

废水中有机污染物降解机理的研究方法

李午阳 徐乐瑾*

(华中科技大学 能源与动力工程学院核工程与核技术系 武汉 430074)

摘要 我国废水排放总量较大,且废水中含有的多种有机污染物一直是人类生命健康的潜在威胁,因此对废水处理的研究必不可少,而理解废水中有机污染物的降解机理是处理各种废水的基础。本综述概述了国内外针对各种有机污染物降解机理的研究方法,主要包括实验手段和计算模拟两大类。实验手段中主要采用光谱分析技术检测有机污染物降解过程中生成的中间产物,进而推测有机污染物的降解路径。但是由于实验条件和实验方法的不同,对于同种物质的降解机理研究,不同的实验结果存在着争议。基于量子化学计算、定量构效关系模型(QSAR)、定量结构-生物降解性能关系模型(QSBR)、统计分子碎化模型(SMF)等计算模拟方法为有机污染物降解机理的研究提供了新的方法。将实验手段和计算模拟有机结合起来,可为有机污染物的降解机理研究提供参考和指导。

关键词 降解机理;有机污染物;研究方法;光谱分析技术;量子化学计算

Research Methods for the Degradation Mechanism of Organic Pollutants in Wastewater

Li, Wuyang Xu, Lejin*

(Department of Nuclear Engineering and Technology, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract The total discharge of Chinese industrial wastewater is large, and the various organic pollutants contained in wastewater have always been a potential threat to human health. Therefore, it is necessary to develop various technologies for wastewater treatment, especially to study the degradation mechanism of organic pollutants. This paper summarizes the research methods for the degradation mechanism of various organic pollutants in wastewater, including experimental methods and computational simulations. In the experiments, spectral analysis techniques are mainly used to detect the intermediates produced during the degradation of organic pollutants, and then the degradation pathways of organic pollutants are deduced. However, due to the different experimental conditions and experimental methods, the degradation pathways of the same pollutant obtained from the different experiments are controversial. Computational simulations, based on the quantum chemical calculation, quantitative structure-activity relationship model, quantitative structure-biodegradation relationship model and statistical molecular fragmentation model, provide a new method for studying the degradation mechanism of organic pollutants. The combination of experimental methods and computational simulations will provide the foundation and guidance for exploring the degradation mechanism of organic pollutants.

Keywords degradation mechanism; organic pollutants; research method; spectral analysis techniques; quantum chemical calculation

1 引言

水是人类赖以生存和发展的重要资源。我国是一个用水大国,但我国工业企业用水效率不高,导致我国工业企业用水量大,工业废水排放多。在废水中各种染料和助剂、多环芳烃、酚类、抗生素等有机废水占了很大的比例,这些物质不利于人类健康,有的甚至具有“致癌、致畸、致突变”的毒性,给人类可持续发展造成严重威胁。人们一直都在探索着新型、高效、无二次污染的废水处理技术,而这些技术研发过程中对于废水中有机污染物的降解机理研究是不可或缺、至关重要的一部

分。

目前,废水处理技术主要包括生物法、物理法和化学法。生物处理技术包括好氧生物处理技术、厌氧生物处理技术、水解酸化好氧联合处理技术等;物理法主要包括吸附法、萃取法、膜分离法等。由于反应速度快、处理效率高、无二次污染、适用范围广等众多优点,化学法中的高级氧化技术,包括湿式氧化法^[1~4]、电化学氧化法^[5~7]、光化学氧化法^[8~10]、臭氧氧化法^[11~13]、Fenton 法^[14~16]以及过硫酸盐高级氧化技术^[17~20]是目前的研究热点之一。这些高级氧化技术旨在产生具有强氧

* E-mail: xulejin@hust.edu.cn

Received March 1, 2019; published May 7, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51708238).

项目受国家自然科学基金(No. 51708238)资助。

化性的自由基从而达到降解污染物的目的。自由基是能够独立存在并具有一个或多个不成对电子的原子或分子^[21], 如超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)、过氧氢自由基($HO_2^{\cdot}$)、羟基自由基($\cdot OH$)和烷氧基自由基($RO^{\cdot}$)^[22]。在这些不同的基团中, 当使用各种高级氧化技术处理有机废水时, 羟基自由基被认为起着至关重要的作用^[23]。由于 $\cdot OH$ 在酸性介质中与标准氢电极(NHE)相比具有 2.8 V 的高标准电位, 在碱性介质中相对于 NHE 具有 1.55 V 的高标准电位, 因此 $\cdot OH$ 具有高反应性和非选择性, 可将多种有机污染物氧化分解成 CO_2 和无机离子^[24~26]。许多实验结果表明, 高级氧化法对有机污染物的降解主要涉及 $\cdot OH$ 反应机理^[27~30], 并试图研究 $\cdot OH$ 在染料脱色、萘和苯环的裂解、有机化合物的氧化以及 As(III)污染水修复中的作用^[31]; 此外, Rosenfeldt 等^[32]还比较了几种高级氧化工艺产生 $\cdot OH$ 所需的能量。羟基自由基与有机污染物的反应方式一般有三种, 分别为饱和有机化合物如各种烷烃的抽氢反应、加成到不饱和有机化合物的双键上(如 $C=C$ 和 $C=N$ 键)和单电子氧化反应^[33~35]。目前对于废水中污染物降解的机理研究也集中在羟基自由基与污染物的反应, 研究方法以实验为主, 也有一部分研究者选用计算模拟方法对污染物的降解机理进行了探索。本文将结合本课题组在有机污染物降解机理方面的研究工作^[36~40], 总结和讨论在研究有机污染物降解机理过程中所使用的实验技术和计算模拟方法。

2 实验手段研究降解机理

目前已有大量实验研究处理各种废水, 包括化工废水、焦化废水以及印染废水, 污染物也是多环芳烃、挥发酚、杂环化合物之类的具有极大潜在危害的物质。对于降解机理的研究, 多是对目标污染物进行结构性质的分析, 通过各种检测技术获得降解过程中的中间产物信息之后, 推测污染物在相应反应条件下的降解机理。在有机化学中应用最广泛的测定分子结构的方法为光谱法,

主要的检测技术有色谱-质谱分析技术、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)、核磁共振(NMR)和拉曼光谱(Raman); 其中色谱-质谱分析技术包括气相色谱-质谱联用(GC-MS)、气相色谱-串联质谱联用(GC-MS/MS)、高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)、高效液相色谱-串联质谱联用(HPLC-MS/MS)等。实验中典型污染物的降解机理研究方法如表 1 所示。

2.1 色谱-质谱分析技术

质谱分析是研究有机污染物降解机理的重要方法, 其主要原理一般是使待测的样品分子气化, 用具有一定能量的电子束轰击气态分子, 使其失去一个电子而成为带正电的分子离子, 分子离子还可能断裂成各种碎片分子; 所有的正离子在电场和磁场的综合作用下按质荷比(m/z)大小依次排列而得到谱图, 分析这些信息可获得化合物的分子量、化学结构、裂解规律等信息。色谱-质谱分析在有机污染物的降解机理研究中主要用于检测中间产物, 根据质谱图分析获得可能的分子并由此推测污染物的降解路径。以郭志峰等^[58]在废水中使用纳米材料 TiO_2 光催化氧化降解苯酚为例, 使用气相色谱/质谱法用 *N*-甲基-*N*-(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺(MSTFA)和三甲基碘硅烷(TMIS)进行衍生化后, 获得一些产物的质谱图如图 1(A)所示, 并由此分析获得苯酚的降解路径如图 1(B)所示。下面介绍几种主要的色谱-质谱分析技术, 包括气相色谱-质谱联用(GC-MS)和液相色谱-质谱联用(LC-MS)。

