

高铁酸钾氧化降解三氯生的动力学模拟及反应机制研究

杨滨, 应光国*, 赵建亮

(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 对高铁酸钾氧化降解水中微量三氯生(TCS)的反应动力学、反应机制及降解效果进行了实验研究。结果表明,高铁酸钾氧化降解 TCS 符合二级反应动力学模式, pH 8.5 时表观二级反应动力学速率常数为 $531.9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,以 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高铁酸钾计算,反应的半衰期是 25.8 s。表观二级反应动力学速率常数随着 pH 值的增加逐渐降低,这种趋势可由高铁酸钾的各形态分布和 TCS 的酸碱解离常数来进行模拟。 HFeO_4^- 与 TCS 的非解离态和解离态的反应速率常数分别为 $(4.1 \pm 3.5) \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $(1.8 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,且 HFeO_4^- 与解离态 TCS 的反应占主导作用。线性自由能关系表明其反应机制为亲电氧化反应,反应的初始步骤是 HFeO_4^- 亲电攻击 TCS 的酚羟基。当 $n[\text{Fe}(\text{VI})]:n(\text{TCS}) > 7:1$ 时, TCS 完全去除,低浓度的腐殖酸有助于提高高铁酸钾氧化降解 TCS 的速率。因此,高铁氧化技术是一种极具应用前景的新型水处理技术。

关键词: 高铁酸钾; 三氯生; 氧化; 二级反应动力学; 线性自由能关系

中图分类号: X799.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2543-06

Kinetics Modeling and Reaction Mechanism of Ferrate(VI) Oxidation of Triclosan

YANG Bin, YING Guang-guo, ZHAO Jian-liang

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Triclosan (TCS) is a broad-spectrum antibacterial agent widely used in many personal care products. We investigated oxidation of TCS by aqueous ferrate Fe(VI) to determine reaction kinetics, interpreted the reaction mechanism by a linear free-energy relationship, and evaluated the degradation efficiency. Second-order reaction kinetics was used to model Fe(VI) oxidation of TCS, with the apparent second-order rate constant (k_{app}) being $531.9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ at pH 8.5 and $(24 \pm 1) ^\circ\text{C}$. The half life ($t_{1/2}$) is 25.8 s for an Fe(VI) concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The rate constants of the reaction decrease with increasing pH values. These pH-dependent variations in k_{app} could be distributed by considering species-specific reactions between Fe(VI) species and acid-base species of an ionizable TCS. Species-specific second-order reaction rate constants, k , were determined for reaction of HFeO_4^- with each of TCS's acid-base species. The value of k determined for neutral TCS was $(4.1 \pm 3.5) \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, while that measured for anionic TCS was $(1.8 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. The reaction between HFeO_4^- and the dissociated TCS controls the overall reaction. A linear free-energy relationship illustrated the electrophilic oxidation mechanism. Fe(VI) reacts initially with TCS by electrophilic attack at the latter's phenol moiety. At a $n[\text{Fe}(\text{VI})]:n(\text{TCS}) > 7:1$, complete removal of TCS was achieved. And lower concentration of the humic acid could enhance the k_{app} of Fe(VI) with TCS. In conclusion, Fe(VI) oxidation technology appears to be a promising tool for applications of WWTPs effluents and other decontamination processes.

Key words: ferrate(VI); triclosan (TCS); oxidation; second-order reaction kinetics; linear free-energy relationship

三氯生(TCS,图1)是一种广谱抗菌药剂,作为杀菌作用的活性成分,广泛用作个人护理品中的添加剂。TCS经污水处理厂不能完全去除,残留的TCS进入水环境对水生生物具有潜在的危害^[1-3]。此外,在微生物作用下,可产生甲基化的TCS,比TCS更具有亲脂性和生物富集性^[4]。光解作用也可使TCS转化为毒性更强的2,8-二氯二苯并-对-二噁英^[5]。因此迫切需要诸如氧化技术的深度处理技术阻断TCS进入水生环境。然而,TCS作为氯化苯氧自由基取代的苯酚类化合物, pK_a 值为8.1^[6],在pH值为6~9的水生环境中具有不同的形态分布。TCS不同的解离状态决定了其迁移转化规律及毒性作用机制,例

