

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020102702

徐舒霞, 咸泽禹, 王超, 等. Fe(III)-TAML/过氧化物体系催化降解双酚类化合物及其定量结构活性相关性[J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1659-1667.

XU Shuxia, XIAN Zeyu, WANG Chao, et al. Catalytic degradation of bisphenols by Fe(III)-TAML/peroxide systems: Development of quantitative structural-activity relationship models[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (6): 1659-1667.

Fe(III)-TAML/过氧化物体系催化降解双酚类化合物及其定量结构活性相关性*

徐舒霞 咸泽禹 王超** 谷成

(南京大学环境学院, 南京, 210023)

摘要 双酚类化合物(BPs), 如双酚A(BPA), 由于具有内分泌干扰性, 而被广泛关注. 本研究测定了8种常见的双酚类化合物, 在四酰胺基六甲基苯基环铁(Fe(III)-TAML)/过氧化物(即过氧化氢(H_2O_2)和过一硫酸盐(PMS))体系作用下的降解动力学, 并通过拟一级动力学方程拟合得到pH10条件下拟一级反应速率常数(K_{obs}). 利用多元线性回归方法(MLR)探究了 K_{obs} 与BPs理论参数之间的相关性, 建立了双酚类化合物的定量结构活性相关性(QSAR)模型, 并验证了模型对选取的3种测试集具有良好的预测性能. 根据模型发现在Fe(III)-TAML/PMS体系中, K_{obs} 与最高占据分子轨道能(E_{HOMO})呈高度正相关性. 而在Fe(III)-TAML/ H_2O_2 体系中, K_{obs} 与偶极矩(μ)呈负相关. 这项工作可以为高价铁配合物通过非自由基途径有效降解有机污染物的机理提供新的思路, 有助于拓宽均相催化剂在环境修复中的应用.

关键词 双酚类化合物, 四酰胺基六甲基苯基环铁, 催化氧化, 定量结构活性相关性模型.

Catalytic degradation of bisphenols by Fe(III)-TAML/peroxide systems: Development of quantitative structural-activity relationship models

XU Shuxia XIAN Zeyu WANG Chao** GU Cheng

(School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract Due to the great endocrine disrupting properties, bisphenols, such as bisphenol A, have raised wide attention from environmental scientific researchers. In the present study, eight bisphenolic compounds were degraded by Iron(III)-Tetraamidomacrocyclic Ligand (Fe(III)-TAML)/Peroxide Systems, i.e., Fe(III)-TAML/ H_2O_2 and Fe(III)-TAML/permonosulfate (PMS), and the pseudo-first-order reaction rate constants (K_{obs}) at pH 10 was fitted. The relationship between K_{obs} and the theoretical parameters of BPs were investigated by multiple linear regression analysis with the development of quantitative structural-activity relationship (QSAR) models. Based on the results of verification, the developed QSAR models showed efficient predictive performance for other three bisphenols. According to the developed QSAR models, in Fe(III)-TAML/PMS system, K_{obs} is positively correlated with the highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}). While, for

2020年10月27日收稿(Received: October 27, 2020).

* 国家重点研发计划土壤专项(2018YFC1802003)和国家自然科学基金(21906079)资助.

Supported by the National Key Research and Development Plans of Special Project for Site Soil (2018YFC1802003) and the National Natural Science Foundation of China (21906079).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 025-89680595, E-mail: chaowang@nju.edu.cn

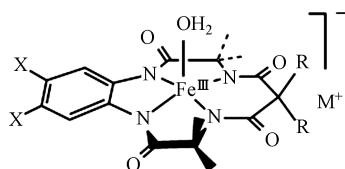
Fe(III)-TAML/H₂O₂ system, K_{obs} is in negative relationship with dipole moment (μ). Therefore, a new insight into the mechanism of the effective degradation of organic pollutants by Fe(IV) or Fe(V) ligands was proposed in the present study, which will help to broaden the application of Fe(III)-TAML/PMS and Fe(III)-TAML/H₂O₂ systems in practical environmental applications.

Keywords bisphenols, iron(III)-tetraamidomacrocyclic ligand, catalytic oxidation, quantitative structural-activity relationship models.

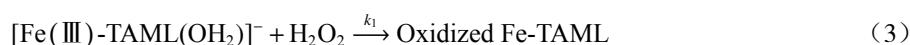
双酚类化合物(BPs)一般是具有两个酚基结构的一种典型的内分泌干扰物(EDCs),由于其具备良好的延展性,耐高温且性质稳定而被广泛的应用于工业生产中,常被用作塑料添加剂.此外,其在涂料、膜材料、电子产品制造、产品包装等领域也发挥着不可或缺的作用^[1].由于其在环境中的长期存在,这类污染物在一定的环境因素影响下,会从本体中析出,富集在土壤、灰尘、污泥和水体中,对人类健康和生态环境具有潜在危害,比如常用于食品包装的塑料添加剂双酚 A(BPA)就会从塑料中释放出来^[2].余建龙建立了酒水饮料和谷物类食品中 BPs 的检测方法,发现 BPA 和双酚 S(BPS)检出率较高,且 BPs 能显著诱导雌激素受体 α 下游基因的表达^[3].此外,研究者还发现 BPs 具有生物蓄积性、生殖毒性、遗传毒性,免疫毒性甚至心脏毒性等^[4-6].常见的 BPs 降解方法有物理吸附/过滤(颗粒活性炭和膜分离)、生物降解和高级氧化技术(AOPs,如臭氧氧化、芬顿氧化、氯化法、光催化降解和过硫酸盐氧化)^[7-14],但传统的 AOPs 受到高昂的经济和能源成本限制,且在降解过程中易产生高毒副产物,例如氯化法产生高毒的氯化副产物,过硫酸盐氧化法产生硫酸根离子^[10,14].

