

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.02.016

中间价态锰强化 KMnO_4 氧化降解三氯生

庞素艳¹, 王 强¹, 鲁雪婷¹, 江 进^{2,3}, 刘 波¹, 马 军^{2,3}

(1. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 绿色化工技术黑龙江省高校重点实验室, 150040 哈尔滨; 2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 150090 哈尔滨; 3. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨)

摘 要: 为验证中间价态锰在 KMnO_4 氧化降解广谱杀菌剂三氯生过程中的强化作用, 在不同 pH 假一级动力学实验条件下, 研究 KMnO_4 氧化降解三氯生的动力学规律, 考察外加络合剂对 KMnO_4 氧化降解三氯生的影响, 评价还原剂 Mn(II) 在 KMnO_4 氧化降解三氯生过程中的作用. 结果表明, KMnO_4 氧化降解三氯生符合假一级动力学规律, 且假一级速率常数 K_{obs} (s^{-1}) 随 KMnO_4 浓度的增加呈线性增加. 通过 KMnO_4 浓度与 K_{obs} 得到的二级反应速率常数 k ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 随 pH 先升高后降低, 在三氯生 $\text{pK}_{\text{a}} = 8.1$ 附近时最大. 络合剂和天然水体的背景成分通过其配位作用, 使得 KMnO_4 氧化过程中产生的中间价态锰稳定性增强, 强化 KMnO_4 氧化降解三氯生. 紫外-可见光谱扫描结果进一步表明, 络合剂的强化作用主要是 KMnO_4 氧化过程中生成具有强氧化性 Mn(III) 的贡献, 同时络合剂存在条件下, Mn(II) 能够催化 KMnO_4 氧化降解三氯生.

关键词: 高锰酸钾; 三氯生; 中间价态锰; 络合剂; 强化作用

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2015)02-0087-05

Oxidative removal of triclosan by potassium permanganate enhanced with manganese intermediates

PANG Suyan¹, WANG Qiang¹, LU Xueting¹, JIANG Jin^{2,3}, LIU Bo¹, MA Jun^{2,3}

(1. Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Technology of College of Heilongjiang Province, College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, 150040 Harbin, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment(Harbin Institute of Technology), 150090 Harbin, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: To investigate the effect of manganese intermediates in situ formed on the oxidation of anti-biocide triclosan by potassium permanganate, experiments were conducted to examine the effects of some ligands as well as Mn(II) on the oxidation of triclosan by potassium permanganate under the condition with potassium permanganate in excess over a wide pH range. The results showed that the degradation of triclosan followed the second-order kinetics and the rate constants increased with the increase of pH and reached the maximum near the pK_{a} (8.1) of triclosan, after which they decreased gradually. Both selected ligands and the background matrices of nature waters could significantly enhance the oxidation dynamics of triclosan by potassium permanganate via the involvement of stabilized manganese intermediates. The analysis by the UV-vis spectrophotometer scanning confirmed the formation of soluble Mn(III) in the presence of ligands, which would otherwise disproportionate spontaneously to yield solid MnO_2 . Also, these results suggested a catalytic role of Mn(II) in the oxidation of triclosan by potassium permanganate.

Keywords: potassium permanganate; triclosan; manganese intermediates; ligands; enhanced role

收稿日期: 2014-03-20.

基金项目: 国家自然科学基金(51208159); 中国博士后科学基金(2013M541402).

作者简介: 庞素艳(1978—), 女, 博士, 副教授;
江 进(1979—), 男, 教授, 博士生导师;
马 军(1964—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授

通信作者: 庞素艳, psyhit@126.com.

三氯生(5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol, 简称 TCS)是一种被广泛应用于个人护理用品中(如香皂、除臭剂、牙膏、化妆品等)的广谱高效抗菌剂, 近年来在地表水和土壤中检出的报

道越来越多^[1-2],甚至在河鱼和人乳中都曾检出^[3-4].研究表明,低浓度痕量三氯生就能够诱发细菌的抗药性且危害藻类等水生生物^[5],而且在太阳光的照射下,能够转变成毒性更强的 2,8-二氯代二苯并-对-二噁英(2,8-DCDD)^[5-6],对水生生态环境和饮用水水质安全造成严重危害.因此,如何处理和控制三氯生成为国内外研究的热点问题之一^[7-8].

