

## 4-壬基酚在氯消毒过程中的氧化途径<sup>1)</sup>

胡建英<sup>2)</sup> 谢国红

相泽贵子

(北京大学城市与环境学系, 北京, 100871)

(日本厚生省国立公共卫生院水道工学部, 日本东京, 108)

### 摘 要

利用固相萃取-GC/MS 测定壬基酚 (NP) 及其在氯气消毒过程中产生的副产物。结果表明, NP 容易和次氯酸发生反应, 并检出了包括一氯壬基酚, 二氯壬基酚, 三氯苯酚在内的 7 种副产物。用量子化学模型探讨了 NP 和次氯酸的反应机理, NP 和次氯酸的反应包括了苯环上的氯取代反应及壬基侧链的断裂反应。

关键词: 壬基酚, 氯消毒, 内分泌干扰作用, GC-MS.

在我国的水源中发现了高浓度的壬基酚 (NP) 污染现象, 而且在自来水中也检测出较高浓度的 NP<sup>[1, 2]</sup>。苯酚类物质一般很容易和包括次氯酸在内的许多自来水消毒剂进行反应<sup>[3]</sup>。因此, 在对含有 NP 的水源进行处理时, 会产生消毒副产物。为了正确地评价自来水中由于 NP 引起的内分泌干扰作用对人体健康的危害性, 有必要对 NP 在自来水氯气消毒过程中产生的副产物进行研究。

本工作在实验室模拟了 NP 的氯消毒过程, 用固相萃取-GC-MS 法对可能的副产物进行了测定, 用量子化学模型结合色谱分析数据对反应机理进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

壬基酚 (技术级, 东京化成), 由各种不同支链的同分异构体组成; 甲基叔丁基醚、乙氧、甲醇、正己烷 (色谱纯, Fisher 公司); 次氯酸钠 (化学纯, 北京西中化工厂)。

Hewlett-Packard 5890 ( ) GC-5971A MSD, HP 化学工作站, HP7673A 自动进样器。Suido Kiko 余氯测定仪。

### 1.2 样品的测定条件

色谱条件: 进样口温度 230 , 质谱温度 280 。电子能量 70eV, 电子倍增电压 2000V。柱头压 58 kPa, 程序升温条件: 50 以 20  $\text{min}^{-1}$  线形升温至 200 , 保持 2min 后, 以 5  $\text{min}^{-1}$  升温至 260 。色谱柱: HP-5MS (30m  $\times$  0.25mm  $\times$  0.25 $\mu$ m)。

副产物的定性采用了 SCAN 模式, 对三氯苯酚的定量采用 SIM 模式, 选择离子为: 196。进样量为 2 $\mu$ l。

1) 国家杰出青年科学基金资助项目: 49925103. 2) 通讯联系人: e-mail: hujy@urban.pku.edu.cn.

### 1.3 消毒处理实验

配制含壬基酚浓度为  $0.5 \text{ mg l}^{-1}$  的水样 4L, 取 500ml 作为反应前的样品; 然后加入次氯酸钠使其浓度为  $1.3 \text{ mg l}^{-1}$ , 用磷酸调 pH 值为 7.5, 置于磁力搅拌器上搅拌, 并分别于 10, 60, 120min 各取 500ml, 测定余氯后, 加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  消去余氯. 取出的水样用 HCl 调 pH 值为 2—3, 用 OASIS HLB 固相萃取柱萃取浓缩.

### 1.4 样品的固相萃取浓缩

用 5ml 10% 甲醇 + 甲基叔丁基醚活化的 OASIS HLB 固相萃取柱, 以  $10\text{--}15 \text{ ml min}^{-1}$  的速度进样浓缩上述溶液. 最后用 5ml 10% 甲醇 + 甲基叔丁基醚洗脱吸附在固相萃取柱上的被吸附剂. 取其中的 0.5ml 萃取液, 用氮气吹干后, 最后用正己烷溶解定容至 0.1ml, 用于 GC-MS 测定.

分子的部分电荷用了 CAChe Ver3.9 (CAChe Scientific, Oxford) 软件包中的半经验量子化学计算软件 MOPAC6.0 (PM3, Stewart, 1989).

## 2 结果与讨论

### 2.1 GC-MS 测定壬基酚的消毒副产物

在本实验的色谱条件下, 检出了 NP 的 11 个峰 (图 1a). 反应 10min 后, NP 很快地和氯气发生反应生成消毒副产物 (图 1b).

根据质谱图上的特征离子分析, 出现在保留时间 14.2—15.2min 的物质是二氯壬基酚 (DCNP). 此外, 在保留时间为 12.5min 前后检测出的副产物, 通过质谱图被确认为一氯壬基酚 (MCNP). 反应 2h 后已经无法检测出 NP 及一氯壬基酚, 二氯壬基酚的峰高变低, 但检出了三氯苯酚及其他种类的副产物. 用不同取代位置的三氯苯酚的标准样品进行定性表明生成物是 2,4,6-三氯苯酚, 其生成量为  $46.3 \mu\text{g l}^{-1}$ . 而图中的 A, B, C 和 D 峰的基准峰为  $m/z$  205, 分子离子峰分别为 220, 248, 234 和 262.

