

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.09.023

含盐水中苯并[a]芘在模拟太阳光下的降解*

张海静^{1,2} 胡学锋² 武永刚^{1**}

(1. 河北大学化学与环境科学学院, 保定, 071002;

2. 中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台, 264003)

摘要 主要研究了在模拟太阳光照射下, 含盐水溶液中苯并[a]芘(BaP)的光降解, 讨论了氯离子浓度、pH值、苯并[a]芘浓度、腐殖酸、助溶剂、电子供体、固体颗粒物等对苯并[a]芘光降解的影响. 这些影响因素从不同的路径促进或抑制苯并[a]芘的光降解, 得出了光照条件下 BaP 可能的转化路径. 同时通过进行 GC-MS 检测确定了苯并[a]芘光降解后有 6-氯代苯并[a]芘和苯并[a]芘二酮物质生成.

关键词 苯并[a]芘, 模拟太阳光, 光降解, 含盐水溶液.

Photodegradation of benzo [a] pyrene in salinity aqueous solutions under simulated solar light

ZHANG Haijing^{1,2} HU Xuefeng² WU Yonggang^{1**}

(1. College of Chemistry and Environmental Science, University of Hebei, Baoding, 071002, China;

2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Restoration, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China)

Abstract: Photodegradation of benzo [a] pyrene (BaP) in salinity aqueous solutions under simulated solar light was studied in this paper. Effect of Cl⁻ concentration, pH value, BaP concentration, HA, co-solvent, electron donor and particulate matters on the photodegradation of BaP was investigated. These influencing factors promoted or inhibited the photodegradation of BaP through different pathways, and possible photodegradation pathways were proposed. 6-chlorobenzo [a] pyrene and BaP-diones were identified by GC-MS as the products of photodegradation.

Keywords: benzo [a] pyrene (BaP), simulated solar light, photodegradation, salinity aqueous solutions.

多环芳烃(PAHs)指的是一类具有两个或多个复杂芳环的非极性物质. 它们具有极小的水溶性和较高的辛醇/水分配系数, 可以吸附在气体颗粒物表面, 也存在于湖泊河流等环境介质中, 作为持久性有机污染物广泛存在于环境中. 大部分 PAHs 是由自然界中有机物的不完全燃烧和人为因素造成污染产生的, 它们在环境中会经历化学转化(光解、水解等)、生物转化(生物降解、生物富集等)等过程发生自然降解. 有研究表明, 光降解对 PAHs 的降解转化起主要作用. 由于 π 键作用, PAHs 可以吸收紫外-可见区域的光, 其激发态反应活性强, 大多数被氧化分解, 转化为相应的产物^[1-4]. 在众多的 PAHs 中, 苯并[a]芘(BaP)最为常见, 被美国环保局列为优先控制污染物并成为研究的重点^[5]. 苯并[a]芘具有 5 个苯环结构, 属于高分子量的多环芳烃, 研究表明其具有遗传毒性^[6]. 已经有许多研究工作揭示了苯并[a]芘的降解行为, 但是对其降解影响因素的研究相对较少, 特别是在含盐水体中, 鲜见研究报道.

海水中氯化钠含量约为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 一般的淡水湖和河水中氯化钠含量在 $0.002-0.009 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2014年2月19日收稿.

* 国家自然科学基金(41076040)资助.

** 通讯联系人, Tel: 13383322209; E-mail: wuyonggang@hbu.edu.cn

之间,但是在江河入海的地方,水的含盐量在淡水与海水之间,称为半咸水。有的内陆海、咸沼泽和经雨水稀释的海岸上的湖水也属于半咸水,氯化钠含量在 $0.009\text{--}0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。一般水体 pH 值在 6—9 之间变化,有些碱性水体,如青海湖、达里湖等盐碱性湖泊含有大量碳酸盐, pH 值可达 9—11。我国学者通过对碱性湖泊青海湖中沉积物的检测发现有多种多环芳烃存在^[7],在这种含盐量高的碱性水环境中研究 PAHs 如何进行光反应具有一定实际意义。

本研究中选择苯并[a]芘为代表物,研究了在模拟太阳光下,含盐水溶液中苯并[a]芘的降解行为以及自然界中一些重要的光敏物质和环境因子存在条件下对其光降解规律的影响。光照条件下,苯并[a]芘受到激发,单线态的苯并[a]芘通过系间迁移转化为三线态的苯并[a]芘或者经光致电离和电子转移给 O_2 产生阳离子自由基,这些中间态都可能引起苯并[a]芘的降解。而光敏物质受到光照会产生¹ O_2 等活性氧物种,这些活性物质以不同方式与苯并[a]芘或其光反应中间态结合引起苯并[a]芘降解。通过改变溶剂组成、加入中间态或者活性氧物种抑制剂,考察 BaP 各种中间态及活性氧物种对其降解的作用。本研究将系统阐述这些物质是从何种途径以及如何促进或抑制苯并[a]芘的光降解,为探讨自然界中多环芳烃的光降解机理提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 苯并[a]芘标准试剂(99%)、甲醇(HPLC级 > 99.9%)、乙腈(HPLC级 > 99.9%) 购于 J&K 化学有限公司; 其他试剂均为分析纯。

