

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.10.008

# 大气液相中对氯甲苯与超氧阴离子自由基光化学反应

赵一君, 朱承驻, 朱梦钰, 董林昌

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**文章利用 365 nm 紫外光辐照核黄素(Rf)与对氯甲苯(PCT)混合溶液,探讨对氯甲苯与超氧阴离子自由基( $O_2^{\cdot-}$ )在大气液相中的光化学反应。考察 PCT 和核黄素初始浓度、溶液初始 pH 值及液滴尺寸等因素对光致反应的影响,并对光致转化产物进行气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析。分析结果表明:Rf 经 365 nm 紫外光激发可产生  $O_2^{\cdot-}$ , PCT 与  $O_2^{\cdot-}$  的二级反应速率常数为 2.66 L/(mol·s); PCT 的转化速率随 Rf 浓度的增加先增加后降低,而随初始 pH 值的增加而降低;液滴尺寸对 PCT 的转化速率有较大影响,光照 5 min 时 PCT 液滴直径为 2~3 mm 的转化速率是其溶液的 6.3 倍。

**关键词:**超氧阴离子自由基;大气液相;对氯甲苯(PCT);核黄素(Rf);光解

**中图分类号:**X131.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2024)10-1348-05

## Photochemical reaction of p-chlorotoluene with superoxide anion radical in atmospheric aqueous phase

ZHAO Yijun, ZHU Chengzhu, ZHU Mengyu, DONG Linchang

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** In this paper, the photochemical reaction of p-chlorotoluene (PCT) with superoxide anion radical ( $O_2^{\cdot-}$ ) in atmospheric aqueous phase was investigated by irradiating a mixture of riboflavin (Rf) and PCT with 365 nm ultraviolet light. The influences of PCT and Rf initial concentration, initial pH value of the solution and droplet size on the photoinduced reaction were investigated, and the photoinduced conversion products were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results show that  $O_2^{\cdot-}$  can be generated by Rf under 365 nm ultraviolet light excitation, and the second-order reaction rate constant of PCT with  $O_2^{\cdot-}$  is 2.66 L/(mol·s). The conversion rate of PCT first increases and then decreases with the increase of Rf concentration, and decreases with the increase of initial pH value. The droplet size has a great influence on the conversion rate of PCT. The conversion rate of PCT when the droplet diameter is 2-3 mm is 6.3 times that of the solution under 5 min illumination.

**Key words:** superoxide anion radical; atmospheric aqueous phase; p-chlorotoluene (PCT); riboflavin (Rf); photolysis

## 0 引言

对氯甲苯(PCT)作为一种重要的化工原料,在工业上应用广泛,在其生产、使用、垃圾焚烧过

程中均会排放到大气环境中<sup>[1-2]</sup>。文献[3]在雨水中检测出 PCT 的质量浓度为 8~18 ng/L。吸入一定剂量 PCT 之后会对人体中枢神经、肝脏、肾脏等器官<sup>[4]</sup>产生一定的伤害,因此受到广泛

收稿日期:2022-03-22;修回日期:2022-05-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21876038)

作者简介:赵一君(1996—),男,上海市人,合肥工业大学硕士生;

朱承驻(1967—),男,安徽太湖人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者, E-mail: czhu@hfut.edu.cn.

关注<sup>[5]</sup>。

大气中的核黄素(Rf)作为一种生物有机气溶胶<sup>[6]</sup>,会被紫外光激发成为核黄素三线态( $^3\text{Rf}^*$ )<sup>[7]</sup>,并与空气中的  $\text{O}_2$  反应形成超氧阴离子自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ),而  $\text{O}_2^{\cdot-}$  是太阳辐照下形成的重要的活性氧之一<sup>[8]</sup>,可与大气液相(云、雨、气溶胶等)中有机物引发一系列的光化学反应,是影响环境中有机污染物迁移、转化、环境归宿及生态效应的重要因素<sup>[9-10]</sup>。

由于大气液相(云、雾、雨滴、露和湿气溶胶表面水层等)为大气中有机污染物的转化提供了丰富的液相介质,其可能会与共存的活性氧等强活性物种发生二次反应形成低挥发性产物,因此,本文以 PCT 为代表性有机污染物,利用 365 nm 的紫外光激发 Rf 产生  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,考察环境因素对 PCT 与  $\text{O}_2^{\cdot-}$  转化速率的影响,在利用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用仪对其反应产物进行分析的基础上,对 PCT 在大气液相中的可能转化途径进行探讨,为了解 PCT 等半挥发性有机污染物在对流层中的转化与归宿提供技术参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

