

基于纳米铁的一类 Fenton 法降解水中的三氯生

李冠清, 温颖新, 王学军, 程荣, 李洁

中国人民大学环境学院, 北京 100872

摘要 作为一种广泛存在的典型药品及个人护理品,三氯生(TCS)给生态环境和人体健康带来了潜在的威胁。以三氯生为目标污染物,采用实验室自行设计合成的零价纳米铁作为类 Fenton 试剂,研究了类 Fenton 法对三氯生的降解过程。单因素实验结果表明,三氯生的去除率随着纳米铁投加量和双氧水浓度的增加而增加;在溶液 pH 值为 3 时去除率最高;三氯生的初始浓度对去除率的影响不太明显。动力学分析表明三氯生的降解反应符合二级反应。在相同实验条件下,类 Fenton 试剂对三氯生的去除率明显优于传统 Fenton 试剂和单独投加纳米铁的体系。

关键词 类 Fenton 法;三氯生;纳米铁

近年来,药品及个人护理品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)作为一类新兴污染物日益受到人们的关注。作为一种广谱抗菌剂,三氯生(2, 4, 4'-三氯-2'-羟基二苯醚, triclosan, TCS)广泛添加在各种个人护理品(如洗发水、肥皂、牙膏等)和日用品(鞋类、塑料服装等)中,随后在使用过程中进入环境。近年来,在各类水环境中都曾检出三氯生的存在^[1-4]。虽然三氯生在水环境中的浓度很低,但容易通过生物富集和生物放大作用,使得其在生物体内的含量随着食物链逐级增加。同时也有研究表明,一定浓度的三氯生对生物体有毒性作用^[5-7]。此外,三氯生在一定条件下还会转化成其他毒性作用更为明显的物质,如 2, 7/2, 8-二氯二苯并-对-二噁英和氯仿^[8-9]。美国医学会呼吁美国食品及药物管理局(FDA)密切监控三氯生等抗菌剂的家用,担心三氯生进入环境后带来的潜在风险。

目前,对于三氯生的处理还处于实验室研究阶段,主要有光催化氧化、电化学氧化、超声、臭氧氧化和 Fenton 氧化等高级氧化技术,而 Fenton 法因其操作简单、反应快速、成本低廉等优点倍受青睐。基于零价纳米铁(nanoscale zero-valent iron, nZVI)的高比表面积和高反应活性^[10-11],本课题组以实验室自行设计合成的零价纳米铁作为 Fenton 催化剂,以三氯生为目标污染物,研究基于纳米铁的一类 Fenton 法对三氯生的催化氧化效果,并与传统 Fenton 法和零价纳米铁还原法进行比

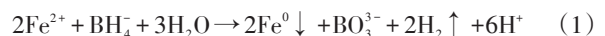
较,考察纳米铁投加量、H₂O₂投加量、溶液初始 pH 值及三氯生初始浓度对反应的影响,分析其反应动力学规律及可能的降解产物。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用试剂三氯生(分析纯,≥99%)购自阿法埃莎(天津)化学有限公司;双氧水(30%)、七水硫酸亚铁、硼氢化钠、盐酸、氢氧化钠和甲醇均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司提供。实验用水为经过 Millipore-Q 纯水系统过滤的二次蒸馏水。

零价纳米铁通过实验室液相还原法制备。室温下在 500 mL 四口烧瓶中加入 100 mL 40 mmol·L⁻¹的 FeSO₄·7H₂O,在电动搅拌的条件下将 100 mL 0.2 mol·L⁻¹的 KBH₄ 逐滴加入四口瓶中,整个过程在通 Ar 氛围下完成。化学反应式为:



制好的纳米铁以去离子水清洗,然后放入真空干燥箱干燥。干燥后的纳米铁通过扫描电镜(SEM, FEI Quanta 200F)进行分析,确定表面形貌,并通过 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Dmax 2200)分析,确定晶体成分和结构。

SEM 分析结果表明,实验所用零价纳米铁为粒径 80 nm 左右的颗粒,XRD 结果没有检出氧化铁,表明纳米铁未被氧

收稿日期:2016-09-01;修回日期:2016-10-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51108454);中央高校基本科研业务费专项(14XNLQ02)

