

饮用水氯化消毒新副产物 TCMCD 的水解机理^{*}

沈 幸 邵智娟 鲜啟鸣 邹惠仙^{**} 高士祥

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京, 210093)

摘 要 研究了一定温度和 pH 值条件下 2,2,4-三氯-5-甲氧基-环戊-4-烯-1,3-二酮 (TCMCD) 的水解机理。结果表明, TCMCD 在水中发生不可逆的水解反应, 生成 2,5-二氯-3-羟基-4-甲氧基-环戊-2,4-二烯酮 (DHMCD) 和 3-氯-2-羟基-4-甲基-5-氧-2,5-二(氢)-呋喃-2-甲酸 (CHMDFC) 或二者的镜像异构体, CHMDFC 继续反应生成 3-氯-2-甲氧基-4-酮-戊-2-烯二酸 (CMPE)。pH 值升高, 水解速率加快, 而温度对高 pH 值条件下 TCMCD 的水解影响更大。

关键词 氯化消毒副产物, TCMCD, 水解机理, 结构表征。

饮用水在消毒过程中形成消毒副产物, 很多消毒副产物具有致癌、致突变、致畸性, 威胁到人类健康。本课题组在研究强致突变消毒副产物 3-氯-4-(二氯甲基)-5-羟基-2(氢)-呋喃酮 (MX) 的形成时, 发现了一个全新的氯化消毒副产物 2,2,4-三氯-5-甲氧基-环戊-4-烯-1,3-二酮 (TCMCD)^[1]。TCMCD 的保留时间与衍生化的 MX 非常接近, 并且含有用于 MX 定性、定量的选择离子 (m/z 199, 201, 203), 有可能干扰 MX 的测定^[2]。TCMCD 的生成前驱物来源广泛, 包括芳香醛酮酸、酚类等^[3], 而且在实际的自来水样中已经检测到 TCMCD^[4] 及其水解产物的存在。初步的 Ames 试验证实 TCMCD 具有一定的致突变性^[5]。

本文对 TCMCD 在水中的性质进行研究, 了解其水解规律, 为评价其对人体健康造成的威胁打下理论基础。

1 实验部分

1.1 TCMCD 水解产物的结构表征

依次用 5mL 乙酸乙酯、5mL 二氯甲烷和 10mL 甲醇淋洗 SPE 柱, 进行活化。配制 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ TCMCD (实验室自行合成^[6], 纯度 > 99%) 水溶液 50mL, 达到反应时间后, 在减压条件下以 $8\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通过预先活化过的 SPE 柱。

富集水样后的 SPE 柱用 10mL 二氯甲烷洗脱, 洗脱液用分液漏斗分离出有机相, 经无水 Na_2SO_4 干燥后氮吹浓缩, 进 GC-MS 分析前加 50 μL 内标。

所得样品与空白进行对比, 结合 HPLC 寻找样品中新生成化合物的质谱图, 并对谱图进行解析。

GC-MS (GC5890/MSD5971, Hewlett-Packard) 条件: 色谱柱 HP-5MS (30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μm , SUPELCO), 不分流进样; 气化温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 柱温初温 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2min 后以 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 100 $^{\circ}\text{C}$, 接着以 6 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 170 $^{\circ}\text{C}$, 再以 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$; 载气为高纯氦气; 柱前压 10psi; 检测器温度 160 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 TCMCD 的水解动力学实验

在一定温度和 pH 值的缓冲液中研究 TCMCD 的水解动力学。缓冲液 pH 值 1—8 用 NaCl 调节溶液离子强度为 0.6。精密 pH 计 (雷磁 pHS-3C) 测定 pH 值。

将装有 1mL 缓冲液的液相自动进样瓶放置于恒温水浴中 (10, 20, 30, 40 $^{\circ}\text{C}$), 用进样针移入 1—10 μL $5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TCMCD 甲醇溶液, 振荡摇匀, 得到浓度分别为 5, 10, 20, 30, 40, 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TCMCD 水溶液, 仪器配 HPLC 自动取样架, 每隔 5—6min 取一次样 (pH 1—2 的溶液需间隔 6min, 其

2008 年 8 月 10 日收稿。

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (20477015, 20777032)。^{**} 通讯联系人, E-mail: hxzhou@nju.edu.cn Tel: (025) 83686319
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

它样品均为 5m in).

