

# KMnO<sub>4</sub>氧化降解2,4-二氯酚的产物及机理推测

郭 钦<sup>1</sup>, 庞素艳<sup>1,2</sup>, 姜成春<sup>3</sup>, 江 进<sup>4</sup>, 马 军<sup>4</sup>

(1. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 吉林建筑大学 市政与环境工程学院, 吉林 长春 130118; 3. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 广东 深圳 518055; 4. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘 要:** 为了探讨KMnO<sub>4</sub>氧化降解2,4-二氯酚(2,4-DCIP)的产物与反应机理,利用三重四级杆串联线性离子阱液相-质谱联用仪(LC-MS/MS)对产物进行检测分析。根据氯的天然同位素特性,建立了LC-MS/MS( $\text{Cl}^-$   $m/z$  35和37)子找母质谱扫描方法,检测得到KMnO<sub>4</sub>氧化降解2,4-DCIP的含氯产物主要有7个。产物I和II质量数相同,为321/323/325/327( $m/z$  35),含有4个氯,推测为同分异构体,是2,4-DCIP自由基分别通过C—O、C—C耦合不脱氯产生;产物III质量数为287/289/291( $m/z$  35),含有3个氯,推测是2,4-DCIP自由基通过C—O耦合脱掉1个氯产生;产物IV质量数为303/305/307( $m/z$  35),含有3个氯,推测是产物III羟基化产生;产物V质量数为302/303/304/305/306/307( $m/z$  35),含有3个氯,推测是产物IV被氧化生成的醌型产物;产物VI和VII质量数相同,为143( $m/z$  35),含有1个氯,推测为同分异构体,由2,4-DCIP结构中的1个氯被羟基取代而产生。2,4-DCIP自由基发生耦合反应理论上产生的氯代聚合产物并没有全部被检测到,主要是由于酚氧自由基的氧化耦合速率不同,导致聚合产物的生成产率不同。

**关键词:** 高锰酸钾; 2,4-二氯酚; LC-MS/MS; 氧化产物; 反应机理

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)21-0053-06

## Degradation of 2,4-Dichlorophenol by Potassium Permanganate: Oxidation Products and Tentative Mechanisms

GUO Qin<sup>1</sup>, PANG Su-yan<sup>1,2</sup>, JIANG Cheng-chun<sup>3</sup>, JIANG Jin<sup>4</sup>, MA Jun<sup>4</sup>

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China; 3. School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China; 4. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** Experiments were conducted to determine the chlorinated oxidation products of 2,4-DCIP by aqueous potassium permanganate using liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (LC-MS/MS). The results showed that seven chlorinated oxidation products were detected by the precursor scan approach of  $m/z$  35 and 37 developed on the basis of the natural isotope of chlorine atom. The polymeric products I and II of  $m/z$  321/323/325/327 ( $m/z$  35), which contained four chlorine

atoms, were inferred as two isomers, and they were formed by the C – O and C – C coupling of 2,4-dichlorophenoxy radicals. The polymeric product III of  $m/z$  287/289/291 ( $m/z$  35), which contained three chlorine atoms, was formed by the C – O coupling of 2,4-dichlorophenoxy radicals with the release of a chlorine atom. The product IV of  $m/z$  303/305/307 ( $m/z$  35), which contained three chlorine atoms, was formed by the hydroxylation of product III. The quinone-type product V of  $m/z$  302/303/304/305/306/307 ( $m/z$  35), which contained three chlorine atoms, was formed by the oxidation of product IV. The products VI and VII of  $m/z$  143 ( $m/z$  35), which contained one chlorine atom, were two isomers, and they were formed by hydroxylation of 2,4-DCIP at the chlorine substituted position. According to the phenolic coupling theory, the chlorinated polymeric products were partially detected, probably due to the difference in the coupling rates of the phenoxy radicals.

