

# 不同高级氧化法处理苯扎氯铵研究进展

代聪聪, 范绮雯, 王新媛, 刘红艳, 申宝堂, 张建强\*, 曹荣安\*

(黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江大庆 163319)

**摘要:** 苯扎氯铵是一种季铵盐类杀菌剂, 广泛应用于食品加工、医疗环境以及家庭中, 尤其是其在化工生产中的应用导致对水环境造成污染。传统生物处理方法无法有效降解苯扎氯铵, 高级氧化技术受到了广泛关注。文章综述了臭氧氧化技术、光催化氧化技术、Fenton 氧化技术、过硫酸盐氧化技术等, 并对以上技术的优缺点和机理进行了阐述, 结合近年来高级氧化技术在苯扎氯铵污染物处理中的应用进展, 对它们的降解效果和降解路径进行了分析。为今后高级氧化技术处理苯扎氯铵污染物的进一步研究和应用提供参考。

**关键词:** 苯扎氯铵; 高级氧化工艺; 降解

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.10.0911

## Progress in the Treatment of Benzalkonium Chloride by Different Advanced Oxidation Methods

DAI Congcong, FAN Qiwen, WANG Xinyuan, LIU Hongyan, SHEN Baotang, ZHANG Jianqiang\*, CAO Rongan\*

(College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

**Abstract:** Benzalkonium chloride is a quaternary ammonium salt bactericide, which is widely used in food processing medical environment, medical environment family and family, and especially its application in chemical production has led to the contamination of the aquatic environment. Traditional biological treatment methods cannot effectively degrade benzalkonium chloride, and advanced oxidation technology has received widespread attention. The article reviewed the ozone oxidation technology, photocatalytic oxidation technology, Fenton oxidation technology, persulfate oxidation technology, etc., and elaborated the advantages and disadvantages of the above technologies and mechanisms, and analyzed their degradation effects and degradation pathways in the light of the progress of the application of advanced oxidation technology in the treatment of benzalkonium chloride pollutants in recent years. It provides reference for further research and application of advanced oxidation technology in the treatment of benzalkonium chloride pollutants in the future.

**Key words:** benzalkonium chloride; advanced oxidation process; degradation

在全球新冠病毒疫情期间, 季铵盐 (Quaternary Ammonium Compounds, QACs) 作为阳离子表面活性剂和消毒剂被广泛使用<sup>[1]</sup>, 其中包括苯扎氯铵 (Benzalkonium Chlorides, BACs) 广泛作为个人护理和日化产品的有效成分, 如洗手液、消毒喷雾剂、卫生湿巾、创可贴和木材防腐剂等<sup>[2-4]</sup>。同时由于其有效杀菌作用, 还用于 COVID-19 病毒的控制<sup>[5,6]</sup>, 特别是在新型冠状病毒疫情中酒精短缺的情况下, BACs 已成为无酒精卫生手部消毒产品中常用的有效成分<sup>[7-9]</sup>。BACs 是不同偶数烷基链长度的烷基苄基二甲基氯化铵的混合物, 其结构中阳离子部分由中心氮原子连接四个官能团组成, 阴离子部分为氯离子<sup>[10]</sup>, 如图 1 所示<sup>[11]</sup>。其中, 十二烷基二甲基苄基氯化铵 (Dodecyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride, DDBAC,  $C_{21}H_{38}NCl$ ) 最常用的 BACs 之一, 常作为商业消毒剂和相转移剂的有效成分<sup>[12]</sup>。

收稿日期: 2024-06-28

基金项目: 中央引导地方科技发展专项 (DQZY22D006); 黑龙江八一农垦大学学成、引进人才科研启动 (XYB202117)

作者简介: 代聪聪 (2000-), 女, 在读硕士, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: 1608626578@qq.com

通讯作者: 张建强 (1982-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 畜产品加工与贮藏, E-mail: zjq049@163.com; 曹荣安 (1980-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: racao@163.com

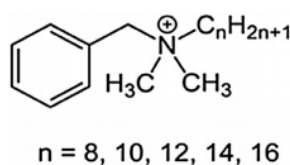


图1 苯扎氯铵化学结构

Fig.1 Chemical structure of benzalkonium chloride

由于 BACs 的广泛使用可能会对生态系统和人类健康造成危害, 迫切需要开发有效的方法来安全处理含 BACs 的废水。因此, 以先进氧化技术为代表的新型降解方法逐渐受到研究人员的关注<sup>[13-16]</sup>。本文围绕高级氧化技术对 BACs 降解应用研究进行了综述, 讨论包括臭氧氧化、光催化氧化、Fenton 氧化、过硫酸盐氧化法等几种高级氧化技术的特点, 对 BACs 的降解机制和降解效率进行总结, 同时深入探讨各个氧化方法的优缺点, 最后对未来的研究苯扎氯铵提供参考, 以期更好的保障生态环境安全和人类健康。

## 1 苯扎氯铵的污染现状及危害

BACs 通常作为非氧化抗菌剂被广泛使用, 研究发现在世界各地的城市污水和地表水中均检出大量的 BACs<sup>[17]</sup>。DDBAC 在水、土壤、动物、植物和微生物之间的循环, 可能对生物体产生毒害并威胁人类健康<sup>[18]</sup>。据报道, 城市污水处理厂进水和出水检出的 BACs 浓度分别为 25~170  $\mu\text{g/L}$  和 0.3~4.1  $\mu\text{g/L}$ <sup>[19]</sup>, 医院和洗涤废水中 BACs 浓度高达 2 800  $\mu\text{g/L}$ <sup>[20]</sup>, 最高可达 6 500  $\mu\text{g/L}$ <sup>[5]</sup>。在进行污水处理时, BACs 大量用于反渗透工艺来防止膜的生物污染, 从而造成其在反渗透浓缩液中含量增加<sup>[21,22]</sup>, 它作为水力压裂液中的非氧化抗菌剂, 也常用于非常规页岩气的开采<sup>[23]</sup>。

BACs 广泛用于食品加工环境, 以确保食品的微生物安全性, 然而使用不当, 如消毒后冲洗不足或剂量不足, 可能导致细菌产生耐药性, 这引起了人们对 BACs 在促进耐药菌株出现中的作用的担忧<sup>[24,25]</sup>。在过去几年中, 许多与食物相关的革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌都报道了对 BACs 的耐药性<sup>[26]</sup>。在食品加工链中普遍使用消毒剂可能携带编码抗生素交叉抗性的基因, 从而对公共卫生构成新的威胁<sup>[27]</sup>。例如, BACs 广泛用于食品工业的表面、器具和仪器的消毒, 增加了沙门氏菌等耐药性细菌出现的可能。

乳制品生产加工系统都使用 BACs 作为消毒剂, 根据规定的乳制品加工操作, 在奶牛场设施表面与环境设备消毒, 采用高浓度苯扎氯铵消毒喷雾对加工车间、操作设备及牛舍进行杀菌消毒, BACs 浓度为 1 000~5 000 mg/L。乳制品生产加工系统中使用的 DDBAC, 对生物群具有毒性, 对生物降解有明显的抑制作用<sup>[28]</sup>。世界各地的牛奶和奶制品中经常发现 DDBAC 残留, 导致经济损失、潜在的健康风险、乳制品的巨大浪费和重大的环境负担<sup>[29]</sup>。因此, 美国食品和药物管理局为牛奶中的 DDBAC 设定了残留耐受水平<sup>[30]</sup>。此外, 牛奶中 DDBAC 的最大残留限量 (Maximum Residue Limits, MRLs) 已由欧盟委员会确定在 0.1 mg/kg 范围内<sup>[31,32]</sup>。

毒理学研究表明, 环境中的 BACs 对机体有潜在的毒性风险, 尤其对哺乳动物和水生动物具有急性和慢性毒性, 比如对藻类、水蚤、轮虫、原生动物的半最大效应浓度 (Concentration for 50% of Maximal Effect,  $\text{EC}_{50}$ ) 为 21~2 940  $\mu\text{g/L}$ <sup>[33-35]</sup>。有报道称, 长期使用含有 DDBAC 的外用药物也会导致人角膜细胞膜的破坏, 导致上皮屏障功能受损, 并增加溶血磷脂, 同时也会降低人角膜上皮细胞中的磷脂<sup>[36-38]</sup>。此外, 长期接触 DDBAC 对无脊椎动物、哺乳动物和植物细胞造成神经毒性和基因毒性影响, 包括 DNA 损伤和细胞分裂抑制<sup>[39]</sup>。由于蜜蜂的生存依赖于采集水、植物花蜜和花粉, 土壤和水中的 DDBAC 污染会向植物迁移, 威胁着蜜蜂的生存, 导致农业的损失以及生态环境的破坏<sup>[40]</sup>。欧盟修订的 (European Commission, EC) No.1272/2008 条例中表明, 将 BACs 列为“对水生生物具有极高毒性”的物质, 并且认为对其共存污染物的迁移性和生物利用性产生巨大影响<sup>[41]</sup>。