仪器: CEL-HXF300/CEL-HXUV300 型氙灯光源购于北京中教金源科技有限公司; Waters2695-2998 高效液相色谱仪购于美国 Waters 公司; 安捷伦 7890A/5975C 气-质联用仪购于美国 Agilent 公司; 电子自旋共振仪 ESP300E 购于瑞士 Bruker 公司。

1.2 光化学实验

CEL-HXF300/CEL-HXUV300 型氙灯(加 $\lambda > 290\text{ nm}$ 滤光片)作为光源模拟太阳光,电流为 10 A,光密度为 $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。室温下,光反应实验在自制石英瓶中进行。在添加不同添加剂的条件下,配制苯并[a]芘初始浓度为 $0.005\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,氯化钠浓度为 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 10.3 的水溶液 40 mL(为使苯并[a]芘能够更好地溶解,实验中溶液采取加入 10% 的乙腈),依次取光反应液进行液相色谱检测。

加入固体颗粒物的反应液,取出后先离心 5 min ($3500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),取出上清液,剩余残留物中加入二氯甲烷进行超声萃取,每次 5 mL,反复 3 次,合并萃取液旋蒸至大约 1 mL,转入提前用正己烷活化的硅胶柱中,用 5 mL 正己烷二氯甲烷溶液洗脱(50:50, V/V),洗脱液旋蒸至干,准确加入 1 mL 乙腈定容,进行液相色谱检测(回收率大于 85%)。

1.3 分析方法

液相色谱检测条件: Waters Sunfire C18 分析柱($4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}, 5\text{ }\mu\text{m}$); 流动相水和乙腈的体积比为 1:9; 流速: $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 柱温: $30\text{ }^\circ\text{C}$; 进样量: $25\text{ }\mu\text{L}$ 。

气质检测条件: DB-5MS 毛细管柱($0.25\text{ mm}\times 30\text{ m}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$); 载气: 氦气, $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 采集模式: SCAN/SIM; 电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV; 进样口温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$; 传输线温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$; 进样方式: 不分流进样; 程序升温: 初始温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min; 以 $8\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 3 min; 以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 10 min。

电子自旋共振(ESR)检测¹ O_2 和 OH \cdot , 分别用 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)和 5,5-二甲-1-吡咯氮氧化物(DMPO)作为捕捉剂。自由基测试流程如下: 将待测溶液与 TEMP/DMPO 迅速混合后(最终浓度为 $80\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)装入毛细管,放置于谐振腔进行测定。光源为 Quanta-Ray Nd:YAG 激光器($\lambda = 355\text{ nm}$)。

2 结果与讨论

2.1 氯离子影响

自然界水体中最主要的离子之一——氯离子对有机污染物的转化有重要的影响。图 1 显示了模拟

太阳光照射下,不同氯离子浓度对 BaP 降解的影响.随着光照时间的延长,BaP 的含量不断减少,基本符合准一级反应动力学曲线.表 1 列出了反应速率常数和相关系数.加入的 Cl^- 浓度增多, k 值逐渐增大,说明 BaP 的光降解速率逐渐加快.由图 1 中也可以看出,随着 Cl^- 浓度增大,BaP 的光降解半衰期缩短.有研究发现,在有机污染物的光化学反应中, Cl^- 可以与三线态化合物发生反应^[8],另外对反应后溶液进行 GC-MS 检测发现 BaP 氯代产物——6-氯代苯并[a]芘的生成,确定 Cl^- 可通过下列方程式影响 BaP 的降解(公式(1)至(3)).在光照过程中 BaP 受到激发可产生 $^1\text{BaP}^*$, $^1\text{BaP}^*$ 通过系间窜越生成 $^3\text{BaP}^*$, Cl^- 可与 $^3\text{BaP}^*$ 相互作用生成一定的产物,从而促进 BaP 的光化学转化,并且随着 Cl^- 浓度增大,苯并[a]芘的氯代产物产量增加,这就加快了 BaP 的光降解.

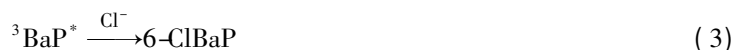


表 1 不同 Cl^- 浓度下,苯并[a]芘的光降解反应参数(初始浓度为 $0.005 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 BaP photodegradation reaction parameters with different Cl^- concentrations

氯离子浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	0.002	0.02	0.1	0.2
5 h 光降解量/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0024	0.0027	0.0036	0.0043	0.0044
速率常数 k/h^{-1}	0.12	0.16	0.25	0.68	0.79
相关系数	0.9912	0.9958	0.9944	0.9314	0.9597

2.2 pH 的影响

自然界的水体 pH 会影响水体中有机污染物的活性与存在状态,也会对多环芳烃的光降解速率产生一定的影响.如图 2 中所示,在含氯离子的水溶液中,不同 pH 下,BaP 的光降解率有很大区别.表 2 列出了准一级反应动力学速率常数 k 和相关系数,随着水溶液 pH 的增大,速率常数 k 值逐渐降低,光照 5 h 后苯并[a]芘的降解量由 $0.0047 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 减小到 $0.0036 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.整体规律是酸性条件下,BaP 的光降解速率大于中性和碱性条件.有报道称几乎所有多环芳烃的降解率在碱性溶液中比在酸性和中性溶液中慢很多,改变溶液的酸碱性会影响光反应速率,原因可能是分子的电子排布与 pH 有关^[9].另外, $^1\text{O}_2$ 能够加快 BaP 的光降解,酸性条件下, Cl^- 能够促进 $^1\text{O}_2$ 的产生^[10],从而促进 BaP 的光降解.

