

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20151220001

高艳蓬, 姬越蒙, 李桂英, 等. ·OH 自由基介导 2,4-二氯酚光降解机理及产物毒性变化特征的理论研究[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 179-187  
Gao Y P, Ji Y M, Li G Y, et al. Theoretical investigation on the degradation mechanism and toxicity evolution during photochemical transformation of 2, 4-dichlorophenol mediated by ·OH [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 179-187 (in Chinese)

# ·OH 自由基介导 2,4-二氯酚光降解机理及产物毒性变化特征的理论研究

高艳蓬<sup>1</sup>, 姬越蒙<sup>2</sup>, 李桂英<sup>2</sup>, 安太成<sup>1,2,\*</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室和广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640
2. 广东工业大学 环境健康与污染控制研究院和环境科学与工程学院, 广州 510006

收稿日期: 2015-12-20 录用日期: 2016-02-01

**摘要:** 由于 2,4-二氯酚(2,4-dichlorophenol, 简称 2,4-DCP)具有“三致”作用及潜在的生态风险,其光化学降解机理及产物的生态毒理效应目前成为人们关注的焦点。本研究采用理论化学计算手段,系统阐明了 2,4-DCP 在水环境中·OH 介导的间接光化学转化机理、动力学和转化产物的生态毒性变化特征。结果表明 2,4-DCP 很容易被·OH 氧化降解,其降解主要通过·OH-加成和 H-迁移路径进行。在低温条件下·OH-加成路径将占主导,主要形成 4,6-二氯苯-1,3-二酚;而当温度超过 313 K 时,·OH 提取酚羟基上的氢原子为主要降解途径,主要形成 2-氯苯-对苯醌。尤其在活性物种浓度较低的高温环境中,H-迁移路径有可能生成二噁英。计算毒理学结果表明:H-迁移产物的水生毒性超过·OH-加成产物,甚至超出母体 2,4-DCP 一个毒性等级。因此,我们建议在以后的环境监测以及风险评估过程中,关注 2,4-DCP 及其转化产物特别是 H-迁移路径的转化产物的生态毒理学问题。

**关键词:** 2,4-二氯酚;光降解机理;转化产物;理论化学计算;生态毒性;毒性变化特征

文章编号: 1673-5897(2016)2-179-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Theoretical Investigation on the Degradation Mechanism and Toxicity Evolution during Photochemical Transformation of 2, 4-Dichlorophenol Mediated by ·OH

Gao Yanpeng<sup>1</sup>, Ji Yuemeng<sup>2</sup>, Li Guiying<sup>2</sup>, An Taicheng<sup>1,2,\*</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Resources Utilization and Protection, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. Institute of Environmental Health and Pollution Control and School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Received 20 December 2015 accepted 01 February 2016

**Abstract:** Recently, the photochemical degradation mechanisms of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) and the consequent toxicities of its intermediates cause a worldwide concern due to its potential carcinogenesis, teratogenesis, and mutagenesis as well as ecotoxicological effects. Herein, the ·OH-initiated indirect photochemical transformation mechanism, environmental fate and aquatic toxicity of 2,4-DCP as well as its degradation intermediates in water en-

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(41425015); 第 57 批博士后面面上资助项目(2015M572375)

作者简介: 高艳蓬(1987-), 女, 博士, 在站博士后, 研究方向为新兴有机污染物的迁移转化与风险评估的理论研究, E-mail: gaoyanpeng@gig.ac.cn

\* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: antc99@gdut.edu.cn

vironment were theoretically calculated in detail. The results show that 2,4-DCP can be degraded readily via  $\cdot\text{OH}$ -addition and H-abstraction pathways. The  $\cdot\text{OH}$ -addition was the predominant pathway at low temperature ( $<313\text{ K}$ ), mainly producing 4,6-dichlorobenzene-1,3-diol; whereas the phenolic hydroxyl H atom was predominantly abstracted by  $\cdot\text{OH}$  at high temperature, mainly forming 2-chlorobenzene-p-benzenequinone. What's more, dioxin would be also formed via the H-abstraction pathway in the high temperature water environment with limited concentration of reactive species. Furthermore, the computational toxicology results indicate that the transformation products from H-abstraction pathways possess an increased aquatic toxicity to fish compared with  $\cdot\text{OH}$ -addition products, and even exceeds one toxic level than 2,4-DCP. Therefore, more attentions should be paid to photochemical products as well as the original 2,4-DCP, particularly those products from H-abstraction pathways.

**Keywords:** 2,4-dichlorophenol; photochemical transformation mechanisms; transformation products; theoretical chemical calculation; eco-toxicity; toxicity evolution

氯酚类化合物(chlorophenols, 简称 CPs)是一类典型的难降解毒害有机污染物。CPs 作为一类重要的化工原料,已被广泛地用于农药、杀虫剂和防腐剂生产以及染料等工业<sup>[1]</sup>。随着大量使用和生产泄露,这类化合物已成为目前炼油、造纸、塑料化工等工业废水以及饮用水氯化消毒过程中的主要污染物,在河流和土壤中频繁检出。调查研究表明 2,4-二氯酚(2,4-dichlorophenol, 简称 2,4-DCP)是水环境中分布最为广泛、含量最为丰富的 CPs<sup>[2]</sup>。在中国众多流域和土壤中均检测到 2,4-DCP<sup>[3]</sup>,部分水体中 2,4-DCP 的浓度甚至高达  $0.1\sim 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[4]</sup>。同时相关研究发现 2,4-DCP 具有潜在的“致癌、致畸、致突变”三致作用<sup>[5]</sup>,能够通过食物链在动物体内不断积累,干扰人体的内分泌系统<sup>[6]</sup>。因此,2,4-DCP 已被列为“中国环境优先控制污染物黑名单”以及美国环保局的“环境优控污染物”。