如游离态的TCS与水生生物的毒性效应密切相关^[7]。因此,研究TCS解离作用对于理解酚类化合物降解的机制具有重要的意义。

高铁酸钾 $[\text{K}_2\text{FeO}_4, \text{Fe}(\text{VI})]$ 是铁的+6价化合物,其标准氧化还原电位在酸性条件下为+2.2V,在碱性条件下为+0.7V^[8]。高铁酸钾在水处理过程

收稿日期: 2010-10-09; 修订日期: 2010-12-13

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07528-001); 国家杰出青年科学基金项目(40688001); 国家自然科学基金项目(40821003); 有机地球化学国家重点实验室项目(sklog2009A02)

作者简介: 杨滨(1984~),男,博士研究生,主要研究方向为环境化学与生态毒理学, E-mail: ppyangbin@163.com

* 通讯联系人, E-mail: guangguo.ying@gmail.com

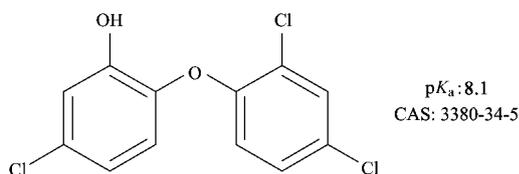
图1 TCS 的化学结构^[6]

Fig. 1 Chemical structure of TCS

中集中了氧化、絮凝、消毒等多功能协同作用,同时自身分解的产物为无毒的三价铁,故而高铁酸钾在水处理领域被称为环境友好型的多功能水处理剂^[9-11]。然而高铁酸钾易分解,在水溶液中不稳定,具有多种形态分布,降解废水中有机物的机制尚不清楚。因此,本实验采用高铁酸钾氧化降解 TCS,研究两者各形态的反应动力学,通过线性自由能关系探讨其反应机制,考察不同摩尔配比的降解效果和腐殖酸对反应的影响,以期为高铁酸钾深度处理污水处理厂出水 and 饮用水提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 标品及试剂

三氯生 (TCS, 99.5%) 购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH (德国), 2,2'-连氨基-双-(3-乙基苯并二氢噻啉-6-磺酸) 二铵盐 (ABTS) 购自阿拉丁 (上海), 腐殖酸 (HA) 购自 Sigma-Aldrich。高铁酸钾 [K_2FeO_4 , Fe(VI)] 采用次氯酸盐氧化法制备^[12], 其含量采用分光光度计法测量^[13] [$\epsilon_{510\text{nm}} = 1150 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$, pH (9.1 ± 0.1) 的 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} K_2HPO_4 / 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2B_4O_7$ 缓冲液], 纯度 > 95%。实验中所有溶液采用 Milli-Q 水配制 (Milli-Q Advantage A10 系统), 有机溶剂均为色谱纯, 其他试剂均为分析纯。将高铁酸钾溶于 Milli-Q 水配制成高铁酸钾储液 ($0.8 \sim 1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH ≈ 9.2)。每次实验前储液过 $0.45 \mu\text{m}$ 水相滤膜, 测定高铁酸钾的浓度, 并立即使用, 避免高铁酸钾的分解。将 0.01 g TCS 溶于 100 mL 甲醇配制成 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ TCS 储液, -20°C 保存。

1.2 氧化降解动力学

高铁酸钾氧化降解 TCS 采用二级反应动力学模式, 实验采用伪一级反应动力学模式设计, 高铁酸钾的浓度大于 TCS 的浓度 10 倍以上。反应溶液体积为 150 mL , 高铁酸钾和 TCS 的初始浓度分别为 $45 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应在 $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下进行, 测定 pH 值为 7.0 ~ 10.0 时高铁酸钾降解 TCS

的表观二级反应动力学速率常数。pH 值 7.0 ~ 9.0 的缓冲液采用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} K_2HPO_4$ 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} CH_3COOH$ 配制, pH 值 9.5 和 10.0 缓冲液采用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} K_2HPO_4$ 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} NaOH$ 配制。磷酸根的存在不仅提高缓冲能力而且可以形成可溶性磷酸铁(III)的复合物, 从而避免高铁酸钾降解生成的三价铁沉淀对反应的干扰^[14]。

实验时首先将一定量的 TCS 储液加入到缓冲液中, 在磁力搅拌下 ($500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 充分混合, 然后加入一定量高铁酸钾储液, 并开始计时, 每隔一定时间取样, 取样 5 mL 采用 ABTS 法^[15] 在 415 nm 处测定高铁酸钾的含量, 取样 1 mL 采用 $100 \mu\text{L}$ $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠灭活高铁酸钾后, 用 HPLC 测定 TCS 的含量。实验过程中 pH 的波动 < 0.1。

