

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.09.2015041301

孙粉玲, 丁佳锋, 周时洋, 等. 针铁矿催化氧化溴酚生成羟基多溴联苯醚和溴代二噁英[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1581-1586

SUN Fenling, DING Jiafeng, ZHOU Shiyang, et al. Formation of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins via goethite-catalyzed oxidation of bromophenols[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1581-1586

针铁矿催化氧化溴酚生成羟基多溴联苯醚和溴代二噁英*

孙粉玲¹ 丁佳锋¹ 周时洋¹ 林坤德^{1,2**}

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州, 310032; 2. 厦门大学环境与生态学院, 厦门, 361102)

摘 要 探究了针铁矿催化转化溴酚(2,4-DBP 或 2,4,6-TBP)生成羟基化多溴联苯醚(HO-PBDEs)和溴代二噁英(PBDD/Fs)的可能性.结果表明,针铁矿可以在常温和干反应条件下有效地催化转化溴酚化合物生成 HO-PBDEs 和 PBDD/Fs.反应 16 d,97.3%的 2,4-DBP 被针铁矿氧化转化,其中 2.4%被转化为 2'-OH-BDE-68, 2.8%被转化为 2,2'-OH-BB-80,0.2%被转化 1,3,8-TrBDD,0.4%被转化为 2,4,6,8-TeBDF.同样的反应时间内,98.7%的 2,4,6-TBP 被针铁矿氧化转化,反应产物可能为 2'-OH-BDE-121、4'-OH-BDE-121、1,3,6,8-TeBDD 和 1,3,7,9-TeBDD.根据检测到的产物,提出了针铁矿氧化转化溴酚的可能途径.

关键词 针铁矿, 羟基多溴联苯醚, 溴代二噁英, 耦合反应.

Formation of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins via goethite-catalyzed oxidation of bromophenols

SUN Fenling¹ DING Jiafeng¹ ZHOU Shiyang¹ LIN Kunde^{1,2**}

(1.College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310032, China;

2.College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen, 361102, China)

Abstract: The formation of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (HO-PBDEs) and brominated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans (PBDD/Fs) from goethite-catalyzed oxidation of bromophenols (BPs, e. g., 2,4-DBP and 2,4,6-TBP) was investigated. Results showed that goethite readily catalyzed the conversion of 2,4-DBP and 2,4,6-TBP to HO-PBDEs and PBDD/Fs under dry conditions and at ambient temperature. In 16 d, 97.3% of 2,4-DBP was converted and the yields of 2'-OH-BDE-68, 2,2'-OH-BB-80, 1,3,8-TrBDD and 2,4,6,8-TeBDF were 2.4%, 2.8%, 0.2% and 0.4%, respectively. Similarly, 98.7% of 2,4,6-TBP was transformed and the possible reaction products were 2'-OH-BDE-121, 4'-OH-BDE-121, 1,3,6,8-TeBDD and 1,3,7,9-TeBDD. The possible formation pathways for the goethite-catalyzed oxidation of bromophenols were proposed.

Keywords: goethite, HO-PBDEs, PBDD/Fs, coupling reaction.

近几年,人们对多溴联苯醚(PBDEs)的关注开始延伸到其在环境中的典型衍生物——羟基化多溴联苯醚(HO-PBDEs),这类衍生物在多种环境介质如沉积物、地表水、雨雪、海洋生物(红藻、蓝藻、贻贝)、鸟类、哺乳类动物、人体组织中频频被检出^[1].关于 HO-PBDEs 的来源,传统认为其来自 PBDEs 在动物体内(例如:老鼠、鱼)的代谢^[2]及土壤-植物体系的氧化代谢^[3].最新的研究表明,溴酚(BPs)在自然界的生物和非生物过程也可以生成 HO-PBDEs.Lin 等^[4]研究认为,2'-OH-BDE-121 和 4'-OH-BDE-121

2015 年 4 月 13 日收稿.

