

# 内分泌干扰物 4-叔丁基苯酚在水中的氯化动力学研究

孙晓峰<sup>1</sup>, 高乃云<sup>1\*</sup>, 徐斌<sup>1</sup>, 汪雪姣<sup>1</sup>, 宁冉<sup>2</sup>, 刘隧庆<sup>1</sup>

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海市闵行自来水有限公司, 上海 201100)

**摘要:**对典型内分泌干扰物 4-叔丁基苯酚(4-TBP)在水中的氯化反应动力学进行了研究. 结果发现, 在不同 HOCl 初始浓度和 pH 条件下, 4-TBP 能够迅速被氯氧化, 4-TBP 的氯化反应符合二级反应动力学. 表观速率常数  $k_{app}$  与 pH 值有关, 在 pH 为 5 和 9 左右时,  $k_{app}$  分别达到最小值和最大值; 对氯化反应中的每一个基元反应的反应速率常数进行了计算, HOCl 与 4-TBP 的酸催化反应及  $ClO^-$  与 4-TBP 反应的速率常数分别为  $4.99 \times 10^6 \text{ L}^2 \cdot (\text{mol}^2 \cdot \text{min})^{-1}$  和  $1.96 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ , 而 HOCl 与 4-TBP 的反应及 HOCl 与 4-TBP<sup>-</sup> 的反应较慢, 4-TBP<sup>-</sup> 与  $ClO^-$  不发生反应. 水处理中氯消毒工艺对 4-TBP 的降解有一定的影响, 在氯投加量为 3 mg/L 时, 4-TBP 的半衰期为 12.1 min.

**关键词:**4-TBP; 氯化; 动力学; 表观速率常数; 消毒

**中图分类号:**X131.2; R123.6 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2007)07-1483-07

## Kinetics of Endocrine Disrupting Chemical 4-tert-butylphenol During Chlorination in Aqua

SUN Xiao-feng<sup>1</sup>, GAO Nai-yun<sup>1</sup>, XU Bin<sup>1</sup>, WANG Xue-jiao<sup>1</sup>, NING Ran<sup>2</sup>, LIU Sui-qing<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Waterworks Minhang Company Limited, Shanghai 201100, China)

**Abstract:** The kinetics of endocrine disruptor 4-tert-butylphenol by chlorination in aqua was studied. The results showed that 4-TBP was rapidly oxidized by chlorine with different initial concentrations of HOCl and pH, and second-order reaction kinetics was observed between 4-TBP and chlorine. The apparent kinetic rate constants were influenced by pH values, and  $k_{app}$  reached its highest and lowest level at pH 5 and 9 respectively. The kinetic rate constant of every elementary reaction was calculated. The rate constants for the acid-catalyzed reaction and the reaction between  $ClO^-$  and 4-TBP were  $4.99 \times 10^6 \text{ L}^2 \cdot (\text{mol}^2 \cdot \text{min})^{-1}$  and  $1.96 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$  respectively. The reaction between HOCl and 4-TBP or HOCl and 4-TBP<sup>-</sup> was very slow, and  $ClO^-$  did not react with 4-TBP<sup>-</sup>. 4-TBP was influenced by chlorine disinfection during water treatment. The corresponding half-life time was 12.1 min when chlorine concentration was 3 mg/L.

**Key words:** 4-TBP; chlorination; kinetics; apparent kinetic rate; disinfection

由于全世界对化学品的大量使用, 目前水质污染关注的热点已从耗氧物质和生物氧化转化为化学物质的污染, 这其中最引人注目的是内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs). 4-叔丁基苯酚(4-tert-butylphenol, 4-TBP)是一种工业化合物类内分泌干扰物, 在树脂的制备、日用品添加剂、增塑剂以及表面活性剂等方面有广泛的应用. 环境中 4-TBP 的存在不仅对水生生物(蚤类等)、动物(鼠类等)有相当程度的毒性作用, 而且对人体健康的影响也很大<sup>[1]</sup>, 日本<sup>[2]</sup>、土耳其<sup>[3]</sup>等国家在河道的水体、底泥中均有检出.

氯消毒是传统的饮用水和污水消毒方法, 是保障饮用水生物安全的关键手段, 对人的健康做出了较大的贡献. 作为一种较强的氧化剂, 氯能氧化酚类化合物<sup>[4]</sup>, 而 4-TBP 为羟基芳香族化合物, 所以 4-TBP 在经过常规氯消毒后会产生量变和质变, 从水环境和人类安全的角度出发, 研究饮用水中 4-TBP

在消毒工艺中的降解特性和迁移规律, 对指导饮用水消毒的运行和管理, 是十分有意义和必要的. 本试验对 4-TBP 在氯消毒工艺中的降解规律、反应机理进行了研究, 并评价了当前的污水和饮用水氯消毒工艺对 4-TBP 的降解效果, 以期为保障饮用水安全提供一些参考.