吸光度采用 Helios Alpha UV-Vis 分光光度计 (Thermo Spectronic) 测定。pH 值采用 Thermo Orion 5 star pH 计 (Thermo Fisher Scientific) 测定。TCS 的浓度采用 Agilent 1200 HPLC 系统测定, 装配有 Eclipse XDB-C18 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$) 毛细管柱和 DAD 检测器。流动相采用乙腈和水, 梯度洗脱, 70% 乙腈 0 min → 85% 乙腈 6 min → 70% 乙腈 8 min, 后运行时间 2 min, 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 $100 \mu\text{L}$, 柱温 30°C , DAD 检测器波长是 205 nm , 保留时间为 5.0 min , 最低定量限为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 不同摩尔配比

实验考察 TCS 和高铁酸钾在不同摩尔配比下 TCS 的降解效果。反应溶液体积 5 mL , pH 值为 7.0, TCS 初始浓度 $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 高铁酸钾与 TCS 的摩尔比分别为 0:1、1:1、3:1、5:1、7:1、9:1, 每组实验平行 3 次。避光反应 1 h 后用 $100 \mu\text{L}$ $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠灭活残余高铁酸钾, 采用 HPLC 测定残余 TCS 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 高铁酸钾与 TCS 的反应动力学

研究表明, 高铁酸钾与富含供电子基团 (electron-rich organic moieties, ERM) 的有机微污染物反应符合二级反应动力学模式^[14, 16-18], 因此, 高铁酸钾氧化降解 TCS 采用二级反应动力学进行模拟, 反应动力学可以用式 (1) 来表示。

$$-\frac{d[\text{TCS}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Fe(VI)}] [\text{TCS}] \quad (1)$$

由式 (1) 变形并对 $d[\text{TCS}] / [\text{TCS}]$ 进行积分可得式 (2)。

$$\ln([TCS]/[TCS]_0) = -k_{app} \int_0^t [Fe(VI)] dt \quad (2)$$

式中 k_{app} 表示高铁酸钾与 TCS 反应的表现二级反应动力学速率常数. 由于高铁酸钾在水溶液中不稳定, 故采用 $\int_0^t [Fe(VI)] dt$ 表示高铁酸钾浓度随时间的变化. 以在 pH 值为 8.5、温度为 $(24 \pm 1)^\circ C$ 条件下高铁酸钾氧化降解 TCS 为例, 不同反应时间 TCS 和高铁酸钾的浓度变化如图 2 所示. 虽然高铁酸钾不稳定, 但是高铁酸钾的浓度远远高于 TCS 的浓度, 因此满足伪一级反应动力学模式. 高铁酸钾的浓度采用自我分解的二级反应动力学进行模拟^[14], 如式 (3) 所示.

$$-d[Fe(VI)]/dt = k_{self} [Fe(VI)]^2 \quad (3)$$

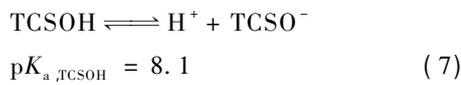
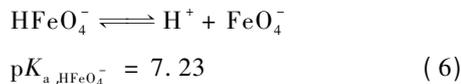
对式 (3) 进行积分可得式 (4) 其浓度变化见图 2.

$$1/[Fe(VI)] = k_{self} t + c \quad (4)$$

将式 (4) 代入 $\int_0^t [Fe(VI)] dt$ 可以计算高铁酸钾随时间的浓度变化, 即式 (5).

$$\int_0^t [Fe(VI)] dt = \frac{1}{k_{self}} \ln \left(1 + \frac{k_{self} t}{c} \right) \quad (5)$$

对图 3 中的实验点拟合可以得到 pH 8.5 时高铁酸钾氧化降解 TCS 的表现二级反应动力学速率常数为 $531.9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 其相关系数为 0.98. 以 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高铁酸钾计算时, 反应的半衰期是 25.8 s. 同理可得到 pH 值在 7.0 ~ 10.0 范围内的二级反应动力学速率常数, 如图 4 所示. 随着 pH 值的增加二级反应动力学速率常数逐渐降低, 这种 pH 值与二级反应动力学速率常数的关系可以从高铁酸钾各形态分布 [式 (6)] 与 TCS 的酸碱解离常数 [式 (7)] 来解释.