对氯甲苯(分析纯)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;核黄素(分析纯)购于光复精细化工研究所;二氯甲烷(色谱纯)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氧气购于上元工业气体厂;乙腈(色谱纯)购于美国天地试剂公司。

### 1.2 仪器

UltiMate 3000 高效液相色谱仪(high performance liquid chromatography, HPLC)的色谱柱为依利特公司的 Hypensil BDS C18 反相柱(15 mm×4.6 mm, 3  $\mu\text{m}$ ),流速为 1.0 mL/min,进样量为 20  $\mu\text{L}$ ,检测波长为 220 nm,柱温为 30  $^{\circ}\text{C}$ ,流动相组成乙腈和水两者的体积比为 8:2。反应产物使用 GC-MS 进行分析,升温方法为在 50  $^{\circ}\text{C}$  保持 5 min 后,以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速度升至 300  $^{\circ}\text{C}$  并保持 10 min。

### 1.3 实验方法

采用高氯酸调节所需 pH 值的一定浓度 PCT、Rf 混合溶液置于 100 mL 容量瓶中,通入氧气 15 min,然后在氧气保护条件下转入石英反应器中,在不同条件下使用 365 nm 紫外灯(辐照强度 1.26 mW/cm<sup>2</sup>)进行辐照实验,每隔 5 min 取

样一次,采用高效液相色谱仪分析混合溶液中的剩余 PCT 浓度。PCT 转化速率的表达式为:

$$k_{\text{obs}}[\text{PCT}] = -\frac{d[\text{PCT}]}{dt} \quad (1)$$

$$\frac{[\text{PCT}]}{[\text{PCT}]_0} = \exp(-k_{\text{obs}}t + C) \quad (2)$$

其中: $k_{\text{obs}}$  为 PCT 的转化速率常数; $t$  为辐照时长; $[\text{PCT}]$  为在  $t$  时刻时 PCT 的浓度; $[\text{PCT}]_0$  为 PCT 的初始浓度; $[\text{PCT}]/[\text{PCT}]_0$  为在  $t$  时刻的 PCT 残余率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PCT 与 Rf 紫外吸收光谱

15.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  Rf 溶液和 60.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  PCT 溶液的紫外吸收光谱如图 1 所示。

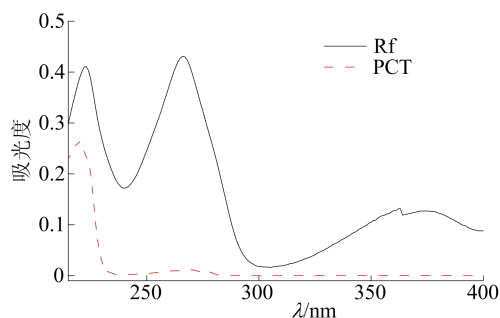
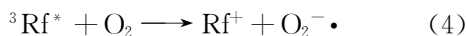


图 1 Rf 与 PCT 紫外吸收光谱图

由图 1 可知:PCT 紫外吸收峰在 220、270 nm 处,均低于 300 nm,表明 PCT 不会被 365 nm 紫外辐照激发而直接光解。而 Rf 在 300 nm 以上有着强烈吸收,说明 Rf 会被 365 nm 的紫外光激发<sup>[7]</sup>。



### 2.2 PCT 与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的反应转化速率

不同初始浓度的 PCT 与  $\text{O}_2^{\cdot-}$  反应的影响如图 2 所示, $[\text{PCT}]/[\text{PCT}]_0$  随时间  $t$  均呈指数下降,根据式(2)将  $[\text{PCT}]/[\text{PCT}]_0$  对时间  $t$  进行拟合,得到 PCT 初始浓度为 5.3、6.7、13.7、30.0、45.0、60.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  时,其准一级反应转化速率常数  $k_{\text{obs}}$  分别为 0.007 36、0.007 53、0.008 93、0.010 91、0.014 03、0.016 01  $\text{min}^{-1}$ 。

