

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021081301

朱梦钰, 朱勇超, 胡亚东, 等. 水体中三氯生与硫酸根自由基的反应动力学和机理[J]. 环境化学, 2022, 41(12): 3886-3892.

ZHU Mengyu, ZHU Yongchao, HU Yadong, et al. Reaction kinetics and mechanism of triclosan with sulfate radical in aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (12): 3886-3892.

水体中三氯生与硫酸根自由基的反应动力学和机理*

朱梦钰¹ 朱勇超¹ 胡亚东¹ 董林昌¹ 朱承驻^{1,2**}

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥, 230009; 2. 合肥工业大学大气环境与污染控制研究所, 合肥, 230009)

摘要 利用 266 nm 激光闪光光解瞬态吸收光谱技术探讨了水体中三氯生 (TCS) 与硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 的光化学反应机制, 考察了其反应瞬态物种的生长和衰减动力学, 并利用气相色谱质谱联用 (GC-MS) 技术分析了稳态光解产物. 结果表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 TCS 反应的总速率常数为 $(3.39 \pm 0.22) \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 其主要途径是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 亲电加成攻击 TCS 的芳环形成 TCS- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 加合物 (TCS- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ adduct), 二级反应速率常数为 $(2.71 \pm 0.24) \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 并且 TCS- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ adduct 可与溶解氧发生反应, 二级速率常数为 $(1.40 \pm 0.14) \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. TCS 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的转化产物主要有 2-(2, 4-二氯苯氧基) 苯酚和 2-氯-5(2, 4-二氯-3, 5, 6-三羟基苯氧基)-1, 4-苯醌等. 从产物分析可知, TCS 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应途径主要有两种, 一种是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 直接攻击 TCS 上的氯取代基并且脱氯成分子量更小的苯酚. 另一种是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 通过亲电加成生成 TCS- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ adduct, 接着生成相应的酚和醌, 最后被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化生成羟基化产物.

关键词 三氯生, 硫酸根自由基, 激光闪光光解, 反应动力学.

Reaction kinetics and mechanism of triclosan with sulfate radical in aqueous solution

ZHU Mengyu¹ ZHU Yongchao¹ HU Yadong¹ DONG Linchang¹ ZHU Chengzhu^{1,2**}

(1. School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China; 2. Institute of Atmospheric Environment & Pollution Control, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China)

Abstract The photochemical reaction mechanism of triclosan (TCS) and sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) in water was studied by using 266 nm laser flash photolysis transient absorption spectroscopy techniques. Its growth and decay kinetics of the reaction transient species were systematically investigated. The reaction products were analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). The results revealed that the overall reaction rate constant of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with TCS was $(3.39 \pm 0.22) \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, while the main pathway was $\text{SO}_4^{\cdot-}$ attacked the aromatic ring of TCS through electrophilic addition and formed TCS- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ adduct, the second-order reaction rate constant was $(2.71 \pm 0.24) \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. In addition, TCS- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ adduct could react with dissolved oxygen, and the second-order rate constant was $(1.40 \pm 0.14) \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. The transformation products of TCS and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ mainly included 2-(2, 4-dichlorophenoxy) phenol and 2-chloro-5(2, 4-dichloro-3, 5, 6-trihydroxy-phenoxy)-1, 4-benzoquinone, etc. From the analysis of products, there were two main reaction pathways between TCS and $\text{SO}_4^{\cdot-}$. One was that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ directly attacked the chlorines in TCS

2021 年 8 月 13 日收稿(Received: August 13, 2021).

* 国家自然科学基金 (21876038) 资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (21876038).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0551-62091523, E-mail: czzhu@hfut.edu.cn

to generate phenols with smaller molecular weight via dechlorination. The other option was $\text{SO}_4^{\cdot-}$ created TCS- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ adduct through electrophilic addition, then generated corresponding phenol and quinone, which were finally oxidized by $\text{SO}_4^{\cdot-}$ to generate hydroxylated products.

Keywords triclosan, sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), laser flash photolysis, reaction kinetics.

三氯生(5-氯-2-(2,4-二氯苯氧基)苯酚)常在药品和个人护理产品(肥皂、除臭剂和牙膏)中用作防腐剂和抗菌剂,在生产及使用过程中,通过各种途径排放到水体环境^[1,2]. 其在各国污水处理厂的进口和出口中均有检出^[3], Zheng 等^[4]对中国郑州 4 个污水厂的监测发现 TCS 的进水和出水浓度分别为 $(322.5 \pm 22.3) - (467.2 \pm 39.4) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(5.0 \pm 4.2) - (11.3 \pm 6.4) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. TCS 不仅影响陆地和水生生物生长,且可作为内分泌干扰物导致免疫功能障碍^[4,5].

