卤代芳烃在环境友好高级氧化过程中产生内源性化学发光的分子机制及应用研究

朱本占* 邵波 毛莉 高慧颖

(中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室 北京 100085)

摘要 卤代芳烃类有机物是一类在环境中分布极其广泛, 且对生物体具有强致癌性的一类物质。近年来, 这类物质因其可能导致对人体健康以及生态系统的潜在环境风险而被公众日益关注。高级氧化过程(AOPs)作为一种“环境友好”的技术被越来越多地用于对这类高毒性且难降解有机物污染的土壤或水体进行修复。在最近的研究中, 我们发现由高级氧化介导的持久性有机污染物如五氯酚以及其它卤代芳烃的降解过程中会产生内源性的化学发光, 并且这种内源性的化学发光直接依赖于该过程中产生的极具活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。我们认为该反应过程中生成了某种依赖于 $\cdot\text{OH}$ 形成的醌中间体以及激发态多羰基产物, 正是它们导致了这种不同寻常的化学发光。在上述研究基础上, 进一步开发出一种快速灵敏且简单有效的化学发光分析手段用于定量检测痕量的卤代芳烃, 并将其成功应用于这些持久性有机污染物降解动力学的实时监测。

关键词 化学发光; 卤代芳烃; 羟基自由基; 高级氧化过程; Fenton 与类 Fenton 反应

Intrinsic Chemiluminescence Production during Environmentally-friendly Advanced Oxidation of Halogenated Aromatics and Its Applications

Zhu, Benzhan* Shao, Bo Mao, Li Gao, Huiying

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Haloaromatics (XAr) have been widely used as pesticides, personal care agents, pharmaceuticals and flame retardants, which are now ubiquitously present in our environment. The carcinogenicity coupled with their ubiquitous occurrence have raised public concerns on the potential risks to both human health and the ecosystem posed by XAr. Advanced oxidation processes (AOPs) have been increasingly employed as an “environmentally-friendly” technology for remediating such highly toxic and recalcitrant XAr. During these AOPs systems, the most reactive radical intermediate formed at near-ambient temperature and pressure is the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$). Recently, we found that an intrinsic chemiluminescence can be generated during the advanced oxidation of the priority pollutant pentachlorophenol and all other XAr. Further, by the complementary application of electron spin resonance (ESR) with 5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO) as the spin-trapping agent, fluorescence method with terephthalic acid (TPA) as the $\cdot\text{OH}$ probe, chemiluminescence analysis in the presence of classic $\cdot\text{OH}$ scavengers and several typical $\cdot\text{OH}$ -generating systems, the chemiluminescence was confirmed to be directly dependent on the production of the extremely reactive $\cdot\text{OH}$. Further studies showed that halogenated quinoid intermediates were produced during the degradation of XAr by $\cdot\text{OH}$ -generating system, which could produce weak chemiluminescence that was greatly enhanced by addition of extra $\cdot\text{OH}$. We proposed that this unusual chemiluminescence generation was due to hydroxyl radical-dependent production of halogenated quinoid intermediates and electronically excited carbonyl species. In addition, the time course of chemiluminescence emission correlated well with the degradation of XAr: when the degradation level of XAr reached the maximum, no further chemiluminescence emission could be observed. Based on these findings, we developed a rapid, sensitive, simple, and effective chemiluminescence method to not only measure trace amount of XAr, but also monitor their real-time degradation kinetics. These new findings may have broad chemical, pharmaceutical, toxicological and environmental implications for future studies on remediation of these halogenated persistent organic pollutants by AOPs.

Keywords chemiluminescence; halogenated aromatics; hydroxyl radicals; advanced oxidation processes; Fenton and Fenton-like reactions

* E-mail: bzhu@cees.ac.cn; Tel: 010-62849030

Received April 11, 2016; published May 23, 2016.

Project supported by the Strategic Priority Research Program of CAS (Grant No. XDB01020300), National Natural Science Foundation of China (Nos. 21577149, 21477139, 21237005 and 21321004), and Open Foundation from State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology (No. KF2012-09).

