

李昆峰, 王丹丹, 李海松, 等. 原儿茶酸促进铁循环强化 Fenton 体系降解避蚊胺[J]. 净水技术, 2024, 43(10): 115-124.

LI K F, WANG D D, LI H S, et al. Ferrokinetics promoted by protocatechuic acid and enhanced Fenton system for DEET degradation[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(10): 115-124.

原儿茶酸促进铁循环强化 Fenton 体系降解避蚊胺

李昆峰¹, 王丹丹¹, 李海松^{1,*}, 陈晓蕾², 阎登科², 许子聪²

(1. 郑州大学生态与环境学院, 河南郑州 450001; 2. 知和环保科技有限公司, 河南郑州 450001)

摘要 为了减少传统 Fenton 体系中 Fe(II) 的投加量, 提高 H₂O₂ 的利用率, 选择添加原儿茶酸(PCA)实现 Fenton 体系中的铁循环。以避蚊胺(DEET)为目标污染物, 在最佳反应条件: $c(\text{DEET})_0 = 0.2 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.0 \text{ mmol/L}$, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n[\text{Fe}(\text{II})] = 20:1$, $n(\text{PCA})/n[\text{Fe}(\text{II})] = 1:1$, pH 值 = 3.0 下, DEET 在 20 min 内降解率可达 75%。对 DEET 降解过程中的总铁(TFe)和 Fe(II)浓度的变化进行记录, 证明了 PCA 除了作为络合剂提高溶液中 Fe 离子的溶解度, 也可作为还原剂促进体系中的 Fe 循环。利用叔丁醇(TBA)和对苯醌(PBQ)作为自由基淬灭剂鉴别反应体系中主要活性物质, 得出 PCA/Fe(II)/H₂O₂ 体系中起主要氧化作用的是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。共存离子试验结果表明, SO₄²⁻ 的存在对 DEET 的降解没有影响。对常见的污染物降解试验表明, Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系普适性较好。

关键词 原儿茶酸 避蚊胺 Fenton 铁循环 络合剂

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)10-0115-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.10.015

Ferrokinetics Promoted by Protocatechuic Acid and Enhanced Fenton System for DEET Degradation

LI Kunfeng¹, WANG Dandan¹, LI Haisong^{1,*}, CHEN Xiaolei², YAN Dengke², XU Zicong²

(1. College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhihe Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract In order to reduce the dosage of Fe(II) in traditional Fenton system and improve the utilization rate of H₂O₂, protocatechuic acid (PCA) was added to achieve iron cycle in Fenton system. With diethyltoluamide (DEET) as the target pollutant, under the optimal reaction conditions: $c(\text{DEET})_0 = 0.2 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.0 \text{ mmol/L}$, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n[\text{Fe}(\text{II})] = 20:1$, $n(\text{PCA})/n[\text{Fe}(\text{II})] = 1:1$, pH value = 3.0, DEET degradation rate could reach 75% within 20 min. The changes of total iron (TFe) and Fe(II) concentration during DEET degradation were recorded, which proved that PCA could be used as a reducing agent to promote iron cycle in the system besides improving the solubility of iron ions in the solution as a complex agent. Using tert-butanol (TBA) and p-benzoquinone (PBQ) as radical quenchers to identify the main active substances in the reaction system, it was concluded that hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) played the main oxidation role in Fe(II)/PCA/H₂O₂ system. The results of coexisting ion experiments showed that the presence of SO₄²⁻ had no effect on the degradation of DEET. For the degradation of common pollutants, PCA/Fe(II)/H₂O₂ system has good universality.

Keywords protocatechuic acid (PCA) diethyltoluamide (DEET) Fenton ferrokinetics complexing agent

[收稿日期] 2023-07-21

[基金项目] 河南省重大科技专项: 污水深度脱氮技术研发与产业化(201300311100)

[作者简介] 李昆峰(1999—), 男, 硕士, 研究方向为 Fenton 污水处理, E-mail: 471181868@qq.com。

[通信作者] 李海松(1980—), 男, 教授, 研究方向为污水处理, E-mail: lhs@zzu.edu.cn。

药物和个人护理品 (pharmaceutical and personal care products, PPCPs) 是一类人们经常使用到的化学物质, 主要包括各种医护用品和日常生活的护理品。近年来, 人们对 PPCPs 的需求逐年增加^[1], 大部分 PPCPs 通过污水处理厂、垃圾填埋场等途径进入水环境中, 导致各类水环境中 PPCPs 的浓度升高^[2-6]。避蚊胺 (N,N-diethyl-3-methyl benzoyl amide, DEET) 以洗剂、凝胶、雾剂、气雾剂等多种形式广泛用作驱虫剂^[7-8]。据统计, 日常使用中仅有少量 DEET 被吸收和代谢, 大部分通过污水排放进入水生系统^[9-11]。DEET 因其具有持久性和毒性, 污水处理厂出水 and 受纳水体环境中频繁检出^[12], 在不同污水处理厂不同工艺段的废水和受纳河流的水体中检出了较高均值的 DEET (119~393 ng/L)^[12], 甚至在饮用水中的检出率也越来越高^[13]。

目前, 对废水中 DEET 的处理进行了大量研究, 主要为物理法、生物法和化学法。常见的物理法主要是膜分离和吸附, 但只做到了浓缩富集, 去除率不足 10%^[14], 并没有降解。由于 DEET 的结构稳定, 生物法很难实现降解, 去除率同样不足 10%^[15]。化学法主要是 Fenton 氧化技术, 具有操作简单、反应速度快、降解彻底等优点, 对 DEET 的降解可达 30% 以上^[16]。但是在实际工业应用中, Fenton 法存在局限性, 这是因为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 作为污染物降解的活性氧 (ROS), 其浓度及产率受 $\text{Fe}(\text{II})$ 的浓度影响, 为保证 Fenton 法完全降解污染物, 需提高 $\text{Fe}(\text{II})$ 的投加量。传统 Fenton 中高浓度的 $\text{Fe}(\text{II})$ 远高于规定中水中铁离子质量浓度小于 2.0 mg/L 的要求^[17], 且高铁浓度的废水和铁泥会造成二次污染, 增加后续处理的成本。因此, 在 Fenton 体系中实现 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 的循环具有重要意义。

原儿茶酸 (protocatechuic acid, PCA) 来源于天然的蔬菜和水果, 是一种酚酸类化合物, PCA 具备络合 $\text{Fe}(\text{III})$ 和把 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 的能力, 所以 PCA 可作为络合剂和还原剂来强化 Fenton 体系。并且 PCA 易降解, 具有环境友好性^[18-20]。