2.1.1 GC-MS

GC-MS 最初于 1952 年推出, 并在 20 世纪 70 年代首次商业化。它由两个主要构建模块组成: 气相色谱仪和质谱仪, 与气相色谱仪(GC)相关联的最常见的质谱仪是四级质谱仪和离子阱质谱仪。基本原理是使试样中各组分在离子源中发生电离(包括电子电离、冷电子电离和化学电离), 生成不同质荷比的带正电荷的离子, 经

表 1 实验中典型污染物降解机制的研究方法

Table 1 Research methods for the degradation mechanisms of typical pollutants in the experiment

Contaminant	Treatment method	Detection method	Reference
Cationic red X-GRL	Wet air oxidation	GC-MS	[41]
Bisphenol A	Photo-Fenton	GC-MS	[42]
Diazinon	Photocatalytic degradation (TiO_2)	GC-MS/MS, LC-MS	[43]
Antivirus drug-lamivudine	Photocatalytic degradation (TiO_2)	HPLC-MS/MS	[44]
Acid Blue 80	Photocatalytic degradation (TiO_2)	HPLC-MS	[45]
Phenol	Photo-Fenton	FT-IR	[46]
Methylene blue	Dielectric barrier discharge	GC-MS, FT-IR, HPLC	[47]
Malachite green	Microwave-enhanced H_2O_2 -based process	UV-vis, HPLC/ESI/MS, GC-MS	[48]
Acid Red 14	Photocatalytic degradation (ZnO)	UV-Vis	[49]
Enoxacin Antibiotic	Electro-Fenton	UPLC-MS/MS	[50]
Reactive Black 5 (RB5)	Photocatalytic degradation ($SrTiO_3/CeO_2$)	UV-vis, IC, GC-MS	[51]
Tributylphosphate	Photocatalytic degradation	GC-MS, NMR, IC	[52]
Janus Green B	Electrochemical and photocatalysis	SERS	[53]
Malachite Green	Electro-Fenton	HPLC, IC	[54]
Reactive Red 120	Ozonation	UV-Vis, HPLC-MS, HPLC-MS/MS, IC	[55]
Direct Red 23	Ozonation/Ultrasonics	UV-Vis, GC-MS and IC	[56]
Reactive Black 5	Sonochemical degradation	UV-Vis, IC	[57]

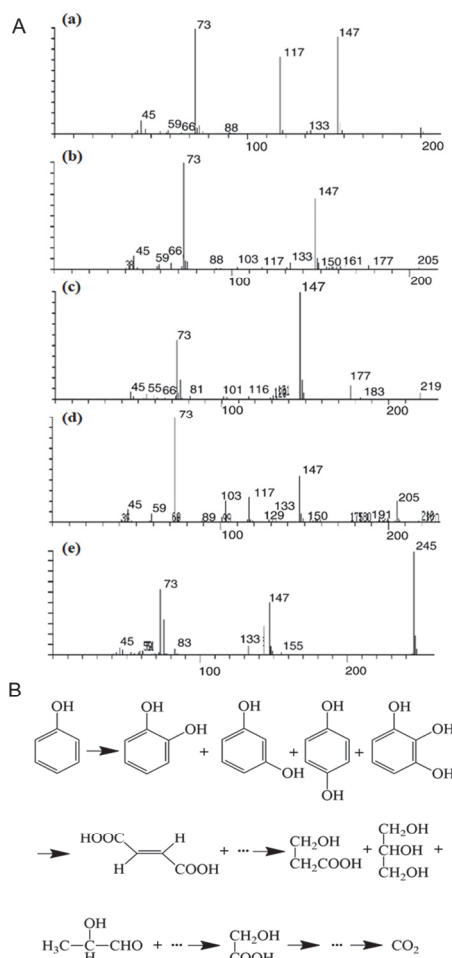


图1 (A)中间产物质谱图(a: 2-羟基-丙醛; b: 羟基乙酸; c: 3-羟基-丙基酸; d: 甘油; e: (E)-2-丁烯二酸); (B)苯酚光降解路径^[58]

Figure 1 (A) The mass spectrum of some products (a: 2-hydroxypropaldehyde; b: hydroxy-acetic acid; c: 3-hydroxy-propylacetic acid; d: glycerol; e: (E)-2-butenedioic acid). (B) Phenol photodegradation route^[58]

加速电场的作用, 形成离子束, 进入质量分析器。这是一种测量离子质荷比的分析方法, 利用 GC 技术高效分离能力和 MS 技术高准确度的测定能力实现对复杂成分的待测样进行定性、定量分析, 具有分离效率高、中间产物检测率高、结构判断准确等优点, 在待测物质定性、定量测量中起到很大作用^[59]。Lei 等^[41]采用湿式氧化法(WAO)研究了阳离子红 X-GRL 的强着色偶氮染料溶液的脱色过程来模拟污染物的降解, 通过 GC/MS 系统检测并确认染料降解的中间体, 在高斯软件和染料颜色理论的帮助下考虑中间体和结构分析之后提出了 WAO 下阳离子红 X-GRL 的降解路径。Katsumata 等^[42]在研究水中双酚 A 的光降解过程中, 使用 GC-MS 获得了在光-Fenton 降解双酚 A 中产生的六种中间产物, 如苯酚、对苯二酚、对苯醌、对羟基苯乙酮等, 并提出了双酚 A 的降解机理。Xu 和 Wang^[36]采用 GC/MS 测得非均相类 Fenton 体系($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$)氧化降解 2,4,6-三氯酚过程中产生的中间产物, 结合离子色谱仪(IC)测得的小分子有机酸, 即 2,6-二氯-1,4-苯醌、3,5-二氯-1,2-苯醌、2-

氯-1,4-苯醌、2-羟基-1,4-苯醌、丁二醛、丁烯酸、乙醛酸、乙酸和甲酸, 推导了 2,4,6-三氯酚的降解路径。由于 GC-MS 的检测高效准确, 已经被广泛应用在有机污染物的降解机理研究中, 是最常见的检测方法之一。

串联质谱是 20 世纪 70 年代初发明的质谱技术, 它从复杂的一级质谱中选择一个或几个特定的母离子进行二次分裂, 对产生的子离子碎片进行检测得到二级质谱图^[60]。其与单级质谱装置的主要不同点在于 GC-MS/MS 在质谱仪中使用了两个四极杆。二级质谱图比一级质谱图要简单得多, 最大程度地排除了基体干扰, 提高了选择性和灵敏度。GC 与 MS/MS 的联用(GC-MS/MS), 相当于在 GC-MS 的基础上增加子离子的光谱信息, 增强结构解析和定性能力。Mosì 等^[61]在分析炼铝熔炉沉淀池沉积物中的多环芳烃时, 发现在基质的干扰下多数目标物无法由 GC/MS 精确检测, 比如多芳醌的检测和定量通常会被矩阵干扰而被掩盖, 但是使用 GC-MS/MS 则能有效排除基质干扰, 相比检测初级碎片离子, 对二次碎片离子进行检测能显著提高检测结果的定性能力。Nicol 等^[62]也有类似的结果, 他们利用 GC-MS 和 GC-MS/MS 技术对颗粒物中多环芳烃及其硝酸盐衍生物进行了分析。使用 GC-MS, 这些化合物中的大部分不能在原始提取液中检测到, 或者由于基质中的干扰化合物而无法确定, 而使用 GC-MS/MS 却得到很好的结果。Kouloumbos 等^[43]研究了在使用二氧化钛作为光催化剂的条件下有机磷杀虫剂在水中的光催化降解作用, 并通过 GS-MS/MS 和 LC-MS 方法检测了中间产物, 提出了基于羟基自由基攻击的二嗪农氧化降解路径, 包括在 P=S 键上用氧取代硫、嘧啶酯键的裂解和异丙基的氧化。相比 GC-MS, 串联质谱联用技术虽然更为高效, 但是在大型质谱仪上应用空间串联质谱价格昂贵、难于操作和维护, 因此在常规的分析实验室并没有得到广泛的应用^[60]。

