

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021051402

汪诗翔, 陈卓, 王真然, 等. 亚铁联合过氧乙酸降解水中的三氯生[J]. 环境化学, 2022, 41(9): 3033-3041.

WANG Shixiang, CHEN Zhuo, WANG Zhenran, et al. Degradation of triclosan by Fe<sup>2+</sup>-peracetic acid system in water[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (9): 3033-3041.

## 亚铁联合过氧乙酸降解水中的三氯生\*

汪诗翔 陈卓 王真然 刘义青\*\* 付永胜

(西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都, 611756)

**摘要** 研究了Fe<sup>2+</sup>/过氧乙酸(Fe<sup>2+</sup>/PAA)高级氧化体系对水中三氯生(TCS)的降解.考察了初始pH、PAA投加量、常见阴阳离子(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)和天然有机物(NOM)对TCS降解的影响,探讨了TCS在该体系中的降解机理和转化途径.结果表明, TCS在Fe<sup>2+</sup>/PAA体系中的降解符合准一级反应动力学,其反应速率常数为0.46 min<sup>-1</sup>.在TCS浓度为1 μmol·L<sup>-1</sup>,初始pH值为3.5、Fe<sup>2+</sup>投加量为10 μmol·L<sup>-1</sup>、PAA投加量为1 mmol·L<sup>-1</sup>、反应温度为25 °C、反应时间为20 min的条件下, TCS去除率高达95%.水中的NOM通过自由基竞争抑制TCS的降解,而共存阴阳离子的影响较小. HO·氧化是TCS降解的主要途径,但有机自由基对其的氧化作用亦不容忽视.基于TCS降解过程中检出的4种产物,提出了它的转化途径,包含醚键断裂、羟基化和脱氢.

**关键词** 亚铁离子, 过氧乙酸, 高级氧化, 三氯生.

## Degradation of triclosan by Fe<sup>2+</sup>-peracetic acid system in water

WANG Shixiang CHEN Zhuo WANG Zhenran LIU Yiqing\*\* FU Yongsheng

(Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 611756, China)

**Abstract** The degradation of triclosan (TCS) by activated peracetic acid (PAA) using Fe<sup>2+</sup> was investigated in this study. The effects of operational parameters such as initial pH, PAA dosage and common water matrix on the degradation of TCS were investigated. Finally, the degradation mechanism and transformation pathway of TCS were studied. Results indicated that the TCS degradation by Fe<sup>2+</sup>/PAA followed the pseudo first-order kinetic model ( $k = 0.46 \text{ min}^{-1}$ ). 95% of TCS was removed in 20 min under the conditions of TCS initial concentration of 1 μmol L<sup>-1</sup>, initial pH of 3.5, Fe<sup>2+</sup> dosage of 10 μmol L<sup>-1</sup>, PAA dosage of 1 mmol L<sup>-1</sup>, temperature of 25 °C and reaction time of 20 min. The presence of NOM inhibited the TCS degradation through radical competition, while the co-existing inorganic anions and metal cations had no obvious influence on the removal of TCS. The oxidation of TCS by HO· was the major pathway during its degradation, while the organic radicals might also be the important active species. According to four identified intermediates, the transformation pathway of TCS by Fe<sup>2+</sup>/PAA was proposed including ether bond cleavage, hydroxylation and dehydrogenation.

**Keywords** ferrous ion, peracetic acid, advanced oxidation, triclosan.

2021年5月14日收稿(Received: May 14, 2021).

\* 四川省科技厅项目(2021YJ0385)和中央高校基本科研业务费科技创新项目(2682018CX32)资助.

**Supported by** Sichuan Science and Technology Programs (2021YJ0385) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (2682018CX32).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: liuyq@swjtu.edu.cn

药品和个人护理用品(PPCPs)作为一种新型有机微污染物,近年来受到了人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。其中,三氯生(triclosan, TCS)是一种多环芳烃类广谱抗菌剂,被广泛用于各类生活用品(如肥皂、清洁剂、牙膏、洗发水等)中<sup>[4]</sup>。当前,随着 TCS 产品的普及,其在生产和使用过程中已不可避免地进入自然水体。研究表明,全球范围地表水中的 TCS 浓度已高达  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  至  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  级别。TCS 易通过生物富集和生物放大作用对摄入它的水生物种和哺乳动物造成内分泌干扰和毒性损伤,且能够诱导抗性基因的产生和传播,对人体健康和生态系统的潜在威胁不容忽视。早在 2016 年,美国食品和药物管理局已开始禁止含 TCS 抗菌皂和沐浴露的销售,欧盟也于同年通过了禁用含 TCS 杀菌液的议案。然而,我国对 TCS 的管控相对滞后<sup>[5]</sup>。