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

试验所用 4-TBP 为试剂色谱纯(购自 Aldrich, 纯度 > 99%), 其储备溶液用去离子水配制, 浓度为 0.599 mol/L (90 mg/L), 4-TBP 的理化性质见表 1; 次氯酸钠溶液为商品, 有效率浓度为 8%, 试验所配

收稿日期: 2006-08-03; 修订日期: 2006-09-11

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130, 2004AA649410)

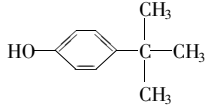
作者简介: 孙晓峰(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水处理技术, E-mail: housxf376@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.com.cn

制的储备液有效氯浓度为  $18.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ; 硫酸 *N-N*-二乙基对苯二胺(DPD)购自德国 Merck; 其它试

剂(NaOH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ , EDTA, KI,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 磷酸等)为分析纯,其溶液用去离子水配制.

表 1 4-TBP 的理化性质  
Table 1 Physical and chemical properties of 4-TBP

| 结构式                                                                              | 熔点<br>/℃ | 沸点<br>/℃ | 密度(110℃)<br>/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ | 蒸气压(60℃)<br>/Pa   | 水溶性(25℃)<br>/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $\text{p}K_{\text{a}}$ | 辛醇/水分配系数(25℃)<br>$\lg K_{\text{ow}}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
|  | 99.3     | 237      | 0.92                                         | $1.3 \times 10^2$ | 610                                           | 10.4                   | 3.29                                 |

1.2 试验方法

氯化动力学实验于室温条件下( $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ )在振荡器中进行(反应容器为 500 mL 细颈磨口摇瓶,振荡器型号为 IKA® KS 260),振荡速率为 100 r/min. 用磷酸盐缓冲溶液(0.01 mol/L)调节反应溶液(500 mL)pH 为 6~9, pH < 6 或 pH > 9 分别在缓冲溶液中加入数滴  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1+8)和 NaOH(1 mol/L)调整.

控制  $[\text{HOCl}]_{\text{T}} > 10 [4\text{-TBP}]_{\text{T}}$ , 将一定量的 NaClO 溶液注入一定浓度的 4-TBP 溶液中,立刻迅速混合,开始计时,然后将溶液置于振荡器中振荡,于不同时刻取样,用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.1 mol/L)中和余氯,测定 4-TBP 浓度. 平行试验同时进行,取样测定不同时刻的余氯浓度.

1.3 分析方法

4-TBP 浓度采用高效液相色谱仪[岛津 LC-2010AHT, shim-pack VP-ODS 色谱柱(150 mm × 4.6 mm i.d)]测定. 其中色谱条件为:流量 0.8 mL/min; 流动相体积配比为甲醇/水 = 80/20; 检测波长 224 nm; 分析时间, 6.5 min. 余氯浓度大于 2 mg/L 时用碘量法测定, 小于 2 mg/L 时用 DPD 比色法测定. pH 值采用雷磁 PHS-3C 精密 pH 计测定.

2 结果与讨论

2.1 反应原理

假设与其他酚类的氯化反应原理相同, 那么 4-TBP 的氯化反应是一种典型亲电子取代反应, 这种反应通常可以分为 3 步<sup>[5]</sup>: ①亲电子试剂(E)攻击苯环形成  $\pi$ -复合体, 同时苯环的结构不发生改变; ② $\pi$ -复合体上的亲电子试剂连接到苯环上的一个碳原子上面, 形成  $\sigma$ -复合体; ③连接在苯环上的氢原子脱离苯环形成  $\text{H}^+$ .

2.2 反应级数

在  $[4\text{-TBP}]_{\text{T},0} = 2.83 \text{ } \mu\text{mol/L}$ , 氯初始浓度  $[\text{HOCl}]_{\text{T},0} = 42.17 \text{ } \mu\text{mol/L}$  (有效氯含量为 3 mg/L), 初

始 pH = 7 的氯化反应中, 随着反应时间增大到 60 min,  $[4\text{-TBP}]_{\text{T},t}$  降低到  $0.20 \text{ } \mu\text{mol/L}$  (图 1), 说明 4-TBP 能迅速与 HOCl 反应, 这与 Hanna 等提出的含有酚基的化合物能有效地与 HOCl 反应的结论相一致<sup>[6]</sup>. 而  $[\text{HOCl}]_{\text{T}}, t/[4\text{-TBP}]_{\text{T},t}$  值从 29.8 增大到 133.7 (图 1), 说明在反应过程有效氯的浓度一直是过量的, 满足拟一级反应的要求.

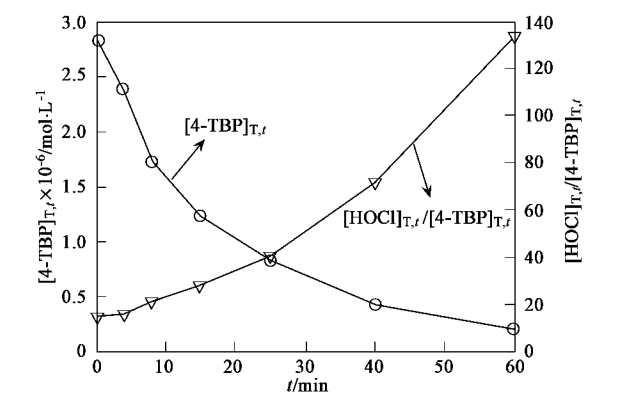


图 1  $[4\text{-TBP}]_{\text{T},t}$  与  $[\text{HOCl}]_{\text{T},t}/[4\text{-TBP}]_{\text{T},t}$  随反应时间的变化  
Fig.1 Variation of  $[4\text{-TBP}]_{\text{T},t}$  and  $[\text{HOCl}]_{\text{T},t}/[4\text{-TBP}]_{\text{T},t}$  with reaction time

