

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.2017.02.005

UV/H₂O₂ 降解三氯生动力学及反应机理

罗从伟^{1,2}, 马 军^{1,2}, 江 进^{1,2}, 关朝婷^{1,2}, 庞素艳³, 时玉龙^{1,2}, 翟学东⁴, 武道吉⁵

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 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; 3. 绿色化工技术重点实验室(哈尔滨理工大学), 哈尔滨 150040; 4. 哈尔滨工业大学 科学与工业技术研究院, 哈尔滨 150090; 5. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 济南 250101)

摘 要: 为考察紫外催化过氧化氢工艺降解三氯生的降解效能, 利用动力学模型对三氯生的表观降解速率进行模拟. 考察氧化剂投加量、三氯生浓度、NOM 质量浓度和 pH 对三氯生降解速率的影响. 结果表明, H₂O₂ 的投加量小于 1 mmol/L 时, 三氯生的降解速率随 H₂O₂ 浓度的增加而增加, 而当 H₂O₂ 的投加量大于 1 mmol/L 时, 由于 H₂O₂ 对 HO· 的捕获作用增强, 三氯生的降解速率随 H₂O₂ 投加量的增加而降低. 当三氯生的初始浓度增加时, 体系中 HO· 的稳态浓度随之降低, 导致三氯生降解的表观速率降低. 体系中存在 NOM 时, 三氯生的降解速率显著降低, 主要是由于 NOM 能够与三氯生竞争光子和 HO·. 三氯生去质子化后更快地被 UV/H₂O₂ 降解, 其去质子化形态的摩尔吸光系数变大, 而且其与 HO· 的二级反应速率更快. 通过 LC/MS-MS 检测 UV/H₂O₂ 氧化 TCS 得到 6 种产物, 推测 TCS 的降解途径主要是通过脱氯反应和羟基化反应.

关键词: 三氯生; 紫外; 过氧化氢; 动力学; 模拟计算; 氧化产物

中图分类号: TU991.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2017)02-0026-06

Degradation of triclosan by UV/H₂O₂: Kinetics and reaction mechanism

LUO Congwei^{1,2}, MA Jun^{1,2}, JIANG Jin^{1,2}, GUAN Chaoting^{1,2}, PANG Suyan³, SHI Yulong^{1,2}, ZHAI Xuedong⁴, WU Daoji⁵

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China; 3. Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Technology of College of Heilongjiang Province (Harbin University of Science and Technology), Harbin 150040, China; 4. School of Science and Industrial Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 5. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: The aim of this work is to investigate the transformation efficiency of triclosan (TCS) at the wavelength of 254 nm in the presence of H₂O₂. The effects of oxidant dosage, TCS concentration, NOM, and pH were evaluated. Most of these kinetic results could be described by a steady-state kinetic model. Increasing dosage of H₂O₂ increased the observed pseudo-first-order rate constant for TCS degradation (k_{obs}) when H₂O₂ < 1 mmol/L. However, when H₂O₂ > 1 mmol/L, k_{obs} decreased with H₂O₂ dosage increased due to the effects of radical scavenging by H₂O₂. Increasing concentration of TCS decreased the steady-state concentration of HO·. The presence of NOM significantly decreased k_{obs} due to the effects of UV absorption and radical scavenging. When pH=9, k_{obs} was higher than that when pH=5-7. This could be attributed that the deprotonated TCS was more reactive than protonated TCS. Six products were detected in TCS treated by UV/H₂O₂. A tentative pathway was proposed, where dechlorination and hydroxylation reaction were involved.

Keywords: triclosan; UV; H₂O₂; kinetics; modeling; oxidation products

三氯生(TCS)是羟二乙醚的氯化衍生物质,其化学名称为2,4,4-三氯-2-羟基-二苯醚,近几十年来广泛用于护理用品(如肥皂、牙膏、护肤品等)、医疗防腐剂和杀菌剂、日用产品(如鞋袜、塑料厨

具、家用洗涤剂等),越来越多的TCS在环境样品甚至是母乳中被检测出来,美国30个洲有80多条河流中检测出TCS^[1-2]. TCS的辛醇-水分配系数(log K_{ow})和有机碳-水分配系数(log K_{oc})分别为4.8和4.0,这表明TCS容易被生物体细胞吸收,而且其对人类乳腺癌细胞产生雌激素和雄激素效应,甚至导致人体正常干细胞的DNA断裂损伤^[2-3]. 因此, TCS对人体健康有着不容忽视的危害性,针对水体中TCS去除技术的研究非常必要.