传统的污水生物处理工艺对 TCS 的去除效率不佳,且在其处理过程中易产生危害性更大的亲脂性甲基衍生物<sup>[6]</sup>。吸附技术处理水中 TCS 具有能耗低、反应过程不生成有毒物质的优点,但处理费用昂贵,并存在材料再生过程的二次污染隐患<sup>[7]</sup>。相比之下,高级氧化技术因其高效、矿化率高、二次污染小等优势成为该领域研究的热点。目前,国内对 TCS 废水的高级氧化处理已有较多报道,如臭氧氧化<sup>[8]</sup>、紫外/过氧化氢<sup>[9]</sup>、紫外/过硫酸盐<sup>[10]</sup>以及光催化氧化<sup>[11-12]</sup>等技术已被证实可有效削减水中的 TCS。

过氧乙酸(peracetic acid, PAA)通常作为一种高效漂白、除菌剂被广泛用于食品加工、医疗制药、水产养殖等领域中,具有耐储存、pH 依赖性低、氧化能力强、不产生有害消毒副产物、对人体危害小、成本低等特点<sup>[13]</sup>。与过氧化氢相比,PAA 是一种具有潜力的活性自由基前驱体,其氧化还原电位高达  $1.96\text{ V}$ <sup>[14]</sup>,但过氧键能( $38\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )却远低于过氧化氢( $51\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[15]</sup>,理论上更易被活化。近两年,已有研究报道紫外光、过渡金属( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ )可在广泛 pH 条件下活化 PAA,并获得丰度较高的活性物种(如羟基自由基  $\text{HO}\cdot$ 、有机自由基  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OO}\cdot$ 等)<sup>[16]</sup>,将此类技术用于水中 TCS 去除的研究还未见报道。

为探讨 PAA 高级氧化体系去除水体中 TCS 的可行性,本研究采用价格低廉、来源广泛且二次污染较小的过渡金属离子  $\text{Fe}^{2+}$  与 PAA 构建均相氧化体系( $\text{Fe}^{2+}/\text{PAA}$ ),考察反应初始 pH、PAA 投加量、共存阴阳离子和天然有机物(NOM)对 TCS 去除效率的影响。此外,通过自由基选择清除试验鉴别体系中的主要自由基物种,并利用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪(UPLC-Q-TOF-MS)对反应过程中产生的中间产物进行分析,进而推断 TCS 在  $\text{Fe}^{2+}/\text{PAA}$  体系中的转化途径。

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 试剂与仪器

试剂: TCS(HPLC 级,纯度 $\geq 99\%$ )、PAA 溶液(15% 纯度,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PAA}$  物质的量比=1.4)、甲醇(纯度 $\geq 99.8\%$ )、叔丁醇(纯度 $\geq 99.8\%$ ); 腐殖酸、NaOH、 $\text{NaHCO}_3$ 、NaCl、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  均为分析纯。

仪器: 高精密度电子分析天平(FA224), 恒温水浴振荡器(HH-2), 电热鼓风干燥箱(101-3AB), pH 计(雷磁 PHS-3C), 液相色谱仪(HPLC, Ultimate 3000), UPLC-Q-TOF-MS 型液质联用仪(ACQUITY UPLC, Quattro Premier XE, Waters), 超纯水机(UPHW-H-90T)。

### 1.2 实验方法

实验在置于恒温磁力搅拌水浴槽的烧杯(250 mL)中进行,实验温度控制为 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 。TCS 标准储备液配制时,采用  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液作为助溶剂,以  $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率搅拌 12 h 使 TCS 充分溶解, $\text{H}_2\text{SO}_4$  将溶液 pH 调至 7.0 后定容至 1 L。PAA 母液稀释 50 倍作为使用液,其有效浓度为  $0.039\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验时取一定量 TCS 标准储备液配制成浓度为  $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的使用液,取 100 mL 于水浴槽中的烧杯,其后根据设定的 PAA 投加量加入 PAA 使用液,采用浓度为  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 NaOH 调节 pH(作为初始 pH),再投加  $\text{FeSO}_4$  溶液后,反应即开始计时。在指定的时间取出 1 mL 样品置于含有 0.5 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液(浓度为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的液相小瓶中并迅速测试。除产物分析实验,所有实验均至少重复 3 次,结果取平均值。

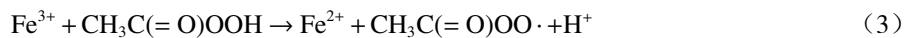
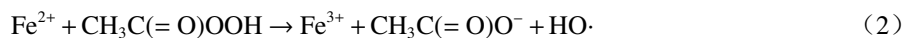
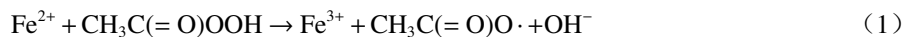
### 1.3 分析方法

采用 HPLC 和 UPLC-Q-TOF-MS 对 TCS 及其降解产物进行分析<sup>[17]</sup>. HPLC 条件: 色谱柱为 Waters C18 柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm), 流动相为 0.1% 冰乙酸/甲醇=23/77(V/V), 流速为 1.2 mL·min<sup>-1</sup>, 检测波长为 221 nm, 柱温为 30 °C, 进样体积为 20 μL. UPLC-Q-TOF-MS 条件: 色谱柱为 C18 柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), 载气为高纯氦气, 90 kPa; 流动相为 A(0.1% 的甲酸)和 B(乙腈)组成, 采用梯度洗脱的方式, 首先 B 为 10%, 持续 0.2 min; 然后 0.2—4.5 min, B 线性上升到 95%, 保持 0.5 min; 最后 5.0—7.0 min, B 下降至 10%, 流速为 0.5 mL·min<sup>-1</sup>. 进样体积为 5 μL. 采用电喷雾电离(ESI), 在负离子模式下进行扫描, 扫描范围在 m/z 50—800. 溶液 pH 值利用 pH 计(雷磁 PHS-3C)进行测定.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 TCS 在不同体系中的降解