图 2 为 13.181min B 副产物的质谱图. 从图上可以发现, 此物质含有两个氯原子, 可能是在 NP 的壬基上发生破裂而产生的物质. 从而可以推测 B 物质可能具有如图 2 所示的结构. 而相应与 A, C 和 D 的分子离子质荷比分别为 220, 234, 262, 其结构可能是如图 2 中的—R, 分别为  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  及  $-\text{C}_4\text{H}_9$  的氧化副产物.

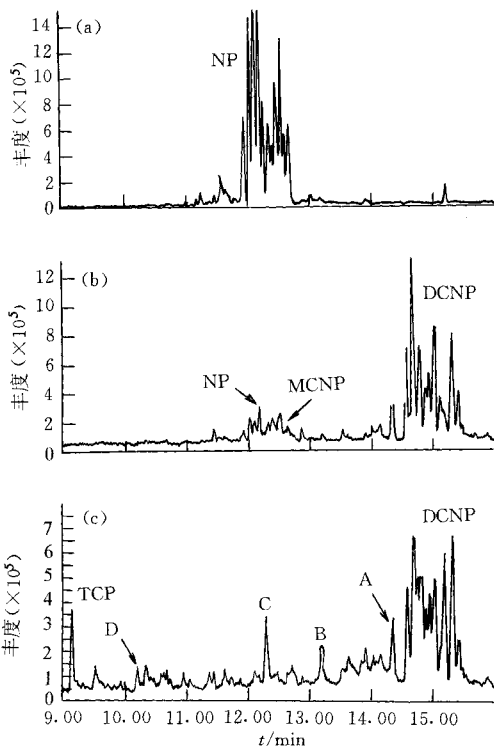


图 1 NP 的次氯酸反应液的 GC-MS 色谱图  
反应时间: (a) 0min; (b) 10min; (c) 2h

Fig. 1 GC-MS chromatogram of chlorinated nonylphenol solution

由于没有标准样品，无法对所有的副产物进行定量。NP 及其反应产物的峰面积随反应时间变化的情况见图 3。反应 10min，MCNP 的生成量达到最大，而 DCNP 的生成量在继续增加；反应 2h 之后，NP 和 MCNP 未被检出，而 DCNP 急剧减少，最后分解成三氯苯酚及其它副产物。各反应时间点的残余氯（反应时间）分别为 1.35 (0min)，1.08 (10min)，1 (1h)，0.8 (2h)  $\text{mg l}^{-1}$ 。

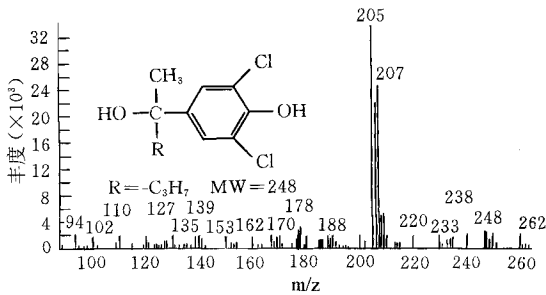


图 2 反应 2h 后反应液中生成物 B 的质谱图  
 Fig. 2 Mass spectrum of B byproduct in chlorinated nonylphenol solution after reaction time of 2h

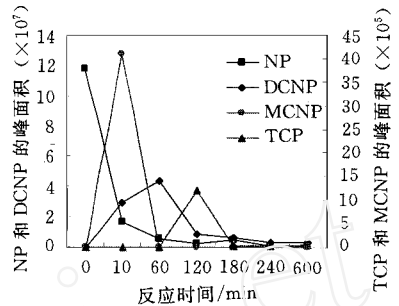
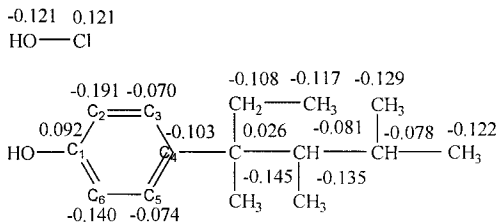


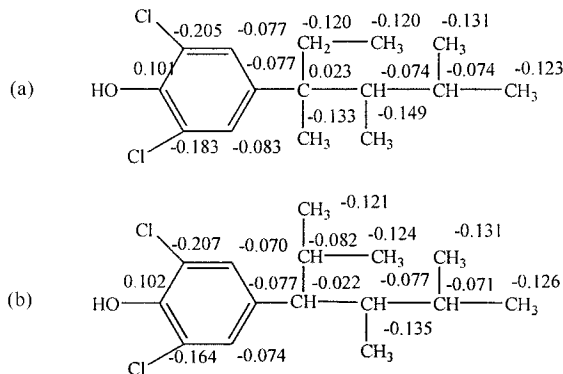
图 3 反应产物的峰面积随反应时间的变化  
 Fig. 3 Variation of nonylphenol and by-products with reaction time