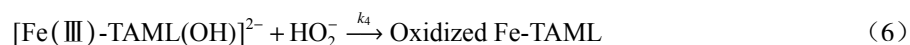
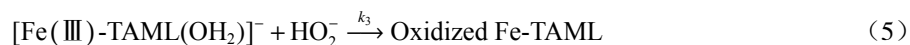
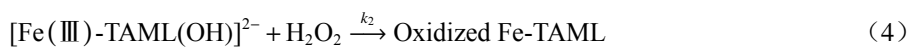
四酰胺基六甲基苯基环铁(Fe(III)-TAML)是一种功能类似于过氧化物酶和细胞色素 P450 酶的催化剂^[15],是 AOPs 的一种简单而有效的绿色替代品,结构如下.

Fe(III)-TAML 分子结构:



较为常见的两种 Fe(III)-TAML 为: $M=\text{Na}$, $X=\text{H}$, $R=\text{CH}_3$; $M=\text{Li}$, $X=\text{Cl}$, $R=\text{F}$ ^[16]. 其在 $0.1\text{--}10.0\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低剂量下就可发挥高效的催化作用^[17]. 这种催化剂已被广泛用于降解包括染料^[18]、酚类^[19]、雌激素^[20]、有机磷农药^[21]、药物^[22] 等在内的各种废水中的持久性芳香族有机污染物(ACs). Fe(III)-TAML 需要先被过氧化物(如 H₂O₂)氧化形成高价铁配合物(即 Fe(IV)-TAML^[16] 和 Fe(V)-TAML^[15]). 研究表明,这是一个非自由基控制过程^[23]. 据报道,经过 Fe(III)-TAML/H₂O₂ 处理后,废水的毒性显著降低,对 ACs 的氧化比 AOP 生成的自由基降解技术具有更高的活性,且残留的 Fe(III)-TAML 对鱼类和微生物没有显著的毒性效应^[24]. Liang 等利用 Fe(III)-TAML/H₂O₂ 体系在几分钟内实现了对三氯生的高效去除,但对 pH 值有强烈的依赖性^[25]. 过一硫酸盐(PMS)相比于 H₂O₂ 和过硫酸盐(PS)而言,在效果、稳定性和适用性方面的表现更加优越,这是由于硫酸根自由基(SO₄^{•-})比羟基自由基(HO[•])具有更长的半衰期,以及适用的 pH 值范围更为广泛,且 SO₄^{•-} 具有高氧化电势(2.5—3.1 V)^[26]. Li 等发现 PMS 可以在 pH(6—11.5)的宽范围内被 Fe(III)-TAML 有效激活,可以实现对氯苯酚的高效去除^[27]. 考虑体系反应速率受 pH 的影响较大,这是由于在产生反应中间体的过程中 TAML 是电子供体,过氧化氢是电子受体, [Fe(III)-TAML(OH)]²⁻ 与 [Fe(III)-TAML(OH₂)]⁻ 相比,前者电子云密度更大,是更好的电子供体,因此 $k_2 \gg k_1$; 同理分子态的 H₂O₂ 电子云密度更低,是更好的电子受体,即 $k_4 < k_2$, 如式(1)—(6)所示^[19].





体系中各成分的质子化状态取决于溶液的 pH 值,同时决定了氧化态 Fe(III)-TAML 的生成及污染物的降解. 研究发现 Fe(III)-TAML 的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 约为 10.5, H_2O_2 的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 约为 11, 考虑到 PMS 的 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 为 9.4, 因此综合考虑 pH=10 时的降解效果最好^[25,27-29].

