

王 露,石文艳,陆隽鹤,等.硫酸根自由基氧化过程中硝基和溴代副产物协同/抑制生成机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(6):3128-3134.

Wang L, Shi W Y, Lu J H, et al. Synergistic formation/inhibition of nitrated and brominated byproducts in sulfate radical oxidation process [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3128-3134.

硫酸根自由基氧化过程中硝基和溴代副产物协同/抑制生成机制

王 露^{1,2},石文艳¹,陆隽鹤²,胡保卫^{1*} (1.绍兴文理学院,浙江 绍兴 312000; 2.南京农业大学资源与环境科学学院,江苏 南京 210095)

摘要: 硫酸根自由基(SO₄^{•-})高级氧化技术(SR-AOPs)反应体系中含有NO₂⁻和Br⁻时,会分别生成具有“三致”毒性的硝基和溴代副产物.本研究探讨了在二者共存条件下,硝基和溴代副产物的生成机制.结果表明:苯酚在SO₄^{•-}硝化过程中,产生了3种硝基酚副产物,包括2-硝基酚,4-硝基酚和2,4-二硝基酚.当活化温度为60℃,苯酚,NO₂⁻及过二硫酸盐(PDS)初始浓度分别为50μmol/L,100μmol/L及2mmol/L时,硝基酚的总转化率为34.5%.若反应中存在100μmol/L Br⁻,硝基酚的生成速率明显加快,相同条件下转化率增加至46.0%.原位形成的Br₂/HOBr迅速与NO₂⁻结合,生成了一种强硝化剂—硝酰溴(BrNO₂).BrNO₂直接进攻苯酚,对促进硝基酚的生成发挥着关键性作用.值得注意的是,Br⁻最终被释放出来,其作用相当于催化剂.同时,存在NO₂⁻导致溴代副产物(如二溴乙酸)的生成速率受到抑制.因此,在SR-AOPs中,NO₂⁻和Br⁻的转化机制相互影响.二者共存时,促进了硝基酚副产物的生成,但抑制了溴代副产物.

关键词: 硫酸根自由基; 亚硝酸盐; 溴离子; 硝酰溴; 硝基副产物; 溴代副产物

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-3128-07

Synergistic formation/inhibition of nitrated and brominated byproducts in sulfate radical oxidation process. WANG Lu^{1,2}, SHI Wen-yan¹, LU Jun-he², HU Bao-wei^{1*} (1.School of Life and Environmental Science, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China; 2.College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3128~3134

Abstract: Sulfate radical (SO₄^{•-})-based advanced oxidation processes (SR-AOPs) are characterized by *in situ* generation of SO₄^{•-} with strong oxidation capacity, which can effectively degrade a variety of organic pollutants. However, SO₄^{•-} can transform nitrite (NO₂⁻) and bromide (Br⁻) into toxic nitrated byproducts and halogenated byproducts, respectively. In this study, the mechanisms underlying the formation of nitrated and brominated byproducts on the reaction system in which NO₂⁻ and Br⁻ coexist were systematically investigated. Results showed that three nitrated byproducts, including 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, and 2,4-dinitrophenol were produced during the heat-activated persulfate nitrification process. It was observed that nitrophenols accounted for approximately 34.5% of the phenol transformed under reaction conditions of [phenol]=50μmol/L, [NO₂⁻]=100μmol/L, [PDS]=2mmol/L and temperature of 60℃ C. Once NO₂⁻ was co-present, the formation rate of nitrophenol was significantly accelerated. The conversion rate increased to 46.0% under the same conditions. Br⁻ can be oxidized by SO₄^{•-} to form reactive bromine species, which rapidly react with NO₂⁻ to form a strong oxidizing agent, nitryl halide. Then nitryl halide reacts with the phenol and plays a key role in promoting the formation of nitrophenol. Note that, Br⁻ is eventually released and acts as a catalyst equivalent. Meanwhile, the presence of NO₂⁻ results in an inhibition of the rate of formation of brominated byproducts, such as dibromoacetic acid. Therefore, the transformation mechanisms of NO₂⁻ and Br⁻ influence each other in SR-AOPs. When they coexist, promote the formation of nitrophenol byproducts but inhibit brominated byproducts.

Key words: sulfate radicals; nitrite; bromide; nitryl bromide; nitrated byproducts; brominated byproducts

近年来,基于硫酸根自由基(SO₄^{•-})的高级氧化技术(SR-AOPs)在地下水及土壤修复方面的应用广泛.SR-AOPs可以原位产生具有强氧化能力的SO₄^{•-},能有效降解有机污染物.通过活化过硫酸盐可产生SO₄^{•-}[1-4].SO₄^{•-}不仅具有较高的氧化能力,较长的半衰期,还适用宽泛的pH值环境条件[5-6].然而,当该工艺应用于地下水处理时,容易产生具有致癌,致畸,致

突变的硝基和卤代副产物,不仅增加了二次污染风险,还对地下水环境和生态安全构成威胁[7].

