水体中壬基酚光降解机理研究

李艳霞 段晓勇 李先国* 唐旭利

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100)

摘要 在模拟太阳光条件下,通过测定光解过程中壬基酚(NP)残留率和中间产物,考察了溶解氧(DO), H_2O_2 , NO_3^- 及 Cl^- 对水体中 NP 光解的影响,并推测了降解途径。结果表明: DO 浓度越低 NP 降解越慢,产物有 4-壬基-邻苯二酚、壬醇、壬醛和壬酸,其中以壬酸为主,推测 NP 在 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 作用下,生成邻酚,再发生共轭加成。 H_2O_2 , NO_3^- 的添加显著加快 NP 降解速率,产物有碳链缩短(2~8 碳)的酚、4-壬基-邻苯二酚、壬醇、壬醛、壬酸,其中以壬醛为主, H_2O_2 , NO_3^- 在光照下生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 进攻 NP 电子云较集中的位置, NO_3^- 吸收光同时产生 $\cdot\text{NO}_2$, 检测到 2-硝基-4-壬基酚。在 H_2O_2 存在下, Cl^- 的添加对 NP 降解先促进后抑制,并检测到壬酰氯,推测 $\cdot\text{OH}$ 与 Cl^- 共存,形成 $\cdot\text{Cl}_2$ 参与反应,氯代产物的前驱体可能是壬醛。

关键词 壬基酚; 光降解; 溶解氧; 过氧化氢; 硝酸根; 氯离子

Mechanism Study on Photodegradation of Nonylphenol in Water by Intermediate Products Analysis

Li, Yanxia Duan, Xiaoyong Li, Xianguo* Tang, Xuli

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract The photodegradation mechanisms of nonylphenol (NP) with the involvement of dissolved oxygen (DO), hydrogen peroxide, nitrate ion and chloride ion in water by simulated sunlight were studied, respectively. The influence of each factor on the photodegradation of NP has been assessed through contrasting the residual rate of NP. And the photodegradation pathways in different conditions have been proposed according to the intermediate products identified by GC-MS. DO was a key factor in the photodegradation of NP and the rate of photoreaction depended on O_2 concentration; the existence of H_2O_2 or NO_3^- increased the NP degradation rate significantly; with the existence of H_2O_2 , the addition of Cl^- first accelerated then slowed down the NP degradation rate. When NP reacted with DO, 4-nonylcatechol, nonanol, nonanal and nonoic acid have been identified as the degradation products. The accumulated amount of nonoic acid was the most. The proposed mechanism was that the 4-nonylcatechol and ortho-quinone derivative were produced after the formation of 4-nonylphenoxyl radical and superoxide radical anions ($\text{O}_2^{\cdot-}$), then the intermediates underwent conjugate addition, nonanol, nonanal and nonoic acid were produced. In the presence of H_2O_2 , 4-*n*-akylphenol ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=2\sim 8$), 4-nonylcatechol, nonanol, nonanal and nonoic acid were the degradation products. And the accumulated amount of nonanal was the most. The hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) generated by the photolysis of H_2O_2 attacked the electronic gathered positions of NP molecules. The products detected in the presence of NO_3^- were same as which detected in the presence of H_2O_2 . The irradiated NO_3^- can produce $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{NO}_2$, so 2-nitryl-4-nonylphenol was found as the product of $\cdot\text{NO}_2$ attacking the ortho-position of phenolic hydroxyl. In the presence of Cl^- and H_2O_2 , the nonanoyl chloride was found. The accumulated amount of nonanal was the most, so the probable mechanism was that the chlorine radical which generated from the reaction of $\cdot\text{OH}$ and Cl^- reacted with nonanal.

