

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017021501

王莹, 陈泽智, 李爱民, 等. 13 种新型极性苯酚类氯/溴代消毒副产物的生成机理[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2089-2099.

WANG Ying, CHEN Zezhi, LI Aimin, et al. Formation mechanism of 13 new polar phenolic chlorinated and brominated disinfection byproducts in drinking water[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(10): 2089-2099.

13 种新型极性苯酚类氯/溴代消毒副产物的生成机理*

王 莹 陈泽智 李爱民 周 庆 李 欢 潘 旻**

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023)

摘 要 近年来, 基于超高效液相色谱/电喷雾电离三重四极杆质谱(UPLC/ESI-tqMS)的多反应监测扫描(MRM)、前体离子扫描和子离子扫描技术, 研究人员在饮用水中发现了 13 种新型极性苯酚类氯/溴代消毒副产物(Cl-/Br-DBPs). 它们不仅具有比脂肪族消毒副产物更高的细胞毒性、生长发育毒性和生长抑制作用, 而且降解后会产生三卤甲烷和卤代乙酸类消毒副产物, 因此受到了人们的极大关注. 为探究 13 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs 在饮用水消毒过程中的生成机理以及更好地控制其生成, 本研究以没食子酸为前驱物, 在实验室模拟氯和氯胺的消毒过程, 通过 UPLC/ESI-tqMS MRM 方法分析没食子酸和氯/氯胺消毒反应的终产物及部分中间产物, 并推测了这 13 种 Cl-/Br-DBPs 在氯消毒过程中的反应路径. 结果表明, 模拟和实际饮用水水源水中均存在没食子酸, 且经氯/氯胺消毒后的没食子酸反应液中生成了 10 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs, 证明没食子酸是生成 13 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs 的前驱物之一.

关键词 苯酚类消毒副产物, 前驱物, 生成机理, 没食子酸.

Formation mechanism of 13 new polar phenolic chlorinated and brominated disinfection byproducts in drinking water

WANG Ying CHEN Zezhi LI Aimin ZHOU Qing LI Huan PAN Yang**

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract: Recently, 13 new polar phenolic chlorinated and brominated disinfection byproducts (Cl-/Br-DBPs) have been identified in drinking water by using multiple reaction monitoring (MRM), precursor ion scan, and product ion scan of ultra-performance liquid chromatography/electrospray ionization-triple quadrupole mass spectrometry (UPLC/ESI-tqMS). The new DBPs have attracted increasing concern since they were proved to have higher cytotoxicity, developmental toxicity, and growth inhibition than aliphatic DBPs, and form trihalomethanes and haloacetic acids via decomposition. In this study, a series of samples were prepared by reacting gallic acid with chlorine/monochloramine in the presence of bromide to simulate chlorinated/chloraminated drinking water samples with gallic acid as carbon source. The reaction products, intermediate compounds, and gallic acid were analyzed using UPLC/ESI-tqMS. Gallic acid was proved to exist in both simulated and real source waters, and 10 new polar phenolic Cl-/Br-DBPs were identified and quantified in the chlorinated/chloraminated gallic acid reaction solutions, suggesting that gallic acid is one of the precursors of the 13 new phenolic DBPs.

Keywords: phenolic disinfection byproducts, precursor, formation mechanism, gallic acid.

2017 年 2 月 15 日收稿 (Received: February 15, 2017).

* 国家自然科学基金(51438008, 51408296)和江苏省自然科学基金(BK20140607)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51438008, 51408296) and Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20140607).

* * 通讯联系人, Tel: 13611519971, E-mail: panyang@nju.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13611519971, E-mail: panyang@nju.edu.cn

溴离子广泛存在于饮用水水源水中。研究表明加拿大、美国、澳大利亚和以色列的饮用水水源水中溴离子的浓度范围为 $0.024\text{--}4.13\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [1-3]。水源水中的天然有机物、溴离子和氯/氯胺反应会生成大量的氯代/溴代消毒副产物 [4-7]。从 1974 年 Rook 等首次在饮用水中发现三卤甲烷 [8] 以来,文献中报道的饮用水消毒副产物已有 600 多种 [9]。近年来,有研究基于超高效液相色谱/电喷雾电离三重四极杆质谱 (UPLC/ESI-tqMS) 的多反应监测扫描 (MRM)、前体离子扫描和子离子扫描方法 [10-11],在饮用水中发现了 13 种新型极性苯酚类氯/溴代消毒副产物 (Cl-/Br-DBPs) [12-13]。它们不仅具有比脂肪族消毒副产物更高的生长发育毒性、细胞毒性和生长抑制作用 [14-16],还可以降解为对人类健康有严重危害的三卤甲烷类和卤代乙酸类消毒副产物 [12-13],因此需要引起人们的极大关注。

据文献报道饮用水消毒副产物的控制方法主要有 3 种:一是前驱物的去除 [17-20];二是生成过程的控制,主要通过优化消毒方式实现 [21];三是末端消毒副产物的去除 [22]。目前最可行的办法为前驱物的去除 [23]。

没食子酸 (gallic acid, 3,4,5-三羟基苯甲酸),分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$,广泛存在于金缕梅、漆树、茶叶、橡树、五倍子等植物的根茎和果实中 [24-26],是自然界中广泛存在的一种多酚类化合物。单宁酸和木质素作为高等植物的重要组成部分,被证明是水源水中腐殖酸的重要来源,在水中可通过降解反应产生没食子酸 [27-28]。

本研究验证了没食子酸在 16 个实际饮用水水源水和模拟饮用水水源水中的分布情况,并以没食子酸为前驱物,探究 13 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs 在模拟饮用水氯和氯胺消毒过程中的生成情况。最后阐述了以没食子酸为前驱物生成 13 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs 的反应机理,为饮用水厂去除 13 种 Cl-/Br-DBPs 的前驱物进而控制其生成提供了思路。

1 材料和方法 (Materials and methods)

