

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.13.013

# Fenton氧化法降解水中致嗅物质2,3,6-三氯苯甲醚

冯桂学, 陈燕, 孙韶华, 赵清华, 贾瑞宝  
(山东省城市供排水水质监测中心, 山东 济南 250021)

**摘要:** 采用Fenton高级氧化法降解致嗅物质2,3,6-三氯苯甲醚(2,3,6-TCA),考察其降解效果及动力学,探讨了溶液pH、 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 物质的量之比、 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度和反应时间对Fenton氧化法降解2,3,6-TCA的影响,并确定了最佳反应条件。结果表明,在溶液pH为3.0、 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 物质的量之比为1:136、 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为16 mg/L、反应时间为10 min条件下,Fenton氧化法可有效降解水中2,3,6-TCA,降解率可以达到91.6%。Fenton氧化法降解水中2,3,6-TCA的过程符合准一级动力学,且其反应速率常数随2,3,6-TCA初始浓度的升高而降低。水中2,3,6-TCA在Fenton氧化作用下主要发生脱氯反应,生成二氯苯酚。可见,Fenton高级氧化法可以有效应对水中致嗅物质2,3,6-三氯苯甲醚污染问题。

**关键词:** Fenton氧化法; 致嗅物质; 2,3,6-三氯苯甲醚; 影响因素; 反应动力学

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)13-0078-05

## Fenton Oxidation for Degradation of Odorous Compound 2, 3, 6-trichloroanisole in Water

FENG Gui-xue, CHEN Yan, SUN Shao-hua, ZHAO Qing-hua, JIA Rui-bao  
(Shandong Water and Wastewater Monitoring Center, Jinan 250021, China)

**Abstract:** The performance and kinetics of Fenton advanced oxidation process for odorous compound 2, 3, 6-trichloroanisole degradation in water were investigated, the effects of solution pH, molar ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  concentration and reaction time on the degradation of 2, 3, 6-trichloroanisole were discussed, and the optimum conditions for the degradation of 2, 3, 6-trichloroanisole were determined. When the reaction conditions were as follows: solution pH of 3.0, molar ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  of 1:136,  $\text{Fe}^{2+}$  concentration of 16 mg/L and the reaction time of 10 min, Fenton oxidation effectively degraded 2, 3, 6-trichloroanisole in water with an removal efficiency of 91.6%. The degradation of 2, 3, 6-trichloroanisole by Fenton advanced oxidation process conformed to quasi-first-order kinetics, and the reaction rate constant decreased with the increase of the initial concentration of 2, 3, 6-trichloroanisole. Fenton oxidation for the degradation of 2, 3, 6-trichloroanisole was dominated by dechlorination, and the intermediate product was dichlorophenol. Therefore, Fenton advanced oxidation is an effective process to deal with the pollution of 2, 3, 6-trichloroanisole in water.

基金项目: 山东省中央引导地方科技发展资金资助项目(YDZX20203700001642); 山东省自然科学基金资助面上项目(ZR2021ME166); 山东省重点研发计划项目(2020CXGC011406); 山东省“饮用水安全保障技术”泰山学者建设工程专项(ts201712084)

通信作者: 贾瑞宝 E-mail: jiaruibao68@126.com

**Key words:** Fenton oxidation; odorous compound; 2, 3, 6-trichloroanisole; influencing factor; reaction kinetics

近年来,世界范围内饮用水中嗅味事件发生的频率越来越高,已经成为水质工作者关注的焦点。2,3,6-三氯苯甲醚(2,3,6-TCA)是藻类或微生物分泌的典型致嗅物质,当其含量在10 ng/L以上时就会产生令人不悦的土霉味,严重影响人们的感官,甚至会导致恶心、胸闷、腹泻等症状。而常规处理工艺,如混凝、沉淀、过滤、消毒等对水中2,3,6-TCA的降解效果较差<sup>[1-2]</sup>。因此,寻求有效的处理方法和控制手段迫在眉睫。

目前,比较有效的降解水中2,3,6-TCA的工艺主要有活性炭吸附、生物氧化和化学氧化等<sup>[3-4]</sup>,其中Fenton高级氧化法以其广泛而有效的氧化能力受到广泛关注。该方法价格低廉、反应物易得、操作简单、反应产物对环境友好、无二次污染,以及无需复杂的设备,已广泛应用于处理难降解有机物。Fenton试剂是由H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与均相或非均相催化剂构成的混合体系,该体系产生的·OH通过进攻有机分子进行氧化反应,进而矿化有机物,达到降解污染物的目的<sup>[5-9]</sup>。

