

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201706036

KMnO₄ 氧化降解阻燃剂四氯双酚 A 的动力学、氧化产物及反应路径

庞素艳¹, 段杰斌¹, 江进^{2,3}, 姜成春⁴, 马军^{2,3}

(1. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090;
3. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090;
4. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 为探讨 KMnO₄ 氧化降解阻燃剂四氯双酚 A (TCBPA) 的动力学、氧化产物及反应路径, 在不同 pH 条件下, 研究 KMnO₄ 氧化降解 TCBPA 的动力学规律, 利用三重四级杆液相质谱联用仪 (LC-MS/MS) 对 KMnO₄ 降解 TCBPA 的氧化产物进行检测分析, 并推测反应路径。结果表明, KMnO₄ 氧化降解 TCBPA 的二级反应速率常数 $k(40.1 \sim 981.7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}))$ 随着 pH 的升高先增加而后降低, 在接近 $\text{pK}_a(7.5/8.5)$ 时最大。子找母质谱扫描方法 (LC-MS/MS-PIS) 测得 KMnO₄ 氧化降解 TCBPA 产生 4 个主要产物, 质量数 (m/z 35) 分别为 219/221 (I)、201/203 (II)、379/381/383/385 (III&III')、523/525/527/529/531/533 (IV)。KMnO₄ 氧化降解 TCBPA 的反应路径为 TCBPA 首先发生一电子反应形成酚氧自由基, 并进一步断裂形成碳正离子中间体, 然后反应形成产物 4-(2-羟异丙基)-2,6-二氯苯酚 (I)、4-异丙烯-2,6-二氯苯酚 (II) 和两个聚合产物 (III&III' 和 IV)。

关键词: KMnO₄; 四氯双酚 A; 动力学; 氧化产物; 反应路径

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2018)08-0020-07

Degradation of flame retardant tetrachlorobisphenol A by potassium permanganate: Kinetics, oxidation products and reaction pathways

PANG Suyan¹, DUAN Jiebin¹, JIANG Jin^{2,3}, JIANG Chengchun⁴, MA Jun^{2,3}

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;
2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China; 4. School of Civil and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: The purpose of this article was to investigate the kinetics, oxidation products and reaction pathways for the degradation of flame retardant tetrachlorobisphenol A (TCBPA) by aqueous potassium permanganate. Experiments were conducted to examine the reaction kinetics of potassium permanganate with TCBPA under the condition with potassium permanganate in excess over a wide pH range, determine the brominated oxidation products and theorize the reaction pathways of TCBPA by aqueous potassium permanganate using liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (LC-MS/MS). The results showed that the degradation of TCBPA followed the second-order kinetics and the rate constants ($40.1 - 981.7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$) increased with the increase of pH and reached the maximum near the $\text{pK}_a(7.5/8.5)$ of TCBPA, after which they decreased gradually. Four chlorinated oxidation products were detected by the precursor scan approach of liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS-PIS), the oxidation products of m/z 219/221 (I), 201/203 (II), 379/381/383/385 (III&III'), 523/525/527/529/531/533 (IV), respectively. Reaction pathways mainly involves the initial one-electron oxidation of TCBPA to phenolic radical and subsequent release and further reactions of 2,6-dibromo-4-isopropylphenol carbocation intermediate, leading to the formation of 4-(2-hydroxyisopropyl)-2,6-dibromophenol and 4-isopropylene-2,6-dibromophenol as well as two polymeric products (III&III' and IV).

Keywords: potassium permanganate; tetrachlorobisphenol A; kinetics; oxidation products; reaction pathways

收稿日期: 2017-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(51578203)

作者简介: 庞素艳(1978—), 女, 博士, 教授;

江进(1979—), 男, 教授, 博士生导师;

马军(1962—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授

通信作者: 庞素艳, psyhit@126.com

四氯双酚 A (4,4'-亚异丙基双(2,6-二氯酚), 简称 TCBPA), 是双酚 A 的氯代衍生物, 作为氯代阻燃剂被广泛用于建材、涂料、塑料制品、电路板中, 并用作聚合物、环氧树脂和聚碳酸酯树脂、耐冲性聚苯乙烯、酚醛树脂、黏合剂的添加剂^[1,2]。由于

TCBPA 对化学纤维的优良阻燃性,使其用途不断增加,应用范围不断扩大. 2005 年全球年产量将近 $10\ 000\ \text{t}^{[3]}$,大量的生产与使用导致其在水中频繁检出,对人体健康和生态环境造成危害^[4]. 2011 年 8 月—2012 年 3 月,来自全国 31 个城市的 37 个饮用水样品检测结果显示,TCBPA 的平均质量浓度为 $4.9\ \text{ng/L}$,其中最高质量浓度达到 $7.7\ \text{ng/L}^{[5]}$.