研究表明,SO₄^{•-}与卤离子(X⁻)反应生成卤自由

收稿日期: 2024-09-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22306122);浙江省一般科研项目(Y202351427);绍兴市科技计划项目(2022A13005)

* 责任作者, 教授, hbw@usx.edu.cn

基(X^{\cdot} , X_2^{\cdot})和自由卤(包括 HXO 和 X_2)^[8-9].这些活性卤物质(RHS),与溶液中的有机污染物及天然有机质(NOM)发生反应,导致生成了卤代副产物^[9-14].卤代副产物具有“三致”毒性,目前已在全球范围内受到严格管控^[15].在常见的卤离子中, Br^- 在 SR-AOPs 过程中导致卤代副产物生成的研究最为广泛^[9-10,13,16-21].随后通过自由基链式反应生成了 $Br_2^{\cdot-}$, $HBrO$ 和 Br_2 等活性溴(RBS)中间体,在 $SO_4^{\cdot-}$ 作用下最终生成具有致癌毒性的溴酸盐(BrO_3^-)^[22-23].若反应中存在 NOM 或酚类分子,生成的 $HBrO$ 通过取代和/或加成反应与其结合,相继生成 2-溴酚,4-溴酚,二溴儿茶酚,2,4,6-三溴酚等一系列溴代酚.进一步开环导致生成溴仿和溴乙酸^[9,11,23-24].

近年来,SR-AOPs 中硝基副产物的生成引起了广泛关注^[25-31].研究表明, $SO_4^{\cdot-}$ 与 NO_2^- 能迅速反应,并生成二氧化氮自由基(NO_2^{\cdot}),这导致目标污染物的降解受到抑制^[32].此外, NO_2^- 在 SR-AOPs 过程中会导致 NOM 中的酚结构单元发生硝化,生成如 4-硝基酚,5-硝基水杨酸和 2,4-二硝基酚等硝基副产物^[28-29].此类化合物具有强“三致”毒性,已被美国环保署列为优先控制污染物^[33-35].当存在 NO_2^- 时,SR-AOPs 降解有机溴污染物过程中,会生成大量硝基副产物^[36-37].如 2,6-二溴-4-硝基酚,30min 内的产率高达 87%^[36].有机溴降解过程中从母体脱除的 Br^- 被 $SO_4^{\cdot-}$ 氧化后生成了 RBS, NO_2^- 与这些 RBS 反应,产生了新的活性中间体硝酰溴($BrNO_2$),改变了母体的降解路径和产物分布.

地下水环境中, NO_2^- 和卤离子常常共存^[11],硝化和卤化反应过程可能相互影响^[38-39].推测 NO_2^- 在导致实际水体及土壤里的 NOM 发生硝化过程中,由于同时存在 Br^- ,可能也会通过类似的途径产生 $BrNO_2$,并影响硝基副产物的生成.热活化过二硫酸盐(PDS)是一种产生 $SO_4^{\cdot-}$ 的常见方法,不仅便于操作,还能避免金属离子的干扰.本文使用苯酚作为 NOM 模型化合物,研究了 Br^- 在热活化 PDS 硝化过程中的影响,阐明硝基副产物及溴代副产物形成过程中的关键反应与生成途径,为进一步评价 SR-AOPs 应用于实际环境基质的可行性提供依据.

1 材料与方 法

1.1 药品和试剂

实验中使用的所有化学品均为试剂级或更高级.苯酚(99%),过二硫酸钠($Na_2S_2O_8$, PDS, 99%),溴化钾(KBr,99%),亚硝酸钠($NaNO_2$,99%),次氯酸钠($NaClO$,>5%),HPLC 级 甲 醇 (MeOH,99.9%),乙 酸 (CH_3COOH ,99.5%)和 甲 基 叔 丁 基 醚 (MTBE,99.9%)均来自麦克林(上海,中国).2-硝基苯酚(2-NP, 99%), 3-硝基苯酚(3-NP,99%),4-硝基苯酚(4-NP, 99.5%),氯化铵(NH_4Cl ,99.5%)由阿拉丁公司(上海,China)提供.2,4-二硝基苯酚(2,4-DNP,99%)和 *N,N*-二甲基-1,4-苯二胺单盐酸盐(DPD,99%)购自 Sigma-Aldrich(圣路易斯,密苏里州).自由溴溶液的配制:参考 Gerritsen 的方法,将 $NaClO$ 和 KBr 溶液在 $pH = 11$ 下混合(物质的量比为 1:1),置于暗处 24h 后使用.采用 DPD 法测定使用前游离氯原液的含量.所有溶液均在超纯水($\geq 18.2M\Omega \cdot cm$,20°C)中制备的,超纯水由 Milli-Q(Millipore, MA)系统制备.

1.2 实验设计

反应在 200mL 的锥形瓶内进行,反应液内包含苯酚($50\mu mol/L$), NO_2^- ($100\mu mol/L$), Br^- ($0\sim 100\mu mol/L$)和 $10mmol/L$ 磷酸盐缓冲液($pH=7$),水浴加热至 $60^\circ C$,然后迅速加入适量 PDS 启动反应($2.0mmol/L$).在预定的时间间隔,取两份样品.一份置于比色皿中,利用紫外-可见光(UV-vis)分光光度计测定其自由溴含量.另一份转移到液相小瓶内,并立即在冰浴中冷却以终止反应,利用高效液相色谱(HPLC)测定硝基酚副产物浓度.对氧化反应过程中形成的 $Br-DBPs$ 也进行了测定,除了反应在一系列 42mL EPA 小瓶中顶空进行,其余实验条件均相同.在选定的时间间隔取出两个 EPA 小瓶,并立即在冰浴中冷却以终止反应.