笔者分析了溶液pH、Fe<sup>2+</sup>与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>物质的量之比、Fe<sup>2+</sup>浓度和反应时间对Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的影响,并确定了最佳反应条件。通过降解反应动力学模拟,探讨了Fenton高级氧化法对2,3,6-TCA的降解过程。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验药剂:七水硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,分析纯)、30%过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,分析纯)、硫酸(优级纯)、亚硫酸钠(分析纯)、2,3,6-三氯苯甲醚(甲醇中标准品,100 mg/L)。

试验仪器:气相色谱质谱仪、超高分辨率气质联用仪、pH计、六联数显恒温磁力加热搅拌器。

### 1.2 试验方法

pH对Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的影响:将1 000 mL浓度为50 μg/L的2,3,6-TCA溶液分别加入13个锥形瓶中,用稀硫酸或氢氧化钠调节溶液pH分别为1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、8.0、10.0,再加入4 mL浓度为

20 g/L的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O溶液和4 mL的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,在磁力搅拌器上以120 r/min的转速反应30 min后,加入15 mL浓度为200 g/L的亚硫酸钠溶液终止反应,测定2,3,6-TCA浓度。

Fe<sup>2+</sup>与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>物质的量之比对Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的影响:将1 000 mL浓度为50 μg/L的2,3,6-TCA溶液分别加入5个锥形瓶中,各加入1、2、4、8、10 mL浓度为20 g/L的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O溶液和1、2、4、8、10 mL的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,用稀硫酸将溶液pH调节为3.0,以120 r/min的转速反应120 min后,加入15 mL浓度为200 g/L的亚硫酸钠溶液终止反应,然后测定2,3,6-TCA浓度,从而确定投加Fe<sup>2+</sup>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>最佳物质的量之比。

Fe<sup>2+</sup>浓度对Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的影响:将1 000 mL浓度为50 μg/L的2,3,6-TCA溶液分别加入7个锥形瓶中,各加入0.5、1、2、4、6、8、10 mL浓度为20 g/L的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O溶液,移取一定量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液使得溶液中Fe<sup>2+</sup>与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>物质的量之比为1:136。用稀硫酸将溶液pH调节为3.0后开始搅拌并计时,反应120 min后加入15 mL浓度为200 g/L的亚硫酸钠溶液终止反应,测定2,3,6-TCA浓度。

反应时间对Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的影响:将1 000 mL浓度为50 μg/L的2,3,6-TCA溶液的pH调节为3.0,加入4 mL浓度为20 g/L的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O溶液,再加入4 mL 30%的双氧水,以120 r/min的转速进行反应,在2、5、10、30、60、120、240 min分别加入200 g/L的亚硫酸钠溶液15 mL终止反应,测定2,3,6-TCA浓度。

### 1.3 检测项目及方法

采用固相萃取-气相色谱质谱法检测2,3,6-三氯苯甲醚浓度。反应后的溶液静置30 min,用固相萃取法进行富集。分别用5 mL甲醇和5 mL纯水对HLB固相萃取小柱进行活化。水样萃取体积为1 L,上样速度为10 mL/min,采用2 mL二氯甲烷和乙酸乙酯混合液(1:1)对固相萃取小柱进行洗脱,将洗脱液准确定容至2 mL。对固相萃取富集后的洗脱液采用气相色谱质谱法进行检测,色谱条件:色谱

柱为HP-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯氦气,流速为1.0 mL/min;进样口温度为250℃,不分流进样,进样量为1 μL;程序升温条件为50℃(1 min)、8℃/min升至180℃(3 min)。传输线温度为280℃。质谱条件:EI离子源温度为230℃,电子能量为70 eV,采用单离子监测(SIM)模式进行定量,定量离子 $m/z$ 为210,参考离子 $m/z$ 为195、167。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH对2,3,6-TCA降解率的影响

Fenton高级氧化法在酸性条件下会生成 $\cdot\text{OH}$ ,若pH过高不仅会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生,而且会使 $\text{Fe}^{2+}$ 以氢氧化物沉淀形式析出,进而影响催化能力。但当pH过低时, $\text{H}^+$ 浓度过高, $\text{Fe}^{3+}$ 不能顺利地还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,催化反应亦受阻。因此pH的变化直接影响 $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ 的络合平衡体系,从而影响Fenton试剂的氧化能力。

图1为pH对Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的影响。可以看出,在pH为1.0~3.0的条件下,对2,3,6-TCA的降解率逐渐增加,且pH为3.0时降解率最大,为79.4%。继续增大pH,2,3,6-TCA降解率逐渐降低;pH达到5.0后,2,3,6-TCA降解率快速下降;至pH为10.0时,Fenton氧化几乎终止。因此,Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的最佳pH为3.0。