Keywords nonylphenol; photodegradation; dissolved oxygen; hydrogen peroxide; nitrate ion; chloride ion

1 引言

光化学降解是有机污染物在水体中一个重要消除途径^[1]。有机污染物的光降解除受到自身性质、光照条件影响以外,水体中许多常见组分如溶解氧(DO)、 NO_3^- 、溶解有机质(DOM)等都会对有机污染物的光降

解产生较大的影响。

DO 是天然水体中影响污染物光降解的一个重要因素,水体中的叶绿素等吸收光后将能量或电子传递给水中基态氧,使其激活为单线态氧($^1\text{O}_2$)或超氧阴离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$) ($^1\text{O}_2$ 易捕获电子生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$), $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对水体中污染物的光降解作用显著^[2,3]。水体中还存在氧化活性

* E-mail: lixg@ouc.edu.cn

Received June 18, 2012; published July 25, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40976041).

项目受国家自然科学基金(No. 40976041)资助。

极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[4], 在光降解过程中通过电子转移、亲电加成、脱氢反应等途径将有机污染物矿化, 其主要来源为水体中硝酸盐和亚硝酸盐的光解^[5]及有色 DOM 的直接光降解等^[6]. 具有光活性的硝酸盐和亚硝酸盐, 在其光化学过程中除了生成 $\cdot\text{OH}$, 同时还生成硝基自由基($\cdot\text{NO}_2$), $\cdot\text{NO}_2$ 能促进天然水体中有机污染物的硝化和亚硝化^[7]. 在天然水体中激发态 NO_2^- 使芳香族化合物引发光硝化反应, 生成致癌的硝基芳香化合物^[8], Nina 等^[9]考察了在冰溶液中硝酸盐对芳烃化合物光解的影响, 指出羟基氧化和硝化是同时进行的. 氯是天然海水中的优势组分, 然而其在光反应过程中的作用研究较少. Liu 等^[10]在光照和 $\cdot\text{OH}$ 存在下使水溶液中的 Cl^- 活化形成氯自由基($\cdot\text{Cl}$), 诱导双酚 A 反应, 使其转化为有机氯化物. 如果这条途径广泛存在, 对自然界中有机氯的来源及命运将要进行新的探索.

壬基酚(nonylphenol, NP)主要来源于广泛应用的一类非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚的工业生产以及其在环境中的降解. NP 具有类雌激素作用, 影响生殖系统, 危害人体健康. 目前在海产品、水环境和沉积物甚至人乳和奶制品中都已检测到 NP 的存在. 对于 NP 光化学降解的研究目前主要集中于光催化降解方面^[11], 对于自然条件下各因素作用的降解机理研究较少. 因此本文对天然水体中 NP 可能存在的光降解途径进行了研究, 通过对 NP 残留率和中间降解产物的检测, 推断不同作用机制下的 NP 光降解机理. 基于天然海水组分复杂, 影响因素较多, 本文选择在纯水和人工海水中进行模拟.

2 结果与讨论

2.1 NP 在 DO 作用下的光降解机理

如图 1 所示, 纯水(PW)体系和人工海水(SSW)体系中, 光照条件下 NP 均发生不同程度的降解, 整体呈现 DO 浓度越低 NP 降解越慢的趋势. 在相当的 DO 浓度下,

图 1 不同 DO 浓度下 PW 和 SSW 中 NP 浓度随光照时间的变化($0.18 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP, $500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 20°C)

Figure 1 Change of NP concentration with time in PW and SSW of different DO concentration under the simulated sunlight

不同介质对 NP 的降解没有产生明显影响, 因而推测人工海水中的盐对 NP 的降解没有显著影响, 在淡水和海水中 DO 对 NP 的降解均起着重要的作用. 在对 PAHs 等^[2,3,12]的研究中也表明光降解受 DO 影响较大.

$22.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP 纯水溶液光降解过程中 NP 的量及溶液的 pH 变化如图 2a 所示, NP 的降解程度随着光降解时间的推移而增大; 样品溶液的 pH 最初随着 NP 的降解而减小, 减小至一个最低值后, pH 略微上升并保持在一个平衡状态. 这说明, NP 降解过程中, 有酸性中间产物的生成和积累, 产物积累到一定程度开始降解, 在实验的后期, 酸性产物的生成和降解速率达到一个平衡, 致使样品溶液的 pH 相对稳定. 实验中同时发现光照 3 h 至 8 h 的样品, 经二氯甲烷萃取, 旋蒸浓缩后, 溶液呈黄色, 说明光解过程中有黄色产物生成.