* 国家自然科学基金(21277124,21477115)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0592-2184860; E-mail: link@xmu.edu.cn

可能来源于珊瑚藻体内广泛存在的溴代过氧化酶(Bromoperoxidase)催化氧化 2,4-二溴苯酚(2,4-DBP)和 2,4,6-三溴苯酚(2,4,6-TBP)所生成.Lin 等^[5]发现,2,4-DBP 和 2,4,6-TBP 与广泛分布于土壤及沉积物中的水钠锰矿(δ - MnO_2)反应能够生成多种 HO-PBDEs,如自然界中广泛存在的 2'-OH-BDE-68.因此,他们提出天然金属氧化物氧化溴酚(BPs)可能是 HO-PBDEs 自然界非生物来源之一.另一种溴代化合物溴代二噁英和多溴二苯并呋喃(PBDD/Fs)也广泛存在于各种环境介质中,多被认为是含溴代阻燃剂的物质在高温受热过程中所生成^[6].然而,常用抗菌剂三氯生在针铁矿作用下环化生成 2,8-DCDD 的研究为自然界中 PBDD/Fs 可能来自于 HO-PBDEs 的分子内环化提供了参考^[7].

与二氧化锰类似,针铁矿也是土壤或沉积物中含量丰富的氧化物,在有机物的迁移转化过程中起着重要作用^[8].针铁矿不仅具有较高的氧化还原电位(0.67 V),还具有稳定的理化性质和较高的比表面积^[9].溴酚化合物广泛分布在土壤和沉积物中,例如,其在沉积物中含量可高达 $3690 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[10].

本文主要研究针铁矿催化转化溴酚(2,4-DBP 或 2,4,6-TBP)生成 HO-PBDEs 和 PBDD/Fs 的可能性,对所生成的 HO-PBDEs 和 PBDD/Fs 进行结构鉴定并提出可能的生成途径.

1 实验部分

1.1 实验材料

2,4-DBP(纯度>98%),2,4,6-TBP(纯度>99%),针铁矿(α - FeOOH ,>35%铁)和四丁基氢氧化铵($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇溶液)购于美国 Sigma Aldrich 公司,其中针铁矿的形态和结构可参考前期研究^[7,11].甲基化试剂碘甲烷(纯度>99.5%)购于成都艾科达化学试剂有限公司.标准样品 2'-HO-BDE-68、1,3,8-TrBDD 和 2,4,6,8-TeBDF 购于美国 AccuStandard 公司,2,2'-OH-BB-80 根据文献[12]合成.甲醇、丙酮等有机溶剂购于美国 Tedia 公司,其他分析纯无机盐购于中国国药集团试剂公司(上海),实验用水为超纯水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

1.2 实验方法

称取 1.0 g 针铁矿于离心管中,再加入溶于丙酮的溴酚(2,4-DBP 或 2,4,6-TBP),使得溴酚的初始浓度为 $15.5 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,待丙酮挥发完后将离心管密封并置于干燥器,于恒温($25\pm 1^\circ\text{C}$)和避光条件下反应.定时取样,以体积比为 9:1 的正己烷/甲基叔丁基醚萃取,离心分离,浓缩定容后以 GC-MS 分析.每个时间点进行 3 个平行样.

1.3 甲基化方法

样品甲基化过程参照 Hopper^[13]的方法.将所萃取的样品溶于 3 mL 丙酮中,随后加入碘甲烷(120 μL)和四丁基氢氧化铵(60 μL),在 40°C 水浴反应 1.5 h.通过氮吹定容至 1 mL,加入 3 mL 正己烷和 2 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸.分离有机相,水相用等体积正己烷再萃取 1 次,合并有机相,除水,浓缩得甲基化样品.