**Key words:** potassium permanganate; 2,4-dichlorophenol; LC-MS/MS; oxidation product; reaction mechanism

氯酚类有机物被广泛用作木材、染料、植物纤维、皮革等的杀菌剂和防腐剂,导致地表水中氯代有机污染物含量增加<sup>[1]</sup>。由于自身毒性较高,大量存在的氯酚类污染物对人类健康和生态环境造成了严重威胁<sup>[2]</sup>,而且还会引起饮用水的臭味问题<sup>[3]</sup>。其中,2,4-二氯酚(2,4-DCIP)能够引起细胞毒性和改变抗氧化酶的活性<sup>[4,5]</sup>,同时作为广谱抗菌剂三氯生、农药2,4-D转化的中间产物,经常在地表水环境中被检出<sup>[5,6]</sup>。因此,水环境中2,4-DCIP的去除引起了人们的广泛关注。各种化学氧化技术,如光催化<sup>[5]</sup>、Fenton反应<sup>[7]</sup>、电化学氧化<sup>[8]</sup>、臭氧氧化<sup>[9]</sup>、高铁酸盐氧化<sup>[10]</sup>等被用于去除水中的2,4-DCIP,并取得了很好的效果。笔者在前期研究中利用KMnO<sub>4</sub>对2,4-DCIP进行氧化降解,发现随着pH值的升高,二级反应动力学常数( $k$ )先升高后降低,而且原位生成的MnO<sub>2</sub>可起到催化作用,同时络合剂和水质背景成分都能够促进KMnO<sub>4</sub>对2,4-DCIP的氧化降解<sup>[11~13]</sup>。但到目前为止,KMnO<sub>4</sub>氧化降解2,4-DCIP过程中的产物却鲜有报道,尤其是氯代聚合产物。鉴于此,笔者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KMnO<sub>4</sub>氧化降解2,4-DCIP过程中的氯代聚合产物进行了检测分析,并推测反应路径。

## 1 试验部分

### 1.1 化学试剂

2,4-DCIP为分析纯,购自Sigma公司;甲醇和乙腈为色谱纯,购自Merck公司;甲酸为色谱纯,购自Sigma公司。试验中所用的其他试剂均为分析纯,购买自国药集团上海化学试剂有限公司。所用

试剂由Milli-Q超纯水配制。

### 1.2 试验方法

在一系列含10  $\mu\text{mol/L}$ 的2,4-DCIP水溶液中(含10%乙腈),加入不同浓度的KMnO<sub>4</sub>(5~20  $\mu\text{mol/L}$ )进行反应,当KMnO<sub>4</sub>被完全消耗后,使用0.45  $\mu\text{m}$ 的玻璃纤维膜过滤,利用LC-MS/MS法对滤后溶液中的产物进行检测分析。

### 1.3 分析方法

KMnO<sub>4</sub>氧化降解2,4-DCIP的产物采用AB SCIEX QTRAP 5500三重四级杆串联线性离子阱质谱与Agilent 1260高效液相色谱联用进行分析测定。色谱柱为Agilent Poroshell 120 EC-C18(4.6 mm  $\times$  150 mm, 2.7  $\mu\text{m}$ );流动相为乙腈(A)和含有0.1%甲酸的超纯水(B),流动相梯度为:A先从5%开始,保持6 min,然后在35 min内从5%线性升到50%,保持10 min,再在0.1 min内降到5%,保持5 min;流速为200  $\mu\text{L/min}$ ,进样量为10  $\mu\text{L}$ ,柱温为35  $^{\circ}\text{C}$ 。采用电喷雾离子源负离子模式(ESI<sup>-</sup>)进行检测,测定方法为子找母扫描模式(PIS),即在四级杆Q<sub>3</sub>设定特殊质量数的子离子,然后在四级杆Q<sub>1</sub>设定质量数扫描范围,寻找能够产生该子离子的母离子。Q<sub>3</sub>设定质量数为35或37,Q<sub>1</sub>扫描范围为50~500,扫描速度为1 000 s<sup>-1</sup>,离子源电压和温度分别为-4 500 V和500  $^{\circ}\text{C}$ ,氮气作为气帘气,流速为35 L/min,去簇电压和入口电压分别为-70、-10 V,碰撞电压为-100~-30 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯代有机物质谱测定方法的建立