近年来,基于羟基自由基(HO·)的高级氧化工艺被广泛应用到水处理工艺中. HO·具有较高的氧

收稿日期: 2016-08-03

基金项目: 国家自然科学基金(51578203, 51378141); 黑龙江省应用技术与开发计划项目(PS13H05); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金(HIT, 2016DX04); 中国博士后科学基金(2015T80366)

作者简介: 罗从伟(1988—),男,博士研究生;

马 军(1962—),男,博士生导师,长江学者特聘教授

通信作者: 马 军, majunhit@126.com

化还原电位($E_0 = 2.73 \text{ V vs NHE}$),能够使有机物化学键断裂甚至矿化,从而达到去除有机物的目的^[4-5].紫外(UV, 254 nm)催化H₂O₂已被证明能够有效地产生HO·并且已经在水厂得到应用,目前针对UV/H₂O₂降解TCS的研究尚少见报道.本文主要研究H₂O₂投加量、TCS浓度和天然有机物浓度(NOM)对TCS降解动力学的影响,并利用动力学模型进行模拟,利用液相-质谱联用仪(LC-MS/MS)对UV/H₂O₂降解TCS的产物进行分析测定,推测其反应机理.

1 实验

1.1 试剂

三氯生、N,N-二乙基-对苯二胺(DPD)、过氧化氢酶(POD)、腐殖酸(NOM)均为ACS级,购自Sigma公司;过氧化氢(H₂O₂, 质量分数35%)、磷酸一氢钠、磷酸二氢钠为分析纯级,购自国药集团化学试剂有限公司;甲醇、乙腈为色谱纯;其余试剂均为分析纯,试剂与反应液均用去离子水配置(Millipore, 18 MΩ·cm).

1.2 仪器设备

紫外装置包括光源、反应容器和磁力搅拌器(图1).光源采用低压紫外汞灯(GPH212T5L/4, Heraeus, 254 nm);紫外光通过圆形管道垂直摄入反应皿中,光强为 $0.8 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,反应皿容量为100 mL,光程为4 cm.

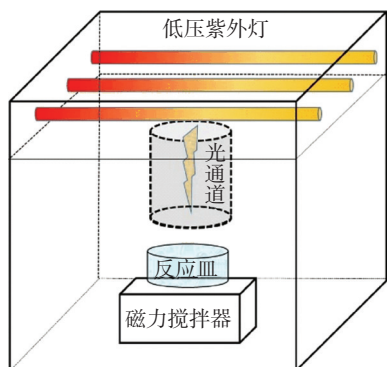


图1 紫外辐射装置

Fig.1 Experimental device used for the UV photolysis

1.3 分析方法

TCS利用液相色谱(HPLC, Waters 2695)进行检测,色谱柱为symmol/Letry C18 ($4.6 \times 150 \text{ mmol/L}$, $5 \mu\text{m}$, Waters),检测器型号为Waters 2998,流动相采用甲醇和1%乙酸(60:40),流速为1.0 mL/min,进样体积为100 μL ,检测波长为230 nm.采用DPD/POD方法检测H₂O₂浓度^[6],采用pH检测器(UB-7, Denver)检测溶液pH,采用TOC检测仪(Multi 3100 N/C, Shimadzu)检测总有机碳(TOC).

TCS的氧化产物利用Agilent 1260高效液相色谱进行检测.色谱柱为Agilent Poroshell 120 EC C18 ($4.6 \times 150 \text{ mmol/L}$, $5 \mu\text{m}$),流动相为乙腈(A)和超纯水(B),流速为0.2 mL/min,流动相梯度为A在35 min内由10%增加到90%,并保持35 min,然后在0.1 min内降至10%,并保持10 min.进样体积为10 μL .离子源为电喷雾负离子模式(ESI-),利用母离子扫描模式进行检测,离子源电压和温度分别为-4 500 V和500 $^{\circ}\text{C}$,氮气流速为50 mL/min,扫描范围为50~500 u,扫描速度为1 000 u/s,去簇电压和入口电压分别为-70和-10 V,碰撞电压为-20~-100 V.