1.3 分析检测方法

采用高效液相色谱(LC-20A,岛津,日本)分析硝基酚类副产物的浓度,色谱柱型号为安捷伦 HC-C18 柱($5\mu m$,250mm \times 4.6mm),柱温 $40^\circ C$.流速和进样量分别为 $1.0mL/min$ 和 $20\mu L$.流动相 A:50%甲醇,流动相 B:50%,均含有 0.1%乙酸.利用 Varian Cary 50 分光光度计,通过比色法在 510nm 处测定自由溴的吸光值.采用五点校准曲线法对自由溴进行定量分析.采用气相色谱(7890GC,Agilent,美国)分析 $Br-DBPs$ 的浓度,参考 USEPA 标准方法 551.1,552.2 及前期工作基础,利用 MTBE 对样品进行液-液萃取及衍生化预处理.

理,通过标准曲线法进行定量分析.GC 配有 HP-5 熔融石英毛细管柱(30m×0.53mm 内径 1.5m)和电子捕获检测器(ECD).进样器和检测器的温度分别为 200℃和 260℃.设置升温程序如下:起始温度为 50℃,保持 1min,以 10℃/min 升高至 150℃,并保持 8min,再以 20℃/min 升高至 200℃保持 5min.实验均重复进行 3 次,结果取平均值.

2 结果与讨论

2.1 Br⁻对硝基酚副产物生成的影响

研究表明,NO₂⁻被 SO₄²⁻氧化,形成了具有中等强度的氧化剂—NO₂[•] ($E^0=1.03\text{V}$)^[40].进一步氧化可通过形成二聚体 N₂O₄,最终转化为稳定的 NO₃⁻^[28,38].

而 NO₂[•]作为一种强亲电试剂,和酚类物质反应,能够形成具有潜在生态毒性的硝基酚类化合物^[25].如图 1 所示,在热/PDS 氧化苯酚(50μmol/L)过程中,当加入了 NO₂⁻(100μmol/L)后,形成了一系列硝基酚副产物,包括两种一硝基酚:2-NP,4-NP 和一种二硝基酚:2,4-DNP.当 PDS 初始浓度为 2.0mmol/L 时,一硝基酚在反应初期逐渐生成.反应至 4h 时,2-NP 和 4-NP 的浓度达到最大,分别为 7.06,6.00μmol/L,之后二者的浓度开始逐渐下降.二硝基酚的生成相对较慢,直到反应进行到 3h 才逐渐生成,并呈现逐渐增加的趋势,6h 后浓度累积至 4.22μmol/L.经计算,热/PDS 氧化过程中,6h 内苯酚向一硝基酚和二硝基酚的转化率分别为 26.1%和 8.4%.

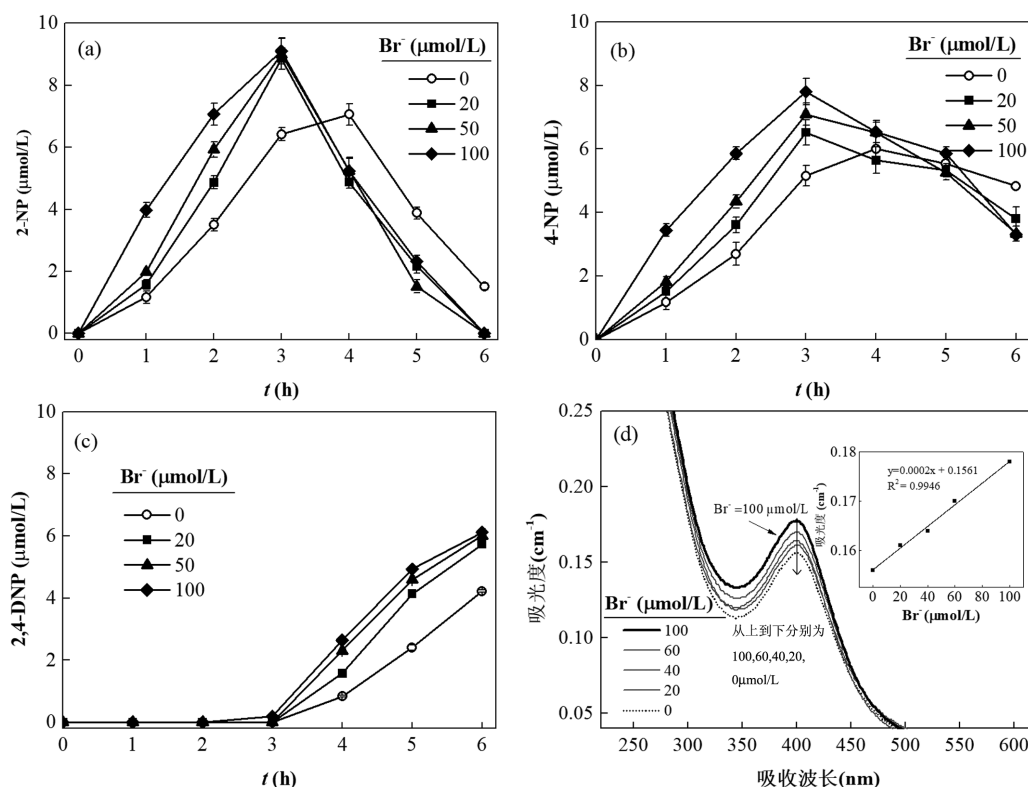


图 1 Br⁻对热/PDS 硝化过程中硝基酚形成的影响及 UV-Vis 光谱变化

Fig.1 Effect of Br⁻ on the formation of 2-NP (a), 4-NP (b), and 2,4-DNP in heat/PDS and UV-vis spectra