将  $k_{\text{obs}}$  与 PCT 浓度关系进行拟合,得到 PCT 与  $\text{O}_2^{\cdot-}$  的二级反应转化速率常数  $k_{\text{PCT-O}_2^{\cdot-}} = 1.598 \times 10^{-4} \text{ L}/(\mu\text{mol} \cdot \text{min})$ ,即可换算为 2.66  $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。该结果与文献[11]得到的四

氯苯与  $O_2^- \cdot$  反应速率  $2.00 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  相近。

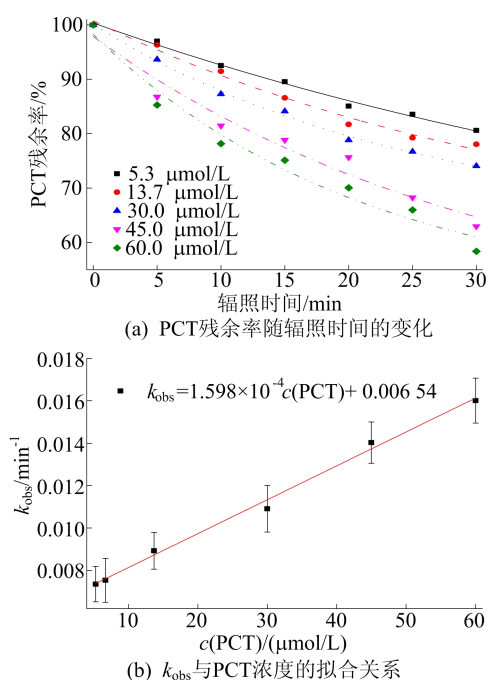


图 2 不同初始浓度 PCT 与  $O_2^- \cdot$  反应的影响

### 2.3 溶液初始 pH 值对 PCT 转化率的影响

由于大气液相 pH 值介于 2~7 之间,且 pH 值在大气液相反应中有着重要作用<sup>[12]</sup>。当溶液中 Rf 浓度为  $40 \mu\text{mol/L}$ 、PCT 浓度为  $25 \mu\text{mol/L}$  及光照 30 min 的条件下,初始 pH 值对 PCT 转化的影响如图 3 所示。

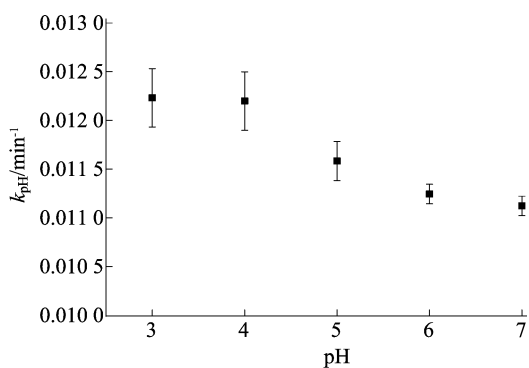


图 3 初始 pH 值对 PCT 的准一级转化速率的影响

由图 3 可知,随着 pH 值由 3 增至 7,PCT 的转化速率逐渐降低。这是由于随着 pH 值的上升,Rf 的光解速率逐渐下降<sup>[13]</sup>。此外在 pH 值较低的情况下, $O_2^- \cdot$  会质子化为有更高反应性的超氧化氢自由基( $\cdot\text{HO}_2$ )<sup>[14]</sup>。因此,PCT 的转化速率也会随着 pH 值的增加而降低。

### 2.4 Rf 初始浓度对 PCT 转化的影响

当溶液 pH 值为 7、PCT 浓度为  $30 \mu\text{mol/L}$

与光照 30 min 的条件下,Rf 浓度对 PCT 转化速率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着 Rf 浓度的增大,PCT 转化速率随之增大,但 Rf 浓度大于  $40 \mu\text{mol/L}$  后 PCT 转化速率略有下降。从动力学角度来看,Rf 浓度越大,反应推动力也越大。在辐照不变的情况下,Rf 浓度增加后,溶液中单位体积内的 Rf 分子数增加,Rf 碰撞并吸收光子的概率增加,产生的  $O_2^- \cdot$  也越多,从而促进了 PCT 的转化。而 Rf 浓度继续增加后,产生的自由基浓度也更高,自由基间的碰撞概率也会增大,使得  $O_2^- \cdot$  发生歧化反应,并产生反应活性较低的  $\text{H}_2\text{O}_2$  反而抑制 PCT 的转化速率<sup>[15-16]</sup>,反应式为:

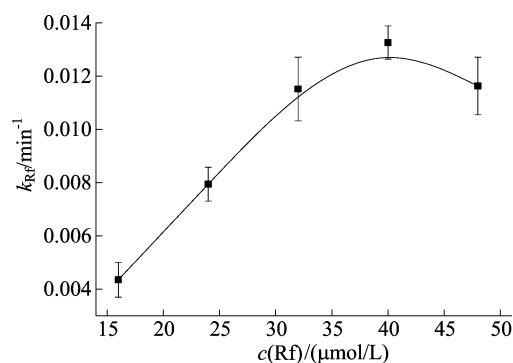
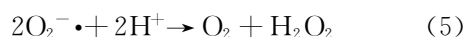


图 4 Rf 浓度对 PCT 准一级反应转化速率的影响

### 2.5 液滴直径对 PCT 转化速率的影响

使用不同直径的毛细滴管针管在玻璃表面滴出不同大小的 PCT 与 Rf 氧气饱和的混合溶液液滴,其液滴直径采用刻度尺测量,并划分为  $2.0 \sim 3.0 \text{ mm}$ 、 $4.5 \sim 5.5 \text{ mm}$ 、 $6.5 \sim <7.5 \text{ mm}$ 、 $7.5 \sim <8.5 \text{ mm}$ 、 $8.5 \sim 9.5 \text{ mm}$  液滴直径区间。当在  $40 \mu\text{mol/L}$  Rf、 $45 \mu\text{mol/L}$  PCT 及光照 5 min 的条件下,在辐照 5 min 后用 HPLC 探测液滴中的 PCT 浓度,其结果见表 1 所列。

表 1 液滴直径对 PCT 转化率的影响

液滴直径/mm	PCT 转化率/%
2.0~3.0	99.45
4.5~5.5	98.06
6.5~<7.5	97.27
7.5~<8.5	94.52
8.5~9.5	92.21

由表 1 可知,随着液滴直径的减小,PCT 的转化率逐渐从 92.21% 增至 99.45%,而受辐照面

积为 25 cm<sup>2</sup> 的均相溶液在相同情况下转化率仅为 15.82%。可见液滴直径对 PCT 转化速率有重要影响,这与文献[17]所研究的在相同条件下气溶胶中的化学反应速率明显大于液相中的反应速率的结论相符。

用  $\Delta G_{\text{liquid}}$ 、 $\Delta G_{\text{surface}}$  分别表示 PCT 从空气转移至水体以及空气转移至(空气-水)界面的标准吉布斯自由能,即

$$\Delta G_{\text{liquid}} = -RT \ln k_{\text{wa}} \quad (6)$$

$$\Delta G_{\text{surface}} = -RT \ln(k/\delta_0) \quad (7)$$

其中: $R$  为热力学常数,8.314 J/(mol·K); $T$  为热力学温度,295 K; $\delta_0$  为标准表面厚度,0.6 nm; $k_{\text{wa}}$ 、 $k$  分别为 PCT 在空气/水体与空气/(空气-水)界面的分配系数。通过文献[18-19]提供的方法估算  $k_{\text{wa}}$ 、 $k$ ,得  $k_{\text{wa}} = 15.85 \mu\text{m}$ , $k = 1 \mu\text{m}$ 。计算可以得出  $\Delta G_{\text{liquid}} = -6776.62 \text{ J/mol}$ , $\Delta G_{\text{surface}} = -18380.07 \text{ J/mol}$ 。

由此可见,相比于溶解在液相,PCT 更容易吸附在(空气-水)界面,且界面处的反应速率比在水相中大<sup>[20]</sup>,因此 PCT 在液滴中的转化速率更高。其次,液滴越小其受光辐照的比表面积越大,其他条件不变的情况下,光照面积越大,光生  $\text{O}_2^- \cdot$  越多,反应随之变快。

### 2.6 PCT 与 Rf 反应产物分析

在 pH 值为 7 的条件下,PCT、Rf 浓度分别为 25、40  $\mu\text{mol/L}$  的 100 mL PCT/Rf 混合溶液辐照 4 min 后,用 100 mL 的二氯甲烷萃取并加入无水硫酸钠脱水,再进行过滤与旋转蒸发,浓缩至 1.5 mL 进行 GC-MS 分析,其产物的总离子流色谱如图 5 所示。