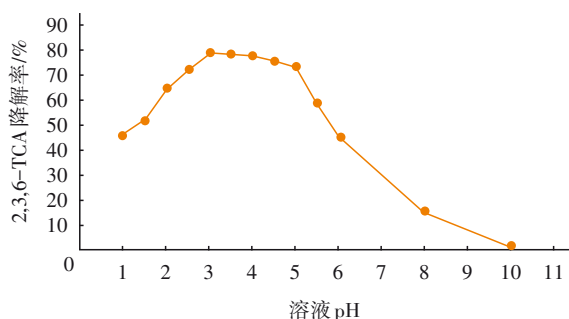
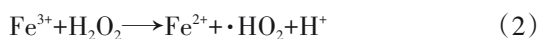


图1 pH对2,3,6-TCA降解率的影响

Fig.1 Effect of pH on 2,3,6-trichloroanisole degradation rate

### 2.2 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量对2,3,6-TCA降解率的影响

Fenton高级氧化法主要通过产生强氧化性的自由基来降解有机污染物,该氧化法的作用机理如式(1)~(3)所示。



$\text{Fe}^{2+}$ 是催化剂, $\text{H}_2\text{O}_2$ 是氧化剂。在无 $\text{Fe}^{2+}$ 条件下, $\text{H}_2\text{O}_2$ 难以产生自由基。当 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度很低时,反应(1)速度很慢,自由基的产量较小,整个过程受到限制。当 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度过高时,会将 $\text{H}_2\text{O}_2$ 还原且其被氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ ,造成出水色度增加。因此,需要探讨 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 最佳物质的量之比,以提高对污染物的降解效率。

$\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的投加量对Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的影响如图2所示。可以看出,随着 $\text{Fe}^{2+}$ 及 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量的增加,2,3,6-TCA降解率逐渐增大。当 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量分别为0.287 6、39.16 mmol时,对2,3,6-TCA的降解率达到98.3%,继续增加 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量时,2,3,6-TCA降解率增加不明显。

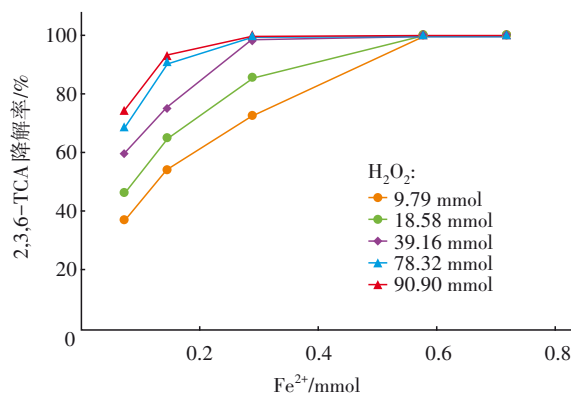


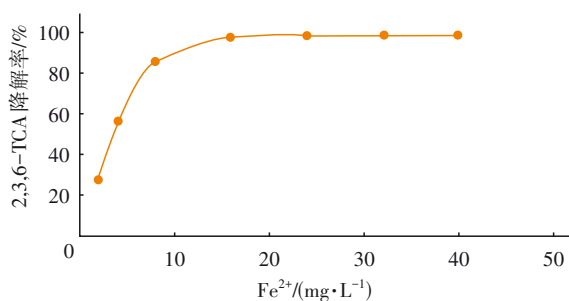
图2  $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量对2,3,6-TCA降解率的影响

Fig.2 Effect of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosages on 2,3,6-trichloroanisole degradation rate

从成本及效率角度出发,当 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量分别为0.287 6、39.16 mmol时,对2,3,6-TCA的降解效果最佳,因此确定 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 最佳物质的量之比为1:136。实际生产中,为了降低成本,可以考虑在Fenton体系中引入光、电、声等方法,改善应用条件和范围,提高Fenton高级氧化体系对2,3,6-TCA的降解率。

### 2.3 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度对2,3,6-TCA降解率的影响

图3为 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度对2,3,6-TCA降解率的影响。从图3可以看出, $\text{Fe}^{2+}$ 浓度越高,2,3,6-TCA降解率越大。当 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为16 mg/L时,对2,3,6-TCA的降解率达到97.8%。继续增加 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度后,2,3,6-TCA降解率增长变缓。综合以上分析,确定 $\text{Fe}^{2+}$ 的最佳浓度为16 mg/L。

图3  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度对2,3,6-TCA降解率的影响Fig.3 Effect of  $\text{Fe}^{2+}$  concentration on 2,3,6-trichloroanisole degradation rate

