

基金资助声明

本研究承国家自然科学基金面上项目（22076080）资助。

目 录

摘 要	V
ABSTRACT	VI
缩略词汇表	VIII
第一章 绪论	1
1.1 水环境中的 PPCPs.....	1
1.1.1 水环境中 PPCPs 的来源.....	2
1.1.2 PPCPs 对水环境的影响.....	4
1.2 PPCPs 在水环境中的迁移转化.....	5
1.3 PPCPs 在水环境中的光化学降解.....	7
1.3.1 直接光解.....	7
1.3.2 间接光解.....	8
1.4 NO ₂ ⁻ 介导的间接光解.....	10
1.4.1 NO ₂ ⁻ 的光化学活性.....	10
1.4.2 光化学过程中硝基副产物的形成和危害.....	14
1.5 研究意义及内容.....	15
1.6 技术路线.....	17
第二章 UV ₃₆₅ 光照下 NO ₂ ⁻ 敏化光解对氯间二甲苯酚和苯氯酚	19
2.1 材料与方法.....	19
2.1.1 实验材料.....	19
2.1.2 实验方法.....	20
2.2.3 分析方法.....	22
2.2.4 动力学模型.....	23
2.2.5 理论计算.....	24
2.2 结果与讨论.....	25
2.2.1 PCMX 和 CP 的光解动力学.....	25
2.2.2 活性物种.....	27
2.2.3 二级速率常数.....	28
2.2.4 中间产物和转化路径.....	29
2.2.5 PCMX 的硝化产物	39
2.2.6 NOM 的影响	41
2.2.7 水质的影响.....	42

2.3 小结.....	43
第三章 UV₂₅₄ 光照下酚类污染物的直接光解和间接光解.....	45
3.1 材料与方法.....	45
3.1.1 实验材料和试剂.....	45
3.1.2 实验方法.....	46
3.1.3 分析方法.....	47
3.2 结果和讨论.....	48
3.2.1 光谱学表征.....	48
3.2.2 酚类污染物的直接光解.....	49
3.2.3 NO ₂ ⁻ 敏化光解酚类污染物	51
3.2.4 酚类污染物与 HO•和 NO ₂ •的反应活性	52
3.2.5 NO ₂ ⁻ 敏化光解酚类污染物的产物及机理	53
3.2.6 NOM 的影响	65
3.2.7 水质的影响.....	67
3.3 小结.....	68
第四章 结论	71
4.1 总结.....	71
4.2 创新点.....	71
4.3 不足和展望.....	71
参考文献	70
攻读学位期间取得的学术成果	87
致 谢	89

图目录

图 2-1 UV ₃₆₅ 光反应器示意图	20
图 2-2 PCMX、CP 和 NO ₂ ⁻ 的 UV-Vis 吸收光谱	25
图 2-3 PCMX 和 CP 在 UV ₃₆₅ /NO ₂ ⁻ 过程中的光解	26
图 2-4 不同浓度条件下 NO ₂ ⁻ 敏化光解 PCMX 和 CP 的 表观速率常数.....	26
图 2-5 PCMX 存在和不存在条件下 NO ₂ ⁻ 光解生成 NO ₃ ⁻	27
图 2-6 淬灭剂对 NO ₂ ⁻ 敏化光解 PCMX/CP 的影响	28
图 2-7 抗菌剂 (AA) 与参照物 (<i>p</i> CBA) 的 ln (C ₀ /C) 的线性关系	29
图 2-8 PCMX 单羟基化产物及其同分异构体的质谱碎裂模式.....	30
图 2-9 NO ₂ ⁻ 敏化光解 PCMX 生成羟基化和硝化产物的机制	32
图 2-10 同位素标记 ¹⁵ N-NO ₂ ⁻ 实验中硝化 PCMX 的生成	33
图 2-11 PCMX 在 NO ₂ ⁻ 敏化光解过程中的转化途径	33
图 2-12 同位素标记 ¹⁵ N-NO ₂ ⁻ 实验中硝化 CP 的生成	37
图 2-13 CP 在 NO ₂ ⁻ 敏化光解过程中的转化途径	37
图 2-14 NO ₂ ⁻ 在光照条件下的转化机制	40
图 2-15 不同条件下硝化 PCMX 在 NO ₂ ⁻ 敏化光解过程中的生成	41
图 2-16 MRNOM 对 NO ₂ ⁻ 敏化光解 PCMX 和 CP 的影响	42
图 2-17 不同水质对 NO ₂ ⁻ 敏化光解 PCMX 和 CP 的影响	43
图 3-1 BPA、ATP、SAL、BP1 和 NO ₂ ⁻ 的 UV-Vis 吸收光谱	48
图 3-2 SAL 的荧光发射光谱	49
图 3-3 酚类污染物直接光解和间接光解的表观速率常数以及 <i>i</i> -PrOH 的影响	51
图 3-4 BPA 硝化产物的提取离子色谱 (上) 和 MS/MS 质谱 (下)	54
图 3-5 UV ₂₅₄ 辐照下 NO ₂ ⁻ 敏化光解 BPA 的转化途径	55
图 3-6 ATP 硝化产物的提取离子色谱 (上) 和 MS/MS 质谱 (下)	58
图 3-7 UV ₂₅₄ 辐照下 NO ₂ ⁻ 敏化光解 ATP 的转化途径	58
图 3-8 SAL 硝化产物的提取离子色谱 (上) 和 MS/MS 质谱 (下)	61
图 3-9 UV ₂₅₄ 辐照下 NO ₂ ⁻ 敏化光解 SAL 的转化途径	62
图 3-10 BP1 硝化产物的提取离子色谱 (上) 和 MS/MS 质谱 (下)	63
图 3-11 UV ₂₅₄ 辐照下 NO ₂ ⁻ 敏化光解 BP1 的转化途径	64
图 3-12 不同浓度 SRNOM 对酚类污染物直接光解和 NO ₂ ⁻ 敏化光解的影响	67
图 3-13 水质对酚类污染物直接光解和 NO ₂ ⁻ 敏化光解的影响	68

表目录

表 1-1 本研究中目标酚类污染物的物理化学性质	16
表 2-1 本实验所用废水和沼泽水的理化参数	20
表 2-2 HPLC 分析本实验所用化合物的具体参数	22
表 2-3 淬灭剂对 HO•和 NO ₂ •贡献的影响	28
表 2-4 PCMX 分子结构中各原子上的前线电子密度	31
表 2-5 NO ₂ ⁻ 敏化光解 PCMX 生成的中间产物的质谱数据和分子结构	34
表 2-6 CP 分子结构中各原子上的前线电子密度	37
表 2-7 NO ₂ ⁻ 敏化光解 CP 生成的中间产物的质谱数据和分子结构	38
表 3-1 本实验所用废水的理化参数	45
表 3-2 HPLC 分析目标化合物的具体参数	47
表 3-3 UV ₂₅₄ 辐照下 NO ₂ ⁻ 敏化光解酚类污染物的动力学参数	52
表 3-4 酚类污染物与 HO•和 NO ₂ •反应的二级速率常数	53
表 3-5 NO ₂ ⁻ 敏化光解 BPA 生成的中间产物的质谱数据和分子结构	55
表 3-6 NO ₂ ⁻ 敏化光解 ATP 生成的中间产物的质谱数据和分子结构	59
表 3-7 NO ₂ ⁻ 敏化光解 SAL 生成的中间产物的质谱数据和分子结构	62
表 3-8 NO ₂ ⁻ 敏化光解 BP1 生成的中间产物的质谱数据和分子结构	64
表 3-9 SRNOM 对 NO ₂ ⁻ 敏化光解酚类污染物的光屏蔽作用	66

亚硝酸盐敏化光解典型酚类污染物

摘要

药物和个人护理品 (PPCPs) 因其广泛应用和潜在毒性成为近年来备受关注的新兴污染物。PPCPs 可通过多种途径进入天然水环境中。光化学降解, 包括直接光解和间接光解, 是 PPCPs 在阳光辐照水体中转化和归趋的重要途径。亚硝酸盐 (NO_2^-) 是一种天然光敏剂, 在光照下可产生羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$) 和氮氧自由基 (如 $\text{NO}\cdot$ 、 $\text{NO}_2\cdot$) 等活性物质, 从而影响水中 PPCPs 的转化和归趋。紫外光解已越来越多地用于杀灭废水中水生致病菌。在光照过程中, 废水中微量有机污染物可受到直接光解和 NO_2^- 间接光解的作用。为进一步了解 PPCPs 等污染物在模拟太阳光和 UV 辐照下的光化学行为, 本文系统研究了水溶液中 NO_2^- 敏化光解典型酚类污染物的反应动力学和转化机制。研究表明, 在 UV_{365} 照射下, NO_2^- 敏化光解对氯间二甲苯酚 (PCMX) 和苯氯酚 (CP) 遵循假一级动力学规律, 且随着 NO_2^- 浓度增大, 光解速率常数呈非线性增加。双酚 A (BPA)、对乙酰氨基酚 (ATP)、沙丁胺醇 (SAL) 和 2, 4-二羟基二苯甲酮 (BP1) 在 UV_{254} 照射下可发生直接光解, 表明这些酚类污染物具有较高的光化学活性。在 NO_2^- 敏化光解过程中, 通过光屏蔽因子计算和自由基淬灭实验定量分析了直接光解和间接光解的相对贡献。结果表明, 直接光解是 ATP 转化的主要方式, 而 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{NO}_2\cdot$ 是导致其它 5 种酚类污染物发生敏化光解的主要活性物质。根据动力学模型计算出 PCMX、CP、BPA、SAL 以及 BP1 和 $\text{NO}_2\cdot$ 反应的二级速率常数分别为 2.74×10^4 、 6.94×10^4 、 2.25×10^4 、 1.35×10^4 和 $2.44 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。高分辨质谱 (HRMS) 分析表明, NO_2^- 敏化光解酚类污染物可生成一系列羟基化、硝化、亚硝化、二聚化及烷基支链裂解产物。根据光解产物, 我们阐明了 NO_2^- 敏化光解酚类污染物的分子机制和转化路径。 $^{15}\text{NO}_2^-$ 同位素标记实验表明, 光产物的硝基和亚硝基来源于 NO_2^- -N。反应条件, 如溶解氧和 $\text{HO}\cdot$ 淬灭剂可显著影响中间产物 4-氯-3,5-二甲基-2-硝基苯酚 (硝化 PCMX) 的生成。天然有机物 (NOM) 作为光敏剂、光屏蔽剂和自由基淬灭剂, 在酚类污染物的直接光解和 NO_2^- 敏化光解过程中扮演复杂角色。废水组分如硝酸盐 (NO_3^-) 和有机质 (EfOM) 可促进 BPA、SAL 和 BP1 在废水中光解。研究结果深化了 NO_2^- 对酚类有机污染物在阳光照射天然水体和 UV 照射废水水质中光化学行为的认识。

关键词: 酚类污染物; PPCPs; 亚硝酸盐; 敏化光解; 硝化副产物

ABSTRACT

Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) have become a group of emerging contaminants in recent years due to their widespread application and potential toxicity. PPCPs are released into the natural aquatic environment via a variety of routes. Photochemical degradation, including direct and indirect photolysis, is an important pathway for the transformation and fate of PPCPs in sunlit surface waters. Nitrite (NO_2^-) is a natural photosensitizer, which can produce hydroxyl radical ($\text{HO}\bullet$) and nitrogen oxide radicals (such as $\text{NO}\bullet$, $\text{NO}_2\bullet$), thus affecting the transformation and fate of PPCPs in waters. UV photolysis has increasingly been used to disinfect water-born pathogens in wastewaters. During irradiation, trace organic contaminants in wastewater can be transformed by both direct and NO_2^- -induced-indirect photolysis. In order to further understand the photochemical behavior of PPCPs and other pollutants under simulated sunlight and UV irradiation, the reaction kinetics and transformation mechanisms of NO_2^- -sensitized photodegradation of typical phenolic organic contaminants in aquatic solutions were systematically studied in this thesis. Results show that NO_2^- -sensitized photolysis of 4-chloro-3,5-dimethylphenol (PCMX) and chlorophenol (CP) followed pseudo-first-order kinetics, and the photolysis rate constants increased nonlinearly with the increase of NO_2^- concentration under UV_{365} irradiation. Direct photolysis of bisphenol A (BPA), acetaminophen (ATP), salbutamol (SAL), and 2,4-dihydroxydibenzophenone (BP1) in solutions occurred under UV_{254} irradiation, indicating that these phenolic contaminants have high photochemical reactivity. The relative contributions of direct and indirect photolysis were quantitatively analyzed by light screening factor calculation and radical quenching experiments. The result shows that direct photolysis was the main pathway for ATP photodegradation, while $\text{HO}\bullet$ and $\text{NO}_2\bullet$ were the main reactive species contributing to photosensitization of the other five phenolic contaminants. According to the kinetic model, the second-order rate constants between PCMX, CP, BPA, SAL, BP1 and $\text{NO}_2\bullet$ were determined to be 2.74×10^4 , 6.94×10^4 , 2.25×10^4 , 1.35×10^4 , and $2.44 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. High-resolution mass spectrometry (HR-MS) analyses showed that NO_2^- -sensitized photolysis of phenolic contaminants produced a series of intermediate products, including hydroxylated, nitrated, nitrosated, dimerized, and alkyl chain cleaving derivatives. On the basis of identified products, the underlying molecular mechanisms and transformation pathways for NO_2^- -sensitized photolysis of phenolic organic contaminants were elucidated. Experiments with isotopically labelled nitrite ($^{15}\text{NO}_2^-$) showed that the nitro- and nitroso-substituents of intermediate products were derived from NO_2^- -N. Reaction conditions, such as dissolved oxygen and $\text{HO}\bullet$ scavenger, could significantly affect the formation of 4-chloro-3,5-dimethyl-2-nitrophenol (nitrated PCMX). Natural organic matter (NOM), as a photosensitizer as well as light screening and radical quenching agents, played

a complex role in the direct and NO_2^- -sensitized photolysis of phenolic contaminants. Wastewater components, such as nitrate (NO_3^-) and organic matter (EfOM), could promote the photolysis of BPA, SAL and BP1 in wastewater matrix. These results deepened our understanding of the photochemical behavior of phenolic contaminants in sunlit natural waters and UV-irradiated wastewaters.