1.4 实验方法

配置100 mL含有一定浓度的TCS和H₂O₂的溶液放置到紫外装置内,通过紫外遮光板起始和终止反应,每次取样1 mL,用10 μL 0.5 mol/L的抗坏血酸终止氧化剂,立即用液相色谱进行检测.

1.5 模型介绍

研究模型基于稳态动力学假设^[7],包括:TCS的降解是由于HO·和紫外的直接光解作用;在反应时间内H₂O₂的浓度变化可忽略;HO·生成速率与消耗速率相当.

TCS在UV/H₂O₂体系中浓度随时间的变化可以表示为

$$-\left. \frac{d[\text{TCS}]}{dt} \right|_{t=0} = r_{\text{uv,TCS}} + k_{\text{HO}\cdot, \text{TCS}} [\text{HO}\cdot]_{\text{ss}} [\text{TCS}]_0. \quad (1)$$

式中:[TCS]₀为TCS初始浓度, $r_{\text{uv,TCS}}$ 为紫外直接光解速率, $k_{\text{HO}\cdot, \text{TCS}}$ 为TCS和HO·反应的二级速率常数,[HO·]_{ss}为HO·的稳态浓度.

$r_{\text{uv,TCS}}$ 可由式(2)~(4)进行计算:

$$k_{\text{uv,TCS}} = \varphi_{\text{TCS}} I_0 f_{\text{TCS}} (1 - e^{-A_0}), \quad (2)$$

$$A_0 = 2.303b(\varepsilon_{\text{TCS}} [\text{TCS}]_0 + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_0 + \varepsilon_{\text{NOM}} [\text{NOM}]_0), \quad (3)$$

$$f_{\text{TCS}} = \frac{2.303b\varepsilon_{\text{TCS}} [\text{TCS}]_0}{A_0}. \quad (4)$$

式中: φ_{TCS} 为TCS的量子产率 $0.34 \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$ ^[8], I_0 为光照强度 $0.8 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, f_{TCS} 为TCS的紫外吸收比例, b 为紫外光路长度4 cm, ε_{TCS} 、 $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 和 ε_{NOM} 分别为TCS、H₂O₂和NOM在紫外254 nm波长下的摩尔吸光系数,分别为 $1795 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[8]、 $18 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[7]和 $0.11 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

体系中[HO·]_{ss}可由式(5)~(8)计算得

$$[\text{HO}\cdot]_{\text{ss}} = \frac{r_{\text{HO}\cdot}}{\sum k_{\text{HO}\cdot, \text{S}} [\text{S}]_0}. \quad (5)$$

式中: $r_{\text{HO}\cdot}$ 为 $\text{HO}\cdot$ 的生成速率, $\Sigma k_{\text{HO}\cdot, \text{s}}[\text{S}]_0$ 为水体中自由基捕获剂浓度与其反应二级速率常数乘积的加和.

$$r_{\text{HO}\cdot} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}_2} I_0 f_{\text{H}_2\text{O}_2} (1 - e^{-A_0}), \tag{6}$$

$$f_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2.303 b \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{A_0}, \tag{7}$$

$$\begin{aligned} \Sigma k_{\text{HO}\cdot, \text{s}} [\text{S}]_0 = & k_{\text{HO}\cdot, \text{TCS}} [\text{TCS}]_0 + k_{\text{HO}\cdot, \text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_0 + \\ & k_{\text{HO}\cdot, \text{NOM}} [\text{NOM}]_0 + k_{\text{HO}\cdot, \text{H}_2\text{PO}_4^-} [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + \\ & k_{\text{HO}\cdot, \text{HPO}_4^{2-}} [\text{HPO}_4^{2-}]. \end{aligned} \tag{8}$$

式中: $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为过氧化氢的量子产率 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$)^[7], $f_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为过 H_2O_2 的紫外吸收比例.

通过上述式中得到的 $k_{\text{uv}, \text{TCS}}$ 和 $[\text{HO}\cdot]_{\text{ss}}$, 利用式 (1) 可以得到 TCS 的表观一级降解速率. 模型中所用的速率常数见表 1.