## 2.4 反应时间对2,3,6-TCA降解率的影响

分析反应时间对2,3,6-TCA降解率的影响,结果如图4所示。

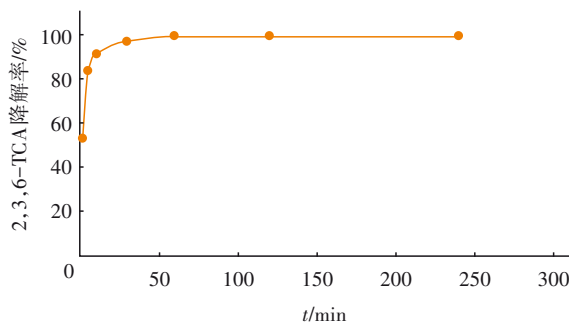


图4 反应时间对2,3,6-TCA降解率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on 2,3,6-trichloroanisole degradation rate

从图4可以看出,反应开始后2,3,6-TCA降解率快速增加,反应5 min时降解率达到82.9%,10 min时达到91.6%,之后变得平缓,到60 min时反应已基本完成,降解率为99.6%。分析原因, $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的反应速度很快,反应初期 $\cdot\text{OH}$ 的生成速度很快,因此对2,3,6-TCA的降解过程迅速。当 $\text{Fe}^{2+}$ 被氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ 后, $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的反应速度较慢,生成的 $\cdot\text{OH}$ 数量减少,因此对2,3,6-TCA的降解趋于缓慢。可见,在本试验条件下,Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的最佳反应时间为10 min。

## 2.5 反应动力学分析

假设Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的过程符合一级动力学方程。在初始pH为3.0、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为80 mg/L、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量为2.22 mg/L条件下,不同2,3,6-TCA初始浓度下的一级动力学拟合曲线如图5所示( $k$ 为反应速率常数, $R^2$ 为线性相关系数)。可见,Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA符合准一级动力学模型,且其反应速率常数 $k$ 随着

2,3,6-TCA初始浓度的升高而降低。

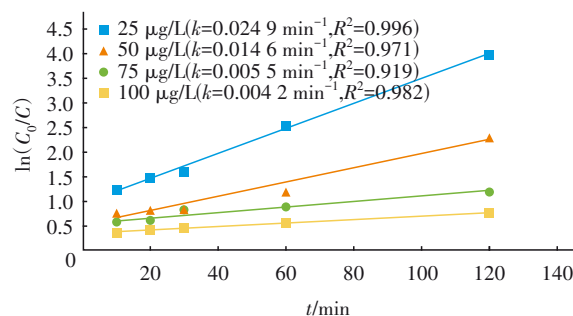


图5 Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA的动力学拟合曲线

Fig.5 Kinetic fitting curve of degradation of 2,3,6-trichloroanisole by Fenton advanced oxidation process

## 2.6 降解机理分析

采用超高分辨率气质联用仪对Fenton高级氧化法降解致嗅物质2,3,6-TCA的中间产物进行分析,并推测氧化途径,结果如图6所示。可以看出,色谱图上出现了除2,3,6-TCA以外的其他色谱峰,表明了2,3,6-TCA经Fenton氧化后产生了其他中间化合物。经过NIST谱库检索,判断其最主要的降解产物为二氯苯酚。

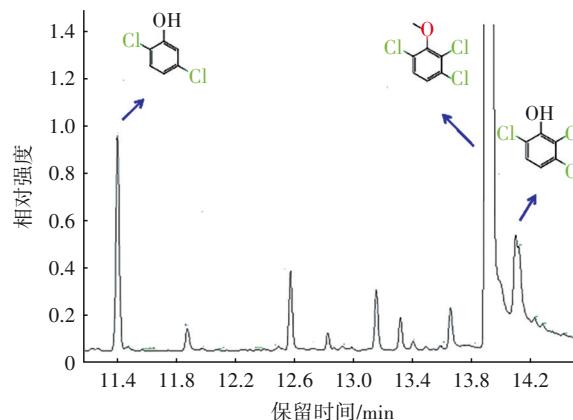


图6 Fenton高级氧化法降解2,3,6-TCA中间产物色谱结果

Fig.6 Chromatogram results of degradation products of 2,3,6-trichloroanisole

因此可以推断,Fenton氧化法主要通过氧化脱氯途径降解2,3,6-TCA。Fenton体系中,2,3,6-TCA在 $\cdot\text{OH}$ 的进攻下形成的形态非常不稳定,苯环上的醚基团极易发生重排,即甲基上的氢原子容易脱落转移到缺电子的氧原子上,接着碳氧键断开,— $\text{CH}_2$ 基团脱落,2,3,6-TCA形成了2,3,6-三氯苯酚。 $\cdot\text{OH}$ 继续攻击2,3,6-三氯苯酚苯环上的C—Cl键,使氯原子被氧化脱去,从而形成二氯苯酚化合物,如图7所示。