图 2 DO 作用下(a)NP 浓度和溶液 pH 及(b)壬酸的量变化趋势($22.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP, $750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 30°C)

Figure 2 With the involvement of DO, change of (a) NP concentration, pH of sample solution and (b) nonoic acid concentration with time

根据文献报道, 4-烷基-邻苯二酚是烷基酚光降解的中间产物^[13,14], 但由于缺乏 4-壬基-邻苯二酚的商业合成品, 质谱库中没有相应的标准谱图. 对降解产物质谱图进行分析, 发现有分子离子峰是 $m/z=236$ 的物质存在(见图 3b), 其分子离子峰强度与 ChemBioOffice 估

图3 (a)壬基酚与(b)壬基邻二酚质谱图

Figure 3 The mass spectra of (a) nonylphenol and (b) 4-nonylcatechol

测 4-壬基-邻苯二酚的分子离子峰强度[236 (100.0%), 237 (16.6%), 238 (1.6%)]完全吻合; 谱图中 $m/z=123$ 为 $m/z=236$ 脱掉 $m/z=113$ 离子碎片所得, 其离子化途径与壬基酚相似(壬基酚分子离子峰 220, 基峰 107, 脱掉离子碎片 113), 并且其他的离子碎片 55, 77, 107 等均与壬基酚相同, 因此推测其为 4-壬基-邻苯二酚. 根据 GC-MS 分析结果, 在所有不同时间段的降解样品中均检测到少量 4-壬基邻苯二酚. 依次在光照时间 1, 2, 3 h

的样品中首次检测到壬醇、壬醛、壬酸. 其中壬醇、壬醛的浓度较小, 主要降解产物为壬酸. 壬酸的量在 NP 光降解过程中的变化如图 2b 所示, 在研究时间段内, 壬酸的量一直呈递增趋势.

根据实验结果, 推断反应机理如图式 1 所示. 吸收光能处于激发态的壬基酚, 会生成 4-壬基苯氧基自由基(电子被氧气捕获生成 $O_2^{\cdot-}$), 此反应在研究其他酚的光降解同样报道过^[14,15]. 4-壬基苯氧基的邻位很活泼, 易

图式 1 NP 在溶解氧作用下的反应途径(R 代表壬基)

Scheme 1 Pathway for photodegradation of NP reacting with DO

于被 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 攻击, 生成邻酚或邻醌类物质. 邻醌类物质再被 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 攻击, 发生共轭加成, 所得产物不稳定, 生成壬醇和羟基对苯醌, 壬醇会继续氧化生成壬醛和壬酸.

根据实验结果和推断的反应机理, 在光照 3 h 样品浓缩液出现黄色且溶液 pH 降至最低, 并检测到壬酸, 因此推测浓缩液中的黄色物质可能是 NP 脱壬基后的对醌类产物.

2.2 NP 在 H_2O_2 作用下的光降解机理

水溶液中的 H_2O_2 在光辐射下可以产生 $\cdot\text{OH}$ ^[4,16]. 为研究 NP 在 $\cdot\text{OH}$ 作用下的光降解机理, 分别加入 H_2O_2 到纯水和人工海水中. 如图 4 所示, 不同介质中加入 H_2O_2 , 都使 NP 的光降解速率显著加快. 在相同浓度 H_2O_2 存在条件下, NP 在人工海水中的降解速率略慢于其在纯水介质中的降解速率, 这是因为人工海水中大量存在的 Cl^- , SO_4^{2-} 对 $\cdot\text{OH}$ 有淬灭作用^[17].

图 4 PW 和 SSW 中加入 H_2O_2 后 NP 浓度随光照时间的变化 ($0.18 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP, $500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 20°C)

Figure 4 Change of NP concentration with time in PW and SSW with addition of H_2O_2 under the simulated sunlight

加入 H_2O_2 后 $22.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP 纯水溶液在光照过程中 NP 的量及样品溶液的 pH 变化如图 5a 所示, H_2O_2 在光照下生成的大量 $\cdot\text{OH}$ 使 NP 在 8 h 内接近完全降解; 样品溶液的 pH 随着 NP 的降解不断减小, 说明 NP 降解过程中有酸性产物的生成和积累, 但 pH 整体下降程度要小于 DO 作用机制下的反应. 在实验中发现光照 1 h 的样品浓缩液变黄, 说明 $\cdot\text{OH}$ 作用下 NP 降解过程同样有黄色产物生成, 光照 2, 3 h 的样品浓缩液黄色变浅, 之后的样品浓缩液几乎无色.