1.4 分析方法

样品以 GC-MS 仪器(美国 Agilent 公司)分析,详细的分析方法如先前研究所述^[11].气相色谱柱为 HP-5 毛细管柱($30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$,Agilent 公司),进样口温度 250°C ,载气为高纯氮气(流速 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$),柱温从 80°C 以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 300°C ,保持 20 min,进样体积 2.0 μL ,电子轰击源离子化能量 70 eV,传输线温度、离子源温度和检测器温度分别是 280°C 、 230°C 和 150°C ,MS 检测器质量扫描范围 50 — 700 amu.

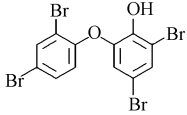
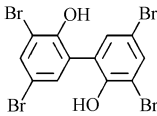
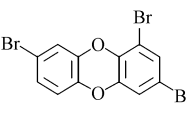
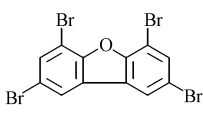
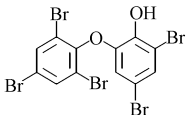
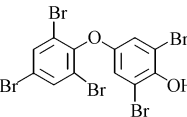
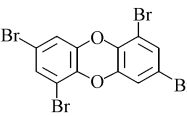
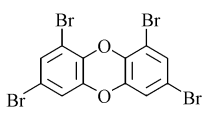
2 结果与讨论

2.1 反应产物分析

通过 GC-MS 对 2,4-DBP 反应的样品进行产物分析,与标准样品的保留时间、质谱图比较对该反应产物进行定性分析.在 2,4-DBP 和针铁矿的反应产物中发现了 2'-OH-BDE-68、2,2'-OH-BB-80、1,3,8-TrBDD 和 2,4,6,8-TeBDF 等 4 种主要产物.同样,通过 GC-MS 对 2,4,6-TBP 的样品进行中间产物和最

终产物的分析,并通过对其质谱图及主要碎片离子分析发现主要生成两种 HO-PBDEs 和两种 TeBDDs. 所有生成产物的化学结构式、保留时间和最大生成浓度列在表 1 中.

表 1 针铁矿氧化溴酚生成的产物及其最大生成浓度

反应物	产物	产物结构式	保留时间/min	生成量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
2,4-DBP	2'-OH-BDE-68		23.391	0.18
	2,2'-diOH-BB-80		23.302	0.21
	1,3,8-TeBDD		21.347	0.017
	2,4,6,8-TeBDF		23.196	0.029
2,4,6-TBP	2'-OH-BDE-121		24.600	—
	4'-OH-BDE-121		24.699	—
	1,3,6,8-TeBDD		23.571	—
	1,3,7,9-TeBDD		23.616	—

注:“—”表示因没有标样而未进行定量分析.

2,4-DBP 和针铁矿的反应产物均由标准样品进行确认,这里就不再赘述产物的结构鉴定.在 2,4,6-TBP 和针铁矿的反应中,通过与 Lin^[4]等研究产物甲基化前后的质谱图对比和解析发现,保留时间分别为 24.600 min 和 24.699 min 的两种 HO-PBDEs,分别鉴定为 2'-OH-BDE-121 和 4'-OH-BDE-121,这两种化合物甲基化后—OH 被—OCH₃所取代而使其分子量增加 14^[4-5].实验还发现另外两个化合物,保留时间分别为 23.571 min 和 23.616 min.这两种溴代化合物都有较为明显的同位素碎片离子 496、498、500、502 和 504,且这些同位素离子碎片的丰度比值分别为 16:67:100:69:13 和 19:65:100:76:16,与基于⁷⁹Br 和⁸¹Br 丰度比值约为 1:1 所计算出来的理论值[M]:[M+2]:[M+4]:[M+6]:[M+8]=1:4:6:4:1 的比值十分相近(M 是以化合物中 Br 的原子质量为 79 所计算的分子量),以此推断这两种化合物分子量为 496,都含有 4 个溴原子.根据溴原子的同位素特征以及对碎片离子的解析,推测其为同分异构体;主要碎片离子 m/z 为 421 可能是[M-Br+4]⁺,393 可能是[M-Br-CO+4]⁺,340 可能是[M-2Br+2]⁺,详见图 1.由图 1 可见,这两个化合物的质谱图中的离子碎片与 HO-PBDEs 的明显区别为存在一个[M-Br-CO]⁺的碎片离子.HO-PBDEs 因为只有一个醚键而只能脱去一个 CO^[4-5],而且碎片离子[M-Br-CO]⁺是PBDD/Fs质谱图的重要特点之一^[14].由此推测这两个化合物可能分别为 1,3,6,8-TeBDD 和 1,3,7,9-TeBDD,因为