同时,  $\ln([4\text{-TBP}]_{\text{T},t}/[4\text{-TBP}]_{\text{T},0})$  与反应时间  $t$  之间呈线性关系(图 2), 在大于 90% 的反应过程中(0~60 min)相关系数  $R^2 = 0.9936$ , 说明可以认为 HOCl 与 4-TBP 之间的反应是拟一级反应, 即:

$$v = - \frac{d[4\text{-TBP}]_{\text{T}}}{dt} = k_{\text{obs}}[4\text{-TBP}]_{\text{T}} \tag{1}$$

式中  $k_{\text{obs}}$  为拟一级反应动力学常数.

由式(1)可以得出在各种实验条件下, HOCl 与 4-TBP 反应的拟一级反应动力学常数  $k_{\text{obs}}$ :

$$k_{\text{obs}} = \frac{\ln\left(\frac{[4\text{-TBP}]_{\text{T},0}}{[4\text{-TBP}]_{\text{T},t}}\right)}{\Delta t} \tag{2}$$

式中  $\Delta t$  为反应历时.

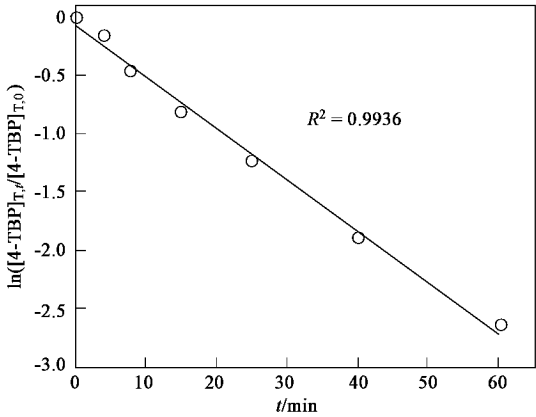


图 2 4-TBP 氯化反应的拟一级动力学曲线

Fig. 2 Pseudo-first-order kinetic plot of 4-TBP chlorination

2.3 不同氯投加量对反应的影响

在不同 HOCl 初始浓度的情况下, 实验研究了 HOCl 与 4-TBP 反应级数的变化(图 3).

由图 3 可知, 随着 HOCl 初始浓度的增加, [4-TBP] 的降解速率加快, 并且  $\ln([4-TBP]_t/[4-TBP]_0)$  始终保持线性关系, 说明在不同  $[HOCl]_0$  条件下, 拟一级反应能够准确描述 HOCl 与 4-TBP 的反应. 但是  $\ln([4-TBP]_t/[4-TBP]_0)$  与关于  $t$  的直线斜率的绝对值不断增大, 说明其反应速率常数  $k_{obs}$  并没有保持相对稳定, 而是随着 HOCl 的浓度增大呈增加趋势. 通过拟合  $k_{obs}$  和  $[HOCl]_T$  之间的关系发现它们之间呈线性关系, 关系式为:  $k_{obs} = 0.0009[HOCl] + 0.0016$  ( $R^2 = 0.9965$ ). 这与壬基酚(NP)、雌三醇(E3)、雌二醇(E2)和炔雌醇(EE2)与不同浓度的 HOCl 的反应规律相似<sup>[7]</sup>. 由此可见, 4-TBP 的氯化反应是二级动力学反应, 与  $[HOCl]_T$  和  $[4-TBP]_T$  呈一级相关关系:

$$v = - \frac{d[4-TBP]_T}{dt} = k_{app}[4-TBP]_T[HOCl]_T \quad (3)$$

式中  $k_{app} = k_{obs}/[HOCl]_T$ , 为表观速率常数.

2.4 不同 pH 值对反应的影响

在  $[HOCl]_{T,0} = 42.17 \mu\text{mol/L}$ ,  $[4-TBP]_{T,0} = 5.66$  时, 实验研究了 pH 为 3~10 的范围内 4-TBP 的氯化反应, 见图 4 和图 5. 可以得知, 当 pH 为 6 和 4, 反应时间达到 160 min 时仍分别有 20% 和 46.7% 的 4-TBP 未反应; pH = 9, 反应时间达到 25 min 时, 溶液中只残留 5.3% 的 4-TBP, 而 40 min 时已经检测不到 4-TBP. pH 为 4 和 6 时, 4-TBP 的拟一级反应速率常数分别为  $0.0030$  和  $0.0094 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ , 而 pH 为