近年来,各种化学氧化技术应用于水处理过程中三氯生的氧化控制.液氯消毒能够快速地将其转化,但液氯与酚类化合物反应会形成氯代副产物,进一步危害饮用水水质安全^[9].臭氧能够高效地氧化去除水中内分泌干扰物和药物与个人护理用品(EDCs/PPCPs),与三氯生的二级反应速率常数为 $3.8 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\text{pH}=7$),且能够快速降低其生物活性,但当水中存在溴离子时,臭氧氧化后会形成溴酸盐副产物^[10].高铁酸钾作为一种环境友好型氧化剂,能够有效地氧化去除水中部分 EDCs/PPCPs,与三氯生的二级反应速率常数为 $1.1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\text{pH}=7$)^[11],但由于高铁酸钾制备复杂且不易保存的缺点使其很难进行大规模应用.高锰酸钾(KMnO_4 或 Mn(VII))作为绿色氧化剂,可以高效地氧化降解一些含有不饱和官能团的 EDCs/PPCPs,且原位生成的低价态锰在某些条件下还具有强化高锰酸钾除污染的作用^[12-13];同时具有运输、贮存、操作方便,易于大规模应用,氧化后不易产生有毒有害副产物的特点,因此, KMnO_4 对水中三氯生的氧化去除具有较突出的优势,具有广泛的应用前景.本文研究了 KMnO_4 氧化降解三氯生的动力学,揭示了中间价态锰的形成规律,探讨了中间价态锰在 KMnO_4 氧化过程中的作用,为 KMnO_4 氧化技术去除水中典型 EDCs/PPCPs 提供理论支持.

1 实 验

1.1 化学试剂

三氯生为分析纯,购于 Aldrich-Sigma 公司,其结构式见图 1.甲醇为色谱醇,购于 Merck 公司.冰乙酸为分析纯,购于 Dikma 公司.实验中其他试剂均为分析纯,购买于国药集团上海化学试剂有限公司.

1.2 实验方法

实验在 25°C 水浴条件下,含 50 mL 不同 pH 缓冲溶液($\text{pH}=5,6$ 采用 10 mmol/L 乙酸盐缓冲, $\text{pH}=7,8,9,10$ 采用 10 mmol/L 硼酸盐缓冲)的 100 mL 锥形瓶中进行,向缓冲溶液中加入

$6 \mu\text{mol/L}$ 三氯生,混合均匀,加入不同浓度的 KMnO_4 起始反应,不同反应时间取出样品,用 1 mol/L 抗坏血酸终止反应.样品中有机物的浓度采用高效液相色谱测定.

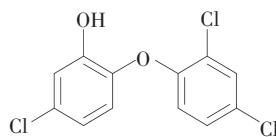


图 1 三氯生分子结构式

1.3 分析方法

三氯生的浓度采用 Waters 1525 高效液相色谱配以 2487 双通道紫外检测器和 717 Plus 自动进样器进行测定.色谱柱为 Symmetry 5 μm 反相 C18 柱($4.6 \times 150 \text{ mm}$),流速为 1 mL/min ,进样量为 $100 \mu\text{L}$,流动相甲醇/水(含 1% 冰乙酸)为 80/20,紫外检测波长为 275 nm ,柱温为 35°C .

2 结果与讨论

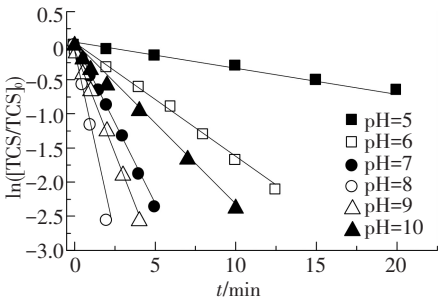
2.1 KMnO_4 氧化降解三氯生动力学

图 2(a) 给出了不同 pH 条件下 KMnO_4 氧化降解三氯生的动力学曲线(KMnO_4 和三氯生的浓度分别为 60 和 $6 \mu\text{mol/L}$).可以看出,在 KMnO_4 浓度为三氯生 10 倍的条件,三氯生的氧化降解符合假一级动力学规律,直线的斜率即为假一级速率常数 $K_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$,且假一级速率常数随着 KMnO_4 浓度的增加呈线性增加,见图 2(b). KMnO_4 与三氯生的反应可以用式(1)进行描述,即