KEY WORDS: Phenolic contaminants; PPCPs; Nitrite; Sensitized photolysis; Nitrated byproduct

缩略词汇表

缩写	英文名称	中文名称
AMR	antimicrobial resistance	抗生素耐药性
ARB	antibiotic resistant bacteria	抗生素耐药菌
ARG	antibiotic resistance gene	抗生素耐药基因
ATP	acetaminophen	对乙酰氨基酚
BAR	barnidipine	巴尼地平
BP1	2,4-dihydroxybenzophenone	2,4-二羟基二苯甲酮
BP3	2-hydroxyl-4-methoxyl benzophenone	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮
BP4	2-hydroxyl-4-methoxyl benzophenone-sulfonic acid	2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸二苯甲酮
BPA	bisphenol A	双酚 A
CDOM	chromophoric dissolved organic matter	发色溶解性有机质
CEC	contaminant of emerging concern	新兴污染物
$\text{CO}_3^{\cdot-}$	carbonate radical	碳酸根自由基
CO_3^{2-}	carbonate	碳酸根
CP	2-benzyl-4-chlorophenol	2-苄基-4-氯酚（苄氯酚）
4-CP	4-chlorophenol	4-氯酚
DEET	<i>N, N</i> -diethyl-m-methylaniline	<i>N,N</i> -二乙基-3-甲基苯胺
DFT	density functional theory	密度泛函理论
DOM	dissolved organic matter	溶解性有机质
$^1\text{DOM}^*$	singlet state dissolved organic matter	单重态溶解性有机质
$^3\text{DOM}^*$	triplet state dissolved organic matter	三重态溶解性有机质
EDCs	endocrine disrupting chemicals	内分泌干扰物
EfOM	wastewater derived organic matter	废水来源的有机质
EPR	electron paramagnetic resonance	电子顺磁共振
ESI	electrospray ionization source	电喷雾离子源
FA	formic acid	甲酸
FEDs	frontier electron densities	前线电子密度
HCO_3^-	bicarbonate	碳酸氢根
$\text{HO}\cdot$	hydroxyl radicals	羟基自由基
HNO_2	nitrous acid	亚硝酸
HOMO	highest occupied molecular orbital	最高占据分子轨道

HPLC	high performance liquid chromatography	高效液相色谱
HRMS	high resolution mass spectrometry	高分辨质谱
HRT	hydraulic retention time	水力停留时间
IHSS	International Humic Substance Society	国际腐殖质协会
<i>i</i> -PrOH	isopropanol	异丙醇
ISC	intersystem crossing	系内窜越
LP-Hg	low pressure-Hg	低压汞
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	最低未占据分子轨道
MCPA	2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid	2-甲基-4-氯苯氧乙酸
MeOH	methanol	甲醇
MPA	medroxyprogesterone	醋酸甲羟孕酮
MRNOM	Mississippi natural organic matter	密西西比河天然有机质
MS	mass spectrometry	质谱
NH ₂ Cl	monochloramine	一氯胺
nitro-PCMX	4-chloro-3,5-dimethyl-2-nitrophenol	4-氯-3,5-二甲基-2-硝基酚
NMR	nuclear magnetic resonance	核磁共振
NO [•]	nitrogen oxide radical	一氧化氮自由基
NO ₂ ⁻	nitrite	亚硝酸盐
NO ₂ [•]	nitrogen dioxide radical	二氧化氮自由基
NO ₃ ⁻	nitrate	硝酸盐
NOM	natural organic matter	天然有机质
³ NOM*	triplet state natural organic matter	三重态天然有机质
NSAIDs	non-steroidal antiinflammatory drugs	非甾体抗炎药
O ₂ ^{•-}	superoxide	超氧阴离子
¹ O ₂	singlet oxygen	单线态氧
<i>p</i> CBA	<i>para</i> -chlorobenzoic acid	对氯苯甲酸
PCMX	4-chloro-3, 5-dimethylphenol	4-氯-3,5-二甲基苯酚
PCPs	personal care products	个人护理品
PhACs	pharmacologically active compounds	药物活性化合物
PNA	<i>p</i> -nitroanisole	对硝基苯甲醚
PPCPs	pharmaceuticals and personal care products	药物和个人护理品
PPRIs	photochemically produced reactive intermediates	光化学生成的活性中间体
pyr	pyridine	吡啶

RNS	reactive nitrogen species	活性氮物质
RQ	risk quotient	风险商
SAL	salbutamol	沙丁胺醇
SOC	spin-orbit coupling	自旋轨道耦合
SPE	solid phase extraction	固相萃取
SRNOM	Suwannee River natural organic matter	萨旺尼河天然有机质
SRT	sludge retention time	污泥停留时间
TBA	tertiary butanol	叔丁醇
UV	ultraviolet	紫外线
UV-Vis	UV-visible	紫外-可见
WWTPs	wastewater treatment plants	污水处理厂

第一章 绪论

1.1 水环境中的 PPCPs

药品和个人护理品 (PPCPs)、内分泌干扰物 (EDCs)、工业合成化学品等物质是水环境中常见的痕量有机污染物^[1-4]。这些污染物可对水生生物及人体健康产生急性或慢性毒性 (如干扰内分泌、损伤细胞、诱导基因突变等), 具有潜在的生态风险^[2, 5, 6]。其中, PPCPs 泛指用于人类和动物医疗健康和护理的一大类产品^[7], 包括处方药和非处方药^[8]。PPCPs 组分复杂且种类繁多, 包括抗生素、激素、固醇、消炎止痛药、抗癫痫药、抗血脂抗高血压药、防腐剂、减肥药、避孕药、镇静剂等各类药物, 还包含防晒剂、化妆品、洗发剂、香料、杀菌消毒剂等各种护理品^[9]。PPCPs 含有氨基、羧基、酚羟基等各种官能团, 具有较强的生物活性。PPCPs 具有生物难降解性、蓄积性和持久性, 在水环境中痕量 PPCPs 可对水生生态系统造成潜在危害^[10]。目前, 在全国各地城镇污水、河水、海水、地下水以及饮用水等各类水环境介质中均检测到 PPCPs 的广泛存在, 浓度通常在 ng L^{-1} - $\mu\text{g L}^{-1}$ 之间^[11-17]。

污水处理厂 (WWTPs) 是重要的污染点源, 也是 PPCPs 等各种有机污染物汇集之场所。Behera 等人^[18]考察了韩国蔚山 5 个 WWTPs 中抗生素、激素等 20 种 PPCPs 的分布情况, 均检测到 17 种 PPCPs 的存在, 其中对乙酰氨基酚 (ATP)、阿替洛尔和林可霉素在污水中浓度高达 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ 以上。经过废水处理系统处理 12 h 后, 抗生素磺胺甲噁唑、抗高血压药物美托洛尔和抗癫痫药物卡马西平的去除效率不到 30%。Ramírez-Morales 等人^[19]分析并评估了哥斯达黎加 WWTPs 中 70 种药物活性成分 (PhACs) 的分布和潜在危害性。通过对 70 种活性成分的筛选, 检测出 33 种 PhACs 残留物, 主要来自抗生素、镇痛剂/非甾体抗炎药 (NSAIDs) 和精神病药物, 其中广泛存在的是 1,7-二甲基黄嘌呤、咖啡因、ATP、布洛芬、萘普生、酮洛芬和吉非罗齐。咖啡因、吉非罗齐、强力霉素在 WWTPs 出水中的浓度最高, 分别达到 6.42、1.32、 $0.75 \mu\text{g L}^{-1}$ 。生态毒理分析表明, 利培酮、洛伐他汀、苯海拉明、甲氧苄啶和氟西汀具有中高等危害性。Adeleye 等^[16]在最近的综述中系统分析了 PPCPs 在世界各地 WWTPs 和天然水域中的存在和归趋。结果表明, 镇痛剂、抗生素和兴奋剂 (主要是咖啡因) 是原废水中含量最多的 PPCPs, 并且发展中国家地表水中的精神病和抗胆固醇药物浓度较高。研究还表明, 即便大部分 PPCPs 在传统 WWTP 的二级处理过程中能得到有效去除, 如果不进行深度处理, 处理后的污水仍可排放多达 20 公斤的 PPCPs。Khasawneh 和 Palaniandy^[20]系统审查了从 2010 到 2020 年亚洲、欧洲、北美等全球各地区城市 WWTPs 中药物污染的相关报道, 并且探究了 ATP、萘

普生、咖啡因和卡马西平等 43 种常见药物污染物的存在和去除情况。亚洲区域的污水中药物浓度往往高于其它监测区域，且 ATP (473 g/1000 人/天) 和阿替洛尔 (592 g/1000 人/天) 的平均日负荷量最高，阿莫西林 (944 g/天)、磺胺甲噁唑 (688.38 g/天) 的日排放量最高。

在河流和海域等天然水体中也经常能检测到 PPCPs 等有机污染物的存在。Meng 等^[21]研究表明，PPCPs 在中国北运河流域的分布与土地利用类型和城市化水平显著相关，农用地 PPCPs 污染水平高于建设用地，且浓度与城市化水平呈负相关。二乙基甲苯胺、卡马西平、奥克利林、吉非罗齐和三氯卡班是造成环境高风险的主要有机污染物。在沙特阿拉伯红海沿海水域中，二甲双胍、双氯芬酸、ATP 和咖啡因是含量最丰富的 PPCPs，检测到的最大浓度高于 $3 \mu\text{g L}^{-1}$ 。靠近污水排放口的地表海水中 PPCPs 残留量最高，总 PPCPs 浓度远高于 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ^[22]。Alygizakis 等人^[3]对东地中海海水中包括多种药物和相关代谢产物在内的 158 种新兴污染物的分布进行了最大规模的研究，检测到 38 种目标化合物，其中 15 种检出频率等于或高于 50%。浓度最大的前三种有机物分别是阿莫西林、咖啡因和水杨酸，浓度范围为 5.0-127.8、5.2-78.2 和 0.4-53.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ 。

饮用水是人类直接接触潜在有毒化学物质的重要媒介，即便存在痕量污染物也可能对饮用水安全和人类健康构成威胁^[14, 23]。Wang 等人^[23]对广州饮用水处理厂 (DWTP) 中的 PPCPs 进行筛查研究，发现在所研究的 110 种 PPCPs 中约有 22% 被检出，浓度为 0.11-844 ng L^{-1} ，包括红霉素 (7.32-45.9 ng L^{-1})、*N,N*-二乙基-间甲苯甲酰胺 (DEET, 25.5-844 ng L^{-1})、4-壬基苯酚 (68.4-164 ng L^{-1}) 和多菌灵 (7.91-19.8 ng L^{-1})，还有一些酸性药物 (如苯达松、2-甲-4-氯酸 (MCPA) 和氯贝酸和双氯芬酸) 以及抗生素类。在美国，Bexfield 等^[24]系统并大规模地评估地下饮用水中激素和药物的存在情况。在 1091 采样点的含水层水样中检测到 34 种化合物，包括塑化剂双酚 A (BPA)、药物 (卡马西平、磺胺甲噁唑、甲丙氨酸)、咖啡因降解物 1,7-二甲基黄嘌呤。因此，PPCPs 以及代谢转化产物广泛存在于各类受纳水体中。

1.1.1 水环境中 PPCPs 的来源

PPCPs 可以通过多种途径持续进入水环境中，包括生活废水、WWTP 出水、垃圾填埋厂渗滤液以及禽畜和水产养殖业废水、工厂生产废水以及医院污水的排放等途径^[15, 25-30]。

生活污水排放是 PPCPs 释放到水环境中的主要途径之一。PPCPs 可以通过直接和间接方式释放到环境中^[31]。例如人类和动物的代谢产物以及未被吸收利用的药物成分可以通过尿液或粪便从体内排出，然后排入下水道最后进入污水系统，并最终通过 WWTPs 出水进入地表水环境^[2]。个人护理产品 (PCPs)，包

括洗发水、肥皂、防晒霜、化妆品、洗手液以及家用杀菌消毒剂等，可以通过人类日常洗涤排放进入下水道系统和地表水环境^[32]。此外，游泳和其它娱乐活动也可导致 PCPs 的排放。同时，家庭丢弃未经使用以及过期的处方和非处方药也可使 PPCPs 直接进入下水道并通过污水管网最后进入城市 WWTPs。因此，WWTPs 排放被认为是水环境中 PPCPs 的主要源头。尽管污水进水中 PPCPs 的浓度相对较低，但 PPCPs 及其代谢物具有较强的极性、亲水性和生物活性。以单体或混合物形式存在的 PPCPs 可对活性污泥细菌表现出抗性和抑制作用，因此，常规 WWTPs 的生物处理难以有效去除这些污染物^[7, 33]。前人研究表明，抗生素和其它药物，例如甲芬那酸、卡马西平和美托洛尔在污水处理厂中的去除效率较低，可导致废水中残留较高浓度的药物并流入水环境中。另外，PPCPs 的人体代谢物也可能排泄到废水中，其水平可能与母体化合物相当，且传统的活性污泥法对 PPCPs 的代谢物处理效果较差^[18]。据文献报道，在废水处理过程中，普萘洛尔、硫酸普萘洛尔、甲状腺素和甲状腺素葡萄糖苷酸在初级出水和最终出水中的浓度均没有发生明显变化^[34]。

垃圾填埋厂的渗滤液排放也是将 PPCPs 引入环境的一条重要途径^[29]。Wu 等^[28]在中国长三角地区几个垃圾填埋场的渗滤液中检测到 29 种抗生素、3 种 NSAIDs、2 种驱虫剂等 45 种 PPCPs。其中，阿苯达唑、DEET 和双氯芬酸的浓度最高，分别达到 61.6、58.1 和 44.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ 。Lu 等^[35]研究发现，垃圾渗滤液处理厂无法去除大部分药物。对于垃圾填埋场渗滤液中的双氯芬酸、吉非罗齐和卡马西平，平均去除率不到 15%，表明未经适当处理的垃圾渗滤液因其含有药物成分可对地下水造成污染。Yu 等^[29]对中国最大垃圾填埋场附近水环境中的 PPCPs 进行研究，发现地下水中 PPCPs 的浓度随着采样点距离远离垃圾填埋场而降低，并且地下水中 PPCPs 的组成成分与原始垃圾渗滤液中的相似，表明填埋厂渗滤液可造成附近地下水 PPCPs 污染。

禽畜和水产养殖业排水是 PPCPs 进入环境的另一条重要途径。抗生素在禽畜和水产养殖业中作为生长促进剂被广泛使用^[36, 37]。据保守估计，全世界每年使用的抗生素数量在 10 万至 20 万吨之间^[38]。2013 年全世界抗生素总使用量估计约为 162000 吨，其中近一半被动物消耗^[39]。中国是世界上最大的猪肉生产国和消费国，在生产同样数量的肉类时，中国农民使用的抗生素是美国农民的四倍^[39, 40]。因此养猪场是抗生素释放到环境中的潜在点源。Zhang 等^[41]在养猪废水以及粪便中检测到大量的抗生素，主要包括金霉素、四环素、土霉素和林可霉素等，每天通过粪便和尿液排泄的抗生素量可达 379 g d^{-1} 。Yuan 等^[42]在杭州湾典型水产养殖区的水源、池塘水和底泥中检测到 8 种抗生素，最高浓度为 39.62、102.80 ng L^{-1} 和 13.60 ng g^{-1} 。Wu 等^[28]发现在牲畜废水中，抗生素林可霉

素是丰度最高的 PPCP ($735 \mu\text{g L}^{-1}$)。此外, 一些 NSAIDs (如 ATP、双氯芬酸和萘普生) 的浓度与抗生素相近 ($1.16\text{-}91.1 \mu\text{g L}^{-1}$)。Zhang 等^[43]在养猪场的废水中共检测到 31 种目标类固醇激素, 浓度范围从 0.12 ng L^{-1} (醋酸甲羟孕酮, MPA) 到 11200 ng L^{-1} (5α -二氢孕酮, 5α -DHP), 而在粪便中共检测到 22 种目标类固醇激素。其中一些检测到的类固醇是合成化学物质, 可能来自外源添加的母体化学物质或其代谢物, 也可能是其它天然类固醇的转化产物。研究表明, 类固醇激素, 尤其是动物粪便中的一些合成类固醇存在潜在的生态风险。因此养殖废水的排放可造成环境中 PPCPs 水平的提高。

其它一些水体, 例如来自医院等医疗健康服务部门的废水, 其中往往含有放射性核素、有机溶剂、病原菌、消毒剂和药物等污染物。药物生产商和护理品制造厂可能将一些原料及合成的副产品直接倒入污水系统, 或者将含有部分降解和难降解 PPCPs 的生产废水排入城市污水处理厂等各个受纳水体中^[27, 44]。

1.1.2 PPCPs 对水环境的影响

环境中痕量 PPCPs 的存在即可对人体和水生生物产生潜在危害。饮用水是人类接触潜在有毒化学物质的重要媒介^[14, 45, 46]。PPCPs 可通过多种途径进入饮用水处理厂^[47], 在饮用水中就检测到驱虫剂^[48, 49]、抗生素^[38, 50]、激素^[51]和药物等 PPCPs^[52, 53]。虽然这些 PPCPs 在饮用水中的浓度很低, 也可影响水质安全, 对人体健康构成危害^[23, 50]。例如, 抗生素是人类和动物广泛使用的药物之一, 在各地的饮用水中都被检测到。长期饮用含低浓度抗生素的自来水可损害人类健康^[54, 55]。

抗生素也是海水养殖中广泛用于防治疾病和促进养殖生物生长的药物^[36, 37, 56-58]。养殖业中使用的抗生素只有 25% - 75% 能被动物肠道吸收, 其余抗生素以母体化合物或代谢物的形式通过粪便和尿液排出体外^[59]。因此, 开放水域海水养殖生产系统可导致抗生素在养殖场和邻近水域、沉积物和水生生物中大量残留并积累^[60, 61]。抗生素在环境中具有“假持久性”的特点, 即使在环境中以痕量水平存在, 亦可诱导产生抗生素耐药菌 (ARB) 和抗生素耐药基因 (ARG)^[62], 降低抗生素对人类和动物病原体的治疗潜力^[63]。据报道, 抗生素等 PPCPs 对养殖动物具有多重影响, 包括降低^[64]和提高生长性能^[65]、诱发身体畸形^[6]、导致微生物群功能障碍和免疫抑制^[66]。例如, 抗炎药双氯芬酸可造成鱼类肝脏氧化应激并降低雄鱼睾酮水平^[67]。最近有报道称, 环境中存在的抗糖尿病药物二甲双胍可导致雄性鱼雌性化^[68]。此外, 在生物体内累积的抗生素还可通过食物链进入人体, 从而影响人体健康, 包括干扰内分泌系统、诱变基因突变和致使胎儿发育异常等^[30, 64, 69]。