基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的高级氧化技术(AOPs)是水处理中有机污染物的有效去除方法之一^[6]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 比 $\cdot\text{OH}$ 具有更强的选择性,因此基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的 AOPs 在水处理中得到了广泛的关注^[7]. Wang 等^[8]用污泥衍生生物炭活化过一硫酸盐降解废水中 TCS,实验发现脱氯和羟基化是 TCS 降解的主要途径. 李青松等^[9]利用紫外光激活过硫酸钠去除水中 TCS,并通过竞争动力学计算自由基与 TCS 的二级反应速率常数. 目前大多数此类研究偏重于宏观,对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 诱导 TCS 转化的微观反应动力学和机制较少涉及.

本文以三氯生为研究对象,采用 266 nm 激光闪光光解技术研究了三氯生与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应中出现的中间产物和这些瞬态物种的生长与衰减规律,结合 GC-MS 对转化产物进行分析,探讨了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 诱导 TCS 氧化过程中的转化途径,以便对被研究对象之间的交叉反应的微观反应过程有较完整的认识,从而更加深刻地了解其降解机理中的关键环节,并且可为 AOPs 技术在实际废污水处理中的应用提供理论参考.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 化学试剂和药品

三氯生(AR, 天津市光复精细化工研究所),过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, AR)、叔丁醇(TBA, >99.5%)和甲醇(>99.5%)均购于天津市致远化学试剂有限公司. 高纯氮气(>99.999%)和氧气(>99.99%)均购于南京上元工业气体厂. 反应溶液均采用超纯水新鲜制备,实验温度均为室温.

1.2 激光闪光光解实验

使用英国爱丁堡公司的 LP920 型纳秒级激光闪光光解光谱仪^[10-11]进行 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 TCS 的瞬态光解实验. 激发光源为 Nd-YAG 激光器,工作波长为 266 nm,激光能量为 $(8 \pm 2) \text{ mJ}\cdot\text{pulse}^{-1}$,探测光源为 450 W 氙灯. 在激光激发前,用高纯氮气或氧气连续鼓泡 20 min,以得到 N_2 或 O_2 饱和溶液.

1.3 分析方法

紫外-可见(UV-vis)吸收光谱由岛津 UV-1750 分光光度计记录. 光化学反应主要稳态产物使用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)进行测定分析,HP-5MS 毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, $0.25 \mu\text{m}$),载气为氮气,流速 $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,离子源温度为 $230 \text{ }^\circ\text{C}$. 柱温箱初始温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5 min,然后以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5 min,最后以 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 5 min.

2 结果与讨论(Results and discussions)

2.1 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 TCS 的紫外-可见吸收光谱和瞬态吸收光谱

$1.2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TCS 和 $5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的紫外-可见吸收光谱如图 1a 所示. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 TCS 的吸收都在 $< 300 \text{ nm}$ 范围内,这表明 TCS 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 均能在 266 nm 光下被激发.

考虑到 TCS 在 266 nm 处存在微弱吸收,因此脉冲激光能量调为 $(8 \pm 2) \text{ mJ}\cdot\text{pulse}^{-1}$,以减少直接光解对反应产物的影响. 图 1b 显示了 $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $3.11 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TCS 溶液分别在 266 nm

激光激发下的瞬态吸收光谱. 结果表明, TCS 在 266 nm 激光直接光解过程中未产生明显的瞬态吸收. 而 $K_2S_2O_8$ 在 300 – 550 nm 处有明显的吸收带, 其吸收峰值分别位于 330 nm 和 450 nm 处. 450 nm 处的瞬态物质可归属于 $SO_4^{\cdot-}$ ^[12], 而 330 nm 处的吸收峰归属于 $SO_4^{\cdot-}$ 与 $S_2O_8^{2-}$ 反应生成的 $S_2O_8^{\cdot-}$, 这与 Schuchmann 等^[13] 研究过硫酸钾在中性水溶液中的脉冲辐解, 并将 340 nm 瞬态物质归为 $S_2O_8^{\cdot-}$ 而 430 nm 归为 $SO_4^{\cdot-}$ 的吸收相近.