作者简介:李冠清,硕士研究生,研究方向为纳米材料在水处理中的应用,电子信箱:liguanqing@sohu.com;程荣(通信作者),副教授,研究方向为环境纳米技术,电子信箱:chengrong@ruc.edu.cn;李洁(共同通信作者),副教授,研究方向为水污染控制与环保产业,电子信箱:lijie@ruc.edu.cn

引用格式:李冠清,温颖新,王学军,等.基于纳米铁的一类 Fenton 法降解水中的三氯生[J].科技导报,2016,34(22):32-36;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.22.003

化。

1.2 实验方法

配制 500 mL 一定浓度的三氯生于 1000 mL 的平底锥形瓶中,溶剂为甲醇:水=1:99,用盐酸或者 NaOH 溶液调节 pH 值为指定值(先用两点法校准好 pH 计),加入一定量纳米铁粉末,再快速加入适量的 H_2O_2 溶液,将平底锥形瓶放置于设定好温度(30℃)和转速(150 r/min)的气浴恒温振荡箱中振荡,待反应到设定时间,移取 5 mL 水样,经过 0.45 μm 针筒式滤膜过滤器过滤,快速在最大吸收波长下测定水样吸光度。

1.3 分析方法

采用紫外分光光度计(UV-9600,北京北分瑞利分析仪器(集团)公司)测定三氯生的浓度,测定波长为 278 nm。考虑降解产物的影响,该方法测定的为以三氯生为主的有机物浓度,但可以基本反映三氯生的氧化降解趋势,本文中以此浓度计算三氯生的去除率。

2 结果与讨论

2.1 纳米铁投加量的影响

三氯生溶液的初始浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,调节溶液 pH 值为 3, H_2O_2 溶液浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,纳米铁投加量分别为:25、40、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如图 1 所示,三氯生的去除主要发生在前 30 min。不同纳米铁投加量下,前 10 min 的降解速率相近,并在 10 min 之后开始减缓。其去除率随着纳米铁投加量的增加而增加,当纳米铁投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,三氯生的去除率达到 76.23%;当投加量增加到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,三氯生去除率并没有明显增加。实验结果表明过高的纳米铁投加量不一定有利于反应的进行,这可能与纳米铁的团聚作用使得其利用效率降低有关^[12-13]。

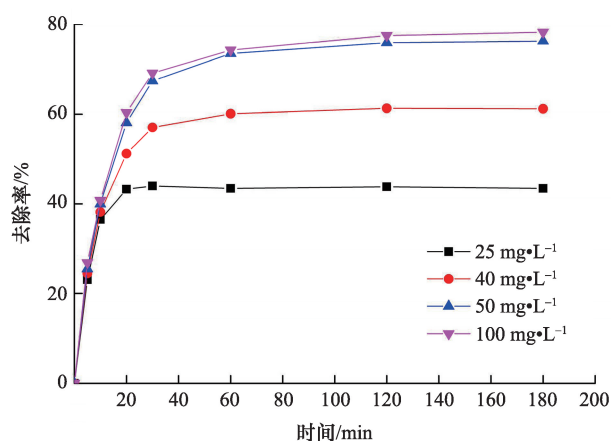


图 1 不同纳米铁投加量下三氯生的去除

Fig. 1 Removal of TCS with different dosages of nZVI

2.2 双氧水浓度的影响

配制浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氯生溶液 500 mL,调节溶液 pH 值为 3,纳米铁投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,改变 H_2O_2 溶液浓度分

别为 10、20 及 $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,结果表明,在不同浓度的双氧水下,三氯生降解过程也是主要发生在前 30 min,前 10 min 各组的降解速度相近,这与不同投加量纳米铁下得到的结果相似(图 2)。20 min 后不同浓度 H_2O_2 作用下三氯生的去除率出现明显差异。 H_2O_2 的浓度从 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,三氯生的去除率分别为 65.08%、76.23% 及 79.37%,去除率随着 H_2O_2 浓度的增加而增加。但当 H_2O_2 浓度由 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,三氯生最终的去除率并没有明显上升,这是由于 H_2O_2 浓度过高时,一方面会加快纳米铁的氧化致使其表面形成氧化层,阻碍 Fe^{2+} 的溶出,同时溶出的 Fe^{2+} 在反应初期即被过量的 H_2O_2 氧化成 Fe^{3+} ,另一方面过量的 H_2O_2 会消耗 $\cdot OH$ ^[14-15]。