## 2 高级氧化降解 BACs 降解的研究进展

高级氧化技术 (Advanced Oxidation Process, AOPs) 是一种处理污染物的创新方法, 具有反应速度快、效率高、无二次污染等优点, 使其在降解污染物领域得到广泛应用<sup>[42-45]</sup>。高级氧化过程中可以生成羟基自由基、超氧自由基、硫酸盐自由基、单线态氧等活性物质<sup>[46]</sup>, 而且自由基的高反应性保证了降解的有效性, 通

过攻击污染性有机物质,从而达到降解目的<sup>[47]</sup>。与传统的降解方法相比,高级氧化技术避免了副产物的产生<sup>[48]</sup>,还可以提高废水的生物降解能力。

## 2.1 臭氧催化氧化技术

### 2.1.1 臭氧氧化的催化机理

臭氧作为强氧化剂(2.07 V)通过与污染物反应产生臭氧分子和羟基自由基有效去除有机污染物或灭活微生物,起到杀菌效果<sup>[49-51]</sup>。臭氧氧化技术有两种机制降解有机污染物(图2)<sup>[52]</sup>:(1)分子臭氧的直接亲电攻击;(2)臭氧分解过程中产生的OH自由基间接与有机物反应。在O<sub>3</sub>作用时,O<sub>3</sub>在溶液中的传质是非均匀传递,容易发生自由基链式反应生成氧化能力很强的OH自由基。臭氧分子直接与污染物发生四类反应:

(I)氧化还原反应,如O<sub>3</sub>与HO<sub>2</sub><sup>-</sup>(或O<sub>2</sub><sup>-</sup>)之间的反应,大多通过电子转移过程进行<sup>[53]</sup>;(II)臭氧与污染物通过环加成反应形成五元环臭氧化物结构<sup>[54]</sup>;(III)臭氧作为亲电剂可以攻击有机物的亲核位置和芳香分子中的基团,如-OH<sup>-</sup>、-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和-Cl,对芳香环与臭氧反应有显著影响;(IV)臭氧具有亲核性,特别是当化合物含有羰基或双、三氮碳键时,与分子发生亲核反应<sup>[55]</sup>。

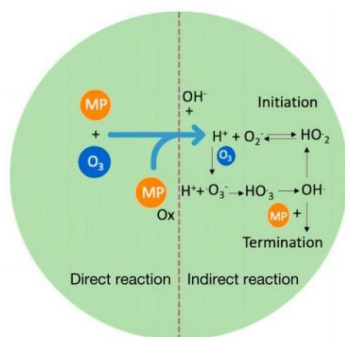


图2 水处理中臭氧的直接和间接反应途径

Fig.2 Direct and indirect reaction procedures of ozone in water treatment

### 2.1.2 臭氧氧化技术

Carbajo等<sup>[56]</sup>研究了臭氧氧化对污水中BACs的去除效果,结果显示,当O<sub>3</sub>流量为32 mg/L时,处理15 min后的废水中BACs浓度低于检测限。说明反应时间短、O<sub>3</sub>用量低的连续臭氧氧化技术是一种较好的化学-生物处理工艺,可降低BACs污染废水的毒性。通常认为组合高级氧化技术的加入可以促进O<sub>3</sub>的分解,从而产生更多的羟基自由基,使废水中的有机物被快速去除并有效矿化。

迄今为止,已经测试了多种组合类型用于臭氧氧化,如O<sub>3</sub>/Cl、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/UV等。Huang等<sup>[57]</sup>研究Cl作为催化剂在臭氧催化氧化中降解DDBAC的效果,游离氯用量从0 mg/L增加到112 mg/L时,10 min后臭氧氧化对DDBAC的去除率由22%提高到92%。此外,O<sub>3</sub>/Cl系统和臭氧氧化过程中OH的稳态浓度分别为7.5×10<sup>-14</sup> mol/L和3.3×10<sup>-14</sup> mol/L,是单一臭氧氧化过程的2.3倍,并且BACs识别到12个转化产物,其降解途径如图3a所示。

Khan<sup>[58]</sup>使用O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺去除两种BACs,苄基二甲基十二烷基氯化铵(Benzyl Dimethyl Dodecyl Ammonium Chloride, BDDA)和苄基二甲基十四烷基氯化铵(Benzyl Dimethyl Tetradecyl Ammonium Chloride, BDTA)混合物,探讨了BACs亲水组分(苯基和铵基)和疏水组分(烷基链)的25个中间体的形成和6条降解途径,其降解途径如图3b所示。研究表明,测定反应后溶液和混合细菌培养的影响,发现BACs的生物降解性随着时间的增加而增加,混合细菌培养物的生长与对照培养基一样。因此,O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化不仅可有效降低两种季铵化合物的毒性,而且提高其生物降解性。

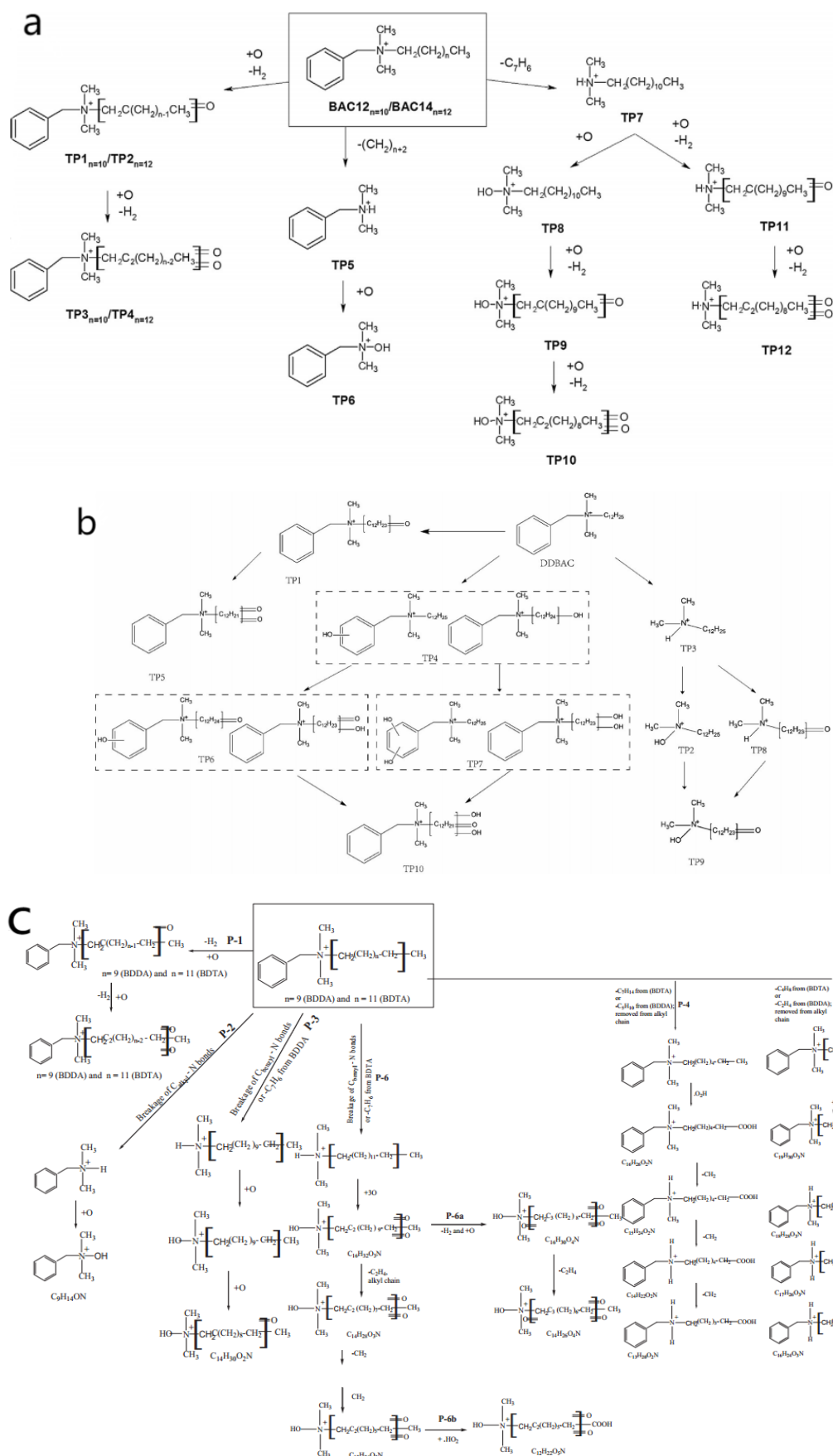


图 3 臭氧氧化降解 BACs 途径

**Fig.3 Degradations of BACs by ozone oxidation**

注：a.O<sub>3</sub>降解 BACs 途径；b.O<sub>3</sub>/Cl 降解 BACs 途径；c.O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的降解 BACs 途径。