目前对 TCBPA 的毒理研究尚不完善,但已确定其具有雌激素性质,是一种潜在的具有持久性生物累积性和毒性的化合物,干扰生物的内分泌系统^[6-7]. 因此,需要利用有效的处理技术对水环境中 TCBPA 进行控制. 有关 TCBPA 的氧化处理技术研究比较少,研究较多的是溴代阻燃剂四溴双酚 A (TBBPA) 的氧化技术. Eriksson 等^[8]研究了光化学方法降解 TBBPA 的反应速率和氧化产物, $\text{pH} = 8$ ($k = 0.65 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$) 时 TBBPA 的分解速率是 $\text{pH} = 6$ ($k = 0.12 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$) 时的 6 倍,氧化产物主要是 3 个异丙基衍生物 (4-isopropyl-2,6-dibromophenol, 4-isopropylene-2,6-dibromophenol 和 4-(2-hydroxyisopropyl)-2,6-dibromophenol). Horikoshi 等^[4]在碱性条件下利用 UV/TiO_2 氧化降解 TCBPA 和 TBBPA, 2 h 内可以完全被降解和脱卤, 5 h 内矿化率能够达到 45% ~ 60%. Lin 等^[9]利用 MnO_2 氧化降解 TBBPA, 反应 5 min 内 TBBPA 降解了 50%, 反应 60 min 去除率可以达到 90% 以上,并给出了氧化产物及反应机理. 本课题组在前期研究^[10]中利用 KMnO_4 氧化降解 TBBPA, $\text{pH} = 5 \sim 10$ 时二级反应速率为 $15 \sim 700\ \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 质谱测得 6 个主要氧化产物 (4-(2-羟基异丙基)-2,6-二溴苯酚、4-异丙烯-2,6-二溴苯酚、2,6-二溴苯酚、2,6-二溴-1,4-苯醌和两个聚合物). Voordeckers 等^[11]研究结果表明, TBBPA 在产甲烷条件下, 55 d 内完全降解, 并产生等化学当量的双酚 A, 然后双酚 A 不再被进一步降解. 而 TCBPA 在产甲烷条件下被完全降解需要 112 d, 且产物主要为二氯双酚 A 和一氯双酚 A, 未检测出双酚 A.

综上, 化学氧化方法是降解 TBBPA 和 TCBPA 的有效处理技术, 到目前为止, 还没有 KMnO_4 氧化降解 TCBPA 的相关报道. 因此, 本文将利用绿色氧化剂 KMnO_4 氧化降解阻燃剂 TCBPA, 研究反应动力学、氧化产物及反应路径.

1 实验

1.1 化学试剂

目标物四氯双酚 A (TCBPA) 为分析纯, 购买于 Sigma-Aldrich 中国公司, CAS 号为 79-95-8, 其

分子结构式见图 1, 物理化学性质见表 1. 甲醇、乙腈、甲酸为色谱醇, 购买于 Merck 中国公司. 实验所用其他化学试剂均为分析纯, 购买于国药集团化学试剂有限公司.

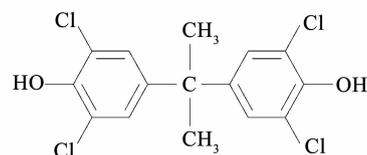


图 1 四氯双酚 A (TCBPA) 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of tetrachlorobisphenol A

表 1 四氯双酚 A (TCBPA) 的物理化学性质

Tab. 1 Main physicochemical properties of tetrachlorobisphenol A

分子式	摩尔质量	溶解度	密度	熔点
$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_2$	$366.07\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$<1.0\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (水)	$1.479\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$134\ ^\circ\text{C}$

1.2 实验方法

KMnO_4 氧化降解 TCBPA 的动力学实验在 100 mL 锥形瓶含 50 mL pH 缓冲溶液中进行, 反应温度为 $25\ ^\circ\text{C}$, 加入 $0.3\ \mu\text{mol/L}$ TCBPA, 摇匀, 加入不同浓度 KMnO_4 起始反应, 不同反应时间取出样品, 用 $1\ \text{mol/L}$ 抗坏血酸终止, 样品中 TCBPA 浓度采用高效液相色谱 (HPLC) 测定.

KMnO_4 氧化降解 TCBPA 的产物测定实验在含 $10\ \mu\text{mol/L}$ TCBPA、10% 乙腈的 10 mL 反应液中, 分别加入 0、5、10、15、20 $\mu\text{mol/L}$ KMnO_4 起始反应, 待 KMnO_4 完全消耗后, 用 $0.45\ \mu\text{m}$ 玻璃纤维膜对反应后样品进行过滤, 利用高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪 (LC-MS/MS) 对过滤后样品进行产物分析测定.