国内外学者通过各种风险评估考察环境中 PPCPs 的潜在危害性。Sengar 等

[70]通过基于风险商（RQ）的方法对印度不同水体（处理过的废水、地表水和地下水）中 98 种 PPCPs 进行筛查风险评估，包括生态风险（对鱼类、水蚤和藻类风险）、人类健康风险和抗微生物药物耐药性（AMR）选择风险。研究表明，在印度水域中检测到的 47% 的 PPCPs 对水生生物和人体健康可能存在风险（ $RQ > 1$ ），或具有 AMR 选择风险。在地表水中检测到的 81% 的抗生素存在 AMR 选择风险。49 种药物中有 11 种可通过人体摄入受污染的地表水而对人体健康构成风险。西替利嗪对人类健康的风险最高（1-2 岁年龄段的 $RQ = 1185$ ）。其它风险较高的还包括 7 种抗生素（环丙沙星、氧氟沙星、克拉霉素、依诺沙星、诺氟沙星、恩诺沙星和二氟沙星）和其它 3 种药物（氟康唑、西酞普兰和格列本脲）。Li 等^[71]评估了太湖流域 12 条河流中具有潜在生态风险的 PPCPs，包括磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、红霉素、罗红霉素和萘普生等。结果表明，磺胺甲噁唑在太湖所有汇入河流的地表水和底泥中都具有较高的长期生态风险；红霉素对地表水具有中等短期风险。Wang 等^[72]在最近的综述中考察了红霉素、土霉素、四环素以及磺胺嘧啶等多种抗生素对海洋生物的生态毒性。通过海藻、无脊椎动物、软体动物、甲壳动物和鱼类进行生物测试（72 小时藻类、48 小时水蚤或 96 小时鱼类试验）以评价急性毒性。结果表明，大多数被测试的抗生素具有生态毒性（ $1 \leq EC_{50} < 10 \text{ mg L}^{-1}$ ）或对水生生物有害（ $10 \leq EC_{50} < 100 \text{ mg L}^{-1}$ ）。其中，红霉素、土霉素、磺胺嘧啶和氟苯尼考对藻类以及浮游植物等水生生物具有细胞毒性，急性致死浓度一般为 ppm 水平。慢性毒性则主要表现为抗生素和 ARGs 的生物积累和传播，长期接触低浓度抗生素可影响水生生物的生长、繁殖和消化，导致肾毒性和免疫抑制^[73-75]。通过 45 天的试验，研究者发现四环素、红霉素和诺氟沙星能提高海参的死亡率，促进脂肪酶、胃蛋白酶和胰蛋白酶的生成和消化活性，并削弱海参的免疫防御系统^[75]。双氯芬酸的慢性毒性可导致哺乳动物的肾脏和其它器官（如肝脏）功能受损^[5]。抗生素等药物可通过食物摄入转移到人体，影响新生儿的体重和胎龄^[76]以及肠道细菌群落^[77]。

PPCPs 在环境中的浓度一般介于 ng L^{-1} - $\mu\text{g L}^{-1}$ 水平。因此，PPCPs 对环境和人体健康产生的急性毒性往往较小，科学界更加关注由 PPCPs 造成的慢性毒性。此外，在实验室研究中，所使用的目标化合物的有效浓度常常显著高于环境相关浓度，由此得出的急性毒理数据往往与实际情况存在较大差异。即便如此，长期暴露于低水平、不同类型 PPCPs 下而产生的人体健康问题及生态环境风险仍不容忽视。

1.2 PPCPs 在水环境中的迁移转化

PPCPs 在环境中的迁移转化主要包括生物转化和非生物转化（如吸附、光降解）两种方式^[8]。

吸附是影响水环境中 PPCPs 迁移转化的重要过程^[78]。吸附能力强的有机物往往更加稳定，也更容易在环境介质中积累（如悬浮颗粒物和河流底泥）。PPCPs 的吸附潜力可以通过包括疏水性和吸附系数在内的各种理化参数进行评估^[58]。辛醇-水分配系数（ K_{ow} 或者 D_{ow} ）可用于反映有机化合物的疏水性。 $\log K_{ow} > 4$ 或 $\log D_{ow} > 3$ 的 PPCPs 往往易于吸附在沉积物中，而 $\log K_{ow} < 2.5$ 或 $\log D_{ow} < 1$ 的 PPCPs 吸附力较弱，更易存在于水相中^[58, 63]。例如，具有疏水性的 PPCPs（ $\log K_{ow} > 3$ ），如红霉素、咪康唑、氧苯酮、奥克立林、三氯卡班和三氯生，往往易于分配到沉积物上。这些化合物普遍存在于污水处理厂的污泥或者生物固体中，浓度大于 1000 ng g^{-1} （干重计）^[16, 58]。此外，pH、解离形态以及分子结构也可影响 PPCPs 在沉积物表面的吸附行为。在环境 pH 值为 6-8 的情况下，以阳离子和两性离子形态存在的 PPCPs，如氟喹诺酮、四环素、林可酰胺、 β -受体阻滞剂和大环内酯类等，倾向于通过静电相互作用强烈吸附在沉积物中^[79]。对四环素类（如金霉素、土霉素、米诺环素和四环素）而言，与污水沉积物颗粒中存在的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 等二价金属阳离子形成更稳定的络合物也会影响它们的吸附活性^[80]。

生物降解是 PPCPs 在水环境中转化的另一条重要途径。WWTPs 的二级处理工艺通常是基于生物过程（即好氧和厌氧系统）去除 PPCPs 等各种有机物质和 N、P 等无机营养物质的重要手段。在二级处理中，PPCPs 的生物降解主要通过新陈代谢和共代谢两种机制发生^[81]。新陈代谢是指活性污泥系统中的微生物将有机物作为能量或碳源（生长底物）以维持细胞生长并诱导酶产生氧化还原反应。共代谢是微生物利用生长底物或另一种可利用的化合物来降解 PPCPs。PPCPs 的生物降解是一个复杂的过程，其中涉及许多生物/非生物因素，包括温度、pH、PPCPs 的理化性质和化学结构、污水处理厂的处理条件（如污泥停留时间（SRT）和水力停留时间（HRT））、生长底物（如铵、碳酸盐或有机碳源）的存在以及参与生物降解的微生物种群^[16, 81-83]。这些因素可影响生物降解性或通过限制/刺激微生物的生长来促进/抑制微生物的代谢活动。

微生物的活性和生理机能受温度和 SRT 影响显著^[81]。前人研究报道氨氧化细菌可以在低温下生长^[84]，而氨氧化古菌在 4 至 25 °C 的温度范围内不会活跃生长^[85]。一些研究报道，某些 WWTPs 的二级工艺对甲氧苄啶的去除效率与 SRT 相关^[86-88]。当 $\text{SRT} > 40$ 天时，双氯芬酸的去除率增加了 40%^[89]。然而，增加 SRT 并不能导致所有 PPCPs 的去除率提高。例如，延长 SRT 可对膜生物反应器中红霉素和雷尼替丁的去除产生负面影响^[88]。氟西汀在 $\text{SRT} < 20$ 天时的去除率相对更高^[90]。

PPCPs 的生物降解性和去除效率取决于它们的结构和官能团。例如具有短

链或不饱和脂肪族基团的抗生素通常比具有长链和芳香族基团的抗生素更容易发生生物降解^[55]。氟喹诺酮类化合物的分子结构中含有一个氟原子，与其它抗生素相比，它们对生物降解表现出较强的抗性^[82]。双氯芬酸分子结构中的氯取代基使其在二级处理过程中具有持久性^[55]。

微生物种群也是影响 PPCPs 等有机物可生物降解性的重要因素。Tran 等^[81]报道自养微生物在生物降解有机污染物中表现出共代谢活性，而异养微生物通过共代谢或自代谢机制进行转化。异养菌在易降解的有机物的生物降解中发挥着重要作用，而硝化和自养氨氧化菌在有机污染物的共代谢中起着关键作用，特别是对于可缓慢生物降解的化合物。

1.3 PPCPs 在水环境中的光化学降解

光解是水环境中 PPCPs 非生物转化的有效途径之一。光化学反应包括直接光解和间接光解两种方式^[91, 92]。直接光解是物质吸收太阳光光子的能量而发生化学反应。光是电磁波的一部分，具有波粒二象性，可用在相互垂直平面内振荡的电场和磁场来加以描述。光波的振荡电磁场诱导分子中电子产生偶极振荡，从而发生相互耦合作用，使光子能量从电磁场转移到分子，使电子发生跃迁。物质的吸收光谱和太阳的发射光谱具有重叠是直接光解得以发生的一个重要前提。间接光解是指物质与光敏剂产生的活性物质（如激发三重态和活性氧物质（ROS））发生电子转移、抽氢、能量转移或其它化学反应而被降解^[92, 93]。直接光解和间接光解均可影响 PPCPs 在水环境中的转化和归趋。

1.3.1 直接光解

一般而言，化合物 S 在吸收光子能量后，分子轨道中的电子往往从基态的最低振动能级跃迁到某个高能级的振动能级，产生激发态 S^* 。 S^* 是短寿命的瞬态活性物种，具有和基态 S 不一样的电子构型、分子结构和能量，性质极其活泼。 S^* 可以通过一系列光物理过程将所吸收的能量以辐射（荧光、磷光）或非辐射（振动弛豫、内转化）的形式耗散掉，从而回到稳定的基态^[94]。 S^* 也可发生化学反应（光化学过程），生成新的产物（光产物）。很多 PPCPs 在阳光或实验室光源照射下可以发生直接光化学反应，如化学键断裂、分子内重排、异构化和二聚化等^[95]。例如，ATP 在 UV₂₅₄ 光的照射下可发生分子内 Photo-Fries 重排反应，其分子结构上的酰胺键首先断裂，产生的酰基自由基攻击苯环邻位，导致酰基转移到邻位，生成 1-(2-氨基-5-羟基苯基)乙酮^[96]。紫外线过滤剂 BP4 (2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸) 可通过酚羟基 O-H 键的均裂产生相应的酚氧基自由基进而发生直接光解^[97]。

物质的分子结构与其吸光能力密切相关，从而影响有机物的直接光解过程。

我们之前研究了几种 PPCPs 在水溶液中的光化学降解，结果发现直接光解在 ATP 降解过程中占据主导作用，ATP 结构中的苯酚发色团和供电子的胺基团易形成共轭结构，因此极易发生直接光解反应。BP1 分子结构中含有二苯甲酮发色团，且苯环和羰基容易产生共轭效应，从而增强吸光能力。沙丁胺醇（SAL）化学结构中仅有苯酚生色团却缺乏共轭作用，因此其直接光解速率低于 ATP 和 BP1^[98]。Ioelle 等^[99]深入研究了 1,4-二氢吡啶类抗高血压药物巴尼地平（BAR）在人工和自然光照射下的光化学过程。结果表明，该药物可被氧化成相应的吡啶衍生物。然而直接光解途径存在光源依赖性，BAR 暴露于氙灯光源下可经历更复杂的光降解过程，例如 1,4-二氢吡啶基团的芳构化、亚硝基衍生物的还原和支链上的 *N*-脱苄基化。

PPCPs 的直接光化学过程受溶液 pH、物质化学结构等因素影响显著。一些有机物含有的化学基团可能发生质子化或脱质子化，从而改变其形态，导致吸收光谱发生改变，最终影响光化学过程^[100, 101]。Wan 等^[102]研究表明，对羟基苯甲酸酯及其卤代衍生物的主要紫外吸收带随着 pH 从 6.0 增加到 9.0 向长波方向移动（红移）45 nm。由于卤原子和苯环之间存在强 $p-\pi$ 共轭，卤代对羟基苯甲酸酯更容易发生红移，红移增加卤代对羟基苯甲酸酯吸收光谱和模拟阳光之间的光谱重叠。此外， pK_a 值为 5.3-6.9 的卤代对羟基苯甲酸酯在水中以酚盐阴离子形态存在，更具反应活性和光不稳定性，从而促进卤代对羟基苯甲酸酯发生快速的直接光降解。Norvill 等^[103]发现四环素直接光解的去除率随 pH 增大而明显增加。高 pH 值可能通过改变四环素的离子形态（其 $pK_a=7.8$ ）从而增强其光解效率，但具体的影响机制比较复杂，有待进一步解析。Dodson 等^[104]探究了 SAL 在不同 pH 缓冲溶液中的光化学行为，结果表明质子化 SAL 是天然水中常见 pH 条件下的主要形态。在 pH 值高于 11 时，去质子化形态占主导地位，而在 pH 值接近 10 时，两性离子（46.9%）和中性分子（20.2%）成为主要形态。随着溶液 pH 值的增加，该药物的吸收和发射光谱发生红移。在碱性条件下，SAL 的光化学活性更强。去质子化形态的光活性（量子产率）是质子化形态的 10 倍。

1.3.2 间接光解

一些 PPCPs 的直接光化学反应活性很弱，在水环境中只能通过间接光解去除。水环境中的光敏剂，如硝酸盐/亚硝酸盐（ $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ ）、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、发色溶解性有机质（CDOM）等暴露在光照下，可产生多种活性物种诱导有机污染物发生间接光解^[92, 105]。当 PPCPs 发生直接光解很弱的时候，由敏化剂介导的间接光解将成为其在水环境中转化和归趋的主要方式^[92, 97, 106]。

$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 是水环境中重要的光敏剂，光解产生的活性氮物质（RNS）和 $\text{HO}\cdot$ 可诱导有机物发生光降解。Ge 等人^[107]研究了 NO_3^- 诱导 2,4-二羟基二苯甲酮

(BP1) 防晒剂在水环境中的光化学行为。结果显示 BP1 光解速率与 NO_3^- 浓度呈正相关。BP1 的光解主要涉及羟基化、亚硝基化、硝化和二聚化四种转化途径。Scholes 等^[108]从光解动力学、转化产物和敏化机理以及动力学模型等方面深入探讨了 NO_2^- 在磺胺甲噁唑光化学转化过程中的作用, 结果表明 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{NO}_2\cdot$ 是导致磺胺甲噁唑间接光解的主要活性物质, 并导致芳环发生羟基化、硝化以及亚硝化。此外还有很多学者研究了 NO_3^- 对水环境中其它一些 PPCPs 间接光解的影响, 例如甲砒霉素^[109]、恩诺沙星^[110]、阿替洛尔^[111]、四环素^[112]、BP3^[113]、 $\beta 2$ 受体阻滞剂^[114]和 BPA^[115]。然而, 这些光敏化反应可生成具有致癌或致畸效应的硝化和亚硝化产物, 必须引起足够重视。

DOM 已被证实对天然或者工程水环境中 PPCPs 的光降解具有重要作用^[116, 117]。DOM 作为光敏剂, 是很多光化学来源活性中间体 (PPRIs) 的重要前驱物。DOM 在光照条件下可产生三重激发态 ($^3\text{DOM}^*$)、单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 和 $\text{HO}\cdot$ 等活性瞬态物种, 可促进有机污染物发生间接光解^[118, 119]。能量转移、电子转移或者抽氢反应是 DOM 敏化光解有机污染物的主要机制^[120]。研究表明, 当有机物的分子结构中存在二烯或多烯基团 (如山梨酸或山梨醇) 时, 可与 $^3\text{DOM}^*$ 通过能量转移发生异构化反应 (如 E-Z 异构化) ^[121, 122]。而具有给电子官能团的有机物 (如苯胺和苯酚类有机物) 易于通过抽氢和电子转移与 $^3\text{DOM}^*$ 发生反应 (Type I 反应)。由 $^3\text{DOM}^*$ 将能量传递给溶解氧生成的 $^1\text{O}_2$ 也贡献了很多富电子有机物 (如硫醚、呋喃、二烯、酚类) 的间接光解 (Type II 反应) ^[123, 124]。Li 等^[92]报道了 NOM 的三重激发态 ($^3\text{NOM}^*$) 对水溶液中 ATP 的光化学转化具有重要作用, 而 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的贡献可以忽略不计。一般认为, $^3\text{NOM}^*$ 介导酚类有机污染物发生间接光解的机制是通过电子转移或抽氢反应生成酚氧自由基, 随后发生后续反应生成二聚体等光产物。