1.1 药品与试剂

本实验中所用到的化合物均为色谱纯或优级纯,其中 3-溴-5-氯水杨酸 (95%) 购于 Enamine 公司,3,5-二溴-4-羟基苯甲酸 (98%) 购于 Indofine Chemical 公司,2,6-二溴-4-氯苯酚 (95%) 购于 Fluorochem 公司,3,5-二溴-4-羟基苯甲酸 (98%)、2,6-二溴苯酚 (99%) 购于 Alfa Aesar 公司,3,5-二氯-4-羟基苯甲酸 (97%)、3,5-二氯水杨酸 (99%)、3,5-二氯-4-羟基苯甲酸 (98%)、3-溴-5-氯-4-羟基苯甲酸 (95%)、2,6-二氯-4-溴苯酚 (98%) 和 3,5-二溴水杨酸 (98%) 购于美国国家实验室。没食子酸 (98%)、2,4,6-三溴苯酚 (99%)、2,4,6-三氯苯酚 (98%)、4-羟基苯甲酸 ($\geq 99\%$) 和 5-溴-3,4-二羟基苯甲酸 (Aldrich^{CPR}) 购于 Sigma-Aldrich 公司,5-溴-2,3-二羟基苯甲酸 (98%) 购于加拿大 TRC 公司。萨旺尼河天然有机物 (SRNOM, 2R101N) 购于国际腐殖酸学会。次氯酸钠 (NaClO) 购于日本 Chemical Industry 公司,亚硫酸钠、硫酸钠、甲基叔丁基醚、乙腈和甲醇购于 Sigma-Aldrich 公司,浓硫酸 (H_2SO_4) 购于南京化学试剂有限公司。3-溴-5-氯-4-羟基苯甲酸标准溶液通过“4-羟基苯甲酸+溴+氯”反应合成 [13]。 NaClO 标准储备液 ($\sim 2350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as Cl_2) 通过商业试剂纯 NaClO 稀释,并由美国水和废水标准检测方法 [29] 滴定得到。一氯胺 (NH_2Cl) 通过氯胺 (NH_4Cl) 和 NaClO 溶液 (物质的量之比 = 1.25) 混合制成。本实验中所有标准溶液均配制在水/乙腈 (体积比 = 1) 的混合溶液中。

1.2 实验仪器

本实验所用的主要仪器包括:美国 Waters 公司的 Acquity 超高效液相色谱/Xevo 电喷雾电离三重四极杆质谱,美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 Barnstead Miscropure 超纯水机、磁力搅拌器、pH 计和德国 IKA 公司的 RV8 旋转蒸发仪。

1.3 模拟水样配制

为验证没食子酸是否为天然有机物的组成部分,本研究中配制了以下模拟饮用水水源水水样:SRNOM, 2R101N ($3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as C)、 NaHCO_3 ($90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as CaCO_3)、 KBr ($0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as Br^-)。此外,为验证没食子酸是否为这 13 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs 的前驱物,本研究中配制了以下模拟饮用水水样:没食子酸 ($3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as C)、 NaHCO_3 ($90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as CaCO_3)、 KBr ($0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as Br^-)、 NaOCl 或者

NH_2Cl ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as Cl_2), 以模拟饮用水的氯和氯胺消毒过程. 为进一步探究以没食子酸为前驱物氯消毒情况下生成 13 种 Cl-/Br-DBPs 的反应路径, 本研究中配制了以下模拟饮用水样: 没食子酸标准溶液 ($3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as C)、 NaHCO_3 ($90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as CaCO_3)、 KBr ($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as Br^-)、 NaOCl ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as Cl_2). 以上消毒实验反应条件均为: 温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 12 h、避光、pH 7.5. 反应结束后滴定余氯并加入 105% 的亚硫酸钠终止反应.

1.4 实际水样采集

有研究发现单宁酸和木质素作为高等植物的重要组成部分同样是天然有机物的主要来源之一, 并且单宁酸和木质素降解后可以产生大量苯酚类化合物, 包括没食子酸^[27-28]. 为考察没食子酸是否可以存在于天然饮用水水源水中, 经消毒后是否可以产生 13 种 Cl-/Br-DBPs, 本研究采集了中国东部沿海地区 8 个主要城市的 16 个饮用水厂的水源水. 水样采集后密闭冷藏保存在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 环境下并在当天迅速运回实验室, 经 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 膜过滤后保存在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中以待进一步预处理.

1.5 水样预处理

本研究中所有模拟水样和真实水样均采用相同的预处理方法^[11]. 主要过程如下: 在搅拌条件下加入一定量的浓 H_2SO_4 将 1 L 水样的 pH 值调至 0.5, 然后加入 Na_2SO_4 固体 100 g 使其饱和. 待水样中的固体完全溶解后转移至 2 L 分液漏斗, 加入 100 mL 甲基叔丁基醚溶剂进行萃取, 静置 15 min 后将上层有机相转移到 250 mL 圆底烧瓶中在 $27 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下进行旋转蒸发, 直到全部有机相浓缩至 0.5 mL. 然后再加入 10 mL 乙腈在相同条件下旋转蒸发至 0.5 mL. 在进行 UPLC/ESI-tqMS 分析之前, 所有样品用超纯水稀释至 1 mL, 混匀后用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 的 PTFE 膜过滤.

1.6 UPLC/ESI-tqMS 分析

经预处理后的氯和氯胺模拟消毒反应溶液样品和模拟及实际饮用水水源水样品, 分别使用 UPLC/ESI-tqMS MRM 方法检测反应终产物、中间产物和没食子酸. 质谱参数^[23] 设置如下: 离子源模式, ESI⁻ 模式; 毛细管电压, 3.1 kV ; 源温度, $130 \text{ }^\circ\text{C}$; 锥孔气流速, $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; 脱溶剂温度, $500 \text{ }^\circ\text{C}$; 脱溶剂气流速, $800 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; 碰撞气 (Ar) 流速, $0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 质谱分辨率, 15; 离子驻留时间, 0.052 s (4 种 2,4,6-三卤代苯酚类 DBPs 和没食子酸)、 0.080 s (剩余 10 种苯酚类 Cl-/Br-DBPs); 锥孔电压和碰撞能采用 IntellistartTM 优化^[30], 具体参数见表 1. 液相色谱参数^[31] 设置如下: 进样体积, $5 \text{ }\mu\text{L}$; 色谱柱型号, Acquity UPLC HSS T3 ($2.1 \text{ mm}\times 100 \text{ mm}$, 填充物粒径 $1.8 \text{ }\mu\text{m}$, Waters); 柱温, $30 \text{ }^\circ\text{C}$; 流动相, 水/甲醇; 流速, $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 梯度洗脱过程如下: 在开始的 8 min 里, 流动相水/甲醇的比例从 95/5 线性地变成 5/95, 在之后的 0.1 min 里面线性地变回 95/5, 这个组分继续保持 2.9 min, 使柱子平衡.