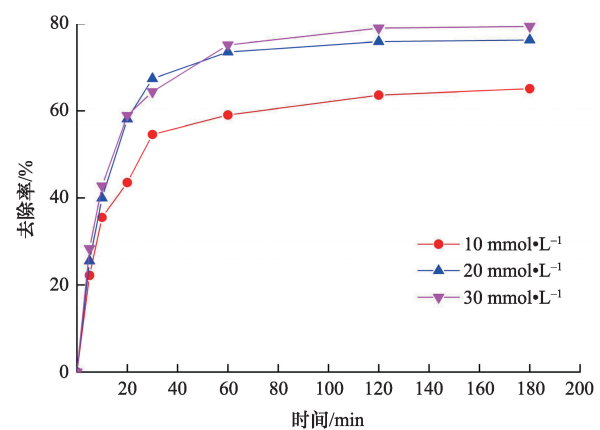


图 2 不同浓度双氧水下三氯生的去除

Fig. 2 Removal of TCS with different concentrations of H_2O_2

2.3 溶液初始 pH 值的影响

三氯生初始浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,纳米铁投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 溶液浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,分析不同 pH 值下三氯生的降解情况,如图 3 所示。当三氯生溶液的初始 pH=3 时,体系的降解效率最高,改变 pH 值为 1、5 和 7,三氯生的去除率均下降。降解过程主要发生在前 30 min,且在 pH=3 的体系中降解速率比其他 pH 值的降解速率更快。实验分析表明,当溶液体系的 pH 增加时, H^+ 的浓度较低,一方面铁释放的 Fe^{2+} 下

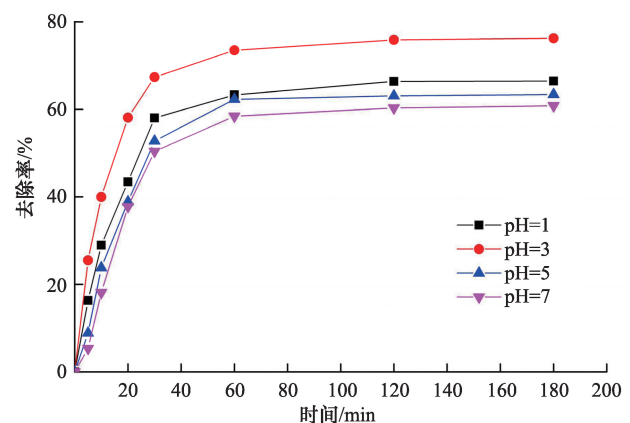


图 3 不同 pH 值下三氯生的去除

Fig. 3 Removal of TCS under different pH values

降,另一方面pH值的升高容易产生氢氧化铁甚至氢氧化亚铁沉淀,不利于·OH的生成^[14, 16];而当溶液体系的pH值下降时,H⁺的浓度过高时会影响Fe²⁺和Fe³⁺两种离子之间的转换平衡,使得催化氧化反应受阻^[6],故当pH=3时为该类Fenton体系的最佳适用pH值。

2.4 三氯生初始浓度的影响

溶液pH值为3,纳米铁投加量为50 mg·L⁻¹,H₂O₂溶液浓度为20 mmol·L⁻¹,改变三氯生的初始浓度,实验结果如图4所示。当三氯生初始浓度从20 mg·L⁻¹增加到50 mg·L⁻¹,3 h后三氯生的去除率分别为70.27%、80.02%、71.48%和76.23%。其中,前30 min三氯生浓度为30 mg·L⁻¹时去除率最高,反应速率也最快。但随着反应时间的推移,不同浓度下三氯生去除率的差异逐渐缩小,从整体上看,三氯生初始浓度对其降解效率的影响不大。