2.1.2 LC-MS

LC-MS 是继 GC-MS 联用后又一新兴的分离检测技术, 近来发展极为迅速, 液质联用技术即利用液相色谱对物质进行分离、质谱进行物质定性的方法对物质进行分析^[63]。由于 LC 系统中的流动相是加压液体, 但 MS 分析仪通常在真空中操作, 因此 LC-MS 接口的设计是其技术实现的一个难点, 电喷雾电离的出现有效地解决了这个问题, 它将从 LC 柱出来的液体洗脱液泵送通过保持在 3~5 kV 的金属毛细管, 液体在毛细管的尖端液化, 并形成带电液滴的精细喷雾, 之后, 离子化的分析物被转移到 MS 的高真空室中。由于液相色谱的应用范围比较广泛, 与质谱联用后, 即可分析高沸点、大分子、强极性和热稳定性差的化合物。普通 LC 流动相在常压下输送, 通常依靠重力使流动相通过柱, 所用的固定相柱效低、分析周期长; 高效液相色谱(HPLC)一般操作压力为 50~350 bar, 依靠泵使含有样品混合物的加压液

体溶剂通过填充有固体吸附材料的柱,样品中每种组分与吸附剂材料的相互作用不同导致组分的流速不同,使得组分在流出色谱柱时分离. HPLC-MS 联用的技术优势在于其分析范围广、分离能力强、定性分析结果可靠、检测限低、分析时间短、自动化程度高等. Prevot 等^[45]在含有 TiO_2 的水溶液中研究了蒽醌染料酸性蓝 80 的光催化降解中间产物及终产物,经过较短的光催化照射时间后,通过 HPLC-MS 对体系中形成的各种不稳定中间体的鉴定,确定了光催化降解酸性蓝 80 过程的早期步骤,主要涉及 C—N 键断裂和底物羟基化. Xu 和 Wang^[37]结合 HPLC-MS 和 IC 检测了纳米零价铁和 H_2O_2 体系氧化降解 4-氯-3-甲基苯酚过程中产生的中间产物,即甲基对苯二酚、甲基对苯醌、顺丁烯二酸、丙二酸、乙二酸、乙酸和甲酸,推测了 4-氯-3-甲基苯酚的降解路径;首先由于 $\cdot\text{OH}$ 的亲核取代作用,4-氯-3-甲基苯酚脱氯后形成苯系物,如甲基对苯二酚,然后与 $\cdot\text{OH}$ 进一步反应生成中间产物甲基对苯醌,最后苯系物在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下开环,进一步被氧化降解为羧酸,如顺丁烯二酸、丙二酸、乙二酸、乙酸、甲酸等. 作为一种主要的检测方法, HPLC-MS 也发挥着不可替代的作用.

HPLC-MS/MS 采用串联质谱,相比于单级 MS,它既能得到分子离子峰,又有碎片离子峰,并且其灵敏度和分辨率得到了提高,因而可以用来进行定性和定量分析. 此外,由于 MS/MS 检测具有高选择性,因此有效地消除了内源性杂质的干扰. An 等^[44]研究了抗病毒药物拉米夫定在水性 TiO_2 分散体中的光催化降解动力学,发现羟基自由基是拉米夫定在 TiO_2 水溶液中降解的主要活性物质,并利用 HPLC-MS/MS 鉴定了 6 种降解中间体,结合 HPLC-MS/MS、离子色谱、总有机碳的实验结果和前线电子密度理论、点电荷的理论数据,提出了拉米夫定的光催化降解机理. 超高效液相色谱法(UPLC)则需要更高压力(约 400~1000 bar),并使用填充有较小直径的二氧化硅颗粒的柱,使得分离效率和峰分辨率得到进一步提高,并显著缩短样品分析时间和流动相溶剂消耗^[64,65]. Annabi 等^[50]在使用电-Fenton 法降解依诺沙星抗生素并研究其降解机理中使用 UPLC-MS/MS,通过检测反应后 30 和 60 min 的样品,得到四种副产物,如图 2 所示,通过分析后提出了依诺沙星的降解途径.

2.1.3 其他方法

在检测和确定中间产物时,大多数研究都基于上述方法,也有部分研究采用了离子色谱(IC)^[54~57]、飞行时间质谱(TOF-MS)等^[66~68]其他方法. 离子色谱法是根据离子与离子交换剂的亲和力来分离离子和极性分子,分子与固定相基质上的相反电荷发生静电相互作用. 离子色谱可检测污染物降解过程中形成的有机和无机离子,如羧酸、硝酸盐、亚硝酸盐、氨基盐、硫酸盐、氯离子等. 与其他技术相比,使用离子色谱法的主要优点之一是分离过程只涉及一种相互作用,因此,它具有更高的

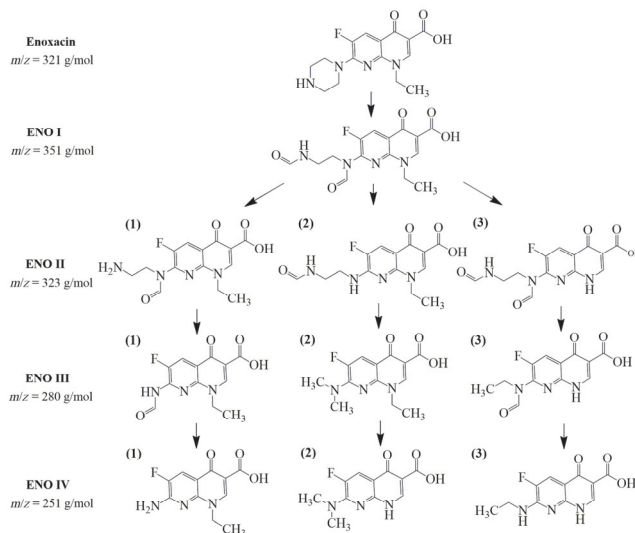


图2 实验检测的依诺沙星降解产物结构图^[50]

Figure 2 The structures of the products during the degradation of enoxacin^[50]

基质耐受性,离子交换的另一个优点是它的洗脱模式可以预测,即,当使用阳离子交换色谱时,阳离子会在负离子洗脱之后再被洗脱出来^[69]. 其缺点是它的原理限制了它只作用于可电离基团. 此外,离子色谱结合其他方法(比如 TOC)能揭示一些污染物的矿化过程^[70]. 离子排斥色谱法可用于识别短链羧酸的生成(如甲酸或草酸)^[54,71]. 飞行时间质谱法是通过飞行时间测量确定离子的荷质比,当离子通过已知强度的电场加速,通过测量离子经过特定距离处的检测器的时间来计算速度,进而确定离子的质荷比. 在过去几十年里,TOF-MS 和混合四极 TOF 联合 UPLC 分离技术在废水处理过程中中间产物的分离、检测及确定中获得了广泛应用^[66~68].