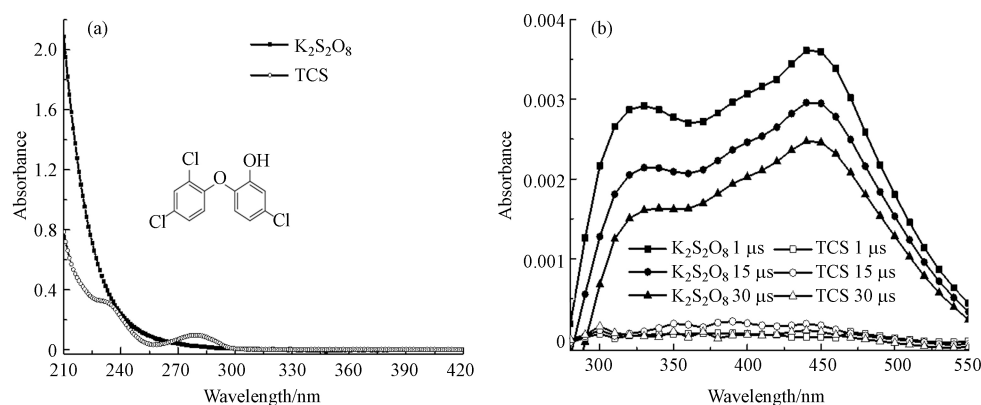
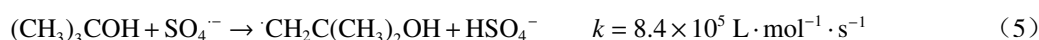


图 1 (a) $K_2S_2O_8$ 和 TCS 的紫外-可见吸收光谱, (b) $K_2S_2O_8$ 和 TCS 的瞬态吸收光谱

Fig.1 (a) UV-vis absorption spectra of $K_2S_2O_8$ and TCS, (b) Transient absorption spectra of $K_2S_2O_8$ and TCS.

2.2 混合 $K_2S_2O_8$ 和 TCS 的瞬态光谱

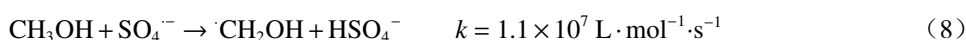
N_2 饱和条件下 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $K_2S_2O_8$ 和 $3.11 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TCS 混合溶液的净瞬态吸收光谱如图 2a 所示, 出现 310 nm 的吸收峰和 400 nm 的弱吸收带. 这些“净”吸收光谱是由混合溶液的原始吸收光谱扣除 $K_2S_2O_8$ 光离解的背景信号得到的. 因为 $SO_4^{\cdot-}$ 与水分子反应可以生成 $\cdot OH$ ^[14](式 3), 因此体系中可能存在两种活性物质参与反应. 叔丁醇(TBA)是有效的 $\cdot OH$ 猝灭剂, 但与 $SO_4^{\cdot-}$ 反应活性较低^[15].



$$\text{Quench } \cdot OH (\%) = \frac{k_{(\cdot OH + TBA)} [TBA]}{k_{(\cdot OH + TBA)} [TBA] + k_{(\cdot OH + TCS)} [TCS]} \quad (6)$$

$$\text{Quench } SO_4^{\cdot-} (\%) = \frac{k_{(SO_4^{\cdot-} + TBA)} [TBA]}{k_{(SO_4^{\cdot-} + TBA)} [TBA] + k_{(SO_4^{\cdot-} + TCS)} [TCS]} \quad (7)$$

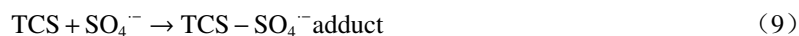
当加入 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBA 后, $\cdot OH$ 的猝灭率超过 90%, 而 $SO_4^{\cdot-}$ 的猝灭率仅为 5% 左右. 添加 TBA 后(图 2b), 混合溶液(TCS 和 $K_2S_2O_8$)的瞬态吸收没有显著变化, 由此可见, 这些瞬态物质并非来源于 $\cdot OH$ 的反应.



排除了 $\cdot OH$ 的贡献后, 使用有效 $SO_4^{\cdot-}$ 猝灭剂甲醇来确认 $SO_4^{\cdot-}$ 的存在. 在反应溶液中加入甲醇 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 约 70% 的 $SO_4^{\cdot-}$ 被猝灭. 在加入甲醇后(图 2b), 310 nm 和 400 nm 处吸收带都有相同比例的减小, 表明这些瞬态中间体直接或间接来源于 $SO_4^{\cdot-}$ 的反应.

Yang 等^[7] 的研究表明, $SO_4^{\cdot-}$ 作为亲电子自由基, 可以通过亲电加成反应直接攻击富电子基团. Yuan 等^[16] 研究了酸性橙 7 在 UV/PS 过程中的降解, 指出 $SO_4^{\cdot-}$ 诱导反应过程中将首先产生 $SO_4^{\cdot-}$ 加合物. Merga 等^[17] 研究了 $SO_4^{\cdot-}$ 与一些卤代甲苯衍生物的反应, 发现 $SO_4^{\cdot-}$ 对芳环的攻击可以生成 $SO_4^{\cdot-}$ adducts, 并且在 315 nm 处显示出最大吸收峰. 因此将 310 nm 吸收峰处的瞬态物质归因于以下反应产

生的 TCS-SO₄⁻ adduct.