在这项工作中,探究了 pH 10 条件下 Fe(III)-TAML/PMS 和 Fe(III)-TAML/ H_2O_2 体系对 8 种 BPs 的降解动力学,得到拟一级反应速率常数(K_{obs}). 建立 K_{obs} 与双酚类化合物的理论参数的定量活性结构相关性(QSAR)模型,得到的结果用于预测并进行相关性分析和适用性领域评估. 建立一种可以快速预测双酚类物质 K_{obs} 的方法,并且获取速率限制机制的潜力,有望为其它 BPs 对系统的选择提供参考,以求为高价铁配合物通过非自由基途径有效降解有机污染物的机理提供有力支撑.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 试剂

试剂: Fe(III)-TAML 来自 GreenOx Catalysts, Inc. (Mellon Institute, Pittsburgh, PA, USA), 通过紫外分光光度计在 366 nm 测量 Fe(III)-TAML 的储备溶液浓度(摩尔吸光系数为 $6600(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\text{cm}^{-1}$). 分析纯的 BPA、双酚 C(BPC)、双酚 F(BPF)、双酚 AF(BPAF)、双酚 E(BPE)、双酚 Z(BPZ)、BPS、四甲基双酚 A(TMBPA)、双酚 AP(BPAP)、四溴双酚 A(TBBPA)、双酚酸(BP 酸)和其他试剂均购自 Sigma-Aldrich, 由于 BPs 的水溶性有限,加入 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 提高双酚类化合物的溶解度,配置 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BPs 的标准储备溶液. H_2O_2 (30% 质量分数)由 Fisher Scientific 提供. 实验中用到的过一硫酸氢钾复合盐(PMS)来自 Energy Chemical. 实验使用 Milli-Q 水($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

1.2 降解动力学实验

在 100 mL 锥形瓶中进行降解实验. 依次加入各反应物并补充 Milli-Q 水至 100 mL, 溶液中含有 $10.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BPs 和 $0.1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe(III)-TAML. 溶液采用碳酸盐缓冲液维持 pH10 的溶液条件. 将锥形瓶置于磁力搅拌器上,加入 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 启动反应. 取样时间为 0、0.25、0.5、0.75、1、1.5、2、3、5 min. 取 0.5 mL 的反应液与含有 $10\text{ }\mu\text{L}$ 高氯酸($7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 1 mL 甲醇混合,终止反应. 类似的实验操作同样应用于 Fe(III)-TAML/PMS 体系中,加入 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PMS 启动反应. 本实验设置 3 组平行.

为验证体系主要是高价铁配合物而不是自由基引起的降解反应,进行了自由基淬灭实验,选取 TMBPA 作为反应物,向反应体系加入了乙醇(EtOH, $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)作为自由基清除剂,测定 TMBPA 降解动力学并得到反应速率常数.

1.3 BPs 的检测

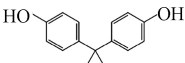
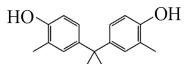
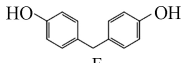
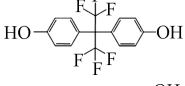
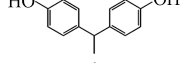
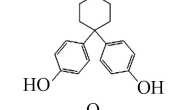
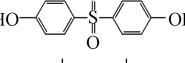
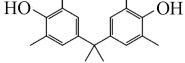
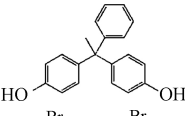
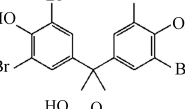
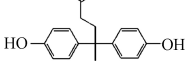
样品经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯过滤器过滤后,用于高压液相色谱(HPLC)分析. HPLC 包括紫外检测器和 Eclipse XDB-C18 色谱柱($5\text{ }\mu\text{m}$, $4.6\text{ mm}\times 150\text{ mm}$, Agilent). 流动相流速设置为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温为 $(35\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$. 各双酚类化合物的具体 HPLC 检测方法如表 1 所示.

1.4 理论计算和 QSAR 模型

使用高斯 09W 软件中的 B3LYP 方法和 6-311G(d,p) 基组计算了双酚类化合物训练集的理论参数,包括总能量(TE)、最高占用分子轨道能(E_{HOMO})、最低未占用分子轨道能(E_{LUMO})、能量差(E_{gap} , 即 $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$)、偶极矩(μ)、最正净电荷(q^+)、最负净电荷(q^-)、极化率(α)和分子体积(V). 此外还收集了各化合物的电离平衡常数($\text{p}K_{\text{a}}$). Fe(III)-TAML/PMS 和 Fe(III)-TAML/ H_2O_2 体系对 8 种 BPs 的降解动力学,通过拟一级动力学公式(7),拟合得到 K_{obs} .

表 1 双酚类化合物高效液相色谱检测方法

Table 1 Detailed information on the HPLC methods for determination of bisphenols.

化合物名称 Molecular name	流动相 Liquid phase	检测波长/nm Detection wavelength	化合物结构 Molecular structure
训练集(Training set)			
BPA	甲醇:Milli-Q水(70:30, V:V)	275	
BPC	甲醇:Milli-Q水(70:30, V:V)	275	
BPF	甲醇:Milli-Q水(70:30, V:V)	275	
BPAF	甲醇:Milli-Q水(70:30, V:V)	275	
BPE	甲醇:Milli-Q水(70:30, V:V)	275	
BPZ	甲醇:Milli-Q水(70:30, V:V)	275	
BPS	甲醇:0.1%乙酸(50:50, V:V)	256	
TMBPA	甲醇:Milli-Q水(70:30, V:V)	210	
测试集(Test set)			
BPAP	甲醇:Milli-Q水(70:30, V:V)	275	
TBBPA	甲醇:Milli-Q水(85:15, V:V)	210	
BP酸	甲醇:Milli-Q水(70:30, V:V)	275	

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_{\text{obs}} \cdot t \quad (7)$$

式中, C_0 为 BPs 的初始浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), C_t 为 BPs 反应时间 t (min) 时的浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). 为了计算 K_{obs} , 忽略了退化曲线平坦范围内的数据. 采用多元线性逐步回归 (MLR) 方法建立 K_{obs} 与双酚类化合物的理论参数之间的 QSAR 模型. 为测试模型的预测能力, 选取 3 种双酚类化合物作为测试集, 验证模型的可靠性和适用性.