研究表明, Fe<sup>2+</sup>活化 PAA 可产生 HO·和多种有机自由基(如 CH<sub>3</sub>·、CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·、CH<sub>3</sub>C(=O)O·和 CH<sub>3</sub>C(=O)OO·等), 其反应如式(1)—(6)所示<sup>[18]</sup>. 其中, HO·、CH<sub>3</sub>C(=O)O·和 CH<sub>3</sub>C(=O)OO·具有强氧化性, 已被证实能够有效去除双氯芬酸、磺胺甲恶唑、扑热息痛等 PPCPs 污染物<sup>[18-21]</sup>. CH<sub>3</sub>·易和 O<sub>2</sub> 反应快速产生 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·, 但 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·氧化性极弱, 难与有机物发生反应<sup>[18]</sup>. 鉴于此, 为探讨 Fe<sup>2+</sup>/PAA 体系对 TCS 的降解效率及机理, 本研究在相同条件下进行了 4 组 TCS 降解对照实验.



由图 1 可知, TCS 在 4 个体系中的降解均遵循准一级反应动力学. 其中, TCS 可被 PAA 直接氧化去除, 反应速率常数为 0.04 min<sup>-1</sup>. 相比之下, Fe<sup>2+</sup>/PAA 体系氧化性明显更强, 仅 5 min 即可去除 90.7% 的 TCS, 反应速率常数高达 0.46 min<sup>-1</sup>, 该结果表明自由基氧化是 Fe<sup>2+</sup>/PAA 体系去除 TCS 的主要途径. 为进一步探讨 Fe<sup>2+</sup>/PAA 体系中自由基对 TCS 降解的贡献, 本研究采用 TBA 和 MeOH 分别对体系中自由基进行清除. 其中, TBA 是一种良好的 HO·淬灭剂( $k=7.6\times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ )<sup>[18]</sup>; 而 MeOH 不仅可以有效淬灭 HO·, 两者的二级反应速率常数为  $9.7\times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ , 且已被证实可以有效清除 CH<sub>3</sub>C(=O)O·和 CH<sub>3</sub>C(=O)OO·<sup>[22]</sup>.

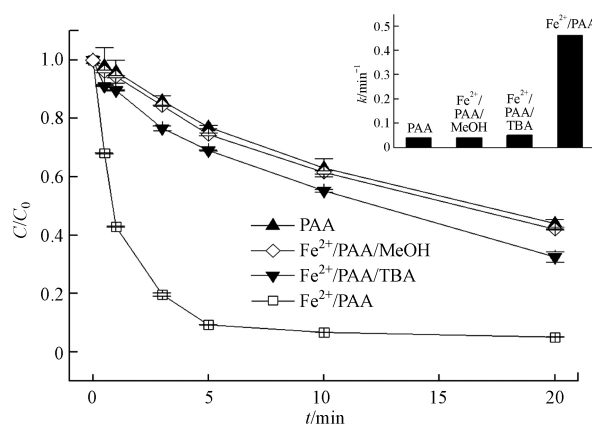


图 1 TCS 在不同体系中的去除效果

实验条件:  $[\text{PAA}]_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TCS}]_0 = 1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TBA}]_0 = [\text{MeOH}]_0 = 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始 pH = 3.5,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig.1 Removal of TCS in different systems

如图 1 所示,当 TBA 存在时,  $\text{Fe}^{2+}/\text{PAA}$  对 TCS 的降解明显受到抑制,反应速率常数降至  $0.05 \text{ min}^{-1}$ ; MeOH 的加入使 TCS 的降解速率进一步减至  $0.04 \text{ min}^{-1}$ ,与 PAA 单独氧化 TCS 的速率相近.上述结果证明,  $\text{HO}\cdot$  是  $\text{Fe}^{2+}/\text{PAA}$  体系中的主要活性物种,但有机自由基(主要是  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}\cdot$  和  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OO}\cdot$ )对 TCS 降解的贡献也不容忽视.

## 2.2 反应初始 pH 值的影响

图 2 为  $\text{Fe}^{2+}/\text{PAA}$  体系中初始 pH 值对 TCS 降解的影响.在 pH 3.5—11.0 的范围内, TCS 在 20 min 时的去除率随 pH 值的升高由 94.9% 降低至 61.9%.其原因可能是在酸性条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  与体系中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生 Fenton 反应,该过程与 PAA 的活化协同进行,高效产生了  $\text{HO}\cdot$ ; 溶液 pH 值上升至 5.0 后, Fenton 反应受到抑制,  $\text{HO}\cdot$  产量下降,但 PAA 活化过程仍可为体系提供足够的自由基; 溶液 pH 进一步升至 8.5 时,因 PAA 的  $\text{pK}_a$  值为 8.2,此时部分 PAA 以去质子化形态存在,易发生自解离反应(式(7))<sup>[23]</sup>,同时  $\text{Fe}^{2+}$  因水解生成氢氧化物而失去活化能力,抑制了自由基的产生; 最后,当溶液 pH 达到 11.0 时, PAA 自解离作用增强,且消耗体系内  $\text{H}_2\text{O}_2$ (式(8)),使体系氧化性进一步下降<sup>[18]</sup>.