因此, 高铁酸钾氧化降解 TCS 的二级反应动力学方程可以表达为式 (8).

$$k_{app} [Fe(VI)]_{tot} [TCS]_{tot} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{ij} \alpha_i \beta_j [Fe(VI)]_{tot} [TCS]_{tot} \quad (8)$$

$$\alpha_1 = [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_{a, \text{HFeO}_4^-}) \quad (9)$$

$$\alpha_2 = K_{a, \text{HFeO}_4^-} / ([\text{H}^+] + K_{a, \text{HFeO}_4^-}) \quad (10)$$

$$\beta_1 = [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_{a, \text{TCSOH}}) \quad (11)$$

$$\beta_2 = K_{a, \text{TCSOH}} / ([\text{H}^+] + K_{a, \text{TCSOH}}) \quad (12)$$

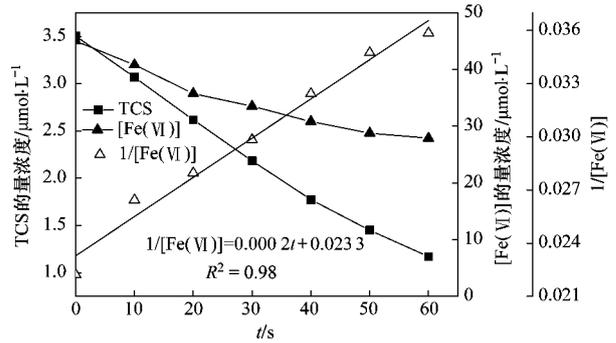
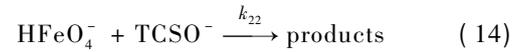
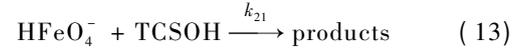


图 2 不同反应时间 TCS 和高铁酸钾的浓度变化
Fig. 2 Concentration time profiles of TCS and Fe(VI)

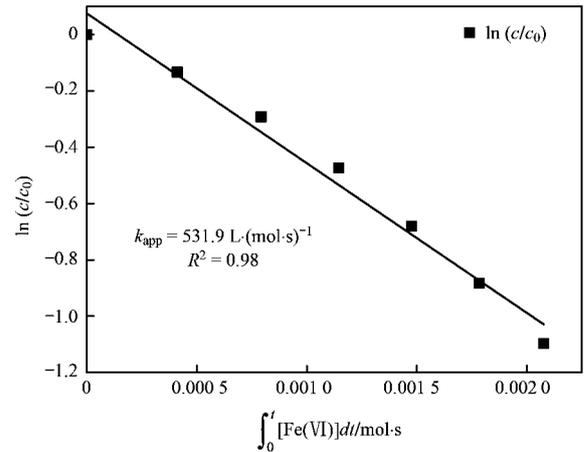


图 3 高铁酸钾氧化 TCS 反应的表现反应速率常数
Fig. 3 Fit of TCS oxidation by Fe(VI) with second-order reaction kinetics

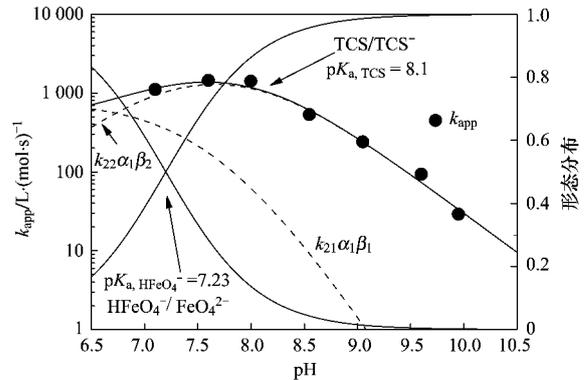


图 4 pH 与二级反应动力学常数的关系
Fig. 4 Apparent second-order rate constants for the reactions of TCS with Fe(VI) as a function of pH

$$k_{app} = k_{21}\alpha_2\beta_1 + k_{22}\alpha_2\beta_2 \quad (15)$$

在 pH 值 7.0 ~ 10.0 范围内:

$$[\text{Fe(VI)}]_{\text{tot}} = [\text{HFeO}_4^-] + [\text{FeO}_4^{2-}] \quad (16)$$