对 310 nm 处 TCS-SO₄⁻ adduct 进行动力学分析(图 2c), 得到其生成准一级速率常数 $k_{\text{growth}} = 6.72 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. 通过拟合 310 nm 处瞬态物质的准一级生成速率与 TCS 浓度的线性关系(图 2c 插图), 得到加合物形成的二级反应速率常数为 $k = (2.71 \pm 0.24) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这个数值代表 SO₄⁻ 加成到 TCS 分子苯环上的反应速率常数. 而这并不能代表整体的反应速率, 因此拟合 SO₄⁻ 在 450 nm 下的衰减速率与 TCS 浓度的线性关系(图 2d), 得到 SO₄⁻ 与 TCS 反应的总速率常数为 $(3.39 \pm 0.22) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 通过比较这两个速率常数, 可以得出 SO₄⁻ 加成途径占总反应的 79.9% (2.71/3.39). 李青松等^[9] 通过稳态竞争动力学方法得到较大的反应速率常数 ($9.86 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 首先加入高浓度 TBA 掩蔽 ·OH 反应, 然后通过 TCS 与苯甲酸竞争 SO₄⁻ (已知苯甲酸与 TCS 的反应速率常数为 $1.2 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 得到 TCS 与 SO₄⁻ 的反应速率常数. 实验方法和条件的不同可能导致实验结果之间的差异. 但是本实验结果在 Neta 等^[18] 报道的 SO₄⁻ 与芳香族化合物反应速率常数数值范围内.

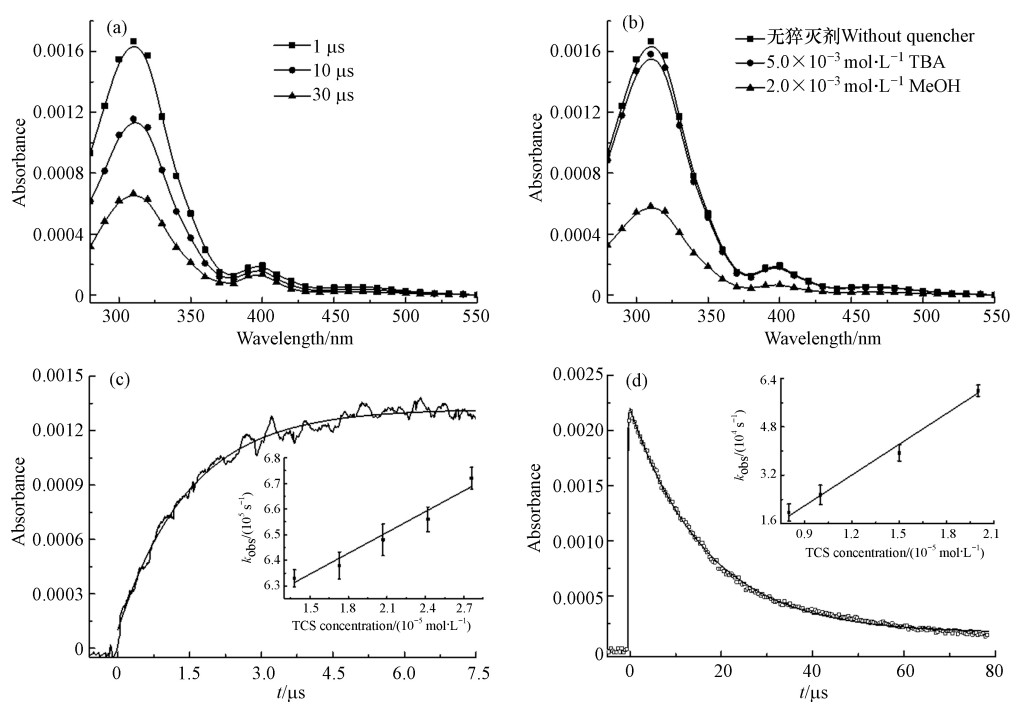


图 2 (a) K₂S₂O₈ 和 TCS 混合溶液的瞬态吸收光谱, (b) 混合溶液在添加不同猝灭剂时的瞬态吸收光谱, (c) 310 nm 处瞬态物质的生成曲线, 插图: 310 nm 处瞬态物质的准一级生成速率与 TCS 浓度的线性关系, (d) 450 nm 处 SO₄⁻ 的衰减曲线, 插图: 450 nm 处 SO₄⁻ 的准一级衰减速率与 TCS 浓度的线性关系.