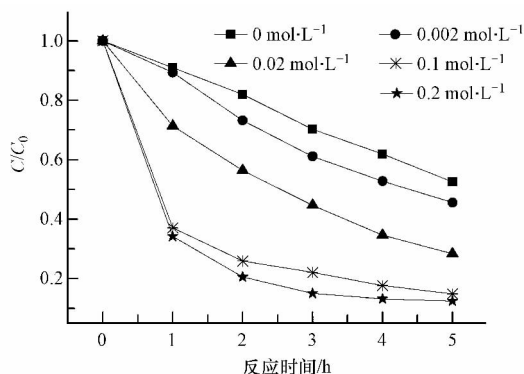


图 1 不同 Cl^- 浓度下,苯并[a]芘的光降解变化

Fig. 1 Photodegradation rate of BaP as a function of Cl^- concentrations

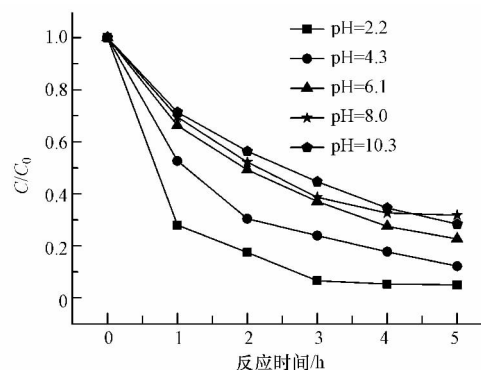


图 2 不同 pH 条件下,苯并[a]芘的光降解变化

Fig. 2 Photodegradation rate of BaP as a function of solution pH

表 2 不同 pH 值下,苯并[a]芘的光降解反应参数(初始浓度为 $0.005 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 2 BaP photodegradation reaction parameters in solutions with different pH values

pH	2.2	4.3	6.1	8.0	10.3
5 h 光降解量/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0047	0.0044	0.0039	0.0034	0.0036
速率常数 k/h^{-1}	0.86	0.48	0.33	0.31	0.25
相关系数	0.9720	0.9645	0.9916	0.9970	0.9944

2.3 底物苯并[a]芘浓度的影响

自然界的不同水体中 BaP 的含量和分布也不同, 反应溶液中不同初始浓度的 BaP 对其光降解速率的影响如图 3 所示. 在 0.001—0.01 mmol·L⁻¹ 范围内, 不同初始浓度的 BaP 都有不同程度的光降解. 表 3 列出了准一级反应动力学的速率常数 k 和相关系数. 随着 BaP 的初始浓度由 0.001 mmol·L⁻¹ 增加到 0.01 mmol·L⁻¹, 光照 5 h 后的降解量也由 0.001 mmol·L⁻¹ 增加到 0.0067 mmol·L⁻¹, 但是反应速率 k 却由 1.55 h⁻¹ 减小到 0.21 h⁻¹. 从表 3 可以看出, 随着 BaP 初始浓度的增大, 光降解速率减小, 可能是由于光降解过程中, 增大 BaP 的初始浓度, 单位分子所得到的光子量减少^[11], 导致 BaP 的降解速率降低. 另外, 溶液中溶解氧的含量不变, BaP 浓度较高时, 生成的中间产物较多, 中间产物与 BaP 竞争降解活性物种, 这些都可能导导致 BaP 降解速率降低.

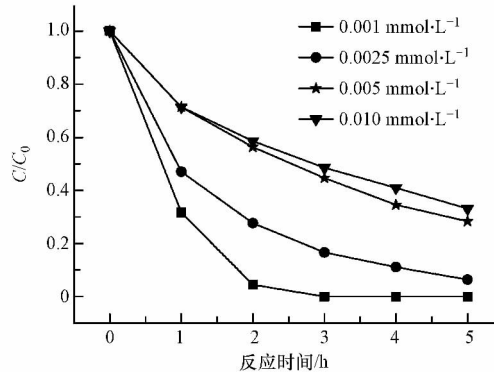


图 3 不同苯并[a]芘的初始浓度对其光降解的影响

Fig. 3 Photodegradation rate of BaP as a function of BaP initial concentration

表 3 光降解不同初始浓度苯并[a]芘的反应参数

Table 3 BaP photodegradation reaction parameters with different BaP initial concentrations

苯并[a]芘初始浓度/(mmol·L ⁻¹)	0.001	0.0025	0.005	0.01
5 h 光降解量/(mmol·L ⁻¹)	0.001	0.0023	0.0036	0.0067
速率常数 k /h ⁻¹	1.55	0.53	0.25	0.21
相关系数	0.9785	0.9913	0.9944	0.9859

2.4 O₂ 的影响

为了考察 O₂ 在苯并[a]芘光降解中的作用, 做了除氧对比实验, 如图 4 所示. 在除氧条件下, 光反应 1 h 以后, BaP 的降解率几乎不变, 半衰期大大增加, 说明 O₂ 在 BaP 的光降解过程中起到了重要作用. 虽然光反应 1 h 之内, BaP 降解 10%, 可能是由于除氧不完全造成的结果, 由此推测无论 BaP 通过何种途径降解, O₂ 都起到了一定作用. 此外, 也说明 BaP 在无氧条件下发生直接光降解的可能性不大.