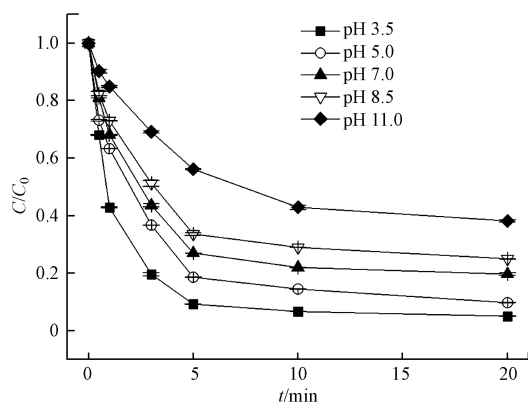
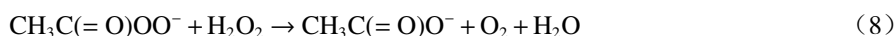
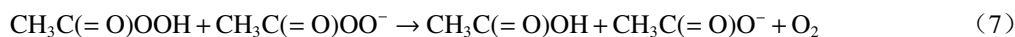


图 2 初始 pH 值对 TCS 去除效果的影响

实验条件:  $[\text{PAA}]_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TCS}]_0 = 1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig.2 Effect of initial pH on TCS removal

## 2.3 PAA 投加量的影响

如图 3 所示, PAA 投加量由 1 增至  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, TCS 降解速率常数由  $0.46 \text{ min}^{-1}$  提升至  $0.74 \text{ min}^{-1}$ . 其原因是随着 PAA 溶液投加量的提升, 体系中自由基前驱体 PAA 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度相应升高, 能够被活化产生更多自由基. 虽然  $\text{H}_2\text{O}_2$  也是  $\text{HO}\cdot$  捕获剂, 两者的二级反应速率常数高达  $2.7 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ <sup>[24]</sup>, 但随着体系内自由基稳态浓度的大幅提高, 它和 PAA 对  $\text{HO}\cdot$  的清除作用并未明显影响 TCS 的降解.

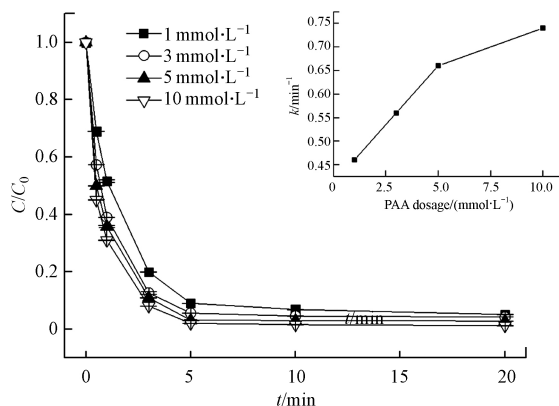


图 3 PAA 投加量对 TCS 去除效果的影响

实验条件:  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TCS}]_0 = 1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始 pH = 3.5,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig.3 Effect of PAA dosage on TCS removal

鉴于 PAA 投加量在 1 至 5 mmol·L<sup>-1</sup> 范围内, TCS 均可在 20 min 内得到高效去除, 综合考虑药剂成本和二次污染隐患, 本研究选取 1 mmol·L<sup>-1</sup> 作为 PAA 最佳投加量.

#### 2.4 NOM 的影响

水体中天然有机物是影响高级氧化效率的重要因素. 研究表明, 它们的影响机制包括吸附、增强电子传递和自由基捕集等<sup>[25]</sup>. 在 NOM 中, 腐殖质含量约占 50%, 而其中溶解态的腐殖酸(HA)组分广泛存在于自然水体中<sup>[26]</sup>. 鉴于此, 本研究采用 HA 作为典型 NOM, 探讨其对 Fe<sup>2+</sup>/PAA 体系降解 TCS 的影响. 如图 4 可知, HA 的存在会抑制 TCS 的降解, 且随其浓度的增加, 抑制作用越明显. 当 HA 浓度达到 10 mg·L<sup>-1</sup> 时, TCS 在 20 min 时的去除率降至 81%. 研究表明, NOM 与 HO·的二级反应速率常数为 2.23×10<sup>8</sup> L·(mol·C·s)<sup>-1</sup><sup>[27]</sup>. 因此, 体系中的 NOM 可能与 TCS 共同竞争 HO·, 从而降低了 TCS 的去除效率.