本研究利用 PCA 强化 $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解水中 DEET, 研究了初始 H_2O_2 浓度、 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度、PCA 浓度和 pH 对 DEET 的降解影响, 通过检测 DEET 降解过程中的总铁 (TFe) 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度变化, 证明 PCA 促进了 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 循环。添加常见的共存离子于 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PCA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系, 以探究

PCA/ $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 在不同水体中的适用性。对其他常见的污染物进行降解, 以证明 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PCA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的普适性。

1 材料和方法

1.1 试验试剂与仪器

试剂: DEET ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$)、PCA ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$)、六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸亚铁 ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸 (H_2SO_4)、氢氧化钠 (NaOH)、质量分数为 30% 的 H_2O_2 、亚硫酸氢钠 (NaHSO_3)、氯化钠 (NaCl)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4)、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, CA)、乙二胺四乙酸 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, EDTA)、盐酸羟胺 (NH_2OHCl)、乙酸 (CH_3COOH)、甲醇 (CH_3OH)、叔丁醇 (TBA)、对苯醌 (PBQ)、乙腈 (CH_3CN) 等, 所用试剂均为分析纯, 试验过程全部使用蒸馏水配水。

仪器: Dionex P230 II 高效液相色谱仪, 大连依利特分析仪器有限公司; SHA-C/SHZ-82A 恒温水浴锅, 金坛市杰瑞尔电器有限公司; 85-2A 数显恒温磁力搅拌器, 常州市金坛科兴仪器厂; FA2004 型电子天平, 上海良平仪器仪表有限公司; 7200 紫外分光光度计, 上海仪电分析仪器有限公司; pHB-4 型便携式 pH 计, 上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 试验方法

DEET 降解试验: 在室温条件下, 向烧杯中添加 250 mL 预先配制好的 DEET 溶液, 放置于磁力搅拌器上。反应开始前, 分别用 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节溶液 pH 至试验设定值, 之后加入试验所需浓度的 PCA 溶液和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 搅拌 2 min, 使溶液充分混合。加入试验所需 30% H_2O_2 溶液后, 反应开始计时。在试验所需的时间取样 2 mL, 并立即加入 CH_3OH 终止反应。测定残余 DEET 浓度前使用 0.22 μm 的滤膜过滤。不同络合剂强化试验中, 分别添加试验所需浓度的 CA、EDTA 代替 PCA 进行试验, 其余操作同上。在淬灭试验中, 加入 TBA、PBQ 以淬灭产生的 $\cdot\text{OH}$ 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), 探究每种 ROS 降解 DEET 的贡献。本试验操作均平行重复 3 次, 取平均值研究, 以保证数据的可靠性。

1.3 分析方法

采用高效液相色谱法 (HPLC) 测定 DEET 与 PCA 的浓度, 采用邻菲罗啉法测定溶液中 TFe 浓度和 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度, 采用草酸钛钾法测定溶液中的

H₂O₂ 浓度,并在每次试验开始前做标线。采用电子顺磁共振波谱法(EPR)测定反应过程中产生的·OH。

1.4 动力学模型

考虑试验前 5 min DEET 的降解可能遵循拟一级动力学模型,这是因为 Fenton 反应前期反应速率较快,污染物在试验前 5 min 的降解效率可达 75% 以上^[21]。降解速率可表示为式(1)。

$$-\frac{dC_{t,DEET}}{dt} = K_{DEET}C_{t,DEET} \quad (1)$$

还可简化为式(2)。

$$\ln \frac{C_{t,DEET}}{C_{0,DEET}} = -K_{DEET}t \quad (2)$$

其中: $C_{t,DEET}$ ——反应时间为 t 时的 DEET 质量浓度,mg/L;

$C_{0,DEET}$ ——DEET 初始质量浓度,mg/L;

t ——时间,min;

K_{DEET} ——伪一阶速率常数, min^{-1} ,通过 $-\ln(C_{t,DEET}/C_{0,DEET})$ 与 t 得知。

2 结果和讨论

2.1 不同络合剂对 Fe(II)/H₂O₂ 中 DEET 的降解

图 1(a) 为不同反应体系中 DEET 的降解情况。单独的 H₂O₂ 体系几乎没有降解 DEET,说明 DEET 在单独 H₂O₂ 体系中较为稳定。传统 Fenton 体系在 20 min 内对 DEET 的降解率约为 30%,这是因为 Fenton 反应产生的·OH 可降解污染物,但一方面初始 Fe(II) 的投加量较少,另一方面随着反应进行,

大量 Fe(II) 转化为 Fe(III),而 Fe(III) 与 H₂O₂ 反应较缓慢,且 Fe(III) 更容易沉淀产生铁泥,导致溶液中 Fe(II) 浓度持续降低,生成的·OH 也随之减少,Fenton 反应也逐渐停止。因此,传统 Fenton 体系的 DEET 降解率较低^[21]。而在 PCA/Fe(II)/H₂O₂ 体系中时,DEET 的降解率和降解速率都有提高,20 min 内 DEET 的降解率约为 75%,说明 PCA 的添加提高了 Fenton 体系对 DEET 的降解率。此外,计算发现 Fe(II)/H₂O₂ 和 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系中 DEET 的降解曲线都符合伪一级动力学方程 [图(b)],其中 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系中 DEET 的降解速率常数 (0.22 min^{-1}) 是传统 Fenton 体系 (0.02 min^{-1}) 的 11 倍。CA 和 EDTA 是常用铁离子络合剂,在溶液中络合铁离子防止铁离子沉淀生成铁泥,以提高铁离子溶解度。分别在 Fe(II)/H₂O₂ 体系中添加这两种络合剂(CA、EDTA),由图 1(a) 可知,在 CA 和 EDTA 存在的情况下,20 min 内 DEET 的降解率为 32% 和 40%,表明 CA 和 EDTA 虽然可以增加铁离子的溶解度,保护铁离子不发生沉淀,但并不能还原 Fe(III),也不能实现溶液中 Fe(III)/Fe(II) 循环。而 PCA 不仅可以在 pH 值 = 3.0~8.0 与 Fe 形成稳定的络合物,且 PCA 作为还原剂可以帮助还原 Fe(III)^[18-20]。因此,PCA 可以提高 Fenton 体系中 DEET 的降解效果,对比同反应条件下的传统 Fenton 法提高了 50% 的降解率。另外,从图 2(a) 可知,在传统 Fenton 体系的 Fe(II) 投加量为 0.5 mmol/L 时,当反应进行到 20 min 时,其 DEET 的降解率与初始 Fe(II) 投加量为 0.05 mmol/L 的 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系的 DEET 降解率接近,因