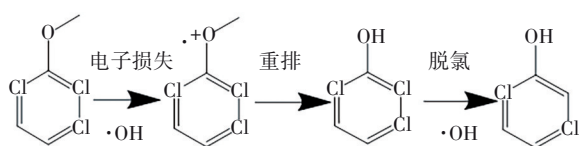


图7 Fenton 高级氧化法降解2,3,6-TCA的途径

Fig.7 Degradation pathway of 2,3,6-trichloroanisole by Fenton advanced oxidation process

### 3 结论

Fenton 高级氧化法产生的羟基自由基对2,3,6-三氯苯甲醚的降解效果显著,在pH为3.0、 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 物质的量之比为1:136、 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为16 mg/L、反应时间为10 min的条件下,降解率可以达到91.6%。动力学分析结果表明,Fenton氧化法降解水中2,3,6-三氯苯甲醚的过程符合准一级动力学,且其反应速率常数随2,3,6-三氯苯甲醚初始浓度的升高而降低。Fenton 高级氧化法降解2,3,6-三氯苯甲醚的主要途径为氧化脱氯反应。

### 参考文献:

- [1] 徐祺琪,陈维芳,沈晓慧,等. Fenton 高级氧化技术去除水中有机污染物2-MIB的影响因素研究[J]. 水资源与水工程学报,2014(2): 158-161.  
XU Qiqi, CHEN Weifang, SHEN Xiaohui, *et al.* Study on factors affecting removal of organic pollutant 2-MIB in water by using Fenton advanced oxidation process [J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2014 (2): 158-161(in Chinese).
- [2] 冯桂学,刘莉,顿咪娜,等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定水中10种臭味物质的含量[J]. 理化检验-化学分册,2017,53(5):502-506.  
FENG Guixue, LIU Li, DUN Mina, *et al.* SPE-GC-MS determination of 10 odorous materials in water [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53 (5): 502-506 (in Chinese).
- [3] 贾瑞宝,孙韶华,宋武昌,等. 引黄供水系统水质安全现状及保障对策研究[J]. 给水排水,2010,36(Z1): 26-29.  
JIA Ruibao, SUN Shaohua, SONG Wuchang, *et al.* State and guarantee countermeasures of Yinhuang water supply system in Yellow River downstream region [J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(Z1): 26-

29 (in Chinese).

- [4] JO C H, DIETRICH A M, TANKO J M. Simultaneous degradation of disinfection byproducts and earthy-musty odorants by the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  advanced oxidation process [J]. Water Research, 2011, 45 (8):2507-2516.
- [5] LI R C, JIN X Y, MEGHARAJ M, *et al.* Heterogeneous Fenton oxidation of 2, 4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264:587-594.
- [6] MITSIKA E E, CHRISTOPHORIDIS C, FYTIANOS K. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology [J]. Chemosphere, 2013, 93 (9): 1818-1825.
- [7] 卜庆伟,赵亭月,刘健,等. Fenton氧化预处理磷酸酯阻燃剂生产废水[J]. 水资源保护,2016,32(2): 90-92.  
BU Qingwei, ZHAO Tingyue, LIU Jian, *et al.* Pretreatment of phosphoric ester flame-retardant wastewater with Fenton oxidation technique [J]. Water Resources Protection, 2016, 32 (2): 90-92 (in Chinese).
- [8] 郭伟,宋虹,孙剑辉. MFC强化去除氯霉素及其动力学研究[J]. 环境科学与技术,2018,41(12):62-66.  
GUO Wei, SONG Hong, SUN Jianhui. Removal and kinetics study of chloramphenicol in microbial fuel cells with co-substrate [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(12):62-66 (in Chinese).
- [9] 厉鹏远,邱立平,孙绍芳,等. 强化传统芬顿/类芬顿氧化效能的研究进展[J]. 中国给水排水,2021,37(10): 34-40.  
LI Pengyuan, QIU Liping, SUN Shaofang, *et al.* Research progress on enhancing the oxidation efficiency of traditional Fenton/Fenton-like process [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(10):34-40(in Chinese).

作者简介:冯桂学(1983-),女,山东德州人,硕士,高级工程师,主要研究方向为水质检测与处理技术。

E-mail:fengguixue11@163.com

收稿日期:2022-01-12

修回日期:2022-03-06

(编辑:任莹莹)