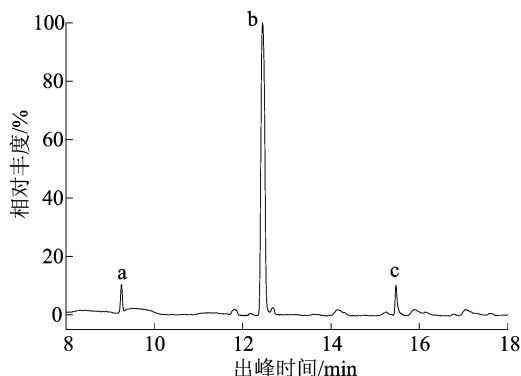


图 5 混合溶液辐照后的总离子色谱图

图 5 中:a 为甲苯;b 为对氯甲苯;c 为对氯苯甲醛。将每个色谱峰所对应的质谱图与 NIST 标准谱库进行对比分析可知,其主要产物为甲苯和

对氯苯甲醛。

PCT 与  $\text{O}_2^- \cdot$  的反应途径如图 6 所示。因 PCT 不会被 365 nm 紫外辐照激发,PCT 与 Rf 的反应始于 Rf 受光激发产生  $\text{O}_2^- \cdot$ 。 $\text{O}_2^- \cdot$  具有亲核性倾向于攻击有机物正电荷部分<sup>[21]</sup>,而 Cl 是常见的电子抽离基团,因此  $\text{O}_2^- \cdot$  可以通过传递电子攻击 PCT 分子上的 C 原子,并使得 C—Cl 键断裂,从而生成脱氯产物甲苯<sup>[22]</sup>(图 6 途径 I)。另外,苯环上的甲基易被  $\text{O}_2^- \cdot$  攻击发生提氢反应后产生苄基自由基<sup>[23]</sup>,苄基自由基进一步被  $\text{O}_2^- \cdot$  加成生成苯甲醛<sup>[24]</sup>(图 6 途径 II)。

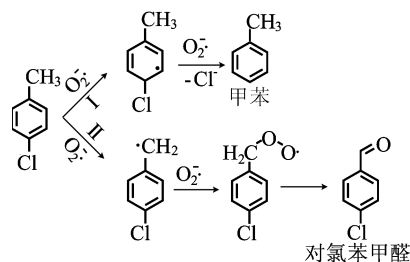


图 6 PCT 与  $\text{O}_2^- \cdot$  反应途径

## 3 结 论

采用 365 nm 紫外光探讨了对氯甲苯与超氧阴离子自由基在大气液相中的光解反应机制。结果表明,核黄素经 365 nm 紫外光激发可产生超氧阴离子自由基,对氯甲苯与超氧阴离子自由基的二级反应速率常数为 2.66 L/(mol·s)。对氯甲苯与超氧阴离子自由基反应可生成甲苯与对氯苯甲醛,这些二次污染物可能会对大气环境空气质量造成影响。因此在进行大气污染防控时,需对有机污染物之间的交叉反应和转化予以高度关注。

### [参 考 文 献]

- [1] 周凯慧. 气相色谱法同时测定废气中的甲苯和对氯甲苯[J]. 污染防治技术, 2012, 25(5): 35-37.
- [2] WIENECKE J, KRUSE H, HUCKFELCT U, et al. Organic compounds in the flue gas of a hazardous waste incinerator[J]. Chemosphere, 1995, 30(5): 907-913.
- [3] LI H, WANG Y, LIU F, et al. Volatile organic compounds in stormwater from a community of Beijing, China[J]. Environmental Pollution, 2018, 239: 554-561.
- [4] ZEWDIE T, SILVERMAN D M, SCHATZ R A. Effects of p-chlorotoluene (PCT) on rat lung and liver benzo[a]pyrene metabolism and microsomal membrane structure and function[J]. Journal of Toxicology and Environmental