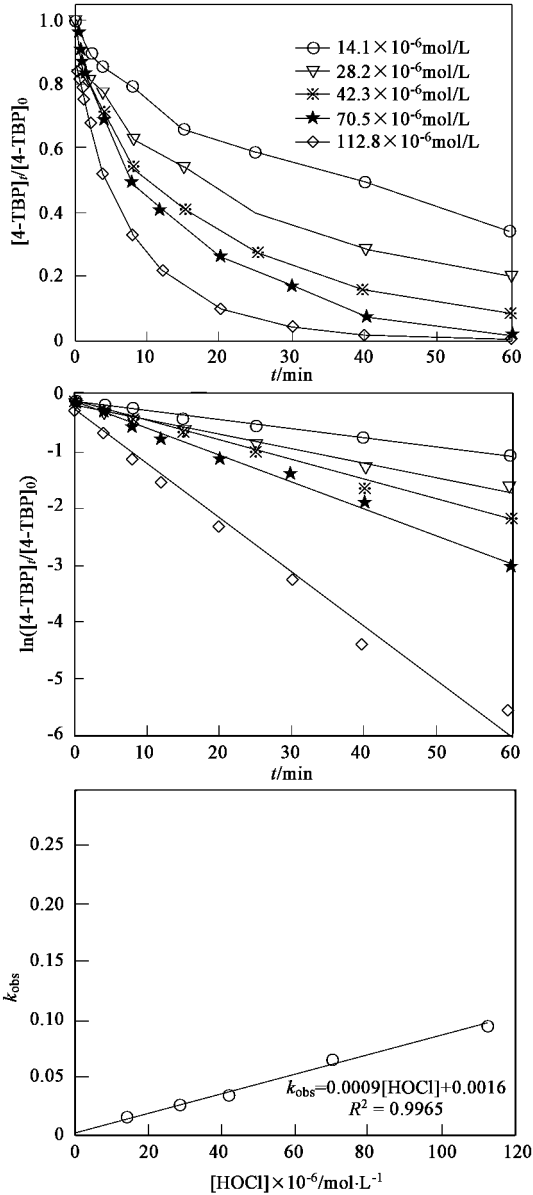


图 3 氯初始浓度对氯化反应和  $k_{obs}$  的影响

Fig. 3 Influence on the chlorination and  $k_{obs}$  with various initial concentration of chlorine

9 和 10 时的  $k_{obs}$  分别为  $0.1185$  和  $0.0534 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ , 可见在弱酸性水环境下 4-TBP 的氯化反应比较缓慢, 相反地在弱碱条件下反应要快得多, Ge 等关于 pH 值对苯酚的氯化反应影响的研究也得出相似结论<sup>[5]</sup>. 另外, 随着 pH 值从 4 降低到 3,  $k_{obs}$  增大到  $0.0226 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ , 而 pH = 10 时  $k_{obs}$  又较 pH = 9 时小.

分析其原因, 在酚类亲电子取代反应中, 反应速率与亲电子试剂的阳电性以及芳香烃的形式有关, 离子态的酚类物质与氯的反应速率是分子态的  $10^4 \sim 10^5$  倍<sup>[8,9]</sup>, 也就是说当  $O^-$  变成 OH 时, 氯化反应

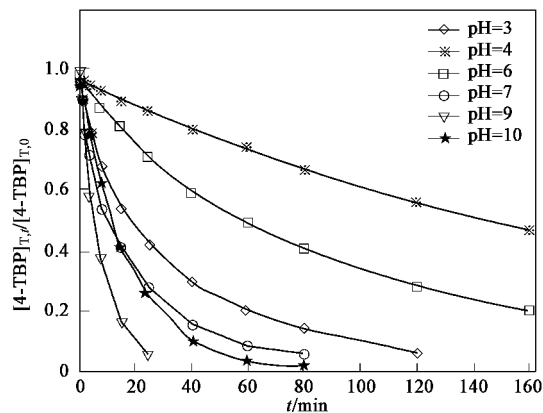


图 4 pH 对氯化反应的影响

Fig.4 Influence on the chlorination with various pH

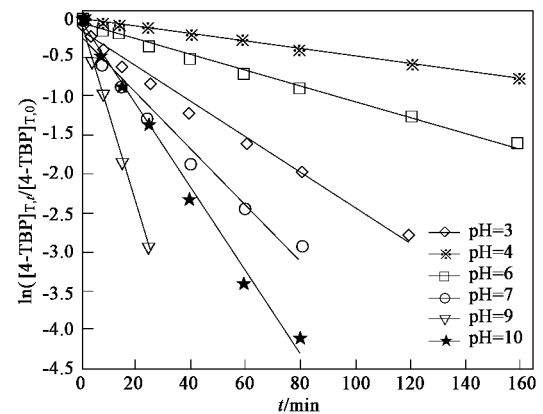


图 5 pH 对 4-TBP 氯化拟一级动力学曲线影响

Fig.5 Influence on the pseudo-first-order kinetic plots of 4-TBP chlorination with various pH

速率将大大降低.当 pH 为 4~6,氯化反应速率主要由 HOCl 和分子态酚类物质决定,此时  $pK_a$  较小,反应较慢;在 pH 变高时,酚类部分电离成为离子态,从而与氯反应迅速.根据式(6)计算出在不同 pH(3~12)下的 4-TBP 的氯化表观速率常数  $k_{app}$ ,并绘出  $k_{app}$  关于 pH 的关系曲线,见图 6.