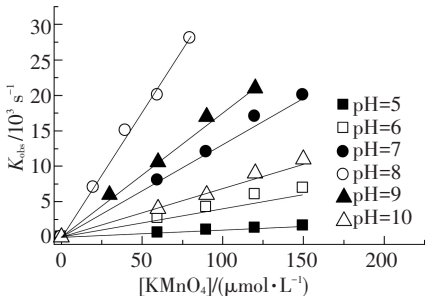
$$-\frac{dc}{dt} = K_{\text{obs}}c = k[\text{Mn(VII)}]c. \quad (1)$$

其中 c 为三氯生的浓度, $k (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ 为二级反应速率常数,可以通过 KMnO_4 浓度与假一级速率常数 K_{obs} 获得,图 2(b) 中每条直线的斜率即为该 pH 条件下 KMnO_4 氧化降解三氯生的二级反应速率常数,见图 2(c).可以看出,二级反应速率常数受 pH 影响较大,先增加而后降低,在 $\text{pH}=8$ 时最大,即二级反应速率常数越接近三氯生 pK_a 时越大,其三氯生的 pK_a 为 8.1.这一实验现象的推测与高铁酸钾氧化降解酚类化合物的机理相似^[11],在反应过程中 KMnO_4 首先与分子态三氯生成氧化络合物,形成的络合物再去氧化水中离子态的三氯生.在低 pH 条件下,形成的络合物多,而离子态化合物少,三氯生的氧化降解速率慢;在高 pH 条件下,形成的络合物少,而离子态化合物多,三氯生的氧化降解速率也慢;而在三氯生 pK_a 附近形成的络合物与离子态化合物浓度相

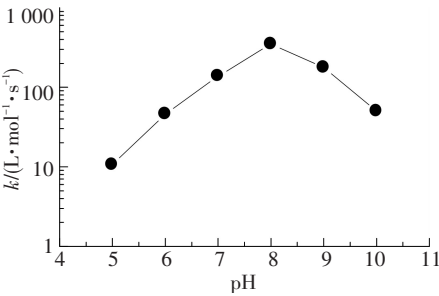
当, 有机物的降解速率最快.



(a) KMnO_4 氧化降解三氯生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 条件下 KMnO_4 氧化降解三氯生的二级反应速率常数 k

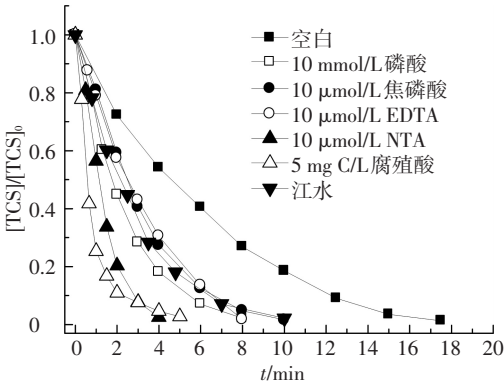
图 2 KMnO_4 氧化降解三氯生动力学

2.2 络合剂和天然水体背景成分强化 KMnO_4 氧化降解三氯生

从利用中间价态锰角度出发, 考察几种常见络合剂(磷酸根、焦磷酸、EDTA、NTA)和天然水体中普遍存在的大分子有机物腐殖酸对 KMnO_4 氧化降解三氯生的影响, 结果如图 3 所示. 可以看出, 络合剂和腐殖酸的加入均能够明显强化 KMnO_4 氧化降解三氯生. 这一实验现象从 KMnO_4 的氧化特点推测, 可能是由于络合剂的配位作用使得原位生成的中间价态锰存活时间延长, 其强氧化能力得以有效发挥, 强化了 KMnO_4 对三氯生的氧化降解^[12]. 这一推测与络合剂能够使中间价态锰的稳定性增强一致^[14].