自然环境中氯的同位素主要有两个,质量数分

别为 35 和 37(表示为 Cl<sup>35</sup> 和 Cl<sup>37</sup>),其峰度比为 1 : 1/3。本研究根据氯的同位素特性,建立了一种简便快速、可以选择性检测氯代有机物的质谱检测方法,原理主要是利用氯代有机物在 ESI 源负离子模式下,通过氯离子的同位素信息,进行三重四级杆的质谱扫描追踪母离子测定,即子找母质谱扫描模式。

研究中计算了氯代有机物中氯元素个数与质谱

测定信息的关系,见表 1<sup>[14~16]</sup>。例如,2,4-DCIP 中含有 2 个氯,进行质谱全扫描模式测定时,会产生 3 个 1 : 2/3 : 1/9 的质谱峰,如果采用 35 子找母质谱扫描模式(Cl<sup>-</sup> *m/z* 35)进行测定时,则会产生 2 个 1 : 1/3 的质谱峰;如果采用 37 子找母质谱扫描模式(Cl<sup>-</sup> *m/z* 37)进行测定时,会产生 2 个 1/3 : 1/9 的质谱峰,以此类推。

表 1 质谱测定氯代有机物全扫描和子找母扫描的规律

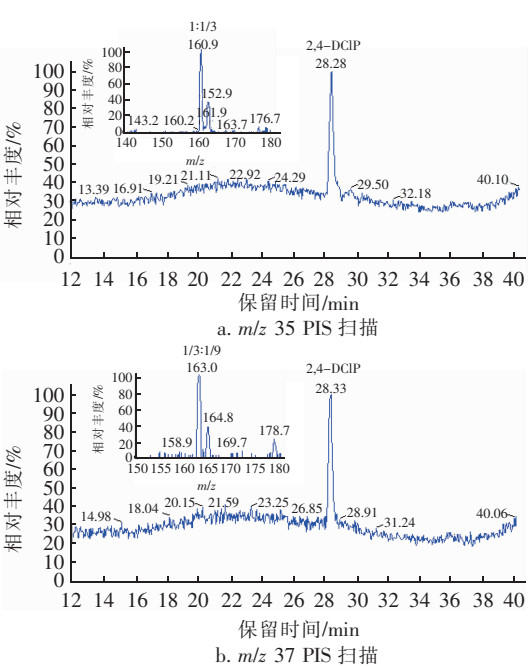
Tab. 1 Theoretical isotope abundances for polar chlorinate-containing compounds in negative ESI-MS/MS full scan and precursor ion scan (PIS) *n*Cl

<i>n</i> Cl	全扫描时同位素的相对峰度	<i>m/z</i> 35 PIS 扫描时同位素的相对峰度	<i>m/z</i> 37 PIS 扫描时同位素的相对峰度
1Cl	1 : 1/3 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ]	1 : 0 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ]	0 : 1/3 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ]
2Cl	1 : 2/3 : 1/9 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ]	1 : 1/3 : 0 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ]	0 : 1/3 : 1/9 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ]
3Cl	1 : 1 : 1/3 : 1/27 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ]	1 : 2/3 : 1/9 : 0 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ]	0 : 1/3 : 2/9 : 1/27 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ]
4Cl	1 : 4/3 : 2/3 : 4/27 : 1/81 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ] : [ <i>M</i> + 8 ]	1 : 1 : 1/3 : 1/27 : 0 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ] : [ <i>M</i> + 8 ]	0 : 1/3 : 1/3 : 1/9 : 1/81 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ] : [ <i>M</i> + 8 ]
5Cl	1 : 5/3 : 10/9 : 10/27 : 5/81 : 1/243 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ] : [ <i>M</i> + 8 ] : [ <i>M</i> + 10 ]	1 : 4/3 : 2/3 : 4/27 : 1/81 : 0 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ] : [ <i>M</i> + 8 ] : [ <i>M</i> + 10 ]	0 : 1/3 : 4/9 : 2/9 : 4/81 : 1/243 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ] : [ <i>M</i> + 8 ] : [ <i>M</i> + 10 ]
6Cl	1 : 2 : 5/3 : 20/27 : 15/81 : 6/243 : 1/729 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ] : [ <i>M</i> + 8 ] : [ <i>M</i> + 10 ] : [ <i>M</i> + 12 ]	1 : 5/3 : 10/9 : 10/27 : 5/81 : 1/243 : 0 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ] : [ <i>M</i> + 8 ] : [ <i>M</i> + 10 ] : [ <i>M</i> + 12 ]	0 : 0 : 1/3 : 5/9 : 10/27 : 10/81 : 5/243 : 1/729 = [ <i>M</i> ] : [ <i>M</i> + 2 ] : [ <i>M</i> + 4 ] : [ <i>M</i> + 6 ] : [ <i>M</i> + 8 ] : [ <i>M</i> + 10 ] : [ <i>M</i> + 12 ]
注: <i>M</i> 为被检测物质的最小质量数。			