表 1 13 种新型极性苯酚类氯/溴代消毒副产物和没食子酸的锥孔电压和碰撞能^[31]

Table 1 Cone voltage and collision energy of 13 new polar phenolic Cl-/Br-DBPs and gallic acid^[31]

名称 Compound name	锥孔电压 Cone voltage/V	碰撞能 Collision energy/eV	名称 Compound name	锥孔电压 Cone voltage/V	碰撞能 Collision energy/eV
3,5-二氯-4-羟基苯甲醛	49	22	3-溴-5-氯水杨酸	33	23
3-溴-5-氯-4-羟基苯甲醛	46	25	3,5-二溴水杨酸	35	35
3,5-二溴-4-羟基苯甲醛	50	28	2,4,6-三氯苯酚	49	22
3,5-二氯-4-羟基苯甲酸	30	21	2,6-二氯-4-溴苯酚	43	25
3-溴-5-氯-4-羟基苯甲酸	32	25	2,6-二溴-4-氯苯酚	45	32
3,5-二溴-4-羟基苯甲酸	36	29	2,4,6-三溴苯酚	48	38
3,5-二氯水杨酸	34	21	3,4,5-三羟基苯甲酸 (没食子酸)	34	22

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 氯和氯胺模拟消毒没食子酸反应溶液中 13 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs 的检测

对氯和氯胺消毒后的没食子酸反应溶液样品分别通过 UPLC/ESI-tqMS MRM 进行 13 种新型极性苯

酚类 Cl-/Br-DBPs 检测和定量,实验结果如图 1 所示.从图 1 可知,经氯和氯胺消毒后的没食子酸反应溶液中均有 10 种新型苯酚类消毒副产物产生,它们分别是 3,5-二氯-4-羟基苯甲酸、3-溴-5-氯-4-羟基苯甲酸、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸、3-溴-5-氯水杨酸、3,5-二溴水杨酸、3-溴-5-氯-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、和 2,6-二氯-4-溴苯酚、2,6-二溴-4-氯苯酚、2,4,6-三溴苯酚.其中 3,5-二氯-4-羟基苯甲醛、3,5-二氯水杨酸和 2,4,6-三氯苯酚在氯和氯胺消毒后的没食子酸反应溶液中未检测到,其原因可能为:反应溶液中过量的溴和全氯代的苯酚类 DBPs 反应进一步转化为氯/溴混合取代和全溴代的苯酚类 DBPs.

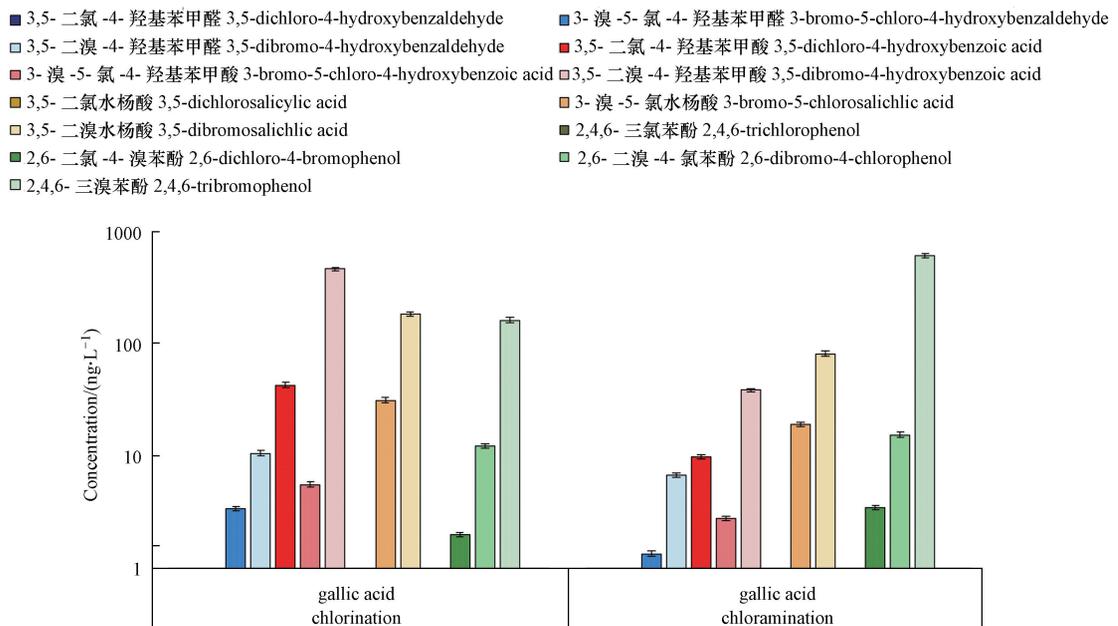


图 1 13 种新型苯酚类消毒副产物在以没食子酸为前驱物的模拟饮用水水样中的生成情况

Fig.1 Formation of the 13 new phenolic DBPs during chlorination and chloramination of gallic acid

2.2 没食子酸在模拟饮用水水源水和实际饮用水水源水中的验证

如图 2 所示,在模拟饮用水水源水和实际饮用水水源水样品的 MRM (169→53、169→69、169→79、169→97、169→109) 谱图中离子簇 m/z 169 只有 1 个峰,且保留时间约为 0.8 min,和没食子酸标准溶液的 m/z 169 色谱峰保留时间约 0.68 min 接近.将没食子酸标准溶液加入到所有水样中,观察到色谱图中并没有出现新的色谱峰且所有水样中保留时间约 0.8 min 的色谱峰峰面积明显增加,据此可确定保留时间约 0.8 min m/z 169 的色谱峰就是没食子酸.以上氯和氯胺模拟消毒实验和没食子酸在水源水中的验证表明没食子酸存在于模拟和真实饮用水水源水中,消毒后可产生 13 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs,因此可证明没食子酸为生成 13 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs 的前驱物之一.

此外,本实验采用 UPLC/ESI-tqMS MRM 方法和标准加入法对模拟饮用水水源水和 16 个实际饮用水水源水中的没食子酸浓度进行了定量.结果表明没食子酸在实际饮用水水源水中的浓度范围在 0.023—0.193 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.具体结果如图 3 所示.

2.3 以没食子酸为前驱物的氯消毒过程反应中间产物的验证

本研究中通过增加溴离子浓度 ($2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 来简化反应体系以进一步研究氯消毒情况下以没食子酸为前驱物生成 13 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs 的反应路径.

通过对以没食子酸为前驱物、溴离子浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯消毒水样进行 UPLC/ESI-tqMS MRM 分析,检测到了 4 种全溴代新型极性苯酚类消毒副产物.此外,还借助 MRM 和前体离子扫描 (PIS) 方法在该体系中检测到了 5-溴-3,4-二羟基苯甲酸、5-溴-2,3-二羟基苯甲酸和 2,6-二溴苯酚这 3 种反应中间产物.