HPLC(Agilent 1100)条件: 流动相, 乙腈: 1% 乙酸 = 70: 30 检测方式, 全扫描, 分析数据采集自 244nm 处信号; 流速, 1m l · m in⁻¹; 柱温, 40℃; 进样量, 10μ l

2 结果与讨论

2.1 TCM CD水解产物的结构

采用 SPE法将 TCM CD及其水解产物提取至有机相, 并用 GC-MS分析, 所得到的总离子流色谱图 (图 1)与空白样进行比对, 排除本底杂质, 得到两个水解产物的质谱图. 其中一个化合物含两个 Cl (m / z 194) (图 2(a)), 称为化合物 1, 另一个含一个 Cl(m / z 208) (图 2(b)), 称为化合物 2

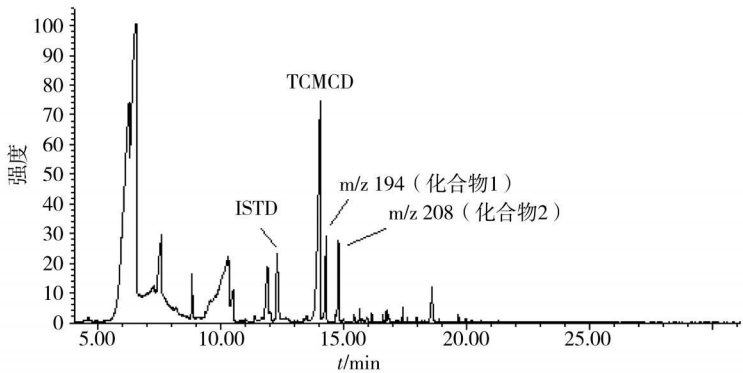


图 1 SPE法萃取 TCM CD水溶液总离子流色谱图

Fig 1 The total ion chromatogram of TCM CD water solution extracted by SPE

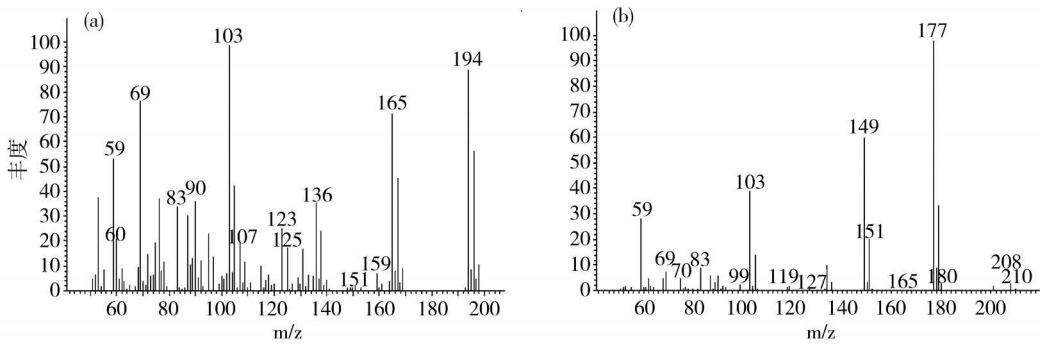


图 2 化合物 1(a)和化合物 2(b)的质谱图

Fig 2 The mass spectrum of compound 1 and compound 2

由于碳链的形成和断裂需要相当大的能量, 化合物 1和 2都是 TCM CD的自发水解产物, 反应焓较低, 所以认为碳骨架没有大的改变, 从元素上来说只有 H, O, Cl的增减. 从化合物 1质谱图碎片的同位素丰度来看, 它应该含有两个 Cl 分子量 194 根据 TCM CD 分子式 $C_6H_3Cl_2O_3$, 分子量 228 两者相差 34 可知化合物 1的分子式为 $C_6H_4Cl_2O_3$, 其变化是在 TCM CD 的结构基础上减一个 Cl 加一个 H, 其可能结构如图 3所示.