2.5 腐殖酸的影响

腐殖酸是自然界水中广泛存在的重要天然光敏物质, 是水中最重要溶解性有机物质之一, 它对有机物的光降解的影响比较复杂. 有研究表明腐殖酸对多环芳烃的光降解有两种不同影响: (1) 腐殖酸吸收太阳光跃迁到激发态, 能够引发一系列自由基反应, 产生活性氧物种, 导致多环芳烃等有机物的降解; (2) 腐殖酸也会和多环芳烃等有机物竞争吸收光量子, 从而抑制其光解^[12-13]. 这两种截然不同的作用与腐殖酸的来源和结构有关. 在本实验条件下, 加入不同浓度的腐殖酸对苯并[a]芘的光降解速率的影响如图 5 所示. 表 4 列出了根据准一级反应动力学方程拟合后的反应速率常数和相关系数. 0—5 mg·L⁻¹ 浓度范围内, 随着腐殖酸浓度的增大, 反应速率常数 k 值逐渐增大, 反应 5 h 后苯并[a]芘的光降解量从 0.0036 mmol·L⁻¹ 增大到 0.005 mmol·L⁻¹, BaP 降解率达到了 100%, 说明腐殖酸的加入促进了 BaP 的光降解. 原因是腐殖酸受到光激发, 从基态 HA 跃迁到激发单线态¹HA*, ¹HA* 通过系间窜跃生成三线态³HA*, ³HA* 在 O₂ 的作用下促进溶液中¹O₂ 产量增多, 如公式 (4) 至 (5) 所示, 从而更多地¹O₂ 与 BaP 相互作用形成一定的产物, 促进 BaP 的光降解. 对光反应液进行 GC-MS 检测发现苯并[a]芘的氧化产物——苯并[a]芘二酮物质产生, 而加入腐殖酸的反应液中, 苯并[a]芘二酮物质的产量明

显增加,有研究表明 $^1\text{O}_2$ 促进苯并[a]芘氧化产物的形成^[14].

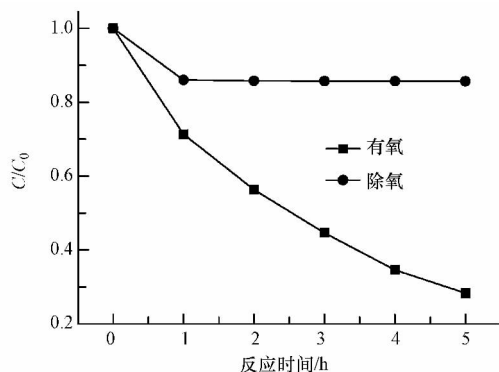


图4 除氧与有氧条件下,苯并[a]芘的光降解变化

Fig. 4 Photodegradation of BaP under aerated and oxygen-free conditions

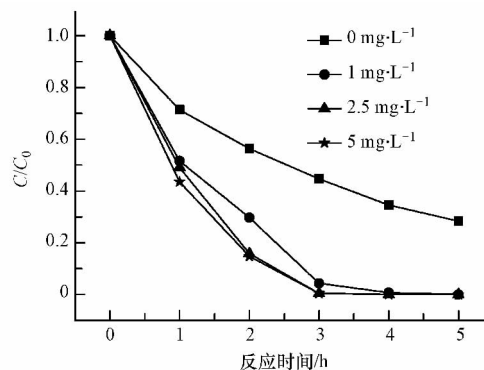


图5 加入不同浓度腐殖酸,苯并[a]芘的光降解变化

Fig. 5 Photodegradation rate of BaP as a function of HA concentrations

表4 加入不同腐殖酸浓度,苯并[a]芘的光降解反应参数(初始浓度为 $0.005 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 4 BaP photodegradation reaction parameters with different HA concentrations

腐殖酸浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	1	2.5	5
5 h 光降解量/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0036	0.005	0.005	0.005
速率常数 k/h^{-1}	0.25	0.61	0.92	0.96
相关系数	0.9944	0.9974	0.9830	0.9944

2.6 助溶剂的影响

实验过程中为了增加 BaP 的溶解性,反应液中均加入了 10% 乙腈作为助溶剂,研究了助溶剂的含量变化以及不同助溶剂对 BaP 光降解速率的影响.图 6(A) 显示了分别加入甲醇和乙腈作为助溶剂, BaP 的光降解速率变化.表 5 列出了不同助溶剂下的准一级反应动力学速率常数和相关系数.在甲醇-水体系中 k 值明显大于乙腈-水体系, BaP 的光降解速率加快.在光反应 5 h 后,在甲醇-水体系中 BaP 的降解率达到了 99% 以上,而在乙腈-水体系中 BaP 的降解刚达到 70%.另外,甲醇是 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂^[15],甲醇存在下, BaP 较高的降解速率说明 $\cdot\text{OH}$ 在 BaP 光降解过程中作用不大.这和乙腈-水体系用电子自旋共振(ESR)检测,没有发现 $\cdot\text{OH}$ 的信号的结果是一致的.一般认为,溶剂极性越强,多环芳烃光降解速率越快^[3],本实验结果可归结于此.