2 结果与讨论(Result and discussion)

2.1 双酚类化合物的降解动力学

如图 1 所示, 在 pH10 的条件下, $\text{Fe(III)-TAML}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe(III)-TAML}/\text{PMS}$ 体系可以快速降解除了 BPAF 和 BPS 之外的双酚类化合物. 通过对 BPs 的降解进行拟一级动力学拟合, 得到反应速率常数 K_{obs} . BPA、BPC、BPF、BPAF、BPE、BPZ、BPS、TMBPA 被 $\text{Fe(III)-TAML}/\text{PMS}$ 体系降解的 K_{obs} 分别为 1.738、2.712、2.053、0.442、1.999、2.488、0.034、2.267 min^{-1} , 服从 $\text{BPC} > \text{BPZ} > \text{TMBPA} > \text{BPF} > \text{BPE} > \text{BPA} > \text{BPAF} > \text{BPS}$; 被 $\text{Fe(III)-TAML}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系催化氧化的 K_{obs} 分别为 1.370、2.897、3.765、0.006、2.987、3.090、0.002、2.200 min^{-1} , 服从 $\text{BPF} > \text{BPZ} > \text{BPE} > \text{BPC} > \text{TMBPA} > \text{BPA} > \text{BPAF} > \text{BPS}$ (表 2).

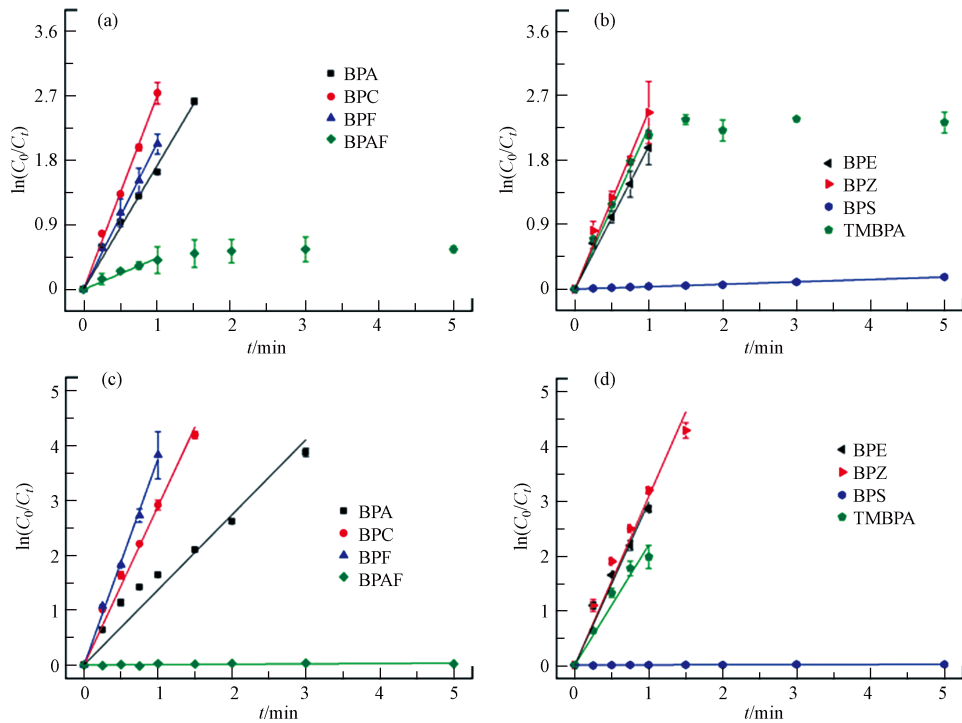


图 1 8 种双酚类化合物在 Fe(III)-TAML/PMS(a, b)和 Fe(III)-TAML/H₂O₂(c, d)体系的降解动力学
Fig.1 Degradation of eight bisphenols by Fe(III)-TAML/PMS (a, b) and Fe(III)-TAML/H₂O₂ (c, d) systems.

表 2 pH10 条件下 Fe(III)-TAML/PMS 和 Fe(III)-TAML/H₂O₂ 催化降解 BP 的拟一级速率常数

Table 2 Pseudo-first-order rate constants of BPs degradation by Fe(III)-TAML/PMS and Fe(III)-TAML/H₂O₂ systems at pH10.