2.2 红外光谱

红外光谱涉及红外辐射与物质的相互作用,主要依靠吸收光谱进行分析,其样品可以是固体、液体或气体,红外光谱基于分子吸收其特征频率这一原理,这些吸收的辐射频率与其振动频率相匹配. 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)主要利用有机物振动光谱得到官能基及指纹区光谱,做定性及定量分析,官能基区域一般在大于 1500 cm^{-1} 区域内,在官能基区域,每个官能团对应有一个或多个槽,而指纹区域则一般小于 1500 cm^{-1} ,在指纹区域内存在许多形成复杂图案的槽,可以像指纹一样用于确定化合物^[72]. FTIR 的原理是观察分子振动时的吸收光谱,不同的分子振动有不同的吸收,这样即可轻易得到有机官能基光谱并对其进行分析,其主要优点在于扫描速度快、分辨率高以及灵敏度高. Araña 等^[46]在高浓度废水中研究了光-芬顿反应的苯酚降解过程,并且通过傅里叶变换红外光谱法用 ATR 装置鉴定了大多数中间物质,最后提出了光-芬顿降解苯酚的主要机理. Huang 等^[47]提出了使用介质阻挡放电(DBD)等离子

体技术降解亚甲基蓝溶液, 为了分析 DBD 过程中亚甲基蓝分子的降解机理, 使用 GC/MS、FTIR 以及离子色谱分析来确定中间产物和最终产物; 使用 FTIR 分析, 分别在 1394 cm^{-1} 、 1730 cm^{-1} 和 3445 cm^{-1} 处检测到亚甲基蓝的中间产物含有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COO}^-$ 和 NO_3^- 基团(图 3a), 结合 GC/MS 测得的中间产物(如苯噻吩, 见图 3b)和 IC 测得的无机离子(即 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 见图 3c)提出了亚甲基蓝分子的降解路径(图 3d)。

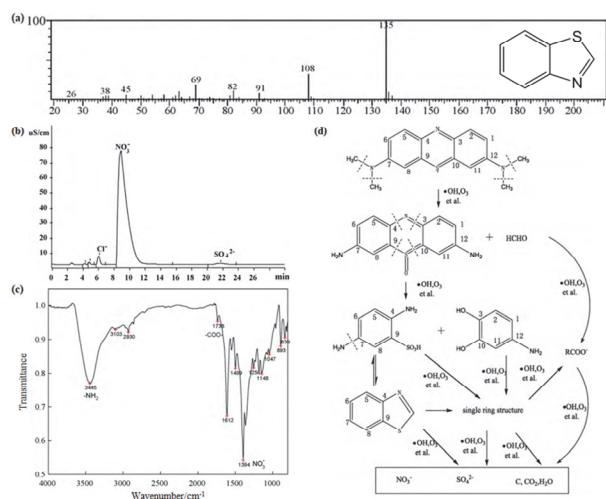


图 3 (a) 苯噻吩的 GC/MS 图谱; (b) 亚甲基蓝降解溶液中无机离子的测定; (c) 反应后亚甲基蓝的 FTIR 图谱; (d) 亚甲基蓝分子的降解路径图^[47]

Figure 3 (a) GC/MS of phenyl thiophene; (b) determination of inorganic ions in the methylene blue solution; (c) FTIR of treated methylene blue; (d) the degradation path of the methylene blue molecule^[47]

2.3 紫外可见吸收光谱

紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)是利用某些物质的分子吸收 $200\sim 800\text{ nm}$ 广谱区的辐射来进行分析测定的方法。含有键合和非键合电子的分子可以吸收紫外或可见光形式的能量, 从而将这些电子激发到更高的抗键合分子轨道, 电子越容易激发(即 HOMO 和 LUMO 之间的能隙越小), 它可以吸收的光波长就越长。有四种可能的过渡类型($\pi\text{-}\pi^*$ 、 $n\text{-}\pi^*$ 、 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 和 $n\text{-}\sigma^*$), 这种产生于分子价电子在电子能级间的跃迁的光谱, 广泛应用于无机和有机物质的定性和定量分析。与其它光谱分析方法相比, 其仪器设备和操作都比较简单、费用少、分析速度快, 并且具有较高的灵敏度($10^{-4}\sim 10^{-7}\text{ g/mL}$)以及较高的精密度和准确度, 常用于定量测定不同的分析物, 例如过渡金属离子、高度共轭的有机化合物和生物大分子。光谱分析通常在溶液中进行, 但也可以研究固体和气体。Ju 等^[48]比较了 H_2O_2 存在下孔雀石绿(MG)溶液在微波(MW)增强和常规加热(CH)增强作用下的降解过程, 并在整个反应过程中使用紫外-可见分光光度计进行追踪, 在通过 HPLC-ESI-MS 和 GC/MS 技术分离和鉴定主要中间体之后, 推导出孔雀石绿主要的降解机理, 包括: *N*-去甲基化反应、加成反应、共轭结构的分解反应、去

除苯反应以及最后的开环反应。Daneshvar 等^[49]研究了偶氮染料酸性红 14 的光催化降解反应, 并应用 UV-Vis 光谱证明了光照过程中染料已经降解, 指出偶氮染料中氮氮双键是氧化攻击最活跃的部位。Song 等^[51]采用 UV-Vis 光谱研究了 $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ 光催化体系对活性黑 5 染料的脱色和降解过程, 活性黑 5 染料在 600 nm 、 312 nm 和 254 nm 处的吸收峰分别表示染料分子中的发色基团、萘环和苯环成分(见图 4); 结合活性黑 5 染料的脱色率和总有机碳(TOC)去除率结果、自由基消除剂对光催化降解效率的影响实验、GC/MS 和 IC 检测得到的中间产物结果分析, 活性黑 5 染料的脱色过程主要是由于溶液本体中的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和染料自身光解的作用, 染料分子的开环降解主要是由于催化剂表面上产生的 h_v^+ 和 $\cdot\text{OH}_\text{ads}$ 的作用, 最后根据反应机理推导了活性黑 5 染料降解的可能路径。

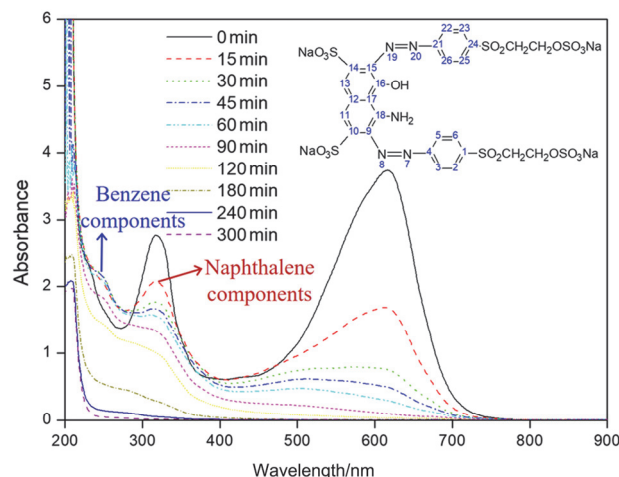


图 4 光催化降解活性黑 5 染料的紫外-可见吸收光谱图^[51]

Figure 4 UV-visible absorption spectral changes of C.I. Reactive Black 5 by photocatalytic degradation^[51]