1.3 分析方法

实验中采用高效液相色谱 (Waters 1525) 测定 TCBPA 浓度. 色谱柱为 Waters Symmetry 反相 C18 柱 ($4.6 \times 150\ \text{mm}$, $5\ \mu\text{m}$), 流速为 $1.0\ \text{mL}/\text{min}$, 进样量为 $100\ \mu\text{L}$, 流动相甲醇/水为 90/10, 检测波长为 $230\ \text{nm}$, 柱温为 $35\ ^\circ\text{C}$.

实验中采用三重四级杆串联线性离子阱质谱 (AB SCIEX QTRAP 5500) 与高效液相色谱 (Agilent 1260) 联用仪 (LC-MS/MS) 分析测定氧化产物. 色谱柱为 Waters XBridge™ BEH C18 ($2.5\ \mu\text{m}$, $3.0 \times 100\ \text{mm}$), 流动相为含 0.1% 甲酸的超纯水 (A) 和乙腈 (B), 梯度为 B 先从 5% 开始, 保持 10 min, 然后在 50 min 内从 5% 线性升至 50%, 保持 10 min, 然后在 0.1 min 内降至 5%, 保持 10 min, 流速为 $200\ \mu\text{L}/\text{min}$, 进样量为 $10\ \mu\text{L}$, 柱温为 $35\ ^\circ\text{C}$. 离子源采用电喷雾离子源负离子模式 (ESI⁻), 检测模式为

子找母扫描模式 (Precursor Ion, 简称 PIS), 在 Q_1 设定质量数扫描范围为 50 ~ 500 u, Q_3 设定子质量数为 35 或 37 u, 扫描速度为 1 000 u/s, 离子源电压和温度分别为 -4 500 V 和 500 °C, 氮气 (N_2) 为气帘气, 流速为 35 L/min, 去簇电压 (DP) 和入口电压 (EP) 分别为 -70 和 -10 V, 碰撞电压 (CE) 为 -30 ~ -100 V.

2 结果与讨论

2.1 $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA 的效果

图 2 给出了不同 pH (5 ~ 10) 条件下, $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA (0.3 $\mu mol/L$) 的去除效果. 从图 2 中可以看出, 不同 pH 条件下, $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA 的去除率都在 95% 以上. pH = 5 时, 60 $\mu mol/L$ $KMnO_4$ 氧化 TCBPA, 反应 20 min, TCBPA 的去除率可以达到 95 以上; 而在 pH = 8 时, 18 $\mu mol/L$ $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA, 反应 2.5 min, TCBPA 的去除率就可以达到 95%. 由此可见, $KMnO_4$ 能够高效地氧化降解 TCBPA.

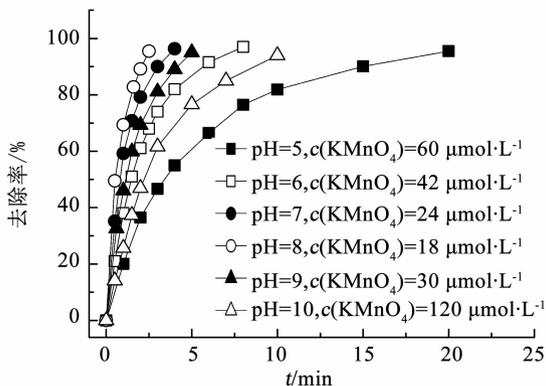


图 2 $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA 的去除效果

Fig. 2 Removal of tetrachlorobisphenol A by potassium permanganate

2.2 $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA 的反应动力学

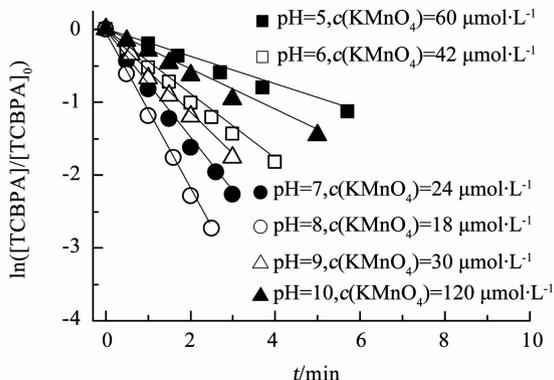
图 3 给出了不同 pH (5 ~ 10) 条件下 $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA 的动力学规律 ($[KMnO_4]_0 \gg [TCBPA]_0$). 由图 3(a) 可以看出, TCBPA 的氧化降解符合假一级动力学规律, 直线的斜率即为该 $KMnO_4$ 浓度下的假一级速率常数 K_{obs} (s^{-1}). 同时假一级速率常数随着 $KMnO_4$ 浓度的增加呈线性增加, 结果见图 3(b).