项目受中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB01020300)、国家自然科学基金(21577149, 21477139, 21237005, 21321004)和环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金(KF2012-09)资助。

1 引言

卤代芳烃类有机物在世界范围内被广泛作为除草剂、杀虫剂、消毒剂、木材保护剂、药物、个人护肤品、阻燃剂以及有机合成中间体等使用。这类物质在水体和土壤中难于降解,几乎所有的卤代芳烃类在水体中的半衰期都大于3个月,在土壤或者水体沉积物中的半衰期则可长达数年,这使得它们在环境中广泛分布并持久存在,因此被联合国环境规划署列为“持久性有机污染物”(POPs)^[1~5]。近年来,这类物质因其在环境中的持久存在性以及严重的生物毒性等特性而带来的潜在健康效应引起了公众的关注^[4~14],多种卤代芳烃已被美国以及欧洲环保署列为环境优先控制污染物,如五氯酚(PCP)和2,4,6-三氯酚等。此外,这类物质也被国际癌症研究联盟(IARC)归为环境2B组环境致癌物^[1~3]。

近年来,高级氧化过程(AOPs)被越来越多地用于处理难降解有机污染物如PCP或其它卤代芳烃,修复这类化合物造成的水体或土壤环境污染^[15~17]。在这些环境绿色的高级氧化过程中,大多数都是基于 H_2O_2 (如Fenton与类Fenton反应)或臭氧氧化(如 O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)参与的常温常压条件下的反应,这中间产生的最具活性的自由基中间产物就是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[15]。

顾名思义,化学发光就是指化学反应产生的处于电子激发态的分子释放能量并伴随着光辐射的现象。化学发光的产生通常伴随着有机过氧化物的分解以及自由基的形成^[18~22]。由于化学发光强度主要由化学发光的速率决定,因此对发光强度的测定可以用于定量检测某些决定反应速率的基质的浓度^[23]。基于化学发光原理的分析方法通常具有灵敏度极高、进样快速、易于操作以及不需要样品前处理等一系列优点,因此作为一种灵敏的分析手段,近年来在多研究领域中被越来越广泛地使用^[24~27]。

在最近的研究中^[28],我们意外发现, $\cdot\text{OH}$ 产生体系诱导的卤代芳烃的高级氧化过程中会产生内源性的化学发光,并提出了该非同寻常化学发光的可能的新型分子机制,在此基础上进一步开发出一种快速灵敏的、简单有效的化学发光分析手段,这种新型的分析方法不仅可检测和定量痕量的卤代芳烃,还可用于监测这类物质的降解动力学。

2 经典产生 $\cdot\text{OH}$ 的Fenton体系诱导的PCP的高级氧化过程会产生明显的内源性的化学发光

研究发现,当不存在任何外加的化学发光试剂或荧光试剂时,经典的产生 $\cdot\text{OH}$ 的Fenton体系 $[\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2]$ 诱导的PCP的高级氧化过程会产生明显的内源性的化学发光(图1A)。与之相对的是,当PCP, $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}$ 以及 H_2O_2 三者单独存在时,或者三者中任意两组组合时均不能产生化学发光。有趣的是,

PCP/ $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的化学发光强度显著依赖于三种反应物的浓度:浓度越高,化学发光越强。此外,化学发光还受反应体系的pH值影响显著(图1B):当 $\text{pH} \leq 5.0$ 时基本观察不到任何化学发光;在 $\text{pH} 5.0 \sim 8.0$ 区间随着pH值增加化学发光逐渐增强;在 $\text{pH} 8.0 \sim 10.0$ 时化学发光强度基本保持稳定;随后随着pH增加化学发光则显著减弱($\text{pH} > 10.0$)。值得注意的是,该体系的化学发光在波长 $510 \sim 580 \text{ nm}$ 这一较宽区段内具有最大发光,中心波长位置为 535 nm (图1C)。

3 PCP/ $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的化学发光直接依赖于 $\cdot\text{OH}$ 的产生

众所周知,经典Fenton体系能产生大量的极具活性的 $\cdot\text{OH}$,这很可能意味着PCP/ $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系产生的化学发光直接依赖于该高级氧化过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 。研究结果证实该体系的化学发光的确直接依赖于 $\cdot\text{OH}$ 的生成,主要有以下几点证据:(1)传统的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂如DMSO、苯甲酸钠、乙醇等能显著抑制PCP/ $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的化学发光(图1D和1E);(2)产生 $\cdot\text{OH}$ 的Fenton试剂 $[\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}]$ 的浓度增加时,化学发光强度显著增强;(3)当 $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}$ 被替换为其它两种经典的产生 $\cdot\text{OH}$ 的Fenton试剂 $[\text{Fe}(\text{II})]$ 与二乙烯三胺五乙酸以及氮三乙酸组成的复合物: $\text{Fe}(\text{II})\text{-DTPA}$ 和 $\text{Fe}(\text{II})\text{-NTA}$ ^[29,30]时,也能观察到类似的化学发光(图1F)。上述一系列证据证实PCP/ $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的化学发光确实直接依赖于 $\cdot\text{OH}$ 。