表 1 总结了臭氧氧化降解去除 BACs 的相关研究。臭氧氧化技术对水中 BACs 的处理效果易受到水质中 pH 值参数的影响，同时臭氧在水中溶解度较低、具有生产成本大等缺陷。另一方面可以通过添加催化剂降低臭氧使用量，但是臭氧催化剂需要极其复杂的制备和合成过程，这使得它们不适合大规模生产和工业应用<sup>[59,60]</sup>。臭氧氧化技术降解 BACs 的反应机理、开发低成本高效臭氧催化剂、降低臭氧生产过程中的能耗等问题还有待于进一步探讨。

表 1 臭氧氧化去除水中 BACs 的研究应用实例

| Table 1 Research and application example of removing BACs from water by ozone oxidation |                                               |             |          |           |                                     |      |       |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------|----------|-----------|-------------------------------------|------|-------|------|
| BACs 种类                                                                                 | 组合                                            | 初始浓度/(mg/L) | 反应时间/min | 臭氧投加量     | 其他投加量/(mg/L)                        | pH 值 | 降解率/% | 参考文献 |
| BACs                                                                                    | O <sub>3</sub>                                | 10          | 15       | 32 mg/L   | NiO-NPs: 20                         | -    | >95   | [56] |
| DDBAC                                                                                   | O <sub>3</sub> /Cl                            | 38.1        | 40       | 0.6 L/min | Cl: 112                             | 6.2  | 92    | [57] |
| BDDA:BDTA                                                                               | O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 50:25       | 30       | 1.28 g/h  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 200 | 11   | 90    | [58] |

2.2 光催化氧化技术

2.2.1 光催化氧化的催化机理

光化学氧化法是在特定波长光源的照射下，利用其光量子引发自由电子的转移，与有机物进行反应，同时需要结合特定光催化剂。各种光催化剂对有机污染物的降解可以概括如下：利用大于半导体带隙的光子通量，使得电子从价带向导带移动，在价带中留下光生成空穴。随后，分离电荷载体会扩散到半导体/液体界面的催化活性位点，并发生以下反应：（1）孔洞可以将污染物直接氧化成一些副产物；（2）空穴与水反应生成具有高氧化电位的羟基自由基；（3）还原性强的电子能与 O<sub>2</sub> 反应生成超氧自由基，将难降解有机物降解为有毒或无毒的副产物，随着反应时间的延长，这些副产物可能进一步降解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[61]</sup>。光催化降解机理如图 4 所示<sup>[52]</sup>。

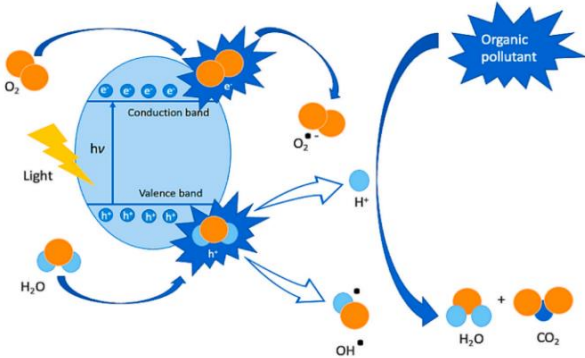
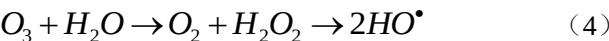
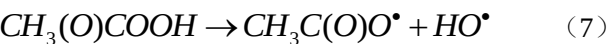


图 4 光催化降解机理

Fig.4 Mechanism of photocatalytic degradation

通过光催化与其他化学氧化剂耦合来提高光催化氧化效率，可以利用直接光活化伴随着氧化剂的非均相光活化，尤其是在紫外线诱导的光活化氧化过程中，使得各种氧化剂可以通过能量转移被紫外线激活，如 O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、PS/PMS、HClO、亚氯酸盐和 PAA<sup>[62-67]</sup>，具体反应机理如式（1）~（7）。紫外线可以诱导氧化剂活化产生自由基，从而参与污染物的降解。





2.2.2 光催化氧化技术

Huang 等<sup>[68]</sup>采用紫外光氧化法降解 DDBAC,结果表明,BACs 被 UV/Cl 降解率比单独的 UV 照射的更快,氯用量 150 mg/L 时,伪一级速率常数由 0.046/min 增加到 0.123/min,通过添加 Cl 可以增强 OH 的生成率,从而提高去除 DDBAC 的降解速率,UV 和 Cl 联合降解 DDBAC 途径见图 5。紫外光的特定波长为光化学的启动和连续运行提供能量,O<sub>3</sub>与紫外线辐射的协同作用可实现对复杂水体有机污染物的高效稳定降解,处理能力较单一臭氧氧化工艺大大提高<sup>[69]</sup>。

Yu 等<sup>[70]</sup>利用臭氧与紫外技术联用,催化氧化去除水体中的 DDBAC,结果表明 UV 对 OH 形成具有催化作用,O<sub>3</sub>投加量为 0.37 g/h、pH 值为 8.0 时,其降解率可在 20 min 内达 91%,通过中心复合设计,证明了 O<sub>3</sub>/UV 处理 DDBAC 降解过程的预测是准确可靠的。在 O<sub>3</sub>/UV 工艺过程中,可以降解难降解的有毒物质,将大分子有机物降解成小分子有机物,甚是完全矿化为 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O<sup>[71]</sup>。

高春梅等<sup>[72]</sup>研究 MIL-88A 作为催化剂下,UV/Fenton 系统对 DDBAC 的降解效果。研究表明,在 pH 值为 5 时,35 min 内对 DDBAC 去除率可达 100%。通过 UHPLC-Q-TOF 的分析,提出 DDBAC 的降解途径主要包括抽氢、苄基-氮键断裂、芳香环或烷基链上添加羟基等过程,如图 5b 所示。使用明亮发光杆菌 T3 评估 DDBAC 在降解过程中反应中间体的毒性。结果表明,在 40 min 后,发光抑制值与 DDBAC 浓度下降趋势一致,这表明急性毒性下降与溶液中 DDBAC 的去除有关。

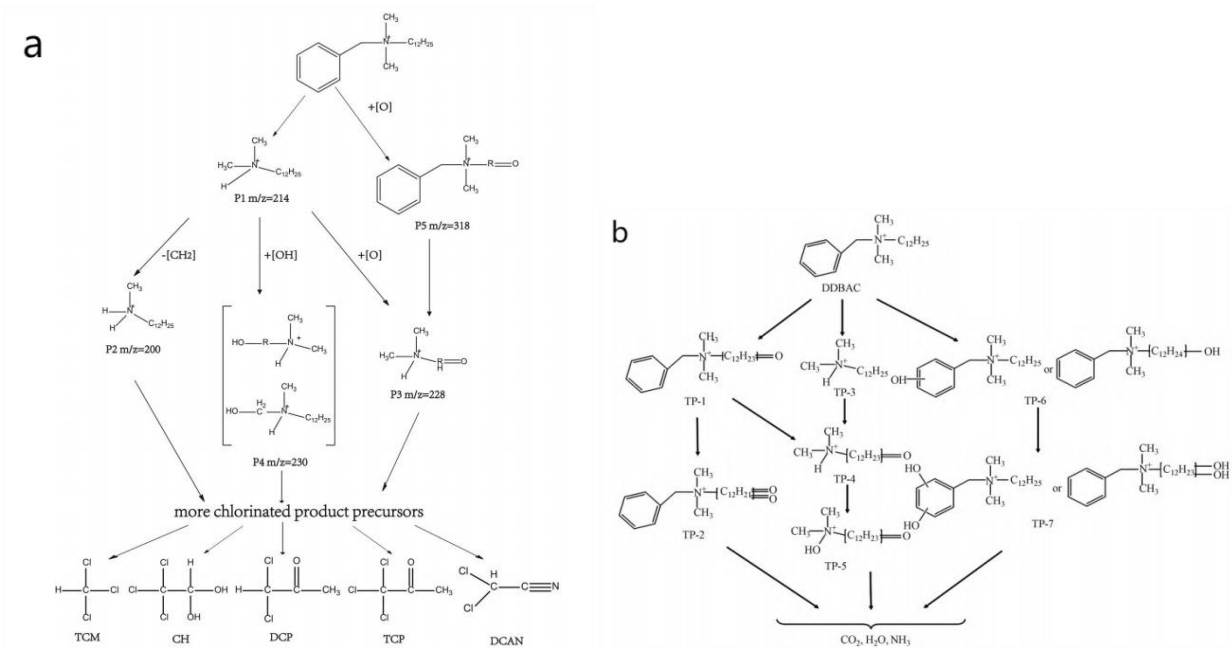


图 5 光催化降解 DDBAC 的途径

Fig.5 Procedure of DDBAC degradation by photocatalytic oxidation

注: a.UV/Cl 降解 DDBAC 的途径; b.MIL-88A/UV/Fenton 工艺对降解 DDBAC 途径。

表 2 光催化氧化降解 BACs 的研究应用实例

| Table 2 Research and application examples of photocatalytic oxidation degradation of BACs |                   |             |                         |                           |      |          |       |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------|-------------------------|---------------------------|------|----------|-------|------|
| BACs 种类                                                                                   | 组合                | 初始浓度/(mg/L) | 紫外光率                    | 其他投加量                     | pH 值 | 反应时间/min | 降解率/% | 文献   |
| DDBAC                                                                                     | UV/Cl             | 10          | 2.6 mW/cm <sup>2</sup>  | Cl: 50 mg/L               | 7    | 120      | 81.4  | [68] |
| DDBAC                                                                                     | UV/O <sub>3</sub> | 100         | 3.53 mW/cm <sup>2</sup> | O <sub>3</sub> : 0.37 g/h | 8    | 20       | 91    | [70] |