在自然水体中,光化学过程是有机污染物转化的重要过程<sup>[7,8]</sup>。自然水体中的有机质、硝酸盐或亚硝酸盐、Fe(III)等经光敏化或光化学作用等能产生大量的活性物种如  $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  等<sup>[9-11]</sup>。而在这些活性物种中,  $\cdot\text{OH}$  尤其具有极强的氧化活性,能够介导氧化降解自然水体中绝大部分的有机污染物,进而对其迁移转化和环境归趋具有非常重要的作用<sup>[11-12]</sup>。因此  $\cdot\text{OH}$  介导的光化学转化过程在一定程度上决定了环境水体中有机污染物的环境命运。但是,近期研究发现该反应过程中有可能形成仍具有一定毒性的转化中间产物<sup>[13-15]</sup>。例如本课题组前期的研究发现防腐剂三氯生在  $\cdot\text{OH}$  介导的间接光化学转化过程中生成了致癌物质 2,4-DCP<sup>[6]</sup>。然而目前的研究大多集中在探索提高水环境中 2,4-DCP 的光降解效率<sup>[17]</sup>,而对于其光降解机理研究不多见。尽管有研究检测到 2,4-DCP 在光降解过程中

生成了不同的转化产物<sup>[18]</sup>,但是对这些转化产物的形成机理及生态毒性的关注目前还较少。

理论化学计算作为一种新的研究手段越来越多地应用于环境科学领域<sup>[15-16,19-21]</sup>。它不仅可以从分子尺度进行考虑,提供一些实验研究中无法观测到的重要反应机理的信息如过渡态和反应能垒等,进而得到有机污染物氧化降解的微观机理与环境归趋等;还发挥着弥补基础数据的缺失、降低测试费用、减少动物实验等作用<sup>[22]</sup>,从理论上辅助解决当前实验研究有机污染物光化学转化机理与毒性风险评估的难题。此外,随着大量有机污染物在环境中的不断涌现,如何快速准确地了解这些有机污染物在天然水环境中的氧化降解机制、动力学和降解产物等环境问题就显得尤为重要。因此,本研究主要采用理论计算手段,研究了 2,4-DCP 的  $\cdot\text{OH}$  介导间接光化学降解过程与机理、动力学及其产物毒性变化特征,利用计算化学手段从分子层面阐明该污染物的光降解产物与环境归趋,这将有助于了解该类污染物的环境转化过程,正确评估其污染状况及其健康风险。

## 1 理论计算方法(Computational methods)

本文所涉及的量子化学计算采用 Gaussian 09 程序完成<sup>[23]</sup>。采用 B3LYP 方法,以 6-31+G(d,p)为基组,对反应物、产物和过渡态的构型进行了几何参数全优化。并在相同水平下计算了反应过程中所有驻点的振动频率以确定过渡态,确定过渡态有且只有一个虚频,并采用内禀坐标(IRC)方法确认了过渡态的真实性。溶剂化的计算是在 B3LYP/6-31+G(d,p)水平上优化得到结构,采用 Gaussian 09 推荐的 SMD 虚拟溶剂模型<sup>[24]</sup>在 B3LYP/6-311++G(3df,2p)水平下计算得到单点能及溶剂化能。反应速率常数采用过渡态理论模型,并考虑笼效应、扩散、标准态

校正等情况下计算得到。

本研究选取鱼为典型的水生物种<sup>[25]</sup>,用以评估 2,4-DCP 及其转化产物的水生毒性。2,4-DCP 及其转化产物的急性毒性和慢性毒性将采用美国国家环保局的美国国家环保局开发的“生态-结构活性关系 (ECOSAR)”<sup>[26]</sup>计算得到。急性毒性是通过鱼暴露 96h 的半致死浓度 LC<sub>50</sub> 来表示,而慢性毒性值 (ChV)

为无观察效应浓度 (NOECs) 和最低可观测效应浓度 (LOEC) 的几何平均值,并且对于所属多种类别的目标化合物仅列出了最保守的毒性效应值。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 ·OH 自由基介导的 2,4-DCP 光化学降解机理

水体环境中 ·OH 介导 2,4-DCP 的光化学转化

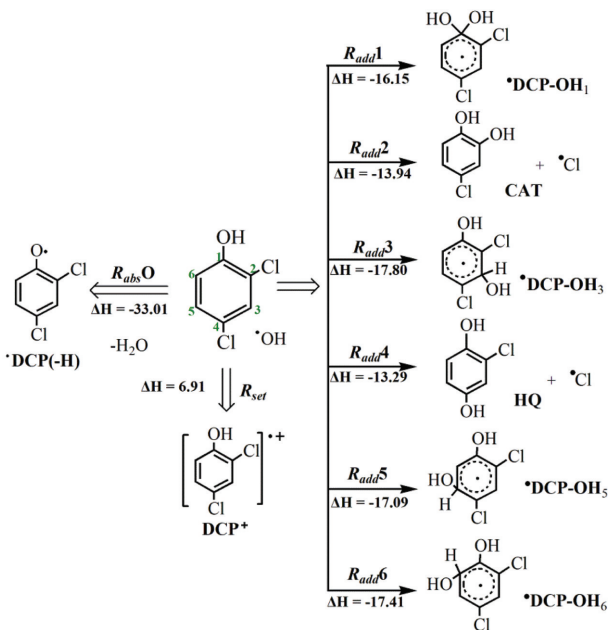


图 1 2,4-DCP 和 ·OH 的初始反应路径图及其反应焓 ( $\Delta H$ ) (单位:  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Fig. 1 All the possible pathways in the initial reaction of 2,4-DCP with ·OH, as well as the reaction enthalpies ( $\Delta H$ ) (unit:  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