实验条件:苯酚:50μmol/L,PDS:2.0mmol/L,NO₂⁻:100μmol/L,T 60℃,pH=7.0

由图 1d 可见,反应 2h 后,400nm 附近出现了硝基酚的特征吸收峰.加入 Br⁻后,该吸收峰强度明显增强,且与 Br⁻浓度呈正相关.通过 HPLC 进一步验证,发现生成了更高浓度的硝基酚.然而,未检测到溴代酚及其他溴代中间体的形成.加入 20μmol/L Br⁻后,硝基酚副产物生成的趋势相似,但明显更快.一硝基

酚在反应初期迅速生成,3h 后 2-NP,4-NP 的浓度分别达到 8.86 和 6.52μmol/L.随后开始生成二硝基酚.当加入 100μmol/L Br⁻后,反应 2h 内,明显促进了 2-NP 和 4-NP 的生成.3h 后生成量分别为 9.11, 7.81μmol/L.类似的,2,4-DNP 也出现了加速生成的趋势(3h 后),6h 后浓度达到 6.12μmol/L.经计算,当加

入 $100\mu\text{mol/L Br}^-$ 后, 6h 内转化的一硝基酚和二硝基酚转化率分别由 26.1% 和 8.4%, 增加至 33.8% 和 12.2%。总的来说, 硝基苯酚的加速形成表明, 一些与 Br^- 相关的反应物种或机制可能参与了该氧化反应过程

2.2 NO_2^- 对溴化副产物形成的影响

相比于其他卤离子, Br^- 在 SR-AOPs 中的转化研究更为广泛。研究表明, Br^- 在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 作用下最终转化为 BrO_3^- 。反应过程中, 形成 RBS, 包括 $\text{Br}^\cdot/\text{Br}_2^{\cdot-}$ 和 Br_2/HOBr 。这些 RBS 和天然水体中的 NOM 进一步作用, 可导致溴化副产物 (Br-DBPs) 的形成, 如溴仿 (CHBr_3) 和溴乙酸等^[9,17,41]。酚类常用来做 NOM 的模型化合物, 本文在热/PDS 氧化苯酚过程中, 加入了 $100\mu\text{mol/L Br}^-$, 验证了 Br-DBPs 的形成。结果如图 2 所示, 反应 10h 内, 形成了以二溴乙酸 (DBAA) 为主的 Br-DBPs, (CHBr_3 , 一溴乙酸和三溴乙酸均低于检测限)。DBAA 在前 2h 积累缓慢, 浓度仅为 $6.1\mu\text{g/L}$ 。之后, 浓度持续升高, 10h 后达到 $93.5\mu\text{g/L}$ 。然而, 当加入 $100\mu\text{mol/L NO}_2^-$ 后, 形成的 DBAA 明显减少, 特别是在 4~8h 期间。这一结果表明, NO_2^- 抑制了热/PDS 氧化过程中 DBAA 的形成。

2.3 反应机制与途径

2.3.1 Br_2/HOBr 的形成

如式(1)~(2), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 分别氧化 NO_2^- 和 Br^- 的二级反应速率常数相当^[9,28]。当含有 Br^- 和 NO_2^- 时, 有相当一部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会被 Br^- 迅速消耗, NO_2^\cdot 的产生受到抑制, 从而不利于硝基苯酚的形成。然而, 这种影响似乎被 NO_2^- (或 NO_2^\cdot) 和 RBS 之间的反应所抵消。 Br^- 很容易被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化, 形成 $\text{Br}^\cdot/\text{Br}_2^{\cdot-}$, 自由溴 (Br_2/HOBr) 和 BrO_3^- 。如图 3 所示, 热/PDS 氧化 Br^- 过程中, 迅速生成了 Br_2/HOBr 。在反应约 2.5h 达到最大值 ($6.67\mu\text{mol/L}$), 随后, 其浓度逐渐下降。这可能是由于 Br^- 进一步被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化为 BrO_3^- 。然而, 当加入 $100\mu\text{mol/L NO}_2^-$ 时, Br_2/HOBr 的形成明显减少, 最大生成量下降至 $2.90\mu\text{mol/L}$ 。 Br^- 和 NO_2^- 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的二级反应速率常数相当。受 NO_2^- 的影响, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 Br^- 的氧化效率降低, 从而产生的 Br_2/HOBr 相对较少。然而, NO_2^- 竞争了部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 并不是抑制 Br_2/HOBr 形成的唯一因素。尽管 NO_2^- 不能直接与 Br^- 反应, 但可能与 Br_2/HOBr 直接发生反应。如图 3 所示, 反应前 20min 内, Br_2/HOBr 的生成明显受到抑制。游离氯可以迅速与 NO_2^- 反应生成硝酰氯 (ClNO_2) (式(3))^[42], 这

一过程在大气或海盐气溶胶化学^[5]中已经被广泛认可。在本实验中, NO_2^- 的加入导致 Br_2/HOBr 生成量减少, 可能原位形成了硝酰溴 (BrNO_2)。 BrNO_2 作为一种强硝化剂, 与天然有机质直接反应, 可形成多种硝基取代副产物^[43]。推测在热/PDS 氧化苯酚过程中, BrNO_2 一旦形成, 就立即与苯酚反应, 从而促进了硝基酚副产物的生成。另外, 需要注意的是, Br_2/HOBr 在 Br-DBPs 的形成中也发挥着重要的作用^[11]。加入 NO_2^- 后, 由于产生的 Br_2/HOBr 明显减少, 导致 DBAA 的形成也相对较慢 (图 2)。