Fig. 2 (a) Transient absorption spectra of mixed K₂S₂O₈ and TCS solutions, (b) Transient absorption spectra of mixed solutions with different quenchers, (c) Growth curve of the transient species at 310 nm, Inset: Plot of the pseudo-first-order formation rate of transient species at 310 nm against TCS concentrations, (d) Decay curve of SO₄⁻ at 450 nm, Inset: Plot of the pseudo-first-order decay rate of SO₄⁻ at 450 nm against TCS concentrations.

进一步分析 400 nm 的吸收峰, 其生长符合准一级反应, 并且拟合得到其速率 $k_{\text{growth}} = 1.85 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (图 3a), 从图 3 看出其寿命远远比 TCS-SO₄⁻ adduct 和 SO₄⁻ 长. 从上述的猝灭实验可知, 在 400 nm 的瞬态物种也与 SO₄⁻ 有关. 一方面, SO₄⁻ 易于通过单电子转移 (single electron transfer, SET) 途径攻击富电子基团, 而 TCS 的羟基和醚官能团是强给电子基团^[19-20], SO₄⁻ 通过 SET 与 TCS 反应形成阳离子自由基, 阳离子自由基迅速脱质子生成酚氧基(式 10 和 11). 另一方面, SO₄⁻ 也可以从 TCS 的 OH 基团中提取 1 个 H 原子, 直接形成酚氧基(式 12). 这与 Chen 等^[6] 描述的苯酚在 SO₄⁻ 作用下通过电子转移转化为酚氧基的结果类似. Nakanishi 等^[21] 提到 α -生育酚的苯氧基吸收谱带在 400 nm 左右. Merga 等^[17] 提出 SO₄⁻ 与某些卤代苯和卤代甲苯的反应也会在 400 nm 处生成强度较低的峰, 并将这些峰归为酚氧型自由基. 根据以上分析, 在 400 nm 处的瞬态物质可归属为酚氧自由基. 考虑到酚氧自由基会与 O₂ 反

应,因此向混合溶液中通入不同浓度的溶解氧,并拟合 400 nm 处酚氧自由基的衰减速率和 O_2 浓度的线性关系(图 3b),得到酚氧自由基和 O_2 反应的二级速率常数为 $(4.50 \pm 0.19) \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,这与 Anderson 等^[22]报道的卡拉芬净酚氧基和 O_2 的反应速率常数 $(4.0 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ 接近.并且酚氧自由基可能进行双分子反应生成二聚体,但本实验产物分析未观测到相关产物,同时 Lucarini 等^[23]实验得出 α -生育酚苯氧基生成二聚体的反应速率较小 $(1.1 \times 10^2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$,Plimmer 等^[24]认为酚氧基通常只有不超过 5% 会转化成二聚体产物,因此不考虑酚氧自由基的双分子反应.

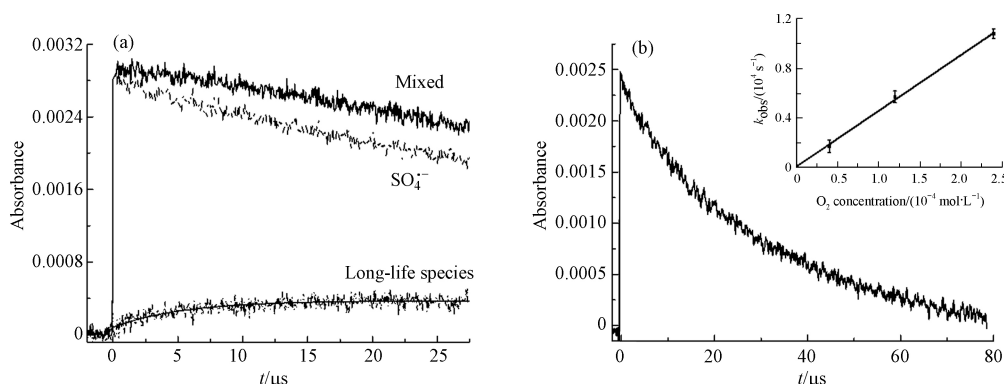


图 3 (a) 400 nm 处的动力学曲线, (b) 400 nm 处酚氧自由基的衰减曲线
插图: 酚氧自由基的准一级衰减速率常数与溶解氧浓度的关系

Fig.3 (a) The kinetic curve at 400 nm. (b) Decay curve of phenoxyl radical at 400 nm

Inset: Acceleration of the pseudo first-order decay rate of phenoxyl radical against dissolved O_2 concentration