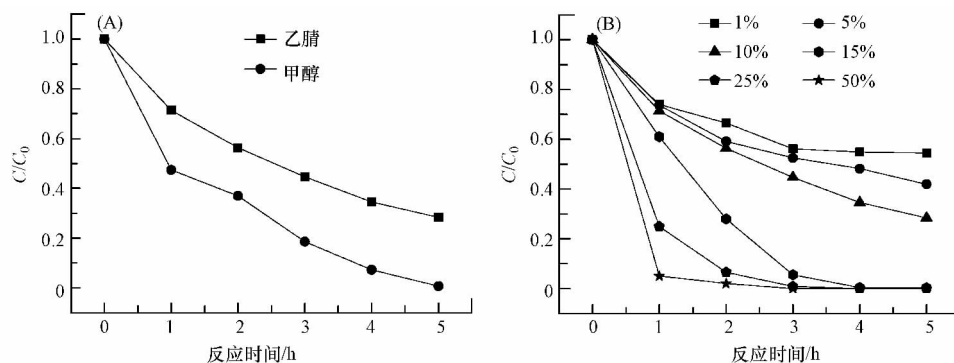


图6 分别加入 10% 甲醇和 10% 乙腈(A)和加入不同乙腈含量(B) 苯并[a]芘的光降解变化

Fig. 6 Photodegradation rate of BaP with 10% acetonitrile or 10% methanol(A), and different acetonitrile contents(B)

图 6(B) 显示了加入不同含量的乙腈的水溶液中 BaP 的光降解速率变化. 表 5 给出了不同乙腈含量下的准一级动力学速率常数和相关系数. 随着乙腈含量的增加, 速率常数 k 值变大, BaP 的光降解速率迅速增加, 反应 5 h 后 BaP 的光降解量由 $0.0022 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.005 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 乙腈含量为 50% 时, 光反应 1 h 时, BaP 的降解量达到了 95%. 原因是乙腈含量增多, 溶液的极性变大, 加快 BaP 的光降解, 此外随着乙腈含量的增加, 溶液中溶解氧、 $^1\text{O}_2$ 的含量会增加, 也会加快 BaP 的光降解.

表 5 不同助溶剂和不同乙腈含量, 苯并[a]芘的光降解反应参数(初始浓度为 $0.005 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 5 BaP photodegradation reaction parameters in different co-solvents and different acetonitrile contents

	甲醇	乙腈	乙腈含量					
			1%	5%	10%	15%	25%	50%
5 h 光降解量 / ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0049	0.0036	0.0022	0.0029	0.0036	0.0049	0.005	0.005
速率常数 k/h^{-1}	0.62	0.25	0.20	0.22	0.25	0.64	1.36	1.95
相关系数	0.9687	0.9944	0.9284	0.9638	0.9944	0.9834	0.9999	0.9139

2.7 电子供体的影响

Blough 等人^[16]在研究多环芳烃的光降解时提出多环芳烃可通过光致电离或电子转移给氧气产生 $\text{PAH}^{+\bullet}$. 为了考察 $\text{BaP}^{+\bullet}$ 对 BaP 降解的影响, 实验过程中加入了电子供体碘化钾和 3-氨基-2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷自由基 (3ap). 结果如图 7 所示. 表 6 列出了准一级动力学方程的反应速率常数和相关系数, 加入电子供体后, 速率常数 k 值变大, 说明加入 KI 和 3ap 均加快了苯并[a]芘的光降解. Blough 等人指出电子供体浓度足够高时, $\text{PAH}^{+\bullet}$ 被电子供体淬灭, 回到 PAH 基态, 如公式 (6) 所示, 其中 D 和 D_{ox} 为电子供体.

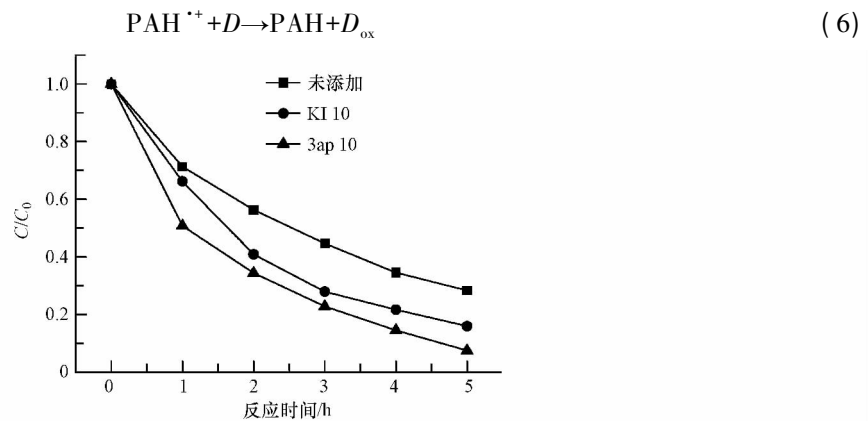


图 7 KI 和 3ap 的浓度分别为 $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 苯并[a]芘的光降解变化

Fig. 7 Photodegradation rate of BaP with of $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI and 3ap

在苯并[a]芘光降解实验中加入电子供体, 虽然抑制了 $\text{BaP}^{+\bullet}$ 的产生使其回到 BaP 基态, 但是随着光反应的进行, 回到基态的 BaP 不仅可以直接与 $^1\text{O}_2$ 等活性氧物种作用形成相应的产物, 也可以进一步受到光激发生成 $^1\text{BaP}^*$ 、 $^3\text{BaP}^*$. 这些激发态可以和 O_2 或其他活性氧物种反应形成降解产物. 如前所述, 激发态 $^3\text{BaP}^*$ 也可以与 Cl^- 结合生成氯代产物, 从而使 BaP 以另一种方式发生降解. 实验中通过对反应后的溶液进行 HPLC 检测得出加入电子供体后氯代产物的产量较高, 以上反应使苯并[a]芘的降解速率在电子供体存在下加快.