|       |                   |    |     |                                                               |   |    |     |      |
|-------|-------------------|----|-----|---------------------------------------------------------------|---|----|-----|------|
| DDBAC | MIL-88A/UV/Fenton | 40 | 可见光 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.9 mL/L<br>MIL-88A: 0.25 g/L | 5 | 35 | 100 | [72] |
|-------|-------------------|----|-----|---------------------------------------------------------------|---|----|-----|------|

虽然光催化氧化技术在去除水中污染物的研究成果已经被广泛应用，但是光催化处理 BACs 技术仍处于研究阶段，尚未工业化应用。因此，开发新型光反应器和半导体光催化剂是光催化技术未来发展方向。在催化剂方面，掺杂金属（如 Ag、Pt）、半导体金属氧化物（如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdS）和无机原子（包括 N、C、S）是拓宽吸收光谱范围和减缓电子-空穴复合的有效方法<sup>[73,74]</sup>。此外，先进的光反应器正朝着高效率、大型化、透光性好、操作简单、成本低的方向发展。表 2 列出了光催化氧化法去除 BACs 的研究应用实例。

## 2.3 Fenton 氧化技术

### 2.3.1 Fenton 氧化的催化机理

Fenton 氧化降解最好条件在 pH 值在 3.5~7.0 之间，Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 摩尔比为 150~250 时，有机物的降解率效果最好，Fenton 氧化工艺见图 6<sup>[52]</sup>。

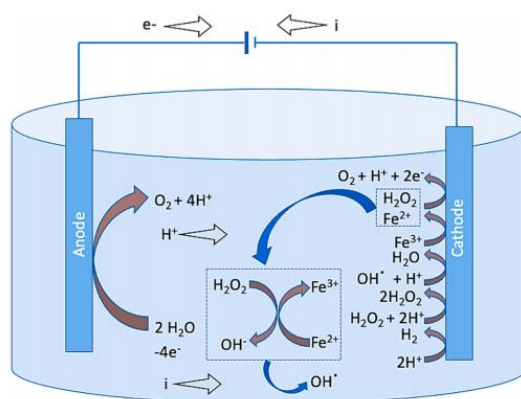
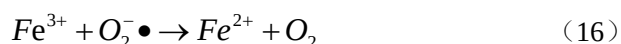
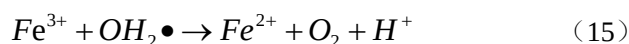
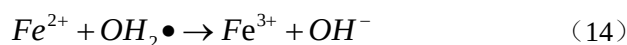
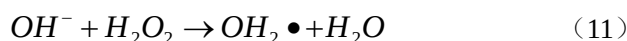
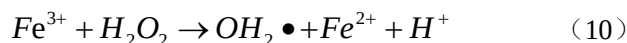
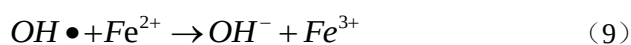


图 6 Fenton 氧化工艺

Fig.6 Fenton oxidation process

Fenton 工艺技术是基于活性氧（Reactive Oxygen Species, ROS）的产生，使用价格低廉、无毒的试剂来促进 OH 的形成<sup>[75]</sup>，OH 是一种选择性较低的强氧化剂，可以氧化有机化合物<sup>[76,77]</sup>，具体反应机理如式（8）~（16）<sup>[78]</sup>：





这些都是描述 Fenton 工艺机理的一般反应,而实际过程中所涉及的反应则更复杂,包含一系列连锁反应,实际过程主要包括引发反应、传播反应和终止反应三个步骤<sup>[79]</sup>。首先,生成 OH、O<sub>2</sub><sup>-</sup>等高活性含氧物质,引发污染物的降解反应;其次是 ROS 之间的衍生反应,ROS 与有机污染物反应形成烷基自由基和烷基过氧化氢自由基;最后,终止反应是影响整个降解过程的主要因素。因此,研究如何促进引发反应和传播反应,避免终止反应是至关重要的。

2.3.2 Fenton 氧化技术

由于 Fenton 系统氧化速率高,可以产生大量 OH,已被应用于医院污水中药物污染物的处理<sup>[80]</sup>。Hong 等<sup>[81]</sup>采用 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup>联合工艺降解废水中的 BACs,将模块化电极用于 0.22 L 催化氧化反应器中,在 12.13 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下,BACs 在 60 min 内去除率可达 91.45%。如图 7a 所示,通过气相色谱-串联质谱(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)研究 BACs 对 OH 的降解位点,进一步确定了中间体产物和降解途径。同时,采用生物燃料电池系统分析 BACs 中间体后的毒性和生物降解性,结果表明,由于 BACs 的生物转化是从季氮的烷基开始裂变,因此第一中间体是苄基二甲基胺,进一步确定 C-烷基-N 的裂变是降解 BACs 的关键步骤。

黄湾等<sup>[82]</sup>应用电芬顿氧化工艺降解水中的 BACs,其中阴、阳极材料分别为玻碳和铁丝。通过优化参数,得到最佳的 BACs 降解条件,即电流为 15 mA、曝气量为 0.15 m<sup>3</sup>/h,溶液 pH 值为 3.0。该方法对 BACs 的降解率可达到 99%。同时研究发现增加 Fe<sup>2+</sup>投加量有利于提高 BACs 降解率,而增加溶液 pH 值和电流强度则会使其降解率下降。通过 GC-MS 分析降解路径可知,主要是 C—N 和 C—C 键的断裂,最后逐步矿化为小分子,其降解途径如图 7b 所示

Doumic 等<sup>[83]</sup>探讨了 Fenton 氧化 BACs 体系反应过程的变化规律。结果表明,加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 试剂最初的几分钟内,pH 值上升到最大值,这是与反应过程中生产大量 OH 有关。因此,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度越大 pH 值的初始增加量越大,但是反应后期,pH 值降低,由于 BACs 氧化过程中反应中间体产生了羧酸。