根据 GC-MS 检测结果, 中间产物有碳链缩短 (2~8 碳) 的酚及少量 4-壬基-邻苯二酚, 这种 4-烷基邻苯二酚的产物在 4-叔辛基酚(OP)在 H_2O_2 存在下的光降解过程中同样存在 (4-叔辛基-邻苯二酚)^[14,18]. 实验中还检测到壬醇、壬醛、壬酸. 但是与 DO 作用机制不同的是, 脱壬基产物主要存在形式并不是壬酸, 而是壬醛. 壬醛在 NP 光照过程中量的变化如图 5b 所示, 光照 2 h 时壬醛

积累的量最大, 随着光照时间的增加, 壬醛的量不断减少.

图 5 加入 H_2O_2 后 (a) NP 浓度和样品溶液的 pH 及 (b) 产物壬醛变化趋势 ($22.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP, $750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 30°C)

Figure 5 With the involvement of H_2O_2 , change of (a) NP concentration, pH of sample solution and (b) nonanal concentration with time

$\cdot\text{OH}$ 具有较强的得电子能力, 因此趋向于进攻电子云较集中的位置. 根据 NP 的电荷分布, 较易被进攻的位置包括①碳链末端, ②酚羟基邻位, ③连接苯环的烷基碳. 根据实验现象和以上信息, 推断 NP 在 $\cdot\text{OH}$ 作用下的光降解途径, 如图式 2 所示. 在 $\cdot\text{OH}$ 进攻下, 光降解生成碳链缩短的酚、4-壬基-邻苯二酚、脱壬基产物. 4-壬基-邻苯二酚会继续被 $\cdot\text{OH}$ 攻击生成对苯醌衍生物, 但溶液中存在的大量 $\cdot\text{OH}$, 易进攻醌类产物, 使其开环, 因此未被检测到.

因此, DO 与 $\cdot\text{OH}$ 作用下 pH 的变化差异主要因降解机理的不同而导致. DO 作用下反应路线单一产物酸的量较大, 而 $\cdot\text{OH}$ 作用下可能存在的途径较多, 不利于酸的生成和累积.

2.3 NP 在 Cl^- 作用机制下的降解机理

Cl^- 具有最外层 8 电子稳定结构, 因而自然条件下 Cl^- 较难发生氧化还原反应. 但是当光反应过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 与 Cl^- 共存时, Cl^- 能被转变为氯自由基 ($\cdot\text{Cl}$), $\cdot\text{Cl}$

图式 2 NP 在羟基自由基作用机制下的降解途径

Scheme 2 Pathway for photodegradation of NP with $\bullet\text{OH}$

与 Cl^- 进一步结合为 $\bullet\text{Cl}_2$, $\bullet\text{Cl}_2$ 的活性较高, 能够与水体中的痕量有机物发生反应生成氯化有机物^[10]. 但是当 $\bullet\text{OH}$ 浓度较低时可能无法产生足够的 $\bullet\text{Cl}$, 因此选择较高浓度 Cl^- 与高浓度 H_2O_2 共存进行实验, 探索光照条件下自然环境中可能存在的氯化途径. H_2O_2 存在下加入 Cl^- 对 NP 降解的影响如图 6 所示, 在所研究的两种不同条件下 NP 在 8 h 内接近完全降解; 加入 Cl^- 后, 光照初期促进了 NP 的降解, 后期抑制了 NP 的降解. 产生这种现象的原因是加入的 H_2O_2 在光照下生成了足够多的 $\bullet\text{OH}$, 一方面 $\bullet\text{OH}$ 直接氧化 NP, 另一方面过量的 $\bullet\text{OH}$ 与 Cl^- 反应生成 $\bullet\text{Cl}$, $\bullet\text{Cl}$ 同时与 NP 反应, 因此两种自由基的共同作用使表观测得的 NP 残存率更小; 光降解后期, $\bullet\text{OH}$ 的量已不足, Cl^- 与 NP 竞争 $\bullet\text{OH}$, 因此后期 NP 的降解相对减慢.