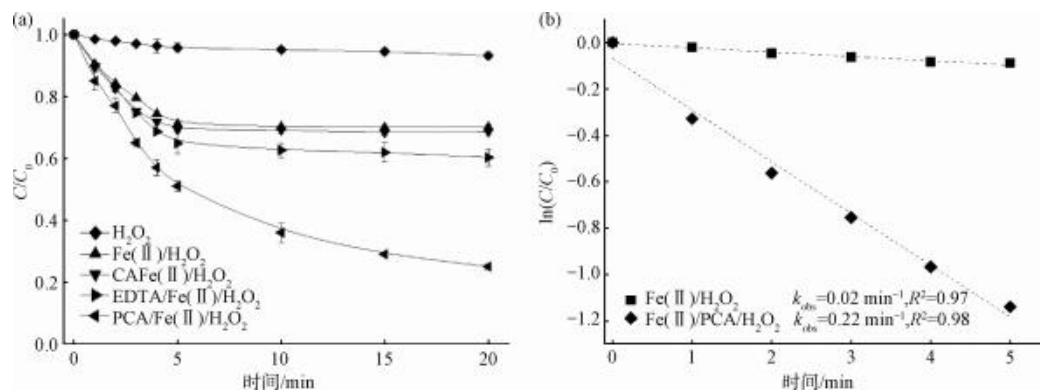


图 1 (a) 不同络合剂对 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 降解 DEET 的影响; (b) 不同体系中 ln(C/C₀) 与时间的关系

Fig. 1 (a) Effect of Different Complexing Agents on Degradation of DEET by Fe(II)/H₂O₂/PCA;

(b) Relationship of ln(C/C₀) and Time in Different Systems

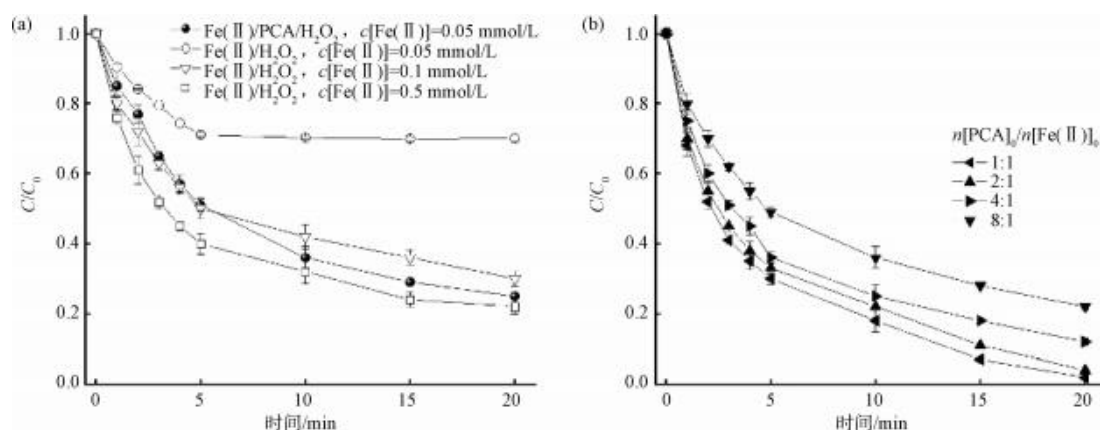


图2 (a)传统 Fenton 体系不同初始 $Fe(II)$ 浓度与初始 $Fe(II)$ 浓度为 0.05 mmol/L 的 $Fe(II)/PCA/H_2O_2$ 体系的 DEET 降解率比较;(b) $Fe(II)/PCA/H_2O_2$ 体系在不同初始浓度的 PCA 条件下 PCA 的降解

Fig. 2 (a) Comparison of DEET Degradation Rates of Different Initial $Fe(II)$ Concentrations in Traditional Fenton System and $Fe(II)/PCA/H_2O_2$ System with an Initial Concentration of 0.05 mmol/L;
(b) Degradation of PCA in $Fe(II)/PCA/H_2O_2$ Systems at Different Initial Concentrations of PCA

此,PCA 的加入可以减少初始 $Fe(II)$ 投加量。同时 PCA 与 $\cdot OH$ 的反应速率较快^[22],很容易随污染物的降解而被降解,如图 2(b)所示,PCA 在不添加其他污染物的 $Fe(II)/PCA/H_2O_2$ 体系内,很容易被降解。

2.2 初始反应物浓度的影响

为了研究 $Fe(II)/PCA/H_2O_2$ 降解 DEET 的最佳条件,分别进行了不同初始浓度的 H_2O_2 、 Fe^{2+} 和 PCA 和不同初始 pH 这 4 种因素的试验,研究其对该体系降解 DEET 的影响。

2.2.1 初始 $H_2O_2 : Fe(II)$ 摩尔比的影响

图 3(a)研究了在初始 $Fe(II)$ 物质的量浓度为 0.05 mmol/L 时,不同初始 $H_2O_2 : Fe(II)$ 摩尔比 (5 : 1、10 : 1、20 : 1、50 : 1、100 : 1) 下 DEET 在 20 min 内的降解效率。根据试验结果,当 $H_2O_2 : Fe(II)$ 摩尔比在 5 : 1 或 10 : 1 时,DEET 的降解率不到 50%,可能是 H_2O_2 浓度较低而导致 $\cdot OH$ 产生量较少。当初始 $H_2O_2 : Fe(II)$ 摩尔比在 20 : 1 时,DEET 的降解率约为 75%,表明初始 H_2O_2 浓度的提高对去除 DEET 有一定作用。但当初始 $H_2O_2 : Fe(II)$ 摩尔比从 20 : 1 增加到 50 : 1 和 100 : 1 时,此时 DEET 降解率相对于 $H_2O_2 : Fe(II)$ 摩尔比在 5 : 1 或 10 : 1 时的降解率提高的比较少,其原因可能是过量的 H_2O_2 消耗了 Fenton 反应产生的 $\cdot OH$ ^[23]。