1,3,7,9-TeBDD 具有更加稳定的结构,因此电离出的碎片离子较少.根据 Haglund 等^[15]的研究表明,1,3,6,8-TeBDD 的保留时间要比 1,3,7,9-TeBDD 短,由此推断出保留时间为 23.571 min 是 1,3,6,8-TeBDD,保留时间为 23.616 min 的是 1,3,7,9-TeBDD.但由于缺少这两种 PBDDs 的标样,所以对于这两种物质的鉴定只是推测的.

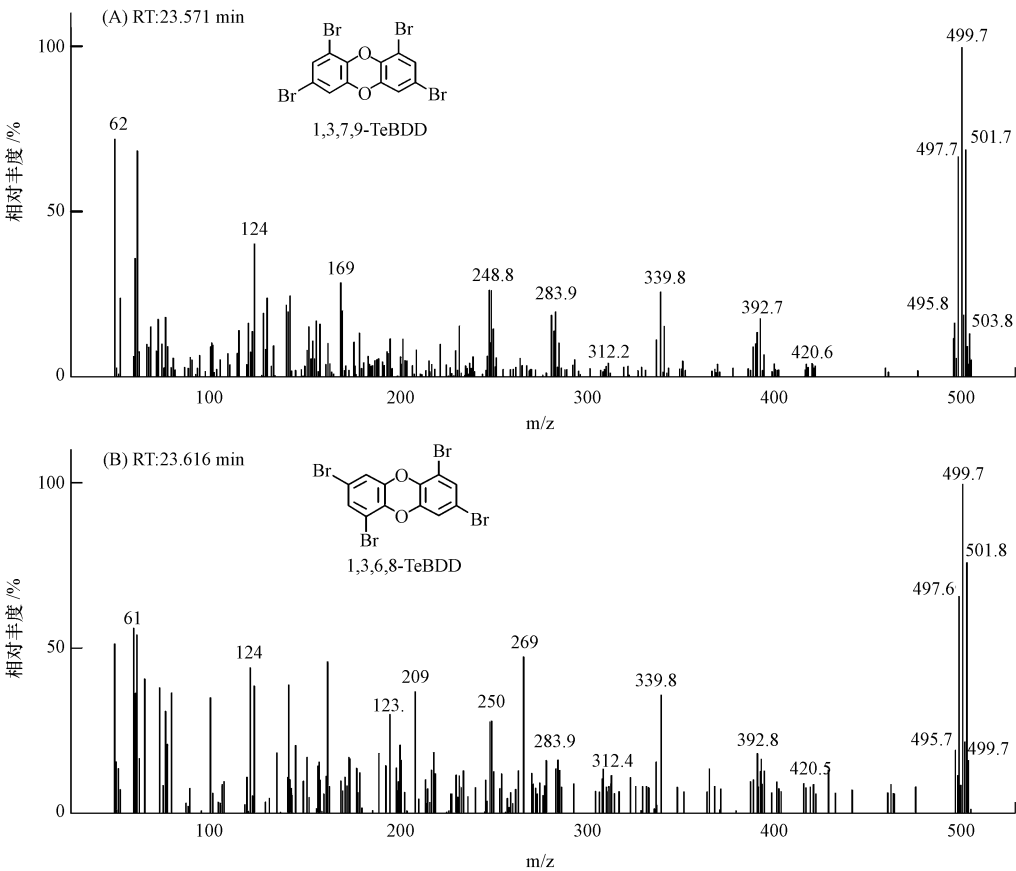


图 1 1,3,6,8-TeBDD 和 1,3,7,9-TeBDD 的质谱图
Fig.1 Mass spectra of the detected 1,3,6,8-TeBDD and 1,3,7,9-TeBDD