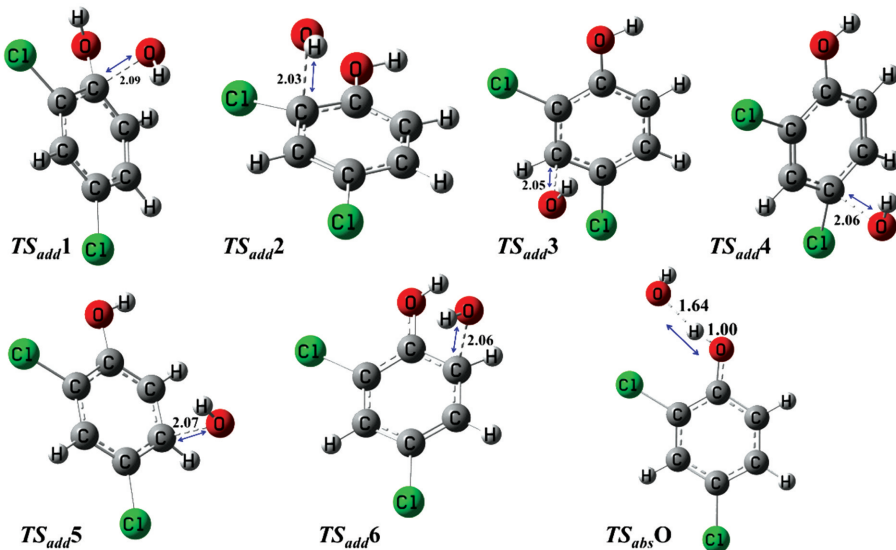


图 2 在 B3LYP/6-31+G(d,p) 水平下,优化得到各路径的过渡态 (TS) 结构,键长单位为 Å

Fig. 2 Optimized geometries of transition states of the initial reaction of 2,4-DCP with ·OH at the B3LYP/6-31+G(d,p) level. Bond lengths are in angstroms.

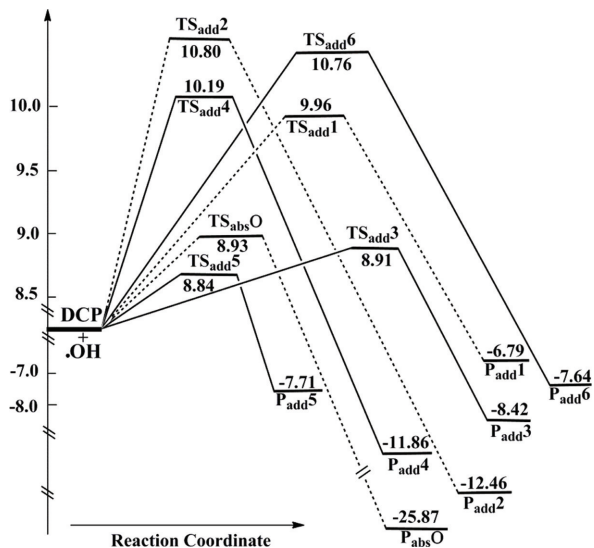


图 3 在 B3LYP/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p) 水平下,计算得到的 2,4-DCP 和 ·OH 反应的势能面图 (单位:  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Fig. 3 Schematic free energy diagram for the reaction between 2,4-DCP and ·OH at the B3LYP/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p) level (Unit:  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

可能有 3 类反应路径(如图 1 所示):(i)  $\cdot\text{OH}$ -加成路径: $\cdot\text{OH}$  进攻 2,4-DCP 的苯环碳原子( $R_{\text{add}}1-6$ )形成不同的羟基加合物( $\cdot\text{DCP-OH}$ ),或者脱去氯原子形成 4-Cl-邻苯二酚(CAT)和 2-Cl 氢醌(HQ);(ii) H-迁移路径, $\cdot\text{OH}$  提取 2,4-DCP 的羟基氢( $R_{\text{abs}}\text{O}$ ),形成脱氢中间体( $R_{\text{abs}}\text{O}(\text{H})\cdot$ );(iii) 单电子转移路径: $\cdot\text{OH}$  将 2,4-DCP 上的电子转移至  $\cdot\text{OH}$ ( $R_{\text{set}}$ )。这些路径中所涉及到的过渡态(TS)结构均列于图 2 中。计算得到 2,4-DCP 与  $\cdot\text{OH}$  反应各路径的反应焓值( $\Delta\text{H}$ )和势能面图分别列于图 1 和图 3 中,其中利用反应物(2,4-DCP+ $\cdot\text{OH}$ )的能量之和为参考零点。

从图 1 列出的  $\Delta\text{H}$  值可以看出,除了路径  $R_{\text{set}}$  为吸热反应之外( $\Delta\text{H} = 6.91 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),其他所有  $\cdot\text{OH}$ -加成和 H-迁移路径均为放热反应( $\Delta\text{G} = -13.94 \sim -33.01 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。这说明在 2,4-DCP 的  $\cdot\text{OH}$  介导光降解过程中,单电子转移路径与放热的  $\cdot\text{OH}$ -加成和 H-迁移路径相比是难以发生。这与我们以及其他课题组相关的已有污染物电子转移反应机理的文献相一致<sup>[20-21,27]</sup>,即  $\cdot\text{OH}$  与分子形态化合物发生电子转移反应的活性较低,对水体有机污染物的光化学降解过程贡献几乎可以忽略。

