

于万禄,熊振湖,马华继. 2009 Photo-Fenton法降解水中新型污染物双氯芬酸及降解产物的毒性评价[J]. 环境科学学报, 29(10): 2070–2075  
Yu W L, Xiong Z H, Ma H J. 2009. Degradation of the emergent pollutant Diclofenac in water by photo-Fenton and toxicity evaluation of its degradation products[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(10): 2070–2075

# Photo-Fenton法降解水中新型污染物双氯芬酸及降解产物的毒性评价

于万禄,熊振湖\*,马华继

天津城市建设学院,天津 300384  
收稿日期: 2008-12-28 修回日期: 2009-04-20 录用日期: 2009-07-07

**摘要:**研究了 photo-Fenton 反应对非甾体抗炎药双氯芬酸的降解和矿化.同时,探讨了  $H_2O_2$ 、 $Fe^{2+}$  初始浓度、pH 值等因素对 photo-Fenton 反应的影响,确定了最佳操作条件,并进行了各种氧化法的比较.结果表明,对于 UV/ $H_2O_2$ / $Fe^{2+}$  反应系统下双氯芬酸的降解,其降解速率受到反应条件的强烈影响.双氯芬酸初始浓度为  $20mg\ L^{-1}$  时,适宜操作条件是 pH 值为 5 初始  $FeSO_4$  浓度为  $5mg\ L^{-1}$ ,初始  $H_2O_2$  浓度为  $200mg\ L^{-1}$ .在最佳条件下,各种氧化法的降解能力趋势为 UV/Fenton>UV/ $H_2O_2$ >Fenton>UV.由于反应中有中间产物的生成,双氯芬酸的矿化过程要长于降解过程,其生物毒性也是随着反应的进行先增大而后减小.  
**关键词:**双氯芬酸; photo-Fenton; 降解与矿化; 生物毒性;  $EC_{50}$   
文章编号: 0253-2468(2009)10-2070-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

## Degradation of the emergent pollutant Diclofenac in water by photo-Fenton and toxicity evaluation of its degradation products

YU Wan lu, XIONG Zhenhu\*, MA Hua ji  
Tianjin Institute of Urban Construction Tianjin 300384

Received 28 December 2008; received in revised form 20 April 2009; accepted 7 July 2009

**Abstract** The contribution of the photo-Fenton reaction to the degradation and mineralization of the anti-inflammatory drug Diclofenac was investigated and the biological toxicity of its degradation products were evaluated. The study includes the influence of factors such as pH and the initial concentration of  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  on the photo-Fenton reaction; determination of the best operating conditions; comparison of different AOPs (advanced oxidation processes) and determination of the biological toxicities of the degradation products from each process. Results show that the degradation rate of diclofenac through the UV/ $H_2O_2$ / $Fe^{2+}$  reaction system is strongly affected by its reaction conditions. When the initial concentration of diclofenac is  $20mg\ L^{-1}$ , the best operating conditions are at pH 5 with initial concentrations of  $5mg\ L^{-1}$   $FeSO_4$  and  $200mg\ L^{-1}$   $H_2O_2$ . Under these operating conditions, degradation ability of different AOPs is in the order UV/Fenton>UV/ $H_2O_2$ >Fenton>UV. Because of the appearance of intermediate products during the reaction, the mineralization process of diclofenac is longer than its degradation process and the biological toxicity initially increases and then decreases.  
**Keywords** diclofenac; photo-Fenton; degradation and mineralization; biological toxicity;  $EC_{50}$

### 1 引言 (Introduction)

双氯芬酸一种非甾体抗炎药,作为药物和个人护理用品 (PPCPs),出现在许多污水处理厂 (STP) 的出水、河水及湖水中,它造成的污染已经引起国内外广泛关注 (Northile *et al.*, 2007). 研究表明,双

氯芬酸是一种难生物降解的环境污染物,痕量浓度的双氯芬酸就能在环境中产生抗药性病原体,对人类健康产生不良影响,而且对陆地的脊椎动物以及鱼类的生长具有负面作用 (Marion *et al.*, 2008). 由于双氯芬酸药物难以生物降解,传统的好氧活性污泥工艺或厌氧发酵方法很难将其降解与矿化,通常