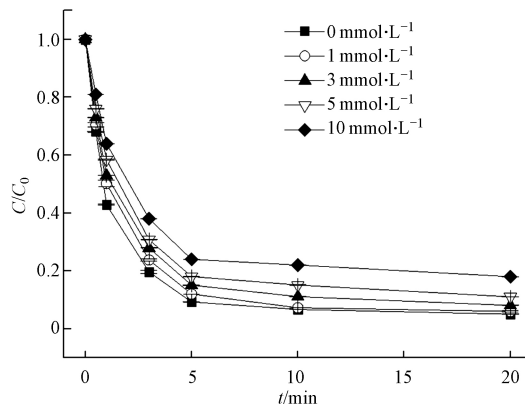


图 4 NOM 对 TCS 去除效果的影响

实验条件: [PAA]<sub>0</sub> = 1 mmol·L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 10 μmol·L<sup>-1</sup>, [TCS]<sub>0</sub> = 1 μmol·L<sup>-1</sup>, 初始 pH = 3.5, T = 25 °C

Fig.4 Effect of NOM on TCS removal

#### 2.5 共存阴离子的影响

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 Cl<sup>-</sup>是广泛存在于自然水体中的阴离子. 由于它们可与 HO·发生反应, 在高级氧化体系中其可能会对目标污染物的降解产生影响<sup>[24, 28-29]</sup>. 因此, 探讨它们对 Fe<sup>2+</sup>/PAA 体系的影响对于该技术在处理实际水体中 TCS 的应用具有重要意义. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>是一种常见的 HO·淬灭剂, 其与 HO·反应 ( $k=8.5 \times 10^6$  L·(mol·s)<sup>-1</sup>) 生成碳酸根自由基(CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (氧化还原电位为 1.59 V) (见式(9))<sup>[24]</sup>. 此外, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的水解反应导致溶液中 OH<sup>-</sup>增多, 当其浓度为 20 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 溶液初始 pH 值升至 7.8. 由 2.2 节所述, 该初始 pH 值不利于 TCS 的降解. 然而, 本研究并未发现 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>对 Fe<sup>2+</sup>/PAA 体系有明显抑制作用, 随其浓度由 0 增至 20 mmol·L<sup>-1</sup>, TCS 在 20 min 时的去除率仅下降了 8%, 如图 5(a) 所示.

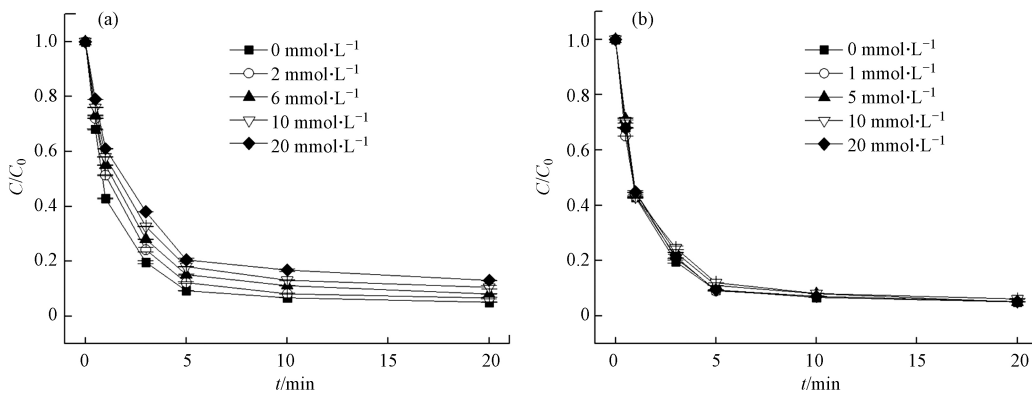


图 5 阴离子 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(a), Cl<sup>-</sup>(b) 对 TCS 去除效果的影响

实验条件: [PAA]<sub>0</sub> = 1 mmol·L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 10 μmol·L<sup>-1</sup>, [TCS]<sub>0</sub> = 1 μmol·L<sup>-1</sup>, 初始 pH = 3.5 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>体系未控制初始 pH 值), T = 25 °C

Fig.5 Effect of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(a) and Cl<sup>-</sup>(b) on TCS removal

其原因是体系产生的  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  也可进攻 TCS 中富含电子的酚类结构, 虽然已有研究表明该反应的二级速率常数仅为  $4.2 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ <sup>[30]</sup>, 远低于 TCS 与  $\text{HO} \cdot$  的反应速率常 ( $k=5.4 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ )<sup>[31]</sup>, 但由于体系内  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  稳态浓度较高, 仍能满足 TCS 的有效去除. 图 5(b) 为  $\text{Cl}^-$  对 TCS 降解的影响.  $\text{Cl}^-$  同样可与  $\text{HO} \cdot$  发生淬灭反应, 其二级反应速率常数为  $(4.3 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ <sup>[32]</sup>, 然而, TCS 的去除并未受到  $\text{Cl}^-$  的明显干扰. 其原因可能是酸性氛围中  $\text{Cl}^-$  与  $\text{HO} \cdot$  反应生成的  $\text{ClOH} \cdot^-$  又进一步转化为  $\text{Cl} \cdot$  和  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  等氯衍生物种(见式(10)—(12)).  $\text{Cl} \cdot$  和  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  的氧化还原电位分别高达 2.4 V 和 2.0 V, 它们可能也参与了 TCS 的氧化<sup>[29]</sup>.