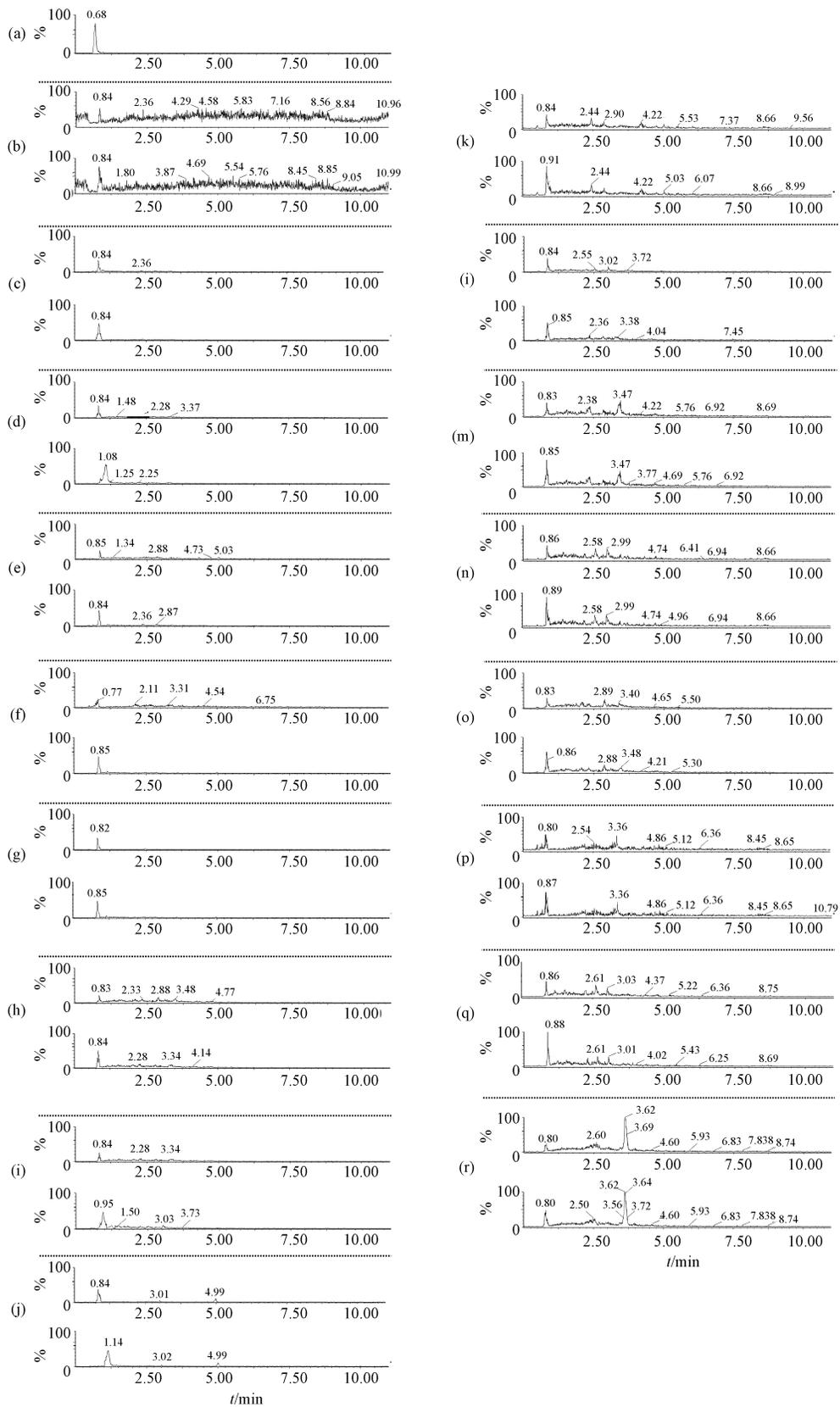


图 2 (a) 没食子酸标准溶液的色谱图, (b) 模拟饮用水水源水/加入没食子酸标准溶液的模拟饮用水水源水中的 UPLC/ESI-tqMS MRM(169→53、169→69、169→79、169→97、169→109) 色谱图, (c—r) 真实饮用水水源水/加入没食子酸标准溶液的真实饮用水水源水中的 UPLC/ESI-tqMS MRM(169→53、169→69、169→79、169→97、169→109) 的色谱图。(c—r) 的纵坐标在同一个范围上

Fig.2 UPLC/ESI-tqMS MRM (169→53, 169→69, 169→79, 169→97, 169→109) chromatograms of (a) gallic acid standard solution, (b) the simulated source water sample without/with spiking of gallic acid, (c—r) the real source water samples without/with spiking of gallic acid. The y-axes of charts (c—r) are on the same scale

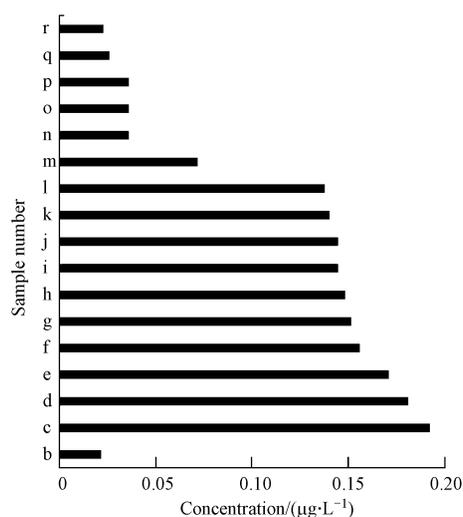


图3 没食子酸在模拟饮用水水源水和 16 个实际饮用水水源水中的浓度和分布情况

Fig.3 The concentration and occurrence of gallic acid in the simulated source water and 16 real source waters

2.3.1 4 种全溴代苯酚类消毒副产物的检测

(1) 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛的检测

如图 4(1) 所示,对比图中(a)和(b)MRM(277→79、279→79、279→81、281→81)色谱峰的保留时间,发现样品中的色谱峰保留时间和 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛标准溶液中的色谱峰保留时间接近,判断可能为同一种物质.将 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛标准溶液加入到样品中,从图中(c)可以看出色谱图中没有增加新的色谱峰,且原来的峰面积明显增大.以上分析表明,在以没食子酸为前驱物、溴离子浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯消毒水样中生成了 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛.

(2) 3,5-二溴-4-羟基苯甲酸的检测

如图 4(2) 所示,对比图中(a)和(b)MRM(293→79、295→79、295→81、297→81)色谱峰的保留时间,发现样品中的色谱峰保留时间和 3,5-二溴-4-羟基苯甲酸标准溶液中的色谱峰保留时间接近,判断可能为同一种物质.将 3,5-二溴-4-羟基苯甲酸标准溶液加入到样品中,从图中(c)可以看出色谱图中没有增加新的色谱峰,且原来的峰面积明显增大.以上分析表明,在以没食子酸为前驱物、溴离子浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯消毒水样中生成了 3,5-二溴-4-羟基苯甲酸.