2.2 反应机理的解析

从 NP 分子中碳原子部分电荷分布及次氯酸分子中的电荷分布发现，NP 和次氯酸的反应首先是次氯酸中带正电的氯原子进攻 NP 分子的  $C_2$  原子而生成 MCNP，之后次氯酸的氯原子进攻另一个带较高负电荷的邻位  $C_6$  原子而生成 DCNP。这一结果和上述 GC-MS 的结果是比较吻合的。

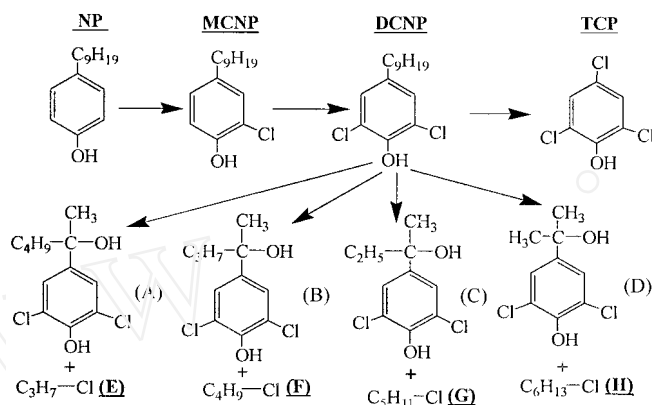


由于 NP 及其氯附加产物包含多种同分异构体，本文假定混合物中包含两种结构：



(a) 是  $-C$  为叔基碳, (b) 是  $-C$  不带有叔基碳的 2,6-二氯-4-壬基酚分子结构. 从 (a) 可以发现, 壬基侧链中  $-C$  的部分电荷为正电荷, 而其他碳原子均带有负电荷. 因此, 根据分解产物推测三氯苯酚及如图 2 所示产物的生成机理为: 次氯酸分子中的部分电荷为负的羟基和带正电的氯原子, 同时分别进攻二氯 NP 分子侧链中带正电的  $-C$  及其相邻的带负电的 C 原子, 最后造成碳链的断裂. 在上述反应中, 如氯原子进攻苯环上的部分电荷为带负电的碳原子, 则生成三氯苯酚; 如进攻侧链上的带部分正电荷的相邻碳原子时, 则生成如图 2 所示的那样结构的副产物. 类似的反应机理已经在双酚 A 的氯消毒副产物的研究过程中得到证明<sup>[4]</sup>.

从上述 GC-MS 结果及反应机理的解析结果, 我们认为 NP 的氯气消毒分解途径为:



壬基酚很容易与次氯酸发生反应生成一氯壬基酚、二氯壬基酚及 2,4,6-三氯苯酚等 7 种副产物. 其反应机理是壬基酚苯环上的氯原子取代反应和壬基侧链的断裂反应.

### 参 考 文 献

- [1] 邵兵, 胡建英, 杨敏, 高效液相色谱测定水环境中壬基酚聚氧乙烯醚及其生物降解产物. 环境化学, 2001, 20 (6) 600—605
- [2] 邵兵, 胡建英, 杨敏, 重庆流域水环境中壬基酚的污染状况. 环境科学学报, 2002, 22 (1): 12—16
- [3] Morris J C, The Chemistry of Aqueous Chlorine in Relation to Water Chlorination, In: Jolley R L eds., Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, ANN Arbor Science Publishers INC, Vol. 1, p27, 1975
- [4] Aizawa T, Hu J Y, Ookubo S et al., Liquid Chromatography/Mass Spectroscopy and Quantum Chemical Modeling Analysis of Aqueous Chlorinated Bisphenol A: An Evaluation on Estrogen Receptor Binding Affinity of Byproducts. Proceedings of 20th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Vol. 49, p404, U S A, Aug. 2000

2001 年 5 月 31 日收到.

## AQUEOUS CHLORINATION PATHWAYS OF 4-NONYLPHENOL

*HU Jian-ying     XIE Guo-hong*

(Department of Urban and Environmental Science, Peking University, Beijing, 100871)

*Aizawa Takako*

(Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, 4-6-1 Shioganedai, Minato-ku, Tokyo 108, Japan)

**ABSTRACT**

In this study, the pathways and mechanism between 4-nonylphenol and HOCl reaction was characterized by solid phase extraction (SPE) - GC-MS method and quantum chemical modeling analysis. It was found that 4-nonylphenol react with HOCl easily, and the reaction pathways include two chlorine-substitution reaction on benzene ring and nonyl moiety. Seven byproducts including 2-chloro-nonylphenol, 2,6-dichloro-4-nonylphenol, 2,4,6-trichlorophenol were detected.

**Key words :** nonylphenol, chlorination, GC-MS.