## 2.6 共存阳离子的影响

$\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  是类 Fenton 反应的常用催化剂<sup>[33, 34]</sup>, 它们的存在可能对  $\text{Fe}^{2+}/\text{PAA}$  体系降解 TCS 造成影响. 通常,  $\text{Fe}^{3+}$  在 pH 2.5—4.0 的范围内可催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{HO}_2 \cdot$ , 额外产生的  $\text{Fe}^{2+}$  可以同时活化 PAA 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生更多自由基, 故理论上  $\text{Fe}^{3+}$  应该促进 TCS 的降解. 然而, 如图 6(a) 所示, 体系内  $\text{Fe}^{3+}$  反而轻微抑制了 TCS 的降解, 当  $\text{Fe}^{3+}$  浓度由 0 增至  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, TCS 在 20 min 时的去除率降低 9%. 其原因可能是 TCS 首先与  $\text{Fe}^{3+}$  发生了络合反应<sup>[35]</sup>, 而该产物对自由基反应的敏感性较低. 如图 6(b) 所示,  $\text{Cu}^{2+}$  对 TCS 的降解几乎没有影响, 表明在 pH 值为 3.5 的条件下,  $\text{Cu}^{2+}$  可能无法有效催化 PAA 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生自由基, 该结果与 Peng 等研究  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解 TCS 得出的结论类似<sup>[36]</sup>.

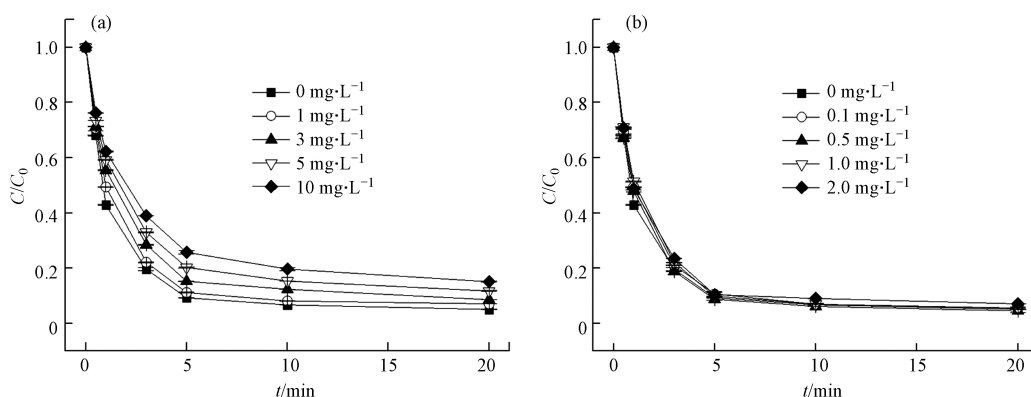


图 6 阳离子  $\text{Fe}^{3+}$ (a),  $\text{Cu}^{2+}$ (b) 对 TCS 去除效果的影响

实验条件:  $[\text{PAA}]_0 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TCS}]_0 = 1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 初始 pH = 3.5,  $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$

Fig.6 Effect of  $\text{Fe}^{3+}$ (a) and  $\text{Cu}^{2+}$ (b) on TCS removal

## 2.7 TCS 在 $\text{Fe}^{2+}/\text{PAA}$ 体系中的降解途径

基于 TCS 降解过程中检出的 4 种主要产物(表 1), 提出了 TCS 在  $\text{Fe}^{2+}/\text{PAA}$  体系中的降解途径, 分别为: (1) 醚键断裂、(2) 羟基化和(3) 脱氢, 如图 7 所示. 醚键断裂和羟基化是高级氧化技术降解 TCS 的两种常见途径, 已被大量研究证实<sup>[37-38]</sup>. 其中, TCS 醚键断裂主要是由于  $\text{HO} \cdot$  对醚键的进攻, 导致  $m/z$  143 和  $m/z$  161 的产生; 而羟基化主要通过  $\text{HO} \cdot$  加成至 TCS 不饱和键实现<sup>[38]</sup>, 生成  $m/z$  303. 虽然本文未检测到该物质, 但它的后续羟基化产物  $m/z$  319 被检出, 因而不能忽视其存在的可能. 最后,  $m/z$  319 通过脱氢反应生成  $m/z$  317.