不同来源的 DOM 对有机微污染物的光降解具有不同的光敏化活性^[125-127]。Wang 等^[117]研究了从沿海海水和淡水中提取的 DOM 对 BP1 光降解的影响, 发现海水来源的 DOM 主要通过 $^3\text{DOM}^*$ 促进 BP1 的光降解; 而淡水来源的 DOM 主要通过 $^3\text{DOM}^*$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{HO}\cdot$ 促进其光转化。研究表明, 海水来源的 $^3\text{DOM}^*$ 含有较少的抗氧化性基团, 对 BP1 的反应活性更高, 从而对 BP1 的光降解表现出较高的光敏化能力。此外, 海水养殖区 DOM 比沿海水域 DOM 在促进磺胺类抗生素的光降解方面表现出更高的反应活性, 这是由于海水养殖区 DOM 能生成具有高稳态浓度的 $^3\text{DOM}^*$ ^[127]。

此外, DOM 作为光屏蔽和淬灭剂, 可通过竞争吸收光子和淬灭活性物质抑制光降解^[116, 128]。例如, 在 $\text{UV}_{365}/\text{NO}_2^-$ 光化学过程中, NOM 的存在对 PCMX 和 CP 的光解均存在抑制作用, 且抑制作用随着 NOM 浓度的增加而增大^[129]。结果

表明, NOM 分子结构中的发色团, 如芳香酮, 能够吸收 365 nm 的光子^[118], 从而抑制了 RNS 和 HO•的生成。此外, NOM 分子结构中的抗氧化性基团(如酚基团)具有淬灭活性自由基的潜力。Ji 等^[130]研究表明 NOM 可通过淬灭活性中间体抑制硝基衍生物的生成。因此, 在天然或者人工光照的水环境中, NOM 对 PPCPs 的光降解具有复杂作用。

碳酸盐自由基($\text{CO}_3^{\cdot-}$)是一种具有较强选择性的单电子氧化剂, 在光辐射下可通碳酸氢盐/碳酸盐($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$)与 HO•或 $^3\text{DOM}^*$ 反应生成。 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 主要通过电子转移机制与富电子化合物反应, 如酚类、苯胺类。 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 参与 DOM 的光漂白, 这是因为 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 选择性地攻击 DOM 分子结构中的酚类官能团, 与电子供体部分发生反应, 破坏电荷转移(CT)相互作用, 或通过降解具有吸收长波辐射能力的酚类基团, 导致吸收光谱发生变化^[131]。Huang 等^[132]报道, HCO_3^- 存在可明显提高 NO_3^- 敏化 BPA、雌素酮、17 α -乙炔雌二醇、三氯生、双氯芬酸的光解速率, 并且促进硝化产物的生成。

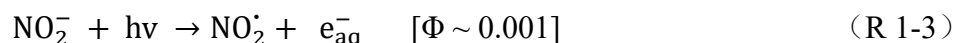
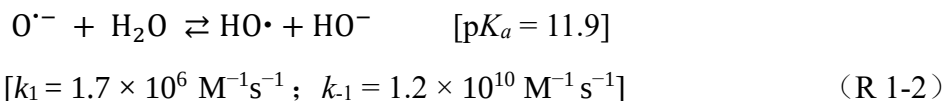
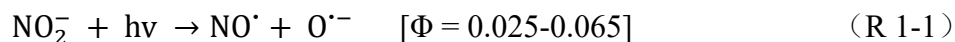
卤素离子也是光化学过程的重要参与者^[15]。高浓度的氯离子(Cl^-)和溴离子(Br^-)可以与一些三重激发态的抗生素发生反应, 产生卤素自由基, 导致抗生素发生卤化反应, 影响海水养殖中一些抗生素的光化学行为^[133]。此外, Fe(III)作为可溶性铁广泛存在于天然水体中, 具有光敏化性。Zhou 等人^[114]研究发现, Fe^{3+} 的存在可显著提高 β_2 -受体阻滞剂 SAL 的光解速率。 Fe^{3+} 能够与 SAL 螯合形成八面体络合物, 该络合物具有光化学活性可生成活性物质 HO•, 进而间接光解 SAL。

1.4 NO_2^- 介导的间接光解

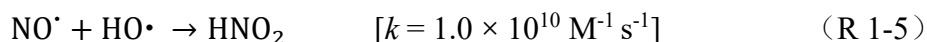
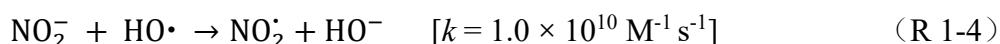
1.4.1 NO_2^- 的光化学活性

光化学是影响环境中酚类物质转化和归趋的重要过程, 在 UV 或太阳光辐射下酚类污染物可发生直接光解和间接光解。 NO_2^- 和 NO_3^- 是重要的光敏剂, 广泛存在于天然水环境和大气环境中, 并作为重要无机形态参与自然环境中氮元素的生物地球化学循环^[134]。前人研究表明, NO_3^- 能够显著敏化光解 PPCPs^[135, 136]。天然水环境中的 NO_2^- 浓度一般比 NO_3^- 小 2 个数量级, 然而 NO_2^- 在紫外可见波段(200-400 nm)具有更高的吸光度和量子产率, 这使其成为一种竞争性的光敏剂, 可介导污染物发生光化学转化^[137-139]。环境中 NO_2^- 主要来源于 NO_3^- 的微生物还原(硝化/反硝化作用), 还有少量来源于溶解性有机质的降解^[140]。地表水中 NO_2^- 一般为 μM 水平, 但由于微生物的硝化/反硝化作用, 在城市 WWTPs 废水中可能存在较高浓度的 NO_2^- ^[141]。 NO_2^- 有两个主要紫外吸收带, 一个在 205 nm 处($\epsilon = 5500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生; 另一个从 270-280 nm

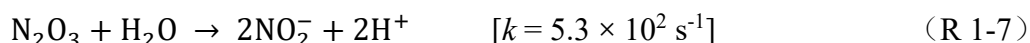
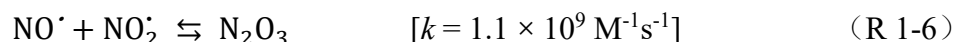
的肩带延伸到 UVA 区域 365 nm ($\epsilon = 22.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 处, 由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生^[142]。 NO_2^- 在紫外光的辐射下发生光解, $\text{NO}^\bullet + \text{O}^{\bullet-}$ 的生成为其主要过程, $\text{NO}_2^\bullet + \text{e}_{\text{aq}}^-$ 的生成为次要过程^[137, 143-145]。



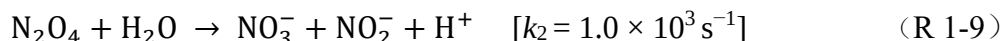
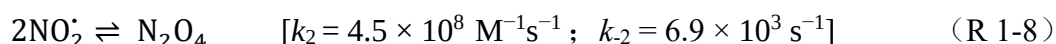
公式 (R 1-1) 中的量子产率 (Φ) 取决于 NO_2^- 对不同波段处辐射的吸收, 在短波段处 $\Phi = 0.065$, 而在长波段处 $\Phi = 0.025$ 。由 NO_2^- 的紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱可知, NO_2^- 在短波段的吸光度随波长的增加而减小, 而在长波段则相反, 在 365 nm 处达到最大值。因此, 在 280-290 nm 处 $\Phi = 0.065$, 而在 UVA 区域 (320-400 nm) 则逐渐降低为 0.025^[145]。此外, NO_2^- 既是 $\text{HO}^\bullet$ 的源, 又是 $\text{HO}^\bullet$ 的汇, 在 UV 光辐射下, $\text{HO}^\bullet$ 分别和 NO_2^- 及 $\text{NO}_2^\bullet$ 以扩散控制的速率反应生成 $\text{NO}_2^\bullet$ 和 HNO_2 ^[137, 139]。



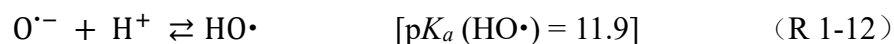
上述反应是 NO_2^- 光解生成硝化剂 $\text{NO}_2^\bullet$ 的主要原因。有趣的是, 当 $\text{NO}^\bullet$ 和 $\text{NO}_2^\bullet$ 同时存在时可促使 NO_2^- 再生^[145]:



此外, $\text{NO}_2^\bullet$ 还可发生二聚化反应, 通过水解作用生成 NO_2^- 和 NO_3^- , 该过程被认为是 $\text{NO}_2^\bullet$ 在含低浓度有机质水体中的主要归趋方式^[146]:

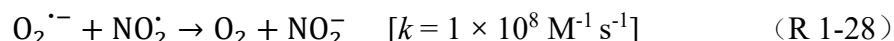
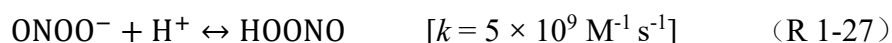
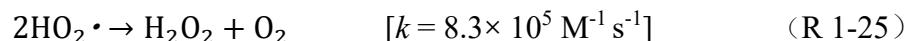
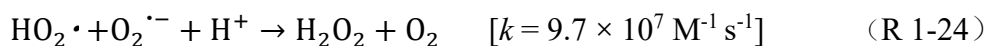
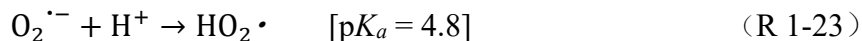
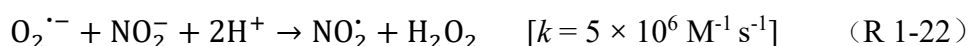


NO_3^- 作为重要的光敏剂, 具有很高的光化学活性, 也是 RNS 的重要来源。 NO_3^- 光解可生成 $\text{NO}_2^\bullet$ 和 $\text{O}^{\bullet-}$, 这两种活性物质首先存在于溶剂笼 (solvent cage) 内, 随后可逃逸出溶剂笼并发生多种转化反应^[145]:

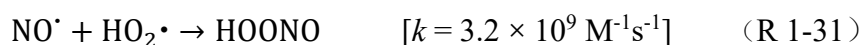
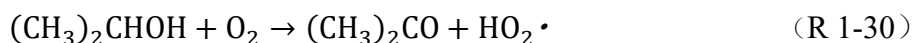
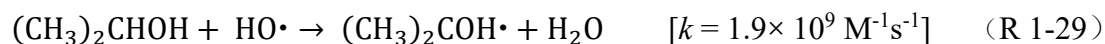




水溶液中的溶解氧可参与 NO_2^- 光化学转化。一方面， O_2 可迅速氧化 $\text{NO}^\bullet$ ，生成弱结合物 $\text{ONOO}^\bullet$ ，接着与另一个 $\text{NO}^\bullet$ 偶合生成中间体 ONOONO ，随后又裂解生成 $\text{NO}_2^\bullet$ ；另一方面， O_2 参与到 NO_2^- 光解生成 $\text{NO}_2^\bullet$ 和 e^-_{aq} 的次级过程中， e^-_{aq} 可被 O_2 捕获生成超氧自由基阴离子 ($\text{O}_2^{\bullet-}$)， $\text{O}_2^{\bullet-}$ 可与 NO_2^- 反应生成 $\text{NO}_2^\bullet$ 和 H_2O_2 。 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 与 $\text{NO}^\bullet$ 结合生成共轭物过氧亚硝酸盐 (ONOO^-)，也可成为 $\text{NO}_2^\bullet$ 的汇，参与 NO_2^- 的再生过程^[139, 147]：



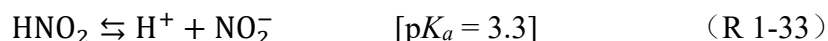
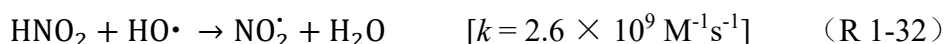
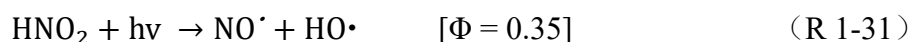
$\text{HO}^\bullet$ 淬灭剂的存在将促进 NO_2^- 光降解并抑制 $\text{NO}_2^\bullet$ 的生成。此外， $\text{HO}^\bullet$ 淬灭剂也会抑制 NO_2^- 的再生。以异丙醇 ((CH_3)₂CHOH) 为例，首先通过抽氢反应生成 (CH_3)₂CHO $^\bullet$ ，随后与 O_2 反应生成丙酮和氢过氧自由基 $\text{HO}_2^\bullet$ ， $\text{HO}_2^\bullet$ 可与 $\text{NO}^\bullet$ 反应生成 HOONO ^[147, 148]：



此外，不同种类的 $\text{HO}^\bullet$ 淬灭剂，还会影响 NO_2^- -N 的转化和归趋。芳香族 $\text{HO}^\bullet$ 淬灭剂，如苯酚可导致部分溶解性氮转化成气态 NO 。光转化成 NO 的比例上限约为 20%。当 (CH_3)₂CHOH 作为 $\text{HO}^\bullet$ 淬灭剂时， NO_3^- 成为 NO_2^- 光解的主要

反应产物^[148]。

在酸性溶液中，NO₂⁻以亚硝酸（HNO₂，pK_a = 3-3.5）形态存在。HNO₂ 具有极高的光化学活性，在光照条件下也产生 HO•、NO•和 NO₂•^[142]：



综上所述，在紫外光辐射下，NO₂⁻/HNO₂ 光解可产生一系列活性物质，主要包括 HO•、NO₂•、NO•等。这些活性物种是亲电试剂，容易攻击酚类等含有富电子基团的有机物，进而生成羟基化、硝化以及亚硝化的衍生物^[146, 149, 150]。污染物的羟基化可增加其极性和电子云密度，使得芳香环容易发生开环反应，从而矿化成 CO₂ 和 H₂O，但硝化以及亚硝化反应可产生具有致癌、致突变效应的硝化和亚硝化副产物^[151]。大量文献已广泛报道了 NO₂⁻诱导芳香化合物的光硝化反应^[143, 146, 149, 150, 152-155]。NO₂•是导致酚类有机物发生光致硝化反应的重要硝化剂，该过程主要通过两个步骤进行^[156, 157]。首先，NO₂•通过抽氢与酚类物质反应生成酚氧自由基；其次，另一个 NO₂•与酚氧自由基发生偶合反应生成硝化产物^[130, 158, 159]。NO₂•与芳香化合物具有较强的反应活性，尤其是具有强供电子基团的有机物（如苯酚、苯胺）^[158]。NO₂•与酚类和苯胺类化合物（即苯酚、4-氯酚（4-CP））反应速率常数在 10³-10⁴ 数量级，比其它种类化合物的反应速率常数高约 1-2 个数量级，这与 Scholes 等人的实验结果相一致^[108, 132, 158, 160]。据报道，酚类分子结构带有供电子官能团，可活化苯环，从而有利于 NO₂•亲电进攻^[98]。

许多研究报道 PPCPs 与 NO₂•和 HO•同时发生反应；然而，PPCPs 与 NO₂•反应的二级速率常数远低于与 HO•反应的二级速率常数。以 4-CP 为例，4-CP 与 NO₂•和 HO•的速率常数分别为 1.1 × 10⁴ ^[108]和 7.6 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹^[161]，这表明 4-CP 更容易与 HO•反应。然而，据报道，NO₂⁻光解时，NO₂•在地表水中的稳态浓度为 10⁻⁹ M^[160]，而 HO•的稳态浓度通常在 10⁻¹⁴ -10⁻¹² M^[162]。因此，NO₂•和 HO•对 PPCPs 衰减的贡献具有可比性，可同时导致发生硝化和羟基化反应。

前人研究表明，NO₂•、HO•、NO•和 ONOO⁻/ONOOH 等活性物质可以通过 UV 光解 NO₃⁻/NO₂⁻产生，这些活性中间体对酚类有机污染物在地表水、大气水和气溶胶中的迁移转化中具有重要作用^[137, 147, 154]。例如，Huang 等人发现 RNS 是降解酚类或苯胺类新兴污染物（CEC）的重要贡献者，如 BPA、雌酮和 17α-乙炔雌二醇；而 HO•是降解具有弱供电子基团 CEC 的主要贡献者，包括布洛芬、卡马西平和阿特拉津^[132]。Pang 等^[147]发现，在大气水光化学过程中，NO₂⁻/HNO₂ 可介导香兰素发生敏化光解，并且 pH、O₂ 和 HO•淬灭剂的存在显著影响