4 主要的过渡态中间体和开环产物分别为氯代醌类以及2,3-二氯马来酸

上述结果表明,在PCP/ $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的化学发光反应中,导致化学发光的发光体物质极有可能是PCP经 $\cdot\text{OH}$ 攻击降解反应后生成的某种过渡态中间产物或反应终产物。根据之前的研究结果以及参考文献报道,这些物质可能包括:PCP代谢生成的四氯代醌类代谢物如四氯氢醌(TCHQ)、四氯苯醌(TCBQ)、四氯儿茶酚(TCC)、四氯邻苯醌(*o*-TCBQ)^[17~9],以及这些四氯代醌的羟基化产物如三氯羟基-1,4-苯醌(*TrCBQ*-OH)和2,5-二氯-3,6-二羟基-1,4-苯醌(DDBQ)^[31~35]。研究结果证实的确如此,通过HPLC分析,在PCP/ $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的反应体系中检测到了上述六种过渡态醌类中间产物中的五种(图2A)。有趣的是,当单独与 H_2O_2 反应时,上述四种四氯代醌都能产生化学发光,且 $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}$ 的加入会显著促进化学发光(图3)。进一步的研究发现,在这些氯代醌类中间体与 H_2O_2 的化学发光反应中,氯代醌都会被降解转化为开环产物。与此一致的是,在本研究发现的PCP/ $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的新型化学发光反应体系中,也检测到了多种开环产物,其中主要的开环

图1 经典产生 $\cdot\text{OH}$ 的Fenton体系可促使PCP产生明显的内源性化学发光

(A) PCP/Fe(II)-EDTA/ H_2O_2 体系能产生明显的化学发光; (B) pH值对化学发光的影响; (C)化学发光光谱; (D)典型的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂DMSO可显著淬灭化学发光; (E)多种 $\cdot\text{OH}$ 清除剂均可显著抑制化学发光; (F)其它两种经典的产生 $\cdot\text{OH}$ 的Fenton试剂Fe(II)-DTPA和Fe(II)-NTA也能促使PCP产生化学发光. PCP, 20 $\mu\text{mol/L}$; Fe(II)-EDTA, 1 mmol/L; H_2O_2 , 100 mmol/L

Figure 1 An intrinsic chemiluminescence (CL) emission could be produced during advanced oxidation of PCP by the classic $\cdot\text{OH}$ -generating Fenton system

(A) CL could be produced by PCP/Fe(II)-EDTA/ H_2O_2 ; (B) The effects of pH on CL production; (C) The emission spectrum of CL; (D) The CL could be markedly quenched by the typical $\cdot\text{OH}$ scavenger DMSO; (E) The CL production was markedly inhibited by several classic $\cdot\text{OH}$ scavengers; (F) CL production was also observed with two other well-known $\cdot\text{OH}$ -generating Fenton agents Fe(II)-DTPA and Fe(II)-NTA. PCP, 20 $\mu\text{mol/L}$; Fe(II)-EDTA, 1 mmol/L; H_2O_2 , 100 mmol/L

图2 PCP与Fenton试剂反应后生成的氯代醌类中间体以及开环产物的液相色谱图

Figure 2 The HPLC profiles of chlorinated quinoid intermediates and ring-opened products from the reaction of PCP with the Fenton system

(A) PCP, TCHQ, TCBQ and TCC. PCP, 1 mmol/L; Fe(II)-EDTA, 2 mmol/L; H_2O_2 , 1 mmol/L; (B) DCMA. PCP, 1 mmol/L; Fe(II)-EDTA, 3 mmol/L; H_2O_2 , 300 mmol/L

终产物经鉴定为2,3-二氯马来酸(DCMA, 图2B, 最大产率为22.7%)和 CO_2 (反应2 h后, 约83.6%的PCP降解转化为 CO_2).

5 $\cdot\text{OH}$ 参与的PCP高级氧化过程中产生依赖于 $\cdot\text{OH}$ 的化学发光的可能分子机制

前述已知PCP/Fe(II)-EDTA/ H_2O_2 体系的化学发光在波长510~580 nm区段有最大发光, 中心波长位置为535 nm(图1C), 这可能意味着该化学发光反应中的发光体为激发态羰基物质^[36]. 在上述研究结果分析基础上, 并结合我们过去的研究成果^[32,34,35], 我们提出了PCP/Fe(II)-EDTA/ H_2O_2 反应体系产生依赖于 $\cdot\text{OH}$ 化学发

光的可能分子机制(图4), 其具体如下: Fenton体系生成的 $\cdot\text{OH}$ 首先攻击PCP, 经由电子转移和(或)亲电加成的反应途径生成五氯酚氧自由基或四氯半醌自由基^[17,37,38], 随后进一步转化为过渡态的四氯代醌类中间体. 这些四氯代醌进一步与 H_2O_2 和(或) $\cdot\text{OH}$ 通过亲核反应生成某种不同寻常的高能活性中间体——醌-1,2-二氧杂环丁烷, 其进一步发生热分解产生电子激发态的多羰基物质 $[\text{L}]^*$. 处于激发态的 $[\text{L}]^*$ 随后跃迁至基态 $[\text{L}]$, 并同时伴随着向外辐射光子产生波长位于510~580 nm区段的内源性化学发光. 与此同时, 不稳定的发光体 $[\text{L}]$ 进一步分解并反应生成终产物2,3-二氯马来酸和 CO_2 .