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 50878138); 天津市自然科学基金重点资助项目 (No. 07JCZDJC01700)  
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50878138) and the Key Program of Tianjin Municipal Natural Science Foundation (No. 07JCZDJC01700)  
作者简介: 于万禄 (1984—),男, E-mail 540233504@qq.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail zhenhu.xiong@126.com  
Biography: YU Wanlu (1984—), male, E-mail 540233504@qq.com; \* Corresponding author, E-mail zhenhu.xiong@126.com  
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

仅能部分去除,导致污水处理厂出水中双氯芬酸浓度达到能引发生态效应的  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$  至  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  水平 (Zhang *et al*, 2008; St Iven *et al*, 2008). 为克服传统生化方法的不足,近年来人们尝试了 UV / $\text{TiO}_2$ 、超声降解、臭氧氧化方法降解水中低浓度双氯芬酸及其钠盐 (Rizzo *et al*, 2008; Hartmann *et al*, 2008; Roberto *et al*, 2008), 虽然 UV / $\text{TiO}_2$  法比较简单,但对于双氯芬酸这种带苯环化合物的降解需要较长的时间;超声降解与臭氧氧化对去除水中双氯芬酸有一定的效果,但工艺过程的费用比较昂贵,难以推广使用. 因此,研究去除水环境中双氯芬酸的新方法十分必要.

研究表明,  $\text{Fe}^{2+}$  / $\text{H}_2\text{O}_2$  与 UV / $\text{H}_2\text{O}_2$  两种系统的结合可加强 Fenton 试剂的氧化能力,节约  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量并能有效地分解难降解有机污染物,而且矿化度较好 (Gustavo Trov, 2008). 但目前还未见有关 photo-Fenton 法降解双氯芬酸的报道,且降解产物对水中生物的毒性效应尚不清楚. 因此,本文以人工配制的双氯芬酸溶液为研究对象,探讨  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度、 $\text{FeSO}_4$  浓度、pH 值等因素对 photo-Fenton 降解双氯芬酸过程的影响以及其降解前后水溶液的生物毒性,以期对处理水中低浓度双氯芬酸及其钠盐提供参考.

## 2 实验部分 (Experimental)

### 2.1 仪器与药品

仪器: TOC-V cph 总有机碳测定仪 (日本岛津)、Agilent1100 型高压液相色谱仪、PHS-3C 型 pH 计 (上海雷磁仪器厂),自制光催化反应器,内含 30 W 紫外杀菌灯 2 盏,波长 254 nm (天津绿环特种灯具厂).

药品: 双氯芬酸 (钠盐) 原药购自于安阳九州药业有限责任公司,未经处理直接使用,分子式为  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Na}$  化学结构见图 1 (药品说明书);  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  均为分析纯;普通小球藻由中国科学院水生生物研究所淡水藻种库提供.

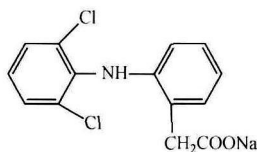


图 1 双氯芬酸钠的化学结构式

Fig. 1 The chemical structure of Diclofenac

### 2.2 实验方法

采用单因素优化法研究每一个参数对双氯芬酸降解的影响. 根据文献 (Rizzo *et al*, 2008) 配制 200 mL 浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的双氯芬酸溶液, 加入到 500 mL 烧杯中, 用  $\text{NaOH}$  或  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节 pH 至所需值, 加入一定量的  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 置于反应器中的磁力搅拌器之上, 整个反应系统位于暗箱中, 溶液液面与光源距离为 10 cm (光强为  $1720 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). 开启紫外灯引发反应, 60 min 后停止搅拌, 加入  $\text{NaOH}$  溶液调 pH 至 10 以上以中止反应, 静置 2 h 取上清液分析处理后水的 HPLC 出峰面积和 TOC 值, 计算双氯芬酸的降解率 ( $\eta$ ) 与总有机碳 (TOC) 去除率 ( $r$ ).

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

$$r = (T_0 - T_t) / T_0 \quad (2)$$

式中,  $C_0$ 、 $T_0$  分别为双氯芬酸的初始浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与初始 TOC 值;  $C_t$ 、 $T_t$  分别为双氯芬酸降解后的剩余浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与 TOC 值.