利用标准样品对 2,4-DBP 的产物 2'-OH-BDE-68、2,2'-OH-BB-80、1,3,8-TrBDD、2,4,6,8-TeBDF 进行了定量分析.由于缺乏标准样品,对 2,4,6-TBP 氧化产物 2'-OH-BDE-121、4'-OH-BDE-121、1,3,6,8-TeBDD 和 1,3,7,9-TeBDD 只根据色谱峰面积进行了半定量分析(图 2).由图 2 可知,在反应的 16 d 内随着反应的进行,2,4-DBP 和 2,4,6-TBP 浓度逐渐减少,在反应进行到第 16 天时转化率分别达到了 97.3%和 98%以上;产物 HO-PBDEs 和 HO-PBBs 随着反应的进行出现先增大后减小的趋势,而 PBDD/Fs 却在不断增加,这可能是由于生成的 HO-PBDEs 和 HO-PBBs 进一步与针铁矿发生反应而生成了 PBDD/Fs.从图 2(A)中可知,2,4-DBP 的产物 2'-OH-BDE-68 和 2,2'-OH-BB-80 的浓度随时间的变化先增加后减少,其浓度在 2 d 达到最大值,其转化率分别为 2.4%和 2.8%.随后这两种化合物进一步被针铁矿氧化不断生成 1,3,8-TrBDD 和 2,4,6,8-TeBDF,二者产率分别为 0.2%和 0.4%.

2.2 反应途径

根据先前研究,羟基氧化铁可以有效的氧化转化有机物,首先是有机物在羟基氧化铁表面发生表面反应生成自由基,然后通过自由基的耦合反应再生成相关产物^[5].在本研究中,BPs 吸附于针铁矿表面,并通过失去一个电子生成溴酚自由基,Fe(Ⅲ)接收电子被还原为 Fe(Ⅱ),该过程类似于针铁矿与酚类物质的研究,都能检测到 Fe(Ⅱ)的生成^[7,11].溴酚自由基之间的反应通常包括碳氧耦合(C—O)和碳碳耦合(C—C)两种情况^[4,5].针铁矿氧化转化 2,4-DBP 和 2,4,6-TBP 的反应途径,如图 3 所示.在反应途径 I 中,2,4-DBP 首先发生被针铁矿氧化形成溴酚自由基(R1 和 R2).