$$[\text{TCS}]_{\text{tot}} = [\text{TCSO}^-] + [\text{TCSOH}] \quad (17)$$

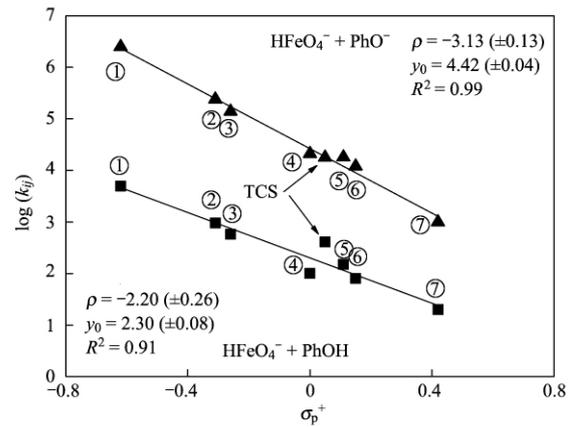
α_i [式(9)、(10)] 和 β_j [式(11)、(12)] 表示高铁酸钾和 TCS 对应的分配系数, k_{ij} 表示各形态的反应速率常数. 高铁酸钾水溶液中 FeO_4^{2-} 的反应活性要远远低于 HFeO_4^- [19], 且随着 HFeO_4^- 逐渐降低, 二级反应动力学速率常数逐渐降低, 因此在数据拟合过程中将 FeO_4^{2-} 相去除. 采用式(13) ~ (15) 对表观二级反应动力学速率常数进行模拟, 通过 Sigma Plot 10.0 (Systat Software Inc.) 中最小二乘法非线性曲线拟合可得 k_{21} 和 k_{22} 分别为 $(4.1 \pm 3.5) \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $(1.8 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ($R^2 = 0.98$). 图 4 中虚线表示 HFeO_4^- 与 TCS 的解离态和非解离态的反应速率常数, 因此, 高铁酸钾氧化降解 TCS 的反应中 HFeO_4^- 与解离态的 TCS 的反应在所研究的 pH 范围内占主导作用.

2.2 线性自由能关系

线性自由能关系是测定反应的取代基效应, 从而得到反应机制和过渡态结构的信息. 本研究采用取代基常数 σ_p^+ 与 Lee 等 [20] 报道的 HFeO_4^- 和取代苯酚反应的速率常数建立线性自由能关系, 数学表达式为 $\log(k_{ij}) = y_0 + \rho\sigma_p^+$, 如图 5 所示. TCS 的 σ_p^+ 值引自文献 [21], 因此 HFeO_4^- 与解离态和非解离态的 TCS 的反应速率常数符合取代苯酚的线性自由能关系, 相关系数分别为 0.99 和 0.91. HFeO_4^- 与取代苯酚的反应常数 ρ 分别为 $-3.13 (\pm 0.13)$ 和 $-2.20 (\pm 0.26)$, 由反应常数小于零可知高铁酸钾氧化降解 TCS 遵循亲电氧化反应机制. HFeO_4^- 与解离态取代苯酚的反应常数大于非解离态的反应常数说明 HFeO_4^- 与解离态的 TCS 的反应对取代基效应更加敏感. 此外, 图 5 还表明强供电基 ($\sigma < 0$) 有利于反应的进行, 而吸电基 ($\sigma > 0$) 则对反应不利, 因此由取代基对反应速率常数的效应可以推测出高铁酸钾氧化降解 TCS 的反应中初始步骤为 HFeO_4^- 亲电攻击 TCS 的酚羟基.

2.3 不同摩尔配比下的降解效果

不同摩尔配比下高铁酸钾降解 TCS 的效果如图 6 所示. 在 pH 值为 7.0 条件下随着高铁酸钾用量的增加残余 TCS 的浓度逐渐降低. 在高铁酸钾与 TCS 的摩尔比 $> 7:1$ 以后, TCS 的去除率可以达到 100%, 反应完成时溶液呈黄色, 说明高铁酸钾转变