香兰素的光化学行为和转化机制。由反应式 (R 1-18) ~ (R 1-20) 可知, 一方面, O_2 有利于 $NO\cdot$ 的自由基链式反应, 进而促进 $NO_2\cdot$ 的形成; 另一方面, O_2 是形成 $O_2\cdot^-/HO_2\cdot$ 的必要前体物, 可促进 $ONOO^-/ONOOH$ 的生成。pH 通过影响 $HO\cdot$ 的量子产率进而显著影响 NO_2^- 溶液的光化学活性。根据反应式 (R 1-1) 和 (R 1-31) 可知, HNO_2 的量子产率 ($\Phi = 0.35$) 远高于 NO_2^- ($\Phi = 0.025-0.065$)。

此外, 不同波长的光源也会影响 NO_3^-/NO_2^- 敏化光解酚类污染物的效率。据报道, 相较于 UV_{255}/NO_3^- 和 UV_{365}/NO_3^- , UV_{285}/NO_3^- 能更有效地降解阿特拉津^[163]。我们之前的研究表明, 在 UVA (365 nm) 辐射下痕量 NO_2^- 能显著提高新兴杀菌剂 (PCMX/CP) 的光解效率^[129]。Zhou 等人的研究表明, 在 UV_{365} 光照条件下, NO_2^- 的存在可有效降解 BPA、磺胺嘧啶、卡西马平等 CECs, 并显著影响其光化学行为^[164]。Xu 等人发现, 在 254 nm 紫外光辐射下, 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 可有效光解, 但在 300 和 350 nm 紫外光照射下光解效率显著降低。 NO_3^-/NO_2^- 的存在有利于 DMP 的光解^[139]。另外, 有机污染物的浓度也显著影响 NO_3^-/NO_2^- 敏化光解的效率。研究表明, NO_2^- 作为 $HO\cdot$ 的源和汇发挥双重作用, 这取决于 NO_2^- 和 DMP 之间的相对含量。在处理低浓度 DMP 时, NO_3^- 比 NO_2^- 更显优势。然而, 较高的有机物含量可有效抑制 NO_2^- 对 $HO\cdot$ 的淬灭作用, 使 NO_2^- 能够更有效地促进 DMP 光解^[139]。因此当 NO_2^- 存在时, PPCPs 光化学行为可能以间接光解为主, 从而影响 PPCPs 的动力学效率、光解机制及转化产物的分布。

1.4.2 光化学过程中硝化产物的形成和危害

光硝化通常是指有机物和光化学产生的硝化剂发生反应生成硝化衍生物的过程^[145]。 NO_2^-/NO_3^- 光解过程中产生的 $HO\cdot$ 和活性氮物质 (RNS, 如 $NO_2\cdot$ 、 $NO\cdot$ 、 $ONOO^-/ONOOH$ 等) 可诱导水中的有机污染物发生羟基化、硝化、亚硝化反应。这些过程可导致硝化以及亚硝化衍生物的生成^[107]。据报道, UV/一氯胺 (NH_2Cl) 工艺中产生 $HO\cdot$ 和活性氯物质可有效降解 PPCPs^[165]。然而, Sun 等人研究发现, 在 UV/ NH_2Cl 光化学过程中, 除了 $HO\cdot$ 之外 RNS 对酚类污染物的降解亦具有重要影响^[166]。Wu 等人通过电子顺磁共振 (EPR) 光谱间接证实了 UV_{254}/NH_2Cl 光化学过程中 RNS 的存在, 并发现 RNS 对布洛芬和萘普生的降解具有重要贡献。这些作者总结出: (1) pH = 8.5 时, 56.2% 和 8.9% 的 NH_2Cl 分别转化为 NO_2^- 和 NO_3^- ; (2) pH = 7.5 时, 44.4% 和 9.7% 的 NH_2Cl 分别转化为 NO_2^- 和 NO_3^- ; (3) 在 pH = 6.5 时, 10.8% 和 38.2% 的 NH_2Cl 分别转化为 NO_2^- 和 NO_3^- ^[167]。尤其是在碱性条件下, UV/ NH_2Cl 生成的 NO_2^- 和硝化副产物具有较高的产率。因此, UV_{254}/NH_2Cl 工艺在实际应用中值得综合评估。此外, 当使用 UV/ $HOCl$ 处理含氮废水时, 也可能导致硝化以及亚硝化产物的生成。

在 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ 的光化学反应过程中可产生重要的硝化剂/亚硝化剂，主要为 $\text{NO}_2^\bullet$ 和 $\text{NO}^\bullet$ 。因此，在酚类等富电子有机物存在时，可生成比母体化合物具有更高致癌性、细胞毒性和致突变性的硝化和亚硝化产物^[167]。由于硝基的吸电子效应及其对苯环的钝化效应，硝基副产物往往具有难降解性和持久性，从而危害人类健康和生态环境。因此，在光化学过程中生成的硝基衍生物可造成二次环境污染，必须引起足够关注和重视^[151]。例如，尽管在 $\text{UV}_{254}/\text{NO}_3^-$ 工艺过程中完全消除了三氯生和 BPA，但生成的硝化产物也增加了处理溶液的细胞毒性^[132]。Brienza 等人研究表明，双氯芬酸和二苯胺等仲胺类药物在经过 $\text{UV}_{254}/\text{NO}_3^-$ 处理后，除了形成硝基酚外，可通过 α 羟基化机制产生具有致癌性的 *N*-亚硝基化合物（*N*-亚硝胺），这可能导致经 UV-C 处理后废水出水中有机污染物遗传毒性的增加^[168]。此外，磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶、阿特拉津和阿替洛尔硝化和亚硝化产物与母体相比也具有更大的毒性^[108, 111, 164, 169]。尤其是硝基芳烃，如三硝基甲苯、2,4-和 2,6-二硝基甲苯、硝基苯和 1,3-二硝基苯，已被证实可对实验动物造成睾丸毒性。此外，硝基萘、硝基联苯、3-硝基苯甲酮等也被证实具有潜在致突变、致癌性和基因毒性^[151]。其中一些硝基芳香化合物具有极强的植物毒性和生态毒性，是造成欧洲黑森林大面积衰亡的罪魁祸首。此外，硝基化合物还作为棕碳的重要组成部分显著吸收阳光，从而影响地表的辐射收支平衡^[145]。因此，这些更具毒性的二次污染物可给环境和人体健康带来潜在风险。

1.5 研究意义及内容

本论文选用几种典型酚类 PPCPs 作为目标污染物，包括 4-氯-3,5-二甲基苯酚（PCMX）、2-苄基-4-氯苯酚（CP）、ATP、SAL、BP1，分别研究它们在水溶液中的直接光解以及在 NO_2^- 存在下的敏化光解。这些目标污染物的理化性质如表 1-1 所示。PCMX 和 CP 是两种新型高效的抗菌剂，ATP 和 SAL 分别是常见的退烧消炎及治疗哮喘和支气管炎的药物，BP1 是防晒剂的有效成分。此外，BPA 作为增塑剂，经常在 WWTPs 废水中被检测到，因此作为目标污染物也纳入本研究中。这些物质广泛应用于日常生活中，可通过洗澡、排泄、直接丢弃等方式进入市政废水中。研究表明，这些 PPCPs 及其代谢产物可对人体和水生生物产生有害影响。在市政废水处理过程中，传统的生物工艺去除杀菌剂的能力有限，且微生物的硝化和反硝化过程可产生较高浓度的 NO_2^- 。因此，非生物过程，如 NO_2^- 敏化光解，可能是废水中痕量有机污染物转化和归趋的重要方式。然而目前有关 NO_2^- 敏化光解这几种 PPCPs 的研究报道尚未见诸报端，涉及的光化学反应的分子机制和反应途径还不清楚。因此，本论文研究内容主要包括：

（1）研究 UV_{365} 光源辐射下 PCMX 和 CP 的 NO_2^- 敏化光解动力学。通过自

由基淬灭实验，甄别在 NO₂⁻敏化光解 PCMX 和 CP 过程中的主要活性物质。采用竞争动力学方法或动力学模型测定 HO·和 NO₂·分别与 PCMX 和 CP 反应的二级速率常数。根据 ¹⁵N 同位素标记实验追踪 N 的转化。特别地，在不同的反应条件下，用高效液相色谱（HPLC）对有毒的硝化副产物（nitro-PCMX）进行了定量，并评估其生态毒性。采用固相萃取（SPE）结合高分辨质谱（HRMS）鉴定了 NO₂⁻间接光解 PCMX 和 CP 的转化产物。根据所鉴定的产物和前线电子密度理论计算阐明 NO₂⁻敏化光解 PCMX 和 CP 的机理和途径。考察了河水、天然有机基质（NOM）对 PCMX 和 CP 光敏化效率的影响。

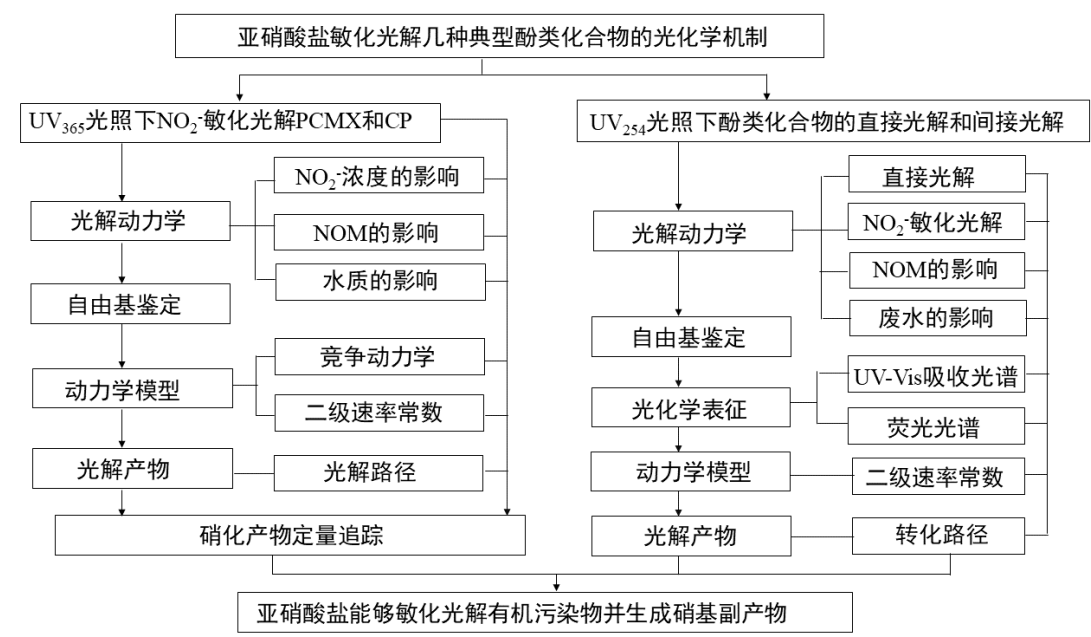
（2）研究 BPA、ATP、SAL 和 BP1 四种酚类污染物分别在 UV₂₅₄ 辐照下直接光解和间接光解的光化学活性。根据 UV-Vis 吸收光谱表征确定它们的摩尔吸光系数和量子产率。评估在 NO₂⁻敏化光解 4 种酚类污染物过程中间接光解的作用，通过引入光屏蔽因子量化直接光解和间接光解的相对贡献。根据自由基淬灭实验验证 HO·和 NO₂·在 NO₂⁻敏化光解过程中的作用，通过构建动力学模型测定 NO₂·与酚类污染物的二级速率常数。鉴定 NO₂⁻敏化光解酚类污染物过程中生成的光产物，并阐明光解机理。考察 NOM 和废水水质对 BPA、ATP、SAL 以及 BP1 直接光解和 NO₂⁻间接光解的影响。

表 1-1 本研究中目标酚类污染物的物理化学性质

Table 1-1 The physicochemical properties of phenolic compounds used in this study.

酚类污染物	分子结构	分子式	分子质量	pK _a	属性
4-氯-3,5-二甲 基苯酚 (PCMX)		C ₈ H ₉ ClO	156	9.76	抗菌剂
2-苄基-4-氯苯 酚 (CP)		C ₁₃ H ₁₁ ClO	218	9.81	抗菌剂
双酚 A (BPA)		C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228	10.29	增塑剂
对乙酰氨基酚 (ATP)		C ₈ H ₉ NO ₂	151	9.86	解热镇痛药
沙丁胺醇 (SAL)		C ₁₃ H ₂₁ NO ₃	239	9.07	平喘药, β2 肾 上腺素受体激 动剂
2,4-二羟基二 苯甲酮 (BP1)		C ₁₃ H ₁₀ O ₃	214	7.22	防晒剂

1.6 技术路线



第二章 UV₃₆₅光照下 NO₂⁻敏化光解对氯间二甲苯酚

购自 Waters 公司（Milford, MA, USA）。

采用湿地水和废水研究水基质对 NO₂⁻敏化光解 PCMX 和 CP 的影响。湿地水是南京农业大学下马坊公园内以大型挺水植物为主浅湿地的微污染景观水，废水是南京当地一个污水处理厂经过二级标准处理的出水。使用前，两种水样均经过 0.22 μm 孔径醋酸纤维素膜过滤。水样的 TOC、Abs₃₆₅、碱度、硝酸盐、亚硝酸盐、pH 等参数如表 2-1 所示。

表 2-1 本实验所用废水和湿地水的理化参数

Table 2-1 Characteristics of wastewater and wetland water used in this work.

水质	TOC (mg C/L)	碱度 (以 CaCO ₃ 计)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	365 nm 处吸光 度(α _{365nm} , cm ⁻¹)	pH
Wastewater	10.5	17.5	ND (<0.016)	ND (<0.016)	0.0362	6.78
Wetland water	5.0	226	ND (<0.016)	ND (<0.016)	0.0056	7.02

ND: 未检出。

2.1.2 实验方法

2.1.2.1 光化学实验

光解实验在一个多通道光反应器（PCX50B Discover，中国北京）中进行，该反应器配备了主要发射 365 nm 单色光的 UV-LED 灯（5W）。LED 灯安装在一个旋转的盘子上，以确保每个反应瓶接收到均匀的光辐射。光反应器采用自底向上的辐照模式。通过对硝基苯甲醚/吡啶（PNA/pyr）露光计测定入射光的光通量为 1.406 × 10⁻⁷ Einstein cm⁻² s⁻¹[172]。该仪器内部装备一个集成的空气冷却系统以保持温度在 25℃。图 2-1 为 UV₃₆₅ 光反应器的示意图。

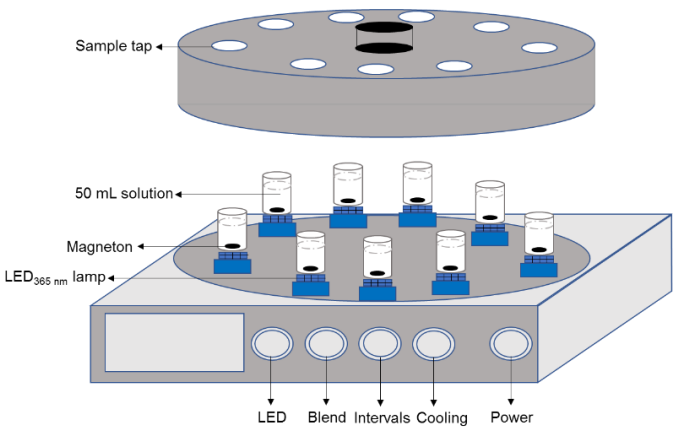


图 2-1 UV₃₆₅ 光反应器原理图

Figure 2-1 Schematic diagram of the UV₃₆₅ photoreactor.