表 1 TCS 在  $\text{Fe}^{2+}$ /PAA 体系中的降解产物  
**Table 1** Degradation products of TCS in  $\text{Fe}^{2+}$ /PAA system

序号 Serial number	质荷比(m/z) Mass to charge ratio	分子式 Formula	结构式 Structure
TCS	287	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$	
1	143	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_2$	
2	161	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$	
3	317	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4$	
4	319	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_4$	

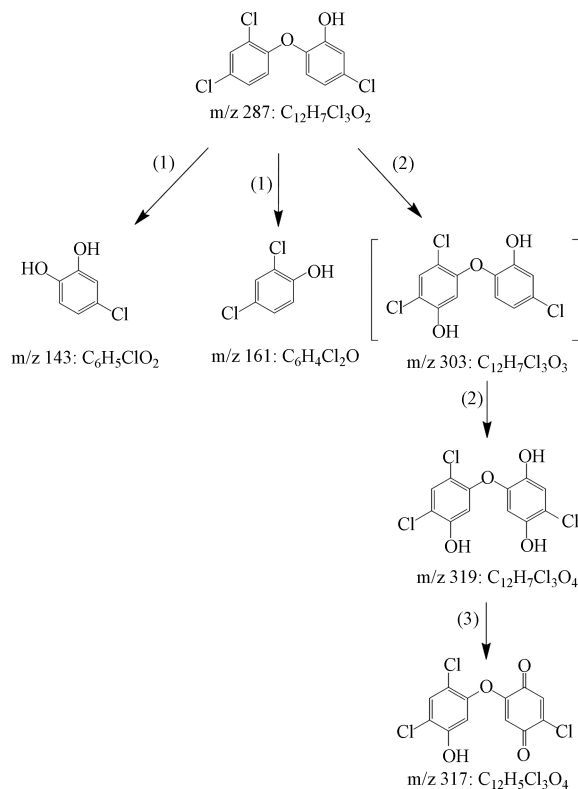


图 7 TCS 在  $\text{Fe}^{2+}$ /PAA 体系中的降解途径

注: 括号内为未检出的降解产物, (1) 醚键断裂, (2) 羟基化, (3) 脱氢

Fig.7 Proposed degradation pathways of TCS by  $\text{Fe}^{2+}$ /PAA

### 3 结论(Conclusion)

(1)  $\text{Fe}^{2+}$ /PAA 体系能够高效去除水中 TCS, 在 TCS 浓度为  $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始 pH 值为 3.5、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量为  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PAA 投加量为  $1 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 20 min 的条件下, TCS 去除率高达 94.9%。

(2)  $\text{HO}\cdot$  和有机活性物种 (主要为  $\text{CH}_3\text{C}(\text{=O})\text{O}\cdot$  和  $\text{CH}_3\text{C}(\text{=O})\text{OO}\cdot$ ) 均参与了 TCS 的降解, 但以

HO·对 TCS 的氧化降解为主。

(3) 水中 NOM 因自由基竞争明显抑制了 TCS 在 Fe<sup>2+</sup>/PAA 体系中的降解; 而共存阴阳离子对 TCS 的降解影响较小。

(4) TCS 在 Fe<sup>2+</sup>/PAA 体系中的转化途径包含醚键断裂、羟基化和脱氢。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] 余绵梓, 袁啸, 李适宇, 等. 典型PPCPs在河流沉积物中的吸附特性 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(4): 1724-1733.  
YU M Z, YUAN X, LI S Y, et al. Experimental and modeling study of sorption characteristics of selected PPCPs onto river sediments [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(4): 1724-1733 (in Chinese).
- [ 2 ] 王建龙. 废水中药品及个人护理用品(PPCPs)的去除技术研究进展 [J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(2): 143-172,140.  
WANG J L. Removal of pharmaceuticals and personal care products(PPCPs) from wastewater: A review [J]. *Journal of Sichuan Normal University (Natural Science)*, 2020, 43(2): 143-172,140 (in Chinese).
- [ 3 ] WANG J L, WANG S Z. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182: 620-640.
- [ 4 ] DANN A B, HONTELA A. Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2011, 31(4): 285-311.
- [ 5 ] LU Y C, MAO J H, ZHANG W, et al. A novel strategy for selective removal and rapid collection of triclosan from aquatic environment using magnetic molecularly imprinted nano-polymers [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124640.
- [ 6 ] YING G G, YU X Y, KOOKANA R S. Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(3): 300-305.
- [ 7 ] 戴步峰, 燕强, 贺超, 等. 抗生素去除技术在饮用水处理领域的研究进展 [J]. *应用化工*, 2020, 49(8): 2091-2095,2100.  
DAI B F, YAN Q, HE C, et al. Advances in antibiotic removal techniques in the field of drinking water treatment [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(8): 2091-2095,2100 (in Chinese).
- [ 8 ] SUAREZ S, DODD M C, OMIL F, et al. Kinetics of triclosan oxidation by aqueous ozone and consequent loss of antibacterial activity: Relevance to municipal wastewater ozonation [J]. *Water Research*, 2007, 41(12): 2481-2490.
- [ 9 ] 罗从伟, 马军, 江进, 等. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解三氯生动力学及反应机理 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2017, 49(2): 26-31.  
LUO C W, MA J, JIANG J, et al. Degradation of triclosan by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Kinetics and reaction mechanism [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2017, 49(2): 26-31 (in Chinese).
- [ 10 ] GAO J, LUO C W, GAN L, et al. A comparative study of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PDS for the degradation of micro-pollutants: Kinetics and effect of water matrix [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(19): 24531-24541.
- [ 11 ] AZARPIRA H, SADANI M, ABTAHI M, et al. Photo-catalytic degradation of triclosan with UV/iodide/ZnO process: Performance, kinetic, degradation pathway, energy consumption and toxicology [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 371: 423-432.
- [ 12 ] ABA-GUEVARA C G, MEDINA-RAMÍREZ I E, HERNÁNDEZ-RAMÍREZ A, et al. Comparison of two synthesis methods on the preparation of Fe, N-Co-doped TiO<sub>2</sub> materials for degradation of pharmaceutical compounds under visible light [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(6): 5068-5079.
- [ 13 ] CHHETRI R K, THORNBERG D, BERNER J, et al. Chemical disinfection of combined sewer overflow waters using performic acid or peracetic acids [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490: 1065-1072.
- [ 14 ] CAI M Q, SUN P Z, ZHANG L Q, et al. UV/peracetic acid for degradation of pharmaceuticals and reactive species evaluation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(24): 14217-14224.
- [ 15 ] BIANCHINI R, CALUCCI L, CARETTI C, et al. An EPR study on wastewater disinfection by peracetic acid, hydrogen peroxide and UV irradiation [J]. *Annali Di Chimica*, 2002, 92(9): 783-793.
- [ 16 ] 田丹, 吴玮, 沈芷璇, 等. Co(II)活化过氧乙酸降解有机染料研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(10): 4023-4031.  
TIAN D, WU W, SHEN Z X, et al. Degradation of organic dyes with peracetic acid activated by Co(II) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(10): 4023-4031 (in Chinese).
- [ 17 ] CHEN J, QU R J, PAN X 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.
- [ 18 ] WANG S X, WANG H B, LIU Y Q, et al. Effective degradation of sulfamethoxazole with Fe<sup>2+</sup>-zeolite/peracetic acid [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 233: 115973.
- [ 19 ] WANG Z P, WANG J W, XIONG B, et al. Application of cobalt/peracetic acid to degrade sulfamethoxazole at neutral condition: Efficiency and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019: acs.est.9b04528.