2.2.2 初始 $Fe(II)$ 浓度的影响

图 3(b)研究了不同初始 $Fe(II)$ 浓度对 DEET

降解率的影响。试验结果表明,当反应时间为 20 min 时, $Fe(II)$ 初始物质的量浓度为 5 $\mu mol/L$ 的反应体系对 DEET 的降解没有明显促进作用,这可能是由于 $Fe(II)$ 浓度过低,很难活化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$ 。随着 $Fe(II)$ 的初始物质的量浓度增加到 10 ~ 50 $\mu mol/L$ 时,DEET 的降解率也随之增加,由 30% 提高到 75%,其中 $Fe(II)$ 物质的量浓度为 50 $\mu mol/L$ 时,对 DEET 的降解能力最好,这是因为 $Fe(II)$ 作为 Fenton 反应的催化剂,反应速率随 $Fe(II)$ 浓度的提高而提高。但进一步增加 $Fe(II)$ 浓度至 0.1 mmol/L 时,DEET 的降解率没有明显提高,原因可能是溶液中的 $Fe(II)$ 在 PCA 的帮助下已得到充分循环,且 $Fe(II)$ 作为一种还原剂可能会消耗一部分产生的 $\cdot OH$ 。

2.2.3 初始 PCA/ $Fe(II)$ 摩尔比的影响

试验结果如图 3(c)所示,当 PCA/ $Fe(II)$ 摩尔比为 1 : 2、2 : 1 和 1 : 1 时,DEET 降解效率随摩尔比的增加逐渐增加,这是由于 PCA-Fe 络合物的形成提高了溶液中铁离子的溶解度,此外 PCA 作为一种还原剂,可以将 $Fe(III)$ 还原为 $Fe(II)$,实现了 $Fe(III) : Fe(II)$ 的循环。但随着溶液中投加的 PCA : $Fe(II)$ 从 2 : 1 提高到 8 : 1 时,DEET 降解效率逐渐下降,这是因为过多的 PCA 在水溶液与 DEET 竞争,淬灭了 Fenton 反应产生的一部分 $\cdot OH$,这与图 2(b)结果一致。

2.2.4 初始 pH 的影响

传统 Fenton 反应只能在很窄的 pH 范围 (pH

值=2.0~4.0)内高效进行,这是因为 pH 过高会加速 Fe(II) 沉淀生成铁泥, pH 过低会影响 Fenton 反应产生的·OH 活性,所以 pH 过高过低都会影响 Fenton 反应降解污染物。从图 3(d)可知,在 pH 值为 3~8 时,Fe(II)/PCA/H₂O₂ 对 DEET 的降解效率较高,为 40%~75%。说明 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系相较于传统 Fenton 反应,拓宽了最适合的反应 pH 范围,这主要是因为 PCA 优秀的络合铁以及还

原铁的能力。然而,当溶液 pH 值进一步增大到 9.0 时,DEET 的降解率比较差,略高于 30%,这是因为随着 pH 的增大,PCA 对 Fe 的络合能力减弱^[22],同时铁离子在溶液中更容易以氢氧化物的形式沉淀,从而影响了污染物的降解。综上,在接近中性 pH 的地表水和地下水中,Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系对 DEET 的降解效率相较于传统 Fenton 体系有明显提高。

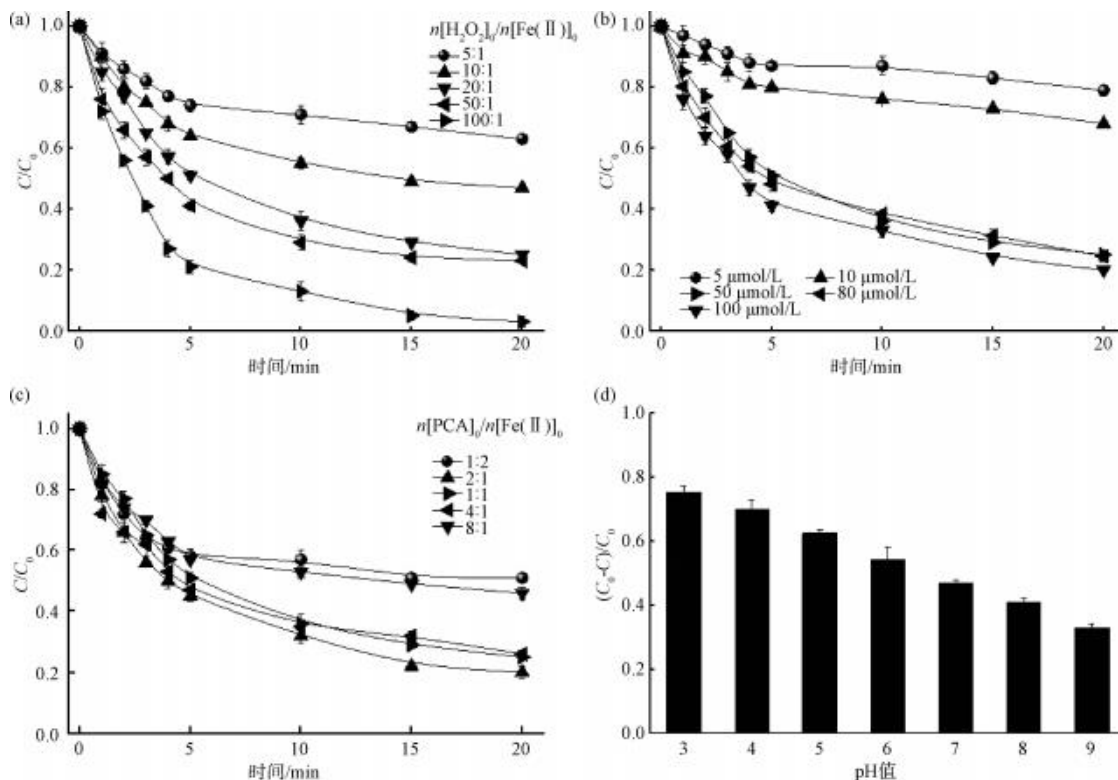


图 3 (a)H₂O₂/Fe(II) 摩尔比;(b)初始 Fe(II) 浓度;(c)初始 PCA/Fe(II) 摩尔比;(d)初始 pH 值对 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 降解 DEET 的影响

Fig. 3 Effect of (a) H₂O₂/Fe(II) Molar Ratio; (b) Initial Fe(II) Concentration; (c) Initial PCA/Fe(II) Molar Ratio; (d) Initial pH Value on Degradation of DEET by Fe(II)/H₂O₂/PCA