从图 3 列出的反应势能面图可以看出, $\cdot\text{OH}$ -加成路径( $R_{\text{add}}5$  和  $R_{\text{add}}3$ )具有较低的能垒,分别是 8.84 和 8.91  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,比其他  $\cdot\text{OH}$ -加成路径( $R_{\text{add}}1,2,4,6$ )低了约 1~2  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。从这一结果初步推测,前者的两条路径比其他  $\cdot\text{OH}$ -加成路径略微地占一定优势。对于 H-迁移路径而言,路径  $R_{\text{abs}}\text{O}$  的能垒为 8.93  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,仅比能垒最小的  $\cdot\text{OH}$ -加成路径  $R_{\text{add}}5$  高出 0.09  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可以看出,各反应路径之间的能垒差别较小,仅仅从能量的角度无法判断出主要的反应路径及其反应中间体,有必

要进一步开展反应动力学的计算。

## 2.2 $\cdot\text{OH}$ 自由基介导的 2,4-DCP 光化学降解动力学

为了进一步模拟真实水体环境中  $\cdot\text{OH}$ -加成和 H-迁移反应路径对 2,4-DCP 光化学降解反应的贡献,更好地理解 2,4-DCP 在水体环境中的寿命与环境归趋,本文对 273~313 K 温度区间内的反应动力学进行了研究。表 1 分别列出了在该温度区内所有反应路径和总反应的速率常数( $k_{\text{total}}$ )。从表中可以看出:总反应速率  $k_{\text{total}}$  值约为  $10^9 \sim 10^{10} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,这说明  $\cdot\text{OH}$  介导的 2,4-DCP 转化反应在整个温度区间内均属于扩散控制反应过程( $< 4 \times 10^9 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[28]</sup>。同时从表 1 可以看出:所有路径的反应速率常数以及总反应速率均随着温度的升高而增加。例如,随着温度从 273 K 升高到 313 K,总反应速率  $k_{\text{total}}$  值从  $2.62 \times 10^9 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  逐渐升高到  $9.82 \times 10^{10} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。因此,温度升高将有利于促进  $\cdot\text{OH}$ -介导 2,4-DCP 的光化学降解过程。另外,我们计算得到的 298 K 下  $\cdot\text{OH}$  与 2,4-DCP 的反应速率常数为  $6.76 \times 10^9 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。该速率常数数值与已有文献报导的实验值处于一个数量级范围内。例如竞争动力学实验方法测得该反应的速率常数为  $5.14 \times 10^9 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[29]</sup> 和  $7.0 \times 10^9 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[30]</sup>;辐射实验技术测得的数值为  $(7.4 \pm 0.5) \times 10^9 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[31]</sup>。这些实验结果均很好地印证了我们计算结果的可靠性。

另外,本文也给出了 273~313 K 温度区间各反应路径以及总反应的阿伦尼乌斯方程,具体数据列于表 2 中。从表可以获得该温度区间内的指前因子和活化能,以及任意温度下各反应路径的速率常数等。例如在 273~313 K 温度区间内,计算得到 2,4-DCP 与  $\cdot\text{OH}$  反应的活化能为 5.63  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。较

表 1 在 273~313 K 的温度区间内 2,4-DCP 与  $\cdot\text{OH}$  反应的速率常数 ( $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Table 1 Rate constants ( $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) between the temperature of 273 and 313 K for the reaction of 2,4-DCP with  $\cdot\text{OH}$

T/K	273	283	293	298	303	313
$k_{\text{add}}1$	$1.77 \times 10^8$	$3.38 \times 10^8$	$5.85 \times 10^8$	$7.40 \times 10^8$	$9.13 \times 10^8$	$1.29 \times 10^9$
$k_{\text{add}}2$	$4.01 \times 10^7$	$8.54 \times 10^7$	$1.70 \times 10^8$	$2.33 \times 10^8$	$3.14 \times 10^8$	$5.36 \times 10^8$
$k_{\text{add}}3$	$8.24 \times 10^8$	$1.19 \times 10^9$	$1.54 \times 10^9$	$1.70 \times 10^9$	$1.84 \times 10^9$	$2.08 \times 10^9$
$k_{\text{add}}4$	$1.19 \times 10^8$	$2.36 \times 10^8$	$4.28 \times 10^8$	$5.56 \times 10^8$	$7.05 \times 10^8$	$1.05 \times 10^9$
$k_{\text{add}}5$	$8.93 \times 10^8$	$1.26 \times 10^9$	$1.61 \times 10^9$	$1.76 \times 10^9$	$1.90 \times 10^9$	$2.13 \times 10^9$
$k_{\text{add}}6$	$4.55 \times 10^7$	$9.15 \times 10^7$	$1.81 \times 10^8$	$2.48 \times 10^8$	$3.34 \times 10^8$	$5.65 \times 10^8$
$k_{\text{abs}}\text{O}$	$5.24 \times 10^8$	$8.67 \times 10^8$	$1.29 \times 10^9$	$1.52 \times 10^9$	$1.74 \times 10^9$	$2.17 \times 10^9$
$k_{\text{Total}}$	$2.62 \times 10^9$	$4.07 \times 10^9$	$5.81 \times 10^9$	$6.76 \times 10^9$	$7.75 \times 10^9$	$9.82 \times 10^9$

小的活化能进一步验证了在水体环境中 2,4-DCP 很容易被 ·OH 氧化降解。因此非常有必要继续对 2,4-DCP 光化学转化所形成的中间产物进行跟踪研究,进一步了解其生态毒性效应变化特征。