表 6 加入不同电子供体, 苯并[a]芘的光降解反应参数(初始浓度为 $0.005 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 6 BaP photodegradation reaction parameters in the presence of different electron donors

电子供体	无	3ap	KI
5 h 光降解量 / ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0036	0.0048	0.0044
速率常数 k/h^{-1}	0.25	0.49	0.37
相关系数	0.9944	0.9909	0.9877

2.8 固体颗粒物的影响

无论是在气体还是水溶液中,固体颗粒物都是环境中多环芳烃降解的重要影响因素.由于 BaP 在水中溶解度不大,其易与水中颗粒物结合,它在水体中主要存在于固相态中,而这些吸附在固相态上的 BaP 更易于分解.实验中分别加入了二氧化硅、三氧化铝、二氧化钛等固体颗粒物,实验结果如图 8 所示,表 7 列出了准一级反应速率常数和相关系数.3 种颗粒物的加入均降低了 BaP 的半衰期时间,加快了 BaP 的降解, TiO_2 对 BaP 光降解速率影响最大,反应速率常数 k 值也最大,其次是 Al_2O_3 和 SiO_2 . TiO_2 作为一种起光反应催化剂作用的半导体,对 PAHs 具有明显的催化氧化作用,能够加快 PAHs 在水环境中的光降解速率^[17],光照 TiO_2 表面能够产生电子空穴对,可与周围物质(H_2O 、 O_2 、 OH^-)作用生成活性自由基,促进多环芳烃的降解^[18].吸附在 Al_2O_3 和 SiO_2 表面的多环芳烃在光照条件下可以产生阳离子自由基,在 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 的作用下生成产物促进多环芳烃降解^[19].

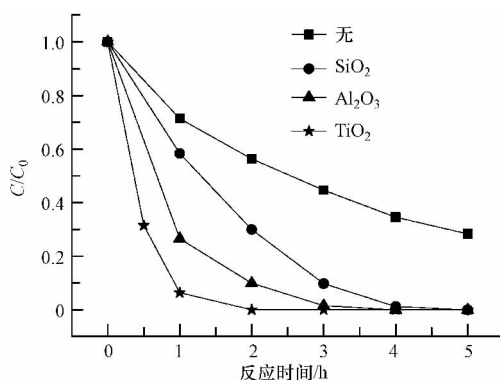


图 8 分别加入 0.2 g TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 时苯并[a]芘的光降解变化

Fig. 8 Photodegradation rate of BaP with addition of 0.2 g SiO_2 、 Al_2O_3 and TiO_2

表 7 加入不同固体颗粒物,苯并[a]芘的光降解反应参数(初始浓度为 $0.005 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 7 BaP photodegradation reaction parameters in the presence of different particulate matters

固体颗粒物	无	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2
5 h 光降解量/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.0036	0.005	0.005	0.005
速率常数 k/h^{-1}	0.25	0.60	1.15	1.38
相关系数	0.9944	0.9962	0.9927	0.9914

2.9 苯并[a]芘光降解机理探讨

叠氮化钠和抗坏血酸是 $^1\text{O}_2$ 和OH的淬灭剂^[20-23],文中利用淬灭实验来验证 BaP 光降解过程中是否有活性氧物种参与,结果如图 9 所示.叠氮化钠和抗坏血酸的加入对 BaP 的光降解起抑制作用,证明 BaP 的光降解过程中有活性氧参与, $^1\text{O}_2$ 等活性氧物种含量减少,BaP 光降解受到抑制.利用电子自旋共振(ESR)技术对反应液进行检测发现了明显的单线态氧信号,信号随光照时间增加而增强(图 10).

结合以上实验结果和相关研究^[16],推测出 BaP 可能的光降解反应过程如图 11 所示.路径一(电子转移机理):光照情况下,BaP 发生电子转移给 O_2 产生 BaP^+ , BaP^+ 在 H_2O 和 OH^- 作用下形成产物使 BaP 降解;路径二(能量转移机理):光照条件下,BaP 受到激发形成 $^1\text{BaP}^*$ 和 $^3\text{BaP}^*$, $^1\text{BaP}^*$ 和 $^3\text{BaP}^*$ 进一步与 O_2 作用可形成 $^1\text{O}_2$ 等活性氧物种,活性氧物种与 BaP 结合形成产物,促进 BaP 降解.同时产生的 $^3\text{BaP}^*$ 可与 Cl^- 结合形成氯代产物,促进 BaP 的光降解.此外,在模拟太阳光照射下,BaP 还可以进行直接光降解,光致电离产生 BaP^+ ,生成相应地产物,但在该反应体系中,BaP 的直接光解对其降解贡献不大.