2.2 KMnO<sub>4</sub> 氧化 2,4-DCIP 的产物与机理分析

图 1 为 LC-MS/MS 方法测定 2,4-DCIP 标准样品的色谱图和质谱图。通过对比可以看出,全扫描色谱图中 2,4-DCIP 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。

从图 1 可以看出,2,4-DCIP 的保留时间约为 28.3 min,在嵌入的质谱图中,通过 Cl<sup>35</sup> (*m/z* 35) 子找母扫描时质量数(*m/z*)为 161/163,且质谱峰的相对峰度比为 1 : 1/3[见图 1(a)];通过 Cl<sup>37</sup> (*m/z* 37) 子找母扫描时质量数(*m/z*)为 163/165,而且质谱峰的相对峰度比为 1/3 : 1/9[见图 1(b)];进行全扫描时质量数(*m/z*)为 161/163/165,而且质谱峰的相对峰度比为 1 : 2/3 : 1/9,与表 1 中含 2 个氯的信息相一致。



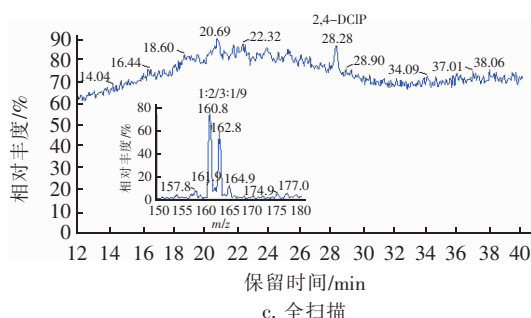
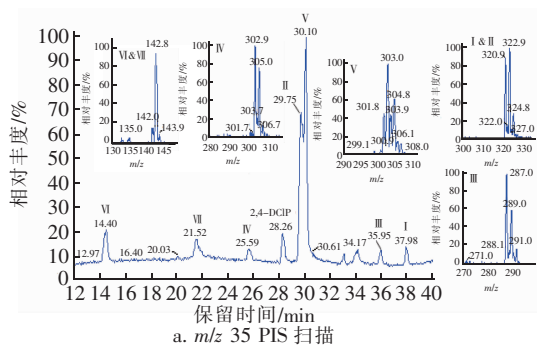
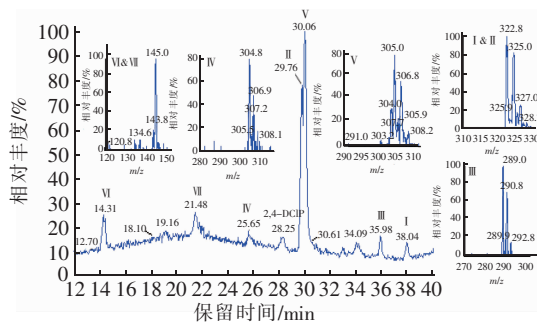
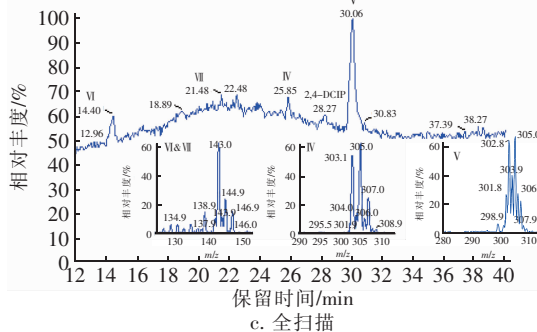