2.4 核磁共振

核磁共振(NMR)是一种物理现象, 其中强静磁场中的原子核受到弱振荡磁场的扰动并通过产生电磁信号来响应核的磁场的频率特性, 它的一个关键特征是特定单质的共振频率通常与施加的磁场强度成正比, 这个特征在成像技术中被应用。核磁共振首先由 Isidor Rabi 于 1938 年在分子束中通过扩展 Stern-Gerlach 实验进行描述和测量, 并由此在 1944 年被授予诺贝尔物理学奖^[73]。Rabi 等观察到 ^1H 和 ^{31}P 磁核被放置在磁场中时, 能吸收对应核特定频率的射频能量, 观察分子中存在核的这种磁共振频率能帮助研究分子的基本化学和结构信息。NMR 光谱可以提供详细的有关溶液和固态分子的官能团、拓扑结构、动力学和三维分子结构信息, 是用于获得关于分子的物理、化学、电子和结构信息的主要技术之一, 常用核包括 ^1H 、 ^2H 、 ^3He 、 ^{11}B 、 ^{13}C 、 ^{14}N 、 ^{15}N 、 ^{17}O 、 ^{19}F 、 ^{31}P 、 ^{35}Cl 、 ^{43}Ca 、 ^{195}Pt 等。化合物的结构确定通常由核磁共振谱的峰值决定, 通过将观察到的频率与

已知频率进行比较来确定化合物的种类. Drinks 等^[52]在使用光催化降解放射性核素络合剂磷酸三丁酯(TBP)时,使用 ^{31}P 核, 分析得到了 TBP 降解的过程, 其 NMR 光谱图如图 5 所示. 在 UV-A 照射 1 h 后出现了磷酸二丁酯(DBP), 以及 H_2PO_4^- 和丁基磷酸盐(MBP), 随后, 后两个峰强度增加, 而 DBP 峰减弱, 在 12 h 之后就只观察到 H_2PO_4^- 峰的存在, 表明 TBP 已经完全降解, 最后结合 GC-MS 和 IC 结果给出了 TBP 的降解机理.

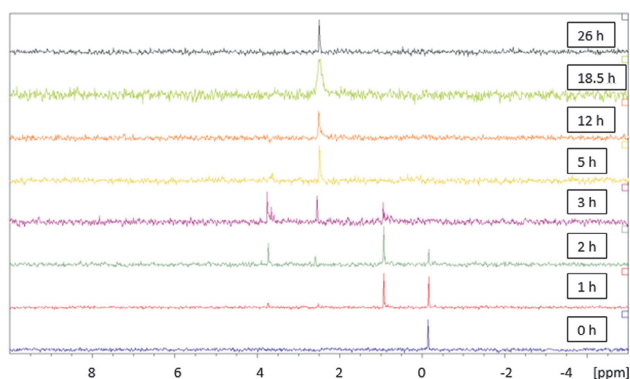


图 5 磷酸三丁酯不同降解阶段获得的 ^{31}P NMR 光谱图^[52]
Figure 5 ^{31}P NMR spectra acquired at different stages of degradation of tributylphosphate^[52]

2.5 拉曼光谱

Raman 则基于拉曼散射效应, 散射效应是 1928 年由印度物理学家 C.V. Raman 首次发现, 并由此他获得了 1930 年的诺贝尔物理学奖. 1960 年激光技术的发展使得 Raman 光谱得到了广泛的应用. 不同于红外测的是基团, Raman 测得则是分子骨架, 并且 Raman 光谱源于极化率的变化也与红外光谱(源于偶极矩变化)有着区别. Raman 光谱应用在化学中主要是确定分子并研究分子的化学键和分子内键, Raman 从发现至今也得到了很大的发展, 实验中常用的表面增强拉曼光谱(SERS)在胶体银或胶体金或含银或金的基质中进行, 激光激发银和金的表面等离子体, 导致金属周围的电场增加, 由于拉曼强度与电场成正比, 测得的信号大幅增加, 增强了灵敏度^[74,75]. 拉曼显微镜的出现改善了空间分辨率, 共振拉曼则由于极大地增强了与激发电子态相关的振动模式使得在研究诸如多肽的大分子时发挥重要的作用. 拉曼一般与催化剂结合使用, 利用 SERS 具有强大的灵敏

表 2 有机污染物降解过程中常用分析手段的优缺点^[77]

Table 2 Advantages and disadvantages of analytical methods in the study of degradation mechanisms of organic pollutants^[77]

分析技术	优点	缺点
分离技术 (HPLC、GC 等)	高选择性 通过与 MS 联用获得准确的降解产物	分析时间较长 样品一般需要预处理 需要选择有机溶剂萃取
光谱技术 (UV-Vis、FTIR、NMR、SERS 等)	较短的分析时间 样品预处理简单或者不需预处理 污染物能在催化剂表面检测到(SERS) 化学计量学可用于同时鉴别和定量几种污染物和中间体	较低的选择性 干扰物的存在(降解产物)可能导致错误的结果 需要使用昂贵的氘化溶剂(NMR)

度的特点, 并且它能够将催化剂表面上的反应分子的行为记录为单分子灵敏度而不受水分子的干扰, 可以获得较低的检测限. Bonancéa 等^[53]采用表面增强拉曼(SERS)研究了偶氮染料詹纳斯绿 B 的电化学和光催化降解机理, 为了理解降解过程中拉曼光谱图的变化, 基于详细的共振拉曼分布进行了染料的拉曼振动分析. 通过比较电化学和光化学降解过程形成的产物, 得到的结果表明詹纳斯绿 B 降解过程的第一步反应涉及还原机理.

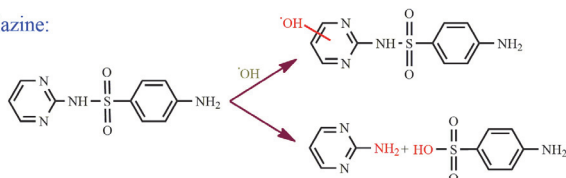
2.6 方法小结

实验中各种中间产物的检测及确定一直是比较棘手的问题. 尽管有大量的研究成功通过各种方法检测出反应中的各种中间产物, 但大多都是经过多次尝试才得到确信的结果, 各种检测方法的使用条件也有限制. 光谱分析法(如 UV-Vis、IR 等)不能用于分析在反应过程中产生的短期存在的物质, 并且这些方法由于没有特定的对照标准不能用于物质的定性分析. 色谱分离技术(GC 或者 LC)与质谱(MS、MS/MS、TOF-MS 等)结合可以得到产生的碎片信息, GC-MS 可以通过比较检测到的中间产物的质谱图与数据库(比如 NIST 和 Wiley)中包含的标准化化合物的质谱来鉴定化合物. LC-MS 可通过准分子离子(MH_4^+)提供分子质量的信息, 将其与 MS 联用也可鉴定反应过程中产生的中间产物. 由于很多污染物是以液态形式存在的并且具有热稳定性差、挥发性低等性质(比如磺化偶氮染料), 使得 LC-MS 相比 GC-MS 使用限制更少, 并且精确度更高; 但是 LC-MS 需要将实验结果与标准样进行对比才可定性具体物质, 而且不能区分各种同分异构体结构, 如图 2 所示, 得到的谱图中质荷比对应着好几种可能的结构, 并不能确定具体的物质结构. 未来将 LC-MS 与 NMR 技术联用或许是一种提供物质结构信息的有效方法^[76]. 表 2 列出了几种分析技术的优缺点^[77].