### 2.3 分析方法

采用高压液相色谱仪 (色谱条件: 柱压 67 MPa 流动相:  $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}} = 70:30$ ), 在 275 nm 特征吸收峰扫出不同浓度双氯芬酸的出峰时间 (3.581 min) 以及峰面积 ( $\text{Area} = 19.95 \text{ Amt} - 2.988$  其中,  $\text{Area}$  为峰面积,  $\text{Amt}$  为双氯酚酸浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $R^2 = 0.9990$ ), 根据峰面积和浓度的变化拟合出标准曲线. 根据标准曲线, 以反应前后样品的浓度值的变化求得双氯芬酸降解率 (公式 (1)); 采用 TOC-V cph 总有机碳仪测定双氯芬酸的矿化程度, 并且用总有机碳 (TOC) 去除率进行表征; 溶液的 pH 值用 PHS-3C 型 pH 计测定; 药物的生物毒性采用双氯芬酸对于小球藻在水中的生长抑制率和  $\text{EC}_{50}$  值进行表征.

### 2.4 藻类培养与毒性检测

实验过程使用普通小球藻, 藻的培养在 250 mL 锥形烧瓶中进行, 培养基为 Bold 培养基, 温度保持在  $(24 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 连续照明 (光照强度为 3000 ~ 4000 lx), 并且一直磁力搅拌. 初始细胞密度调整至大约为  $1.25 \times 10^6 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$  ( $\lambda = 680 \text{ nm}$  下的光密度为 0.025). 将反应前后的双氯芬酸溶液加入到藻类介质中, 培养 96 h 后, 通过分光光度计在 680 nm 下测定细胞悬浮液中的光密度以监控培养品的生长状况. 根据 OECD Guideline 201 和 ISO 8692 (公式 (3) 和 (4)) 计算出生长抑制率 (表 1), 然后求出与抑制率 ( $i$ ) 为 50% 时相应的双氯芬酸的有效浓度

(EC<sub>50</sub>).

$$\mu = (\ln V_n - \ln V_1) / (t_n - t_1) \tag{3}$$
$$i = (\mu_c - \mu_i) / \mu_c \times 100\% \tag{4}$$

式中,  $N_1$ 为  $t_1$ 时刻的细胞数 ( cell),  $N_n$ 为  $t_n$ 时刻的细胞数 ( cell),  $\mu$  为平均生长速率 ( cell• m in<sup>-1</sup>),

(  $t_n - t_1$ )即为培养时间 ( m in),  $\mu_c$ 为对照组的平均生长速率 ( cell m in<sup>-1</sup>),  $\mu_i$ 为处理组的平均生长速率 ( cell m in<sup>-1</sup>).

表 1 不同浓度的双氯酚酸对小球藻的抑制率以及 EC<sub>50</sub>值

Table 1 The inhibition effect and EC<sub>50</sub> value of chlorella for diclofenac of different concentrations

| 反应时间 /<br>min | 不同双氯酚酸浓度下的抑制率 <i>i</i> |                     |                     |                      |                      | EC <sub>50</sub> 值 /<br>( mg L <sup>-1</sup> ) |
|---------------|------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------------------|
|               | 2mg L <sup>-1</sup>    | 4mg L <sup>-1</sup> | 8mg L <sup>-1</sup> | 10mg L <sup>-1</sup> | 14mg L <sup>-1</sup> |                                                |
| 0             | 27. 57%                | 29. 44%             | 35. 09%             | 38. 60%              | 44. 12%              | 18. 28                                         |
| 20            | 34. 33%                | 37. 65%             | 40. 24%             | 44. 98%              | 50. 33%              | 14. 12                                         |
| 40            | 40. 68%                | 44. 16%             | 49. 58%             | 54. 30%              | 58. 52%              | 7. 97                                          |
| 60            | 28. 36%                | 31. 09%             | 37. 55%             | 41. 32%              | 46. 46%              | 16. 09                                         |
| 80            | 19. 05%                | 22. 53%             | 28. 66%             | 30. 88%              | 35. 42%              | 24. 31                                         |
| 100           | 12. 33%                | 15. 52%             | 20. 59%             | 23. 98%              | 28. 67%              | 29. 51                                         |
| 120           | 11. 88%                | 14. 77%             | 19. 03%             | 23. 12%              | 27. 53%              | 31. 07                                         |

3 结果 (Results)

3.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度对处理效果的影响

由于 Fenton试剂是靠 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在 FeSO<sub>4</sub>的催化作用下产生强氧化性的羟基自由基 (•OH)降解有机物,因此, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度直接决定 photo-Fenton的催化降解效果.图 2给出了 UV 辐照下 photo-Fenton过程中双氯酚酸的降解率与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>初始浓度之间的关系.从图 2可以看出,在 Fe<sup>2+</sup>的催化作用下,随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的增加,双氯酚酸的降解率和 TOC 去除率也随

之增大,双氯酚酸降解率增加幅度明显大于 TOC 去除率.在反应时间为 60 m in, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度达到 200 mg L<sup>-1</sup>时,双氯酚酸降解率和 TOC 去除率为最大,此后处理效果并没有随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度增加而得以提高,反而出现了下降.