图1 LC-MS/MS法测定2,4-DCIP标准样品的色谱图

Fig.1 LC-MS/MS chromatograms of standard

2,4-dichlorophenol

图2为利用LC-MS/MS方法测定KMnO<sub>4</sub>氧化2,4-DCIP的产物色谱图。

a.  $m/z$  35 PIS 扫描b.  $m/z$  37 PIS 扫描

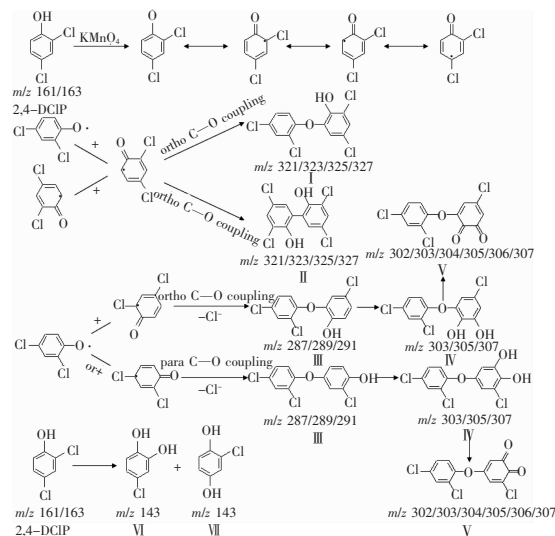
c. 全扫描

图2 LC-MS/MS法测定KMnO<sub>4</sub>氧化2,4-DCIP的产物色谱图Fig.2 LC-MS/MS chromatograms of a sample containing 2,4-dichlorophenol treated by KMnO<sub>4</sub>

由图2可以看出,与全扫描色谱图相比,采用子找母扫描模式测定的产物色谱峰更清晰、更灵敏、更全面。通过子找母质谱扫描模式检测到7个主要含氯产物,分别标记为I(37.98 min、38.04 min)、II(29.75 min、29.76 min)、III(35.95 min、35.98 min)、IV(25.59 min、25.65 min)、V(30.10 min、30.06 min)、VI(14.40 min、14.31 min)、VII(21.52 min、21.48 min),而在全扫描模式下只检测到产物IV(25.85 min)、V(30.06 min)、VI(14.40 min)、VII(21.48 min)。

由图2可知,产物I和II的质量数相同,为同分异构体,子找母扫描时质量数( $m/z$ )为321/323/325/327( $m/z$  35)和323/325/327/329( $m/z$  37),在全扫描时质量数( $m/z$ )为321/323/325/327/329。根据表1的计算结果,推测产物I和II中应该含有4个氯,可能是2,4-DCIP自由基的聚合物。这一测定结果,与前期研究中KMnO<sub>4</sub>氧化降解2,4-二溴酚(2,4-DBrP)的LC-MS/MS质谱检测结果相一致,2,4-DBrP氧化后会产生2个含有4个溴的聚合产物,一个是由2,4-DBrP自由基通过邻位C与O耦合产生的,另一个是由2,4-DBrP自由基通过邻位C与C耦合产生的<sup>[17]</sup>。

产物I和II的产生机理见图3。

图3 KMnO<sub>4</sub>氧化降解2,4-DCIP的反应路径Fig.3 Oxidation reaction pathways of 2,4-dichlorophenol by KMnO<sub>4</sub>

理论上,2,4-DCIP的4个自由基如果能够全部参与反应,通过C—O和C—C耦合能够产生9个



聚合产物,其中只有 2 个聚合产物的质量数为 321/323/325/327( $m/z$  35),含有 4 个氯,在聚合反应中没有脱氯。根据早期研究结果<sup>[17]</sup>,确定通过 C—C 耦合,含有 2 个羟基的聚合产物先出峰,为产物 II;通过 C—O 耦合,含有 1 个羟基的聚合产物后出峰,为产物 I。