图3 PCP降解后的四氯代醌类代谢中间体也可产生明显的化学发光

Figure 3 The tetrachlorinated quinoid intermediates from PCP degradation could also produce CL in the presence of Fenton agents (A) TCHQ; (B) TCBQ; (C) TCC; (D) *o*-TCBQ. TCHQ, TCBQ, TCC, *o*-TCBQ, 10 $\mu\text{mol/L}$; Fe(II)-EDTA, 1 mmol/L; H_2O_2 , 100 mmol/L

图4 PCP/Fe(II)-EDTA/ H_2O_2 体系产生依赖于 $\cdot\text{OH}$ 的化学发光的可能的分子机制

Figure 4 Proposed molecular mechanism for $\cdot\text{OH}$ -dependent CL production by PCP/Fe(II)-EDTA/ H_2O_2

6 不仅 PCP, 其它多种卤代芳烃的高级氧化过程中也可产生依赖于 $\cdot\text{OH}$ 的化学发光

既然 PCP 可被经典的 Fenton 体系诱导产生明显的化学发光, 那么它是否也可促使其它氯酚类化合物产生类似的化学发光? 如果能, 那么是否氯酚结构与化学发光之间存在某种结构-效应关系? 为解决上述问题, 进行了一系列的探究实验. 研究结果正如预期, 在经典 Fenton 试剂存在条件下, 当 PCP 被替换为其它的 18 种氯酚同系物时, 也观察到了类似的依赖于 $\cdot\text{OH}$ 的化学发光(图 5), 而相同条件下未取代的苯酚以及甲基取代的苯酚则几乎不产生化学发光. 有趣的是, 这 19 种氯酚同系物产生的化学发光不仅与其结构中的氯原子取代数目有关, 还与氯原子的取代位置密切相关; 此外, 每种氯酚同系物都具有独特的化学发光形态谱图, 两两之间并不相同. 总体而言, 氯原子取代数目越多的氯酚, 化学发光也越强(图 5). 然而, 上述规律也有例外, 比如含有 5 个氯原子的 PCP 产生的化学发光则显著的弱于 2,3,5,6-四氯酚的化学发光. 值得注意的是, 当氯原子取代数目相同时, 不同取代位置的氯酚异构体的化学发光呈如下普遍趋势: 邻位取代>间位取代>对位取代. 此外, 在所有的氯酚同系物中, 邻位以及间位均被取代的氯酚具有最强的化学发光, 故 2,5-二氯酚, 2,3,5-三氯酚以及 2,3,5,6-四氯酚产生的化学发光在相应的二氯酚, 三氯酚以及四氯酚的同分异构体中最强.

图 5 不仅 PCP, 其它 18 种氯酚同系物也可经 $\cdot\text{OH}$ 产生体系诱导产生化学发光

Figure 5 Not only PCP, but also other 18 chlorinated phenol isomers could produce CL induced by classic $\cdot\text{OH}$ -generating Fenton system. Chlorinated phenols (or non-chlorinated phenols), 10 $\mu\text{mol/L}$; Fe(II)-EDTA , 1 mmol/L ; H_2O_2 , 100 mmol/L .

更为重要的是, 不仅氯酚, 其它卤素原子取代的卤代酚也能经 $\cdot\text{OH}$ 产生体系诱导产生化学发光, 这些卤代酚包括五溴酚(PBP)、2,4,6-三溴酚(2,4,6-TBP)、五氟酚(PFP)、阻燃剂 3,3',5,5'-四溴双酚 A(TBBPA)以及广谱抗菌剂三氯生(图 6A 和表 1). 事实上, 不仅上述卤代酚, 研究中测试到的所有卤代芳烃几乎都能产生化学发光, 它们包括(图 6A 和表 1): 广泛使用的氯代苯氧乙酸类杀虫剂如 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)和 2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T); 含碘的芳烃类药物如甲状腺素(T4)和碘塞罗

宁(T3); 近期新发现的饮用水氯化消毒副产物 2,6-二氯苯醌和三氯苯醌(TrCBQ)^[39]; 卤代萘醌类杀虫剂如 2,3-二氯-1,4-萘醌(2,3-DCNQ); 卤代苯类杀菌剂如五氯苯(PCB)和六氯苯(HCB); 多卤联苯醚类阻燃剂如 BDE 79 和 BDE 209; 多卤联苯类电介质和冷却液如三氯联苯; 以及多卤代联苯酚和多卤代联苯醌等. 这些结果表明, 在有 $\cdot\text{OH}$ 生成和参与的高级氧化过程中, 卤代芳烃产生依赖于 $\cdot\text{OH}$ 的化学发光这一特性具有普遍性, 并且任意一种卤代芳烃都呈现出独特的化学发光形态谱图.