图 3根据结构 1-b对化合物 1的质谱图 (图 2)进行了解析. 从结构 1-b的质谱裂解规律可以看出, 含有两个 Cl的 m / z 123裂解为含有一个 Cl的 m / z 75, 脱去 · Cl的位置相当于原 TCM CD结构的 2位, 这说明 TCM CD在水解为化合物 1时 5位的 · Cl得到保留, 这也证实 · Cl的确是从 2位脱去的.

结构 1-a在分子离子峰 m / z 194脱去 · Cl后, 碎片的结构与结构 1-b的碎片完全相同; 同样, 按照第二种裂解方式, 在 m / z 194脱去 · CHO后得到的 m / z 165也与结构 1-b的 m / z 165完全相同. 故结构 1-a的裂解规律可参考图 3, 因此, 化合物 1的可能结构为 1-a或者 1-b 具体是哪一种结构需要借

助其它分析手段判断.

对化合物 2的质谱图和可能结构进行分析可知, 其结构可能是图 4中的 2-a或 2-b 以结构 2-a为例对质谱图进行解析 (图 4).

结构 2-b在分子离子峰 m/z 208分裂成为 m/z 177 134 119 118后, 得到的碎片结构与结构 2-a的碎片完全相同, 故结构 2-b的裂解规律可参考图 4 因此, 化合物 2的可能结构为 2-a或者 2-b, 具体是哪一种结构需要借助其它分析手段判断.

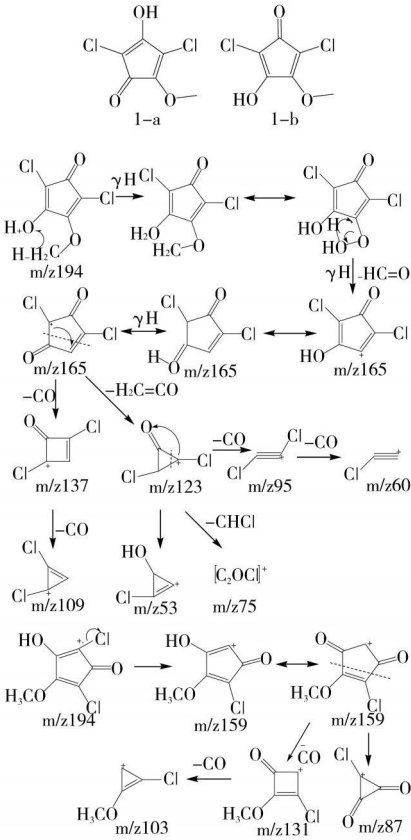


图 3 结构 1-b的质谱裂解规律

Fig 3 Interpretation of the mass spectrum of structure 1-b

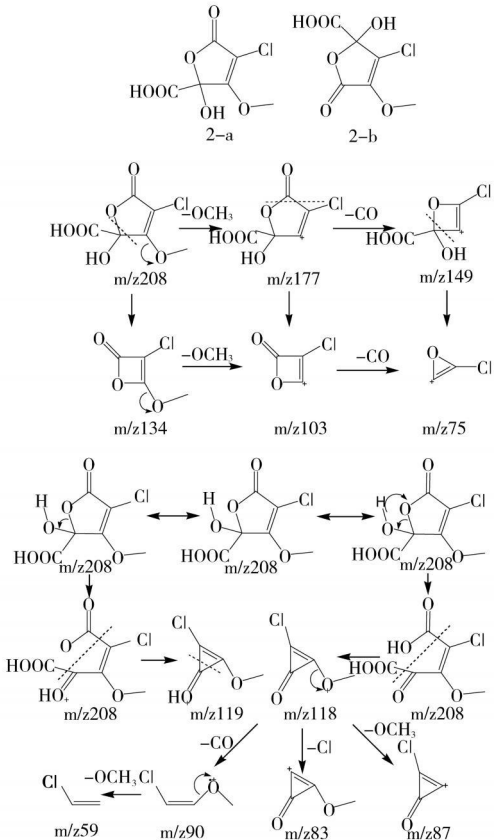
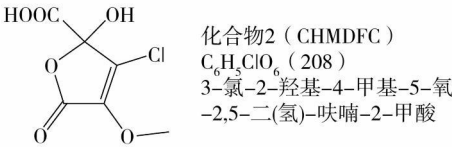
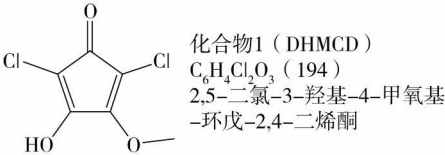