将含有一定浓度杀菌剂（初始浓度 20 μM ）和亚硝酸盐（2-100 μM ）的反

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

HO•与 PCMX/CP 反应的二级速率常数由下式进行计算：

$$k_{\text{HO}\cdot,\text{AA}} = \frac{\ln ([\text{AA}]_{\text{t}}/[\text{AA}]_0)}{\ln ([p\text{CBA}]_{\text{t}}/[p\text{CBA}]_0)} k_{\text{HO}\cdot,p\text{CBA}} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

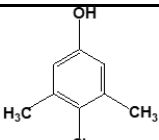
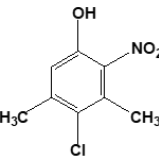
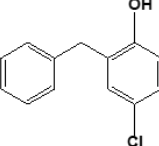
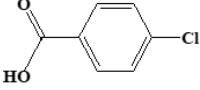
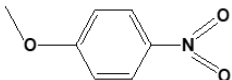
式中， $[\text{AA}]_{\text{t}}$ 和 $[\text{AA}]_0$ 分别为 t 和 0 时刻的抗菌剂浓度； $[p\text{CBA}]_{\text{t}}$ 和 $[p\text{CBA}]_0$ 分别为 t 和 0 时刻对氯苯甲酸的浓度； $k_{\text{HO}\cdot,\text{AA}}$ 和 $k_{\text{HO}\cdot,p\text{CBA}}$ 分别是 HO•与抗菌剂和 $p\text{CBA}$ 反应的二级速率常数。

2.2.3 分析方法

2.2.3.1 HPLC-DAD 分析

采用配备有 L-2130 型二元泵和 L-2455 型二极管阵列检测器（DAD）的日立 L-2000 型高效液相色谱仪测定 PCMX、CP、nitro-PCMX、 $p\text{CBA}$ 和 PNA 的浓度。采用安捷伦 Zorbax Eclipse Plus C18 色谱柱（ $5.0\ \mu\text{m}$ ， $250\ \text{mm} \times 4.6\ \text{mm}$ ）进行分离分析。流动相为洗脱液 A（0.1%的酸化水）和洗脱液 B（0.1%的酸化 MeOH）。流速为 $1\ \text{mL min}^{-1}$ 。HPLC 分析具体参数见表 2-2。分析物的定量基于多点标准校准曲线。

表 2-2 HPLC 分析本实验所用化合物的具体参数

Table 2-2 Detailed HPLC analytical parameters for measuring compounds in this study.				
化合物	分子结构	流动相比例	停留时间 (min)	检测波长 (nm)
4-氯-3,5-二甲基酚 (PCMX)		30% H ₂ O+ 70% MeOH	6.95	280
4-氯-3,5-二甲基-2 硝基酚 (nitro-PCMX)		30% H ₂ O+ 70% MeOH	8.49	280
4-氯-2-苄基酚 (CP)		20% H ₂ O+ 80% MeOH	6.49	280
4-氯苯甲酸 (pCBA)		40% H ₂ O+ 60% MeOH	8.92	237
4-硝基苯甲醚 (PNA)		50% H ₂ O+ 50% MeOH	7.82	313

2.2.3.2 LC-qTOF-MS/MS 分析

PCMX 和 CP 的光解产物采用 HPLC（Shimadzu, Kyoto, Japan）和 Triple

AA 的表观速率常数 (k_{obs}) 可以由以下公式表达:

$$= k_{NO_2^{\cdot}, AA} [AA] [NO_2^{\cdot}]_{ss} + k_{HO^{\cdot}, AA} [AA] [HO^{\cdot}]_{ss}$$

相应地, AA 的表观速率常数 (k_{obs}) 可以由以下公式表达:

$$k_{obs} = k_{NO_2^{\cdot}, AA} [NO_2^{\cdot}]_{ss} + k_{HO^{\cdot}, AA} [HO^{\cdot}]_{ss} \quad (\text{Eq. 2-3})$$

因此, 由 $NO_2^{\cdot}$ 导致的 AA 转化速率的常数 ($k_{NO_2^{\cdot}}$) 可由下式求得: d

$$k_{NO_2^{\cdot}} = k_{obs} - k_{HO^{\cdot}} = k_{obs} - k_{HO^{\cdot}, AA} [HO^{\cdot}]_{ss} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

$$k_{NO_2^{\cdot}} = k_{NO_2^{\cdot}, AA} [NO_2^{\cdot}]_{ss} \quad (\text{Eq. 2-5})$$

上式中 $k_{HO^{\cdot}}$ 为 $HO^{\cdot}$ 对 AA 转化率的贡献, $k_{NO_2^{\cdot}, AA}$ 为 $NO_2^{\cdot}$ 与 AA 反应的二级速率常数; $k_{HO^{\cdot}, AA}$ 为 $HO^{\cdot}$ 与 AA 反应的二级速率常数; $[HO^{\cdot}]_{ss}$ 为 $HO^{\cdot}$ 的稳态浓度; $[NO_2^{\cdot}]_{ss}$ 为 $NO_2^{\cdot}$ 的稳态浓度。

在该反应过程中, $HO^{\cdot}$ 主要由 $NO_2^{\cdot}$ 光解生成, 并被 $NO_2^{\cdot}$ 和抗菌剂淬灭, 则 $HO^{\cdot}$ 的总生成速率可由下式进行描述:

$$\frac{d[\text{HO}\cdot]}{dt} = R_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot}^{\text{form}} - k_{\text{HO}\cdot, \text{NO}_2^-}[\text{NO}_2^-] - k_{\text{HO}\cdot, \text{AA}}[\text{AA}] \quad (\text{Eq. 2-6})$$

在反应的初始阶段， NO_2^- 和 AA 的浓度是定值。根据稳态近似模型，假设 $d[\text{HO}\cdot]/dt = 0$ ，则 $\text{HO}\cdot$ 达到稳态浓度，可由下式进行计算：

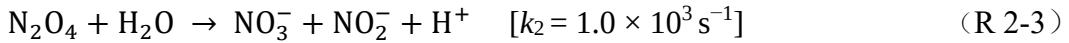
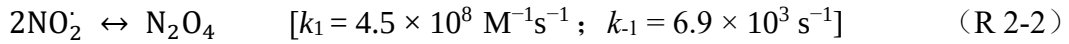
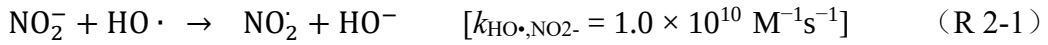
$$[\text{HO}\cdot]_{\text{ss}} = \frac{R_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot}^{\text{f}}}{k_{\text{HO}\cdot, \text{NO}_2^-}[\text{NO}_2^-] + k_{\text{HO}\cdot, \text{AA}}[\text{AA}]} \quad (\text{Eq. 2-7})$$

式中， $k_{\text{HO}\cdot, \text{NO}_2^-}$ 为 $\text{HO}\cdot$ 与 NO_2^- 的二级速率常数； $k_{\text{HO}\cdot, \text{AA}}$ 为 $\text{HO}\cdot$ 与抗菌药物的二级速率常数； $[\text{NO}_2^-]$ 和 $[\text{AA}]$ 分别为 NO_2^- 和 AA 的浓度； $R_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot}^{\text{f}}$ 是 NO_2^- 光解生成 $\text{HO}\cdot$ 的速率，可以通过以下公式进行计算^[108]：

$$R_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot}^{\text{f}} = 2.3E_p^0 \varepsilon_{\text{NO}_2^-} \Phi_{\text{NO}_2^- \rightarrow \cdot\text{OH}}[\text{NO}_2^-] \quad (\text{Eq. 2-8})$$

其中 E_p^0 是入射光子辐照度； $\varepsilon_{\text{NO}_2^-}$ 为 NO_2^- 在 365 nm 处的摩尔吸收系数； $\Phi_{\text{NO}_2^- \rightarrow \cdot\text{OH}}$ 为 NO_2^- 光解生成 $\text{HO}\cdot$ 的量子产率。

在 UV_{365} 光激发 NO_2^- 过程中， $\text{NO}_2\cdot$ 主要由 $\text{HO}\cdot$ 与 NO_2^- 反应生成。 $\text{NO}_2\cdot$ 的主要归趋是二聚化反应生成 N_2O_4 ， N_2O_4 随后发生水解反应，重新生成 NO_2^- 和 NO_3^- (反应式 (R 2-1) ~ (R 2-3))。



根据上述反应， $\text{NO}_2\cdot$ 和 N_2O_4 的生成速率可以描述为^[160]：

$$\frac{d[\text{NO}_2\cdot]}{dt} = k_{\text{HO}\cdot, \text{NO}_2^-}[\text{HO}\cdot][\text{NO}_2^-] + k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_4] - 2k_1[\text{NO}_2\cdot]^2 \quad (\text{Eq. 2-9})$$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = 2k_1[\text{NO}_2\cdot]^2 - k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_4] - k_2[\text{N}_2\text{O}_4] \quad (\text{Eq. 2-10})$$

根据稳态近似模型，当 $d[\text{N}_2\text{O}_4]/dt = 0$ 时， N_2O_4 达到稳态浓度：

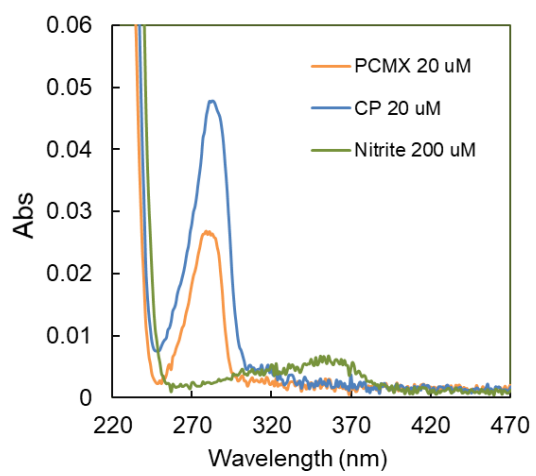
$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{2k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{NO}_2\cdot]^2 \quad (\text{Eq. 2-11})$$

将公式 (Eq. 2-11) 代入公式 (Eq. 2-9)，采用稳态近似模型可得：

$$[\text{NO}_2\cdot]_{\text{ss}} = \sqrt{\frac{k_{\text{HO}\cdot, \text{NO}_2^-}(k_{-1} + k_2)[\text{HO}\cdot]_{\text{ss}}[\text{NO}_2^-]}{2k_1k_2}} \quad (\text{Eq. 2-12})$$

2.1.5 理论计算

在本研究中，采用 Gaussian 09 软件包进行密度泛函理论 (DFT) 计算。在 B3LYP/6-311+G* (d, p) 水平上，对化合物的分子结构进行优化，计算最高占据



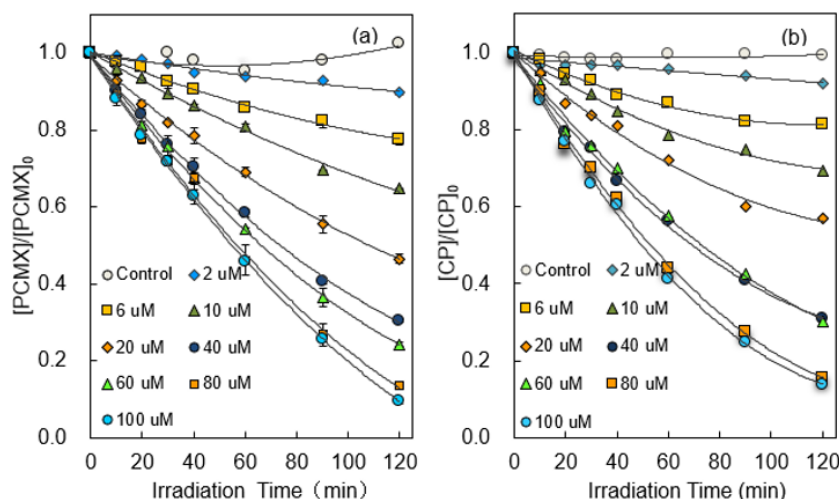


图 2-3 PCMX 和 CP 在 UV_{365}/NO_2^- 过程中的光解

Figure 2-3 Degradation profiles of PCMX and CP in the UV_{365}/NO_2^- process.

在 NO_2^- 敏化光解 CP 过程中也发生类似的促进作用。如图 2-3 所示，当 NO_2^- 浓度从 2 上升到 100 μM 时，CP 的去除率从 12.5% 上升到 86.2%。其 k_{obs} 相应地增加了 20.9 倍（即 $0.13-2.61 \times 10^{-4} s^{-1}$ ，半衰期 15.4-0.74 h）。实验数据表明， NO_2^- 浓度在敏化光解两种杀菌剂过程中扮演着重要角色。观察到的 k_{obs} 值并没有随着 NO_2^- 浓度的增加而成比例增加。由图 2-4 可知， k_{obs} 与 NO_2^- 浓度之间呈非线性关系，可能由于过量的 NO_2^- 淬灭了 $HO\cdot$ [149, 155]。由于 NO_2^- 与 $HO\cdot$ 的反应速率为扩散控制速率 ($\approx 1.0 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$)，过量的 NO_2^- 可作为 $HO\cdot$ 的主要汇，从而降低 $HO\cdot$ 的稳态浓度 [144, 181]。

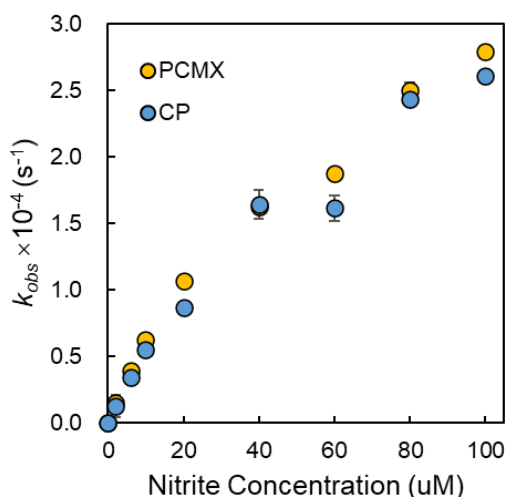
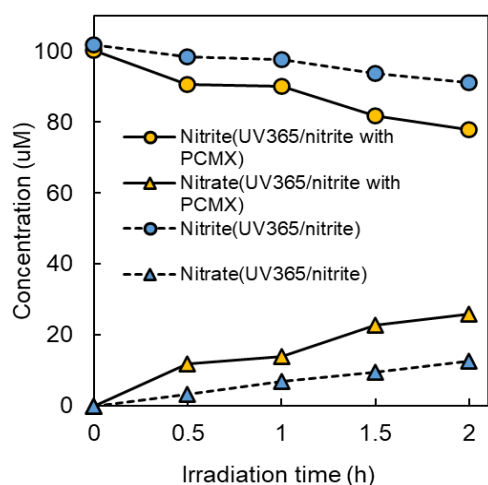


图 2-4 不同浓度条件下 NO_2^- 敏化光解 PCMX 和 CP 的表观速率常数

实验条件: 0-100 $\mu M NO_2^-$, 20 μM PCMX/CP, 1 mM 磷酸盐缓冲液 (pH 7.0)

Figure 2-4 The k_{obs} of NO_2^- sensitized photolysis PCMX and CP under different concentrations

NO_2^- 水溶液在紫外光的辐照下可产生一种重要的无机产物，即 NO_3^- [182]。初步实验表明，在 UV_{365} 辐射下，12.2% 的 NO_2^- (101.8 μM) 在光解 2 h 后转化



其中 $k_{\text{HO}\cdot, i\text{-PrOH}}$ 、 $k_{\text{HO}\cdot, \text{NO}_2^-}$ 和 $k_{\text{HO}\cdot, \text{AA}}$ 分别是 $\text{HO}\cdot$ 与 $i\text{-PrOH}$ 、 NO_2^- 和抗菌药物反应的二级速率常数。[$i\text{-PrOH}$]、 $[\text{NO}_2^-]$ 和 $[\text{AA}]$ 分别为 $i\text{-PrOH}$ 、 NO_2^- 和抗菌剂的初始浓度。其中 $k_{\text{HO}\cdot, i\text{-PrOH}}$ 、 $k_{\text{HO}\cdot, \text{NO}_2^-}$ 和 $k_{\text{HO}\cdot, \text{AA}}$ 的值分别是 1.9×10^9 ， 1.0×10^{10} 和 $6.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (PCMX)，[$i\text{-PrOH}$]、 $[\text{NO}_2^-]$ 和 $[\text{AA}]$ 的浓度分别是 10 mM、100 μM 和 20 μM 。计算表明淬灭剂对 $\text{HO}\cdot$ 的淬灭比例大约是 96%。由于在 $\text{UV}_{365}/\text{NO}_2^-$ 过程中 $\text{NO}_2\cdot$ 主要来源于 $\text{HO}\cdot$ 与 NO_2^- 的反应， $\text{HO}\cdot$ 的淬灭也会导致 $\text{NO}_2\cdot$ 的下降。根据公式 (Eq. 2-7) 和 (Eq. 2-12) 计算淬灭剂对 $\text{NO}_2\cdot$ 形成的抑制作用，结果见表 2-3。

表 2-3 淬灭剂对 HO•和 NO₂•贡献的影响

Table 2-3 Effects of scavengers on the concentrations of HO• and NO₂•.