(3) 3,5-二溴水杨酸的检测

如图 4(3) 所示,对比图中(a)和(b)MRM(293→79、295→79、295→81、297→81)色谱峰的保留时间,发现样品中的色谱峰保留时间和 3,5-二溴水杨酸标准溶液中的色谱峰保留时间接近,判断它们可能为同一种物质.将 3,5-二溴水杨酸标准溶液加入到样品中,从图中(c)可以看出色谱图中没有增加新的色谱峰,且原来的峰面积明显增大.以上分析表明,在以没食子酸为前驱物、溴离子浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯消毒水样中生成了 3,5-二溴水杨酸.

(4) 2,4,6-三溴苯酚的检测

如图 4(4) 所示,对比图中(a)和(b)MRM(327→79、329→79、329→81、331→79、331→81、333→81)色谱峰的保留时间,发现样品中的色谱峰保留时间和 2,4,6-三溴苯酚标准溶液中的色谱峰保留时间接近,判断可能为同一种物质.将 2,4,6-三溴苯酚标准溶液加入到样品中,从图中(c)可以看出色谱图中没有增加新的色谱峰,且原来的峰面积明显增大.以上分析表明,在以没食子酸为前驱物、溴离子浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯消毒水样中生成了 2,4,6-三溴苯酚.

2.3.2 3 种反应中间产物的确认

(1) 5-溴-3,4-二羟基苯甲酸的确认

如图 5(1) 所示,离子簇 m/z 231/233 谱图中有两个峰,且峰高比例为 1:1,说明该化合物含有一个溴原子.图中(b)显示了它的色谱峰保留时间为 2.96 min,可以推断该化合物属于芳香族化合物^[12].该离子簇减去两个溴原子和一个苯环, m/z 还剩余 75($231 - 79 - 78 + 1 = 75$),考虑到该反应的前驱物为

没食子酸(3,4,5-三羟基苯甲酸)所以剩余部分可能是羧基和两个羟基.又因为没食子酸经消毒后可以生成3,5-二溴-4-羟基苯甲酸,因此可以推断离子簇 m/z 231/233 可能为5-溴-3,4-二羟基苯甲酸,为了确定它的结构,购买了5-溴-3,4-二羟基苯甲酸的标准品,发现其标准溶液中色谱峰保留时间为2.52 min.将此标准溶液添加到样品中,发现没有出现新的色谱峰且2.96 min 处的色谱峰峰面积明显增加,因此可确定该物质为5-溴-3,4-二羟基苯甲酸.

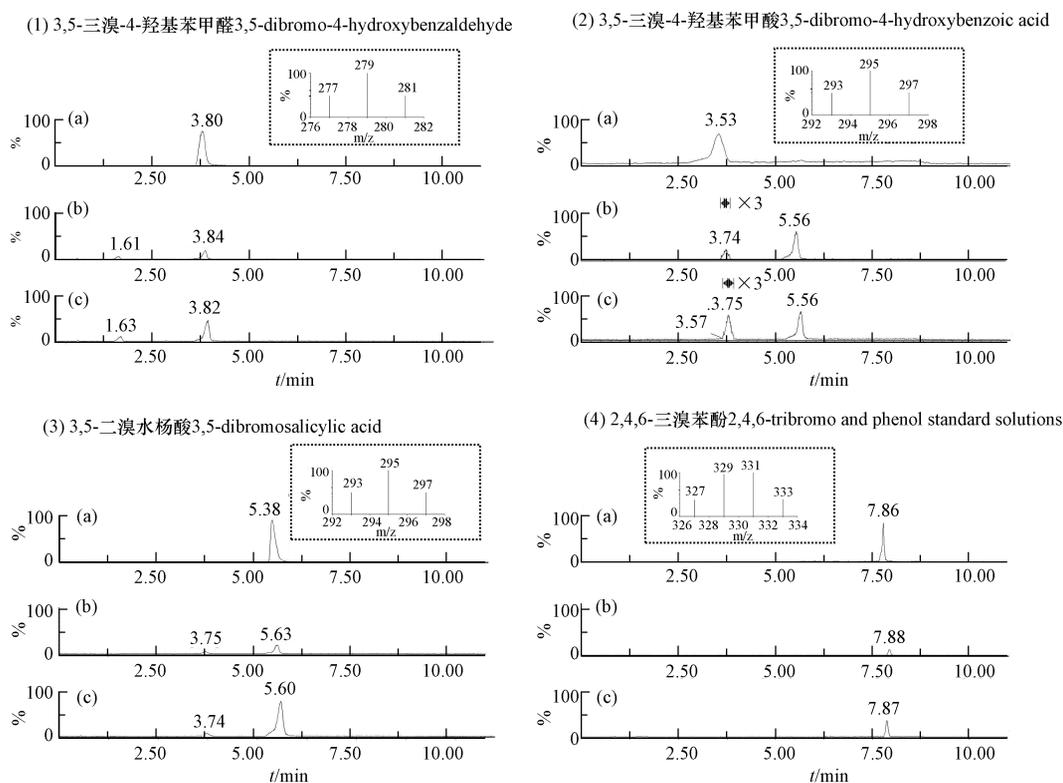


图4 (a)3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸、3,5-二溴水杨酸和2,4,6-三溴苯酚的标准溶液的色谱图,(b)模拟水样中UPLC/ESI-tqMS MRM(277→79、279→79、279→81、281→81、293→79、295→79、295→81、297→81、293→79、295→79、295→81、297→81和327→79、329→79、329→81、331→79、331→81、333→81)的色谱图,(c)加入标准品的模拟水样中UPLC/ESI-tqMS MRM(277→79、279→79、279→81、281→81、293→79、295→79、295→81、297→81、293→79、295→79、295→81、297→81和327→79、329→79、329→81、331→79、331→81、333→81)的色谱图。(b)和(c)的纵坐标在同一个范围上

Fig.4 UPLC/ESI-tqMS MRM (277→79, 279→79, 279→81, 281→81; 293→79, 295→79, 295→81, 297→81; 293→79, 295→79, 295→81, 297→81 and 327→79, 329→79, 329→81, 331→79, 331→81, 333→81) chromatograms of (a) 3,5-dibromo-4-hydroxybenzaldehyde, 3,5-dibromo-4-hydroxybenzoic acid, 3,5-dibromosalicylic acid and 2,4,6-tribromo and phenol standard solutions, (b) the reaction solutions, (c) the reaction solution spiked with 3,5-dibromo-4-hydroxybenzaldehyde, 3,5-dibromo-4-hydroxybenzoic acid, 3,5-dibromosalicylic acid and 2,4,6-tribromophenol. The y-axes of charts (b) and (c) are on the same scale