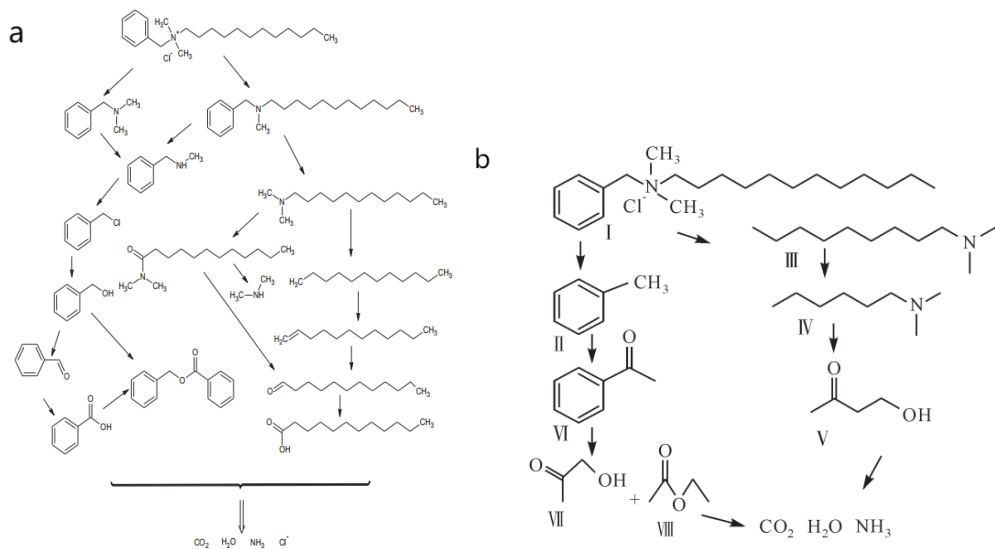


图 7 Fenton 氧化降解 BACs 机制

Fig.7 Mechanism of Fenton oxidation degradation of BACs

注: a.降解 BACs 的 GC-MS 色谱图; b.Fenton 工艺对降解 BACs 途径; c.强化电芬顿氧化工艺降解 BACs 途径。

表 3 Fenton 氧化降解 BACs 的研究实例

Table 3 Research example of Fenton oxidation degradation of BACs

| BACs 种类 | 组合                                                            | 初始浓度/(mg/L) | Fe <sup>2+</sup> 摩尔比                                                   | 其他投加量   | pH 值 | 反应时间/min | 降解率/% | 文献   |
|---------|---------------------------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------|---------|------|----------|-------|------|
| BACs    | S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /Fe <sup>2+</sup> | 100         | [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ]/[Fe <sup>2+</sup> ]=1:2 | -       | 5    | 60       | 91.45 | [81] |
| BACs    | Fenton-电化学                                                    | 10          | Fe <sup>2+</sup> :1 mmol/L                                             | A:15 mA | 3    | 300      | 99    | [82] |
| BACs    | Fenton                                                        | 100         | [Fe <sup>2+</sup> ]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0.011             | -       | 3    | 180      | 99.9  | [83] |

Fenton 氧化技术在实际应用中,不仅需要大量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和铁盐,还需要对 pH 值精准控制,pH 值是限制



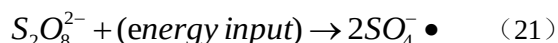
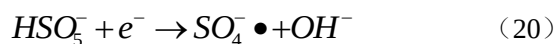
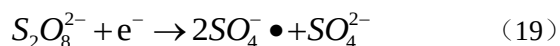
Fenton 氧化技术中  $\text{Fe}^{3+}$  含量多少的重要因素。当 pH 值大于 3 时  $\text{Fe}^{3+}$  开始析出<sup>[84]</sup>, 形成活性较低的氢氧化物。因此, 在反应过程中需要加入大量酸来维持酸性环境, 需要在排放前将 pH 值调节回中性, 这样额外增加成本, 抑制了 Fenton 氧化技术的广泛应用。

实际废水基质中含有的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  等水基质对 Fenton 系统有抑制作用, 因此需要进一步处理来减少它们对降解有机物的影响。此外, 大多数研究都集中在去除率上, 忽略了反应过程中产生有毒副产品的识别。因此, 需要评估 Fenton 氧化系统的毒性和适用性, 及时制定控制措施, 并评估对环境潜在的影响<sup>[85]</sup>。表 3 列出了一些近年来不同芬顿氧化去除 BACs 的研究实例。

## 2.4 硫酸根自由基氧化技术

### 2.4.1 硫酸根自由基氧化的催化机理

过硫酸盐在水中可电离生成过硫酸离子, 在高温、紫外线照射、过渡金属离子催化等条件下过硫酸盐也可以被活化, 产生更强的氧化活性自由基, 比如硫酸盐自由基 (Sulfate Radical, SR,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) 和 OH。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  是一种强单电子氧化剂, 具有高氧化还原电位和选择性。与羟基自由基相比, 硫酸盐自由基半衰期较长, 使其在复杂的环境基质中更容易扩散并与目标污染物接触。从机理上讲, 硫酸盐自由基可以从有机化合物中获得一个电子形成自由基阳离子, 进而从官能团中抽离一个氢原子, 或者加入到不饱和结构中形成自由基加合物。为了产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 首先必须选择适当的氧化剂激活过硫酸盐, 所以在实际应用中使用两种最强的氧化剂 (氧化还原电位: 过氧二硫酸根 (Peroxodisulfate Radical, PDS) 对正常氢电极为 2.01 V, 过氧单硫酸根 (Peroxomonosulfate, PMS) 对正常氢电极为 1.82 V 中, PMS 和 PDS 主要反应步骤见式 (17) 和 (21)<sup>[86-88]</sup>:



### 2.4.2 硫酸根自由基氧化技术

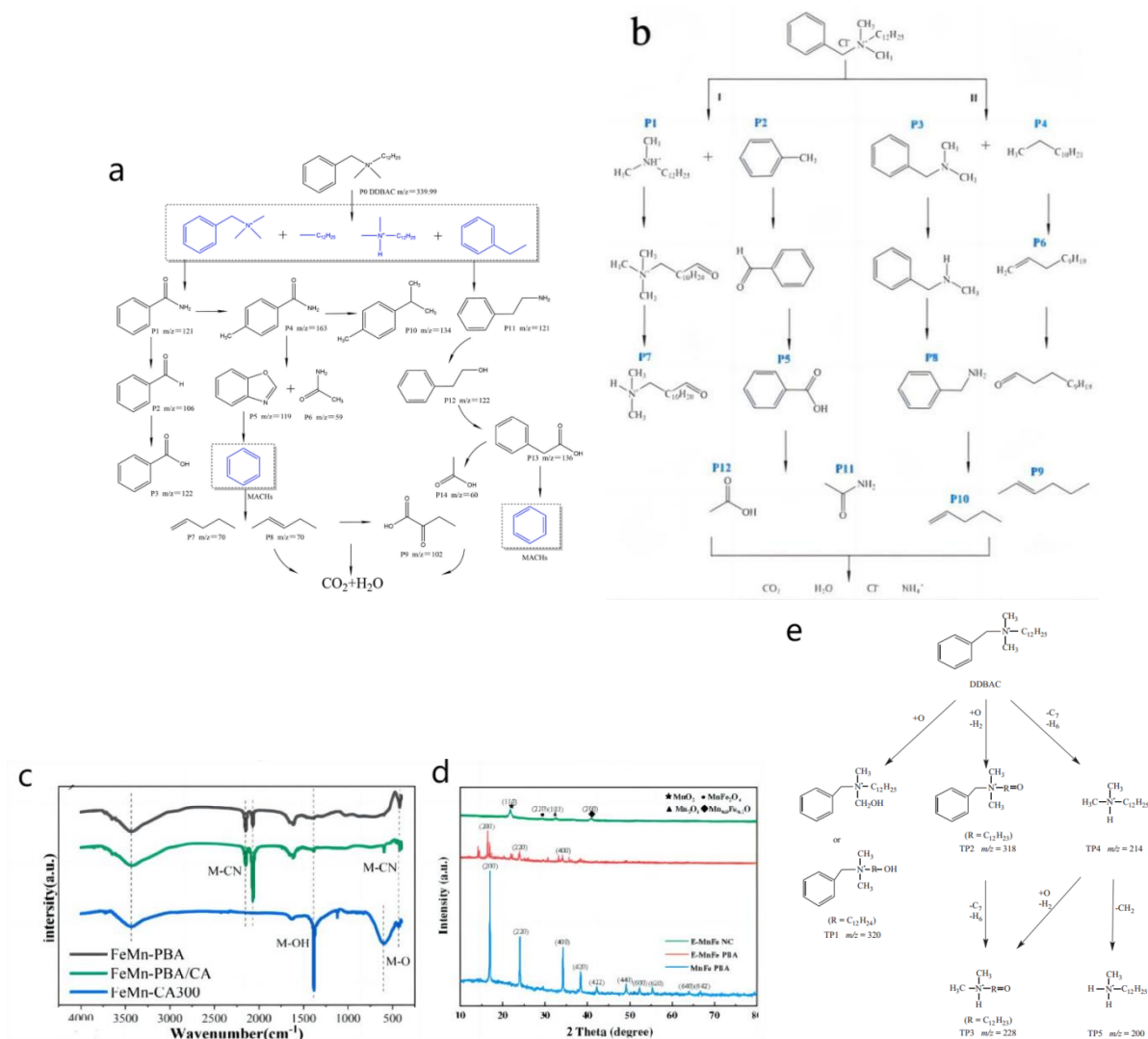
Lee 等<sup>[89]</sup>使用过 UV/PS 工艺去除废水中 DDBAC, 该过程通过热、光解和过渡金属活化产生硫酸盐自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )<sup>[90-92]</sup>。结果表明, 经过光照 30 min 苯扎氯铵溶液 (初始浓度为 0.89 mg/L) 降解率可达 98%。通过自由基猝灭实验证实了存在氧化基团 (即 OH 和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) 参加了 BACs 的降解过程。通过高效液相色谱-串联质谱 (High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, HPLC-MS/MS) 在正负两种电喷雾电离模式下对降解中间体进行分析, 提出的降解途径如图 8e 所示, 反应途径可能包括苯氮键的裂解或烷基链上的减氢、去甲基化、羟基化和减氢等过程。