### 2.3 转化中间体与转化产物

为了具体了解各反应路径对 ·OH 介导 2,4-DCP 光化学降解的贡献大小以及定量预测所生成的主要降解中间产物,我们对所有反应路径的分支比( $\Gamma$ )与温度的依赖关系做了进一步计算,结果列于图 4 中。从图中可以看出:·OH-加成路径  $R_{\text{add}3}$  和  $R_{\text{add}5}$  在 273 K 下的分支比分别为 31.4% 和 34.1%,比其他的加成路径高出 24%~32%,同时比 H-迁移反应路径  $R_{\text{abs}O}$  高出了 11% 以上。这表明在该温度条件下,2,4-DCP 发生 ·OH 介导的光化学降解主要是通过 ·OH-加成路径  $R_{\text{add}3}$  和  $R_{\text{add}5}$  两个途径进行。然而,随着温度的升高,路径  $R_{\text{add}3}$  和  $R_{\text{add}5}$  对总反应的贡献将逐渐降低,当温度为 313 K 时 H-迁移反应路径  $R_{\text{abs}O}$  的分支比增加为 22.1%,超过 ·OH-加成路径  $R_{\text{add}3}$  (21.2%) 和  $R_{\text{add}5}$  (21.7%) 对总反应的贡献。因此,得到如下结论:2,4-DCP 的光化学降解在低温条件下将主要以 ·OH-加成路径  $R_{\text{add}3}$  和  $R_{\text{add}5}$  为主,主要生成羟基加合物 ·DCP-OH<sub>5</sub> 和 ·DCP-OH<sub>3</sub>。

从以上研究可以看出,在 2,4-DCP 的 ·OH-介导的间接光化学降解的初始反应步骤中,将主要形成 ·OH-加合物(·DCP-OH<sub>3</sub> 和 ·DCP-OH<sub>5</sub>)和脱氢中间体(·DCP(-H))。这些转化中间体均为自由基,具有较高的反应活性,可以进一步发生一系列的后续反应,进而形成转化降解产物。因此,本研究将分别以主要的 ·OH-加合物(·DCP-OH<sub>5</sub>)和脱氢中间体(·DCP(-H))为代表,进一步系统了解这些转化中间体在水环境中的后续反应。

图 5 列出了主要中间体 ·DCP-OH<sub>5</sub> 的后续反应路径图。从图中可以看出 ·DCP-OH<sub>5</sub> 很容易与 ·OH 进一步反应形成二羟基化合物(DCP-OH<sub>5</sub>-OH<sub>4</sub>),而该

表 2 在 273~313 K 的温度区间内 2,4-DCP 各反应路径以及总反应的阿伦尼乌斯方程

Table 2 Arrhenius formulas between the temperature of 273 and 313 K for the reaction of 2,4-DCP with ·OH

Reaction pathway	Arrhenius formulas
$k_{\text{add}1}$	$k(T) = (1.23 \times 10^{15}) \exp(-4283/T)$
$k_{\text{add}2}$	$k(T) = (2.93 \times 10^{16}) \exp(-5564/T)$
$k_{\text{add}3}$	$k(T) = (1.29 \times 10^{12}) \exp(-1990/T)$
$k_{\text{add}4}$	$k(T) = (3.67 \times 10^{15}) \exp(-4692/T)$
$k_{\text{add}5}$	$k(T) = (8.96 \times 10^{11}) \exp(-1869/T)$
$k_{\text{add}6}$	$k(T) = (1.98 \times 10^{16}) \exp(-5428/T)$
$k_{\text{abs}O}$	$k(T) = (4.22 \times 10^{13}) \exp(-3064/T)$
$k_{\text{total}}$	$k(T) = (8.84 \times 10^{13}) \exp(-2833/T)$

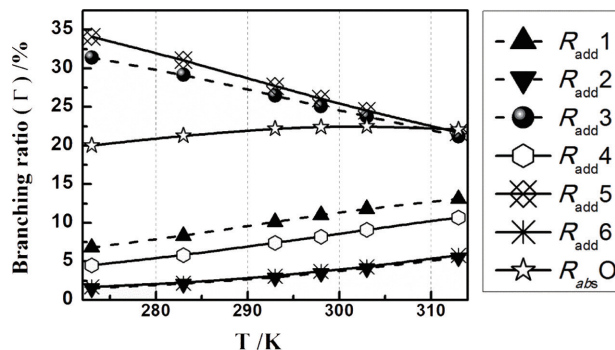


图 4 ·OH 介导 2,4-DCP 光降解过程中各路径对总反应的贡献( $\Gamma$ %) 随温度的变化情况

Fig. 4 Calculated branching ratios ( $\Gamma$ ) of the main transformation pathways for the reaction of 2,4-DCP with ·OH within the temperature range of 273 to 313 K

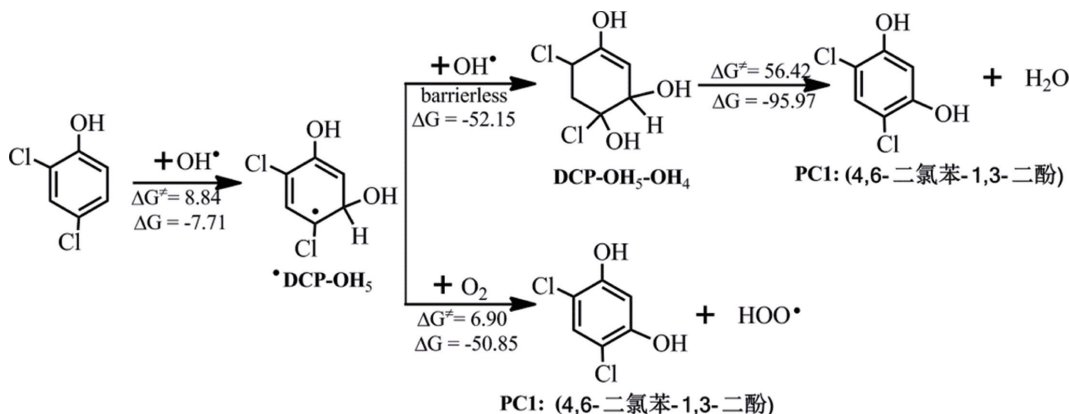


图 5 主要中间体 ·DCP-OH<sub>5</sub> 的后续反应势路径图 (单位: kcal·mol<sup>-1</sup>)