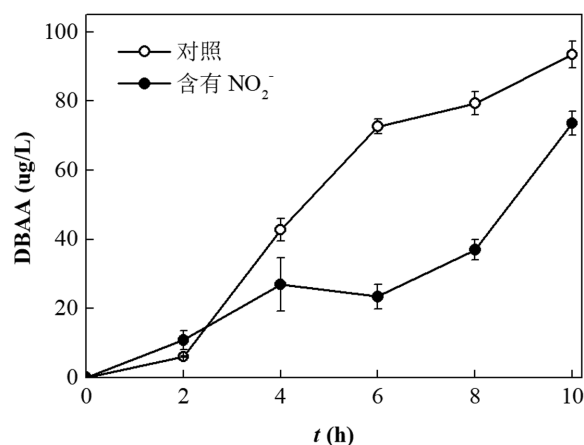
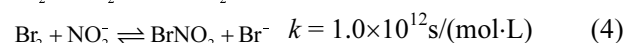
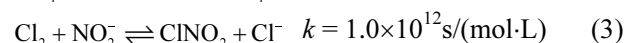
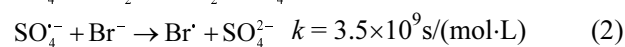
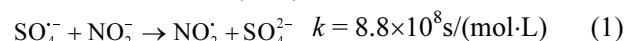


图 2 热/PDS 氧化苯酚过程中 DBAA 的生成

Fig.2 Comparison of DBAA formation during the oxidation of phenol in the heat/PDS oxidation process with or without NO_2^-

实验条件: 苯酚: $50\mu\text{mol/L}$, PDS: 2mmol/L , Br^- : $100\mu\text{mol/L}$, NO_2^- : $100\mu\text{mol/L}$, T 60°C , $\text{pH}=7.0$

2.3.2 BrNO_2 的转化途径和作用

热/PDS 氧化 Br^- 过程中, Br^- 不仅转化成 Br_2/HOBr , 还能形成 $\text{Br}^\cdot/\text{Br}_2^{\cdot-}$ 。当 Br^- 和 NO_2^- 共存时, 通过淬灭实验进一步揭示了 BrNO_2 的转化途径, 如图 4 所示, 在热/PDS 氧化苯酚过程中, 随着 Br^- 浓度的增加, 2h 内明显促进了 2-NP 和 4-NP 的生成, 特别是在 Br^- 浓度达到 $100\mu\text{mol/L}$ 时, 两种硝基酚的浓度分别增加了 $3.56\mu\text{mol/L}$ 和 $3.17\mu\text{mol/L}$ 。 NH_4Cl 能够有效淬灭 Br_2/HOBr , 生成化合态溴物质。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 NH_4^+ 二级反应速率常数为

$3.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 远低于其与 Br^- 和 NO_2^- 的反应速率常数. 因此, 加入 NH_4Cl 并不会干扰 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 Br^- 和 NO_2^- 反应. 当加入 1.0 mmol/L 的 NH_4Cl 后, 不含有 Br^- 的对照组中, 2-NP 和 4-NP 的生成量由 $3.65, 2.85 \mu\text{mol/L}$ 减少到 $3.00, 2.10 \mu\text{mol/L}$. 这可能是由于引入的 Cl^- 消耗了部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 使硝基酚形成的关键中间产物受到轻微抑制所致. 而 Br^- 浓度为分别为 $20, 50 \mu\text{mol/L}$ 时, 对两种硝基酚形成的促进作用完全消失且有一定抑制. 将 Br^- 浓度分别增加至 $80, 100 \mu\text{mol/L}$ 时, 这种促进作用明显减弱. 上述结果表明 Br_2/HOBr 在硝基酚的形成过程中起着至关重要的作用. 原位生成的 BrNO_2 , 很可能是由 Br_2/HOBr 转化而来.

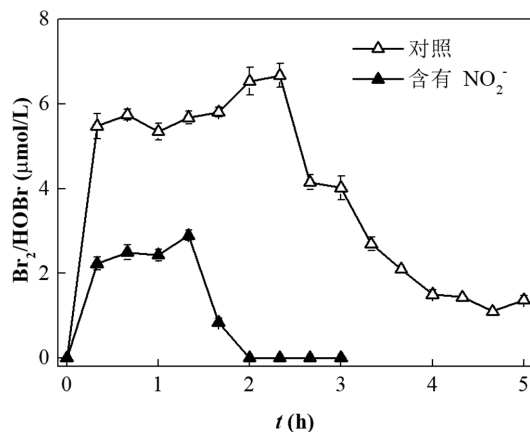


图3 热/PDS 体系中 Br_2/HOBr 的形成

Fig.3 Formation of free bromine in heat/PDS system in the presence and absence of NO_2^-

实验条件: PDS: 2.0 mmol/L , Br^- : $100 \mu\text{mol/L}$, NO_2^- : $100 \mu\text{mol/L}$, T 60°C , $\text{pH}=7.0$