基于络合剂的配位作用使中间价态锰稳定性增强, 强化 KMnO_4 除污染的特点, 进一步研究江水中高锰酸钾氧化降解三氯生的规律, 由图 3 可

以看出, 江水中 KMnO_4 对三氯生的氧化降解明显高于人工配制的纯水体系. 这一实验现象与 Lee 等^[11] 发现的实际水体中高铁酸钾对酚类有机物的氧化速度远远高于纯水体系一致, 进一步证实了高锰酸钾与高铁酸钾氧化的相似性. 这一现象的原因可能是天然水体的水质背景成分很复杂, 但一般都含有大量的有机和无机配体, 如一些天然存在的腐殖酸、富里酸和人为排放的磷酸、焦磷酸、氨基酸络合剂等, 这些络合背景成分同样能够使中间价态锰的稳定性相对增强, 继而发挥其氧化效能, 强化高锰酸钾对三氯生的氧化降解. 同时, 研究了天然水体中常见重金属——钙离子(Ca^{2+})和镁离子(Mg^{2+})对 KMnO_4 氧化降解三氯生的影响, 结果表明, 加入 1 mmol/L Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 KMnO_4 氧化降解三氯生无影响.



[TCS]₀ = 6 μmol/L, [KMnO₄]₀ = 60 μmol/L, pH = 6

图 3 络合剂和天然水体背景成分对 KMnO_4 氧化降解三氯生的影响

络合剂通过配位作用增强了中间价态锰的稳定性, 势必会阻碍最终稳定性还原产物二氧化锰(MnO_2)的生成速度, 这一推论与反应过程中紫外-可见光谱扫描结果一致(见图 4). 图 4 给出了 KMnO_4 氧化降解三氯生的紫外-可见光谱扫描谱图. 不存在络合剂时, 随着 KMnO_4 的消耗, 胶体 MnO_2 逐步产生, 在 350~500 nm 处表现很强的吸收峰, 如图 4(a) 所示; 而存在 100 μmol/L 焦磷酸、EDTA 和 NTA 络合剂时, 在 350~500 nm 处未观察到 MnO_2 吸收峰, 完全被抑制, 如图 4(b)、(c)、(d) 所示, 推测此时存在的还原产物可能是络合态的 Mn(III) 或 Mn(II) . 但在该实验条件下, KMnO_4 是过量的, 具有强还原性的 Mn(II) 不可能与之共存, 推测络合剂存在条件下 KMnO_4 氧化后的还原产物只能是 Mn(III) ^[12]. 由此可以进一步断定, 无络合剂存在时, KMnO_4 氧化降解三氯生的最终产物为 MnO_2 ; 络合剂存在时, 最终产物为 Mn(III)L , 且 Mn(III)L 具有比 KMnO_4 更强的

氧化能力^[7,12].