实验过程中,考察了含盐水溶液中苯并[a]芘光降解后的产物,目前确定 6-氯代苯并[a]芘和苯并[a]芘二酮物质的生成(检测到两种苯并[a]芘二酮,具体尚未明确,分别标记为 a-苯并[a]芘二酮和 b-苯并[a]芘二酮),GC-MS 谱图和质谱图如图 12 所示,其他未知产物将进一步研究.

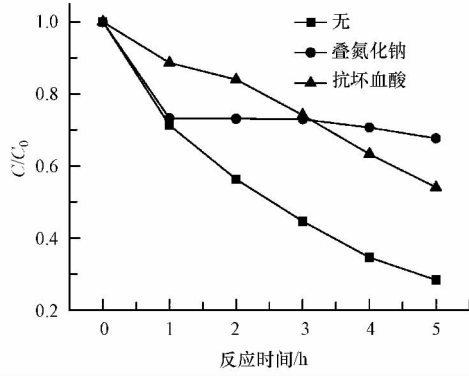


图9 叠氮化钠和抗坏血酸(100 mg·L⁻¹)对苯并[a]芘光降解的影响

Fig. 9 Photodegradation rate of BaP with addition of 100 mg·L⁻¹ NaN₃ and ascorbic acid

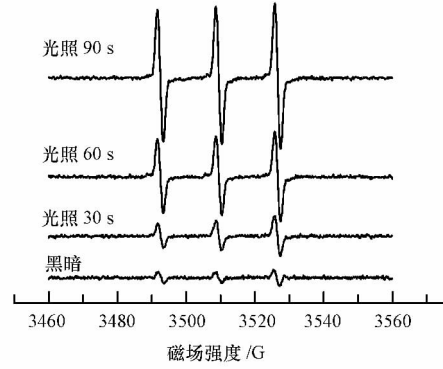


图10 光照前后反应体系中单线态氧的电子自旋共振谱

Fig. 10 ESR spectra of ¹O₂ in the system after irradiation

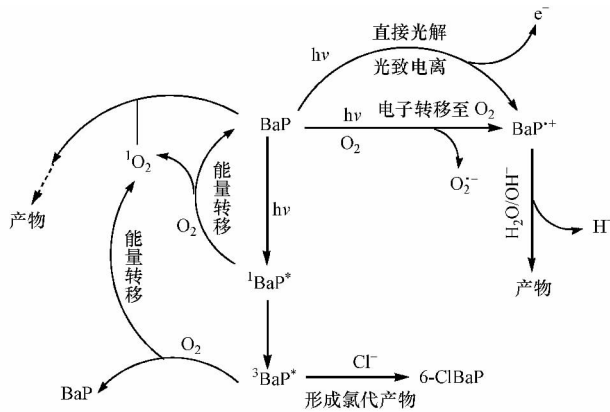


图11 苯并[a]芘可能的光降解路径

Fig. 11 Possible photochemical pathways of BaP

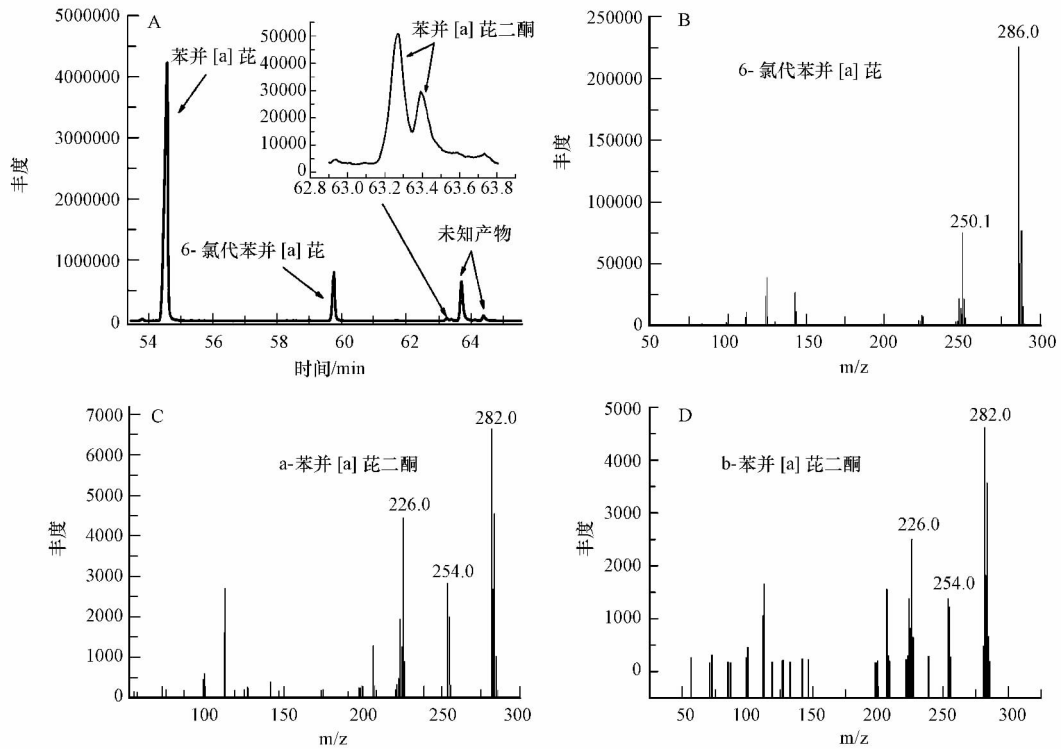


图12 6-氯代苯并[a]芘和苯并[a]芘二酮类物质的 GC-MS 色谱图(A)和质谱图(B、C、D)