(2)5-溴-2,3-二羟基苯甲酸的确认

如图5(2)所示,离子簇 m/z 231/233 谱图中有两个峰,且峰高比例为1:1,说明该化合物含有一个溴原子.图中(b)显示了它的色谱峰保留时间为2.38 min,可以推断该化合物属于芳香族化合物^[12].该离子簇减去两个溴原子和一个苯环, m/z 还剩余75($231 - 79 - 78 + 1 = 75$),考虑到该反应的前驱物为没食子酸(3,4,5-三羟基苯甲酸)所以剩余部分可能是羧基和两个羟基.又因为没食子酸可生成3,5-二溴水杨酸,因此推断离子簇 m/z 231/233 还可能为5-溴-2,3-二羟基苯甲酸.为了确定其结构,购买了5-溴-2,3-二羟基苯甲酸标准品,发现其标准溶液中色谱峰保留时间为2.27 min.将此标准溶液添加到样品中,没有出现新的色谱峰且样品中2.38 min 处的色谱峰峰面积明显增加,因此可确定该物质为5-溴-2,3-二羟基苯甲酸.

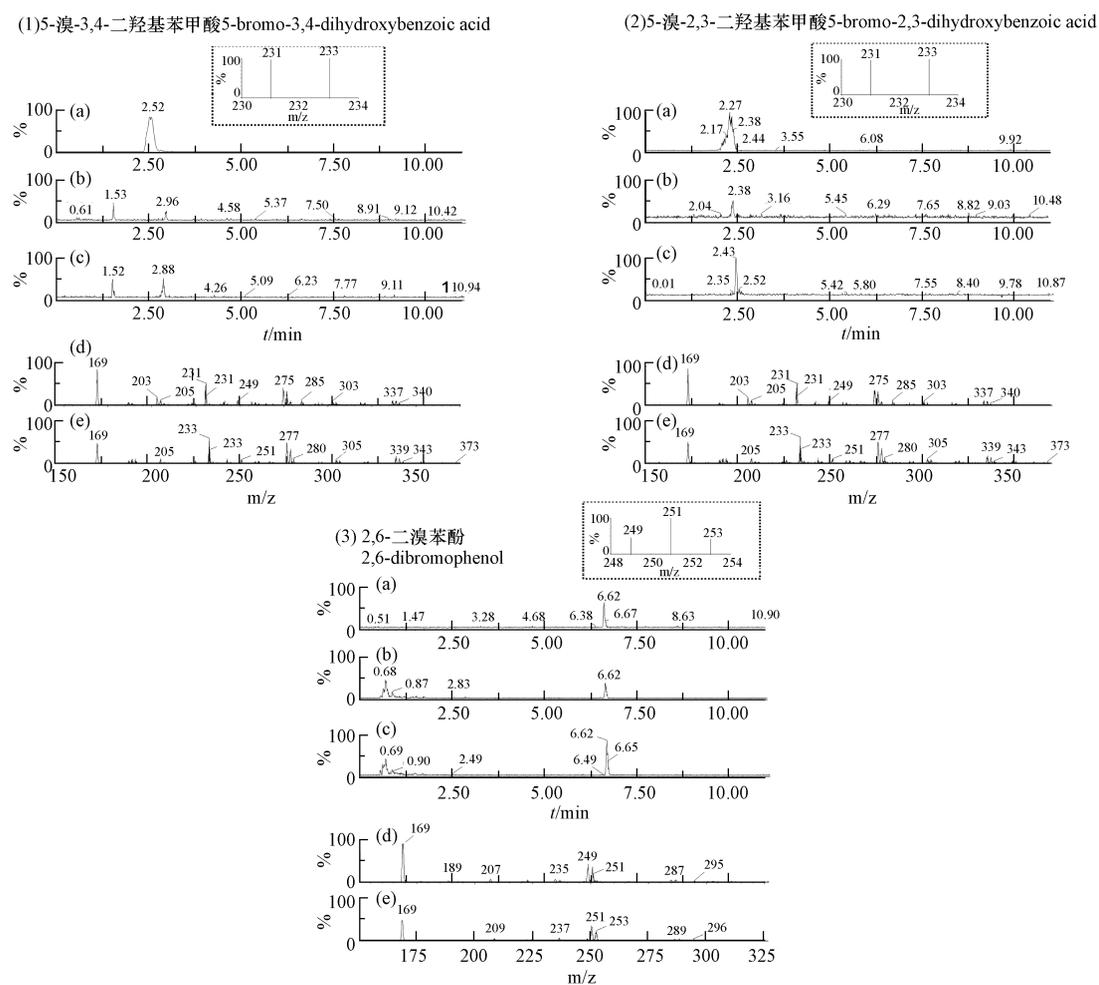


图5 (a)5-溴-3,4-二羟基苯甲酸,5-溴-2,3-二羟基苯甲酸和2,6-二溴苯酚标准溶液的色谱图,(b)模拟水样中的UPLC/ESI-tqMS MRM(231→79,233→81,231→79,233→81和249→79,251→79,251→81、253→81)的色谱图,(c)加入标准品的模拟水样中的UPLC/ESI-tqMS MRM(231→79,233→81、231→79,233→81和249→79,251→79,251→81、253→81)的色谱图,(d)模拟水样中的UPLC/ESI-tqMS m/z 231/233、 m/z 231/233和 m/z 249/251/253的子离子 Br_{79} 扫描图,(e)模拟水样中的UPLC/ESI-tqMS m/z 231/233、 m/z 231/233和 m/z 249/251/253的子离子 Br_{81} 扫描图。(b)和(c)的纵坐标在同一个范围上,(d)和(e)的纵坐标在同一个范围上

Fig.5 UPLC/ESI-tqMS MRM (231→79, 233→81; 231→79, 233→81 and 249→79, 251→79, 251→81, 253→81) chromatograms of (a) 5-bromo-3,4-dihydroxybenzoic acid (the brominated species of intermediate compound I), 5-bromo-2,3-dihydroxybenzoic acid (the brominated species of intermediate compound II) and 2,6-dibromophenol (the fully brominated species of intermediate compound III) standard solutions, (b) the reaction solutions, (c) the reaction solutions spiked with 5-bromo-3,4-dihydroxybenzoic acid, 5-bromo-2,3-dihydroxybenzoic acid and 2,6-dibromophenol, (d) UPLC/ESI-tqMS product ion scan Br_{79} spectra of m/z 231/233, m/z 231/233 and m/z 249/251/253 of simulated water sample, (e) UPLC/ESI-tqMS product ion scan Br_{81} spectra of m/z 231/233, m/z 231/233 and m/z 249/251/253 of simulated water sample. The y-axes of charts (b) and (c) are on the same scale, and the y-axes of charts (d) and (e) are on the same scale