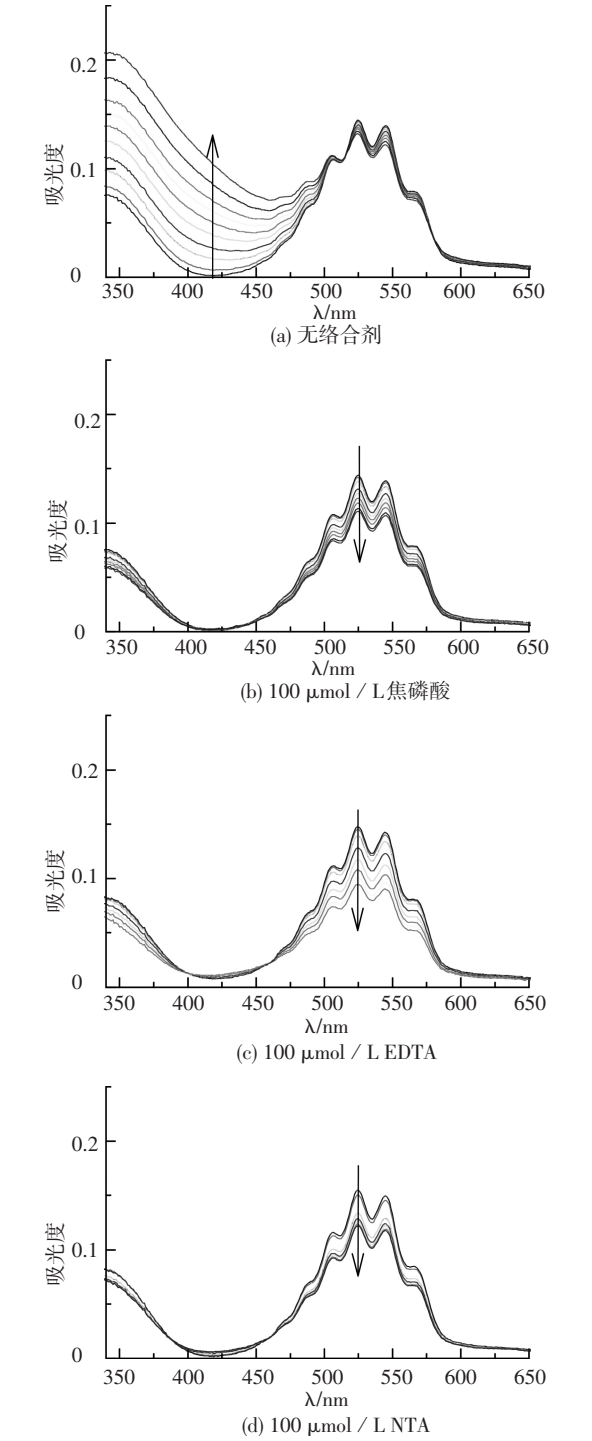


图 4 KMnO_4 氧化降解三氯生过程中紫外-可见光谱扫描

2.3 Mn(II) 催化 KMnO_4 氧化降解三氯生

Mn(III)L 除了在 KMnO_4 氧化降解有机物过程中能原位产生外,还可以利用在过量络合剂存在条件下 KMnO_4 氧化 Mn(II) 生成^[15]. Mn(III)L 的产生方式和 Mn(III)L 的氧化特性决定了 Mn(II)L 在 KMnO_4 氧化过程中会起到催化作用. 整个过程可以描述为: Mn(II)L 催化 Mn(VII) 反应生成 Mn(III)L ; Mn(III)L 与三氯生反应生成

Mn(II)L ; 生成的 Mn(II)L 继续催化 Mn(VII) 生成 Mn(III)L , 形成循环反应 (见图 5). 当然, 在 Mn(II)L 催化过程中, 单独 Mn(VII) 通过氧化降解三氯生也可能产生 Mn(III)L , 从而进入 Mn(II)L 的催化循环. 因此, 推测 Mn(II)L 具有催化 KMnO_4 氧化的能力.

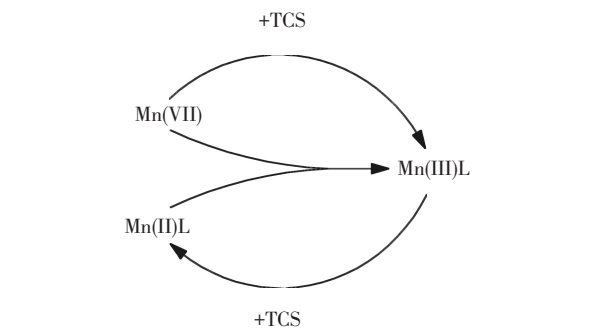


图 5 Mn(II)L 在 KMnO_4 氧化中的催化作用

为了验证 Mn(II)L 对 KMnO_4 氧化降解三氯生的催化作用, 以 EDTA 作为络合剂, 研究了微量 Mn(II) 的加入对 KMnO_4 氧化降解三氯生的影响, 结果见图 6. 可以看出, $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ Mn(II) 的加入使得 EDTA 存在条件下 KMnO_4 氧化降解三氯生的速度明显加快. 该现象可以进一步证实图 5 关于 Mn(II)L 催化 KMnO_4 氧化的反应机理, 即中间态 Mn(III) 的反应机理.