2.3 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系机理研究

2.3.1 PCA 在 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系中的作用

基于以上不同因素对试验结果的影响,发现 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系相较于传统 Fenton 体系,对 DEET 的降解有明显的增强作用。为了证明 PCA 的投加对 Fenton 反应降解 DEET 有增强作用,分别研究了不同体系 [Fe(II)/H₂O₂、Fe(III)/H₂O₂、Fe(II)/PCA/H₂O₂、Fe(III)/PCA/H₂O₂] 中 TFe 和 Fe(II) 的浓度随反应进行的变化。如图 4(a) 所示,在 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系和 Fe(III)/PCA/

H₂O₂ 体系中,TFe 物质的量浓度恒定保持在较高的值($C \approx 0.045 \text{ mmol/L}$),说明溶液的溶解态铁离子浓度较高,接近于初始投加的 Fe 浓度,只有很少一部分 Fe 离子发生沉淀。由图 4(b)可知,Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系和 Fe(III)/PCA/H₂O₂ 体系中,Fe(II) 物质的量浓度在反应开始 2 min 后,一直保持在 0.045 mmol/L 左右,这是由于 PCA 在水溶液中与 Fe(II) 络合形成了稳定的络合物,同时,Fe(II) 与 H₂O₂ 反应生成的 Fe(III) 也被 PCA 快速还原为 Fe(II)。尤其在 Fe(III)/PCA/H₂O₂ 体系

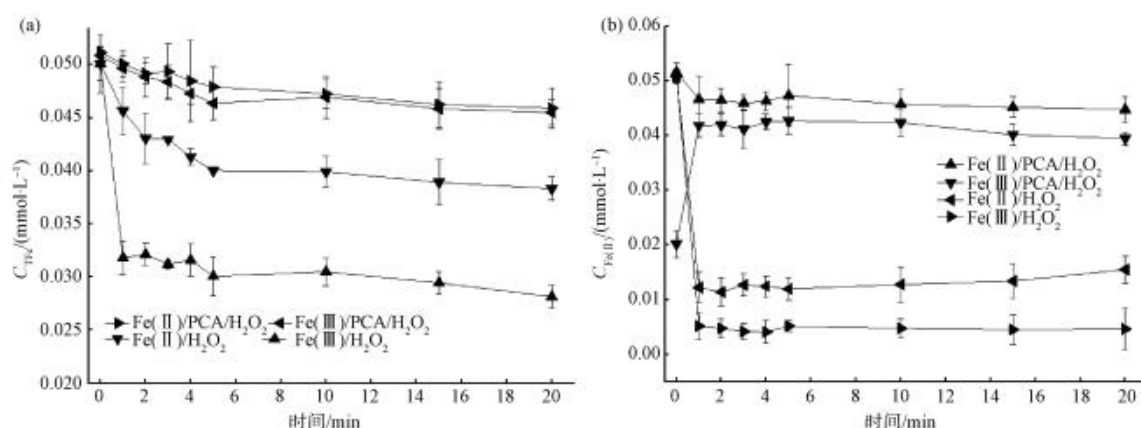


图 4 初始 pH 值为 3 时:(a)不同体系中 TFe 浓度变化;(b)不同体系中 Fe(II)浓度变化

Fig. 4 (a) Changes of TFe Concentration in Different Systems; (b) Changes of Fe(II) Concentration in Different Systems under Initial pH Value of 3

中,Fe(II)浓度在前 2 min 迅速升高,之后在 PCA 中保持浓度平衡,说明在 PCA 存在下,Fe(II)的生成速率要快于其消耗速率。而在 Fe(II)/H₂O₂ 体系和 Fe(III)/H₂O₂ 体系中,TFe 和 Fe(II)的浓度随着反应进行快速下降,这是因为随着 Fenton 反应的进行,Fe(II)转化为 Fe(III),且 Fe 离子没有络合剂的保护,逐渐生成铁泥。

同时,PCA 的投加提高了 H₂O₂ 的利用率。分别对传统 Fenton 体系、Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系反应进行到 20 min 时体系中残余的 H₂O₂ 含量进行检测,结果如表 1 所示。H₂O₂ 的残余量为 70.2%,而 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系中 H₂O₂ 的残余量仅为 24.8%,一定程度上避免了 H₂O₂ 的浪费。

表 1 不同反应体系 H₂O₂ 利用率Tab. 1 Utilization Rate of H₂O₂ in Different Reaction Systems

反应体系	初始 H ₂ O ₂ / (mmol·L ⁻¹)	残余 H ₂ O ₂ / (mmol·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 利用率
Fe(II)/H ₂ O ₂	1	0.702	29.8%
PCA/Fe(II)/H ₂ O ₂	1	0.248	75.2%

根据以上试验结果,证明了 PCA 通过提高 Fenton 体系铁离子的溶解度并还原 Fe(III)来提高 H₂O₂ 的利用率,增强 Fenton 体系对污染物的降解。

2.3.2 ROS 种类的鉴定

为了进一步阐明 PCA/Fenton 体系中参与降解 DEET 的 ROS 种类,选择进行淬灭试验研究。通过加入过量的 TBA 作为·OH 的淬灭剂,以及加入过量的 PBQ 作为·O₂·的淬灭剂进行了一系列淬灭试验。为了更好地体现不同 ROS 对 DEET 降解的贡献,在

PCA/Fenton 系统中,不同淬灭剂对 DEET 降解的抑制率通过式(3)计算。

$$\eta = \left(\frac{d_0 - d_s}{d_0} \right) \times 100\% \quad (3)$$

其中: d_0 ——无淬灭剂添加时 DEET 在 20 min 内的降解速率;

d_s ——添加淬灭剂时 DEET 在 20 min 内的降解速率。

如图 5 所示,PBQ、TBA 的降解抑制率分别为 28.40%、78.66%。PBQ 的加入对 DEET 的降解抑制作用较轻,说明·O₂·对 DEET 的降解作用较小,而 TBA 具有显著的抑制效率(78.66%),这表明·OH 对 DEET 的降解起着至关重要的作用。根据这些结果可以得出,Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系反应的主要 ROS 应为·OH。

图 6 通过 EPR 自旋捕获试验证明了 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 与 Fe(II)/H₂O₂ 体系中·OH 的形成,观察发现 PCA/Fe(II)/H₂O₂ 体系生成的·OH 强度几乎是 Fe(II)/H₂O₂ 体系的 1.5 倍。这些结果与之前不同反应体系试验中,对 DEET 降解率情况一致。