图 6 氯离子在过氧化氢存在下对 NP 降解的影响 ($22.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP, $750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 30°C)Figure 6 The influence of chloride ion on the photoreaction of NP with H_2O_2

Cl^- 与 H_2O_2 共存条件下, $22.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP 溶液光降解过程中 NP 的量和样品溶液的 pH 变化如图 7a 所示, 光照过程中样品溶液的 pH 呈现逐渐减小的趋势, 说明有酸性产物的生成和积累, 但是比 H_2O_2 作用下降低程

度偏低, Cl^- 的加入可能对反应路径产生了较大影响; 光照 1 h 的样品浓缩液颜色开始变黄, 光照 2 h 的样品浓缩液黄色最深, 光照 3, 4 h 黄色开始变浅, 光照时间继续增长, 黄色物质消失. 此光照过程中黄色物质生成途径可能与 $\bullet\text{OH}$ 单独作用时相同.

图 7 氯自由基作用下(a)NP 浓度和样品溶液的 pH 及(b)产物壬酰氯和壬醛变化趋势 ($22.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP, $750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 30°C)Figure 7 With the involvement of Cl^- , change of (a) NP concentration, pH of sample solution and (b) intermediates concentration with time

检测到的中间产物与 $\cdot\text{OH}$ 单独作用时的产物相似,脱壬基的产物以壬醛为主.光照2 h 壬醛的量达到最大,随光照时间增长,壬醛的量逐渐减少.除了生成与 $\cdot\text{OH}$ 单独作用时相同的产物外,还存在氯取代产物,量的变化如图7b所示.降解过程中氯代产物量的变化规律与壬醛相似,但最大值出现在光照3 h 的样品中,据此推测,氯代产物的前驱体可能是壬醛.

根据实验结果,推断 Cl^- 存在下,NP的降解途径如图式3所示, $\cdot\text{OH}$ 攻击连接苯环的烷基碳,生成壬醇,其接着被氧化为壬醛; $\cdot\text{OH}$ 同时与 Cl^- 反应生成 $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{Cl}$ 与 Cl^- 结合为 $\cdot\text{Cl}_2$; $\cdot\text{Cl}_2$ 作用在壬醛的羰基碳,生成酰氯.

图8 氯代产物质谱图

Figure 8 The mass spectrogram of chlorinated product

图式3 氯自由基作用机制下壬基酚降解途径

Scheme 3 Pathway for photodegradation of NP reacted with $\cdot\text{Cl}$

2.4 NP在 NO_3^- 作用下的降解机理

如图9所示,分别在纯水和人工海水中加入 NO_3^- (NaNO_3),NP的降解效率均显著提高, NO_3^- 是天然水中典型的光敏剂,吸收光辐射生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{NO}_2$, $\cdot\text{OH}$ 氧化降解NP, $\cdot\text{NO}_2$ 也会和NP反应形成硝化产物.由图9可知,在相同浓度 NO_3^- 存在下,NP在纯水中的降解速率要略快于其在人工海水中的降解,这是因为人工海水中大量存在的 Cl^- , SO_4^{2-} 对 $\cdot\text{OH}$ 有清除作用.

图9 PW和SSW中加入 NaNO_3 后NP浓度随光照时间的变化($0.18 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP, $500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 20°C)

Figure 9 Change of NP concentration with time in PW and SSW with addition of NaNO_3 under the simulated sunlight

加入 NO_3^- 的 $22.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP纯水溶液光照过程中NP的量及样品溶液的pH变化如图10a所示. NO_3^- 的存在使NP在8 h内接近完全降解;光照过程中样品溶液的pH变化不大,只是略微有所降低,保持在一个相对平衡的状态.样品浓缩液的颜色在光照1 h的时候变为黄色,光照7 h的浓缩液黄色开始变浅,光照8 h,浓缩液黄色消失,说明降解中间产物同样存在黄色产物.