① 2,4-二甲基苯酚; ② 4-甲基苯酚; ③ 4-叔丁基苯酚; ④ 苯酚;
⑤ 4-氯苯酚; ⑥ 4-溴苯酚; ⑦ 4-巯基苯甲酸

图 5 HFeO_4^- 与取代苯酚反应的 Hammett 图

Fig. 5 Correlations between k_{ij} and Hammett constants

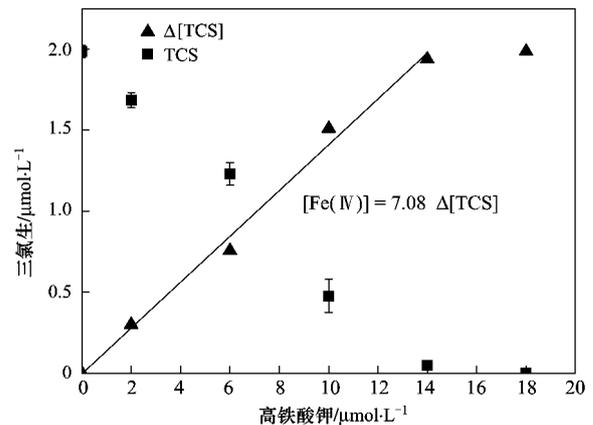


图 6 不同摩尔配比高铁酸钾降解 TCS

Fig. 6 Reaction stoichiometry for TCS treated with increasing Fe(VI) doses

成三价铁.

2.4 腐殖酸对反应动力学速率常数的影响

实验还考察了腐殖酸对高铁酸钾氧化降解 TCS 的二级反应动力学速率常数的影响. 在伪一级反应条件下, 分别在反应体系中加入 1、5、10、20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐殖酸, 测定了 pH 值为 8.5 时, 不同腐殖酸浓度条件下对二级反应动力学速率常数的影响, 其结果如图 7 所示. 当腐殖酸的浓度低于 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 二级反应动力学速率常数增加, 高铁酸钾降解 TCS 的反应加快, 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [$838.8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] $> 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [$651.4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] $> 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [$626.8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] $> 0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [$531.9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 这可能与高铁酸钾和腐殖酸生

成反应活性更高的 Fe(V) 和 Fe(IV) 有关^[22]. 但是当腐殖酸浓度增加到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [$459.2 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$] 时, 将与 TCS 发生竞争反应, 降低了反应速率常数. 然而高铁酸钾作为选择性氧化剂, 其作用过程会根据剂量的不同而持续一定的时间, 竞争反应将会随着水中天然有机物的消耗快速消失, 而有机微污染物在氧化过程中也随之去除^[23]. 因此, 将高铁酸钾氧化处理技术应用于污水处理厂二级出水或者饮用水的深度处理具有良好的前景^[14, 24, 25].

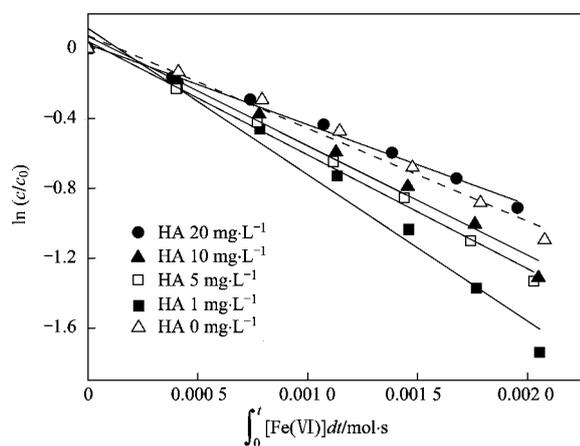


图7 腐殖酸对二级反应动力学速率常数的影响

Fig. 7 Effect of humic acid on k_{app} of Fe(VI) reaction with TCS

3 结论

(1) 高铁酸钾氧化降解 TCS 符合二级反应动力学模式, pH 7.0 ~ 10.0 范围内 k_{app} 介于 $1447.2 \sim 29.2 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 以 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高铁酸钾计算, 反应的半衰期是 9.5 ~ 470.8 s. 随着 pH 值的增加 k_{app} 逐渐降低, 这种趋势可由高铁酸钾的各形态分布和 TCS 的酸碱解离常数来进行模拟, HFeO_4^- 与 TCS 的非解离态和解离态的反应速率常数分别为 $(4.1 \pm 3.5) \times 10^2 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $(1.8 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$.