2.3.3 PCA/Fe(II)/H₂O₂ 体系的反应机理

根据之前试验的研究结果进行分析,在图 7 中给出了 PCA/Fe(II)/H₂O₂ 体系可能发生的反应机理,传统的 Fenton 反应在较低初始 Fe(II)浓度通过产生少量的·OH 来降解 DEET。PCA 具有较强的还原性和络合铁的能力,在传统 Fenton 中加入 PCA 后会对 DEET 的降解有增强作用,PCA 既能与

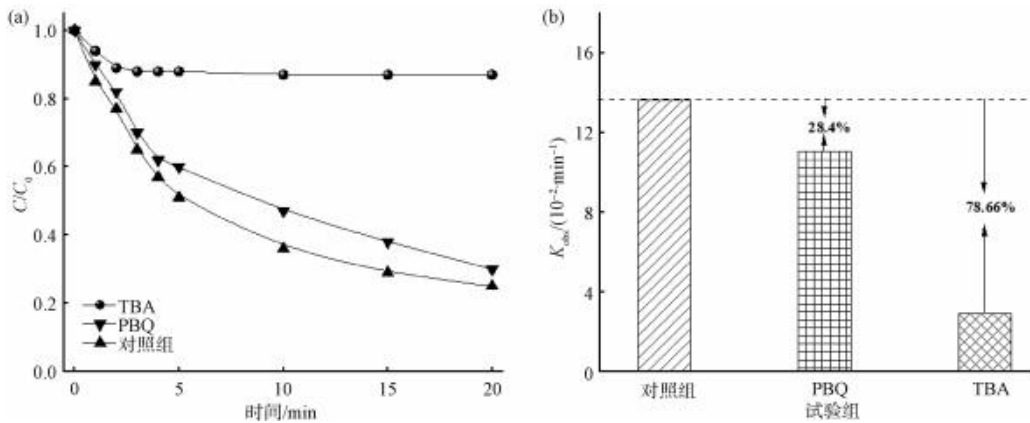


图5 (a) Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系中不同淬灭剂对 DEET 降解效果的影响;(b)不同淬灭剂对 DEET 降解的 K_{obs} 影响

Fig. 5 (a) Effect of Different Quenchers on DEET Degradation in Fe(II)/PCA/H₂O₂ System;

(b) Effect of Different Quenchers on DEET Degradation of K_{obs}

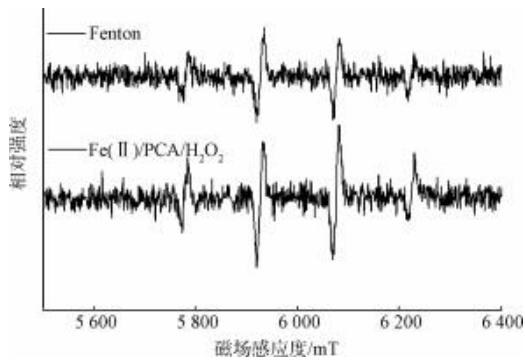


图6 EPR 法检测并对比 Fe(II)/H₂O₂ 与 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系中 ·OH 强度

Fig. 6 ·OH Strength in Fe(II)/H₂O₂ and Fe(II)/PCA/H₂O₂ Systems Detected and Compared by EPR Method

铁离子络合,防止铁离子沉淀,又可以高效还原 Fe(III),有效促进铁循环,从而在整个反应过程中保持着比较高的 Fe(II) 浓度和更高的 ·OH 浓度来

高效降解 DEET。

2.4 水中共存离子对 PCA/Fe(II)/H₂O₂ 体系降解 DEET 的影响

实际废水的复杂性会导致一些阴阳离子存在于水体中,它们可能对体系中污染物的降解造成影响。为了探究 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系在不同污染水体中的适用性,探究了水中常见的 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 对该体系降解 DEET 的影响。在不同水体背景下,各种常见的阴离子浓度存在较大差异,部分工业水体中 Cl⁻ 物质的量浓度甚至可达 225 mol/L 以上^[24],而 SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 物质的量浓度在不同工业水体中可达 3 mol/L 和 8 mmol/L^[25-26]。本试验选择添加 1 mmol/L 的 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 到 DEET 废水中进行研究。如图 8 所示,1 mmol/L 的 Cl⁻ 和 PO₄³⁻ 对 DEET 的降解有不同程度的影响,主要是因为 Cl⁻ 会和 Fenton 反应产生的 ·OH 反应生成氧化性较弱的

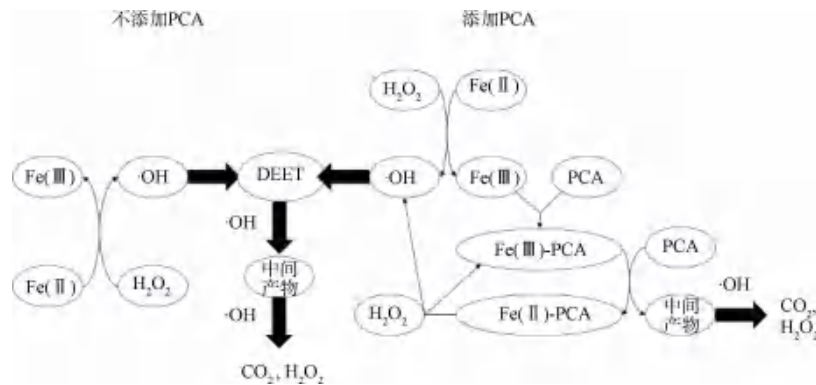


图7 Fe(II)/PCA/H₂O₂ 体系中铁循环和 DEET 降解机理

Fig. 7 Mechanism of Ferric Kinetics and DEET Degradation in PCA/Fe(II)/H₂O₂ System

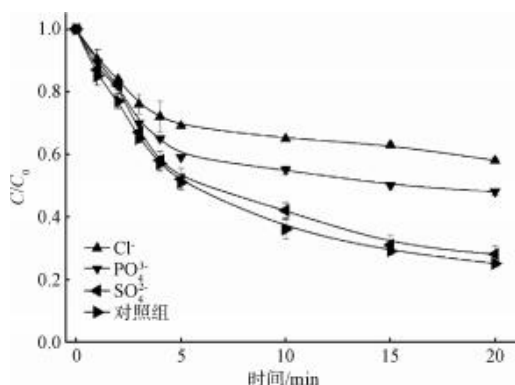


图8 pH 值为3时水中共存离子对Fe(II)/PCA/H₂O₂体系降解 DEET 的影响

Fig. 8 Effect of Coexisting Ions in Water on DEET Degradation in Fe(II)/PCA/H₂O₂ System under pH Value of 3