图10 硝酸根作用下(a) NP浓度和溶液的pH及(b)硝化产物和壬醛变化趋势($22.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NP, $750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 30°C)

Figure 10 With the involvement of NO_3^- , change of (a) NP concentration, pH of sample solution and (b) intermediates concentration with time

对质谱图进行分析,发现分子离子峰为 $m/z=265$ 的物质,且在未光解的样品、空白以及未加 NO_3^- 的样品质谱图中均未发现该物质,其质谱图如图 11 所示,其分子离子峰强度与 ChemBioOffice 估测 2-硝基-4-壬基酚的分子离子峰强度[265 (100.0%), 266 (16.6%), 267 (1.9%)]完全吻合;基峰 $m/z=152$,为 $m/z=265$ 失去 $m/z=113$ 的离子碎片所得,这与壬基酚具有同样的解离方式,并且具有很多与壬基酚相同的碎片如 55, 77, 107 等,因此推断其为 2-硝基-4-壬基酚,其结构见图 11. 在研究水中 NO_2^- , NO_3^- 对 NP 的间接光解作用时同样报道过此产物^[19]. 因 NO_3^- 存在下,仍以 $\bullet\text{OH}$ 氧化 NP 为主,其他产物与 H_2O_2 作用时相同,脱壬基产物仍然以壬醛为主. 壬醛、硝化产物的量在光照过程中的变化规律如图 10b 所示,壬醛的量最初随光照时间的增加而增加,光照 4 h 的时候壬醛的量积累到最大并维持恒定;硝化产物的量则在光照 2 h 就积累到最大值,随着光照时间的增长,产物的量不断减少. 根据实验结果,推测光照条件 NP 的硝化路线如图式 4 所示, NO_3^- 吸收光,生成 $\bullet\text{NO}_2$, 其中心氮带正电荷,不能提供额外电子,易发生亲电反应,进攻 NP 的酚羟基邻位生成 2-硝基-4-壬基酚,由于实验中未能测到其他硝化产物,2-硝基-4-壬基酚的降解需要进一步的研究.

3 结论

本工作主要通过对 NP 残留率和中间降解产物的检测,研究其在水体中主要的光降解途径. 主要结论如下:

(1) 水体中 DO 浓度越低 NP 降解越慢;主要产物有 4-壬基邻苯二酚、壬醇、壬醛、壬酸;其中以壬酸为主;推测反应机理为:吸收光能处于激发态的壬基酚被 O_2^- 攻击,生成邻酚,邻酚继续反应转变为邻醌,邻醌与 O_2^- 发生共轭加成反应,共轭加成产物不稳定,生成壬醇、壬醛和壬酸.

(2) H_2O_2 能产生大量 $\bullet\text{OH}$, 使 NP 降解显著加快. $\bullet\text{OH}$ 具有强的得电子能力,主要进攻 NP 的三个位置:碳链末端、酚羟基邻位、连接苯环的烷基碳,主要降解产物有碳链缩短(2~8 碳)的酚,4-壬基-邻苯二酚、壬醇、壬醛、壬酸,以壬醛为主.

图 11 硝化产物质谱图

Figure 11 The mass spectrum of nitration product

图式 4 壬基酚在光照下发生的硝化途径

Scheme 4 Pathway for nitration of NP with $\bullet\text{NO}_2$ under simulated sunlight

(3) NO_3^- 能同时生成 $\bullet\text{OH}$ 与 $\bullet\text{NO}_2$, 因此具有与 H_2O_2 存在时相同的作用机制和降解产物;另外生成的 $\bullet\text{NO}_2$ 能硝化 NP, 测得酚羟基邻位取代产物 2-硝基-4-壬基酚.

(4) 当 $\bullet\text{OH}$ 过剩时 Cl^- 的存在有利于 $\bullet\text{OH}$ 的充分利用,能够进一步促进反应的进行,当 $\bullet\text{OH}$ 较少时则会竞争产生抑制作用. 降解产物与 H_2O_2 单独存在时相同,另外还测到壬酰氯,其先驱体可能是壬醛.