$KMnO_4$ 与 TCBPA 的反应可以用反应式 (1) 进行描述, 即

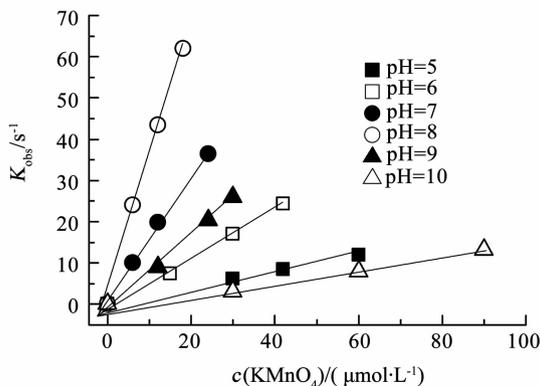
$$-\frac{d[TCBPA]}{dt} = K_{obs}[TCBPA] = k[Mn(VII)][TCBPA] \quad (1)$$

其中 k 为二级反应速率常数 ($L/(mol \cdot s)$), 能够通

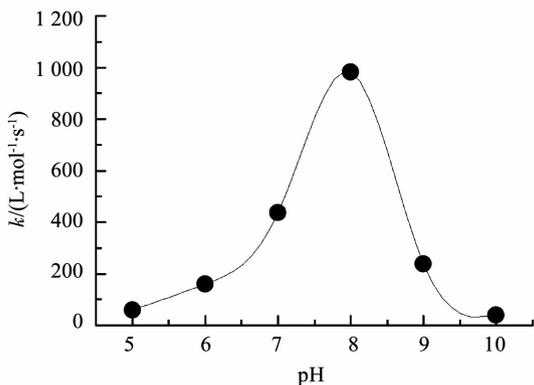
过 $KMnO_4$ 浓度与假一级速率常数 K_{obs} (s^{-1}) 获得, 即图 3(b) 中每条直线的斜率就是该 pH 下 $KMnO_4$ 氧化 TCBPA 的二级反应速率常数 k , 见图 3(c). 由图 3(c) 可以看出, 二级反应速率常数 k 受 pH 影响较大, 为 40.1 ~ 981.7 $L/(mol \cdot s)$, 随着 pH 的升高先增加而后降低, 在 pH = 8 附近最大, 即二级反应速率常数越接近 TCBPA 的 pK_a (7.5/8.5) 时越大. 这一动力学规律与 $KMnO_4$ 氧化降解 TBBPA 的规律相一致^[10].



(a) $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA 的假一级动力学曲线



(b) $KMnO_4$ 浓度对假一级速率常数 K_{obs} 的影响

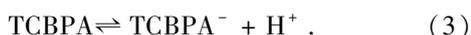
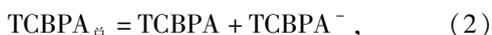


(c) 不同 pH 下 $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA 的二级反应速率常数 k

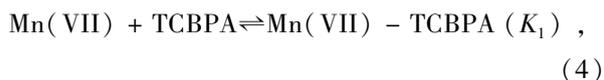
图 3 $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA 的反应动力学

Fig. 3 Oxidation kinetics of tetrachlorobisphenol A by potassium permanganate

KMnO_4 氧化 TCBPA 的反应机理与 K_2FeO_4 氧化降解酚类化合物的机理相似^[12], 见反应式(2)~(5). 首先, KMnO_4 (Mn(VII)) 与分子态的 TCBPA 反应形成氧化络合物 Mn(VII)-TCBPA , 见反应式(4); 产生的络合物 Mn(VII)-TCBPA 再氧化降解水中离子态的 TCBPA, 见反应式(5).



式中: $\text{TCBPA}_{\text{总}}$ 表示反应中总有机物, TCBPA 表示反应中分子态有机物, TCBPA^- 表示反应中离子态有机物.



根据反应式(5), TCBPA 的氧化降解速率可以表示为

$$-\frac{d[\text{TCBPA}]}{dt} = k_2[\text{Mn(VII) - TCBPA}][\text{TCBPA}^-]. \quad (6)$$

由反应式(4), 反应式(6)可进一步表示为

$$-\frac{d[\text{TCBPA}]}{dt} = k_2 K_1 [\text{Mn(VII)}][\text{TCBPA}][\text{TCBPA}^-]. \quad (7)$$

设 $\alpha = \frac{[\text{TCBPA}]}{[\text{TCBPA}]_{\text{总}}}$, $1 - \alpha = \frac{[\text{TCBPA}^-]}{[\text{TCBPA}]_{\text{总}}}$, 则反应式(7)可表示为

$$-\frac{d[\text{TCBPA}]}{dt} = k_2 K_1 [\text{Mn(VII)}][\text{TCBPA}]_{\text{总}}^2 \cdot \alpha(1 - \alpha). \quad (8)$$

根据反应式(8), 当 $\alpha = 0.5$, 反应中分子态与离子态 TCBPA 浓度相等, 即在 TCBPA 的 pK_a 时, TCBPA 的氧化速率最大.