Fig. 12 GC-MS chromatogram (A) and MS spectra (B, C, D) of 6-ClBaP and BaP-diones

3 结论

本实验研究了含盐水溶液中苯并[a]芘的光降解,讨论了溶液中氯离子浓度、pH 值变化、底物苯并[a]芘浓度、有氧与否等和加入腐殖酸、助溶剂、电子供体、固体颗粒物和自由基淬灭剂等对苯并[a]芘光降解的影响。实验结果表明,这些因素可以从不同途径促进或抑制苯并[a]芘的光降解,进一步证明苯并[a]芘可以通过多种路径进行光降解。苯并[a]芘光降解后的产物 6-氯代苯并[a]芘和苯并[a]芘二酮物质等较苯并[a]芘来说具有更强的毒性和持久性,因此探讨环境因素对苯并[a]芘光解后产物的影响具有重要的意义,这也是今后研究的重点。

参 考 文 献

- [1] Shemer H, Linden K G. Photolysis, oxidation and subsequent toxicity of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters [J]. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 187(2/3): 186-195
- [2] Muff J, Søgaard E G. Identification and fate of halogenated PAHs formed during electrochemical treatment of saline aqueous solutions [J]. *Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1993-2000
- [3] Kot-Wasik A, Dabrowska D, Namiesnik J. Photodegradation and biodegradation study of benzo(a) pyrene in different liquid media [J]. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 168(1/2): 109-115
- [4] Mallakin A, George Dixon D, Greenberg B M. Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation [J]. *Chemosphere*, 2000, 40(12): 1435-1441
- [5] Ohnuki G, Toyooka T, Ibuki Y. UVB in solar-simulated light causes formation of BaP-photoproducts capable of generating phosphorylated histone H2AX [J]. *Mutation Research*, 2010, 702(1): 70-77
- [6] Juhasz A L, Naidu R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2000, 45(1/2): 57-88
- [7] 郭建阳, 廖海清, 张摇, 等. 青海湖沉积物中多环芳烃的沉积记录 [J]. *生态学杂志*, 2011, 30(7): 1467-1472
- [8] Brigante M, Charbouillot T, Vione D, et al. Photochemistry of 1-nitronaphthalene: A potential source of singlet oxygen and radical species in atmospheric waters [J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114, 2830-2836
- [9] Miller J S, Olejnik D. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. *Water Research*, 2001, 35(1): 233-243
- [10] Rosen H, Klebanoff S J. Formation of singlet oxygen by the myeloperoxidasemediated antimicrobial system [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1977, 25(7): 4803-4810
- [11] 张楠, 刘国光, 刘海津, 等. 双氯芬酸在水环境中光降解的初步研究 [J]. *环境化学*, 2013, 32(1): 42-47
- [12] Xia X, Li G, Yang Z, et al. Effects of fulvic acid concentration and origin on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution: Importance of active oxygen [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4): 1352-1359
- [13] Schlautman M A, Morgan J J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials [J]. *Environmental Science Technology*, 1993, 27(5): 961-969
- [14] Lee-Ruff E, Kazarians-Moghaddam H, Katz M. Controlled oxidations of benzo[a] pyrene [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1986, 64(7): 1297-1303
- [15] Asmus K D, Mockel H, Henglein A. Pulse radiolytic study of the site of OH radical attack on aliphatic alcohols in aqueous solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77(10): 1218-1221
- [16] Fasnacht M P, Blough N V. Mechanisms of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37(24): 5767-5772
- [17] Wen S, Zhao J, Sheng G, et al. Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(6): 871-877
- [18] Micic O I, Zhang Y, Cromack K R, et al. Trapped holes on TiO₂ colloids studied by electron paramagnetic resonance [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(28): 1211-1283
- [19] Fioressi S, Arce R. Excited states and intermediate species of benzo[e] pyrene photolyzed in solution and adsorbed on surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(31): 5968-5975
- [20] Sáenz D H, Xia Q, Fu P P. UVA Photoirradiation of methylated benzo[a] pyrene and benzo[e] pyrene leading to induction of lipid peroxidation [J]. *Journal of Environmental Research and Public Health*, 2007, 4(2): 153-157
- [21] Xia Q, Chiang H M, Yin J J, et al. UVA photoirradiation of benzo[a] pyrene metabolites: Induction of cytotoxicity, reactive oxygen species, and lipid peroxidation [J]. *Toxicology and Industrial Health*, 2013, 29(4): 1-13
- [22] Hasty N, Merkel P B, Radlick P, et al. Role of azide in singlet oxygen reactions: Reaction of azide with singlet oxygen [J]. *Tetrahedron Letters*, 1972, 13(1): 49-52
- [23] Bodannes R S, Chan P C. Ascorbic acid as a scavenger of singlet oxygen [J]. *FEBS Letters*, 1979, 105(9): 195-196