Fig. 5 Schematic diagram of the subsequent pathways of ·DCP-OH<sub>5</sub> intermediates (Unit: kcal·mol<sup>-1</sup>)

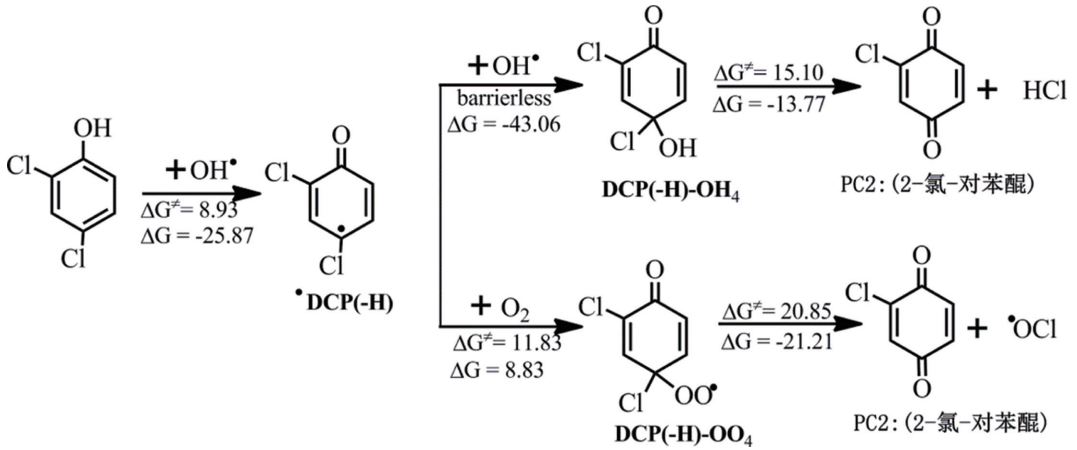


图 6 脱氢中间体(·DCP(-H))的后续反应势路径图(单位: kcal·mol<sup>-1</sup>)

Fig. 6 Schematic diagram of the subsequent pathways of ·DCP(-H) (Unit: kcal·mol<sup>-1</sup>)

过程为无能垒的放热反应,放热量为 52.15 kcal·mol<sup>-1</sup>。这些能量将有助于克服 DCP-OH<sub>5</sub>-OH<sub>4</sub> 的进一步脱水反应的能垒(56.42 kcal·mol<sup>-1</sup>),形成转化产物 4,6-二氯苯-1,3-二酚(PC1)。在实际水体环境中, O<sub>2</sub> 也是一种非常重要的氧化剂,而且有可能参与主要中间体的后续反应,因此我们也考虑了 O<sub>2</sub> 参与转化中间体的后续反应。图 5 列出的中间体 ·DCP-OH<sub>5</sub> 与 O<sub>2</sub> 后续反应的路径图可以看出,中间体 ·DCP-OH<sub>5</sub> 容易与 O<sub>2</sub> 发生反应,只需经过能量为 6.90 kcal·mol<sup>-1</sup> 的过渡态从而形成转化产物 PC1。在以前的实验研究中也检测到该产物 PC1<sup>[18]</sup>,再次证实了我们理论计算机理的可靠性。而且该步骤的能垒比初始步骤(R<sub>add</sub>5)的能垒还低了 1.94 kcal·mol<sup>-1</sup>,说明在 2,4-DCP 的 ·OH-介导光化学降解反应过程中初始步为整个反应的决速步骤。综上所述,我们认为不论是在 ·OH 充裕的水环境还是有氧条件下,PC1 都将是 ·OH-加成反应路径上的主要转化产物。

图 6 列出了脱氢中间体(·DCP(-H))的后续反

应路径图。从图中可以看出 ·DCP(-H) 很容易与 ·OH 结合形成羟基化合物(·DCP(-H)-OH<sub>4</sub>),而且该过程是无能垒的放热反应,放热量为 43.06 kcal·mol<sup>-1</sup>。该能量将完全能够克服 DCP-OH<sub>5</sub>-OH<sub>4</sub> 的后续反应能垒(15.10 kcal·mol<sup>-1</sup>),形成转化产物 2-氯苯-对苯醌(PC2)。然而在有氧环境中,O<sub>2</sub> 一般也会参与脱氢中间体(·DCP(-H))的后续反应。从图 6 中可以看出,中间体 ·DCP-OH<sub>5</sub> 与 O<sub>2</sub> 发生反应,需经过能量为 11.83 kcal·mol<sup>-1</sup> 的过渡态形成转化过氧化物(DCP(-H)-OH<sub>4</sub>),且该过程为吸热过程(8.83 kcal·mol<sup>-1</sup>)。此外过氧化物脱去一分子 ·OCl 形成转化产物 PC2 的过程中,需要较高的能垒 20.85 kcal·mol<sup>-1</sup>。因此 O<sub>2</sub> 介导的脱氢中间体(·DCP(-H))的后续转化路径将不如前者 ·OH 参与的反应容易进行。即在 ·OH 浓度较高的的水环境中,PC2 将可能是 H-迁移反应路径上的主要转化产物。然而,在活性物种浓度比较低的水体环境中,脱氢中间体(·DCP(-H))将有可能进行自身的双分子二聚反应。前人的文献

表 3 2,4-DCP 及其光降解产物对鱼类的水生毒性(mg·L<sup>-1</sup>)

Table 3 Fish aquatic toxicity (mg·L<sup>-1</sup>) from 2, 4-DCP and its photodegradation products