因此, 低 pH 条件下, 产生的氧化络合物 Mn(VII)-TCBPA 多, 离子态 TCBPA 少, 导致反应中 TCBPA 的氧化降解速率慢; 而高 pH 条件下, 形成的氧化络合物 Mn(VII)-TCBPA 少, 离子态 TCBPA 多, 导致 TCBPA 的氧化降解速率也慢; 只有当 pH 在 TCBPA 的 pK_a 附近时, 产生的氧化络合物 Mn(VII)-TCBPA 与离子态化合物 TCBPA 浓度相当, TCBPA 的氧化降解速率才最快^[12-14].

2.3 KMnO_4 氧化降解 TCBPA 的氧化产物

天然环境中氯(Cl)的同位素主要有 2 个, 质量数为 35 和 37 (表示为 Cl^{35} 和 Cl^{37}), 且峰度比为

1:1/3. 根据氯的这一同位素特性, 利用三重四级杆质谱可以选择性检测氯代有机物, 即子找母质谱扫描模式(LC-MS/MS-PIS)^[10,15-19].

图 4 给出了利用 LC-MS/MS 质谱方法测定 KMnO_4 氧化降解 TCBPA 的色谱图, 图 4(a) 是利用 PIS m/z 35 测定 TCBPA 标准样品的色谱图, 图 4(b) 是利用 PIS(m/z 35) 测定 KMnO_4 氧化 TCBPA 的色谱图, 图 4(c) 是利用全扫描质谱模式(full scan) 测定 KMnO_4 氧化 TCBPA 的色谱图. 通过对比可以清晰地看出, 全扫描色谱图中的色谱峰非常小, 而在子找母扫描色谱图中能够观察到响应值非常高的色谱峰. 因此, 与全扫描质谱模式相比, 子找母质谱扫描模式对氯代有机物的测定更灵敏, 响应值更高.

图 4(b) 中 KMnO_4 氧化 TCBPA 的色谱图中除目标物 TCBPA(34.41 min) 还有 4 个主要产物, 分别标记为 I(23.68 min)、II(24.39 min)、III&III'(31.69 和 33.19 min)、IV(39.87 min). 利用 PIS(m/z 35) 子找母扫描模式测定 TCBPA 的质量数(m/z 35) 为 363/365/367/369, 且质谱峰的相对峰度比为 1:1:1/3:1/27, 质谱图见图 4(a) 中的嵌入质谱图.

图 5 给出了 4 个氧化产物的质谱图, 质量数 PIS(m/z 35) 分别为 219/221 (I)、201/203 (II)、379/381/383/385 (III&III')、523/525/527/529/531/533 (IV). 从图 5 可以看出, 产物 I 的质量数(m/z 35) 为 219/221, 且质谱峰的相对峰度比为 1:1/3, 推测结构中含有 2 个氯; 产物 II 的质量数(m/z 35) 为 201/203, 且质谱峰的相对峰度比为 1:1/3, 推测结构中含有 2 个氯; 产物 III&III' 的质量数(m/z 35) 为 379/381/383/385, 且质谱峰的相对峰度比为 1:1:1/3:1/27, 推测结构中含有 4 个氯, 为聚合产物; 产物 IV 的质量数(m/z 35) 为 523/525/527/529/531/533, 且质谱峰的相对峰度比为 1:5/3:10/9:10/27:5/81:1/243, 推测结构中含有 6 个氯, 为聚合产物.

2.4 KMnO_4 氧化降解 TCBPA 的反应路径

根据图 4、5 中产物 I~IV 的色谱和质谱信息, 推测 LC-MS/MS-PIS 测得 KMnO_4 氧化降解 TCBPA 的 4 个产物的结构式及可能的反应路径见图 6. 首先, TCBPA 被 KMnO_4 氧化后发生一电子反应形成酚氧自由基 R_1 和 R_2 ; 然后, 自由基 R_2 经过 β 裂解为碳正离子 R_3 和自由基 R_4 , 也能够与自由基 R_1 耦合形成产物 IV (聚合产物); 自由基 R_4 进一步氧化形成 2,6-二氯-4-羟基苯酚 R_5 ; 碳正离子 R_3 与 H_2O 反应形成产物 I(4-(2-羟基异丙基)-2,6-二氯苯酚) 或去掉一个 H^+ 形成产物 II(4-异丙烯-2,6-二氯苯酚), 也可以与 R_5 发生反应形成产物 III&III' (聚合产物)^[10,20-21].