4 实验部分

4.1 溶液配制

NP 水溶液: 配制两种浓度的 NP 水溶液,低浓度 ($0.18 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 用于探讨各因素对 NP 光降解的影响;高浓度 ($22.73 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 用于降解产物检测. 配制方法: 移取适量储备溶液(正己烷配制)至棕色试剂瓶中,待溶剂完全挥发后再加入一定体积的超纯水,搅拌过夜使其充分溶解.

低溶解氧 NP 水溶液: 实验前用氮吹 NP 水溶液使 DO 降至较低浓度.

溶液配制所需其他物质 (NaNO_3 , H_2O_2 , NaCl , $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等) 在实验前加入,充分搅拌溶解并混合均匀.

人工海水(SSW)的组成(超纯水配制): 1 kg 溶液含有 24.7 g NaCl , 13.0 g $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9.0 g $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 954 g H_2O .

4.2 光解实验

将配制好的壬基酚水样,分装在石英管内,并密封,石英管水平放入太阳光模拟器下方的控温水浴内,设置程序照射.根据实验设计定时取样,同时进行黑暗实验及空白对照实验.

4.3 样品前处理

样品自太阳光模拟器中取出后,立刻转移至分液漏斗中测定 pH,然后将水样酸化至 pH 为 2~3,用 30 mL 二氯甲烷分三次萃取,合并萃取液用无水硫酸钠除水后,30 °C 旋蒸浓缩至约 1 mL,氮吹浓缩至近干,加入定量内标六甲基苯,定容至一定体积,待检测.

试剂、仪器、色谱分析等信息详见 supporting information.

References

- [1] Deng, N.-S.; Wu, F. *Environmental Photochemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **2003**, Chapter 4. (邓南圣, 吴峰, 环境光化学, 化学工业出版社, 北京, **2003**, 第四章.)
- [2] Zepp, R. G.; Wolfe, N. L.; Baughman, G. L. *Nature* **1977**, 267, 421.
- [3] Fasnacht, M. P.; Blough, N. V. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 5767.
- [4] Zhu, C.-Z.; Qin, Y.; Zhou, Y.-X.; Dong, W.-B.; Hou, H.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 451. (朱承驻, 秦艳, 周元祥, 董文博, 侯惠奇, 化学学报, **2007**, 65, 451.)
- [5] Zepp, R. G.; Holgnd, J. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21, 443.
- [6] Vione, D.; Falletti, G.; Maurino, V. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 3775.
- [7] Vione, D.; Maurino, V.; Minero, C.; Pelizzetti, E. *Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin Herdelberg, **2005**, pp. 221—253.
- [8] Suzuki, J.; Sato, T.; Ito, A.; Suzuki, S. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1990**, 45, 516.
- [9] Nina, M.; Romana, K.; Jana, K.; Petr, K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, 187, 24.
- [10] Liu, H.; Zhao, H.-M.; Quan, X. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 7712.
- [11] Kohtani, S.; Koshiko, M.; Kudo, A. *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 46, 573.
- [12] Fasnacht, M. P.; Blough, N. V. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 4364.
- [13] Rayne, S.; Forest, K.; Friesen, K. J. *Environ. Int.* **2009**, 35, 425.
- [14] Mazellier, P.; Leverd, J. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 946.
- [15] Mazellier, P.; Sarakha, M.; Rossi, A.; Boite, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, 115, 117.
- [16] Luňák, S.; Sedlák, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, 68, 1.
- [17] Mansour, M.; Feicht, E. A. *Chemosphere* **1994**, 28, 323.
- [18] BŁędzka, D.; Gryglik, D.; Olak, M.; Gębicki, J. L.; Miller, J. S. *Radiat. Phys. Chem.* **2010**, 79, 409.
- [19] Han, S.-P. *M.S. Thesis*, Dalian University of Technology, Dalian, **2009**. (韩书平, 硕士论文, 大连理工大学, 大连, **2009**.)

(Zhao, X.)