体系 System	$K_{obs} / \text{min}^{-1}$							
	BPA	BPC	BPF	BPAF	BPE	BPZ	BPS	TMBPA
Fe(III)-TAML/PMS	1.738	2.712	2.053	0.442	1.999	2.488	0.034	2.267
Fe(III)-TAML/H ₂ O ₂	1.370	2.897	3.765	0.006	2.987	3.090	0.002	2.200

根据拟合结果可以发现,在同种过氧化物条件下,不同种类的 BPs 降解速率不同;同一种 BP 在不同过氧化物体系中的降解速率也存在差异.有研究者认为导致双酚类化合物降解的关键活性物质,是高价铁配合物,即 Fe(IV)-TAML,取代了单线态氧(¹O₂),超氧自由基(O₂⁻),SO₄²⁻和 HO[·][27].为了证实 HO[·]和 SO₄²⁻在 Fe(III)-TAML/过氧化物体系中对 BPs 氧化的潜在作用,向反应体系加入了 EtOH 作为自由基清除剂,因为它对 HO[·]和 SO₄²⁻具有高反应活性,二阶速率常数分别为 1.2×10^9 — $2.8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 1.6×10^7 — $7.7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ [30-31].如图 2 所示,乙醇对 TMBPA 降解没有显著影响,表明 HO[·]和 SO₄²⁻都不是导致 BPs 降解的主要反应活性物质.

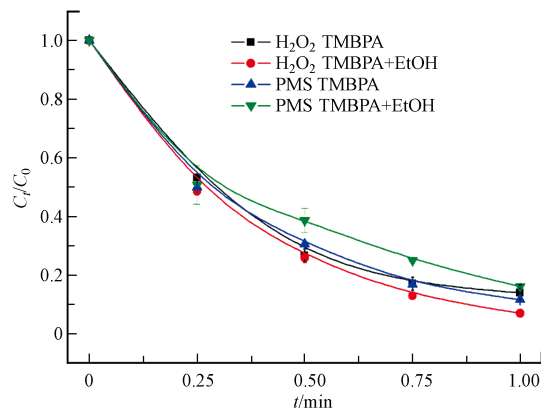


图 2 乙醇在 Fe(III)-TAML/H₂O₂ 和 Fe(III)-TAML/PMS 体系中对 TMBPA 降解的影响

Fig.2 Effect of EtOH on TMBPA degradation by Fe(III)-TAML/H₂O₂ and Fe(III)-TAML/PMS systems.

由此 Fe(III)-TAML 的反应机理如式(8)—(10), Fe(III)-TAML 在过氧化物激发下生成氧化态的 Fe-TAML(即 Fe(IV)-TAML 或 Fe(V)-TAML), 氧化态的 Fe-TAML 迅速与有机污染物发生氧化还原反应, 污染物被降解, 氧化态的 Fe-TAML 被还原为 Fe(III)-TAML, 达到催化氧化污染物的效果^[16,29]. 其中, k_I 是 TAML 氧化的一阶速率常数, k_{-I} 是逆反应的速率常数, k_{II} 是 BPs 氧化的速率常数.



2.2 理论计算结果

本研究选用的双酚类化合物的理论参数如表 3 所示, 运用 SPSS17.0 统计软件包 (SPSS Company, Chicago, IL, USA) 建立 QSAR 模型. 采用 10 个参数对 8 种双酚类化合物的 K_{obs} 数据进行 MLR 分析, 得到单参数 QSAR 模型, 可分别表示为方程(11)和(12). 并且得到相关系数(R^2), Fisher 检验(F), 显著性水平(P). $R^2(>0.6)$, $F(>15)$ 和 $P(<0.05)$ 的结果表明构建的 QSAR 模型具有较好的拟合能力^[36].

$$K_{\text{obs}} = (69.721 \pm 11.725)E_{\text{HOMO}} + (17.046 \pm 2.582) \quad (11)$$

$$n = 8, R^2 = 0.831, R^2 = 0.855, F = 35.362, P < 0.001$$

$$K_{\text{obs}} = -0.680 \pm 0.167\mu + 3.745 \pm 0.504 \quad (12)$$

$$n = 8, R^2 = 0.691, R^2 = 0.735, F = 16.669, P < 0.006$$

表 3 训练集 BPs 的理论参数
Table 3 Theoretical parameters of BPs.

BPs	BPA	BPC	BPF	BPAF	BPE	BPZ	BPS	TMBPA
TE/eV	-731.9	-810.5	-653.2	-1327.5	-691.3	-848.6	-1162.5	-889.2
$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	-0.2145	-0.2105	-0.2163	-0.2359	-0.2093	-0.2185	-0.2429	-0.2055
$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	-0.0147	-0.0097	-0.0150	-0.0299	-0.0315	-0.0184	-0.0478	-0.0044
E_{gap}/eV	-0.1998	-0.2008	-0.2013	-0.206	-0.1778	-0.2001	-0.1951	-0.2011
μ (Debye)	2.2712	1.6274	1.2236	3.759	1.116	1.834	6.4994	1.7179
q^+	0.2453	0.2443	0.2453	0.2498	0.2454	0.2460	1.0488	0.2448
q^-	-0.3649	-0.3633	-0.3640	-0.3562	-0.3645	-0.3652	-0.5065	-0.3695
α	154.96	178.12	133.58	153.46	144.38	184.14	153.01	131.58
V	177.63	208.54	147.47	193.82	171.00	201.70	170.62	182.91
$\text{p}K_{\text{a}}$	9.78 ^[32]	10.45 ^[33]	9.84 ^[32]	9.2 ^[32]	9.81 ^[32]	9.76 ^[32]	8.2 ^[34]	10.6 ^[35]