3.2 FeSO<sub>4</sub>浓度对处理效果的影响

作为催化剂, Fe<sup>2+</sup>浓度是影响 photo-Fenton过程的主要参数.为考察 Fe<sup>2+</sup>的浓度对废水处理效果的影响,实验中保持初始 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为 200 mg L<sup>-1</sup>,初始双氯酚酸浓度为 20 mg L<sup>-1</sup>,初始 pH 值 5.0不变,反应时间为 60 m in 使用了多种浓度的 Fe<sup>2+</sup>以获得最佳处理效果,不同 Fe<sup>2+</sup>浓度下双氯酚酸降解率和 TOC 去除率如图 3所示.由图 3可知,随着

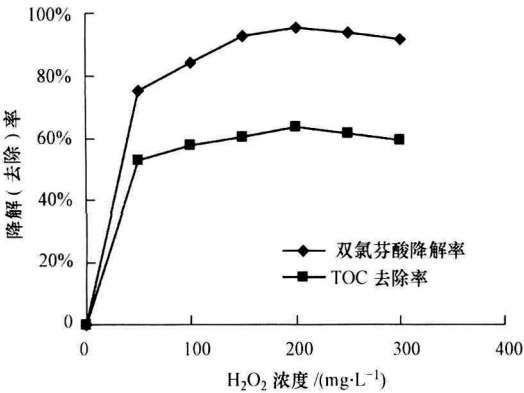


图 2 photo-Fenton过程 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>初始浓度对双氯酚酸降解和矿化的影响 ([双氯酚酸钠] = 20mg• L<sup>-1</sup>, [FeSO<sub>4</sub>] = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 5 反应时间 60m in)

Fig 2 influence of the initial concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the degradation rate and mineralization of diclofenac in the photo-Fenton processes ( [ diclofenac] = 20 mg• L<sup>-1</sup>, [FeSO<sub>4</sub>] = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH= 5 reaction time 60 m in)

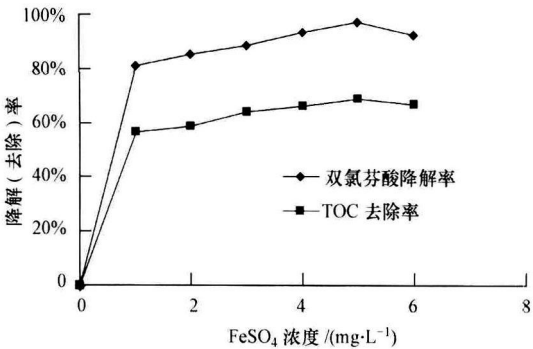


图 3 photo-Fenton过程 FeSO<sub>4</sub>初始浓度对双氯酚酸降解和矿化的影响

Fig 3 Influence of the initial concentration of Fe<sup>2+</sup> on the degradation rate and mineralization of diclofenac in the photo-Fenton process

$\text{Fe}^{2+}$  浓度的增加, 双氯芬酸降解率和 TOC 去除率不断增大. 当  $\text{FeSO}_4$  浓度达到  $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  后, 双氯芬酸降解率和 TOC 去除率开始下降. 因此, 确定  $\text{FeSO}_4$  最佳浓度为  $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

3.3 pH 值对处理效果的影响

pH 值通过直接与间接的途径影响有机物的氧化过程. 在 photo-Fenton 反应中, pH 值影响  $\cdot\text{OH}$  的生成, 进而影响氧化效率. 图 4 给出了 photo-Fenton 过程中初始 pH 值对双氯芬酸降解与矿化的影响. 由图 4 可知,  $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  为催化剂, 初始双氯芬酸钠浓度为  $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始  $\text{FeSO}_4$  浓度为  $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应 60min 的条件下, 当  $\text{pH} = 5$  时, 双氯芬酸的降解率取得最大值为 96.80%; 当溶液的 pH 从 1 增大到 5 双氯芬酸降解率从 66.30% 增加到 96.80%; 当 pH 值继续增大, 双氯芬酸的降解率开始下降, 到  $\text{pH} = 10$  降解率降低到 45.53%. TOC 去除率的变化趋势类似.