(3) 2,6-二溴苯酚的确认

如图5(3)中所示,离子簇 m/z 249/251/253 谱图中有3个峰,且峰高比例为1:2:1,说明该化合物含有两个溴原子.图中(b)显示了它的色谱峰保留时间为6.62 min,可以推断该化合物属于芳香族化合物^[12].该离子簇减去两个溴原子和一个苯环, m/z 还剩余15($249 - 79 \times 2 - 78 + 2 = 15$),只可能为羟基,由此推断离子簇 m/z 249/251/253 可能为2,6-二溴苯酚.为了确定它的结构,购买了2,6-二溴苯酚

的标准品,发现 2,6-二溴苯酚标准溶液中的色谱峰保留时间为 6.62 min.此外,将该标准溶液添加到样品中,没有出现新的色谱峰且 6.62 min 处的色谱峰峰面积明显增加,因此可确定该物质结构只可能为 2,6-二溴苯酚.

2.4 反应路径推测

为了简化分析过程,图 6 以 4 种全溴代苯酚类消毒副产物即 3,5-二溴-4-羟基苯甲酸、3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴水杨酸和 2,4,6-三溴苯酚为例,阐述了以没食子酸为前驱物在氯消毒情况下的反应路径.4 种苯酚类消毒副产物和部分反应中间产物均通过 UPLC/ESI-tqMS MRM 方法进行分析验证.如图 4 和图 5 所示.

对于 3,5-二卤代-4-羟基苯甲酸来讲,消毒过程中没食子酸的 3 取代位和 5 取代位羟基依次被 HX 进行取代,首先反应生成中间产物 I (5-溴-3,4-二羟基苯甲酸).该物质已在前面的实验中通过 UPLC/ESI-tqMS 分析和标准加入法得到了验证,随后经过进一步取代得到产物 3,5-二卤代-4-羟基苯甲酸,该产物也已得到验证.此外,部分中间产物 I 苯环上的官能团可进行重排反应转化为中间产物 II^[25] (5-溴-2,3-二羟基苯甲酸,同化合物 I,该物质的存在也得到了验证),部分中间产物 I 则进一步发生脱羧反应生成中间产物 III^[12,33] (2,6-二溴苯酚,同化合物 I、II,该物质的存在也得到了验证).中间产物 II 上的羟基进一步被 HX 取代生成 3,5-二卤代水杨酸.中间产物 III 则与 HOX 发生取代反应生成 2,4,6-三卤代苯酚.Chu 等^[34-35] 研究发现 2,4,6-三溴苯酚在消毒过程中不稳定,会经过一系列开环反应最终生成三溴甲烷.同样,本研究中的 2,4,6-三卤代苯酚会和余氯发生一系列开环反应生成中间产物 IV 和 V,最终生成三卤甲烷.中间产物三卤代甲烷和中间产物 III 经过烷基化反应生成中间产物 VII,随后中间产物 VII 上的烷基被 HOX 氧化为醛基,生成产物 3,5-二卤代-4-羟基苯甲醛.显然,通过改变反应的氯/溴比可以生成其余 9 种氯/溴代以及全氯代的苯酚类消毒副产物,且它们的反应路径应该和全溴代的反应路径相似.

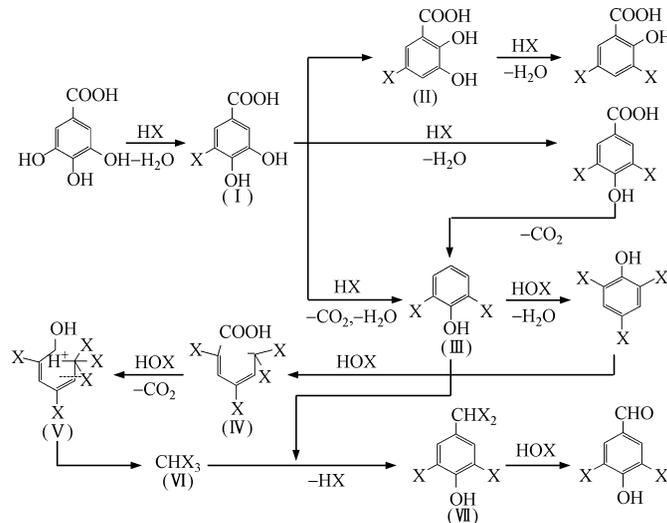


图 6 以没食子酸为前驱物生成 4 组 13 种新型苯酚类消毒副产物的反应路径推测

Fig.6 Proposed formation pathways of the 13 new phenolic DBPs (classified into four groups) during chlorination of gallic acid in the presence of bromide

3 结论 (Conclusion)

本研究以没食子酸为前驱物,在实验室模拟氯和氯胺的消毒过程.发现经过消毒的没食子酸水样中产生了大量的新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs,且在模拟饮用水水源水和 16 个实际饮用水水源水中均检测到了没食子酸.证明了没食子酸作为天然有机物的一个组成部分,是生成 13 种苯酚类 Cl-/Br-DBPs 的前驱物之一.此外,本研究推测了以没食子酸为前驱物生成 13 种苯酚类 Cl-/Br-DBPs 的反应路径,其中部分反应中间产物已得到验证.近年来大量研究表明去除水源水中的前驱物可以有效地控制饮用水消

毒副产物的生成.因此,在今后的研究工作中,将重点探究消毒过程中不同前处理工艺技术方法,开发能够有效去除水源水中前驱物的有效技术,为饮用水中 13 种新型极性苯酚类 Cl-/Br-DBPs 的控制提供科学依据.