图 6 $\cdot\text{OH}$ 产生体系还可诱导多种典型的其它卤代芳烃产生化学发光 (A) 化学发光谱图. BDE-79 和三氯联苯: Fe(II)-EDTA , 2 mmol/L ; H_2O_2 , 1 mol/L . 其它卤代芳烃: Fe(II)-EDTA , 1 mmol/L ; H_2O_2 , 100 mmol/L . 五氯酚、2,4,6-三溴酚、四溴双酚 A、三氯生、三氯苯醌、2,3-二氯萘醌、五氯苯、2,4-二氯苯氧乙酸、2,4,5-三氯苯氧乙酸, 30 $\mu\text{mol/L}$; 六氯苯、三氯联苯, 200 $\mu\text{mol/L}$; BDE 79, 500 $\mu\text{mol/L}$; 碘塞罗宁、甲状腺素, 3 $\mu\text{mol/L}$; (B) 线性范围和检测限. Fe(II)-EDTA , 1 mmol/L ; H_2O_2 , 100 mmol/L .

Figure 6 $\cdot\text{OH}$ -dependent CL could also be produced by several typical classes of XAr

(A) CL profile. For BDE-79 and trichlorobiphenyl: Fe(II)-EDTA , 2 mmol/L ; H_2O_2 , 1 mol/L . For other XAr: Fe(II)-EDTA , 1 mmol/L ; H_2O_2 , 100 mmol/L . PCP, 2,4,6-TBP, TBBPA, triclosan, TrCBQ, 2,3-DCNQ, PCB, 2,4-D, 2,4,5-T, 30 $\mu\text{mol/L}$; HCB, trichlorobiphenyl, 200 $\mu\text{mol/L}$; BDE 79, 500 $\mu\text{mol/L}$; T3, T4, 3 $\mu\text{mol/L}$; (B) The linear range and detection limit. Fe(II)-EDTA , 1 mmol/L ; H_2O_2 , 100 mmol/L .

7 潜在的生物学与环境学意义及其可能的实际应用

综上所述, 不仅五氯酚及其它卤代酚, 其它多类经测试的卤代芳烃也都能被 $\cdot\text{OH}$ 参与的高级氧化体系诱导产生依赖于 $\cdot\text{OH}$ 的化学发光. 因此, 本研究的成果具

有重要的化学、生物学、环境学、药学以及毒理学意义。例如,许多广泛使用的卤代芳烃类化合物(持久性有机污染物和可能的人体致癌物),包括多卤代酚类(如五氯酚,三氯生和 3,3',5,5'-四溴双酚 A),橙剂(2,4,5-三氯苯氧基乙酸与 2,4-二氯苯氧乙酸的混合物),六氯苯以及多卤代联苯醚阻燃剂等,在多种 $\cdot\text{OH}$ 介导的高级氧化过程中可被降解、脱毒甚至矿化^[10-14]。最近有研究发现,在饮用水消毒副产物中也检测到多种可能导致膀胱癌的多氯代醌类致癌物^[39]。此外,纸厂和造纸废水中也含有一定的多氯代醌类物质^[1,2]。这些卤代芳烃不仅能导致 DNA 和其它生物大分子的氧化损伤,还能在体内或体外与 DNA 和蛋白质形成加合物^[35,36],进而对哺乳动物具有潜在的致癌风险。因此,对存在于环境和生物体系中的这些卤代芳烃类污染物或药物进行检测以及测定就显得尤为重要。众所周知,化学发光因其具有内在的灵敏性以及仅通过光子计数方式就能检测微弱化学发光的简单特性,而在分析领域中被广泛使用。

表 1 本研究中经测试可产生化学发光的卤代芳烃的种类及其用途
Table 1 Several typical XAr which could produce $\cdot\text{OH}$ -dependent CL and their primary applications