- Health, 1997, 50(2): 159-172.
- [5] PACHOLAK A, SMULEK W, JESIONOWSKI T, et al. The ability of *Achromobacter* sp. KW1 strain to biodegrade isomers of chlorotoluene[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2017, 92(8): 2134-2141.
- [6] POHLKER C, HUFFMAN J A, FORSTER J D, et al. Autofluorescence of atmospheric bioaerosols-biological standard particles and the influence of environmental conditions [C]//EGU General Assembly Conference Abstracts. [S. l. : s. n. ], 2013: EGU2013-12535.
- [7] LU C, HAN Z, LIU G, et al. Photophysical and photochemical processes of riboflavin (vitamin B2) by means of the transient absorption spectra in aqueous solution[J]. Science in China, B(Chemistry), 2001, 44(1): 39-48.
- [8] MA J, ZHOU H, YAN S, et al. Kinetics studies and mechanistic considerations on the reactions of superoxide radical ions with dissolved organic matter [J]. Water Research, 2019, 149: 56-64.
- [9] KAUR R, ANASTASIO C. Light absorption and the photoformation of hydroxyl radical and singlet oxygen in fog waters[J]. Atmospheric Environment, 2017, 164: 387-397.
- [10] WRAGG F P H, FULLER S J, FRESHWATER R, et al. An automated online instrument to quantify aerosol-bound reactive oxygen species (ROS) for ambient measurement and health-relevant aerosol studies[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2016, 9(10): 4891-4900.
- [11] SUGLMOTO H, MATSUMOTO S, SAWYER D T. Degradation and dehalogenation of polychlorobiphenyls and halogenated aromatic molecules by superoxide ion and by electrolytic reduction[J]. Environmental Science and Technology, 1988, 22(10): 1182-1186.
- [12] PYE H O T, NENES A, ALEXANDER B, et al. The acidity of atmospheric particles and clouds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20(8): 4809-4888.
- [13] AHMAD I, FASIHULLAH Q, NOOR A, et al. Photolysis of riboflavin in aqueous solution; a kinetic study[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2004, 280 ( 1/2 ): 199-208.
- [14] CORDOV-GOMEZ M, GALANO A, ALVAREZ-IDABOY J R. Piceatannol, a better peroxy radical scavenger than resveratrol[J]. RSC Advances, 2013, 43(3): 20209-20218.
- [15] ZHAO J, QIAN G, LI F, et al. Catalytic selective oxidation of 4-chlorotoluene by Bi-MCM-41[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(4/5/6): 771-776.
- [16] NAKAYAMA T, HASHIMOTO M, HASHIMOTO K. Superoxide dismutase inhibition of oxidation of ubiquinol and concomitant formation of hydrogen peroxide[J]. Bio-science, Biotechnology and Biochemistry, 1997, 61 ( 12 ): 2034-2038.
- [17] ZHANG H, XU Y, JIA L. A chamber study of catalytic oxidation of SO<sub>2</sub> by Mn<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> in aerosol water[J]. Atmospheric Environment, 2021, 245(9): 118019.
- [18] HINE J, MOOKERJEE P K. The intrinsic hydrophilic character of organic compounds, correlations in terms of structural contributions[J]. Journal of Organic Chemistry, 1975, 40(3): 292-298.
- [19] GOSS K U. Adsorption of organic vapors on polar mineral surfaces and on a bulk water surface: development of an empirical predictive model[J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(4): 640-645.
- [20] CHEN J, EHRENHAUSER F S, VALSARAJ K T, et al. Uptake and UV-photooxidation of gas-phase PAHs on the surface of atmospheric water films. 1. Naphthalene [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110 ( 29 ): 9161-9168.
- [21] HAYYAN M, HASHIM M A, ALNASHEF I M. Superoxide ion: generation and chemical implications[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(5): 3029-3085.
- [22] ZHOU H, SUN Q, WANG X, et al. Removal of 2, 4-dichlorophenol from contaminated soil by a heterogeneous ZVI/EDTA/Air Fenton-like system [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 132: 346-353.
- [23] JIANG H, XU X, ZHANG R, et al. Nano ferrites (AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, A = Zn, Co, Mn, Cu) as efficient catalysts for catalytic ozonation of toluene [J]. RSC Advances, 2020, 10(9): 5116-5128.
- [24] WU M, KWOK Y H, ZHANG Y, et al. Synergetic effect of vacuum ultraviolet photolysis and ozone catalytic oxidation for toluene degradation over MnO<sub>2</sub>-rGO composite catalyst [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 231: 116288.

(责任编辑 吴 亮)