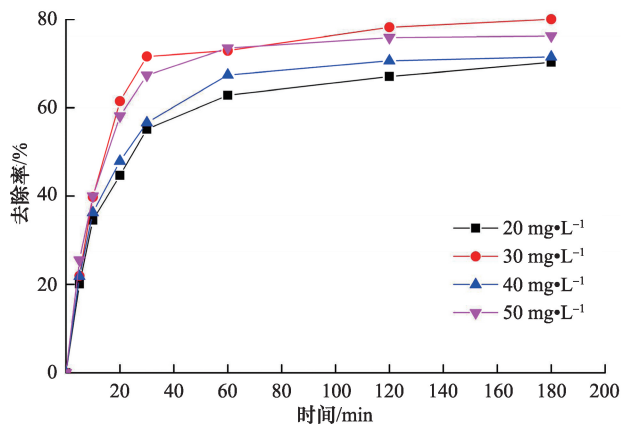


图4 三氯生溶液初始浓度对三氯生降解效果的影响
Fig. 4 The effect of initial concentrations of TCS on the TCS removal

2.5 类Fenton催化氧化三氯生反应动力学

三氯生的降解过程在30 min时基本完成,故选取从0~30 min的时间/效率曲线做反应动力学分析。参照零级反应、一级反应及二级反应的公式,分别按照零级、一级和二级反应动力学对其拟合,如图5,得到1/C与时间的线性关系最好,

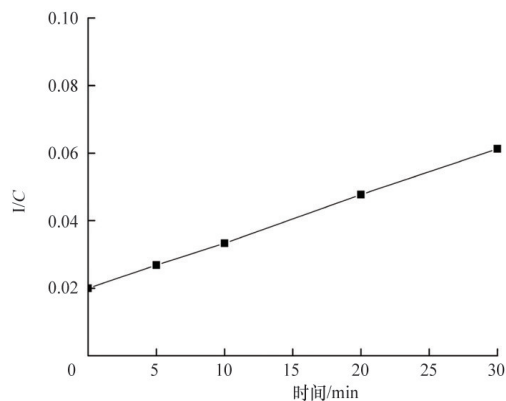


图5 1/C与反应时间的关系
Fig. 5 The relationship between 1/C and reaction time

线性相关系数R²为0.9996,其中C为三氯生的浓度,C₀为三氯生在0时刻的浓度,即初始浓度。由此可判断三氯生的降解反应基本符合二级反应动力学,其动力学方程为:

$$1/C - 1/C_0 = 0.0014t \quad (2)$$

2.6 纳米铁、类Fenton和传统Fenton去除效果比较

在相同实验条件下(TCS质量浓度为30 mg·L⁻¹,纳米铁投加量为50 mg·L⁻¹,双氧水浓度为20 mmol·L⁻¹,pH=3),比较3种体系(nZVI、nZVI+H₂O₂、Fe²⁺+H₂O₂)中三氯生的降解过程,结果如图6所示。实验结果表明,在相同实验条件下,单独投加nZVI对三氯生的去除率最低,仅为39.81%,且反应速率最慢。类Fenton试剂和传统Fenton试剂相比,在反应前期30 min内,对三氯生的去除差别不大。30 min后,传统Fenton试剂基本完成对三氯生的降解,而类Fenton试剂体系中三氯生的去除率仍在缓慢上升。当反应进行到180 min时,类Fenton试剂和传统Fenton试剂对三氯生的去除率分别为80.02%与73.07%,可见采用nZVI的类Fenton试剂去除率更高。相对于传统Fenton试剂,纳米铁作为固体催化剂,Fe²⁺释放缓慢,能够有效提高催化剂的使用寿命和H₂O₂的利用率。

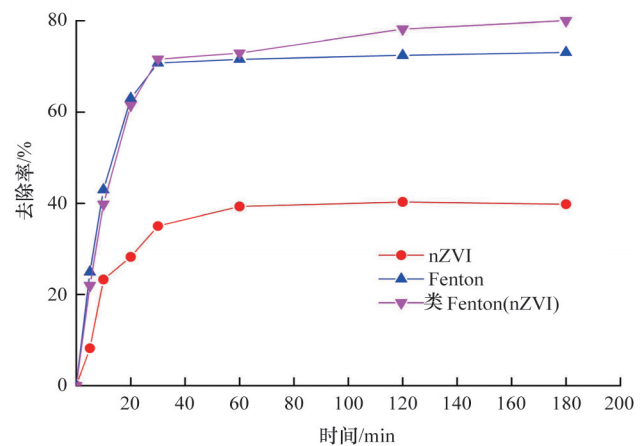


图6 单独投加nZVI、类Fenton法和传统Fenton法对三氯生的去除效果比较
Fig. 6 The comparison of nZVI, Fenton-like and traditional Fenton system for the removal of TCS