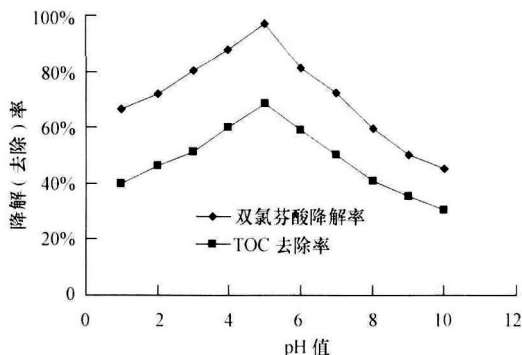


图 4 photo-Fenton 过程 pH 值对双氯芬酸降解和矿化的影响  
Fig. 4 Influence of pH on the degradation rate and mineralization of diclofenac in the photo-Fenton process

3.4 各种氧化法对双氯酚酸钠的降解与矿化

由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  参与的各种氧化反应基本上都能产生  $\cdot\text{OH}$  这类活性物种, 所以, 有必要对各种催化体系降解双氯芬酸的效果进行比较. 根据上述结果得到的最佳条件, 进行了 UV、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{UV}/\text{Fenton}$  和 Fenton 法对双氯酚酸的降解与矿化的研究, 结果如图 5 所示. 由图 5 可看出, 单独 UV 光照的降解效果最差, 反应 60min 后双氯芬酸的降解率和矿化率分别为 30.46% 和 15.66%; 无光照的 Fenton 法也只能去除一部分双氯芬酸, 相同条件下的双氯芬酸的去除率为 61.33%, 矿化率为 33.28%; 尽管  $\text{UV}/\text{Fenton}$  和  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  对双氯酚酸都显示出了较强的降解能力, 但是  $\text{UV}/\text{Fenton}$  效果更好, 其降解率和矿

化率分别达到 96.80% 和 68.52%.

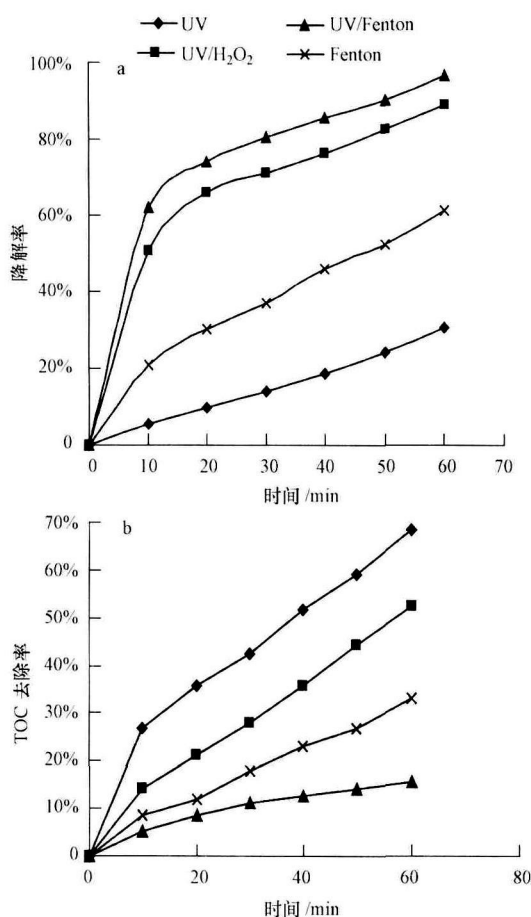


图 5 各种高级氧化法对双氯酚酸的降解 (a) 和矿化 (b)  
Fig. 5 Degradation (a) and Mineralization of diclofenac (b) by different AOPs