结果表明,在 pH 为 5 和 9 左右时,  $k_{app}$  分别达到最小值和最大值.而烷基酚类内分泌干扰物 NP、E1、EE2<sup>[7]</sup>和双酚 A(BPA)<sup>[10]</sup>的氯化表观速率常数关于 pH 值也都有相似的关系曲线.由此可知,在改变 pH 值条件下,HOCl- $OCl^-$  与 4-TBP- $4-TBP^-$  平衡体系的也发生了变化,从而造成了反应速率的改变:



$$[4-TBP]_T = [4-TBP] + [4-TBP^-] \quad (5)$$

同时参与反应的氯以不同类型存在:

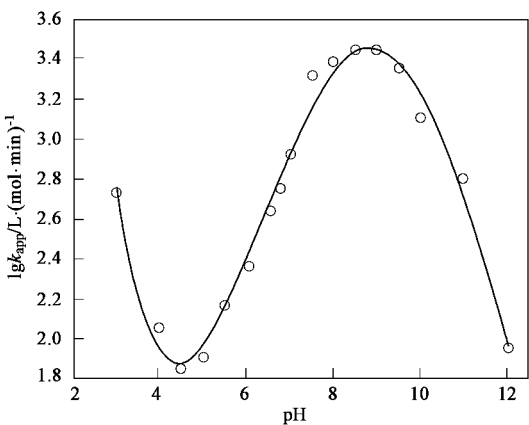
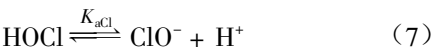
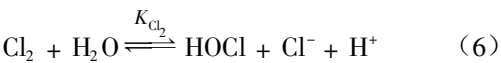


图 6 pH 对  $k_{app}$  影响

Fig.6 Influence on the  $k_{app}$  with various pH



本试验中,采用 NaClO 溶液中含有相等浓度 HClO 和  $Cl^-$ .当 pH 值 = 3.5、 $[Cl^-] = [HClO]_T = 42.17 \mu\text{mol/L}$ 时,根据 Wang 得出  $Cl_2$  的水解常数<sup>[11]</sup>计算出  $Cl_2$  的浓度只有  $1 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ 左右,并且在  $Cl^-$  浓度较低(约为  $35 \mu\text{mol/L}$ )情况下的  $K_{app}$  与  $[Cl^-] = 0$  时外推计算出的  $K_{app}$  并无明显差别<sup>[7]</sup>,所以  $Cl_2$  与 4-TBP 的氯化反应在实验中被忽略不计.但是在以往的研究中,HOCl 被认为是唯一的亲电子试剂,而 HOCl 和  $ClO^-$  之间的反应活性的差异往往被忽视<sup>[12,13]</sup>.当 NaClO 溶于水时会迅速水解(式 8),生成的  $ClO^-$  也会和  $H^+$  相结合生成 HClO(式 9):



HClO 是一种弱酸,在水中它会部分分解电离(反应 10),其电离常数  $K_{aCl}$  为:

$$K_{aCl} = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]} \quad (10)$$

$K_{aCl}$  受温度的影响比较大,  $pK_{aCl}$  可以用式(11)计算<sup>[14]</sup>:

$$pK_{aCl} = 3000/T + 0.0253T - 10.06 \quad (11)$$

在 20℃时,计算出 HOCl 的  $pK_{aCl}$  为 7.00,代入式(13)便可以计算出 HOCl 和  $ClO^-$  的分配系数(图 7).可以得知,当 pH 值从 5.0 增大到 9.0 时,HOCl 的分配系数从 0.97 降低到 0.03,同时  $ClO^-$  的分配系数从 0.03 增大到了 0.97.所以氯化反应中,氯的种类可以分为 HOCl 和  $ClO^-$  2 种,自由氯的浓度可以表

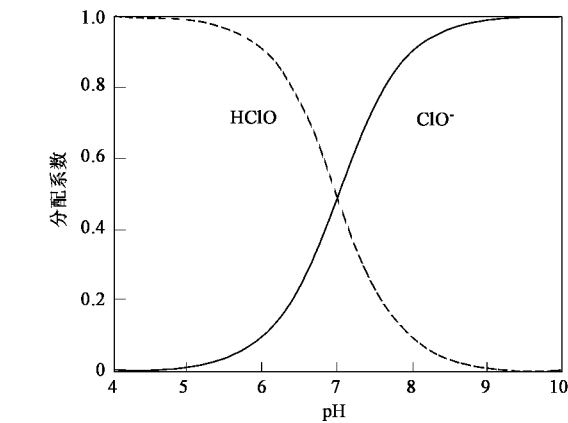


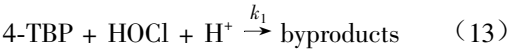
图 7 pH 对 HOCl 和 ClO<sup>-</sup> 分配系数的影响

Fig.7 Influence on the distribution coefficient of HOCl and ClO<sup>-</sup> with various pH

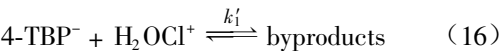
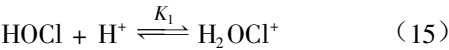
示为:

[HOCl]<sub>T</sub> = [HOCl] + [ClO<sup>-</sup>] (12)

在 pH = 5 时, 4-TBP 与氯的反应较慢, 而当 pH < 4 时, pK<sub>a</sub> 又开始增大, 这可以解释为质子(H<sup>+</sup>)对 HOCl 与电中性的 4-TBP 分子的反应起了催化作用, 即酸催化反应(式 13、14)。