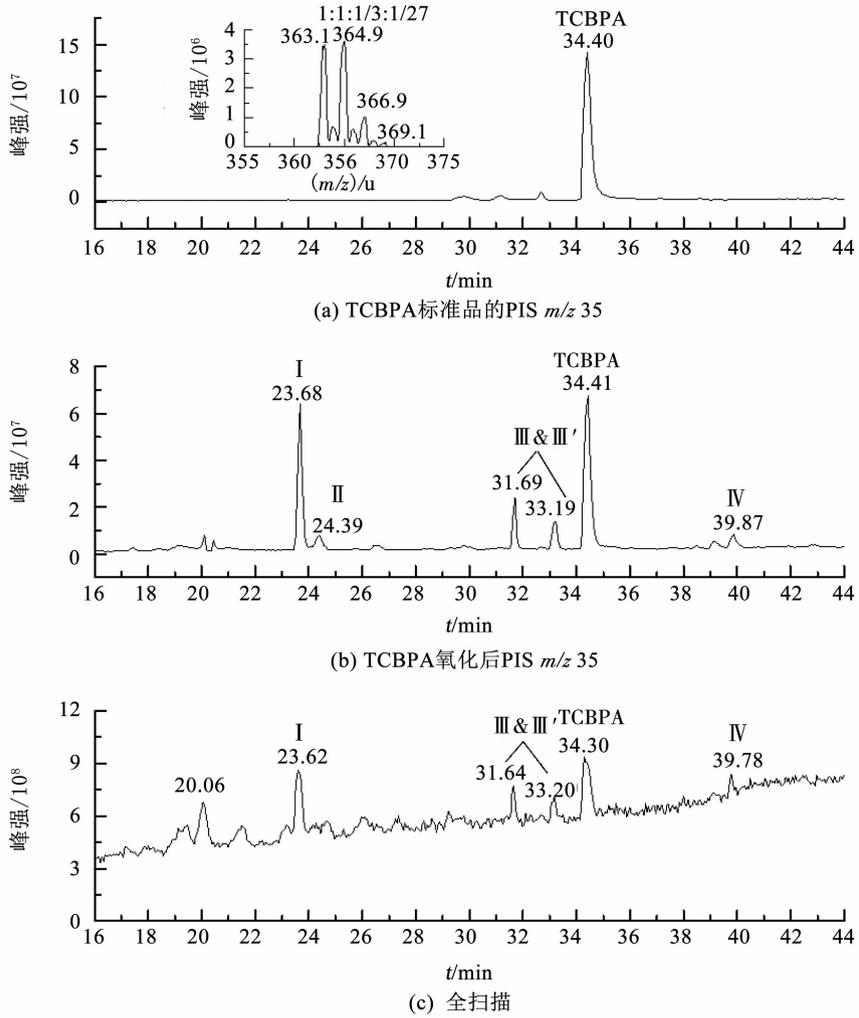


图 4 LC-MS/MS 测定 $KMnO_4$ 氧化降解 TCBPA 的色谱图

Fig. 4 Chromatograms of the oxidation products of tetrachlorobisphenol A by potassium permanganate detected by LC-MS/MS

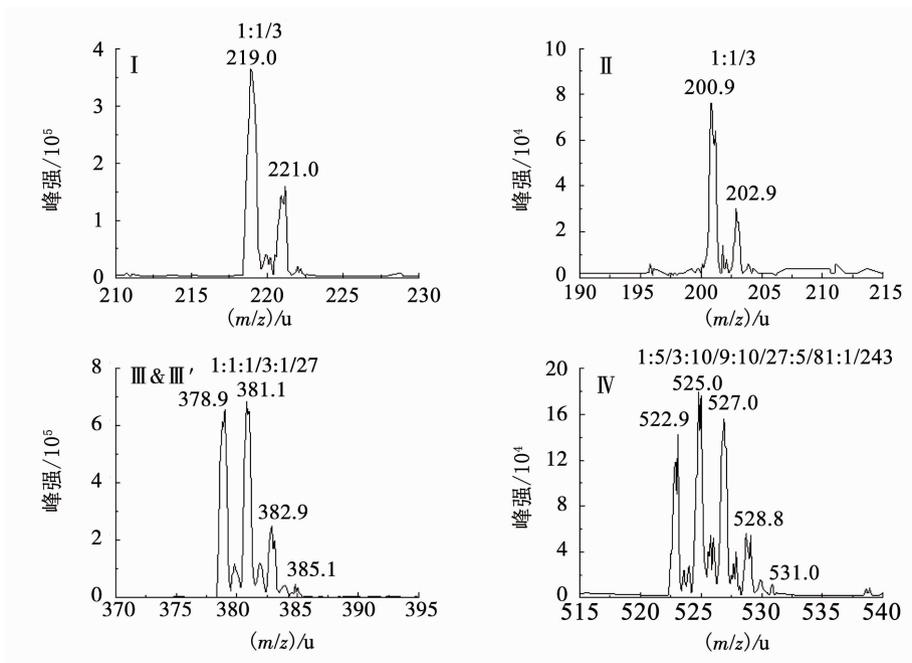


图 5 产物 I-IV 的 PIS (m/z 35) 质谱图

Fig. 5 Mass spectra of products I-IV obtained by PIS (m/z 35)