表 1 UV/ H_2O_2 降解三氯生主要反应

Tab.1 Principal reactions of TCS degradation by UV/ H_2O_2 process

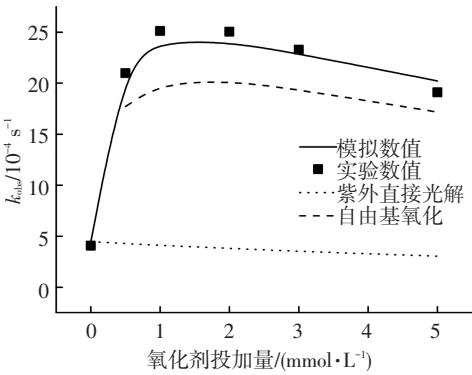
编号	反应式	反应速率/ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	文献
1	$\text{HO}\cdot + \text{TCS} \longrightarrow \text{products}$	$k = 5.4 \times 10^9$	[8]
2	$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	$k = 2.7 \times 10^7$	[9]
3	$\text{HO}\cdot + \text{HO}_2^- \longrightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2\cdot$	$k = 7.5 \times 10^9$	[9]
4	$\text{HO}\cdot + \text{NOM} \longrightarrow \text{products}$	$k = 1.4 \times 10^4$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	[10]
5	$\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{pKa} = 2.1$	[11]
6	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{pKa} = 7.2$	[11]
7	$\text{HPO}_4^{2-} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$\text{pKa} = 12.3$	[11]
8	$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{PO}_4^- \longrightarrow \text{HPO}_4^{\cdot -} + \text{H}_2\text{O}$	2.0×10^4	[11]
9	$\text{HO}\cdot + \text{HPO}_4^{2-} \longrightarrow \text{HPO}_4^{\cdot -} + \text{OH}^-$	1.5×10^5	[11]

2 结果与讨论

2.1 氧化剂投加量影响

由图 2 可知, 紫外直接光解 TCS 的表观速率为 $4.06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 投加 H_2O_2 能够显著增加 TCS 的降解效率. 当 H_2O_2 投加量为 1 mmol/L 时, TCS 降解的表观速率增加到 $2.51 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 但是 H_2O_2 投加量大于 1 mmol/L 时, TCS 的降解表观速率会随着 H_2O_2 投加量的增加而降低, 例如当 H_2O_2 投加量为 5 mmol/L 时, TCS 降解的表观速率降为 $1.91 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 模型结果表明, 当 H_2O_2 投加量小于 1 mmol/L 时, $\text{HO}\cdot$ 氧化 TCS 的一级表观速率与 H_2O_2 投加量成正相关, 这主要是由于 H_2O_2 投加量的增加能够显著提高体系中 $\text{HO}\cdot$ 的稳态浓度. 紫外直接光解 TCS 的速率随着 H_2O_2 的增加而降低, 这是由于 H_2O_2 对光能的竞争作用. 此外模拟结果显示, 当 H_2O_2 投加量大于 1 mmol/L 时, $\text{HO}\cdot$ 对 TCS 的降解贡献也随 H_2O_2 的增加而降

低, 这主要是由于 $\text{HO}\cdot$ 与 H_2O_2 反应的二级速率常数高达 $2.7 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[9], 因此, H_2O_2 投加量大时其对 $\text{HO}\cdot$ 的捕获作用更强.



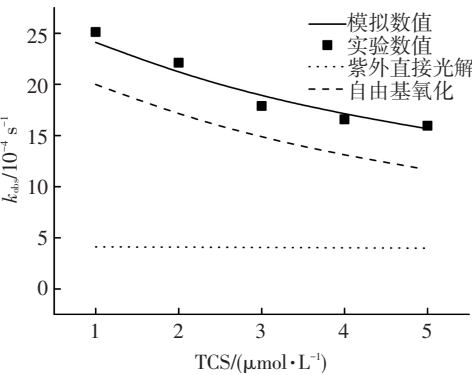
实验条件: $[\text{TCS}] = 1 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $\text{pH} = 7$, $I_0 = 0.8 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

图 2 H_2O_2 投加量对三氯生降解效率的影响

Fig.2 Impacts of H_2O_2 dosages on the degradation efficiency of TCS

2.2 TCS 浓度影响

由图 3 可知, TCS 浓度的增加会降低其在 UV/ H_2O_2 体系中的降解速率, 当 TCS 的浓度由 $1 \text{ }\mu\text{mol/L}$ 增加到 $5 \text{ }\mu\text{mol/L}$ 时, TCS 降解的表观速率由 $2.51 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 降到 $1.59 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 模拟计算结果显示, TCS 初始浓度的增加对与其紫外直接照射的速率影响不大, 但其浓度的增加使得体系中 $\text{HO}\cdot$ 被更多地消耗导致 $\text{HO}\cdot$ 的稳态浓度降低, 从而降低了 TCS 的降解速率. 如当 TCS 的浓度由 $1 \text{ }\mu\text{mol/L}$ 增加到 $5 \text{ }\mu\text{mol/L}$ 时, 式 (8) 得到的自由基捕获能力 ($\Sigma k_{\text{HO}\cdot, \text{s}}[\text{S}]_0$) 由 32 751 增加到 54 351, 而式 (5) 得到的 $\text{HO}\cdot$ 稳态浓度由 3.702×10^{-13} 降到 $2.161 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$.