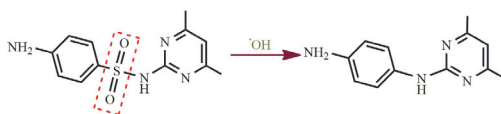
实验中各种中间产物的检测为机理分析提供了很大的帮助, 但是由于实验环境、实验条件还有各种试验方法存在的差异, 使得实验结果具有一定的偶然性和唯一性, 有的实验甚至可能会出现不一样的结果, 从而得到了不同的降解路径. Wang 等^[78]研究了紫外光照射下类 Fenton 系统中磺胺嘧啶的降解过程, 并采用高效液相色谱/质谱法(HPLC/MS)、气相色谱/质谱法(GC/MS)和离子色谱(IC)鉴定了中间产物, 分析认为降解有两种方式:

一种是在苯环上面羟基加成然后进行苯环开环反应, 另一种是不脱硫酰基直接断直链上面的 S—N 键, 降解路径如图 6 所示; 但是, Neafsey 等^[79]通过阳极氧化-Fenton 联用技术(AFT)降解磺胺甲嘧啶, 经 LC/MS 测定中间产物认为降解路径的第一步是硫酰基的脱离, 然后才是直链键的断裂(图 6)。

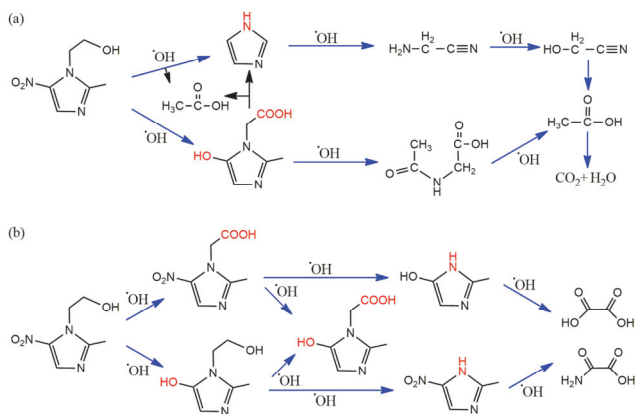
Sulfadiazine:



Sulfamethazine:

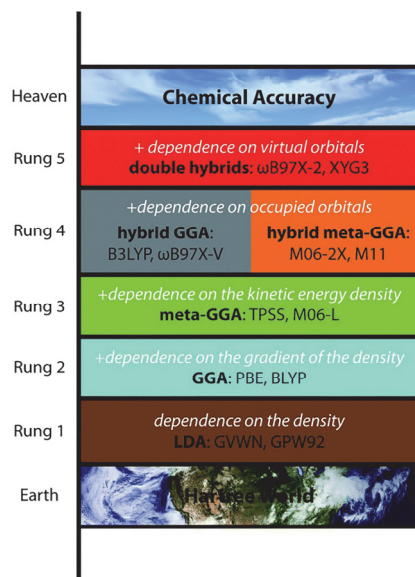
图 6 实验中磺胺类物质的不同降解方式^[78,79]Figure 6 Different degradation pathways of sulfonamides deduced by the experiments^[78,79]

在对药物甲硝唑的降解研究中也有不同的研究结果, 其差别如图 7 所示. Dai 等^[80]制备了新型 Co 改性 PbO₂ 电极用于电化学氧化法处理甲硝唑, 基于 IC 和 GC/MS 鉴定的中间产物, 在进行甲硝唑的机理分析时认为甲硝唑经历了咪唑环上羟基取代硝基、脱甲基以及脱乙醇基等反应(图 7a); 但是, Pérez 等^[81]使用电-Fenton 和太阳光电-Fenton 法降解甲硝唑, 并通过 LC/MS 检测中间产物后分析认为甲硝唑初期的降解方式主要为支链上羟基的氧化、咪唑环上的硝基取代反应而不涉及脱甲基反应(图 7b), 两次研究结果相差甚远. 综上所述, 对于同种物质的降解机理研究, 不同的实验结果尚存在着争议, 这时计算模拟就为降解机理的研究提供了一种新的方法.

图 7 实验下甲硝唑的降解机理图^[80,81]Figure 7 Different degradation pathways of metronidazole deduced by the experiments^[80,81]

3 计算模拟方法研究降解机理

随着计算机技术的发展、计算效率的提高以及计算方法的改进使得各种复杂理论计算成为可能, 特别是 20 世纪以来, 计算机模拟技术已经被广泛地应用于物理化学研究领域, 并在有机污染物降解的研究中也发挥着重要的作用. 实验研究自身具有周期长、不确定因素多、无法把握微观过程等弊端, 而模拟方法相比则具有成本低、能够模拟微观机理、安全便捷等优点. 在污染物的降解机理模拟中最常用的计算方法为密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT), DFT 是一种通过电子密度研究多电子体系电子结构的方法, 起源于 Thomas-Fermi 模型, 并由 Hohenberg-Kohn(H-K)定理奠定了其理论基础. 第一个 H-K 定理证明了多电子系统的基态特征由具有三个空间坐标的电子密度唯一确定, 而第二个 H-K 定理证明了以基态密度为变量, 将体系能量最小化后就得到了基态能量. 在这个理论下, 在静电势中相互作用的多电子问题被简化为在有效势场中运动的没有相互作用电子的问题, 这个有效势场包括外部势能和电子间的库仑相互作用的影响, 例如交换-关联能量. 目前近似求解交换-关联能量的方法主要有局部密度近似(LDA)、广义梯度近似(GGA)、含动能密度的广义梯度近似(meta-GGA)和杂化泛函(Hybrid Functionals), 其复杂度和表现效果如雅各布天梯图所示(图 8), 天梯从下往上复杂程度增加, 计算结果的精确程度也增加^[82].

图 8 Perdew 的“雅各布天梯图”^[82]
Figure 8 Perdew's “Jacob's Ladder”^[82]

3.1 量子化学计算

量子化学的主要研究范围包括稳定和不安定分子的结构、性能及其结构与性能之间的关系, 分子与分子之间的相互作用, 分子与分子之间的相互碰撞和相互反

应等问题. 它不但能够寻找反应中的过渡态、中间体, 还能计算出反应的能垒及生成热, 提供了一种从微观水平来认识化学反应的方法, 从而实现了对整个化学反应的控制和掌握. 对有机污染物的降解机理模拟主要集中在两个方向进行, 一是对污染物进行结构性质分析, 确定物质反应活性位点, 这类模拟在研究中比较常见, 第二种就是对反应路径进行模拟.

3.1.1 结构性质计算

对有机污染物进行结构性质计算(Structural property calculation, SPC)之后, 可以获得键长、键离解能、电荷分布、静电势分布、前线分子轨道、Fukui 函数等信息. 从键长键能等信息中可以找到分子中的易断裂部位; 从电荷分布以及静电势分布可以得到分子的电子分布特点; 从前线分子轨道以及 Fukui 函数等信息则可获得分子的亲核位点以及亲电位点, 从而推测有机物的可能反应位点; 此外还可以通过分析计算可能的中间产物的光谱性质如紫外-可见、红外、拉曼等光谱信息与实验得到的光谱信息分析比较, 确定反应产生的中间产物^[17,83-86].