图 4 结构 2-a的质谱裂解规律

Fig 4 Interpretation of the mass spectrum of structure 2-a

化合物 1, 2各有两种可能结构, 从它们的形成可以看出, 两者都是 TCMCD 分子结构中 1-2位或者 2-3位键打开而生成的. 可以理解为, 为了降低反应所需的能量, 两个水解产物要么都是 2-3位断键而成 (结构 1-a 2-a), 要么都是 1-2位断键而成 (结构 1-b 2-b). 为了叙述方便, 下面均采用 1-2位断键生成的产物, 即:



2.2 TCM CD的水解机理

采用 HPLC-UV 对 TCMCD 的水解进行研究, 发现在一定 pH 值条件下, 随着时间的增加, TCM CD 的量减少, 生成化合物 1(DHM CD)和化合物 2 (CHMDFC)

将 TCM CD, DHM CD和 CHMDFC 的峰面积对时间作图 (图 5)可知, TCM CD 的量随着时间的增加

不断减少,符合一次指数式衰减方程,说明 TCMCD 的水解为准一级反应; DHMCD 的生成也符合一次指数式衰减方程; CHMDFC 的量先增多后减少,出现极大值,这是连续反应的突出特征^[7],符合二次指数式衰减方程.

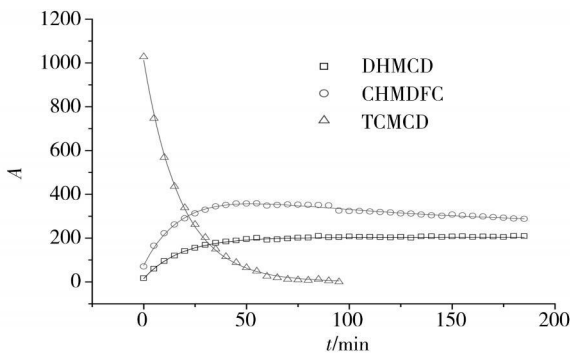
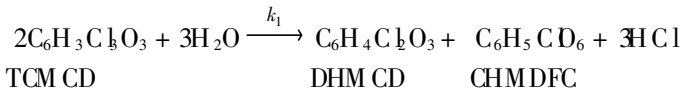
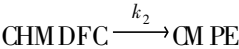


图 5 pH 5.58 时 TCMCD 的水解和水解产物随时间的变化
Fig 5 Hydrolysis ofTCMCD and formation ofhydrolyzate at pH 5.58

对各化合物的拟合参数进行分析(表 1),TCMCD 的水解速率和 DHMCD、CHMDFC 的生成速率基本相同,因此认为 TCMCD 的水解反应有以下过程:



DHMCD 是一个烯醇式的结构,但由于环内形成了异戊二烯的共轭结构,且与环上的羰基共轭,因此能够保持相对稳定. CHMDFC 是内酯结构,在酸性条件下容易发生水解开环成 3-氯-2-甲氧基-4-酮-戊-2-烯二酸 (CMPE),此反应以速率常数 k_2 进行:



TCMCD 生成 CHMDFC 再生成 CMPE 的两个反应速率常数 k_1/k_2 为 4.46,说明第二步反应是较慢的速率控制步骤.