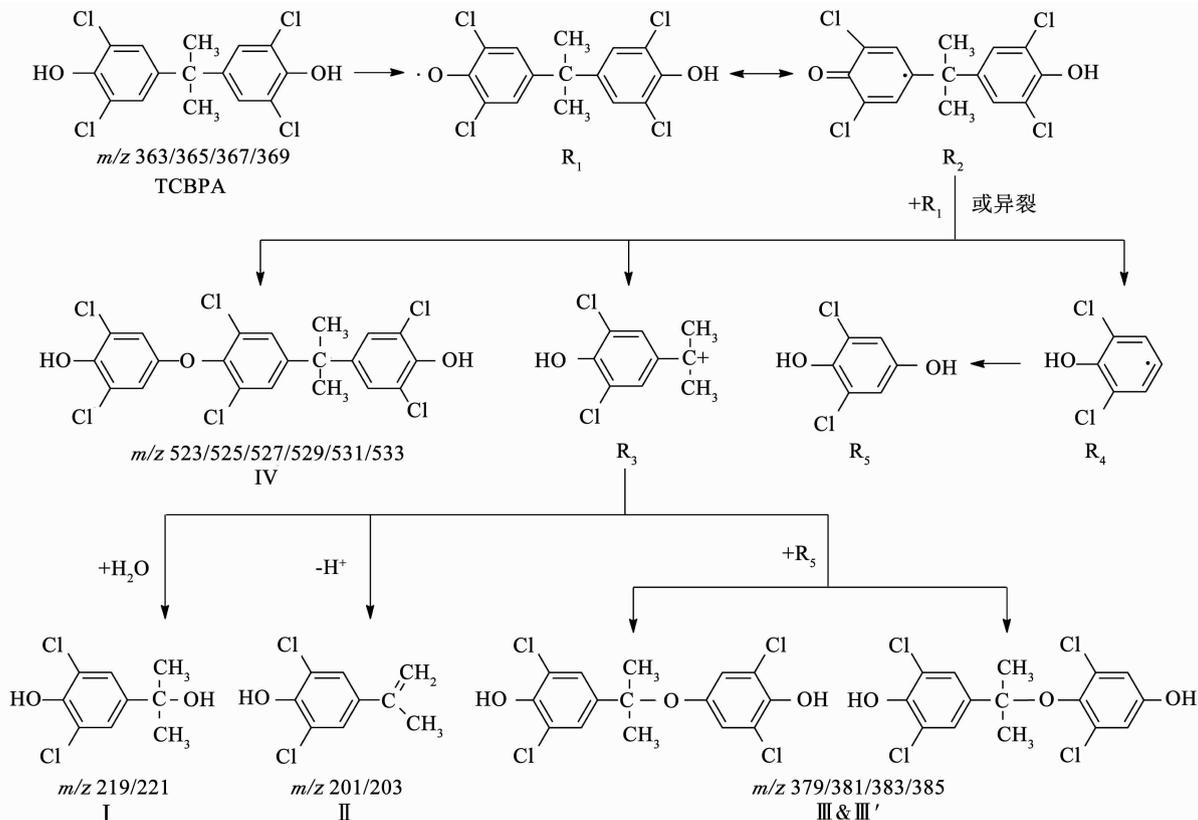


图 6 KMnO_4 氧化降解 TCBPA 的反应路径

Fig. 6 Proposed reaction scheme for the oxidation of tetrachlorobisphenol A by potassium permanganate

3 结 论

1) KMnO_4 氧化降解 TCBPA 的二级反应速率常数 k 受 pH 影响较大, 为 40.1 ~ 981.7 L/(mol · s), 随着 pH 的升高先增加而后降低, 在 pH = 8 附近最大, 即越接近 TCBPA 的 pK_a (7.5/8.5) 时越大。

2) LC-MS/MS-PIS 子找母质谱扫描方法测得 KMnO_4 氧化降解 TCBPA 产生 4 个主要产物, 质量数 (m/z 35) 分别为 219/221 (I)、201/203 (II)、379/381/383/385 (III&III')、523/525/527/529/531/533 (IV)。

3) KMnO_4 氧化降解 TCBPA 的反应路径为 TCBPA 首先发生一电子反应形成酚氧自由基, 并进一步断裂形成碳正离子中间体, 然后反应形成产物 4-(2-羟基异丙基)-2,6-二氯苯酚(I)、4-异丙烯-2,6-二氯苯酚(II)和两个聚合物(III&III'和IV)。

参 考 文 献

[1] Environmental Health Criteria, No. 172. Tetrabromobisphenol A and derivatives; International program on chemical safety [R]. Geneva, Switzerland; World Health Organization, 1995. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc172.htm> (accessed August 2007).

[2] 何敬言, 宋晓红, 于白. 四氯双酚 A 的合成 [J]. 化学工程师, 1990(1): 17 - 18. DOI:10.16247/j.cnki.23-1171/tq.1990.