Jasmine 等^[84]在研究 2-甲基-4-硝基苯胺的性质中使用 DFT 计算了分子的前线分子轨道能量(Frontier Molecular Orbital Energy, FMO), FMO 在光学和电学性质以及量子化学中起着重要作用. 最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)代表提供电子的能力, 最低未占分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)作为电子受体, 代表获得电子的能力. HOMO 和 LUMO 之间的能隙(ΔE)决定了分子的动力学稳定性、化学反应性、光学极化性和化学硬度-柔软性, ΔE 值低表明电子转变更容易, 分子越不稳定. 此外他们还计算了分子的静电势图(Molecular Electrostatic potential, MEP), MEP 是研究反应性的一种直观表示方法, 它在研究分子结构及其物理化学性质关系中作用极大, 一般亲电试剂将被吸引到负电区域(电子分布效应占优势), 而亲核试剂将被吸引到正电区域. 赵理达^[87]在研究重质油沥青质分子结构及性质时计算了氧芴及其衍生物的 ΔE 、电离势、芳香性指数等信息后得到了给电子效应能够减少氧芴分子的电离势, 而吸电子效应则增大氧芴分子的电离势; 并根据 3 位取代基衍生物与 1 位取代衍生物的 ΔE 普遍大于 2 位取代基衍生物与 6 位取代基衍生物的 ΔE , 推测氧芴分子的 3 位与 1 位氢原子这对间位原子活性较大等信息.

密度泛函理论为定量描述全局和局部指标提供了一个非常有吸引力的框架, 它使我们能够研究化学物质的反应性. 福井函数就是一种描述分子反应性的参数, 通过它可以预测分子中的亲电位点和亲核位点, 这个理论由 Yang 和 Parr 提出^[88], 他们还提出了一种有限差分计算方法来近似计算福井函数值, 使得原本复杂的计算方法得以简化, 其具体形式为^[89,90]:

$$f^+(r) \approx \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r)$$

$$f^-(r) \approx \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r)$$

$$f^0(r) \approx 1/2(\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r))$$

其中 $\rho_{N+1}(r)$ 、 $\rho_N(r)$ 和 $\rho_{N-1}(r)$ 分别为分子在含有 $N+1$ 、 N 和 $N-1$ 个电子时对应的电子密度. Du 等^[91]在研究非均相 Fenton 体系下降解磺胺甲恶唑(SMX)时, 使用 DFT 计算了 SMX 的 NBO 电荷分布, 并通过公式计算了分子的福井函数值, 计算发现了 $f^0(r)$ 的最大正值对应的原子, 表明这些原子是自由基最可能的攻击位点, 主要是分子中的 S—N 键和 S—C 键. 通过分析, 并结合 UPLC-MS 检测的结果提出了 SMX 的三种降解转化机理.

Xu 等^[39]在研究 Fenton 氧化法降解放射性废物阳离子交换树脂(下称阳树脂)时, 在考虑了初始温度、 H_2O_2 剂量、催化剂的种类和用量以及初始 pH 值对实验的影响之后, 通过实验结果和计算模拟比较了阳离子交换树脂及其单体磺化苯乙烯-二乙烯苯的红外光谱(图 9), 并详细分析了各个波数对应的振动形式, 结合实验得到的树脂降解液的 UV-Vis 图谱和计算得到的 UV-Vis 图谱对比分析结果, 为分析阳树脂的降解机理提供了极大的帮助; 由于 $\bullet OH$ 对阳树脂聚合物主链的氧化断裂作用以及树脂苯环上的脱磺化作用, 阳树脂颗粒先被氧化溶解为树脂溶液, 然后在 $\bullet OH$ 的作用下进一步被氧化降解.

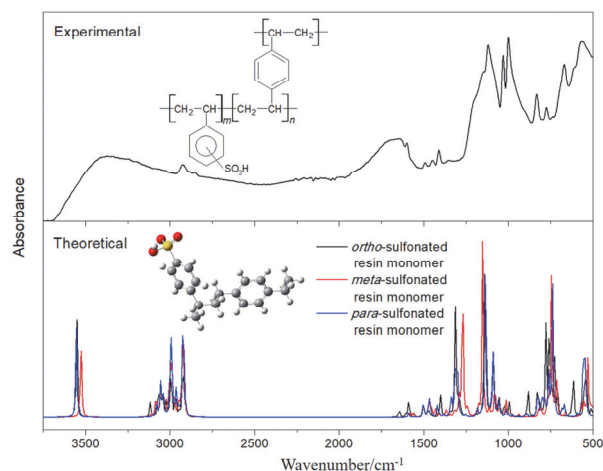


图 9 阳离子交换树脂及其单体磺化苯乙烯-二乙烯苯单体的红外光谱对比图^[39]

Figure 9 The experimental FTIR spectrum of the fresh cationic resin and calculated FTIR spectrum of sulfonated styrene-divinylbenzene monomer^[39]

Gong 等^[92]使用密度泛函理论(DFT), 在 MPWB1K/6-31+G(d,p)计算水平计算了对叔丁基苯酚的结构性质, 发现结构与实验结果相近, C—C 键长的相对误差小于 1.0%, C—H 键长的误差小于 0.5%. Wang 等^[93]采用密度泛函理论, 使用两种方法(B3LYP 和 M06)计算了磺胺嘧啶的结构, 并与实验获得的结构进行了比较, 两种结果非常接近, 因此对污染物的结构模拟是一种有效的办法.

Armaković 等^[94]使用密度泛函理论(DFT)和分子动力学(MD)模拟研究了氯雷他定(LOR)的反应性质, DFT研究用于根据平均局部电离能表面收集与分子稳定性、结构、前线分子轨道、量子分子描述符、电荷分布、分子静电势表面、电荷极化和局部反应性质相关的信息。基于这些结果, 鉴定出吡啶环的 N24 原子和氧原子 O1 具有亲核性质。为了收集提出降解化合物所需的信息, 他们还计算了抽氢和非环单键的键离解能(BDE)。根据 BDE, 氧化很可能发生在吡啶和环庚烷环中。MD 模拟用于通过径向分布函数(RDF)理解与水的相互作用。基于径向分布函数(RDF)计算, 确定碳原子 C5、氯原子 Cl15 和氧原子 O1 与溶剂水发生了最明显的相互作用。基于 DFT 计算和 MD 模拟的计算结果推导了 LOR 和 $\bullet\text{OH}$ 之间可能发生的反应。

Mishra 等^[95]结合实验和理论计算, 采用 FT-IR 和 FT-Raman 技术对氯霉素棕榈酸酯(CPP)光谱的三种多晶型形式进行表征。使用 DFT 方法, 计算了几何优化和能量、分子静电势、自然键轨道分析, 采用 TD-DFT 计算了电子特性和前沿分子轨道、FT-IR 和 FT-Raman 振动分析, 并且在实验数据和理论值之间发现了良好的相关性, 解释了分子的化学反应性并阐明了电荷转移特性。因此, 对污染物进行结构性质计算是一种非常通用且有效的辅助分析手段, 这种方法在污染物的降解机理研究中将发挥着越来越重要的作用。

3.1.2 反应路径推导

对有机污染物进行反应路径推导(Reaction path calculation, RPC), 包括计算反应过程中的能量结构变化, 反应路径演示, 以达到清晰明白地知道反应过程中的反应难易程度、结构变化等目的^[92,96~99]。通过计算, 可以获得各反应过程中中间产物的生成过程, 并获得反应物与反应产物之间的过渡态, 通过比较各个反应过程的结构及能垒变化来对反应机理进行分析。