3.5 双氯芬酸降解产物对小球藻的生物毒性

对于痕量双氯芬酸及其钠盐, 包括 photo-Fenton 在内的各种处理方式在很大程度上是去除它们在 STP 出水和天然水体中的生物毒性. 所以, 对降解前后双氯芬酸水溶液进行生物毒性评价关系到 photo-Fenton 法处理含双氯芬酸及其钠盐水体是否具有可行性. 实验采用普通小球藻为测试对象, 检测了双氯芬酸降解前后水溶液的  $\text{EC}_{50}$  值. 图 6 给出了在最佳反应条件下双氯芬酸溶液的生物毒性、降解率和 TOC 去除率的结果. 由图 6 可知, 反应 60min 时虽然目标物质能完全降解, 但由于中间产物的产生, TOC 还未降解完全. 为此在最佳条件下延长反应时间, 当反应 120min 时, TOC 的去除率可达到 98.44%. 由图 6 还可发现, 降解前后的双氯芬酸溶液都有生物毒性, 降解前的  $\text{EC}_{50}$  值为  $18.28\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 起初随着反应时间的增加,  $\text{EC}_{50}$  值减小, 即生物毒性增大. 反应 40min 时,  $\text{EC}_{50}$  达到最小值 ( $7.97$

$\text{mg L}^{-1}$ ), 这是因为中间产物的生物毒性可能高于母体化合物; 然后随着降解过程的进行,  $\text{EC}_{50}$ 值逐渐增大, 即生物毒性逐渐减小, 当反应接近 120 min 时, 其  $\text{EC}_{50}$ 值增加的较为平缓, 因为此时溶液中的 TOC 值非常低; 最后到 120 min 时其  $\text{EC}_{50}$  值为  $31.07 \text{ mg L}^{-1}$ , 表明经过 photo-Fenton 反应可使水中的药物毒性降低。

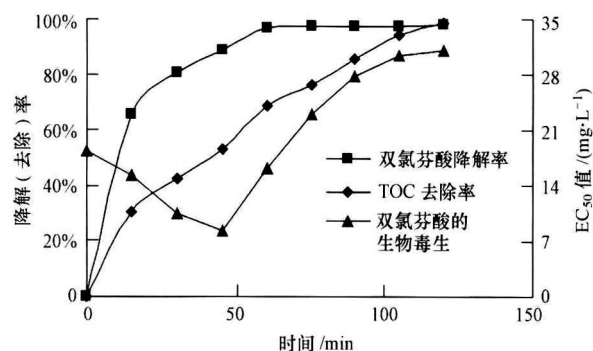
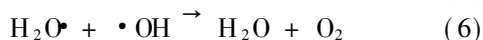
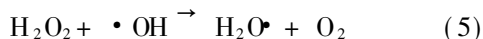


图 6 最佳条件下双氯芬酸去除率与生物毒性 ( $[\text{双氯芬酸}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{FeSO}_4] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

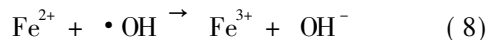
Fig 6 Removal of diclofenac and bio-toxicity under the optimized conditions ( $[\text{diclofenac}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{FeSO}_4] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

#### 4 讨论 (Discussion)

本研究结果表明, 若投加的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低, 双氯芬酸的降解虽有较大的上升幅度, 但另一方面也表现出降解过程停留在中间产物阶段, 并没有完全降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ . 增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度可产生更多的  $\cdot\text{OH}$ , 有利于双氯芬酸的降解与矿化. 但当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度过高时, 优先发生反应 (5) 和 (6). 由此可知, 过量  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 而生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  容易进一步与  $\cdot\text{OH}$  反应. 这不仅消耗了  $\cdot\text{OH}$ , 降低了  $\cdot\text{OH}$  进攻有机分子的可能性, 还使得  $\text{H}_2\text{O}_2$  无效分解, 导致双氯芬酸降解率和 TOC 去除率降低。



$\text{Fe}^{2+}$  作为催化剂能加快反应的进行, 但大量的  $\text{Fe}^{2+}$  使  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速率加快, 导致部分  $\cdot\text{OH}$  尚未与有机物结合, 相互间就发生了反应 (7). 另外, 从反应式 (8) 可以看出, 过量的  $\text{Fe}^{2+}$  主要起了  $\cdot\text{OH}$  捕捉剂的作用 (Carlos *et al.*, 2008), 消耗了部分  $\cdot\text{OH}$ . 在这两方面影响因素的综合作用下, 双氯芬酸的降解并不一直随  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的增加而提高。



pH 过高时, 铁的氢氧化物开始生成并沉淀, 体系的氧化能力随着 pH 值的增加而下降, 使药物的降解率降低 (Gonzalez *et al.*, 2007). 但过低的 pH 值对降解也是不利的, 原因是过低的 pH 使  $\text{H}_2\text{O}_2$  稳定性降低, 可能会释放出一个质子形成水合质子 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), 而水合质子使  $\text{H}_2\text{O}_2$  变为亲电而增强了稳定性, 实际上降低了  $\text{Fe}^{2+}$  参与降解过程的反应活性 (Saritha *et al.*, 2007).