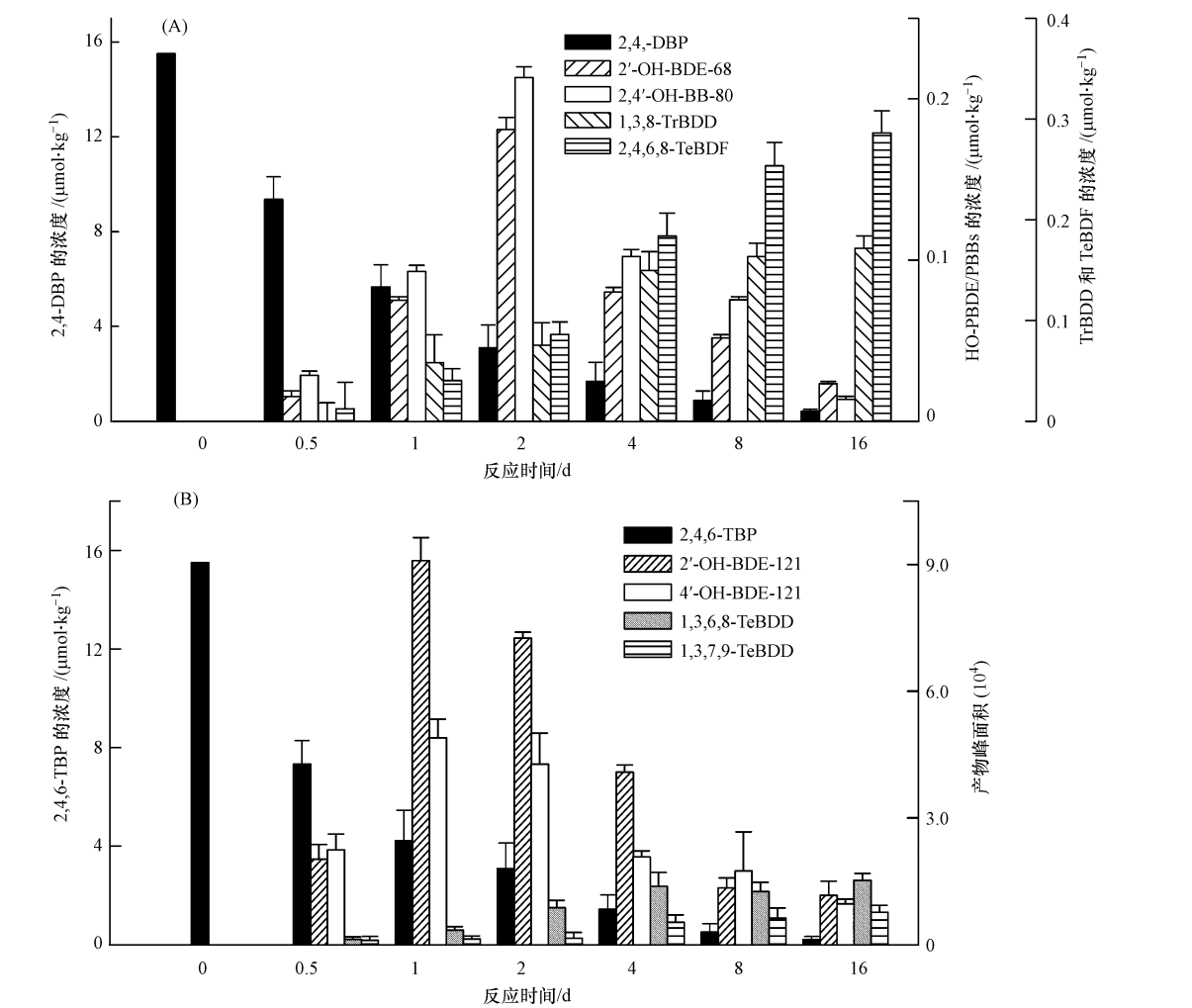


图 2 针铁矿氧化转化 2,4-DBP 和 2,4,6-TBP 的产物.实验在室温和避光条件下进行,2,4-DBP 和 2,4,6-TBP 的初始浓度为 $15.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Fig.2 Detected products for the transformation of 2,4-DBP and 2,4,6-TBP by goethite. The initial concentration of 2,4-DBP and 2,4,6-TBP was $15.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. The reaction was conducted in the dark and at $25\pm1\ ^\circ\text{C}$.