通过高斯软件计算出所需测试集的结构参数得到预测 K_{obs} , 降解动力学实验得到实测值 K_{obs} , 如表 4 所示. 交叉验证结果如图 3(a) 显示, 将 8 种 BPs 的 E_{HOMO} 值代入公式 $K_{\text{obs}} = 69.721E_{\text{HOMO}} + 17.046$ 中, 得到预测值 y_p , 实测值为 y_a . 以 y_a 为 x 轴, y_p 为 y 轴, 线性拟合得到 $R^2 = 0.831$. 分别使用 R_0^2 和 $R_0'^2$ 表征通过原点的直线 ($y_a^{r0} = ky_p$, $y_p^{r0} = k'y_a$), 拟合结果显示 $R_0^2 = 0.964$, $k = 0.99979$; $R_0'^2 = 0.964$, $k' = 0.9687$. 同理, 如图 3(b) 显示, 将 μ 代入公式 $K_{\text{obs}} = -0.680\mu + 3.745$ 中, 线性拟合得到 $R^2 = 0.691$. 过原点的拟合结果显示 $R_0^2 = 0.90833$, $k = 0.9997$; $R_0'^2 = 0.90833$, $k' = 0.92006$. 此外, R_0^2 和 $R_0'^2$ 接近 R^2 , 且 k 和 k' 的值在 0.85—1.15^[37].

综上所述, 构建的 QSAR 模型是具有良好预测性.

表 4 pH10 条件下 Fe(III)-TAML/PMS 和 Fe(III)-TAML/H₂O₂ 催化降解 BPs 测试集的拟一级速率常数Table 4 Pseudo-first-order rate constants of BPs test set degradation by Fe(III)-TAML/PMS and Fe(III)-TAML/H₂O₂ systems at pH10

体系 System	BPAP		TBBPA		BP酸	
	Predictive K_{obs}	Actual K_{obs}	Predictive K_{obs}	Actual K_{obs}	Predictive K_{obs}	Actual K_{obs}
Fe(III)-TAML/PMS	1.970	2.151	0.462	1.340	1.509	1.896
Fe(III)-TAML/H ₂ O ₂	2.897	1.473	1.530	1.182	1.811	1.455

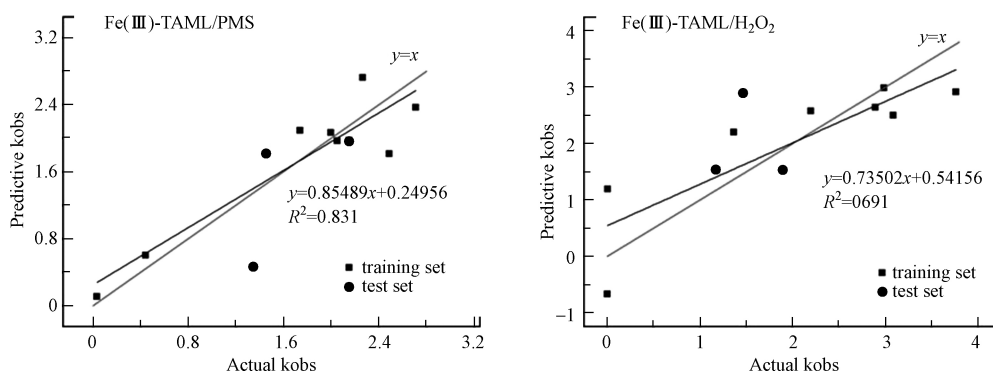


图 3 BPs 降解的拟一级速率常数的实验值与预测值比较

Fig.3 The experimental K_{obs} vs the predicted K_{obs} .

2.3 反应活性相关性分析

Fe(III)-TAML/过氧化物体系在 pH=10 下可以在 3min 内完全降解除 BPAF 和 BPS 之外的双酚类化合物,从分子结构看(见表 1),BPS 的两个苯环之间有 S 和 O, BPAF 之间有 6 个 F,存在较大的空间位阻,因此很难被氧化态的 Fe-TAML 进攻.在 Fe(III)-TAML/PMS 体系中, K_{obs} 与 E_{HOMO} 呈高度正相关性. E_{HOMO} 反映的是 BPs 的供电子能力,具有较高 E_{HOMO} 的化合物可以作为电子供体,数值越大,表示越容易受到亲电试剂的攻击失去电子,从而发生氧化反应. Su 等建立了 Fe(III)-TAML/H₂O₂ 降解 29 种 ACs 的 K_{obs} 与 ACs 理论参数之间的 QSAR 模型,根据 QSAR 模型推断 E_{HOMO} 是 ACs 在 Fe(III)-TAML/H₂O₂ 氧化体系中最重要特征^[29].这一结果与我们的实验结论基本一致.