2.3 O_2 对 $\text{TCS-SO}_4^{\cdot-}$ adduct 衰减影响

不同溶解氧浓度下 $\text{TCS-SO}_4^{\cdot-}$ adduct 的衰减曲线如图 4a 所示.随着溶解氧浓度从 $0.21 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 310 nm 处的准一级衰减速率常数从 $0.71 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 增加到 $3.76 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$,说明 $\text{TCS-SO}_4^{\cdot-}$ adduct 可以被 O_2 氧化.通过拟合 $\text{TCS-SO}_4^{\cdot-}$ adduct 的衰减速率和 O_2 浓度的线性关系(图 4b),得到 $\text{TCS-SO}_4^{\cdot-}$ adduct 和 O_2 反应的二级速率常数为 $(1.40 \pm 0.14) \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.这与 Zhu 等^[25]使用激光闪光光解得到 $\text{BPA-SO}_4^{\cdot-}$ adduct 和 O_2 反应的二级速率常数 $(1.28 \pm 0.14) \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 相符.

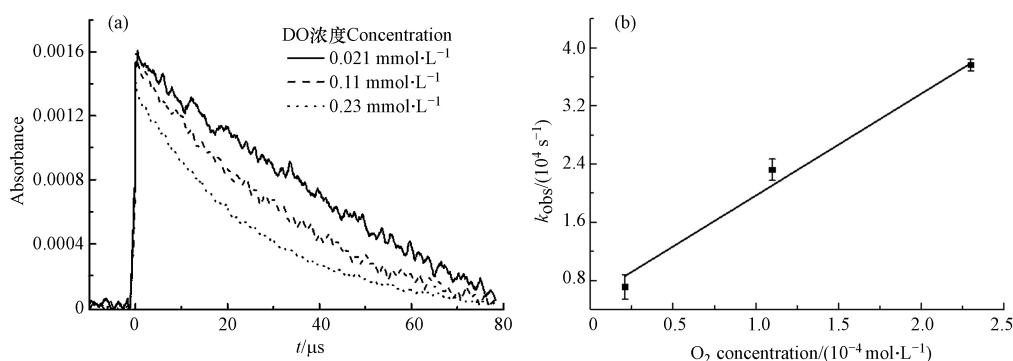


图 4 (a) 不同溶解氧浓度下 $\text{TCS-SO}_4^{\cdot-}$ adduct 的衰减曲线, (b) $\text{TCS-SO}_4^{\cdot-}$ adduct 的准一级衰减速率常数增加与溶解氧浓度的关系

Fig.4 (a) Decay curves of $\text{TCS-SO}_4^{\cdot-}$ adduct at different dissolved oxygen concentration, (b) Acceleration of the pseudo first-order decay rate of $\text{TCS-SO}_4^{\cdot-}$ adduct against dissolved O_2 concentration

2.4 转化产物及反应机理分析

配制 100 mL 含 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TCS 和 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合溶液作为实验样品,向溶液中

连续通入高纯氮气使其达到 N_2 饱和状态. 在氮气保护下分次转移到 4 mL 石英样品池中. 将激光调至 Q-Switch 模式, 频率为 10 Hz、单脉冲能量约为 8 mJ 的 266 nm 激光. 石英池内样品经过约 4—5 s 的照射, 在照射过程中不停地上下左右移动样品池, 以保证样品均匀受到激光照射, 光照后的溶液使用 100 mL 的二氯甲烷萃取两次. 将萃取后的有机部分转移至 250 mL 避光烧杯中, 加入 100 g 无水 Na_2SO_4 脱水. 密封静置 24 h 以后, 通过旋转蒸发将样品浓缩至 1 mL 进行 GC-MS 分析. 得到 TCS 与 $SO_4^{\cdot-}$ 反应后产物的总离子色谱图如图 5a 所示, 主要产物为 (I) 2-(2, 4-二氯苯氧基) 苯酚、(II) 2-(2-氯苯氧基) 苯酚、(III) 2-氯-5(2, 4-二氯-3, 5, 6-三羟基苯氧基)-1, 4-苯醌.

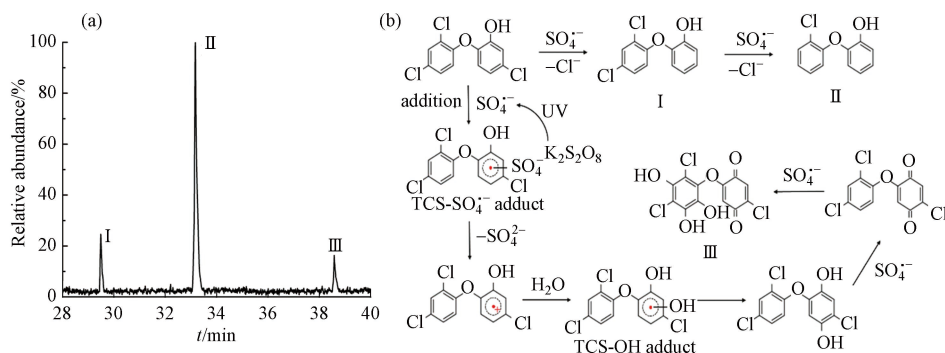


图 5 (a) TCS 和 $K_2S_2O_8$ 混合溶液经 266 nm 激光辐照后总离子色谱图, (b) TCS 和 $SO_4^{\cdot-}$ 的光化学反应途径