在各种氧化法的比较中, UV/Fenton 和 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  对双氯酚酸都显示出了较强的降解能力, 但二者相比, UV/Fenton 的效果更好. 这是因为 UV/Fenton 体系加入了  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  起到了催化剂的作用; 无光照条件下的 Fenton 法也能去除一部分目标化合物, 但效果较差, 这进一步证实了 UV 光能大量激发  $\cdot\text{OH}$  的产生, 从而提高 Fenton 反应的效率. 单独 UV 法的降解效果最差, 原因是照射到体系中的 UV 光并非全部被目标化合物吸收, 而只有被吸收的光才可以引发化合物分子中化学键的断裂, 所以, 单独 UV 光存在时所引发的降解效果最差。

#### 5 结论 (Conclusions)

1) 水中低浓度双氯芬酸的降解明显受到  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的初始浓度、pH 值的影响; 双氯芬酸初始浓度为  $20 \text{ mg L}^{-1}$  时, 降解过程的最佳 pH 值为 5. 最佳  $\text{FeSO}_4$  初始浓度为  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , 最佳  $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度为  $200 \text{ mg L}^{-1}$ .

2) 双氯芬酸的 TOC 去除率滞后于降解率, 即其矿化过程要长于其降解过程, 表明降解反应有中间产物生成。

3) 4 种光催化体系对双氯酚酸的降解能力为  $\text{UV/Fenton} > \text{UV/H}_2\text{O}_2 > \text{Fenton} > \text{UV}$ .

4) 降解前后双氯芬酸的水溶液都具有毒性, 处理后水培养小球藻 96h 后, 小球藻的  $\text{EC}_{50}$  值由原水的  $18.28 \text{ mg L}^{-1}$  提高到  $31.07 \text{ mg L}^{-1}$ , 表示处理后水的毒性降低。

5) Photo-Fenton 方法适合降解低浓度双氯芬酸及其钠盐水溶液, 且降解后其生物毒性大大降低。

责任作者简介: 熊振湖 (1956—), 男, 教授 (博士). 主要从事金属催化剂催化降解水中难降解有机污染物和超分子化学原理去除水中难降解有机污染物等方面研究。

## 参考文献 (References):

- Carlos L, Fabbri D, Alberto L, *et al*. 2008. Intermediate distributions and primary yields of phenolic products in nitrobenzene degradation by Fenton's reagent [J]. *Chemosphere*, 72 (6): 952—958
- González O, Sans C, Espugás S. 2007. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton toxicity inhibition and biodegradability assessment of intermediates [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (3): 459—464
- Gustavo Trov A, Santos Melo S, Pupo Nogueira R. 2008. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process-application to sewage treatment plant effluent [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198(2-3): 215—220
- Hartmann J, Barfels P, Mau U, *et al*. 2008. Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts [J]. *Chemosphere*, 70(3): 453—461
- Marion L, Gerhard M, Thomas L. 2009. Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac based on long-term measurements of the aquatic input [J]. *Environment International*, 35(2): 363—368
- Norihito N, Hiroyuki S, Ayako M, *et al*. 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant [J]. *Water Research*, 41 (19): 4373—4382
- Rizzo L, Meric S, Kassinos D, *et al*. 2009. Degradation of diclofenac by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays [J]. *Water Research*, 43(4): 979—988
- Roberto R, Rodriguez A, Antonio Perdigón-Molina J, *et al*. 2009. Oxidation of dissolved organic matter in the effluent of a sewage treatment plant using ozone combined with hydrogen peroxide ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3): 311—318
- Saritha P, Apama C, Himabindu V, *et al*. 2007. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2-nitrophenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3): 609—614
- Stilten D, Zihke S, Lamschütz M, *et al*. 2008. Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents [J]. *Science of the Total Environment*, 405(1-3): 310—316
- Zhang Y J, Geßler S, Gal C. 2008. Carbamazepine and diclofenac Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies [J]. *Chemosphere*, 73(8): 1151—1161