Zhang 等<sup>[93]</sup>研究发现 Fe/Mn 氧化还原基团和表面羟基在 DDBAC 降解中具有重要作用。结果表明, 在 pH 值为 7 时, 80 min 内对 DDBAC 去除率可达 99.4%。通过 GC-MS 检测和密度泛函理论理论计算, 提出 BACs 的降解途径主要包括抽氢、去甲基化、脱氮和开环反应等过程, 如图 8a 所示。通过傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR Spectrometer, FTIR) 分析催化剂表面的化学官能团, 这表明催化剂氧化过程中产生了大量的羟基, CN 键吸收峰消失。证实了羟基、硫酸盐自由基和单线态氧能有效提高降解效率, 其中硫酸盐自由基起着至关重要的作用, 如图 8c 所示。

Xue 等<sup>[94]</sup>研究了 FeMn-CA300 金属复合物激活过硫酸盐体系对废水中 BACs 的降解效能。如图 8d 所示, 通过电化学标准以及对 BACs 降解效果考察, 发现主要晶体的结构发生了轻微变化, 而且峰值信号的降低表明了部分有序结构的丧失和不饱和位点的产生。在 FeMn-CA300/PMS 反应体系中, BACs 的降解率随着提高 FeMn-CA300 催化剂投加量和 PMS 浓度而提高。在最优条件下, 60 min 内 BACs 降解率达 99% 以上, 结果表

明 Fe, Mn 和表面 OH 基团的协同作用会刺激 PMS 活化, 这可能会产生自由基, 从而更有效地分解有机污染物, 降解途径如图 8b 所示。

Qi 等<sup>[95]</sup>研究  $\text{Fe}^0/\text{PS}$  系统 BACs 的去除效率和转化机理进行了研究。结果表明, 当 PS 浓度为 2.0 mmol/L 时, 反应 60 min 后的去除率可达到 91.7%。由于  $\text{Fe}^0/\text{PS}$  体系中产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  数量增加, 从而加速了 BACs 的降解。通过 HPLC-MS/MS 和密度泛函理论计算应用, 提出了 BAC 的降解途径并对 91 个转化产物进行鉴定, 其降解途径包括脱烷基和去甲基化反应、羟基化反应、苄基 C-N 键裂解反应和硫酸盐取代反应, 如图 8f 所示。利用 ECOSAR 程序评估 BACs 降解产物的毒性, 发现大多数产物的毒性较低, 主要通过破坏 C-N 键形成有机铵化合物从而降低毒性。



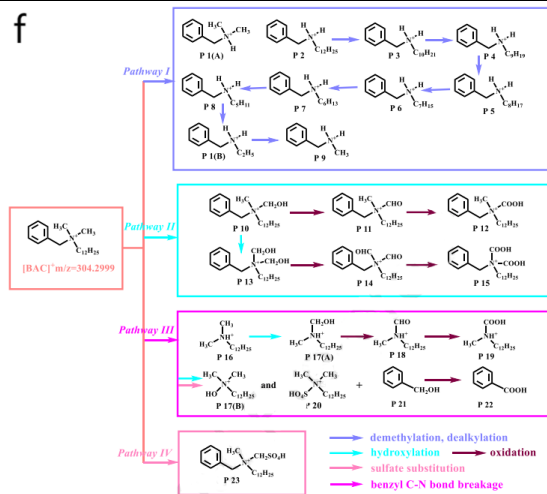


Fig.8 Mechanism of oxidative degradation of BACs by sulfate radical

注：a.Fe/Mn 氧化还原降解 DDBAC 途径；b.硫酸盐氧化法对降解 BACs 途径；c.合成样品的 FTIR 光谱；d.X 射线衍射图像；e.UV/PS 工艺降解 DDBAC 途径；f.Fe<sup>0</sup>/PS 氧化还原降解 BACs 途径。

硫酸根自由基氧化法问题之一是反应过程中会产生大量硫酸盐离子，为保护水生生物，硫酸盐离子通常被控制在 500 mg/L 以下<sup>[96]</sup>。在使用 PDS 或 PMS 去除污染物过程中，经常导致硫酸盐离子含量过高，为了克服其弊端，解决方法是将过硫酸盐高级氧化技术与更便宜的氧化剂（如过氧化氢或臭氧）结合，以达到协同氧化效果，从而减少 PDS 的用量和水体中硫酸盐离子含量<sup>[97]</sup>。与 PDS 相比，PMS 在大多数情况下更容易被激活，但是 PMS 比其他氧化剂价格高<sup>[98]</sup>。为了减少催化成本和自由基之间的猝灭反应，需要更高效的活化剂，因此，研究者发现了纳米级活化剂可用于激发硫酸盐自由基的生成<sup>[99]</sup>。为了促使硫酸盐高级氧化技术在有机物降解方面具有广泛的应用前景，需要开发低成本、高效、环保的催化剂。表 4 总结了硫酸根自由基氧化降解去除 BACs 的相关研究。

表 4 过硫酸盐氧化降解 BACs 的研究应用实例

Table 4 Research and application examples of oxidative degradation of BACs by persulfate

| BACs 种类 | 组合                  | 初始浓度        | 硫酸根离子投加量/(mmol/L) | 其他投加量                        | pH 值 | 反应时间/min | 降解率/% | 文献   |
|---------|---------------------|-------------|-------------------|------------------------------|------|----------|-------|------|
| DDBAC   | PMS-FeMn-CA300      | 10 mg/L     | PMS: 15           | FeMn-CA300: 0.4 g            | 7    | 80       | 99.4  | [94] |
| DDBAC   | PMS-[E-Mn-Fe NC]    | 10 mg/L     | PMS: 7            | E-Mn-Fe NC: 0.3 g/L          | 7    | 60       | 99    | [93] |
| DDBAC   | PS/UV               | 0.89 mg/L   | PS: 0.93          | UV: 1.45 mW/cm <sup>2</sup>  | 7    | 30       | >98   | [89] |
| BACs    | Fe <sup>0</sup> /PS | 0.02 mmol/L | PS: 2.0           | Fe <sup>0</sup> : 5.0 mmol/L | 7    | 60       | 91.7  | [95] |

3 结语与展望

本文系统地综述了四种（臭氧氧化、光催化氧化、Fenton 氧化和硫酸根自由基氧化法）代表性的 AOPs 的降解机理、降解特点、优缺点，以及四种技术在处理 BACs 方面所取得的研究进展，为 BACs 实际应用处理提供了参考。同时，总结了四种技术的局限性，以期今后的研究提供思路。建议今后具体从以下几个方面进行研究：（1）不同类型 BACs 的高级氧化降解途径仍不清楚，由于羟基自由基与 BACs 反应所生产的副产物可能不同，所以研究应集中活性物质在降解途径中的作用。应用 LC-MS-MS 高分辨率仪器检测 BACs 催化氧化过程中的反应中间体，从而推断催化氧化降解途径。同时，还需要对中间产物的毒性进行评价，以确定其毒性是否比本体更强；（2）BACs 矿化可能产生有毒中间体，造成二次污染，需要进一步提高催化氧化体系的安全环保系数，利用单一催化氧化技术与其他催化技术耦合处理废水也是一种可行方法；（3）多种 BACs 在真实水体中共存，需要对降解两种以上 BACs 的高级氧化能力进行评价，同时，废水中 BACs 的潜在