Fig.5 (a) TIC chromatograms of the 266 nm irradiated mixed TCS and $K_2S_2O_8$ aqueous solution, (b) Photochemical reaction pathway of TCS and $SO_4^{\cdot-}$

第一个降解途径为 $SO_4^{\cdot-}$ 通过脱氯途径直接攻击 TCS 上的氯取代基, 生成 2-(2, 4-二氯苯氧基) 苯酚 (m/z 255), 随后继续脱氯生成 2-(2-氯苯氧基) 苯酚 (m/z 220). 这一途径与 Zhou 等^[26] 通过零价 Cu 活化过硫酸盐产生 $SO_4^{\cdot-}$ 并以脱氯为主要途径降解二氯苯酚的结果相吻合. 第二个途径为 $SO_4^{\cdot-}$ 作为亲电子自由基, 可以通过亲电加成反应攻击 TCS 的芳环形成 TCS- $SO_4^{\cdot-}$ adduct, 随后 TCS- $SO_4^{\cdot-}$ adduct 通过脱 SO_4^2- 形成正离子自由基. 由于正离子自由基的不稳定性, 可迅速与 H_2O 发生反应生成 TCS-OH adduct, 随后稳定化为 2-氯-5(2, 4-二氯苯氧基)-1, 4-对苯二酚, 对苯二酚极易被 $SO_4^{\cdot-}$ 氧化成相应的对苯醌. 而产物 $m/z = 355$ 刚好与这种对苯醌的分子量相差 48, 结合蒋梦迪等^[27] 对热活化过硫酸盐降解 TCS 的研究, 可推测产物为 2-氯-5(2, 4-二氯-3, 5, 6-三羟基苯氧基)-1, 4-苯醌 (m/z 355). 综上, TCS 和 $SO_4^{\cdot-}$ 的光化学反应途径如图 5b 所示.

3 结论(Conclusion)

采用 266 nm 激光闪光光解和 GC-MS 分析技术研究了 $SO_4^{\cdot-}$ 与 TCS 反应的动力学和机理. 实验结果表明, $K_2S_2O_8$ 光解产生的 $SO_4^{\cdot-}$ 主要通过亲电加成攻击 TCS 芳环形成 TCS- $SO_4^{\cdot-}$ adduct, 反应的速率常数为 $(2.71 \pm 0.24) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $SO_4^{\cdot-}$ 的加成途径占总反应的 79.9% (2.71/3.39). 同时 TCS- $SO_4^{\cdot-}$ adduct 可与溶解氧发生反应, 其反应速率常数为 $(1.40 \pm 0.14) \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. TCS 与 $SO_4^{\cdot-}$ 反应会生成多种酚类物质, 这些二次污染物可能会对环境造成危害, 因此在采用高级氧化技术进行水体污染防治时, 需对有机污染物之间的交叉反应和转化予以高度关注.

参考文献 (References)

- [1] 高海萍, 周雪飞, 张亚雷, 等. 三氯生对水生生物的毒性效应研究进展 [J]. 环境化学, 2012, 31(8): 1145-1150. GAO H P, ZHOU X F, ZHANG Y L, et al. The toxic effect of triclosan on the aquatic organisms [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(8): 1145-1150 (in Chinese).
- [2] YUEH M F, HE F, CHEN C, et al. Triclosan leads to dysregulation of the metabolic regulator FGF21 exacerbating high fat diet-induced nonalcoholic fatty liver disease [J]. PNAS, 2020, 117(49): 31259-31266.
- [3] YANG Y, OK Y S, KIM K H, et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review [J]. Science of the Total Environment, 2017, 596/597: 303-320.