综上,可以认为 TCMCD 的水解按如下方式进行:TCMCD 溶于水后浓度较大,很快生成 DHMCD 和 CHMDFC,DHMCD 比较稳定,而 CHMDFC 以较慢的速度继续反应生成 CMPE,在宏观上表现出 CMPE 的量不断增加.随着反应的进行,TCMCD 浓度降低,DHMCD 和 CHMDFC 的生成速率减缓;另一方面,CHMDFC 浓度增加,进一步生成最终产物的速率不断加快,使 CHMDFC 不断消耗,因而 CHMDFC 的总浓度下降.当生成 CHMDFC 的速率和消耗 CHMDFC 的速率相等时,就出现了极大点.

表 1 pH 5.58 时 TCMCD 及其水解产物的动力学方程拟合参数
Table 1 The fitting parameters ofkinetic equation ofTCMCD and hydrolyzate at pH 5.85

	t_1/min	拟合方程	y_0	A_1	t_1	A_2	t_2	R^2	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
DHMCD	1.678	$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1}$	209.2	-190.92 ± 2.73	19.98 ± 0.46	—	—	0.99396	0.0500	—
CHMDFC	2.047	$y = y_0 + A_1 e_1^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2}$	263.02 ± 15.18	-409.04 ± 46.11	19.37 ± 1.71	222.28 ± 33.72	86.50 ± 26.12	0.99307	0.0516	0.0116
TCMCD	2.566	$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1}$	0	1011.37 ± 7.67	18.01 ± 0.22	—	—	0.99901	0.0555	—

2.3 pH 值对 TCMCD 水解的影响

pH 值对 TCMCD 的水解有很大的影响.将水解速率常数 k 对 pH 值作图(图 6)可知,在 pH 1—6 时, k 保持平稳,随着 pH 值的增高, k 的绝对值缓慢增加(图 6 中放大部分);当 pH 值高于 6 时, k

的绝对值显著增大, 即水解速度加快; 在 pH 值接近 8 时, k 达到 -0.83min^{-1} , 在实际实验中, 5min 内 TCMCD 就已经完全水解. 此结果表明, OH^- 对反应具有有效的催化作用.

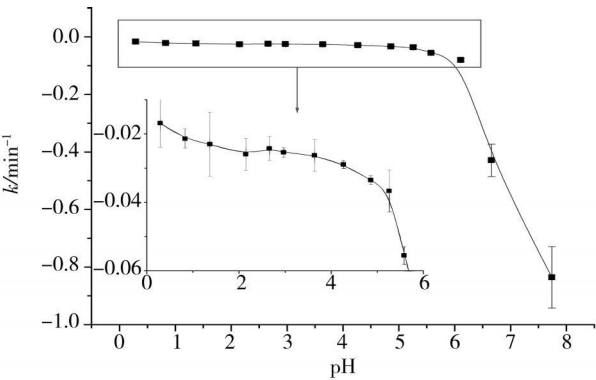


图 6 pH 值对水解常数的影响
Fig 6 The constant of hydrolysis at different pH

2.4 温度对 TCM CD 水解的影响

在一定 pH 值缓冲溶液下, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 说明 TCM CD 的水解反应符合阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 公式, 可根据公式计算出反应的实验活化能 E_a 与指前因子 A (表 2). 从表中可以看出, 高 pH 值条件下 TCMCD 水解的 E_a 比低 pH 值下高, 因此当温度增加时, 高 pH 值条件下 TCM CD 的水解速率增加更快, 也就是说温度对高 pH 值条件下 TCM CD 的水解影响更大. 反应的活化熵 $\Delta S^\ddagger$ 是一个绝对值较大的负数, 说明过渡态的结构比反应物分子紧凑, 是紧凑过渡态^[8].