实验条件: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 7$, $I_0 = 0.8 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

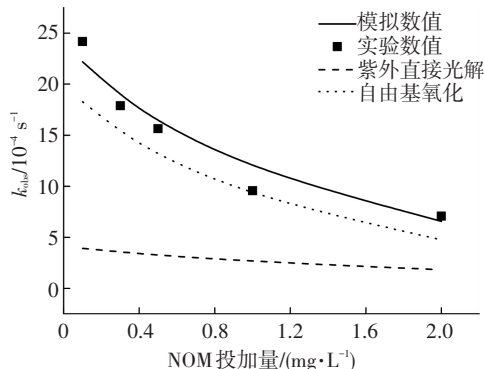
图 3 三氯生浓度对其降解效率的影响

Fig.3 Impacts of TCS concentration on the degradation efficiency of TCS

2.3 NOM 的影响

水体中天然腐殖酸 (NOM) 的存在是影响高级氧化技术氧化效率的关键因素. 由图 4 可知, NOM 对 UV/ H_2O_2 降解 TCS 的抑制作用较显著. 当 NOM 投加量由 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TCS 降解的表观速率由 $2.418 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 迅速降到 $0.706 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 模拟

结果显示,随着 NOM 质量浓度的增加,TCS 在 UV/H₂O₂ 体系中的直接光解作用逐渐降低,其光解速率由 $0.392 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 降到 $0.181 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,而且 HO· 对 TCS 的降解效率也大大被抑制.这主要是由于 NOM 本身具有一定的吸收紫外的能力,该实验中所用 NOM 的摩尔吸光系数为 $0.11 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,从而 NOM 的投加使得催化 H₂O₂ 和直接光解 TCS 的光子数减少;另一方面,NOM 捕获 HO· 的二级反应速率常数为 $1.4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[10],因此,水中 NOM 的存在降低了该体系中 HO· 的稳态浓度,体系中没有 NOM 时,通过模拟得到的 HO· 的稳态浓度为 $3.702 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$,当 NOM 质量浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,通过模拟得到的 HO· 的稳态浓度减少为 $0.880 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$.



实验条件: [TCS] = 1 $\mu\text{mol/L}$, [H₂O₂] = 1 mmol/L , pH = 7, $I_0 = 0.8 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

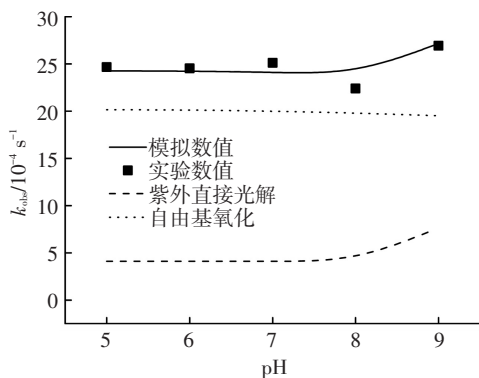
图4 NOM 质量浓度对三氯生降解效率的影响

Fig.4 Impacts of NOM concentration on the degradation efficiency of TCS

2.4 pH 影响

图5 为水体 pH 对 UV/H₂O₂ 氧化体系降解 TCS 的影响.可以看出,当 pH 由 5 增加到 8 时,TCS 的降解速率有少许降低,由 $2.466 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 降到 $2.239 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.由于 H₂O₂ 的 pK_a 为 11.62,在 pH5~8 范围内,H₂O₂ 的形态浓度保持不变,此外体系中离子强度的变化不会影响 HO· 对 TCS 的降解^[12],因此,理论上 TCS 的降解在 pH 5~8 范围内应该不受 pH 影响.而本研究中 TCS 的降解速率在 pH5~8 范围内随 pH 增加而降低的原因可能是体系中 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻ 的浓度变化.由表 1 中编号 8 和 9 可知,HO· 与 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻ 反应的二级速率常数分别为 2.0×10^4 和 $1.5 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,当 pH 由 5 增加到 8 时,体系中 HPO₄²⁻ 的浓度由 $3.131 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 增加到 $4.315 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,从而体系中背景成份对 HO· 的捕获增加.但是当水体 pH 增加到 9 时,TCS 的降解速率突然增加到 $2.691 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.这主要是由于 TCS 的 pK_a 为 8.21,当 pH 为 9 时 TCS 以去质子化形势存在,而其