- [4] ZHENG G D, YU B, WANG Y W, et al. Removal of triclosan during wastewater treatment process and sewage sludge composting—A case study in the middle reaches of the Yellow River [J]. *Environment International*, 2020, 134: 105300.
- [5] CHEN J, HARTMANN E M, KLINE J, et al. Assessment of human exposure to triclocarban, triclosan and five parabens in US indoor dust using dispersive solid phase extraction followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360: 623-630.
- [6] CHEN C Y, WU Z H, ZHENG S S, et al. Comparative study for interactions of sulfate radical and hydroxyl radical with phenol in the presence of nitrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(13): 8455-8463.
- [7] YANG Y, LU X L, JIANG J, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate [J]. *Water Research*, 2017, 118: 196-207.
- [8] WANG S Z, WANG J L. Activation of peroxymonosulfate by sludge-derived biochar for the degradation of triclosan in water and wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 350-358.
- [9] 李青松, 李学艳, 姚宁波, 等. UV/SPS降解水中三氯生的效能及动力学 [J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1467-1476.
LI Q S, LI X Y, YAO N B, et al. Efficiency and kinetics of triclosan degradation in aqueous solution by UV/sodium persulfate [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4): 1467-1476(in Chinese).
- [10] MA J Z, ZHU C Z, LU J, et al. Photodissociation of peroxytrinitric acid (HO₂NO₂) aqueous solution at 266 nm [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 342: 35-41.
- [11] 雷宇, 陆军, 马建中, 等. 355 nm光照下液相中甲苯与亚硝酸的交叉反应 [J]. *环境化学*, 2017, 36(8): 1693-1699.
LEI Y, LU J, MA J Z, et al. Cross reaction of toluene with nitrous acid in aqueous phase initiated by irradiation of 355 nm UV light [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(8): 1693-1699(in Chinese).
- [12] WANG D G, SCHUCHMANN H P, von SONNTAG C. Phenylalanine: its ·OH and SO₄⁻-induced oxidation and decarboxylation. A pulse radiolysis and product analysis study [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 1993, 48(6): 761-770.
- [13] SCHUCHMANN H P, DEEBLE D J, OLBRICH G, et al. The SO₄⁻-induced chain reaction of 1, 3-dimethyluracil with peroxodisulphate [J]. *International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry, and Medicine*, 1987, 51(3): 441-453.
- [14] KHATAEE A R, MIRZAJANI O. UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network [J]. *Desalination*, 2010, 251(1/2/3): 64-69.
- [15] GAO H P, CHEN J B, ZHANG Y L, et al. Sulfate radicals induced degradation of Triclosan in thermally activated persulfate system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 522-530.
- [16] YUAN R X, WANG Z H, HU Y, et al. Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification [J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 106-112.
- [17] MERGA G, RAO B S M, MOHAN H, et al. Reactions of ·OH and SO₄⁻ with some halobenzenes and halotoluenes: A radiation chemical study [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(37): 9158-9164.
- [18] NETA P, MADHAVAN V, ZEMEL H, et al. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(1): 163-164.
- [19] XIAO R Y, YE T T, WEI Z S, et al. Quantitative structure: Activity relationship (QSAR) for the oxidation of trace organic contaminants by sulfate radical [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(22): 13394-13402.
- [20] LUO S, WEI Z S, DIONYSIOU D D, et al. Mechanistic insight into reactivity of sulfate radical with aromatic contaminants through single-electron transfer pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 1056-1065.
- [21] NAKANISHI I, FUKUHARA K, SHIMADA T, et al. Effects of magnesium ion on kinetic stability and spin distribution of phenoxyl radical derived from a vitamin E analogue: Mechanistic insight into antioxidative hydrogen transfer reaction of vitamin E [J]. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 2002(9): 1520-1524.
- [22] ANDERSON R F, BRIMBLE M A, NAIRN M R, et al. Reactions of semiquinones in aqueous solution. A comparison of the one electron reduction of kalafungin and analogues with other semiquinones using pulse radiolysis [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1999(3): 475-480.
- [23] LUCARINI M, PEDULLI G F, CIPOLLONE M. Bond dissociation enthalpy of. alpha.-tocopherol and other phenolic antioxidants [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1994, 59(17): 5063-5070.
- [24] PLIMMER J R, KLINGEBIEL U I. Riboflavin photosensitized oxidation of 2, 4-dichlorophenol: Assessment of possible chlorinated dioxin formation [J]. *Science*, 1971, 174(4007): 407-408.
- [25] ZHU Y C, ZHU M Y, XIE J J, et al. Photochemical reaction kinetics and mechanism of bisphenol A with K₂S₂O₈ in aqueous solution: A laser flash photolysis study [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2021, 99(1): 43-50.
- [26] ZHOU P, ZHANG J, ZHANG Y L, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by activating persulfate and peroxymonosulfate using micron or nanoscale zero-valent copper [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1209-1219.
- [27] 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 等. 热活化过硫酸盐降解三氯生 [J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1661-1667.
JIANG M D, ZHANG Q Y, JI Y F, et al. Degradation of triclosan by heat activated persulfate oxidation [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4): 1661-1667(in Chinese).