参考文献 (References)

- [1] HELLER-GROSSMAN L, IDIN A, RELIS B L, et al. Formation of cyanogen bromide and other volatile DBPs in the disinfection of bromide-rich lake water[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33 (6): 932-937.
- [2] MAGAZINOVIC R S, NICHOLSON B C, MULCAHY D E, et al. Bromide levels in natural waters: Its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment[J]. *Chemosphere*, 2004, 57 (4): 329-335.
- [3] RICHARDSON S D, FASANO F, ELLINGTON J J, et al. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (22): 8330-8338.
- [4] RICHARDSON S D, POSTIGO C. Drinking water disinfection byproducts//Emerging organic contaminants and human health[M]. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2011: 93-138.
- [5] XIE Y F. Disinfection byproducts in drinking water: Formation, analysis and control[M]. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 2004.
- [6] ZHAI H Y, ZHANG X R, LIU J Q, et al. Formation of brominated disinfection byproducts during chloramination of drinking water: New polar species and overall kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (5): 2579-2588.
- [7] KRISTIANA I, GALLARD H, JOLL C, et al. The formation of halogen-specific TOX from chlorination and chloramination of natural organic matter isolates[J]. *Water Research*, 2009, 43 (17): 4177-4186.
- [8] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. *Water Treatment and Examination*, 1974, 23 (2): 234-243.
- [9] RICHARDSON S D. Disinfection by-products: Formation and occurrence in drinking water//Encyclopedia of Environmental Health[M]. Burlington: Elsevier, 2011.
- [10] ZHANG X R, TALLEY J W, BOGGESE B, et al. An electrospray ionization-tandem mass spectrometry method for identifying chlorinated drinking water disinfection byproducts[J]. *Water Research*, 2004, 38 (18): 3920-3930.
- [11] ZHANG X R, TALLEY J W, BOGGESE B, et al. Fast selective detection of polar brominated disinfection byproducts in drinking water using precursor ion scans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (17): 6598-6603.
- [12] ZHAI H Y, ZHANG X R. Formation and decomposition of new and unknown polar brominated disinfection byproducts during chlorination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (6): 2194-2201.
- [13] PAN Y, ZHANG X R. Four groups of new aromatic halogenated disinfection byproducts: Effect of bromide concentration on their formation and speciation in chlorinated drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (3): 1265-1273.
- [14] YANG M T, ZHANG X R. Comparative developmental toxicity of new aromatic halogenated DBPs in a chlorinated saline sewage effluent to the marine polychaete *Platynereis dumerilii*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (19): 10868-10876.
- [15] WANG W, QIAN Y C, LI J H, et al. Analytical and toxicity characterization of halo-hydroxyl-benzoquinones as stable halo-benzoquinone disinfection byproducts in treated water[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86 (10): 4982-4988.
- [16] LIU J Q, ZHANG X R. Comparative toxicity of new halophenolic DBPs in chlorinated saline wastewater effluents against a marine alga: Halophenolic DBPs are generally more toxic than haloaliphatic ones[J]. *Water Research*, 2014, 65: 64-72.
- [17] BOND T, HUANG J, TEMPLETON M R. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water-a review[J]. *Water Research*, 2011, 45: 4341-4354.
- [18] ROCCARO P, VAGLIASINDI F G, KORSHIN G V. Relationships between trihalomethanes, haloacetic acids, and haloacetonitriles formed by the chlorination of raw treated, and fractionated surface waters[J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 2014, 63: 21-30.
- [19] CHU W H, LI C J, GAO N Y, et al. Terminating preozonation prior to biological activated carbon filtration results in increased formation of nitrogenous disinfection by-products upon subsequent chlorination[J]. *Chemosphere*, 2015, 121: 33-38.
- [20] YANG Y L, YU H K, YANG X L. Characteristics of disinfection by-products precursors removal from micro-polluted water by constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 93: 262-268.
- [21] 付顺, 孙越. 碘代消毒副产物在净水工艺中的生成机制与控制措施[J]. *环境化学*, 2016, 35 (6): 1153-1163.
FU S, SUN Y. Formation mechanism and control measures of iodinated disinfection by-products in drinking water process [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35 (6): 1153-1163 (in Chinese).
- [22] CHU W H, LI X, BOND T, et al. Copper increases reductive dehalogenation of haloacetamides by zero-valent iron in drinking water: Reduction efficiency and integrated toxicity risk[J]. *Water Research*, 2016, 107: 141-150.
- [23] 张永吉, 南军, 刘前军, 等. 铁盐和铝盐混凝剂对消毒副产物的控制作用及机制研究[J]. *环境化学*, 2004, 23 (4): 420-423.
ZHANG Y J, NAN J, LIU Q J, et al. The efficiency and mechanism of controlling chloroform formation by ferric and aluminium[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23 (4): 420-423 (in Chinese).

- [24] ZUCCA P, ROSA A, TUBEROSO C, et al. Evaluation of antioxidant potential of “Maltese mushroom” (*Cynomorium coccineum*) by means of multiple chemical and biological assays[J]. *Nutrients*, 2013, 5 (1): 149-161.
- [25] NAKAI S. Myriophyllum spicatum-released allelopathic polyphenols inhibiting growth of blue-green algae *Microcystis aeruginosa*[J]. *Water Research*, 2000, 34 (11): 3026-3032.
- [26] REYNOLDS L D, WILSON N G. *Scribes and scholars* 3rd ed[M]. Oxford: 1991: 193-194.
- [27] HUA G, KIM J, RECKHOW D A. Disinfection byproduct formation from lignin precursors[J]. *Water Research*, 2014, 63: 285-295.
- [28] TAN K H. *Humic matter in soil and the environment. Principles and controversies*[M]. New York: Marcel Dekker, 2003: 408.
- [29] RICE E W, BAIRD R B, EATON A D, et al. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22 ed[M]. Washington, DC, Amer Public Health Assn, 2012.
- [30] JONES M, GLOVER C. A fast efficient method to determine the presence of nitrosamines in cosmetics, personal care, and consumer products[J]. *Waters Application Note 720005664EN*, 2016.
- [31] PAN Y, WANG Y, LI A M, et al. Detection, formation and occurrence of 13 new polar phenolic chlorinated and brominated disinfection byproducts in drinking water[J]. *Water Research*, 2017, 112: 129-136.
- [32] SMITH M B, MARCH J. *March's advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure*[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2007: 747-748.
- [33] PAN Y, ZHANG X R, WAGNER E D, et al. Boiling of simulated tap water: Effect on polar brominated disinfection byproducts, halogen speciation, and cytotoxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (1): 149-156.
- [34] CHU W H, GAO N Y, KRASNER S W, et al. Formation of halogenated C-, N-DBPs from chlor(am)ination and UV irradiation of tyrosine in drinking water[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 161 (1): 8-14.
- [35] 楚文海, 高乃云, 赵世焜, 等. 在饮水中典型溶解性有机氮酪氨酸氯化生成氯仿的机理分析[J]. *化学学报*, 2009, 67 (21): 2505-2510.
- CHU W H, GAO N Y, ZHAO S G, et al. The mechanism analysis of formation of chloroform dissolved organic nitrogen tyrosine chlorination in during typical drinking water[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67 (21): 2505-2510(in Chinese).