为了进一步阐明 BrNO_2 在硝基酚形成中的促进作用, 借助自制的 BrNO_2 溶液进行了验证. 根据文献中 ClNO_2 及 BrNO_2 的制备方法^[44], 自合成了 BrNO_2 溶液. 实验中, 将 $20 \mu\text{mol/L}$ 的 Br_2/HOBr 与 $100 \mu\text{mol/L}$ 的 NO_2^- 混合, 成功制备了所需的 BrNO_2 . 随后, 将该溶液加入含有 $50 \mu\text{mol/L}$ 苯酚的溶液中, 观察到溶液颜色迅速由无色变为浅黄色. 通过 HPLC 分析, 发现在 1 min 后形成了约 $1 \mu\text{mol/L}$ 的 2-NP (图 5), 其浓度在随后的 5 min 内基本保持稳定. 当把 Br_2/HOBr 的浓度分别提升至 50 和 $100 \mu\text{mol/L}$, 并将以此制备的 BrNO_2 与苯酚进行反应时, 观察到生成的 2-NP 浓度相应增加. 然而, 并未检测到溴代酚类

物质. 这一结果对 SR-AOPs 中原位生成的 BrNO_2 如何促进硝基酚的形成, 提供了更为直接的证据.

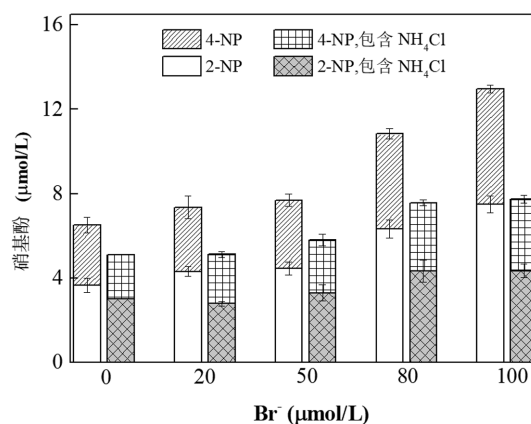


图4 Br^- 对热/PDS 氧化过程中苯酚氧化过程中 2-NP 和 4-NP 形成的影响

Fig.4 Effects of Br^- on on the formation of 2-NP and 4-NP during the oxidation of phenol in the heat/PDS oxidation process

实验条件: 苯酚: $50 \mu\text{mol/L}$, NO_2^- : $100 \mu\text{mol/L}$, PDS: 2 mmol/L , NH_4Cl : 1.0 mmol/L , T 60°C , $\text{pH}=7.0$

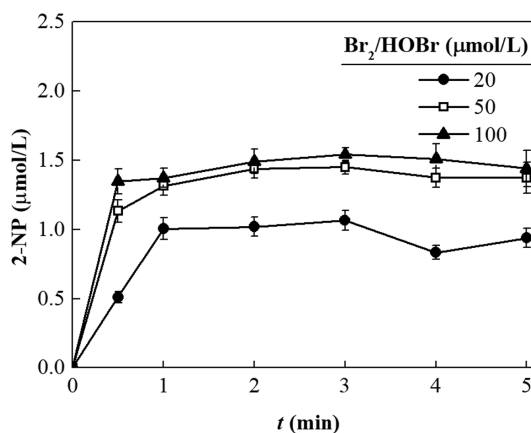


图5 苯酚与 BrNO_2 反应生成的 2-NP

Fig.5 2-NP formation from the reaction between phenol with BrNO_2

实验条件: 苯酚: $50 \mu\text{mol/L}$, NO_2^- : $100 \mu\text{mol/L}$, T 25° , $\text{pH}=7.0$

2.3.3 反应路径 综合以上分析, 在热/PDS 氧化苯酚过程中, 当 Br^- 和 NO_2^- 共存时, 硝基酚副产物的转化路径如图 6 所示. 首先, NO_2^- 在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 作用下被氧化成 NO_2^{\cdot} , NO_2^{\cdot} 迅速与酚氧自由基反应, 生成了包括 2-NP, 4-NP 及 2,4-DNP 在内的 3 种硝基酚副产物. 然而, 当体系中还含有 Br^- 时, NO_2^- 向硝基酚的转化明显加速. Br^- 被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化, 通过电子转移, 生成 Br^{\cdot} 及 Br_2/HOBr . Br_2/HOBr 与 NO_2^- 立即发生反应, 原位

生成了关键的中间体 BrNO_2 (式(4)~(5)). BrNO_2 作为一种强硝化剂, 直接与苯酚反应, 进一步生成硝基酚. 另一方面, BrNO_2 与剩余的 NO_2^- 反应, 形成稳定的 NO_3^- , 同时释放出 Br^- . Br^- 在热/PDS 体系的转化过程中, 当含有 NO_2^- 时, 反应 12h 内 Br^- 浓度一直保持不变^[38]. 因此, Br^- 可能相当于硝化过程中的催化剂. 而溴化过程可能在 NO_2^- 彻底完成硝化之后发生. 在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 作用下, Br_2/HOBr 不断积累. 然而, 苯酚在硝化阶段已经被部分消耗, 导致随后生成的 Br-DBP 浓度明显减少.

值得注意的是, Cl^- 对硝基酚副产物生成的影响研究中, 并未发现 3 种硝基酚的生成量有明显增加. Cl^- 较难被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化生成 Cl^{\cdot} , 其二级速率常数为 $3.0 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$. 同时, Cl^{\cdot} 很不稳定, 形成后迅速与水反应, 并生成羟基自由基 ($k=1.8 \times 10^{10} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$). 推测 Cl_2/HOCl 在氧化体系内无法积累, 进一步形成 ClONO_2 受到限制, 这可能是 Cl^- 对硝基酚副产物生成没有影响的主要原因.