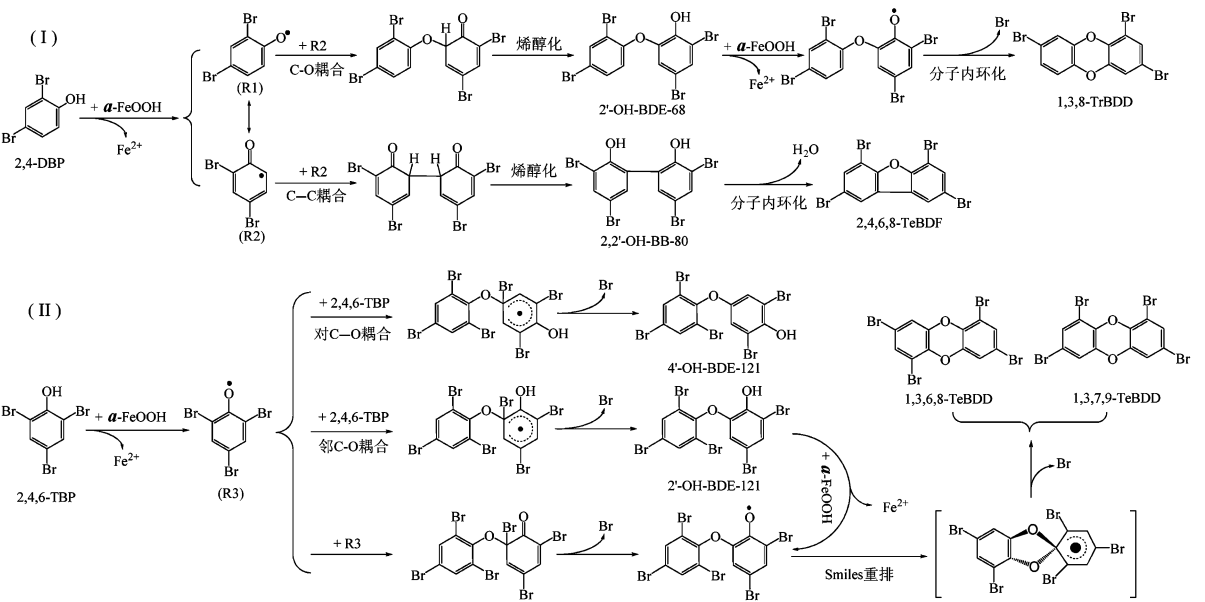


图 3 针铁矿转化溴酚的可能反应途径

Fig.3 Reaction pathways for the transformation of bromophenols by goethite

当溴酚自由基与邻位孤电子溴酚自由基(R1+R2)发生C—O耦合反应时生成产物2'-OH-BDE-68,而两个邻位孤电子溴酚自由基(R2+R2)之间的C—C耦合生成产物2,2'-OH-BB-80.随后2'-OH-BDE-68和2,2'-OH-BB-80可能继续与针铁矿发生类似的反应再次生成自由基,然后发生分子内环化生成1,3,8-TrBDD和2,4,6,8-TeBDF.同样,在反应途径Ⅱ中2,4,6-TBP发生反应时,首先会被针铁矿氧化为溴酚自由基(R3),形成的2,4,6-TBP溴酚自由基会进攻2,4,6-TBP富电子的邻位和对位(R3+2,4,6-TBP),取代溴原子生成2'-OH-BDE-121和4'-OH-BDE-121,而2'-OH-BDE-121可以进一步被针铁矿氧化生成自由基并通过自身的环化反应,即醚键两边邻位的Br与—OH反应,形成Smiles重排中间体;同时自由基之间也会发生耦合反应生成Smiles重排中间体(R3+R3);然后Smiles中间体通过脱溴生成1,3,6,8-TeBDD和1,3,7,9-TeBDD^[16].已有类似研究表明,2,4,6-TBP可以通过溴代过氧化酶催化转化,并通过Smiles重排形成中间体,并生成1,3,6,8-TeBDD和1,3,7,9-TeBDD等化合物^[17].因此,针铁矿催化氧化BPs生成HO-PBDEs和PBDD/Fs的反应途径总体可归结为两步:第一步,BPs的羟基通过化学键的作用吸附于矿物表面,然后通过电子转移丢掉一个氢原子形成带一个电子的活性溴酚自由基;第二步,活性溴酚自由基之间发生二聚反应生成相应的HO-PBDEs和HO-PBBs,生成的HO-PBDEs和HO-PBBs可进一步反应生成相应的PBDD/Fs.