表 2 TCM CD 水解反应的热力学参数

Table 2 The thermodynamic parameters of TCM CD hydrolysis reaction

	$\ln k - 1/T$ 拟合方程	R^2	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A / \text{min}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (293\text{K})$	$\Delta S^\ddagger / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (293\text{K})$
pH 6.04	$\ln k = 28.85 - 9.20 \times 10^3 / T$	0.99992	76.47 ± 0.68	28.85 ± 0.28	73.29	-15.49
pH 2.97	$\ln k = 11.66 - 4.48 \times 10^3 / T$	0.99913	37.21 ± 1.10	11.66 ± 0.44	34.03	-158.37

3 结论

TCM CD 在水中会发生不可逆的水解反应, 符合准一级反应规律. TCM CD 的水解在数小时内完成, 生成水解产物 2,5-二氯-3-羟基-4-甲氧基-环戊-2,4-二烯酮 (DHMCD) 和 3-氯-2-羟基-4-甲基-5-氧-2,5-二(氢)-呋喃-2-甲酸 (CHMDFC) 或二者的镜像异构体; DHMCD 比较稳定, 在 24h 内观察不到浓度的减少; CHMDFC 是连续反应的中间产物, 在其生成的同时也以较慢的速度继续反应, 水解开环成为 3-氯-2-甲氧基-4-酮-戊-2-烯二酸 (CMPE) 或其镜像异构体, 该反应由 H^+ 催化. OH^- 对 TCM CD 的水解具有催化作用, pH 值升高, 水解速率加快. 温度对高 pH 值条件下 TCM CD 的水解影响更大.

参 考 文 献

[1] Gong H J, Wang H Q, You Z et al, Molecular Structure of a New Chlorinated Disinfection By-Product in Drinking Water *Journal of Molecular Structure*, 2005, **748**: 71-76
[2] Lu JH, Zou H X, Yang C Y et al, Some Problems in the Detection of Strong Mutagen MX Formed by Chlorinating the Aromatic Acids and Phenolic Compounds *Water Research*, 2002, **36**: 970-974
[3] Lu JH, Zou H X, Yu Z R et al, The Interference of 2-Chloro-5-oxo-3-hexene Diacyl Chloride (COHC) in the Detection of Strong Mutagen MX. *Chemosphere*, 2002, **48**: 29-33
[4] 马莹莹, 饮用水氯化消毒新副产物 TCM CD 分析方法的研究及生成前驱物的探讨. 南京大学硕士学位论文, 2007
[5] Gong H J, You Z, Xian Q M et al, Study on the Structure and Mutagenicity of a New Disinfection Byproduct in Chlorinated Drinking

Water Environmental Science & Technology, 2005, **39**: 7499—7508

- [6] 马莹莹, 沈幸, 张进琪等, 氯化消毒副产物 2,2,4-三氯-5-甲氧基-环戊-4烯-1,3-二酮的合成及结构确认. 环境化学, 2007, **26** (4): 495—498
- [7] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬编, 物理化学. 高等教育出版社, 1990
- [8] 韩德刚, 高盘良编著, 化学动力学基础. 北京大学出版社, 1987

HYDROLYSIS MECHANISM OF TCMCD, A NEW CHLORINATED DISINFECTION BY-PRODUCT IN DRINKING WATER

SHEN Xing SHAO Zhi-juan XIAN Qi-ming ZOU Hui-xian GAO Shi-xiang

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

ABSTRACT

To investigate the hydrolysis mechanism of a new disinfection by-product TCMCD, hydrolysis was conducted at different pH and temperature. TCMCD undergoes spontaneous and irreversible hydrolysis with the pseudo-first-order reaction. The hydrolysis products are 2,5-dichloro-3-hydroxy-4-methoxy-cyclopenta-2,4-dienone (DHMCD, compound 1) and 3-chloro-2-hydroxy-4-methoxy-5-oxo-2,5-dihydro-furan-2-carboxylic acid (CHMDFC, compound 2) or their enantiomers. The formation of CHMDFC is the first step of a series reaction, CHMDFC then to 3-chloro-2-methoxy-4-oxo-pent-2-enedioic acid (CMPE). The pseudo-first-order rate constant increases with pH value. The temperature is a more efficient factor on hydrolysis rate at high pH value. The result shows that the existence of TCMCD in drinking water is strongly influenced by pH and temperature.

Keywords chlorinated disinfection by-products, TCMCD, hydrolysis mechanism, structure analysis