淬灭剂	HO•		NO ₂ •	
	PCMX	CP	PCMX	CP
<i>i</i> -PrOH	96% ^c	96%	80%	80%
TBA	84%	84%	60%	60%

由图 2-6 可知，10 mM 的 *i*-PrOH 的存在导致 PCMX 和 CP 的 k_{obs} 值分别降低了 82.7%和 84.7%。在 10 mM 的 TBA 存在的条件下，PCMX 和 CP 的 k_{obs} 值分别降低了 69.1%和 66.7%。*i*-PrOH 相对于 TBA 的抑制作用更强，这与它们与 HO•的反应活性一致^[108]。由表 2-3 中的动力学计算结果可知，10 mM *i*-PrOH/TBA 可淬灭 96%/84% HO•，间接使得 NO₂•降低了 80%/60%。因此，上述结果表明 HO•和 NO₂•在 NO₂⁻敏化光解 PCMX 和 CP 的过程中的重要作用，这与 HRMS 鉴定到的各种羟基化和硝化产物相一致。

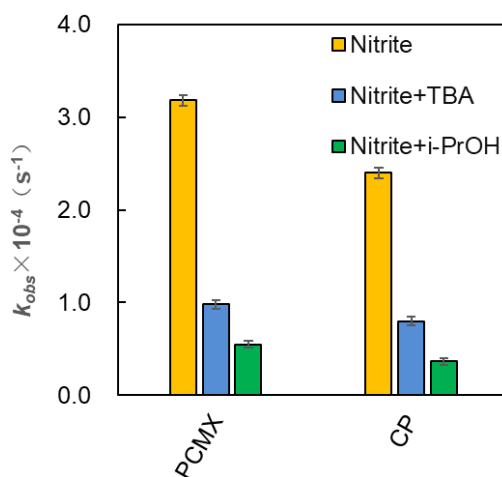


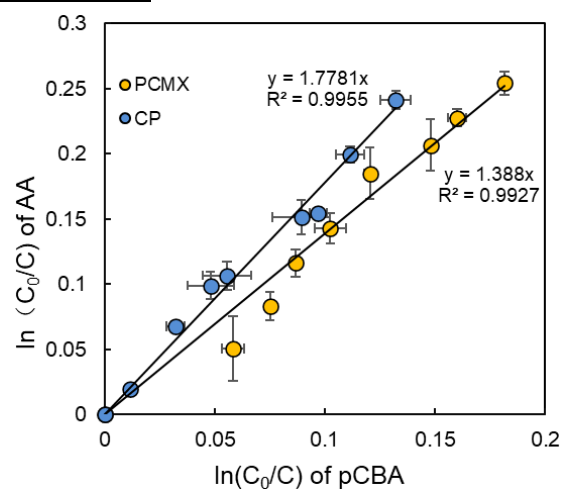
图 2-6 淬灭剂对 NO₂⁻敏化光解 PCMX/CP 的影响

实验条件: 20 μM PCMX/CP, 100 μM NO₂⁻, 10 mM TBA/*i*-PrOH, 1 mM 磷酸缓冲液 pH 7.0

Figure 2-6 Effects of alcoholic radical scavengers on the NO₂⁻-sensitized photolysis of PCMX/CP.

2.2.3 二级速率常数

由图 2-7 可知，采用竞争动力学方法测定了 HO•与 PCMX/CP 反应的二级速率常数分别为 2.74×10^9 和 $6.94 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。这个数值接近水中扩散控制极限 ($7.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，表明杀菌剂和 HO•具有较高的反应活性。在过量淬灭剂存在的条件下，杀菌剂的光解并没有完全受到抑制，例如，PCMX 的 k_{obs} 由原来的 3.18×10^{-4} 降低到 $0.55 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，去除率由 92.64%降低到 2.49%。这可能是因为不能被醇类淬灭的其它活性物质，（如 NO•，N₂O₃，ONOO•/ONOOH 等）也贡



及二聚化产物(见表 2-5 和 2-7)。鉴定到的产物进一步表明 $\text{HO}\cdot$, $\text{NO}\cdot$, $\text{NO}_2\cdot$ 参与 NO_2^- 敏化光解 PCMX 和 CP 过程中^[107]。

如预料那样, NO_2^- 在 UV_{365} 辐射下光解产生的 $\text{HO}\cdot$ 可导致 PCMX 的羟基化。HRMS 鉴定到了两个单羟基化 PCMX (P-1) 异构体, 表明羟基化可能发生在 PCMX 分子的不同位置, 即芳香环和甲基支链。根据 HRMS 提供的碎片模式(图 2-8), 可进一步证实在不同位置发生 PCMX 羟基化反应。由图 2-8 (a) 可见, 连续丢失 28 Da ($-\text{CO}$) 而得到碎片 m/z 79.0595, 这可能表明甲基发生了羟基化。此外, 由表 2-4 计算结果可知, 未被取代的位点 (C_2 和 C_4) 具有较高的 $\text{FED}^2_{\text{HOMO}} + \text{FED}^2_{\text{LOMO}}$ 值, 表明酚羟基邻位易被 $\text{HO}\cdot$ 亲电取代。虽然甲基取代位点 (C_1 和 C_5) 的 $\text{FED}^2_{\text{HOMO}} + \text{FED}^2_{\text{LOMO}}$ 值也很高, 但因为空间位阻阻碍 $\text{HO}\cdot$ 靠近而导致这些位置不太可能发生羟基化反应^[155]。 $\text{HO}\cdot$ 在芳香环上的加成可生成羟基环己二烯基 (HCHD) 自由基, 然后经过 O_2 的加合以及氢过氧自由基 ($\text{HO}_2\cdot$) 的消除, 最终生成羟基化产物(图 2-9 Scheme 1)^[184]。如果支链发生羟基化, $\text{HO}\cdot$ 则首先进攻其中一个甲基。该过程首先发生抽氢反应, 导致生成一个以碳为中心的自由基, 即苄基自由基。苄基自由基与另外一个 $\text{HO}\cdot$ 偶合从而生成甲醇化产物 ($\text{Ph-CH}_2\text{-OH}$)(图 2-9 Scheme 2)^[185]。据报道, $\text{HO}\cdot$ 攻击烷基支链发生抽氢反应的速率常数远低于环加成反应^[186]。此外, 由表 2-4 可知, 甲基位置 (C_7 和 C_8) 具有较低的 $\text{FED}^2_{\text{HOMO}} + \text{FED}^2_{\text{LOMO}}$ 值 (0.0026 和 0.0021), 表明苯环比甲基更有利于羟基化。发生在苯环上的初始羟基化可增加芳香环的电子密度, 从而有利于再次发生羟基化反应。因此, $\text{HO}\cdot$ 的连续攻击可导致二羟基化 (P-2) 和三羟基化 (P-3) 产物的形成。

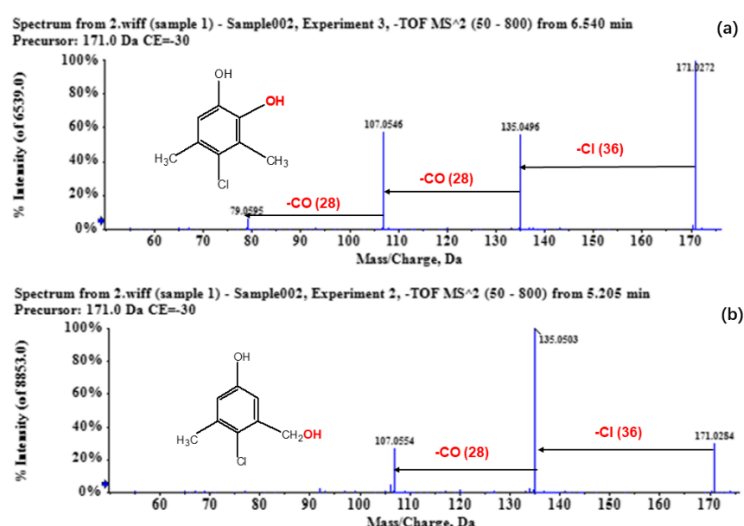
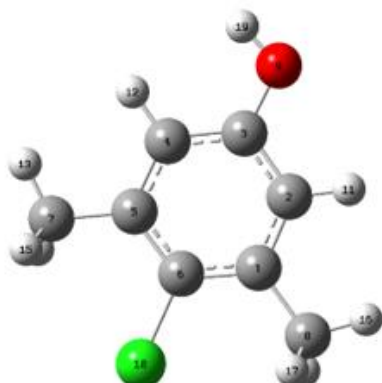


图 2-8 PCMX 单羟基化产物及其同分异构体的质谱碎裂模式

Figure 2-8 Fragmentation patterns of the isomers of the monohydroxylated products of PCMX.

表 2-4 PCMX 分子结构中各原子的前线电子密度

	1C	0.0389	0.2833
	2C	0.1006	0.3102
	3C	0.1430	0.0730
	4C	0.0888	0.3023
	5C	0.0622	0.3300
	6C	0.2534	0.1291
	7C	0.0029	0.0026
	8C	0.0019	0.0021
	9O	0.2166	0.1083
	10Cl	0.2017	0.1010

需要注意的是，由于缺乏参考标样，目前我们不可能对羟基化(单、二和三)羟基化产物的结构进明确鉴定。因此，需要额外的光谱分析，如核磁共振(NMR)以确定羟基化的具体位置。此外，多羟基化产物电子云密度高，容易发生开环反应，生成各种多羧酸和醛类化合物^[187]。需要指出的是，采用 SPE 浓缩的方法可能存在一定的缺陷，例如一些高极性化合物在填充材料上保留不住而发生流失，特别是低分子量化合物，如芳香族开环产物。因此，要确定是否生成其它产物，尚需要其它的实验分析方法，例如可以采用加大初始污染物浓度的方法(不需要预富集浓缩步骤)。

HRMS 鉴定到 4-氯-3,5-二甲基-2-硝基苯酚(nitro-PCMX)(P-4, 精确质量 m/z 200.0122/202.0099, 氯原子赋予的同位素丰度比为 3:1, 误差 Δppm 0.9) 的生成, 表明 $\text{UV}_{365}/\text{NO}_2^-$ 过程中产生的 $\text{NO}_2^\bullet$ 能够硝化母体化合物。由图 2-10 可见, 通过 ^{15}N 同位素标记实验以及与标准样品(CAS 54852-90-0)的比较, 该硝基衍生物能得到精确鉴定。用 $50\%^{14}\text{NO}_2^- + 50\%^{15}\text{NO}_2^-$ 作为氮源时, HRMS 检测到的 $^{15}\text{NO}_2\text{-PCMX}$ (精确质量 m/z 201.0096/203.0063, Δppm 0.9), 比 $^{14}\text{NO}_2\text{-PCMX}$ 的分子量大 1 Da, 说明 nitro-PCMX 的硝基来源于 NO_2^- 中的氮^[173]。

一般来说, $\text{NO}_2^\bullet$ 和取代酚之间发生抽氢反应生成硝基酚类化合物^[188]。DFT 计算表明, 对于含有 4-氯酚基团的 PCMX, 反应可能是由酚羟基的抽氢反应引起的, 导致酚氧自由基和 HONO 的生成^[158, 189, 190]。酚氧自由基通过共振使其未配对电子转移到邻位或对位, 从而得到稳定。随后, 酚氧自由基与另一个 $\text{NO}_2^\bullet$ 结合生成 4-氯-2-硝基环己基-2,5-二烯酮^[191]。这种二烯酮具有不稳定性, 在水分子的辅助下发生快速重排, 形成硝基衍生物^[130, 192] (图 2-9 Scheme 3)。nitro-

PCMX 也可通过 $\text{NO}_2^\bullet$ 与 $\text{HO}^\bullet$ -加合物 (HCHD 自由基) 发生偶合反应, 随后消去一个 H_2O 分子后生成^[157, 193]。然而, $\text{HO}^\bullet$ -加合物在氧存在下容易开环反应^[193], 这可能抑制硝化副产物的形成。此外, 在高浓度 NO_2^- 存在条件下, 由于 NO_2^- 可作为 $\text{HO}^\bullet$ 的汇导致 $\text{HO}^\bullet$ 的稳态浓度较低, 从而 NO_2^- 与 $\text{HO}^\bullet$ -加合物之间的偶合反应并不明显^[144, 181]。

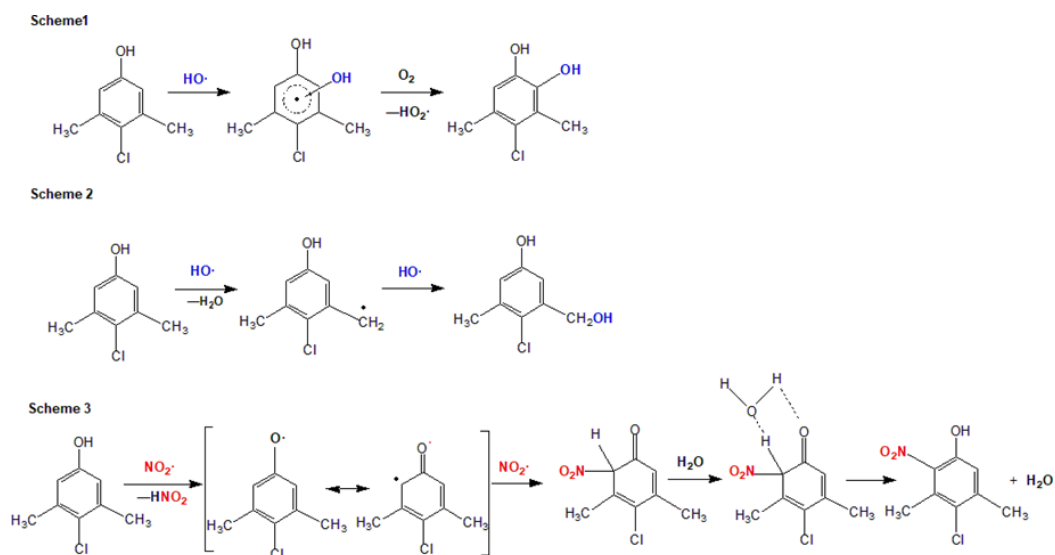


图 2-9 NO_2^- 敏化光解 PCMX 生成羟基化和硝化产物的详细机制

Figure 2-9 Detailed mechanisms accounting for the formation of hydroxylated and nitrated byproducts in NO_2^- -sensitized photolysis of PCMX.