(2) 高铁酸钾氧化降解 TCS 的反应中 HFeO_4^- 与解离态的 TCS 的反应占主导作用. 线性自由能关系中反应常数小于零可知其反应机制为亲电氧化反应. 此外, 由取代基对反应速率常数的效应表明反应的初始步骤是 HFeO_4^- 亲电攻击 TCS 的酚羟基.

(3) 当高铁酸钾与 TCS 的摩尔比 $> 7:1$ 时, TCS 被完全降解. 低浓度的腐殖酸提高了高铁酸钾氧化降解 TCS 的速率常数, 但是腐殖酸浓度过高时会与

TCS 发生竞争反应, 降低了速率常数.

参考文献:

- [1] Ying G G, Kookana R S. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants [J]. *Environment International*, 2007, **33**(2): 199-205.
- [2] Zhao J L, Ying G G, Liu Y S, *et al.* Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1-3): 215-222.
- [3] Yang L H, Ying G G, Su H C, *et al.* Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(5): 1201-1208.
- [4] Lindstrom A, Buerge I J, Poiger T, *et al.* Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(11): 2322-2329.
- [5] 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): 517-525.
- [6] Tixier C, Singer H P, Canonica S, *et al.* Phototransformation of triclosan in surface waters: A relevant elimination process for this widely used biocide-Laboratory studies, field measurements, and modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(16): 3482-3489.
- [7] Orvos D R, Versteeg D J, Inauen J, *et al.* Aquatic toxicity of triclosan [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, **21**(7): 1338-1349.
- [8] Sharma V K. Oxidation of nitrogen-containing pollutants by novel ferrate(VI) technology: A review [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2010, **45**(6): 645-667.
- [9] Lee Y, Cho M, Kim J Y, *et al.* Chemistry of ferrate (Fe(VI)) in aqueous solution and its applications as a green chemical [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2004, **10**(1): 161-171.
- [10] Jiang J Q. Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **146**(3): 617-623.
- [11] Sharma V K. Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant [J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, **6**(2): 143-156.
- [12] Delaude L, Laszlo P. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI) [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1996, **61**(18): 6360-6370.
- [13] Rush J D, Bielski B H J. Pulse radiolysis studies of alkaline iron(III) and iron(VI) solutions. Observation of transient iron complexes with intermediate oxidation states [J]. *Journal of the*

- American Chemical Society, 1986, **108**(3): 523-525.
- [14] Lee Y, Zimmermann S G, Kieu A T, *et al.* Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: A novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(10): 3831-3838.
- [15] Lee Y, Yoon J, Von Gunten U. Spectrophotometric determination of ferrate (Fe(VI)) in water by ABTS [J]. Water Research, 2005, **39**(10): 1946-1953.
- [16] Hu L, Martin H M, Arcs-Bulted O, *et al.* Oxidation of carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI): Reaction kinetics and mechanism [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(2): 509-515.
- [17] Lee C, Lee Y, Schmidt C, *et al.* Oxidation of suspected N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors by ferrate (VI): Kinetics and effect on the NDMA formation potential of natural waters [J]. Water Research, 2008, **42**(1-2): 433-441.
- [18] Noorhasan N, Patel B, Sharma V K. Ferrate(VI) oxidation of glycine and glycyglycine: Kinetics and products [J]. Water Research, 2010, **44**(3): 927-935.
- [19] Kamachi T, Kouno T, Yoshizawa K. Participation of multioxidants in the pH dependence of the reactivity of ferrate(VI) [J]. Journal of Organic Chemistry, 2005, **70**(11): 4380-4388.
- [20] Lee Y, Yoon J, Von Gunten U. Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate [Fe (VI)] [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(22): 8978-8984.
- [21] 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.
- [22] Sharma V K. Oxidation of inorganic compounds by Ferrate(VI) and Ferrate(V): One-electron and two-electron transfer steps [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(13): 5148-5152.
- [23] Lee Y, Von Gunten U. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate VI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical) [J]. Water Research, 2010, **44**(2): 555-566.
- [24] Alsheyab M, Jiang J Q, Stanford C. Engineering aspects of electrochemical generation of ferrate: A step towards its full scale application for water and wastewater treatment [J]. Water Air and Soil Pollution, 2010, **210**(1-4): 203-210.
- [25] Jiang J Q, Stanford C, Alsheyab M. The online generation and application of ferrate(VI) for sewage treatment—A pilot scale trial [J]. Separation and Purification Technology, 2009, **68**(2): 227-231.