卤代芳烃	本研究拟测试的卤代芳烃	用途
卤代酚	五氯酚等 19 种氯酚同系物	农药、杀虫剂、杀菌剂
	五溴酚、2,4,6-三溴酚	木材保护剂
	五氟酚	阻燃剂
	三氯生	个人洗护用品
	四溴双酚 A	有机合成工业中间体
含卤素的药物	甲状腺素(T4), 碘塞罗宁(T3)	治疗甲状腺疾病的药物
卤代苯氧乙酸	2,4-二氯苯氧乙酸	氯代苯氧型除草剂
	2,4,5-三氯苯氧乙酸	
卤代醌	三氯苯醌、2,6-二氯苯醌	农药、杀虫剂、杀菌剂
	2,6-二溴苯醌	木材保护剂、饮用水消毒副产物
		有机合成工业中间体
卤代萘醌	2,3-二氯萘醌	杀虫剂
	2-氯萘醌	有机合成工业中间体
卤代苯	五氯苯, 六氯苯	杀虫剂、杀菌剂
多卤联苯醚	BDE 79, BDE 209	阻燃剂
多卤联苯	三氯联苯、五氯联苯	绝缘油、润滑剂、冷却液

因此,我们可利用本研究发现的卤代芳烃能被 $\cdot\text{OH}$ 产生体系诱导产生化学发光的性质来定量检测和测定痕量的多种典型卤代芳烃,包括 PCP、三氯生、3,3',5,5'-四溴双酚 A、三氯苯醌、2,3-二氯萘醌、五氯苯、2,4-二氯苯氧乙酸、2,4,5-三氯苯氧乙酸、甲状腺素和碘塞罗宁等(图 6B)。研究发现的的确如此,上述化学发光方法检测 PCP 时的检测限最低可达 $1.8\text{ }\mu\text{g/L}$,且适用于检测 PCP 时的线性浓度范围为 $2.6\sim 18620\text{ }\mu\text{g/L}$,该检测限范围不仅远远低于那些职业性暴露人体体液中的五氯酚浓度水平($19580\text{ }\mu\text{g/L}$),并且还低于非职业性暴露人体体液中的五氯酚浓度水平($40\text{ }\mu\text{g/L}$)^[1]。不仅如此,这种新型的化学发光方法还可用于定量检测多种其它卤代芳烃,如广谱抗菌剂三氯生以及阻燃剂 3,3',5,5'-四溴双

酚 A 的检测限分别为 $0.03\text{ }\mu\text{mol/L}$ 和 $0.07\text{ }\mu\text{mol/L}$,这些浓度与它们在环境样品中的浓度水平基本一致。

既然上述研究已经证实,该化学发光分析手段可用于定量检测痕量的纯品卤代芳烃,那么是否意味着这种新型分析方法也可用于检测实际环境样品中含有的卤代芳烃?为解决上述问题,我们采集了某造纸厂排水口的水样进行深入研究。结果发现,在 Fenton 体系处理造纸废水的高级氧化过程中的确观察到了化学发光,而对该造纸废水水样的成分检测发现水样中确实含有多种卤代芳烃,包括 2,4-二氯酚、4-氯酚以及其它的氯代芳烃。上述研究结果意味着,这种新的基于化学发光分析的手段可用于初步检测及评判实际环境样品中是否含有一定量的卤代芳烃。

在卤代芳烃的高级氧化过程中,卤代芳烃通常被降解、脱毒转化为低毒性的小分子甚至矿化为无机的 CO_2 或 CO 。因此,在采用高级氧化技术修复卤代芳烃导致的环境污染的实际应用过程中,评价某种修复技术效率的高低通常通过对卤代芳烃的降解动力学进行监测而得以实现。我们通过查阅文献可知,传统的监测卤代芳烃在高级氧化过程中的降解动力学的方法如 HPLC^[10-12,37]法不仅分析周期较长,并且还会消耗大量的流动相溶剂,这些缺点都使得其在实际应用面临诸多限制。因此,寻找一种快速灵敏的、简单且有效的方法用于监测卤代芳烃在高级氧化过程中的降解动力学就显得尤为迫切。

可喜的是,研究开发出的这种新型的基于化学发光的分析手段可满足上述目的。在 $\text{PCP}/\text{Fe(II)}\text{-EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的反应体系中,可观察到化学发光的动力学过程与通过 HPLC 监测到的 PCP 的降解动力学过程完全吻合:在反应体系向外辐射化学发光的同时伴随着 PCP 的降解,当 PCP 的降解程度达到最大时,体系的化学发光也随之消失而观察不到(图 7)。

图 7 PCP 高级氧化过程中的降解动力学与化学发光过程动力学具有良好相关性

Figure 7 Good correlations were observed between CL emission and degradation kinetics during advanced oxidation of PCP
PCP, 1 mmol/L ; $\text{Fe(II)}\text{-EDTA}$, 3 mmol/L ; H_2O_2 , 300 mmol/L