Rebenne 等<sup>[9]</sup>在对间苯二酚的氯化研究中提出, 在 pH 较低的情况下, HOCl 会与 H<sup>+</sup> 结合生成 H<sub>2</sub>OCl<sup>+</sup>, 这恰恰可以解释式(13)。把此反应机理引入 4-TBP 的氯化反应中, 便可以很好地理解 pH < 4 时反应速率增加的现象, 见式(15)、(16):



其中: k<sub>1</sub> = k'<sub>1</sub>/K<sub>1</sub>

在 5 < pH < 9 的范围内, pK<sub>a</sub> 的不断增大可以认为是 HOCl 和 ClO<sup>-</sup> 与分子态的 4-TBP 和离子态 4-TBP<sup>-</sup> 共同反应的结果, 见式(14)、(17)、(18)、(19):



表 2 4-TBP 的氯化二级反应速率常数计算<sup>1)</sup>(20℃, pH 为 3~12)

| Table 2 Second-order rate constants calculated for 4-TBP chlorination mechanism (20℃, pH = 3~12) |                                                                       |                                           |                                           |                                           |                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 物质                                                                                               | k <sub>1</sub> /L <sup>2</sup> •(mol <sup>2</sup> •min) <sup>-1</sup> | k <sub>2</sub> /L•(mol•min) <sup>-1</sup> | k <sub>3</sub> /L•(mol•min) <sup>-1</sup> | k <sub>4</sub> /L•(mol•min) <sup>-1</sup> | k <sub>5</sub> /L•(mol•min) <sup>-1</sup> |
| 4-TBP                                                                                            | 4.99(0.3) × 10 <sup>6</sup>                                           | 2.5(0.20)                                 | 6.0(0.36) × 10 <sup>2</sup>               | 1.96(0.15) × 10 <sup>4</sup>              | 0                                         |

1)括号内数字表示最小均方差

结合反应(13)、(14)、(17)、(18)和(19), 4-TBP 的氯化动力学可以表示为:

v = -  $\frac{d[4-TBP]_T}{dt}$  = [HOCl](k<sub>1</sub>[4-TBP][H<sup>+</sup>] + k<sub>2</sub>[4-TBP] + k<sub>3</sub>[4-TBP<sup>-</sup>]) + [ClO<sup>-</sup>](k<sub>4</sub>[4-TBP] + k<sub>5</sub>[4-TBP<sup>-</sup>]) (20)

令[HOCl] = λ<sub>1</sub>[HOCl]<sub>T</sub>, [ClO<sup>-</sup>] = λ<sub>2</sub>[HOCl]<sub>T</sub>, [4-TBP] = λ<sub>3</sub>[4-TBP]<sub>T</sub>, [4-TBP<sup>-</sup>] = λ<sub>4</sub>[4-TBP]<sub>T</sub>, 其中 λ<sub>1</sub>、λ<sub>2</sub>、λ<sub>3</sub> 和 λ<sub>4</sub> 分别为[HOCl]、[ClO<sup>-</sup>]、[4-TBP] 和[4-TBP<sup>-</sup>]所占[HOCl]<sub>T</sub> 或[4-TBP]<sub>T</sub> 的比例, 则式(20)可变换为:

v = -  $\frac{d[4-TBP]_T}{dt}$  = [λ<sub>1</sub>(k<sub>1</sub>λ<sub>3</sub>[H<sup>+</sup>] + k<sub>2</sub>λ<sub>3</sub> + k<sub>3</sub>λ<sub>4</sub>) + λ<sub>2</sub>(k<sub>4</sub>λ<sub>3</sub> + k<sub>5</sub>λ<sub>4</sub>)] [HOCl]<sub>T</sub>[4-TBP]<sub>T</sub> (21)

结合式(3)和式(21)可得出 k<sub>app</sub> 是关于[H<sup>+</sup>]的函数:

k<sub>app</sub> = (k<sub>1</sub>[H<sup>+</sup>]<sup>3</sup> + k<sub>2</sub>[H<sup>+</sup>]<sup>2</sup> + k<sub>3</sub>[H<sup>+</sup>]K<sub>aED</sub> + k<sub>4</sub>[H<sup>+</sup>]K<sub>aCl</sub> + k<sub>5</sub>K<sub>aED</sub>)/([H<sup>+</sup>]<sup>2</sup> + [H<sup>+</sup>]K<sub>aED</sub> + [H<sup>+</sup>]K<sub>aCl</sub> + K<sub>aCl</sub>K<sub>aED</sub>) (22)