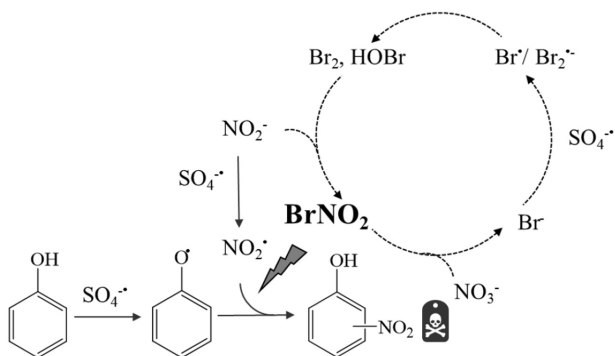


图 6 同时含有 Br^- 和 NO_2^- 时, 苯酚经 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化后的转化途径
Fig.6 Proposed transformation pathway of phenol upon oxidation by $\text{SO}_4^{\cdot-}$

3 结论

3.1 存在 Br^- 明显促进了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化过程中硝基酚的形成.

3.2 Br^- 经 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化形成了溴自由基和自由溴, NO_2^- 迅速捕获这些活性溴物质, 并与其结合, 原位产生了 BrNO_2 . BrNO_2 直接进攻酚类, 对促进硝基酚的生成发挥着关键性作用.

参考文献:

[1] Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants

- [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,334:1502-1517.
- [2] Hu Y, Zhou C, Wang H, et al. Recent advance of graphene/ semiconductor composite nanocatalysts: Synthesis, mechanism, applications and perspectives [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,414:1-31.
- [3] Huang M, Wang X, Liu C, et al. Mechanism of metal sulfides accelerating Fe(II)/Fe(III) redox cycling to enhance pollutant degradation by persulfate: Metallic active sites vs. reducing sulfur species [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,404:1-12.
- [4] 徐晓云,唐悦.基于自由基的高级氧化技术在处理印染废水处理中的研究现状 [J]. 广东化工, 2024,51(1):86-88.
Xu X Y, Tang Y. Research status of advanced oxidation process based on free radicals in printing and dyeing wastewater treatment [J]. Guangdong Chemical Industry, 2024,51(1):86-88.
- [5] Ghanbari F, Moradi M, Gohari F. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals [J]. Journal of Water Process Engineering, 2016,9:22-28.
- [6] 何弈雪,秦先超,马伟芳.过硫酸盐高级氧化原位修复地下水卤代烃污染研究进展 [J]. 化工进展, 2024,43(7):4072-4088.
He Y X, Qing X C, Ma W F. Research progress on in situ remediation of halogenated hydrocarbon contamination in groundwater by persulfate-based advanced oxidation process [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024,43(7):4072-4088.
- [7] Ike I A, Karanfil T, Cho J, et al. Oxidation byproducts from the degradation of dissolved organic matter by advanced oxidation processes-A critical review [J]. Water Research, 2019,164:1-16.
- [8] Zhuo Q, Deng S, Yang B, et al. Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode [J]. Electrochimica Acta, 2012,77:17-22.
- [9] Lu J, Wu J, Ji Y, et al. Transformation of bromide in thermo activated persulfate oxidation processes [J]. Water Research, 2015,78:1-8.
- [10] Wang Y, Le Roux J, Zhang T, et al. Formation of brominated disinfection byproducts from natural organic matter isolates and model compounds in a sulfate radical-based oxidation process [J]. Environmental Science and Technology, 2014,48(24):14534-14542.
- [11] Shah A D, Liu Z-Q, Salhi E, et al. Formation of disinfection by-products during ballast water treatment with ozone, chlorine, and peracetic acid: influence of water quality parameters [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2015,1(4):465-480.
- [12] Lu J, Dong W, Ji Y, et al. Natural organic matter exposed to sulfate radicals increases its potential to form halogenated disinfection byproducts [J]. Environmental Science and Technology, 2016,50(10):5060-5067.
- [13] Xie W, Dong W, Kong D, et al. Formation of halogenated disinfection by-products in cobalt-catalyzed peroxymonosulfate oxidation processes in the presence of halides [J]. Chemosphere, 2016,154:613-619.
- [14] Li J, Jiang J, Zhou Y, et al. Kinetics of oxidation of iodide (I^-) and hypoiodous acid (HOI) by peroxymonosulfate (PMS) and formation of iodinated products in the PMS/ I^- /NOM system [J]. Environmental Science and Technology Letters, 2016,4(2):76-82.
- [15] Yang Y, Pignatello J J, Ma J, et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. Environmental