·Cl^[24],影响了 DEET 的降解,而 PO₄³⁻会和溶液中的 Fe 离子发生沉淀^[25],影响了 Fenton 反应的进行。SO₄²⁻则对 DEET 的降解没有任何影响,主要是因为 SO₄²⁻既不与·OH 发生反应,也不与 Fe 离子结合生

成沉淀。因此,PCA/Fe(II)/H₂O₂体系在实际废水中降解 DEET 时,需要通过预试验去除 Cl⁻和 PO₄³⁻,避免影响 DEET 的降解。

2.5 PCA/Fe(II)/H₂O₂体系的普适性

为了研究 Fe(II)/PCA/H₂O₂体系的普遍适用性,选择常见的染料污染物罗丹明 B、常见的抗生素污染物四环素、常见的药物污染物二甲双胍作为目标污染物,分别在传统 Fenton 体系和 Fe(II)/PCA/H₂O₂体系的最佳反应条件下进行降解研究。由图 9 可知,传统 Fenton 体系在反应进行到 20 min 时,罗丹明降解率约为 70%,而四环素和二甲双胍在反应进行 20 min 时,分别降解了约 50%和 40%。而在 Fe(II)/PCA/H₂O₂体系中,反应进行到 20 min 时,3 种污染物的降解率都有提升,分别约为 95%、70%和 70%。综上,Fe(II)/PCA/H₂O₂体系不仅能高效降解 DEET,对于其他常见的污染物,该体系同样有较高的降解率。

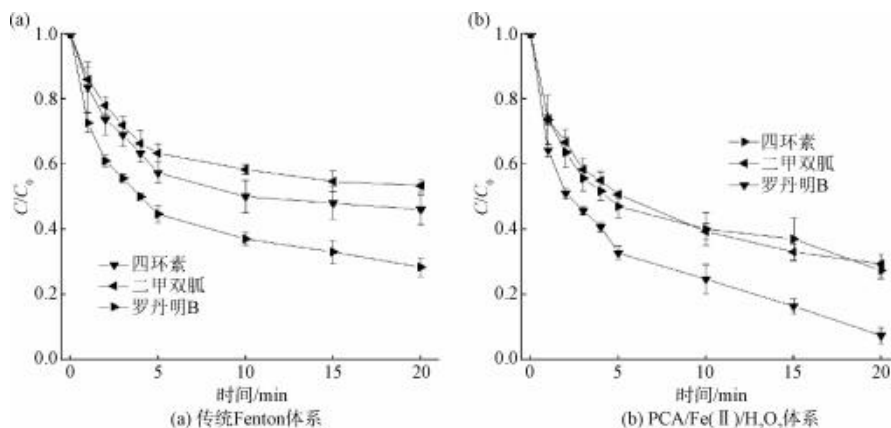


图9 pH 值为3时体系对其他常见污染物的降解

Fig. 9 Degradation of Other Common Contaminants by the System under pH Value of 3

3 结论

(1)传统 Fenton 体系中加入 PCA 可高效降解 DEET,在最佳试验条件下 DEET 降解率可达 75%。对比同反应条件下的传统 Fenton 法提高了 50%的降解率。

(2)PCA 与其他常见的铁络合物相比,不但可以与 Fe(III)络合,抑制 Fe(III)沉淀,还可以快速还原 Fe(III)为 Fe(II),保证 Fenton 反应持续进行。

(3)在 Fe(II)/PCA/H₂O₂反应体系中,降解 DEET 的活性自由基主要是·OH,且 PCA 的加入可以提高·OH 的产率。

(4)水中常见的 Cl⁻和 PO₄³⁻对 Fe(II)/PCA/

H₂O₂体系降解 DEET 有一定影响,而 SO₄²⁻基本没有影响。

(5)Fe(II)/PCA/H₂O₂体系不仅可以在高效降解 DEET,对于其他常见的污染物依然有较高的降解率。

参考文献

- [1] EVGENIDOU E N, KONSTANTINOI I K, LAMBROPOULOU D A, et al. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters; A review[J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 905-926. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.021.
- [2] XU M X, XU Y R, XU N, et al. Pharmaceuticals and personal