摩尔吸光系数和光量子产率变为 $4590 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$,HO· 与其反应的二级速率常数也增加到 $1.0 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.模拟结果也显示当 pH 为 9 时,紫外直接光解和 HO· 氧化 TCS 的表观速率分别为 7.630×10^{-4} 和 $3.206 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,而 pH 为 5 时,其仅为 4.110×10^{-4} 和 $2.015 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.



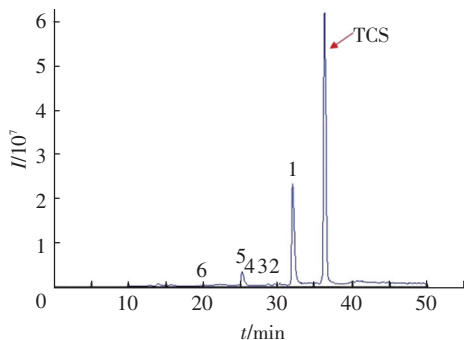
实验条件: [TCS] = 1 $\mu\text{mol/L}$, [H₂O₂] = 1 mmol/L , $I_0 = 0.8 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

图5 pH 对三氯生降解效率的影响

Fig.5 Impacts of pH on the degradation efficiency of TCS

2.5 UV/H₂O₂ 氧化降解 TCS 产物分析与机理推测

利用三重四级杆串联线性离子阱液相质谱联用仪(LC-MS/MS)对 UV/H₂O₂ 氧化降解 TCS 产物进行分析,采用母离子扫描模式(PIS approach)进行检测^[11],质谱图如图 6 所示.



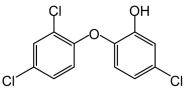
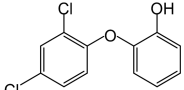
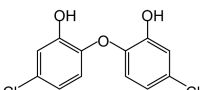
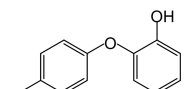
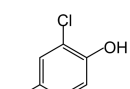
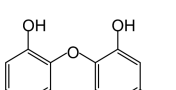
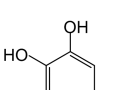
实验条件: [TCS] = 10 $\mu\text{mol/L}$, [H₂O₂] = 3 mmol/L , $I_0 = 0.8 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

图6 LC-MS/MS 测定 UV/H₂O₂ 降解 TCS 色谱图

Fig.6 HPLC/ESI-QqQMS PIS chromatogram of a sample containing TCS treated by UV/H₂O₂

结合保留时间、产物的质荷比、子离子数等信息推测 TCS 和 6 个产物(图 6,1~6)的结构式,结果如表 2 所示.研究结果表明,UV/H₂O₂ 氧化降解 TCS 的一系列反应主要包括脱氯反应和羟基化反应,推测 TCS 在 UV/H₂O₂ 体系中的降解反应路径为图 7.可以看出,UV/H₂O₂ 能够氧化 TCS 脱氯产生小分子物质,并有效地去除其毒性.

表 2 UV/H₂O₂ 降解 TCS 的氧化产物
Tab.2 Detection of oxidation products of TCS treated by UV/H₂O₂

编号	Δ <i>M</i>	质荷比 ESI(-)		推测结构	保留时间/min
		<i>m/z</i> 35	<i>m/z</i> 37		
TCS		287,289,291	289,291,293		36.280
1	-34	253,255	255,257		31.980
2	-18	269,271	271,273		30.375
3	-68	219	221		29.540
4	-126	161,163	163,165		28.670
5	-52	235	237		25.220
6	-144	143	145		20.375