危害也有待进一步探究; (4) 在工业实际应用中, 由于高级氧化技术成本高, 需要对催化氧化体系进行成本核算, 推动该技术在工业上的广泛应用。

## 参考文献

- [1] ZHANG C, CUI F, ZENG G, et al. Quaternary ammonium compounds (QACs): a review on occurrence, fate and toxicity in the environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 518: 352-362.
- [2] CHOI H Y, LEE Y H, LIM C H, et al. Assessment of respiratory and systemic toxicity of Benzalkonium chloride following a 14-day inhalation study in rats [J]. *Particle and fibre toxicology*, 2020, 17: 1-19.
- [3] DELEO P C, HUYNH C, PATTANAYEK M, et al. Assessment of ecological hazards and environmental fate of disinfectant quaternary ammonium compounds [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 206: 111116.
- [4] MERCHEL P P B, TAGKOPOULOS I. Benzalkonium chlorides: uses, regulatory status, and microbial resistance [J]. *Applied and environmental microbiology*, 2019, 85(13): e00377-19.
- [5] WANG J, SHEN J, YE D, et al. Disinfection technology of hospital wastes and wastewater: Suggestions for disinfection strategy during coronavirus Disease 2019 (COVID-19) pandemic in China [J]. *Environmental pollution*, 2020, 262: 114665.
- [6] LI D, SANGION A, LI L, et al. Evaluating consumer exposure to disinfecting chemicals against coronavirus disease 2019 (COVID-19) and associated health risks [J]. *Environment international*, 2020, 145: 106108.
- [7] AODAH A H, BAKR A A, BOOQ R Y, et al. Preparation and evaluation of benzalkonium chloride hand sanitizer as a potential alternative for alcohol-based hand gels [J]. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2021, 29(8): 807-814.
- [8] CANAVEZ A D P M, ISAAC V L B. Integrated approaches to testing and assessment as a tool for the hazard assessment and risk characterization of cosmetic preservatives [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2021, 41(10): 1687-1699.
- [9] MARTEINSON S C, LAWRENCE M J, TARANU Z E, et al. Increased use of sanitizers and disinfectants during the COVID-19 pandemic: identification of antimicrobial chemicals and considerations for aquatic environmental contamination [J]. *Environmental Reviews*, 2022, 31(1): 76-94.
- [10] KAMPF G. Adaptive microbial response to low-level benzalkonium chloride exposure [J]. *Journal of Hospital Infection*, 2018, 100(3): e1-e22.
- [11] SLIMANI K, FÉRET A, PIROTAIS Y, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry multiresidue method for the analysis of quaternary ammonium compounds in cheese and milk products: Development and validation using the total error approach [J]. *Journal of chromatography A*, 2017, 1517: 86-96.
- [12] TEZEL U, PAVLOSTATHIS S G. Transformation of benzalkonium chloride under nitrate reducing conditions [J]. *Environmental science & technology*, 2009, 43(5): 1342-1348.
- [13] DUAN X, ZHOU X, WANG R, et al. Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128-207.
- [14] GASSIE L W, ENGLEHARDT J D. Advanced oxidation and disinfection processes for onsite net-zero greywater reuse: A review [J]. *Water research*, 2017, 125: 384-399.
- [15] MATAFONOVA G, BATOEV V. Review on low-and high-frequency sonolytic, sonophotolytic and sonophotochemical processes for inactivating pathogenic microorganisms in aqueous media [J]. *Water Research*, 2019, 166: 115085.
- [16] WAN Q, CAO R, WEN G, et al. Efficacy of UV-LED based advanced disinfection processes in the inactivation of waterborne fungal spores: Kinetics, photoreactivation, mechanism and energy requirements [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 803: 150107.
- [17] FERRER I, FURLONG E T. Identification of alkyl dimethylbenzylammonium surfactants in water samples by solid-phase extraction followed by ion trap LC/MS and LC/MS/MS [J]. *Environmental science & technology*, 2001, 35(12): 2583-2588.
- [18] ARREBOLA F J, ABODO M A H, MORENO J L F, et al. Determination of quaternary ammonium compounds in oranges and cucumbers using QuEChERS extraction and ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Journal of AOAC International*, 2014, 97(4): 1021-1026.

- [19] HUANG N, WANG T, WANG W L, et al. UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation [J]. *Water research*, 2017, 114: 246-253.
- [20] KREUZINGER N, FUERHACKER M, SCHARF S, et al. Methodological approach towards the environmental significance of uncharacterized substances-quaternary ammonium compounds as an example [J]. *Desalination*, 2007, 215(1-3): 209-222.
- [21] TANG F, SUN Y X, SHI Y, et al. Chemicals consumption and cost analysis of a microfiltration-reverse osmosis process for wastewater reclamation [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(9): 1613-1619.
- [22] YU T, MENG L, ZHAO Q B, et al. Effects of chemical cleaning on RO membrane inorganic, organic and microbial foulant removal in a full-scale plant for municipal wastewater reclamation [J]. *Water research*, 2017, 113: 1-10.
- [23] KAHRELILAS G A, BLOTEVOGEL J, STEWART P S, et al. Biocides in hydraulic fracturing fluids: a critical review of their usage, mobility, degradation, and toxicity [J]. *Environmental science & technology*, 2015, 49(1): 16-32.
- [24] CRUZ C D, FLETCHER G C. Assessing manufacturers' recommended concentrations of commercial sanitizers on inactivation of *Listeria monocytogenes* [J]. *Food Control*, 2012, 26(1): 194-199.
- [25] ROMANOVA N A, WOLFFS P F G, BROVKO L Y, et al. Role of efflux pumps in adaptation and resistance of *Listeria monocytogenes* to benzalkonium chloride [J]. *Applied and environmental microbiology*, 2006, 72(5): 3498-3503.
- [26] LANGSRUD S, SIDHU M S, HEIR E, et al. Bacterial disinfectant resistance—a challenge for the food industry [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, 51(4): 283-290.
- [27] LONG M, LAI H, DENG W, et al. Disinfectant susceptibility of different *Salmonella* serotypes isolated from chicken and egg production chains [J]. *Journal of applied microbiology*, 2016, 121(3): 672-681.
- [28] WANG N, JIE Y, HE G, et al. Dynamic tracing of bacterial community distribution and biofilm control of dominant species in milk powder processing [J]. *LWT*, 2022, 154: 112855.
- [29] FUR RISIKOBEWERTUNG B. Health Assessment of Benzalkonium Chloride Residues in Food [J]. *BfR opinion*, 2012, 13: 1-14.
- [30] CLARK S B, STOREY J M, TURNIPSEED S B, et al. Optimization and validation of multi-class, multi-residue LC-MS/MS screening and confirmation method for drug residues in milk [J]. *J AOAC Int*, 2011, 94(2): 383-393.
- [31] European Food Safety Authority (EFSA). Evaluation of monitoring data on residues of didecyltrimethylammonium chloride (DDAC) and benzalkonium chloride (BAC) [R]. 2013.
- [32] European Food Safety Authority. Reasoned opinion on the dietary risk assessment for proposed temporary maximum residue levels (MRLs) of didecyltrimethylammonium chloride (DDAC) and benzalkonium chloride (BAC) [J]. *EFSA Journal*, 2014, 12(4): 3675.
- [33] ZHANG C, CUI F, ZENG G, et al. Quaternary ammonium compounds (QACs): a review on occurrence, fate and toxicity in the environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 518: 352-362.
- [34] HEGSTAD K, LANGSRUD S, LUNESTAD B T, et al. Does the wide use of quaternary ammonium compounds enhance the selection and spread of antimicrobial resistance and thus threaten our health? [J]. *Microbial drug resistance*, 2010, 16(2): 91-104.
- [35] LAVORGNA M, RUSSO C, D'ABROSCA B, et al. Toxicity and genotoxicity of the quaternary ammonium compound benzalkonium chloride (BAC) using *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia* as model systems [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 210: 34-39.
- [36] CHANG S W, CHI R F, WU C C, et al. Benzalkonium chloride and gentamicin cause a leak in corneal epithelial cell membrane [J]. *Experimental eye research*, 2000, 71(1): 3-10.
- [37] GEORGIEV G A, YOKOI N, KOEV K, et al. Surface chemistry study of the interactions of benzalkonium chloride with films of meibum, corneal cells lipids, and whole tears [J]. *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, 2011, 52(7): 4645-4654.
- [38] MANGY R, KESSAL K, REGAZZETTI A, et al. Lipidomic analysis of epithelial corneal cells following hyperosmolarity and benzalkonium chloride exposure: New insights in dry eye disease [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular and Cell Biology of Lipids*, 2020, 1865(9): 158728.
- [39] FERK F, MIŠÍK M, HOELZL C, et al. Benzalkonium chloride (BAC) and dimethyldioctadecyl-ammonium bromide (DDAB), two common quaternary ammonium compounds, cause genotoxic effects in mammalian and plant cells at environmentally relevant concentrations [J]. *Mutagenesis*, 2007, 22(6): 363-370.