3 结论

在室温和干反应条件下,针铁矿能有效地氧化转化溴酚类化合物生成HO-PBDEs、HO-PBBs和PBDD/Fs.针铁矿能将2,4-DBP生成2'-OH-BDE-68、2,2'-OH-BB-80、1,3,8-TrBDD和2,4,6,8-TeBDF,也能将2,4,6-TBP氧化转化生成2'-OH-BDE-121、4'-OH-BDE-121、1,3,6,8-TeBDD和1,3,7,9-TeBDD.鉴于针铁矿和溴酚在环境中的广泛存在性,针铁矿氧化转化溴酚可能是自然环境中溴酚类物质转化为HO-PBDEs和PBDD/Fs的一种新途径.

参 考 文 献

- [1] 张长,胡浪平,曾光明,等.一种新型环境污染物:羟基化多溴联苯醚(OH-PBDEs)[J]. 环境科学,2011,32(7):320-327
- [2] Hamers T, Kamstra J H, Sonneveld E, et al. Biotransformation of brominated flame retardants into potentially endocrine-disrupting metabolites, with special attention to 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47)[J]. Molecular Nutrition & Food Research,2008,52(2):284-298
- [3] 王森,黄红林,张淑贞.土壤-植物系统中多溴联苯醚(PBDEs)的迁移与转化研究进展[J]. 环境化学,2014,33(10):1645-1654
- [4] Lin K D, Gan J, Liu W P. Production of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers from Bromophenols by bromoperoxidase-catalyzed dimerization[J]. Environmental Science & Technology,2014,48(20):11977-11983
- [5] Lin K D, Yan C, Gan J. Production of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) from bromophenols by manganese dioxide[J]. Environmental Science & Technology,2013,48(1):263-271
- [6] 李素梅,郑明辉,刘国瑞,等.溴代二恶英类的来源、检测与污染现状[J]. 环境化学,2013,32(7):1137-1148
- [7] Ding J F, Lin K D, Su M, et al. Transformation of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin by iron and manganese oxides under near dry conditions[J]. Chemosphere,2015,133,41-46
- [8] Liu H, Chen T, Frost R L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment[J]. Chemosphere,2014,103(5):1-11
- [9] Fortin D, Langley S. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals[J]. Earth Science Reviews,2005,72(1):1-19
- [10] Tolosa I, Bayona J M, Albaigés J. Identification and occurrence of brominated and nitrated phenols in estuarine sediments[J]. Marine Pollution Bulletin,1991,22(12):603-607
- [11] Lin K D, Ding J F, Wang H Y, et al. Goethite-mediated transformation of bisphenol A[J]. Chemosphere,2012, 89(7):789-795
- [12] Marsh G, Stenutz R, Bergman A. Synthesis of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers-natural products and potential polybrominated diphenyl ether metabolites[J]. European Journal of Organic Chemistry,2003,(14):2566-2576
- [13] Hopper M L. Methylation of chlorophenoxy acid herbicides and pentachlorophenol residues in foods using ion-pair alkylation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,1987,35(2):265-269
- [14] Haglund P S, Zook D R, Buser H R, et al. Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers and methoxy-polybrominated diphenyl ethers in Baltic biota[J]. Environmental Science & Technology,1997,31(11):3281-3287
- [15] Haglund P, Malmvärn A, Bergek S, et al. Brominated dibenzo-p-dioxins, a new class of marine toxins? [J]. Environmental Science & Technology,2007,41(9):3069-3074
- [16] Khachatryan L, Burcat A, Dellinger B. An elementary reaction-kinetic model for the gas-phase formation of 1,3,6,8- and 1,3,7,9-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxins from 2,4,6-trichlorophenol[J]. Combustion and Flame,2003,132(3):406-421
- [17] Arnoldsson K, Andersson P L, Haglund P. Formation of environmentally relevant brominated dioxins from 2,4,6-tribromophenol via bromoperoxidase-catalyzed dimerization[J]. Environmental Science & Technology,2012,46(13):7239-7244