	2,4-DCP		OH-加成产物	H-迁移产物
	计算值	实验值	OH-addition product	H-abstraction product
	Calculational Value	Experimental Value	4,6-二氯苯-1,3-二酚 PC1	2-氯苯-对苯醌 PC2
急性毒性 (LC <sub>50</sub> )	6.96	4.2~7.7 <sup>[35]</sup>	6.17	0.10
慢性毒性 (ChV)	0.79	0.37 <sup>[36]</sup>	3.23	0.01
Chronic toxicity (ChV)				

研究发现,该过程有可能会进一步转化生成二噁英,例如多氯代二噁英(PCDD)和多氯代二苯并呋喃(PCDF)等<sup>[32-33]</sup>。

#### 2.4 2,4-DCP 及其主要光降解产物的水生毒性研究

美国国家环保局开发的 ECOSAR 程序在有机污染物的毒性预测方面表现出了较好的优势,可以成功预测了多种化学品及其转化产物的生态毒性<sup>[34]</sup>。因此,本文采用该程序预测了 2,4-DCP 及其光降解产物对鱼类的急性和慢性毒性,结果列在了表 3 中。表中的毒性效应浓度值越小,则说明相应的水生毒性越大。从表中可知:2,4-DCP 的急性和慢性毒性的效应浓度分别为 6.96 和 0.79 mg·L<sup>-1</sup>。根据欧盟标准(described in Annex VI of Directive 67/548/EEC) 和中国新化学物质风险评估方案(HJ/T 154-2004)可知,2,4-DCP 对鱼的急性和慢性毒性均属于有毒等级(1 < LC<sub>50</sub> < 10 和 0.1 < ChV < 1 mg·L<sup>-1</sup>)。由此可见 2,4-DCP 是一种毒性污染物,会对鱼类产生一定的危害,因此有必要进一步关注其转化降解产物对水生生物的危害作用。

表 3 分别列出了 2,4-DCP 分别经 ·OH-加成路径 R<sub>add</sub>5 和 H-迁移反应路径 R<sub>abs</sub>O 所形成转化产物的水生毒性。从中可以看出:·OH-加成产物 PC1 和 H-迁移产物 PC2 的 LC<sub>50</sub> 值分别为 6.17 和 0.10 mg·L<sup>-1</sup>,均低于母体 2,4-DCP 的 LC<sub>50</sub> 值(6.96 mg·L<sup>-1</sup>),尤其是 H-迁移产物的数值比母体 2,4-DCP 低了将近 70 倍。这一结果表明:2,4-DCP 在 ·OH 介导的光降解过程中,不论经由 ·OH-加成路径还是 H-迁移路径,均使得其水生毒性有所增加,特别是其 H-迁移过程的毒性增加更为显著。而对于慢性毒性而言,·OH-加成产物的 ChV 值为 3.23 mg·L<sup>-1</sup>,比母体的 ChV 值高出 4 倍,这表明经 ·OH-加成路径转化过程时水生毒性有所减小。依据毒性分类,·OH-加成产物 PC1 归属为有害等级,比母体污染物 2,4-DCP 低了一个毒性等级。然而 H-迁移产物却呈现出相反的趋势,即 H-迁移产物 PC2 的 ChV 值仅为 0.01 mg·L<sup>-1</sup>,比母体 2,4-DCP 高出了一个毒性等级,归属为非常毒的等级。

综上所述,2,4-DCP 在水环境中 ·OH-介导的间接光降解过程对其环境归趋起着重要的作用。计算结果表明该过程的活化能仅为 5.63 kcal·mol<sup>-1</sup>,说明该过程在实际水体中比较容易发生。在 298 K 下反应速率常数为 6.76×10<sup>9</sup>(mol·L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>,这与实验结果(5.14×10<sup>9</sup>~7.0×10<sup>9</sup>)(mol·L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>符合的较好,

说明我们本文计算结果具有一定的可靠性。值得指出的是在这类污染物的环境监测与风险评估过程中,除了关注这类污染物本身之外,也应当重视这些光降解产物,特别是其 H-迁移转化产物的水生生态风险值得重点关注。

**通讯作者简介:**安太成(1972—),男,环境科学博士,研究员,博导。主要从事新兴毒害有机污染物(EOCs)的环境地球化学过程及其环境污染控制原理方面研究,发表论文 250 余篇。

#### 参考文献(References):

- [1] 罗义,纪靛靛,苏燕,等. 2,4-二氯苯酚诱导鲫鱼活性氧(ROS)的产生及其分子致毒机制[J]. 环境科学学报, 2007, 27(1): 129-134  
Luo Y, Ji L L, Su Y, et al. Reactive oxygen species generation and the molecular toxic mechanism induced by 2,4-dichlorophenol in *Carassius auratus* [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(1): 129-134 (in Chinese)
- [2] House W A, Leach D, Long J L A, et al. Micro-organic compounds in the Humber rivers [J]. Science of the Total-Environment, 1997, 194: 357-371
- [3] Gao J J, Liu L H, Liu X R, et al. Levels and spatial distribution of chlorophenols 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China [J]. Chemosphere, 2008, 71(6): 1181-1187
- [4] 李碧,陈轶,孔殿超. 2,4-二氯苯酚降解研究进展[J]. 广州化工, 2013, 41(5): 40-42  
Li B, Chen T, Kong D C. Advance research on the degradation of 2,4-dichlorophenol [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(5): 40-42 (in Chinese)
- [5] 李学德,岳永德,花日茂,等. 水中 2,4-二氯苯酚的光催化降解研究[J]. 农业环境保护, 2002, 21(2): 156-158, 168  
Li X D, Yue Y D, Hua R M, et al. Photocatalytic degradation of 2,4 - dichlorophenol in aqueous solution [J]. Agro-Enviromental Protection, 2002, 21(2): 156-158, 168 (in Chinese)
- [6] Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment [J]. Science of the Total Environment, 2004, 322(1-3): 21-39
- [7] Buerge I J, Buser H R, Muller M D, et al. Behavior of the polycyclic musks HHCB and AHTN in lakes, two potential anthropogenic markers for domestic wastewater in surface waters [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5636-5644
- [8] Sanchez-Prado L, Lourido M, Lores M, et al. Study of the photoinduced degradation of polycyclic musk compounds