根据图 2 中产物 III 的质谱图,子找母扫描时质量数( $m/z$ )为 287/289/291( $m/z$  35)和 289/291/293( $m/z$  37),全扫描时质量数( $m/z$ )为 287/289/291/293,根据表 1 推断产物 III 中含有 3 个氯。理论上,2,4-DCIP 的 4 个自由基相互耦合能够产生 4 个质量数为 287/289/291( $m/z$  35)的脱掉 1 个氯的聚合产物,但是利用 LC-MS/MS 测定时,只检测到 1 个质量数为 287/289/291( $m/z$  35)的产物(产物 III),主要原因是 2,4-DCIP 的 4 个自由基氧化耦合的速率不同,在某种程度上限制了脱氯聚合产物的生成<sup>[18]</sup>。产物 III 在图 2(a)中的保留时间为 35.95 min,在产物 I (37.98 min)和产物 II (29.75 min)之间出峰,由此可以断定产物 III 是通过 C—O 耦合,脱掉 1 个氯,分子结构中含有 1 个羟基的聚合物,但无法确定具体是哪一个含 1 个羟基带有 3 个氯的聚合产物(见图 3)。

产物 IV 在子找母扫描时质量数( $m/z$ )为 303/305/307( $m/z$  35)和 305/307/309( $m/z$  37),全扫描时质量数( $m/z$ )为 303/305/307/309,分子结构中含有 3 个氯(见图 3)。推测产物 IV 是产物 III 羟基化形成的产物。

产物 V 在子找母扫描时质量数( $m/z$ )为 302/303/304/305/306/307( $m/z$  35)和 304/305/306/307/308/309( $m/z$  37),全扫描时质量数( $m/z$ )为 302/303/304/305/306/307/308/309,为氯代醌型有机物,分子结构中含有 3 个氯(见图 3)。推测产物 V 是产物 IV 被氧化生成的醌型产物。

产物 VI 和 VII 的质量数相同,为同分异构体,子找母扫描时质量数( $m/z$ )为 143( $m/z$  35)和 145( $m/z$  37),全扫描时质量数( $m/z$ )为 143/145,含有 1 个氯,推测是由 2,4-DCIP 中的 1 个氯被羟基取代而产生(见图 3)。根据有机物在色谱柱上的保留特点,羟基取代 2,4-DCIP 邻位上氯的产物极性更强,先出峰,故为产物 VI,羟基取代对位上氯的有机物为产物 VII。

2,4-DCIP 自由基发生耦合反应理论上生成的

聚合产物并没有都被 LC-MS/MS 子找母质谱扫描方法检测到,主要原因是卤代酚氧自由基相互耦合的速率不同,导致聚合产物的产率有所不同<sup>[18]</sup>。

### 3 结论

以 2,4-DCIP 为目标有机物,根据氯的天然同位素特性,利用所建立的 LC-MS/MS( $\text{Cl}^-$   $m/z$  35 和 37)子找母质谱扫描方法对 KMnO<sub>4</sub> 氧化后的氯代产物进行检测,测得 7 个主要含氯产物:

① 产物 I 和 II 质量数相同,为同分异构体,子找母扫描时质量数为 321/323/325/327( $m/z$  35),含有 4 个氯,推测是 2,4-DCIP 自由基通过 C—O、C—C 耦合产生的不脱氯聚合产物,其中,通过 C—C 耦合含有 2 个羟基的聚合产物先出峰,通过 C—O 耦合含有 1 个羟基的聚合产物后出峰。

② 产物 III 在子找母扫描时质量数为 287/289/291( $m/z$  35),分子结构中含有 3 个氯,推测是 2,4-DCIP 自由基通过 C—O 耦合,脱掉 1 个氯,分子结构中含有 1 个羟基的聚合物,但无法确定具体是哪一个含 1 个羟基带有 3 个氯的聚合产物。

③ 产物 IV 在子找母扫描时质量数为 303/305/307( $m/z$  35),分子结构中含有 3 个氯,推测是产物 III 羟基化生成的产物。

④ 产物 V 在子找母扫描时质量数为 302/303/304/305/306/307( $m/z$  35),为氯代醌型有机物,分子结构中含有 3 个氯,推测是产物 IV 被氧化生成的醌型产物。

⑤ 产物 VI 和 VII 质量数相同,为同分异构体,子找母扫描时质量数为 143( $m/z$  35),含有 1 个氯,推测是由 2,4-DCIP 中的 1 个氯被羟基取代而产生。