- [40] HUNG K L J, KINGSTON J M, ALBRECHT M, et al. The worldwide importance of honey bees as pollinators in natural habitats[J]. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2018, 285(1870): 20172140.
- [41] CARBAJO J B, PETRE A L, ROSAL R, et al. Ozonation as pre-treatment of activated sludge process of a wastewater containing benzalkonium chloride and NiO nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 740-749.
- [42] DUAN X, ZHOU X, WANG R, et al. Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128207.
- [43] CHEN G, YU Y, LIANG L, et al. Remediation of antibiotic wastewater by coupled photocatalytic and persulfate oxidation system: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124461.
- [44] GIANNAKIS S, LIN K Y A, GHANBARI F, et al. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127083.
- [45] YANG Y, JIE B, ZHAI Y, et al. Performance and mechanism of efficient activation of peroxymonosulfate by Co-Mn-ZIF derived layered double hydroxide for the degradation of enrofloxacin [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 394: 123723.
- [46] QI J, WEI L, YINGBO D, et al. Single atom catalysts for degradation of antibiotics from aqueous environments by advanced oxidation processes: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 423: 138688.
- [47] LIAN Q, LIANG Z, GUAN X, et al. High-coordinated BiV/BiIV regulates photocatalytic selective activation of structural oxygen and self-generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dominating an efficient synergistic sterilization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 331: 122724.
- [48] GARCÍA-ESPINOZA J D, ROBLES I, DURÁN-MORENO A, et al. Photo-assisted electrochemical advanced oxidation processes for the disinfection of aqueous solutions: A review [J]. *Chemosphere*, 2021, 274: 129957.
- [49] MALIK S N, GHOSH P C, VAIDYA A N, et al. Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 35: 101193.
- [50] 梅俊,许振琨,郁慧洁,等.冷链物流中海水鱼的腐败机制及保鲜技术研究进展[J].*食品与生物技术学报*,2022,41(7):84-99.
- [51] 谢家文,倪泽平,郭美媛,等.微波和臭氧处理对果脯的杀菌效果及品质变化分析[J].*现代食品科技*,2023,39(7):138-144.
- [52] VINAYAGAM V, PALANI K N, GANESH S, et al. Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes [J]. *Environmental Research*, 2023, 240(2): 117500.
- [53] HOIGNÉ J, BADER H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: non-dissociating organic compounds [J]. *Water Research*, 1983, 17(2): 173-183.
- [54] BELTRAN F J, RIVAS F J, Montero-de-Espinosa R, et al. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water [J]. *Water research*, 2005, 39(15): 3553-3564.
- [55] WANG J, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135249.
- [56] CARBAJO J B, PETRE A L, ROSAL R, et al. Ozonation as pre-treatment of activated sludge process of a wastewater containing benzalkonium chloride and NiO nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 740-749.
- [57] HUANG N, WANG W L, XU Z B, et al. A study of synergistic oxidation between ozone and chlorine on benzalkonium chloride degradation: Reactive species and degradation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122856.
- [58] KHAN H A, KIM J, SUMARAH M, et al. Toxicity reduction and improved biodegradability of benzalkonium chlorides by ozone/hydrogen peroxide advanced oxidation process[J].*Separation and Purification Technology*,2017,185:72-82.
- [59] GONZALEZ-LABRADA K, RICHARD R, ANDRIANTISFERANA C, et al. Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 1246-1255.
- [60] LUO L, ZOU D, LU D, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in aqueous solution using a manganese-modified silicate ore [J]. *RSC advances*, 2018, 8(58): 33534-33541.
- [61] CHEN Y, YANG J, ZENG L, et al. Recent progress on the removal of antibiotic pollutants using photocatalytic oxidation process [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(8): 1401-1448.



- [62] FANG J, FU Y, SHANG C. et al. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system [J]. Environmental science & technology, 2014, 48(3): 1859-1868.
- [63] HAO R, MAO X, QIAN Z, et al. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO using a novel method of ultraviolet irradiating chlorite–ammonia complex [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(15): 9014-9023.
- [64] SHAD A, CHEN J, QU R, et al. Degradation of sulfadimethoxine in phosphate buffer solution by UV alone, UV/PMS and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: kinetics, degradation products, and reaction pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125357.
- [65] YAO H, SUN P, MINAKATA D, et al. Kinetics and modeling of degradation of ionophore antibiotics by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. Environmental science & technology, 2013, 47(9): 4581-4589.
- [66] YU X, KAMALI M, VAN AKEN P, et al. Advanced oxidation of benzalkonium chloride in aqueous media under ozone and ozone/UV systems–Degradation kinetics and toxicity evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127431.
- [67] ZHANG T, HUANG C H. Modeling the kinetics of UV/peracetic acid advanced oxidation process [J]. Environmental science & technology, 2020, 54(12): 7579-7590.
- [68] HUANG N, WANG T, WANG W L, et al. UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation [J]. Water research, 2017, 114: 246-253.
- [69] ZHU H H, SUN S H, FENG G X, et al. Research progress of ultraviolet combined advanced oxidation technology for drinking water treatment [J]. Technol Water Treat, 2019, 45: 1-7.
- [70] XIAO Y, MOHAMMADREZA K, PIETER A V, et al. Advanced Oxidation of Benzalkonium chloride in Aqueous Media Under Ozone and Ozone/UV Systems–Degradation kinetics and toxicity evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127431.
- [71] ZHANG J C, YOU R J, ZHU W D, et al. Deep removal of organic matters in biochemical tailwater from chemical parks by UV/O<sub>3</sub> [J]. Modern Chemical Industrial, 2020, 40: 166-169.
- [72] 高春梅, 吴金健, 冀世锋, 等. MIL-88A 作为非均相光芬顿催化剂在可见光下降解水中苯扎氯铵: 性能、降解途径和急性毒性评估[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 3878-3891.
- [73] Nanotechnology-Photocatalysis; Reports Summarize Photocatalysis Study Results from University of Missouri (A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts)[J]. Biotech Week, 2017, 929.
- [74] GURKAN Y Y, TURKTEN N, HATİPOĞLU A, et al. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO<sub>2</sub> under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184: 113-124.
- [75] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(1): 557-572.
- [76] DU Y, ZHOU M, LEI L, et al. Kinetic model of 4-CP degradation by Fenton/O<sub>2</sub> system [J]. Water research, 2007, 41(5): 1121-1133.
- [77] SUN J H, SUN S P, WANG G L, et al. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process [J]. Dyes and pigments, 2007, 74(3): 647-652.
- [78] CLARIZIA L, RUSSO D, DI I, et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 358-371.
- [79] MONSALVO V M, LOPEZ J, MUNOZ M, et al. Application of Fenton-like oxidation as pre-treatment for carbamazepine biodegradation [J]. Chemical engineering journal, 2015, 264: 856-862.
- [80] WANG J, WANG S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126-158.
- [81] HONG J M, XIA Y F, ZHANG Q, et al. Oxidation of benzalkonium chloride in aqueous solution by S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> process: Degradation pathway and toxicity evaluation [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 78: 230-239.
- [82] 黄湾, 孙荣, 张倩, 等. 强化电芬顿氧化苯扎氯铵效率及机理研究[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(5): 87-91.
- [83] DOUMIC L I, OROZCO A M F, AYUDE M A, et al. Fenton oxidation treatment of benzalkonium chlorides to prevent antibiotic resistance development in non-acclimated activated sludge system [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111416.

- [84] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A, et al. 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.
- [85] AO X, ELORANTA J, HUANG C H, et al. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review [J]. Water Research, 2021, 188: 116479.
- [86] WACLAWEK S, LUTZE H V, GRUBEL K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 44-62.
- [87] Research and Markets; Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching: Edition No 2[M].Technology Business Journal, 2012.
- [88] LEE J, VON G U, KIM J H, et al. Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks [J]. Environmental science & technology, 2020, 54(6): 3064-3081.
- [89] LEE M Y, WANG W L, WU Q Y, et al. Degradation of dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride (DDBAC) as a non-oxidizing biocide in reverse osmosis system using UV/persulfate: Kinetics, degradation pathways, and toxicity evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 283-292.
- [90] JI Y, XIE W, FAN Y, et al. Degradation of trimethoprim by thermo-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics and transformation mechanisms [J]. Chemical engineering journal, 2016, 286: 16-24.
- [91] WANG W L, WU Q Y, HUANG N, et al. Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: influence factors and radical species [J]. Water Research, 2016, 98: 190-198.
- [92] WANG Q, SHAO Y, GAO N, et al. Degradation of alachlor with zero-valent iron activating persulfate oxidation [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 63: 379-385.
- [93] ZHANG T, XUE Y, XU M, et al. Efficient degradation of benzalkonium chloride by FeMn-CA300 catalyst activated persulfate process: Surface hydroxyl potentiation mechanism and degradation pathway [J]. Environmental Pollution, 2023, 333: 121-986.
- [94] XUE Y, ZHUANG M, XU J, et al. Modulating surface properties of Mn-Fe nanocube-like catalyst to activate peroxymonosulfate for effective benzalkonium chloride degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142077.
- [95] QI Y, CAO W, ZHANG Y, et al. Efficient degradation of benzalkonium chloride (BAC) by zero-valent iron activated persulfate: Kinetics, reaction mechanisms, theoretical calculations and toxicity evolution [J]. Environmental Pollution, 2024, 360(1): 124687.
- [96] Iowa Department of Natural Resources, Responsiveness Summary Chloride Sulfate and TDS Revisions[EB/OL], (2009-08-24) [2024-06-28].<https://www.doc88.com/p-3307619063343.html>.
- [97] YANG Y, JIANG J, LU X, et al. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: a novel advanced oxidation process [J]. Environmental science & technology, 2015, 49(12): 7330-7339.
- [98] WACLAWEK S, LUTZE H V, GRUBEL K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 44-62.
- [99] HODGES B C, CATES E L, KIM J H, et al. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials [J]. Nature nanotechnology, 2018, 13(8): 642-650.