2.7 初步判断三氯生催化氧化产物

为了初步判断三氯生催化氧化过程中的产物,并且分析其产物对吸光度的影响,分别取在类Fenton降解体系中,降解反应时间为0、10、180 min的水样,并使用紫外分光光度计对其进行扫描,扫描波长间隔为1 nm。

由图7可知,当反应进行到10 min时,三氯生溶液的紫外光谱吸收曲线明显发生改变,没有出现突出的吸收峰,可能是三氯生的降解过程中产生了多种降解产物,从而影响了其吸光度,当反应进行到180 min后(此时三氯生降解反应基本完成),在波长为277 nm和278 nm处出现了最大吸光度0.211,与反应至10 min的水样相比又出现了较明显的峰型。

结合现有文献对三氯生降解产物的研究,分析反应至 10 min 时出现了中间产物,中间产物可能为 2,4-二氯苯酚、苯酚或对苯二酚^[17-18],当反应进行至 180 min 时,紫外吸收峰已很小,可能大部分有机物已经被氧化成小分子酸或无机物^[19]。

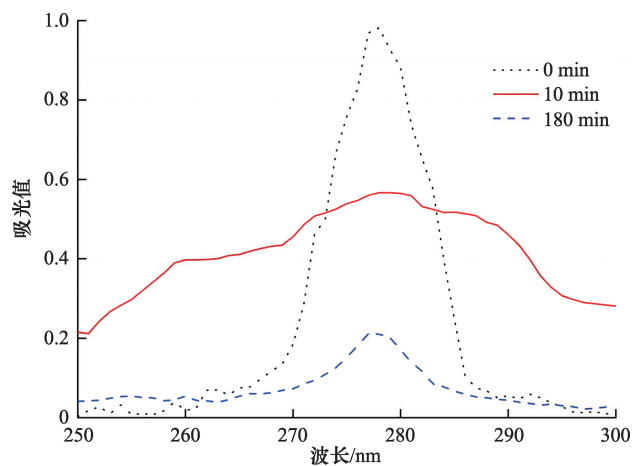


图7 三氯生降解产物紫外扫描谱图

Fig.7 The UV spectrum of degradation products of TCS

3 结论

1) 基于零价纳米铁类 Fenton 试剂降解三氯生的单因素实验表明,三氯生的去除率随着纳米铁投加量和双氧水浓度的增加而增加;溶液 pH 值为 3 时去除率最高;三氯生的初始浓度对去除率的影响不太明显,在 20~50 mg·L⁻¹ 范围内,30 mg·L⁻¹ 的去除率最高。

2) 三氯生的降解反应符合二级反应动力学。

3) 在相同实验条件下,纳米铁类 Fenton 试剂对三氯生的去除率最高,达到 80.02%,优于传统 Fenton 试剂(73.07%)和单独投加纳米铁的体系(39.81%)。

4) 反应至 10 min 时出现了中间产物,可能为 2,4-二氯苯酚、苯酚或对苯二酚,反应进行至 180 min 时,大部分有机物已经被氧化成小分子酸或无机物。

参考文献 (References)

- [1] Darius S, Simon F W, Armin H, et al. Environmental fate of triclosan in the River Aire Basin, UK[J]. *Water Research*, 2003, 37(13): 3145-3154.
- [2] Donna M, Drew M, Bert S, et al. A field study of triclosan loss rates in river water (Cibolo Creek, TX)[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(5): 653-660.
- [3] Hu A, Wen Y, Erin R B, et al. Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry[J]. *Environmental International*, 2005, 31(5): 621-630.
- [4] Wu J L, Lama N P, Dieter M, et al. Triclosan determination in water related to wastewater treatment[J]. *Talanta*, 2007, 72(5): 1650-1654.
- [5] 李林朋, 马慧敏, 胡俊杰, 等. 三氯生和三氯卡班对人体干细胞 DNA 损伤的研究[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(12): 2897-2901.
Li Linpeng, Ma Huimin, Hu Junjie, et al. The genotoxicity of triclosan

and triclocarban in human hepatocyte L02 cell [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(12): 2897-2901.