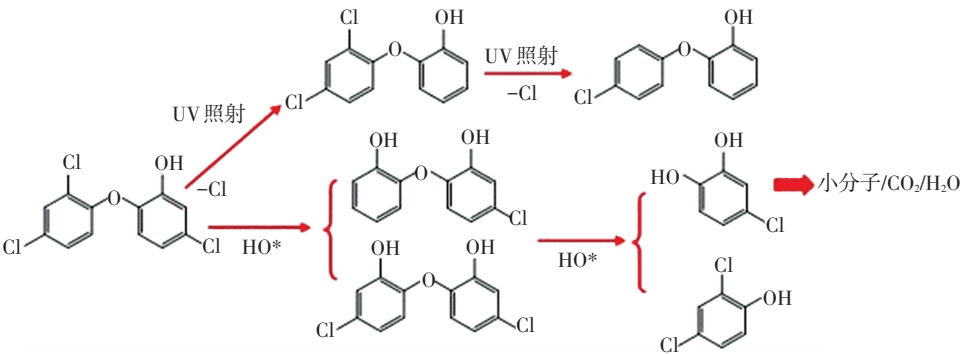


图 7 UV/H₂O₂ 降解 TCS 反应路径

Fig.7 Proposed reaction pathway of TCS decay by UV/H₂O₂ process

3 结 论

1) 相对于紫外直接作用,UV/H₂O₂ 能够更有效地降解 TCS,利用动力学模型可以对 TCS 在该氧化体系中降解的表现速率进行模拟.H₂O₂ 投加量的增加能够促进 TCS 的降解,但是当 H₂O₂ 投加量大于 1 mmol/L 时,由于 H₂O₂ 对 HO· 的捕获作用增强,继续增加 H₂O₂ 投加量反而会使 TCS 的降解效率降低.

2) 水中 TCS 浓度的增加会使得氧化体系中 HO· 的稳态浓度降低,而 NOM 的存在一方面因为其遮光作用降低了 TCS 的直接光解效率,另一方面由于 NOM 对 HO· 的竞争作用,其对 TCS 的降解有较强的抑制作用.

3) TCS 去质子化后在 UV/H₂O₂ 体系中的降解效率会显著提高.UV/H₂O₂ 能够通过直接光解和 HO· 的氧化使 TCS 发生脱氯反应和羟基化反应,从而能够有效地降低 TCS 毒性.

参考文献

[1] 徐海丽, 林毅, 孙倩, 等. 三氯生的生态效应及其在环境中的迁移转化[J]. 生态毒理学报, 2012,7(3):225-233.
XU Haili, LIN Yi, SUN Qian, et al. Ecological effects of triclosan and its transport and transformation in the environment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2012,7(3):225-233.

[2] 李林朋, 马慧敏, 胡俊杰, 等. 三氯生和三氯卡班对人体肝细胞 DNA 损伤的研究[J]. 生态环境学报, 2010(12):2897-2901.
LI Linpeng, MA Huimin, HU Junjie, et al. The genotoxicity of triclosan and triclocarban in human hepatocyte L02 cell [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010(12):2897-2901.

[3] 唐丽, 孙秀发, 张军. 三氯生对大鼠脂肪代谢的影响[J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2002(1):70-74.
TANG Li, SUN Xiufa, ZHANG Jun. Effects of triclosan on fat metabolism in rats [J]. Chinese Journal of Pharmacology and Toxicology, 2002(1):70-74.

[4] CHEN X, RICHARD J, LIU Y, et al. Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment [J]. Water Research, 2012,46(7):2247-2256.

[5] 陈忠良. 三氯生光降解产物分析[D]. 无锡:江南大学, 2008.
CHEN Zhongliang. Analysis of the photodegradation products of triclosan[D]. Wuxi: Jiang Nan University, 2008.

[6] BADER H S V H J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) [J]. Water Research, 1988,22(9):1109-1115.

[7] CRITTENDEN J C, HU S, HAND D W, et al. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor [J]. Water Research, 1999,33(10):2315-2328.

[8] CARLSON J C, STEFAN M I, PARNIS J M, et al. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution [J]. Water Research, 2015,84:350-361.

[9] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3: Propane [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988,17(2):513.

[10] LUTZE H V, BIRCHER S, RAPP I, et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(3):1673-1680.

[11] LUO C, JIANG J, MA J, et al. Oxidation of the odorous compound 2, 4, 6-trichloroanisole by UV activated persulfate: Kinetics, products, and pathways [J]. Water Research, 2016,96:12-21.

[12] ZHANG T, CHEN Y, WANG Y, et al. Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(10):5868-5875.

(编辑 刘 彤)