不仅如此,这种新型化学发光分析方法还具有其它潜在应用价值,比如当与传统的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂联合使用时,这种方法还可用于识别某种体系中是否有 $\cdot\text{OH}$ 产生,这主要由于研究发现的 $\cdot\text{OH}$ 产生体系诱导卤代芳烃产生化学发光的过程直接且专一地依赖于 $\cdot\text{OH}$,而非其它活性氧物质如超氧阴离子自由基或单线态氧。

8 这种新型的基于化学发光的分析方法的独特之处及优点

与之前报道的传统的检测和测定卤代芳烃的分析方法相比,这种新型的基于化学发光的卤代芳烃分析方法具有如下一系列独特之处及优点: (1)该方法具有较强的灵敏性和选择性,因为只有卤素原子取代的芳烃才能检测到较强的化学发光,且每种卤代芳烃都具有其独特的化学发光形态谱图,而其它卤素未取代的芳烃则几乎不产生化学发光; (2) $\cdot\text{OH}$ 产生体系诱导卤代芳烃产生的化学发光是直接的、内源性的化学发光,而根本不需要加入任何化学发光或荧光试剂; (3)该新型的化学发光分析方法操作简便快速、不需要进行耗时的样品衍生化或前处理等过程; (4)该新型的化学发光分析方法所需要的化学试剂和便携式的化学发光仪器价格便宜,可从商业途径购买获得。因此相对传统的卤代芳烃分析方法,这种新型的基于化学发光的分析方法会降低分析成本,从而更适合于在实际现场应用(尤其是针对在线的实际环境监测和环境分析); (5)该新型的化学发光分析方法不仅可用于检测和测定纯品以及实际环境样品含有的痕量的卤代芳烃,还可用于对这类物质在高级氧化过程中的降解动力学进行实时监测。

作者简介

朱本占,中科院生态环境研究中心研究员,博士生导师,中科院优秀“百人计划”入选者,国家杰出青年基金获得者,基金委“创新群体”学术带头人。1989年获兰州化物所有机硕士学位,1999年获以色列希伯莱大学生化博士学位,之后在美国Pauling研究所做博士后研究,2002年升为高级研究助教授,2006年回国工作。主要从事自由基化学生物学与协同毒性机理研究,相关成果已在PNAS上连续发表五篇Track II论文,被写入*Free Radicals in Biology and Medicine*教科书,荣获2013年度“中科院杰出科技成就奖”。曾应邀在“Gordon研

究会议”上作50分钟大会报告。现任*ACS Chem. Res. Toxicol.*编委/专刊编辑,*Sci. Rep.*编辑。

邵波,1985年生于山东,2008年毕业于山东农业大学,2011年在山东农业大学获硕士学位,2016年在中国科学院生态环境研究中心获博士学位,博士生导师朱本占研究员。主要研究方向为多卤代酚类化合物和金属络合物的复合毒性分子机理,系统研究了不同的金属络合物和卤代酚类化合物的复合毒性作用机制。

毛莉,2011年在中国科学院生态环境研究中心获得环境科学博士学位,之后在该中心生物学流动站从事博士后研究工作,2013年7月进入中科院生态环境研究中心自由基化学与复合毒理研究组工作,任助理研究员。主要从事于卤代芳香族化合物产生依赖于羟基自由基的化学发光的分子机制及其应用、高级氧化过程中卤代芳香族化合物的自由基生成及其降解转化路径两方面的研究。

高慧颖,2016年在中国科学院生态环境研究中心获得博士学位,目前在华北电力大学(保定)工作。研究方向为自由基化学,化学发光分析法及其相关分子机理。博士期间主要研究了卤代芳香族化合物在高级氧化降解过程中自由基中间体的生成以及化学发光产生的分子机制。

References

- [1] Zhu, B. Z.; Shan, G. Q. *Chem. Res. Toxicol.* **2009**, 22, 969.
- [2] Zhu, B. Z.; Zhu, J. G.; Fan, R. M.; Mao, L. *Adv. Mol. Toxicol.* **2011**, 5, 1.
- [3] Zhu, B. Z. *Chin. Sci. Bull.* **2009**, 54, 1673. (朱本占, 科学通报, **2009**, 54, 1673.)
- [4] Dann, A. B.; Hontela, A. J. *Appl. Toxicol.* **2010**, 31, 285.
- [5] de Wit, C. A. *Chemosphere* **2002**, 46, 583.
- [6] Ramamoorthy, S. *Chlorinated Organic Compounds in the Environment: Regulatory and Monitoring Assessment*, CRC Press, Boca