利用实验所得 k<sub>app</sub> 通过多重逆运算计算出的恒定常数 k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>、k<sub>3</sub>、k<sub>4</sub> 和 k<sub>5</sub> (见表 2), 同时计算出常数的最小均方差 σ, σ<sup>2</sup> = ∑[(k<sub>app exp</sub> - k<sub>app theo</sub>)<sup>2</sup>/(k<sub>app exp</sub>)<sup>2</sup>], k<sub>app exp</sub> 和 k<sub>app theo</sub> 分别代表 k<sub>app</sub> 的实验值和理论计算值。其中氯的酸性常数 pK<sub>aCl</sub> = 7.0(20℃), 4-TBP 的 pK<sub>a</sub> = 10.4(见表 1)。从表 2 中可以看出 k<sub>1</sub> 和 k<sub>4</sub> 值相对较大, 说明在 4-TBP 的氯化反应中存在质子(H<sup>+</sup>)催化作用, 而在碱性条件下 ClO<sup>-</sup> 更易与 4-TBP 反应, 说明 ClO<sup>-</sup> 能作为亲电子试剂攻击酚环, 这可能是因为 ClO<sup>-</sup> 是一种电负性活性集团, HOCl 是一种电中性分子, 而 4-TBP 苯环上的氢原子由于—OH 的作用带正电性, 所以更易受到 OCl<sup>-</sup> 攻击。同时 k<sub>5</sub> 的计算值为 0, 说明 ClO<sup>-</sup> 与 4-TBP<sup>-</sup> 几乎不反应, 这可能是因为这 2 种基团都带负电性的缘故, 这与 pH > 9 时 pK<sub>a</sub> 下降的现象相吻合。

2.5 4-TBP 在饮用水和污水氯消毒工艺中的变化评价

为评价 4-TBP 在消毒过程中迁移变化, 试验研究了 pH = 7, [4-TBP]<sub>0,T</sub> = 6.21 μmol•L<sup>-1</sup> 时不同氯投

加量下 4-TBP 和 Cl 的半衰期变化,见图 8.由图 8 可知,随着氯投加量的增加,4-TBP 和 Cl 的半衰期分别呈下降和升高趋势,并都与氯投加量呈幂函数关系,它们的关系式分别为: $t_{1/2}(4\text{-TBP}) = 38.4c_{\text{Cl}}^{-1.01}$  ( $R^2 = 0.9868$ )和  $t_{1/2}(\text{Cl}) = 4.05c_{\text{Cl}}^{1.94}$  ( $R^2 = 0.9944$ ).氯投加量为 8, 5, 3 mg/L ( $[\text{Cl}]_{0,T}/[4\text{-TBP}]_{0,T} = 38.7, 24.2, 14.5$ )的情况下,4-TBP 能被迅速降解( $t_{1/2} = 3.9, 8.2$  和  $12.1$  min),而在氯投加量 3 mg/L ( $[\text{Cl}]_{0,T}/[4\text{-TBP}]_{0,T} = 9.7, 4.8$ )时,4-TBP 降解缓慢( $t_{1/2} = 19.5, 38.3$  min).

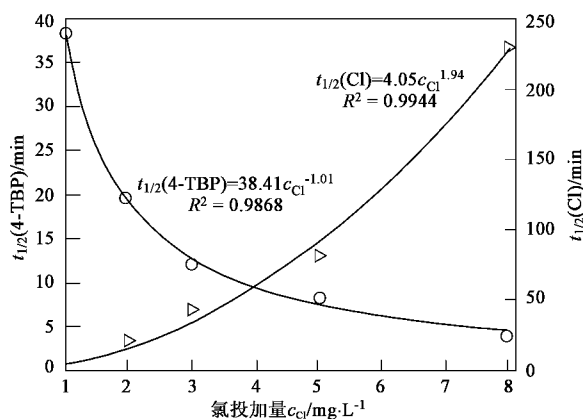


图 8 氯投加量对 4-TBP 和 HOCl 的半衰期的影响

Fig.8 Influence on half-life time of 4-TBP and HOCl with various initial concentration of chlorine

目前给水处理与污水处理已不再是相互独立的 2 个领域,污水处理作为污水、污泥处理后向公共水域排放的连接环节,与水资源密切相关.虽然许多内分泌干扰物能被生物有效降解,但是生活污水和工业废水的排放仍是导致水环境中环境内分泌干扰物污染的主要原因<sup>[16]</sup>,很多污水厂出水中已经检测出了内分泌干扰物的存在<sup>[17,18]</sup>.在当前的市政污水消毒工艺中,氯投加量一般为 1~4 mg/L, 2 mg/L 的氯投加量能在最小接触时间(15 min)内将 0.9 mg/L 的 4-TBP 去除 46%;而在饮用水消毒中,氯投加量一般为 1~3 mg/L,接触时间为 15~30 min,按照氯投加量为 3 mg/L,接触时间为 30 min 来计算,初始浓度为 0.9 mg/L 的 4-TBP 经过氯消毒工艺后被降解 74%,降解 95% 的 4-TBP 则需要 80 min.

虽然 4-TBP 能在氯消毒工艺被降解,但是本实验尚未对其降解产物进行分析.而在氯消毒过程中,一些内分泌干扰物转化成了毒性较强的氯代产物,所以经氯消毒后的溶液应显示出更强的毒性.有关研究<sup>[19]</sup>采用雌激素结合测定和酵母双杂交技术分

析发现,经过氯氧化的 BPA 溶液,其结合亲和力随着氯化时间的延长而增大,经氯氧化 60 min 后的亲和力是氯化前的 24 倍,表明了氯化消毒后的 BPA 溶液能引起较强的以 ER(雌激素受体)为介导的反应.同样在氯氧化过程中,NP 苯环上发生了取代反应生成氯代酚,壬基侧链断裂生成羟基取代产物,均为毒性较大的污染物,利用酵母双杂交试验对 NP 的氯消毒混合物进行测定,发现其具有抑制雌激素的作用.这预示着 4-TBP 的氯化产物也很有可能具有更高的内分泌干扰活性.