通过光化学反应生成的 $\text{HO}^\bullet$ 或其他自由基可以从甲基上进行抽氢, 进而引发硝化反应。该反应能够产生一个苄基自由基^[194]。 $\text{NO}_2^\bullet$ 加成在苄基自由基上可导致苯基硝基甲烷 ($\text{Ph-CH}_2\text{-NO}_2$) 的生成, 这与甲苯在硝酸溶液中的光致硝化反应是类似的^[194]。值得注意的是, 本研究未发现二硝基或多硝基衍生物的生成。这主要是因为硝基通过共振和诱导效应降低了芳香环的电子密度, 从而降低了分子的化学活性。然而, 如图 2-11 所示, nitro-PCMX 可以通过 $\text{HO}^\bullet$ 攻击进一步羟基化, 生成多羟基化产物 (P-5, P-6)。这些羟基化-硝化衍生物也可能是羟基化 PCMX (P-1, P-2) 通过 $\text{NO}_2^\bullet$ 硝化形成的。

同位素标记实验结合 HRMS 分析也证实了 PCMX 亚硝化产物的生成 (P-7, 精确质量 m/z 184.0174/186.0088, Δppm 1.6)。与硝化反应类似, 亚硝化反应可能是由 $\text{NO}^\bullet$ 与共振稳定的自由基或苄基自由基的偶联反应引起的。前者可生成芳香环取代产物, 而后者则通过 $\text{NO}^\bullet$ 加成并重排生成苯甲醛肟 ($\text{Ph-CH}_2\text{-NO} \rightarrow \text{Ph-CH=NOH}$)^[194]。此外, 在 $\text{UV}_{365}/\text{NO}_2^-$ 光化学过程中, $\text{NO}^\bullet$ 与 $\text{NO}_2^\bullet$ 的偶联可生成一种重要的亚硝化试剂 N_2O_3 。PCMX 也可能通过与 N_2O_3 发生亚硝化反应生成 nitroso-PCMX^[144]。P-7 在 NO_2^- 敏化光解过程中可进一步发生转化, 然而

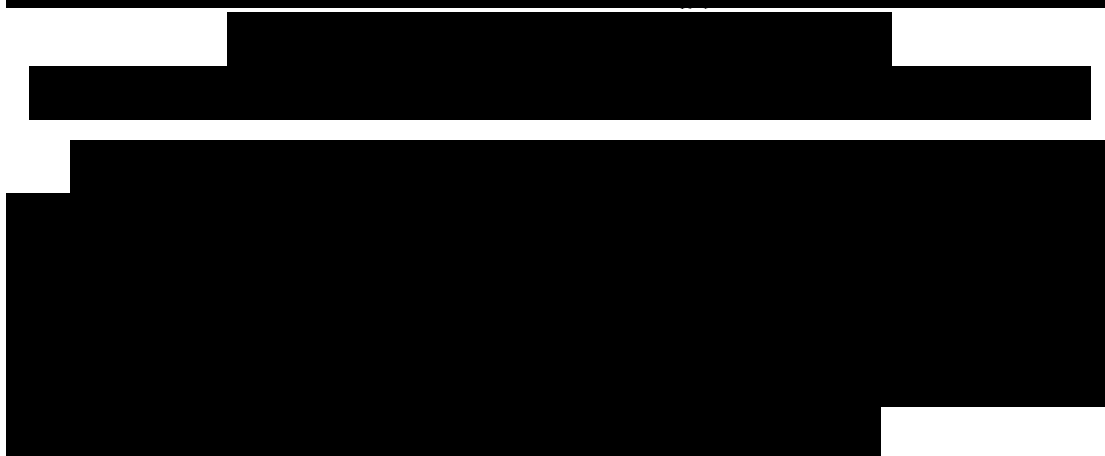
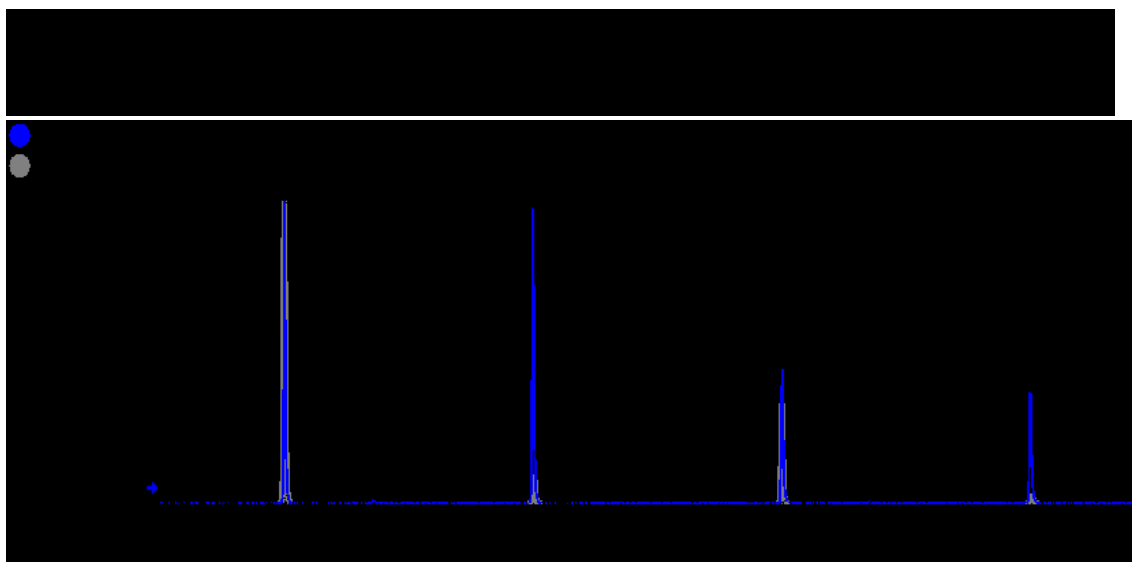


图 2-11 PCMX 在 NO_2^- 敏化光解过程中的转化途径

Figure 2-11 Transformation pathways for the NO_2^- -sensitized photolysis of PCMX

表 2-5 NO₂⁻敏化光解 PCMX 生成的中间产物的质谱数据和分子结构

Table 2-5 Mass spectrum data and proposed molecular structures for the intermediate products generated in NO₂⁻ sensitized photolysis of PCMX.

TPs	RT(t ime)	实测精确分子 质量 [M-H] ⁻	理论精确分子 质量 [M-H] ⁻	Δppm	分子式	分子结构
PCMX	7.28	155.0277,157.0246	156.0308,158.0277	5.1	C ₈ H ₉ ClO	
P-1	5.21	171.0221,173.0187	172.0250,174.0216	1.9	C ₈ H ₉ ClO ₂	
	6.55	171.0222,173.0191	172.0252,174.0221	2.2		
	7.28	171.0219,173.0193	172.0247,174.0225	0.3		
	8.46	171.0219,173.0196	172.0248,174.0225	0.1		
P-2	4.80	187.0169,189.0139	187.9998,189.9968	0.8	C ₈ H ₉ ClO ₃	
P-3	4.86	203.0116,205.0087	204.0189,206.0160	-0.4	C ₈ H ₉ ClO ₄	
	5.10	203.0113,205.0093	204.0155,206.0448	-1.9		
P-4	7.07	200.0122,202.0099	201.0094,203.0064	0.9	C ₈ H ₉ ClNO ₃	
	7.63	200.0122,202.0097	201.0096,203.0063	0.9		
P-5	5.06	216.0071,218.0047	217.0045,219.0015	0.7	C ₈ H ₈ ClNO ₄	
	7.42	216.0071,218.0047	217.0046,219.0014	0.9		

	5.41	232.0016,234.0003	232.9989,235.0974	-2.2		
	5.58	232.0016,234.0002	232.9989,235.0974	-1.1		
P-7	6.15	184.0174,186.0088	185.0012,186.9986	1.6	C ₈ H ₈ ClNO ₂	
P-8	6.43	293.0584, 295.0557, 297.0530	294.0615, 296.0582, 298.0543	25.2	C ₁₆ H ₁₇ Cl ₂ O ₂	
P-9	10.00	309.0449,311.0419, 312.0449	310.0484,311.0519, 312.0549	-1.3	C ₁₆ H ₁₇ Cl ₂ O ₃	
P-10	9.66	325.0389,327.0364, 328.0389	326.0414,328.0389, 329.0414	-4.5	C ₁₆ H ₁₇ Cl ₂ O ₄	
P-11	10.24	354.0296,356.0276, 358.0256	355.0278,357.0248, 359.0218	-2.7	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ NO 5	

在 NO₂⁻存在条件下，CP 的光化学转化途径如图 2-13 所示。通过同位素标记实验和 HRMS 分析同样可以观察到，NO₂⁻的光敏作用导致了 CP 硝化产物（C-4）的生成（见表 2-7 和图 2-12）。鉴定到 C-4 表明 NO₂[•]也参与了 CP 的转化，这与自由基淬灭实验的结果一致。由于其亲电性和区域选择性^[158]，NO₂[•]最有可能攻击 CP 分子结构中的 4-氯酚部分，而不是苜基部分（表 2-6）。这一

推测被理论计算所证实。计算表明，4-氯酚基团比苯基团有更高的电子云密度。另一个证据来自于动力学研究。动力学结果表明，CP 和 4-氯酚与 $\text{NO}_2^\bullet$ 反应的二级速率常数相同 ($1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [196]。如上所述， $\text{NO}_2^\bullet$ 攻击 CP 分子发生抽 H 反应生成酚氧基自由基，然后与另一个 $\text{NO}_2^\bullet$ 结合生成 C-4。CP 和 C-4 在 $\text{HO}^\bullet$ 作用下都能进一步发生羟基化，依次生成单- (C-1 和 C-5)、二- (C-2 和 C-6) 和三-羟基化衍生物 (C-3 和 C-7)。值得注意的是，提取离子色谱图检测到 6 个单羟基异构体 (数据未显示)，表明 $\text{HO}^\bullet$ 的攻击可能发生在 CP 分子的不同位置。为确定 $\text{HO}^\bullet$ 被进攻的确切位置，需采用进一步的分析方法，NMR。

虽然 HRMS 没有检测到 CP 的亚硝化产物，但不能排除在 NO_2^- 敏化光解过程中发生亚硝化的可能性。对这一现象最合理的解释是，在溶解氧存在的情况下，亚硝化的 CP 被快速氧化[144]。此外，没有检测到 CP 的二聚体产物，可能是由于苯基部分具有较大的空间位阻。

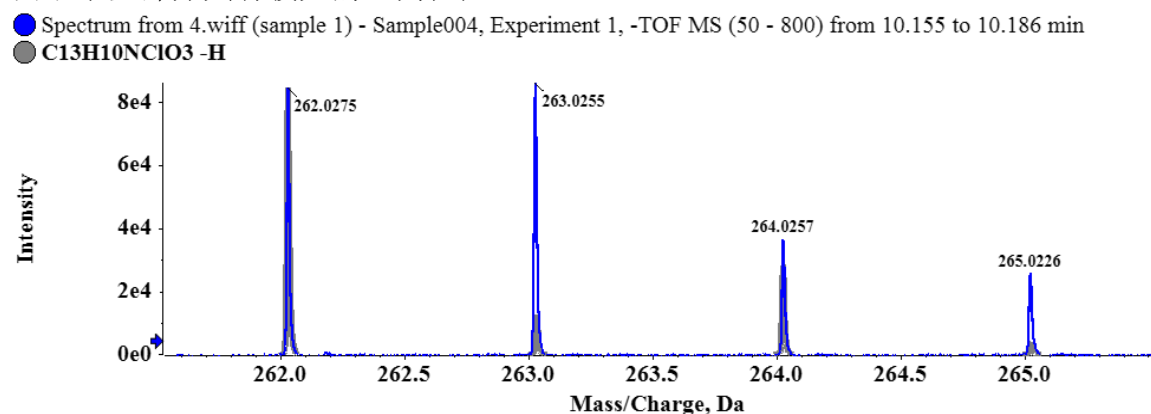
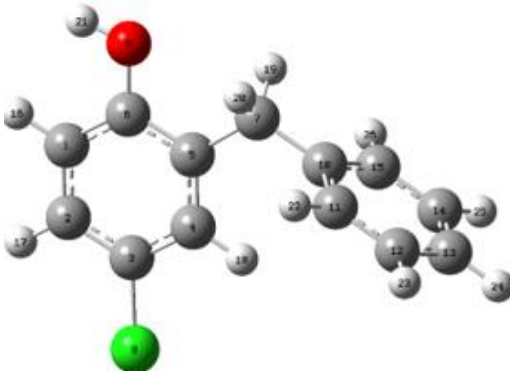


图 2-12 同位素标记 $^{15}\text{N}\text{-NO}_2^-$ 实验中硝化 CP 的生成

Figure 2-12 Isotopically labelled $^{15}\text{N}\text{-NO}_2^-$ experiment reveals the formation of nitrated CP.

表 2-6 CP 分子结构中各原子的前线电子密度

	1C	0.0805	0.2592
	2C	0.0829	0.3565
	3C	0.2103	0.1231
	4C	0.0238	0.1867
	5C	0.1160	0.3160
	6C	0.1640	0.0860
	7C	0.0057	0.0080
	8Cl	0.2128	0.1083
	9O	0.2111	0.1067
	10C	0.0003	0.0135
	11C	0.0011	0.0253
	12C	0.0005	0.0164
	13C	0.0000	0.0005
	14C	0.0005	0.0164
	15C	0.0011	0.0253

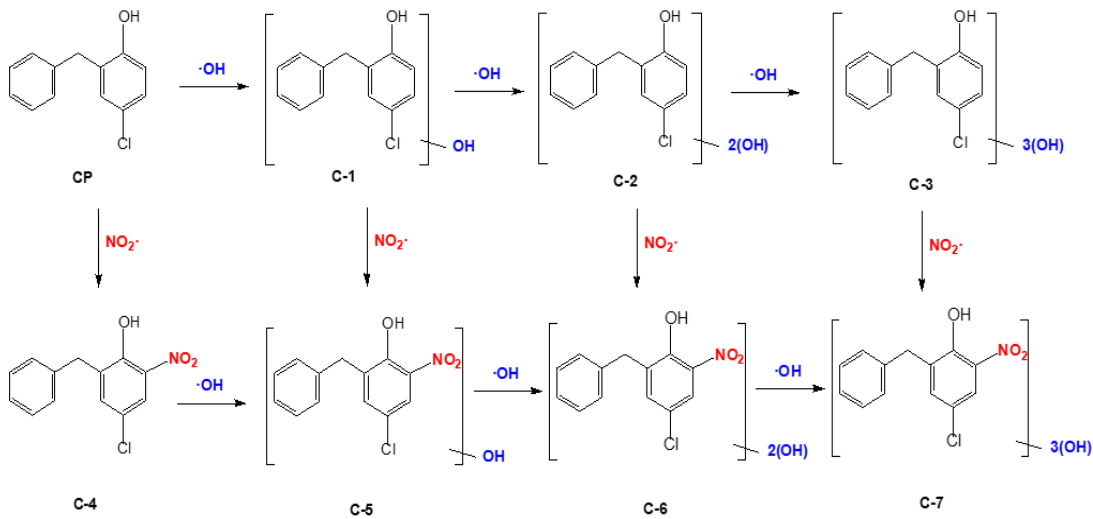
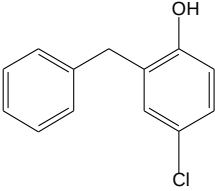
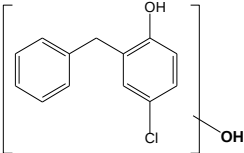
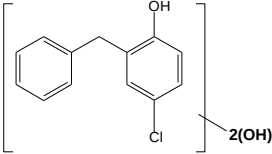
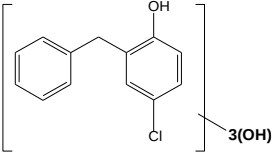
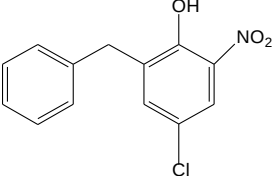


图 2-13 CP 在 NO₂⁻敏化光解过程中的转化途径

Figure 2-13 Transformation pathways for the NO₂⁻-sensitized photolysis of CP.

表 2-7 NO₂⁻敏化光解 CP 生成的中间产物的质谱数据和分子结构

Table 2-7 Mass spectrum data and proposed molecular structures for the intermediate products generated in NO₂⁻ sensitized photolysis of CP.

TPs	RT (time)	实测精确分子 质量 [M-H] ⁻	理论精确分子质 量 [M-H] ⁻	Δppm	分子式	分子结构
CP	8.78	217.0428,219.0397	218.0454,220.0426	1.1	C ₁₃ H ₁₁ ClO	
	6.82	233.0373,235.0342	234.0402,236.0370	-1		
	6.99	233.0376,235.0344	234.0404,236.0374	0.6		
C-1	7.14	233.0376,235.0345	234.0406,236.0374	0.6	C ₁₃ H ₁₁ ClO ₂	
	7.55	233.0377,235.0345	234.0406,234.0375	0.8		
	8.06	233.0377,235.0342	234.0412,236.0370	1		
	8.78	233.0374,235.0342	234.0400,236.0380	-0.3		
C-2	5.60	249.0325,251.0295	250.0354,252.0324	0.5	C ₁₃ H ₁₁ ClO ₃	
C-3	5.43	265.0271,267.0242	266.0293,268.0282	-1	C ₁₃ H ₁₁ ClO ₄	
C-4	6.89	262.0278,264.0249	263.0313,265.0274	0.5	C ₁₃ H ₁₀ NO ₃	
	10.23	262.0274,264.0244	263.0313,265.0283	-0.9		

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/145024022323012034>