在 Fe(III)-TAML/H₂O₂ 体系中, K_{obs} 与 μ 呈负相关.偶极矩描述了分子极性和电荷分离,是分子间相互作用强度的良好指标,这一结论与自由基降解途径中的结论恰好相反. Cheng 等发现有机化合物在 O₃/H₂O₂ 中的降解常数与 μ 呈正相关, μ 值大的化合物,它更可能接受来自氧化剂的电子,如 O₂^{·-}, O₂⁻ 和 HO[·]^[38].本体系中,偶极矩大的分子通常电负性更强, BPS 和 BPAF 两个苯环连接处分别存在 O 和 F,具有较强的电负性,因此由于静电排斥作用,作为亲电试剂的氧化态的 Fe-TAML 难以进攻反应的活性位点.

3 结论(Conclusion)

通过测定 8 种 BPs 训练集和 3 种 BPs 测试集的降解动力学,可以得出以下结论:

(1) Fe(III)-TAML/过氧化物体系可以在 pH=10 条件下快速降解除 BPAF 和 BPS 之外的双酚类化合物;

(2) 根据 Fe(III)-TAML/PMS 和 Fe(III)-TAML/H₂O₂ 两个体系降解 BPs 的速率常数与 BPs 的理论参数建立的 QSAR 模型,模型具有较好的拟合能力,可以快速预测其他 BPs 的反应速率常数;

(3) 不同 Fe(III)-TAML/过氧化物体系降解 BPs 的决定因素不同,可以通过这一发现,为实际废水处理中降解体系的选择提供参考.

参考文献 (References)

- [1] 陈小芳, 李东, 固旭. 双酚类化合物的合成及应用进展研究 [J]. *广州化工*, 2016, 44(5): 26-28.
CHEN X, LI D, GU X. Study on synthesis and application of bisphenols [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(5): 26-28 (in Chinese).
- [2] LIU X, SHI H, XIE B, et al. Microplastics as both a sink and a source of bisphenol A in the marine environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(17): 10188-10196.
- [3] 余建龙. 七种双酚类化合物雌激素活性评价及其在食品中检测方法的建立和应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2014.
YU J. Study on the estrogenic activity and analytical method in foodstuffs for seven bisphenol analogues[D]. Nanchang: Nanchang University, 2014 (in Chinese).
- [4] 张江华, 李华文, 石丹, 等. 双酚A对人胚肝细胞DNA损伤和修复功能的影响 [J]. *环境与职业医学*, 2005, 22(3): 197-199.
ZHANG J, LI H, SHI D, et al. Study on the DNA damage and repair effect of bisphenol A in human embryo liver L-02 cell line [J]. *Environment and Occupational Medicine*, 2005, 22(3): 197-199 (in Chinese).
- [5] GU J, WANG H, ZHOU L, et al. Oxidative stress in bisphenol AF-induced cardiotoxicity in zebra fish and the protective role of N-acetyl N-cysteine [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 731: 1-9.
- [6] MCKELVEYMARTIN V J, GREEN M H L, SCHMEZER P, et al. The single-cell gel-electrophoresis assay (comet assay) - A European review [J]. *Mutation Research*, 1993, 288(1): 47-63.
- [7] WANG R, BAI J, LI Y, et al. BiVO₄/TiO₂(N₂) nanotubes heterojunction photoanode for highly efficient photoelectrocatalytic applications [J]. *Nano-Micro Letters*, 2017, 9(2): 14-22.
- [8] 张静, 严静娜, 郭悦宁, 等. 阻燃剂四溴双酚A的厌氧-好氧生物降解 [J]. *环境化学*, 2016, 35(9): 1776-1784.
ZHANG J, YAN J, GUO Y, et al. Anaerobic and aerobic biodegradation of flame retardant tetrabromobisphenol A [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(9): 1776-1784 (in Chinese).
- [9] 孙国新, 王杰琼, 周成智, 等. 四溴双酚A在近岸海水中的光降解动力学研究 [J]. *环境化学*, 2018, 37(8): 1683-1690.
SUN G, WANG J, ZHOU C, et al. Photodegradation kinetics of tetrabromobisphenol A in coastal water [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(8): 1683-1690 (in Chinese).
- [10] ZHOU J, AN X, TANG Q, et al. Dual channel construction of WO₃ photocatalysts by solution plasma for the persulfate-enhanced photodegradation of bisphenol A [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 277: 1-9.
- [11] QU R, FENG M, WANG X, et al. Rapid removal of tetrabromobisphenol A by ozonation in water: oxidation products, reaction pathways and toxicity assessment [J]. *Plos One*, 2015, 10(10): 1-17.
- [12] 熊美昱, 夏雨琪, 彭程. 典型类雌激素的降解方法及其影响因素研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(3): 610-623.
XIONG M, XIA Y, PENG C. Degradation methods and influence factors of typical estrogen-like substances [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(3): 610-623 (in Chinese).
- [13] FENG X Q, LUO M Q, HUANG W Y, et al. The degradation of BPA on enhanced heterogeneous photo-Fenton system using EDDS and different nanosized hematite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(18): 23062-23072.
- [14] DUPUIS A, MIGEOT V, CARIOT A, et al. Quantification of bisphenol A, 353-nonylphenol and their chlorinated derivatives in drinking water treatment plants [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(9): 4193-4205.
- [15] KUNDU S, THOMPSON J V K, SHEN L Q, et al. Activation parameters as mechanistic probes in the TAML Iron(V)-Oxo oxidations of hydrocarbons [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2015, 21(4): 1803-1810.
- [16] KUNDU S, ANNAVAJHALA M, KURNIKOV I V, et al. Experimental and theoretical evidence for multiple Fe^{IV} reactive intermediates in TAML-activator catalysis: Rationalizing a counterintuitive reactivity order [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2012, 18(33): 10244-10249.
- [17] SEN GUPTA S, STADLER M, NOSER C A, et al. Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide [J]. *Science*, 2002, 296(5566): 326-328.
- [18] WARNER G R, MILLS M R, ENSLIN C, et al. Reactivity and operational stability of N-tailed TAMLs through kinetic studies of the catalyzed oxidation of orange II by H₂O₂: synthesis and X-ray structure of an N-phenyl TAML [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2015, 21(16): 6226-6233.
- [19] WANG C, GAO J, GU C. Rapid destruction of tetrabromobisphenol a by Iron(III)-Tetraamidomacrocyclic ligand/layered double hydroxide composite/H₂O₂ system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 488-496.
- [20] SHAPPELL N W, VRABEL M A, MADSEN P J, et al. Destruction of estrogens using Fe-TAML/peroxide catalysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4): 1296-1300.
- [21] CHANDA A, KHETAN S K, BANERJEE D, et al. Total degradation of fenitrothion and other organophosphorus pesticides by catalytic oxidation employing Fe-TAML peroxide activators [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(37): 12058-12059.
- [22] SHEN L Q, BEACH E S, XIANG Y, et al. Rapid, biomimetic degradation in water of the persistent drug sertraline by TAML catalysts and hydrogen peroxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(18): 7882-7887.