- [6] Cinaglia C, Cascone C, Giudicer R L, et al. Application of methods for assessing the geno- and cytotoxicity of triclosan to C-ehrenbergii[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(3): 227-23.
- [7] Foran C, Bennett E, Benson W. Development evaluation of a potential non-steroidal estrogen: Triclosan[J]. *Marine Environmental Research*, 2000, 50: 153-156.
- [8] Milagros M, Gomez M J, Imma F, et al. Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichlorop-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples[C]. Spain: *Analytica Chemical Acta*, 2004, 524(1): 241-247
- [9] Wfiss E M, Rulek L, Vikesland P J. Formation of chloroform and other chlorinated by products by chlorination of triclosan-containing antibacterials products[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(7): 2387-2394.
- [10] Cheng R, Wang J L, Zhang, W X. Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe⁰ and nanosized Fe⁰[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2): 334-339.
- [11] 高燕飞, 高乃云. 纳米铁及其改性材料在水处理中的应用[J]. *给水排水*. 2011, 37(1): 108-113.
Gao Yanfei, Gao Naiyun. Application of nanoscale iron and its modified materials on water treatment[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2011, 37(1): 108-113.
- [12] Babuponnusami A, Muthukumar K. Removal of phenol by heterogeneous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 98: 130-135.
- [13] Yin K, Lo IMC, Dong H, et al. Lab-scale simulation of the fate and transport of nano zero-valent iron in subsurface environments: Aggregation, sedimentation, and contaminant desorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 227: 118-125.
- [14] 李任超, 查双兴, 金晓英, 等. 纳米铁系金属制剂用于类 Fenton 氧化降解 2,4-二氯苯酚[J]. *福建师范大学(自然科学版)*, 2013, 29(4): 57-64.
Li Renchao, Zha Shuangxing, Jin Xiaoying, et al. Fenton-like oxidation of 2,4-DCP in aqueous solution using iron-based nanoparticles [J]. *Journal of Fujian Normal University: Natural Science Edition*, 2013, 29(4): 57-64.
- [15] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. *环境科学*, 2000, 21(3): 93-96.
Chen Chuanhao, Xie Bo, Ren Yuan, et al. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton reagent[J]. *Environmental Science*, 2000, 21(3): 93-96.
- [16] 李宏, 史巍, 刘治林. Fenton 试剂法处理青霉素废水[J]. *环境科学与管理*, 2007, 32(8): 104-105.
Li Hong, Shi Wei, Liu Zhilin. Treatment of penicillin wastewater by Fenton's reagent[J]. *Environmental Science and Management*, 2007, 32(8): 104-105.
- [17] Chen Z L, Cao G Q, Song Q J. Photo-polymerization of triclosan in aqueous solution induced by ultraviolet radiation[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, 8(1): 33-37.
- [18] 周生辉, 王菲凤, 李青松, 等. KMnO₄-PAC 联用工艺去除水中三氯生及其降解机理研究[J]. *福建师范大学(自然科学版)*, 2013, 29(6): 100-105.
Zhou Shenghui, Wang Feifeng, Li Qingsong, et al. Research on the degradation mechanism of triclosan removal technology by combining

potassium permanganate and powder activated carbon[J]. Journal of Fujian Normal University: Natural Science Edition, 2013, 29(6): 100-105.
[19] Munoz M, de Pedro Z M, Casas J A, et al. Triclosan breakdown by

Fenton-like oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198: 275-281.

Removal of triclosan in water with nanoscale zero-valent iron-based Fenton-like system

LI Guanqing, WEN Yingxin, WANG Xuejun, CHENG Rong, LI Jie

School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China

Abstract Triclosan (TCS), a kind of widely used pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), poses a significant threat to eco-environment and human beings. This paper studies the Fenton-like degradation of TCS with the nanoscale zero-valent iron (nZVI). According to the single-factor experiments, the removal efficiency of TCS is increased with the increase of nZVI dosage and H₂O₂ concentration. And the removal efficiency reaches the highest when the pH value is 3. However, the initial concentration of the TCS had no obvious effect on the removal, and the results demonstrate that the degradation of the TCS follows the second-order kinetics. In addition, the nZVI-based Fenton-like system can achieve the highest removal efficiency under the same experimental conditions, as compared to the traditional Fenton reagent and nZVI alone.

Keywords Fenton-like; triclosan; nanoscale zero-valent iron

(编辑 田恬)