- Science and Technology, 2014,48(4):2344–2351.
- [16] Lutz H V, Bakkour R, Kerlin N, et al. Formation of bromate in sulfate radical based oxidation: mechanistic aspects and suppression by dissolved organic matter [J]. *Water Research*, 2014,53:370–377.
- [17] Liu K, Lu J, Ji Y. Formation of brominated disinfection by-products and bromate in cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation of phenol [J]. *Water Research*, 2015,84:1–7.
- [18] Guan C, Jiang J, Luo C, et al. Transformation of Iodide by Carbon Nanotube Activated Peroxydisulfate and Formation of Iodoorganic Compounds in the Presence of Natural Organic Matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2017,51(1):479–487.
- [19] Wang L, Jing K, Hu B, et al. Hydrogen peroxide suppresses the formation of brominated oxidation by-products in heat-activated peroxydisulfate oxidation process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,417:1–8.
- [20] Wang Z, Shao Y, Gao N, et al. Comprehensive study on the formation of brominated byproducts during heat-activated persulfate degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,381:1–10.
- [21] Wang L, Kong D, Ji Y, et al. Formation of halogenated disinfection byproducts during the degradation of chlorophenols by peroxymonosulfate oxidation in the presence of bromide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,343:235–243.
- [22] Guan C, Jiang J, Pang S, et al. Formation and control of bromate in sulfate radical-based oxidation processes for the treatment of waters containing bromide: A critical review [J]. *Water Research*, 2020,176:1–12.
- [23] Fang J Y, Shang C. Bromate formation from bromide oxidation by the UV/persulfate process [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012,46(16):8976–83.
- [24] Li Z, Chen Z, Xiang Y, et al. Bromate formation in bromide-containing water through the cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate [J]. *Water Research*, 2015,83:132–40.
- [25] Ji Y, Wang L, Jiang M, et al. The role of nitrite in sulfate radical-based degradation of phenolic compounds: An unexpected nitration process relevant to groundwater remediation by in-situ chemical oxidation (ISCO) [J]. *Water Research*, 2017,123:249–257.
- [26] Zhao X, Zhang T, Lu J, et al. Formation of chloronitrophenols upon sulfate radical-based oxidation of 2-chlorophenol in the presence of nitrite [J]. *Environmental Pollution*, 2020,261:1–10.
- [27] Ji Y, Yang Y, Wang L, et al. Sulfate radical-induced incorporation of NO₂ group into chlorophenols [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018,17(2):1111–1116.
- [28] Yang P, Ji Y, Lu J, et al. Formation of nitrophenolic byproducts during heat-activated peroxydisulfate oxidation in the presence of natural organic matter and nitrite [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019,53(8):4255–4264.
- [29] Yang P, Qian L, Cheng Y, et al. Formation of nitrophenolic byproducts in soils subjected to sulfate radical oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,403:1–10.
- [30] Yang P, Korshin G V, Dong J, et al. Differentiation of pathways of nitrated byproduct formation from ammonium and nitrite during sulfate radical oxidation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2022,56(12):7935–7944.
- [31] Dong J, Yang P, Chen J, et al. Nitrophenolic byproducts formation during sulfate radical oxidation and their fate in simulated drinking water treatment processes [J]. *Water Research*, 2022,224:1–8.
- [32] Nie M, Yang Y, Zhang Z, et al. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014,246:373–382.
- [33] Hao Y, Sun G, Fan T, et al. In vivo toxicity of nitroaromatic compounds to rats: QSTR modelling and interspecies toxicity relationship with mouse [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,399:1–13.
- [34] Zhang C, Li T, Zhang J, et al. Degradation of p-nitrophenol using a ferrous-tripolyphosphate complex in the presence of oxygen: The key role of superoxide radicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019,259:1–8.
- [35] 张爱丽,邓芳芳,周集体,粉煤灰催化 H₂O₂ 氧化水中对硝基酚研究 [J]. *环境科学*, 2009,30(7):1942–1948.
- Zhang A L, Deng F F, Zhou J T. Fly Ash-Catalyzed Oxidation of p-Nitro Phenol with H₂O₂ [J]. *Environmental Science*, 2009,30(7):1942–1948.
- [36] Yang P, Liu J, Korshin G V, et al. New insights into the role of nitrite in the degradation of tetrabromobisphenol S by sulfate radical oxidation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2022,56(24):17743–17752.
- [37] 桂静娟,刘佳婷,杨培增,等,亚硝酸盐对硫酸根自由基降解卤代酚的影响 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(6):3395–3407.
- Gui J J, Liu J T, Yang P Z, et al. Influence of nitrite on the degradation of halogenated phenols in sulfate radical oxidation processes [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(6):3395–3407.
- [38] Dong J, Yang P, Korshin G V, et al. Bromide catalyzes the transformation of nitrite by sulfate radical oxidation [J]. *ACS Environmental Science and Technology Water*, 2023,3(9):3105–3112.
- [39] Zhao X, Gui J, Yang P, et al. Influence of nitrite on ultraviolet-activated peroxydisulfate degradation of 2,4-dichlorophenol [J]. *ACS Environmental Science and Technology Engineering*, 2023,3(11):2008–2015.
- [40] Neta P, Huie R E, Ross A B, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 1988,17(3):1027–1284.
- [41] Lu J, Dong W, Ji Y, et al. Natural organic matter exposed to sulfate radicals increases its potential to form halogenated disinfection by-products [J]. *Environmental Science and Technology*, 2016,50(10):5060–5067.
- [42] Eiserich J P, Cross C E, Jones A D, et al. Formation of nitrating and chlorinating species by reaction of nitrite with hypochlorous acid [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1996,271(32):19199–19208.
- [43] Heal M R, Harrison M A J, Neil Cape J. Aqueous-phase nitration of phenol by N₂O₅ and ClNO₂ [J]. *Atmospheric Environment*, 2007,41(17):3515–3520.
- [44] Filimonov V D, Kulmanakova Y Y, Yusubov M S, et al. Halogenating and nitrating activity of reagents based on sodium nitrate and alkali metal halides in acetic acid [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2004,40(7):917–923.

作者简介: 王露(1989-),女,江苏南京人,讲师,博士,主要研究方向为水处理高级氧化技术.发表论文 12 篇.wanglu@usx.edu.cn.