268.
- [22] 汪力, 高乃云, 魏宏斌, 等. 饮用水中内分泌干扰物阿特拉津 UV 光氧化研究 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(6): 1144-1149.
- [23] Du Y, Zhou M, Lei L. The role of oxygen in the degradation of *p*-chlorophenol by Fenton system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **139**(1): 108-115.
- [24] 陈丽玮, 马军, 李旭春, 等. 一种新型的类芬顿体系对苯甲酸的降解效果研究 [J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2012, **29**(1): 110-116.
- [25] Guo H G, Gao N Y, Li L, *et al.* Degradation of chlorothalonil by ultrasonic irradiation: Kinetics and impact factors [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2011, **18**(4): 1068-1073.
- [26] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation influence of radical scavengers [J]. *Water Research*, 2000, **34**(15): 3822-3828.
- [27] 杨德敏, 袁建梅, 夏宏. 羟基自由基抑制剂对臭氧氧化降解苯酚的影响 [J]. *化工环保*, 2014, **34**(1): 24-27.
- [28] 潘晶, 郝林, 张阳, 等. 溶液中阴离子和腐殖酸对 UV/H₂O₂ 降解 2,4-二氯酚的影响 [J]. *环境污染与防治*, 2007, **29**(7): 487-489, 494.
- [29] 李青松. 水中甾体类雌激素内分泌干扰物去除性能及降解机理研究 [D]. 上海: 同济大学, 2007. 60-62.
- [30] 高乃云, 张晏晏, 马艳. UV/TiO₂ 去除水中磺胺甲噁唑的动力学及影响因素分析 [J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(11): 1958-1964.