### 3 结论

(1)4-TBP 能在消毒工艺中被氯迅速氧化,在氯过量的情况下,其降解反应是二级动力学反应,并关于  $[4\text{-TBP}]_T$  和  $[\text{HOCl}]_T$  呈拟一级动力学关系.求出了不同 pH 下其二级反应动力学常数  $K_{\text{app}}$ .

(2)由于 4-TBP 和 HOCl 都同时存在分子和离子 2 种不同的形态,建立的它们之间基元反应的方程式,计算出了这些反应的速率常数  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_4$  和  $k_5$  分别为  $4.99(0.3) \times 10^6 \text{ L}^2 \cdot (\text{mol}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ 、 $2.5(0.20)$ 、 $6.0(0.36) \times 10^2$ 、 $1.96(0.15) \times 10^4$  和  $0 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ .

(3)根据当前饮用水和污水处理中的实际情况,评价了氯消毒工艺对 4-TBP 的去除效果,但是其降解产物和内分泌干扰活性的变化还需进一步研究.

致谢:本实验是在范玉柱、邵一凡、汤旭芳和许景英的协助下完成的,在此一并感谢!

### 参考文献:

- [1] Kazuhide Ishikawa. P-TERT-BUTYL PHENO [R]. SIDS Initial Assessment Report for 10 th SIAM. Japan: Ministry of Foreign Affairs, 2006.63 ~ 64.
- [2] Koichi Inoue, Yuriko Yoshie, Sachiko Kondo, *et al.* Determination of phenolic xenoestrogens in water by liquid chromatography with coulometric-array detection [J]. Journal of Chromatography A, 2002, **946** (1-2): 291 ~ 294.
- [3] Cevdet Uguz, Inci Eroglu, Yildiz Eroglu, *et al.* Alkylphenol concentrations in two rivers of Turkey [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2003, **14**(1): 87 ~ 88.
- [4] Gallard H, Von Gunten U. Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(5): 884 ~ 890.
- [5] Ge F, Zhu L Z, Chen H R. Effects of pH on the chlorination process of phenols in drinking water [J]. Hazard Mater, 2006, **133** (1-3): 99 ~ 105.
- [6] Hanna J V, Johnson W D, Quezada R A, *et al.* Characterization of aqueous humic substances before and after chlorination [J]. Environ

Sci Technol, 1991, **25**(6): 1160 ~ 1164.

[ 7 ] Marie Deborde, Sylvie RaBouan, Herve Gallard, *et al.* Aqueous Chlorination kinetics of some endocrine disruptors [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(21): 5577 ~ 5583.

[ 8 ] Gallard H, Von Gunten U. Chlorination of Phenols: Kinetics and Formation of Chloroform[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(5): 884 ~ 890.

[ 9 ] Rebenne L M, Gonzalez A C, Olson T M. Aqueous Chlorination Kinetics and Mechanism of Substituted Dihydroxybenzenes [ J ]. Environ Sci Technol, 1996, **30**: 2235 ~ 2242.

[10] Herve Gallard, Amelie Leclercq, Jean-Philippe Crou. Chlorination of bisphenol A: kinetics and by-products formation [ J ]. Chemosphere, 2004, **56** (5): 465 ~ 473.

[11] Wang T X, Margerum D W. Kinetics of Reversible Chlorine Hydrolysis: Temperature Dependence and General-Acid/Base - Assisted Mechanisms[J]. Inorg Chem, 1994, **33**(6): 1050 ~ 1055.

[12] Patnaik P, Yang M, Powers E. Phenol-chlorine reaction in environmental water: formation of toxic chlorophenol derivatives [J]. Am Lab New, 2000, **32** (19): 16.

[13] Boyce S D, Hornig J F. Reaction pathway of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acids [J]. Environ Sci Technol, 1983, **17** (4): 202 ~ 211.

[14] Watt B E, Malcolm R L, Hayes H M B, *et al.* Chipman, Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in waters from different watersheds in Britain and Ireland [ J ]. Water Research, 1996, **30** (6): 1502 ~ 1516.

[15] Larson R A, Weber E J. Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry[M]. London: Boca Raton, FL, 1994. 280.

[16] Harries J E. Estrogenic potency of effluent from two sewage treatment works in the United Kingdom[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, **18** (5): 932 ~ 937.

[17] Vader J S, Van Ginkel C G, Sperling F M, *et al.* Degradation of Ethinyl Estradiol by Nitrifying Activated Sludge [J]. Chemosphere, 2000, **41** (8): 1239 ~ 1243.

[18] Wolfgang Komer, Hanf V, Sohuller W, *et al.* Development of a sensitive E-screen assay for quantitative analysis of estrogenic activity in municipal sewage plant effluents[J]. The Science of the Total Environment, 1999, **225** (1-2): 33 ~ 48.

[19] Jianying Hu, Takako Aizawa, Shuiji ookubo. Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36** (9): 1980 ~ 1987.