- care products (PPCPs) in water, sediment and freshwater mollusks of the Dongting Lake downstream the Three Gorges Dam [J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134721. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134721.
- [3] XIE H W, HAO H S, XU N, et al. Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: Occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 659: 230–239. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.222.
- [4] XIE J Y, LIU Y F, WU Y F, et al. Occurrence, distribution and risk of pharmaceutical and personal care products in the Haihe River sediments, China [J]. *Chemosphere*, 2022, 302: 134874. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134874.
- [5] JOSÉ A R J, CRISTINA P, ROSA M, et al. Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613/614: 1263–1274. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.134.
- [6] 李芸, 李科林, 乔梦, 等. 蚊虫驱避剂 (DEET) 生产废水处理研究 [J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(8): 143–145.
- LI Y, LI K L, QIAO M, et al. A bench-scale experimental study on DEET-producing wastewater treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 32(8): 143–145.
- [7] LEAL W S. The enigmatic reception of DEET—The gold standard of insect repellents [J]. *Current Opinion in Insect Science*, 2014, 6: 93 – 98. DOI: 10.1016/j.cois.2014.10.007.
- [8] XU P, ZENG F, BEDOUKIAN R H, et al. DEET and other repellents are inhibitors of mosquito odorant receptors for oviposition attractants [J]. *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, 2019, 113: 103224. DOI: 10.1016/j.ibmb.2019.103224.
- [9] COSTANZO S D, WATKINSON A J, MURBY E J, et al. Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N, N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 384(1/2/3): 214–220. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.05.036.
- [10] SUDAKIN D L, TREVATHAN W R. DEET: A review and update of safety and risk in the general population [J]. *Journal of Toxicology Clinical Toxicology*, 2003, 41(6): 831–839.
- [11] CALZA P, MEDANA C, SARRO M, et al. Photolytic degradation of N, N-diethyl-m-toluamide in ice and water: Implications in its environmental fate [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2013, 271(6): 99–104.
- [12] 孙静, 沈华泾, 柯紫妍, 等. 成都市地表水中三氯生和避蚊胺的浓度分析及生态风险 [J]. *生态毒理学报*, 2022, 17(3): 210–221.
- SUN J, SHEN H J, KE Z Y, et al. Concentration analysis and ecological risk of triclosan and diethyltoluamide in surface water of Chengdu, China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, 17(3): 210–221.
- [13] SUN J, LUO Q, WANG D, et al. Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major river watersheds, China [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2015, 117: 132–140. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.03.032.
- [14] HUANG K L, CHEN T S, CHEN P H, et al. Degradation of N, N-diethyl-m-toluamide (DEET) on lead dioxide electrodes in different environmental aqueous matrixes [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2015, 50(9): 931–940.
- [15] WANG D, SUI Q, LU S G, et al. Occurrence and removal of ix pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant employing anaerobic/anoxic/aerobic and UV processes in Shanghai, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(6): 4276–4285.
- [16] MA J H, SONG W J, CHEN C C, et al. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(15): 5810–5815.
- [17] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(1): 1–84.
- [18] QIN Y X, SONG F H, AI Z H, et al. Protocatechuic acid promoted alachlor degradation in Fe(III)/H₂O₂ Fenton system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13): 7948–7956.
- [19] MIRJANA A, JOHN V C, BRUNO D M, et al. Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups [J]. *Food Chemistry*, 2006, 98(1): 23–31.
- [20] KATEŘINA C, IVA S, LENKA B, et al. Influence of dietary phenolic acids on redox status of iron: Ferrous iron autoxidation and ferric iron reduction [J]. *Food Chemistry*, 2008, 106(2): 650–660.
- [21] 郭莹, 陈鸿汉, 张焕祯, 等. 基于 Box-Behnken 响应曲面法优化 Fenton 预处理高浓度染料中间体生产废水 [J]. *环境科学研究*, 2017, 30(5): 775–783.
- GUO Y, CHEN H H, ZHANG H Z, et al. Optimization of Fenton pre-treatment of high concentration dye intermediate wastewater based on Box-Behnken response surface methodology [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(5): 775–783.
- [22] 秦雅鑫. Fe(III)/H₂O₂ 类 Fenton 体系中 Fe(III)/Fe(II) 循环调控及其降解除草剂甲草胺性能的研究 [D]. 武汉: 华中师范大学, 2017.
- QIN Y X. The mediation of Fe(III)/Fe(II) cycle in the Fenton like systems and their herbicide alachlor degradation

- performances [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2017.
- [23] 高爱舫, 王卫平, 李爱国, 等. Fenton 氧化活性深蓝染料 B-2GLN 的动力学 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(6): 2407-2412.
GAO A F, WANG W P, LI A G, et al. Kinetics of reactive dark blue B-2GLN with Fenton oxidation process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(6): 2407-2412.
- [24] ZHANG W, ZHOU S, SUN J, et al. Impact of chloride ions on UV/H₂O₂ and UV/persulfate advanced oxidation processes [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(13): 7380-7389.
- [25] 谭晓涵. 硫酸盐废水产电及制备过硫酸盐及双氧水的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
TAN X H. Generating electricity, producing persulfate and hydrogen peroxide simultaneously from sulfate wastewater [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.
- [26] 黄汉. 航天镁铝合金表面加工含磷废水一体化处理技术研究及工程应用 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2022.
HUANG H. Research and engineering application of integrated treatment technology of phosphorus-containing wastewater from aerospace magnesium-alloy surface processing [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2022.
-
- (上接第 114 页)
- [16] 李磊, 王社平. 低温条件下微孔曝气氧化沟中试装置的调试及启动 [J]. 中国给水排水, 2020, 36(7): 7-11, 18.
LI L, WANG S P. Commissioning and start-up of pilot-scale microporous oxidation ditch at low temperature [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(7): 7-11, 18.
- [17] 张立成, 党维, 徐浩, 等. SBR 快速实现短程硝化及影响因素 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(5): 2272-2276.
ZHANG L C, DANG W, XU H, et al. Achievement and influencing factors of shortcut nitrification in SBR process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(5): 2272-2276.
- [18] JIANG H, YANG P, WANG Z, et al. Novel insights into overcoming nitrite oxidation bacteria acclimatization problem in treatment of high-ammonia wastewater through partial nitrification [J]. Bioresource Technology, 2021, 336: 125254. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125254.
- [19] QIAN W T, PENG Y Z, LI X Y, et al. The inhibitory effects of free ammonia on ammonia oxidizing bacteria and nitrite oxidizing bacteria under anaerobic condition [J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 1247-1250. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.119.
- [20] VADIVELU V, KELLER J, YUAN Z. Free ammonia and free nitrous acid inhibition on the anabolic and catabolic processes of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter* [J]. Water Science and Technology, 2007, 56(7): 89-97. DOI: 10.2166/wst.2007.612.
- [21] JIANG Y S, POH L S, LIM C P, et al. Effect of free ammonia inhibition on process recovery of partial nitrification in a membrane bioreactor [J]. Bioresource Technology Reports, 2019, 6: 152-158. DOI: 10.1016/j.biteb.2019.02.014.
- [22] AOYAGI R, SATO R, TERADA A, et al. Novel composite gel beads for the immobilization of ammonia-oxidizing bacteria: Fabrication, characterization, and biokinetic analysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 342: 260-265. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.087.
- [23] MÉVEL G, PRIEUR D. Heterotrophic nitrification by a thermophilic *Bacillus* species as influenced by different culture conditions [J]. Canadian Journal of Microbiology, 2000, 46(5): 465-473.
- [24] KADAM P C, BOONE D R. Influence of pH on ammonia accumulation and toxicity in halophilic, methylotrophic methanogens [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, 62(12): 4486-4492.
- [25] 姜婷婷, 李昱含, 谢雨阳, 等. 游离氨对污水生物脱氮的影响综述 [J]. 应用化工, 2020, 49(9): 2308-2312, 2318.
JIANG T T, LI Y H, XIE Y Y, et al. Review of the effect of free ammonia on biological nitrogen removal in wastewater [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(9): 2308-2312, 2318.
- [26] 赵珂鑫. 两段式 PN/A 生物滤柱工艺处理污泥厌氧消化液的试验研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2022.
ZHAO K X. Experimental study on treatment of sludge anaerobic digester liquor by two-stage PN/A biofilter reactor [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2022.
- [27] WANG L, KANG X, LIU Y, et al. Free ammonia-free nitrous acid based partial nitrification in sequencing batch membrane aerated biofilm reactor [J]. Water Research, 2023: 120168. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120168.