- Raton, FL, **1997**.
- [7] Fang, X. W.; Schuchmann, H. P.; von Sonntag, C. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **2000**, 2, 1391.
- [8] Zimbron, J. A.; Reardon, K. F. *Water. Res.* **2009**, 43, 1831.
- [9] Lan, Q.; Li, F.; Liu, C.; Li, X. Z. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 7918.
- [10] Gupta, S. S.; Stadler, M.; Noser, C. A.; Ghosh, A.; Steinhoff, B.; Lenoir, D.; Horwitz, C. P.; Schramm, K. W.; Collins, T. J. *Science* **2002**, 296, 326.
- [11] Sorokin, A.; Seris, J. L.; Meunier, B. *Science* **1995**, 268, 1163.
- [12] Zhang, H.; Huang, C. H. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 2421.
- [13] Zhong, Y.; Liang, X.; Zhong, Y.; Zhu, J.; Zhu, S.; Yuan, P.; He, H.; Zhang, J. *Water. Res.* **2012**, 46, 4633.
- [14] Peller, J.; Wiest, O.; Kamat, P. V. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5379.
- [15] Von Sonntag, C. *Water. Sci. Technol.* **2008**, 58, 1015.
- [16] Wang, J. N.; Xu, L. J. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2012**, 42, 251.
- [17] Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Espluga, S. *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, 47, 219.
- [18] Schuster, G. B. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 366.
- [19] Matsumoto, M. J. *Photochem. Photobiol. C* **2004**, 5, 27.
- [20] Almeida de Oliveira, M.; Bartoloni, F. H.; Augusto, F. A.; Ciscato, L. F. M. L.; Bastos, E. L.; Badder, W. J. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10537.
- [21] Widder, E. A. *Science* **2010**, 328, 704.
- [22] Adam, W.; Kazakov, D. V.; Kazakov, V. P. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3371.
- [23] Grayeski, M. L. *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1243A.
- [24] McCapra, F. *Methods Enzymol.* **2000**, 305, 3.
- [25] Zhou, W.; Cao, Y.; Sui, D.; Lu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4236.
- [26] Wang, D. B.; Zhao, L. X.; Guo, L. H.; Zhang, H.; Wan, B.; Yang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 388. (王大彬, 赵利霞, 郭良宏, 张辉, 万斌, 杨郁, 化学学报, **2015**, 73, 388.)
- [27] Li, Y.; Liu, W. N.; Zheng, X. W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 749. (李媛, 刘文娜, 郑行望, 化学学报, **2015**, 73, 749.)
- [28] Mao, L.; Liu, Y. X.; Huang, C. H.; Gao, H. Y.; Kalyanaraman, B.; Zhu, B. Z. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 7940.
- [29] Wardman, P.; Candeias, L. P. *Radiat. Res.* **1996**, 145, 523.
- [30] Goldstein, S.; Meyerstein, D.; Czapski, G. *Free Radic. Biol. Med.* **1993**, 15, 435.
- [31] Zhu, B. Z.; Zhao, H. T.; Kalyanaraman, B.; Liu, J.; Shan, G. Q.; Du, Y. G.; Frei, B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, 104, 3698.
- [32] Zhu, B. Z.; Kalyanaraman, B.; Jiang, G. B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, 104, 17575.
- [33] Zhu, B. Z.; Shan, G. Q.; Huang, C. H.; Kalyanaraman, B.; Mao, L.; Du, Y. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, 106, 11466.
- [34] Zhu, B. Z.; Mao, L.; Huang, C. H.; Qin, H.; Fan, R. M.; Kalyanaraman, B.; Zhu, J. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, 109, 16046.
- [35] Zhu, B. Z.; Ren, F. R.; Mao, L.; Gao, H. Y.; Liu, Q. L.; Liu, P. *Chin. Sci. Bull.* **2015**, 60, 1855. (朱本占, 任福荣, 毛莉, 高慧颖, 刘庆林, 刘蒲, 科学通报, **2015**, 60, 1855.)
- [36] Brunmark, A.; Cadenas, E. *Free Radic. Biol. Med.* **1987**, 3, 169.
- [37] Weavers, L. K.; Malmstadt, N.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 1280.
- [38] Fukushima, M.; Tatsumi, K. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1771.
- [39] Zhao, Y.; Qin, F.; Boyd, J. M.; Anichina, J.; Li, X. F. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 4599.
- [40] Chignell, C. F.; Han, S. K.; Mouithys-Mickalad, A.; Sik, R. H.; Stadler, K.; Kadiiska, M. B. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2008**, 230, 17.
- [41] Kelly, B. C.; Ikonomou, M. G.; Blair, J. D.; Morin, A. E.; Gobas, F. A. P. C. *Science* **2007**, 317, 236.

(Cheng, B.)