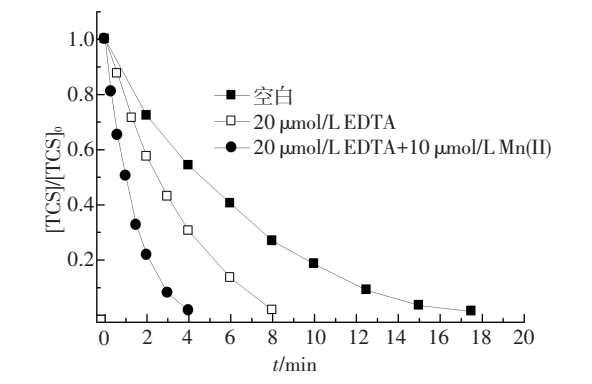


图 6 外加 Mn(II) 对 KMnO_4 氧化降解三氯生的影响

3 结 论

- 1) KMnO_4 氧化降解三氯生符合假一级动力学规律, 且假一级速率常数 K_{obs} (s^{-1}) 随着 KMnO_4 浓度的增加呈线性增加. 通过 KMnO_4 浓度与假一级速率常数 K_{obs} 得到的二级反应速率常数 k ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 随着 pH 先升高而后降低, 在接近三氯生 $\text{pK}_a = 8.1$ 附近时最大.
- 2) 络合剂 (磷酸根、焦磷酸、EDTA、NTA、腐殖酸) 和天然水体的背景成分能够强化 KMnO_4 氧化降解三氯生, 其强化作用主要是通过其配位作

用,使得高锰酸钾氧化过程中原位生成的中间价态锰存活时间延长,氧化能力得以有效发挥;相反,不存在络合剂时,中间价态锰会迅速自分解或歧化生成最终稳定态 MnO_2 。

3) 紫外-可见光谱扫描结果表明,络合剂对 KMnO_4 氧化降解三氯生的强化作用主要是反应过程中产生强氧化性 Mn(III) 的贡献,同时络合剂存在条件下, Mn(II) 能够催化 KMnO_4 氧化降解三氯生。

参考文献

- [1] SINGER H, MULLER S, TIXIER C, et al. Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment—field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (23): 4998–5004.
- [2] LINDSTROM A, BUERGE I J, POIGER T, et al. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(11): 2322–2329.
- [3] ANGER C T, SUEPER C, BLUMENTRITT D J, et al. Quantification of triclosan, chlorinated triclosan derivatives, and their dioxin photoproducts in lacustrine sediment cores [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(4): 1833–1843.
- [4] FRITSCH E B, CONNOR R E, WERNER I, et al. Triclosan impairs swimming behavior and alters expression of excitation-contraction coupling proteins in fathead minnow (*Pimephales promelas*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(4): 2008–2017.
- [5] DRURY B, SCOTT J, ROSI-MARSHALL E J, et al. Triclosan exposure increases triclosan resistance and influences taxonomic composition of benthic bacterial communities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8923–8930.
- [6] LATCH D E, PACKER J L, STENDER B L, et al. Aqueous photochemistry of triclosan: formation of 2,4-dichlorophenol, 2, 8-dichlorodibenzo-p-dioxin, and oligomerization products [J]. *Environment Toxicology & Chemistry*, 2005, 24(3): 517–525.
- [7] JIANG J, PANG S Y, MA J. Oxidation of triclosan by permanganate (Mn(VII)): importance of ligands and in situ formed manganese oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8326–8331.
- [8] 徐勇鹏, 杨静琨, 王在刚. 高锰酸钾氧化去除水中三氯生动力学研究 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2011, 43(12): 48–52.
- [9] FISS E M, RULE K L, VIKESLAND P J. Formation of chloroform and other chlorinated byproducts by chlorination of triclosan-containing products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(3): 976–976.
- [10] SUAREZ S, DODD M C, OMIL F, et al. Kinetics of triclosan oxidation by aqueous ozone and consequent loss of antibacterial activity: relevance to municipal wastewater ozonation [J]. *Water Research*, 2007, 41(12): 2481–2490.
- [11] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(22): 8978–8984.
- [12] JIANG J, PANG S Y, MA J. Role of ligands in permanganate oxidation of organics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(11): 4270–4275.
- [13] JIANG J, PANG S Y, MA J. Oxidation of phenolic endocrine disrupting chemicals by potassium permanganate in synthetic and real waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(3): 1774–1781.
- [14] ELOVITZ M, FISH W. Redox interactions of Cr(VI) and substituted phenols: products and mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29: 1933–1943.
- [15] KLEWICKI J K, MORGAN J J. Kinetic behavior of Mn(III) complexes of pyrophosphate, EDTA, and citrate [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(19): 2916–2922.

(编辑 刘 彤)