- by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, 18(11): 1186-1192
- [9] Fang G D, Zhu C Y, Dionysiou D D, et al. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: Implications to diethyl phthalate degradation [J]. *Biore-source Technology*, 2015, 176: 210-217
- [10] Vione D, Falletti G, Maurino V, et al. Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(12): 3775-3781
- [11] Dong M M, Rosario-Ortiz F L. Photochemical formation of hydroxyl radical from effluent organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 3788-3794
- [12] Wenk J, von Gunten U, Canonica S. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1334-1340
- [13] Gao Y, An T, Ji Y, et al. Eco-toxicity and human estrogenic exposure risks from OH-initiated photochemical transformation of four phthalates in water: A computational study [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206: 510-517
- [14] Gao Y, Ji Y, Li G, et al. Mechanism, kinetics and toxicity assessment of OH-initiated transformation of triclosan in aquatic environments [J]. *Water Research*, 2014, 49: 360-370
- [15] Gao Y P, An T C, Fang H S, et al. Computational consideration on advanced oxidation degradation of phenolic preservative, methylparaben, in water: Mechanisms, kinetics, and toxicity assessments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 417-425
- [16] Gao Y P, Ji Y M, Li G Y, et al. Mechanism, kinetics and toxicity assessment of OH-initiated transformation of triclosan in aquatic environments [J]. *Water Research*, 2014, 49: 360-370
- [17] Karci A, Arslan-Alaton I, Olmez-Hanci T, et al. Degradation and detoxification of industrially important phenol derivatives in water by direct UV-C photolysis and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C process: A comparative study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 224: 4-9
- [18] Hirvonen A, Trapido M, Hentunen J, et al. Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(8): 1211-1218
- [19] Zhou J, Chen J W, Liang C H, et al. Quantum chemical investigation on the mechanism and kinetics of PBDE photooxidation by center dot OH: A case study for BDE-15 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11): 4839-4845
- [20] Fang H S, Gao Y P, Li G Y, et al. Advanced oxidation kinetics and mechanism of preservative propylparaben degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> and risk assessment of its degradation products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2704-2712
- [21] An T C, Gao Y P, Li G Y, et al. Kinetics and mechanism of (OH)-O-center dot mediated degradation of dimethyl phthalate in aqueous solution: Experimental and theoretical studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 641-648
- [22] 陈景文, 李雪花, 于海瀛, 等. 面向毒害有机物生态风险评价的(Q)SAR 技术: 进展与展望[J]. *中国科学 (B 辑: 化学)*, 2008, 38(6): 461-474
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D.01 [CP]. Wallingford: Gaussian, Inc., 2009
- [24] Nicolaescu A R, Wiest O, Kamat P V. Mechanistic pathways of the hydroxyl radical reactions of quinoline. 2. Computational analysis of hydroxyl radical attack at C atoms [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(12): 2829-2835
- [25] Zhao C Y, Boriani E, Chana A, et al. A new hybrid system of QSAR models for predicting bioconcentration factors (BCF) [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(11): 1701-1707
- [26] ECOSAR [CP]. <http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/21ecosar.htm>. 2014
- [27] Fang X W, Schuchmann H P, von Sonntag C. The reaction of the OH radical with pentafluoro-, pentachloro-, pentabromo- and 2,4,6-triiodophenol in water: Electron transfer vs. addition to the ring [J]. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions*, 2000(7): 1391-1398
- [28] Cramer C J, Truhlar D G. Implicit solvation models: Equilibria, structure, spectra, and dynamics [J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(8): 2161-2200
- [29] Benitez F J, Beltran-Heredia J, Acero J L, et al. Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2001, 76(3): 312-320
- [30] Zimbron J A, Reardon K F. Hydroxyl free radical reactivity toward aqueous chlorinated phenols [J]. *Water Research*, 2005, 39 (5): 865-869
- [31] Peller J, Kamat P V. Radiolytic transformations of chlorinated phenols and chlorinated phenoxyacetic acids [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(42): 9528-9535
- [32] Xu F, Yu W N, Zhou Q, et al. Mechanism and direct ki-



- netic study of the polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran formations from the radical/radical cross-condensation of 2,4-dichlorophenoxy with 2-chlorophenoxy and 2,4,6-trichlorophenoxy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(2): 643-650
- [33] Xu F, Wang H, Zhang Q Z, et al. Kinetic properties for the complete series reactions of chlorophenols with OH radicals-relevance for dioxin formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1399-1404
- [34] Buth J M, Arnold W A, McNeill K. Unexpected products and reaction mechanisms of the aqueous chlorination of cimetidine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(17): 6228-6233
- [35] Veith G, Broderius S. Structure-Toxicity Relationships for Industrial Chemicals Causing Type (II) Narcosis Syndrome [M]// Kaiser K E. ed. *QSAR in Environmental Toxicology - II*. Springer, 1987
- [36] Holcombe G W, Phipps G L, Fiandt J T. Effects of phenol, 2,4-dimethylphenol, 2,4-dichlorophenol, and pentachlorophenol on embryo, larval, and early-juvenile fathead minnows (*Pimephales promelas*) [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1982, 11(1): 73-78 ◆