2,4-DCIP 自由基发生耦合反应理论上生成的氯代聚合产物并没有全部被检测到,主要是由于酚氧自由基的氧化耦合速率不同,导致耦合产物的产率不同。

### 参考文献:

- [1] Sim W J, Lee S H, Lee I S, *et al.* Distribution and formation of chlorophenols and bromophenols in marine and riverine environments[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(4): 552-558.
- [2] Yang M, Zhang X. Comparative developmental toxicity of new aromatic halogenated DBPs in a chlorinated saline sewage effluent to the marine polychaete platynereis

- dumerilii [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47 (19): 10868 – 10876.
- [3] Acero J L, Piriou P, von Gunten U. Kinetics and mechanisms of formation of bromophenols during drinking water chlorination: Assessment of taste and odor development [J]. Water Res, 2005, 39 (13): 2979 – 2993.
- [4] Bukowska M. Effects of 2,4-D and its metabolite 2,4-dichlorophenol on antioxidant enzymes and level of glutathione in human erythrocytes [J]. Compar Biochem Physiol C: Toxicol Pharmacol, 2003, 135 (4): 441 – 453.
- [5] Vione D, Minero C, Housari F, *et al.* Photoinduced transformation processes of 2,4-dichlorophenol and 2,6-dichlorophenol on nitrate irradiation [J]. Chemosphere, 2007, 69 (10): 1548 – 1554.
- [6] Yang J, Cao L, Guo R, *et al.* Permeable reactive barrier of surface hydrophobic granular activated carbon coupled with elemental iron for the removal of 2,4-dichlorophenol in water [J]. J Hazard Mater, 2010, 184 (1/3): 782 – 787.
- [7] Li R, Jin X, Megharaj M, *et al.* Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system [J]. Chem Eng J, 2015, 264: 587 – 594.
- [8] Wang H, Wang J. Comparative study on electrochemical degradation of 2,4-dichlorophenol by different Pd/C gas-diffusion cathodes [J]. Appl Catal B: Environ, 2009, 89 (1/2): 111 – 117.
- [9] Aken P V, Broeck R V, Degreve J, *et al.* The effect of ozonation on the toxicity and biodegradability of 2,4-dichlorophenol-containing wastewater [J]. Chem Eng J, 2015, 280: 728 – 736.
- [10] Graham N, Jiang C C, Li X Z, *et al.* The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate [J]. Chemosphere, 2004, 56 (10): 949 – 956.
- [11] Jiang J, Pang S Y, Ma J. Oxidation of triclosan by permanganate [Mn(VII)]: Importance of ligands and in situ formed manganese oxides [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43 (21): 8326 – 8331.
- [12] 庞素艳, 江进, 马军, 等. 络合剂强化  $\text{KMnO}_4$  氧化降解酚类化合物 [J]. 中国给水排水, 2010, 26 (17): 85 – 88.
- Pang Suyan, Jiang Jin, Ma Jun, *et al.* Ligand-enhanced oxidation of phenolic compounds by permanganate [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26 (17): 85 – 88 (in Chinese).
- [13] 庞素艳, 江进, 马军, 等.  $\text{MnO}_2$  催化  $\text{KMnO}_4$  氧化降解酚类化合物 [J]. 环境科学, 2010, 31 (10): 2331 – 2335.
- Pang Suyan, Jiang Jin, Ma Jun, *et al.* Oxidation of phenolic compounds with permanganate catalyzed by manganese dioxide [J]. Environmental Science, 2010, 31 (10): 2331 – 2335 (in Chinese).
- [14] 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 (3): 1265 – 1273.
- [15] 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 (8): 2710 – 2718.
- [16] 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 (1): 615 – 623.
- [17] Jiang J, Gao Y, Pang S Y, *et al.* Oxidation of bromophenols and formation of brominated polymeric products of concern during water treatment with potassium permanganate [J]. Environ Sci Technol, 2014, 48 (18): 10850 – 10858.
- [18] Dec J, Haider K, Bollag J M. Release of substituents from phenolic compounds during oxidative coupling reactions [J]. Chemosphere, 2003, 52 (3): 549 – 556.



作者简介: 郭钦 (1992 – ), 男, 山西大同人, 硕士研究生, 研究方向为化学氧化去除水中有机污染物。

E-mail: gqfy1992@163.com

收稿日期: 2018-04-21