- [23] CHEN M, YU Y Q, TAN P, et al. Selective degradation of estrogens by a robust Iron(III) complex bearing a cross-bridged cyclam ligand via Iron(V)-Oxo species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 1-8.
- [24] ELLIS W C, TRAN C T, ROY R, et al. Designing green oxidation catalysts for purifying environmental waters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(28): 9774-9781.
- [25] LIANG S, XIAN Z, YANG H, et al. Rapid destruction of triclosan by Iron(III)-Tetraamidomacrocyclic ligand/hydrogen peroxide system [J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 1-9.
- [26] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62.
- [27] LI H, SHAN C, LI W, et al. Peroxymonosulfate activation by Iron(III)-Tetraamidomacrocyclic ligand for degradation of organic pollutants via high-valent Iron-Oxo complex [J]. *Water Research*, 2018, 147: 233-241.
- [28] GHOSH A, MITCHELL D A, CHANDA A, et al. Catalase-peroxidase activity of iron(III)-TAML activators of hydrogen peroxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(45): 15116-15126.
- [29] SU H R, YU C Y, ZHOU Y F, et al. Quantitative structure activity relationship for the oxidation of aromatic organic contaminants in water by TAML/H₂O₂ [J]. *Water Research*, 2018, 140: 354-363.
- [30] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$) in aqueous-solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [31] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous-solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(3): 1027-1284.
- [32] WANG C, XIAN Z Y, DING Y H, et al. Self-assembly of Fe-III-TAML-based microstructures for rapid degradation of bisphenols [J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 1-13.
- [33] CHEMICAL BOOK. 4, 4'-(1-甲基亚乙基)双(2-甲基苯酚)[EB/OL]. [2020-08-24]. <https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB3282153.htm>.
- [34] PUBCHEM. 4, 4'-Sulfonyldiphenol(Compound) [EB/OL]. [2020-08-24]. (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6626#section=Dissociation-Constants>).
- [35] CHEMICAL BOOK. 2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷[EB/OL]. [2020-08-24]. <https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7338182.htm>.
- [36] WANG C, WEI Z, WANG L, et al. Assessment of bromide-based ionic liquid toxicity toward aquatic organisms and QSAR analysis [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 115: 112-118.
- [37] GOLBRAIKH A, TROPSHA A. Beware of q²! [J]. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2002, 20(4): 269-276.
- [38] CHENG Z W, YANG B W, CHEN Q C, et al. 2D-QSAR and 3D-QSAR simulations for the reaction rate constants of organic compounds in ozone-hydrogen peroxide oxidation [J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 828-836.