01.008.

[3] CHU S, HAFNER G D, LETCHER R J. Simultaneous determination of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, bisphenol A and other halogenated analogues in sediment and sludge by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2005, 1097(1/2): 25 - 32.

[4] HORIKOSHI S, MIURA T, KAJITANI M, et al. Photodegradation of tetrahalobisphenol-A (X = Cl, Br) flame retardants and delineation of factors affecting the process [J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 84: 797 - 802.

[5] FAN Z, HU J, AN W, et al. Detection and occurrence of chlorinated byproducts of bisphenol A, nonylphenol, and estrogens in drinking water of china: comparison to the parent compounds [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(19): 10841 - 10850. DOI: 10.1021/es401504a.

[6] KITAMURA S, JINNO N, OHTA S, et al. Thyroid hormonal activity of the flame retardants tetrabromobisphenol A and tetrachlorobisphenol A [J]. Biochem Biophys Res Commun, 2002, 293(1): 554 - 559.

[7] SUN H, SHEN O, WANG X, et al. Anti-thyroid hormone activity of bisphenol A, tetrabromobisphenol A and tetrachlorobisphenol A in an improved reporter gene assay [J]. Toxicology in Vitro, 2009, 23(5): 950 - 954.

[8] ERIKSSON J, RAHM S, GREEN N, et al. Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water [J]. Chemosphere, 2004, 54: 117 - 126.

[9] VOORDECKERS J W, FENNELL D E, JONES K, et al. Anaerobic biotransformation of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, and bisphenol A in estuarine sediments [J]. Environ Sci Technol,

- 2002, 36: 696 – 701. DOI: 10.1021/es011081h.
- [10] PANG S Y, JIANG J, GAO Y, et al. Oxidation of flame retardant tetrabromobisphenol A by aqueous permanganate: Reaction kinetics, brominated products, and pathways [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 615 – 623. DOI: 10.1021/es4041094.
- [11] LIN K, LIU W, GAN J. Reaction of tetrabromobisphenol A (TBBPA) with manganese dioxide: Kinetics, products, and pathways [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 4480 – 4486. DOI: 10.1021/es803622t.
- [12] LEE Y, YOON J, VON GUNTEN U. Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe(VI)) [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(22): 8978 – 8984. DOI: 10.1021/es051198w.
- [13] 庞素艳, 鲁雪婷, 江进, 等. KMnO_4 氧化降解雌酮反应动力学与氧化产物 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(2): 38 – 43. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2016.02.007.
PANG Suyan, LU Xueting, JIANG Jin, et al. Oxidation of estrone by aqueous permanganate: Reaction kinetics and oxidation products [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(2): 38 – 43. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2016.02.007.
- [14] 庞素艳, 王强, 鲁雪婷, 等. 中间价态锰强化 KMnO_4 氧化降解三氯生 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2015, 47(2): 87 – 91. DOI: 10.11918/J.issn.0367-6234.2015.02.016.
PANG Suyan, WANG Qiang, LU Xueting, et al. Oxidative removal of triclosan by potassium permanganate enhanced with manganese intermediates [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2015, 47(2): 87 – 91. DOI: 10.11918/J.issn.0367-6234.2015.02.016.
- [15] ZHANG X, TALLEY J W, BOGGESS B, et al. Fast selective detection of polar brominated disinfection byproducts in drinking water using precursor ion scans [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 6598 – 6603. DOI: 10.1021/es800855b.
- [16] ZHAI H, ZHANG X. Formation and decomposition of new and unknown polar brominated disinfection byproducts during chlorination [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2194 – 2201. DOI: 10.1021/es800855b.
- [17] PAN Y, ZHANG X. Four groups of new aromatic halogenated disinfection byproducts: Effect of bromide concentration on their formation and speciation in chlorinated drinking water [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 1265 – 1273. DOI: 10.1021/es303729n.
- [18] XIAO F, ZHANG X, ZHAI H, et al. New halogenated disinfection byproducts in swimming pool water and their permeability across skin [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 7112 – 7119. DOI: 10.1021/es3010656.
- [19] DING G, ZHANG X, YANG M, et al. Formation of new brominated disinfection byproducts during chlorination of saline sewage effluents [J]. *Water Res*, 2013, 47: 2710 – 2718.
- [20] LIN K, LIU W, GAN J. Reaction of tetrabromobisphenol A (TBBPA) with manganese dioxide: Kinetics, products, and pathways [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 4480 – 4486. DOI: 10.1021/es803622t.
- [21] FENG Y, COLOSI L M, GAOS, et al. Transformation and removal of tetrabromobisphenol A from water in the presence of natural organic matter via laccase-catalyzed reactions: Reaction rates, products, and pathways [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 1001 – 1008. DOI: 10.1021/es302680c.

(编辑 刘 彤)