- [20] KIM J, ZHANG T Q, LIU W, et al. Advanced oxidation process with peracetic acid and Fe(II) for contaminant degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13312-13322.
- [21] GHANBARI F, GIANNAKIS S, LIN K Y A, et al. Acetaminophen degradation by a synergistic peracetic acid/UVC-LED/Fe(II) advanced oxidation process: Kinetic assessment, process feasibility and mechanistic considerations [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128119.
- [22] ZHANG L, LIU Y Q, FU Y S. Degradation kinetics and mechanism of diclofenac by UV/peracetic acid [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(17): 9907-9916.
- [23] YUAN Z, NI Y, van HEININGEN A R P. Kinetics of peracetic acid decomposition: Part I: Spontaneous decomposition at typical pulp bleaching conditions [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1997, 75(1): 37-41.
- [24] SHAH N S, HE X X, KHAN H M, et al. Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 584-592.
- [25] REZAEI R, MOHSENI M. Impact of natural organic matter on the degradation of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid in a fluidized bed photocatalytic reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 457-463.
- [26] KANG Y M, KIM M K, ZOH K D. Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the kinetics and degradation mechanism of Bisphenol-A during UV photolysis [J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 148-155.
- [27] WESTERHOFF P, MEZYK S P, COOPER W J, et al. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4640-4646.
- [28] LIAO C H, KANG S F, WU F A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process [J]. *Chemosphere*, 2001, 44(5): 1193-1200.
- [29] WANG J L, WANG S Z. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128392.
- [30] HUANG Y, KONG M H, WESTERMAN D, et al. Effects of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> on degradation of toxic contaminants of emerging concern by UV/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12697-12707.
- [31] LATCH D E, PACKER J L, STENDER B L, et al. Aqueous photochemistry OF triclosan: Formation OF 2, 4-DICHLOROPHENOL, 2, 8-DICHLORODIBENZO-p-DIOXIN and oligomerization products [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(3): 517.
- [32] KEEN O S, LOVE N G, LINDEN K G. The role of effluent nitrate in trace organic chemical oxidation during UV disinfection [J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5224-5234.
- [33] MOFFETT J W, ZIKA R G. Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater [J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(8): 804-810.
- [34] LEE C, YOON J. Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the hv/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(10): 923-934.
- [35] SUN K, LI S Y, YU J L, et al. Cu<sup>2+</sup>-assisted laccase from *Trametes versicolor* enhanced self-polyreaction of triclosan [J]. *Chemosphere*, 2019, 225: 745-754.
- [36] PENG J B, LI J H, SHI H H, et al. Oxidation of disinfectants with Cl-substituted structure by a Fenton-like system Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and analysis on their structure-reactivity relationship [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2): 1898-1904.
- [37] GAO H P, CHEN J B, ZHANG Y L, et al. Sulfate radicals induced degradation of Triclosan in thermally activated persulfate system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 522-530.
- [38] PENG J B, ZHANG Y Z, ZHANG C N, et al. Removal of triclosan in a Fenton-like system mediated by graphene oxide: Reaction kinetics and ecotoxicity evaluation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 673: 726-733.