Wang 等^[100]通过量子化学计算阐明了磺胺嘧啶和金属离子的三重敏化光解机制, 磺胺嘧啶(SDZ)主要在水生环境中用溶解的有机物(DOM)进行三重敏化光解。Gong 等^[92]研究了典型环境内分泌干扰物 4-叔丁基苯酚(TBP)的降解机理, 采用 DFT 计算了大气中 4-叔丁基苯酚与羟基自由基的反应机理, 并利用小曲率隧道效应校正的正则变分过渡态理论来计算速率常数; 当温度范围为 200~500 K 时, 反应速率常数符合 Arrhenius 方程; 根据拟一级反应动力学, TBP 在 298.15 K 的降解速率常数为 $3.56 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{分子}^{-1}$, 大气寿命为 10.8 个月; 根据前线分子轨道分析, 计算了 $\bullet\text{OH}$ 在苯环上发生加成反应的六条可能路径, 得出 TBP 分子上-OH 的邻位(即 C2 位置)最易于发生加成反应, 并且计算了 $\bullet\text{OH}$ 在 TBP 上发生抽氢反应的六条路径, 得出抽氢反应易于在 O—H 键中发生。He 等^[97]则详细研究了高级氧化过程中三硝基甲苯(TNT)与羟基自由基反应的机理, 结果表明, 加

成-消除反应对于该反应阶段至关重要, 抽氢反应是一个次要的竞争途径, 并给出了所有可能反应的过渡态、中间自由基的结构以及能量参数, 弥补了实验知识的缺乏。Liu 等^[101]使用密度泛函理论(DFT)在分子水平上研究了 3-甲基噻吩(3MT)与异丁烯(IB)烷基化反应的机理以及基于 NKC-9 阳离子交换树脂的 IB 二聚反应。以 3MT 与 IB 的烷基化反应为例, 如图 7 所示, 计算比较了逐步反应(图 10a)和协同反应(图 10b)两种反应机制, 并从微观上揭示了反应机理及反应活化能和结构等信息。对反应路径进行模拟可以直接获得某条指定路径的微观机理参数, 这些是靠实验无法获得的, 因此通过模拟反应路径来探索有机污染物的反应机理是一种无法替代的方法, 并发挥着重要的作用。

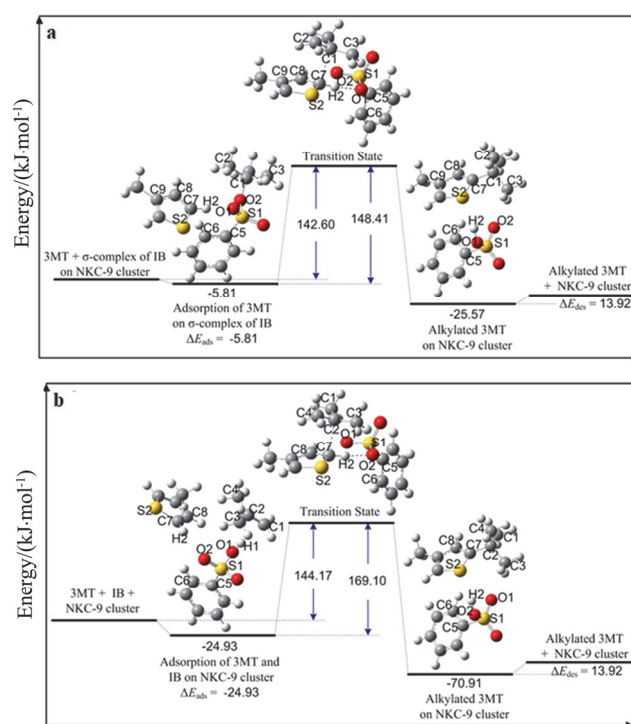


图 10 3MT 烷基化反应机理的能量分布图: (a)逐步反应; (b)协同反应^[101]

Figure 10 Calculated energy profile for the reaction mechanism of 3MT alkylation: (a) stepwise mechanism, (b) converted mechanism^[101]

3.2 其他模型模拟分析

除了计算化学, 还有许多研究者将部分统计学以及数学模型应用到有机污染物的机理研究分析当中, 为污染物的降解机理研究提供了新的探索方向。这类分析常以量子化学计算为基础, 通过量子化学计算得到分子信息, 然后对这些信息进行处理, 这些模型主要是使用数学模型来描述分子结构和分子的某种生物活性之间的定量构效关系(Quantitative structure-activity relationship, QSAR)、定量结构-生物降解性能关系模型(Quantitative structure biodegradation relationship, QSBR)和分子碎化模型(Statistical Molecular Fragmentation, SMF)。

3.2.1 QSAR 方法

反应速率常数是实验研究中经常考虑的问题,它反映了化学反应进行的快慢程度,除了跟反应物的性质相关,还跟浓度、温度和催化剂的种类都有着紧密关联,因而成为化学实验中经常研究的一个对象.在模拟中化学反应速率也被作为研究对象成为了众多研究者的探索方向^[102,103],而定量构效关系则被广泛用于预测化学反应速率的研究当中^[104~106].

据报道,通过研究废水中的量子化学参数, QSAR 模型已被用于预估污染物的结构和降解行为之间的关系^[107,108],这些化学参数包括福井函数^[109,110]、分子轨道能量以及电荷分布等.福井函数是降解反应过程的关键描述符,代表了分子的亲核、亲电性能,分子轨道能量则提供关于分子特定区域的反应性信息. Zhu 等^[111]通过研究有机污染物的臭氧化过程找到各种有机污染物的反应速率和分子参数之间的普遍关系,得到了包括偶氮材料、杂环化合物、离子化合物等 32 种有机物质的通用 QSAR 模型: $\ln k = 2.452 - 46.811f(+) + 3.517q(C)_x + 11.734E_{\text{HOMO}}$, 平方回归系数 R^2 为 0.723, 标准差为 0.789, 其模型图如图 11 所示. 通过模型可以准确预测其研究的 32 种有机污染物中绝大多数的有机污染物的降解速率. QSAR 模型揭示了三个与降解规律息息相关的决定因素(即 $f(+)_{\text{n}}$ 、 E_{HOMO} 和 $q(C)_x$): 主链原子的最低 $f(+)_{\text{n}}$ 值 $f(+)_{\text{n}}$ 表示亲核攻击的亲合程度; E_{HOMO} 是指最高占据分子轨道的电子能量,代表电子损失的难度; $q(C)_x$ 表示主链上电荷的不均匀性,它代表有机分子的价键断裂的容易性或复杂性,这些因素从各个角度合理地阐明了降解机理,从而更深入地了解臭氧氧化机理.

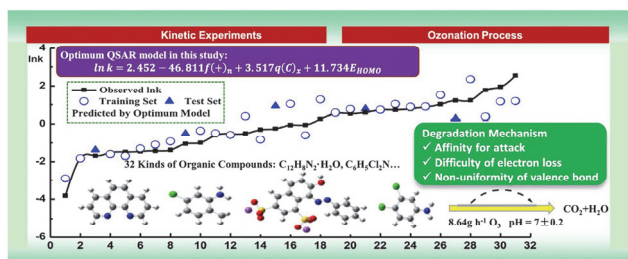


图 11 有机污染物降解的 QSAR 模型^[111]

Figure 11 The QSAR models for degradation rules of organic pollutants^[111]

3.2.2 QSBP 方法

生物降解是处理有机污染物的主要途径之一,通过建立污染物定量结构-生物降解性能关系(QSBP)模型可预测污染物的生物降解性能.从物质结构本身出发,影响生物降解的因素有溶解性、分子大小、疏水性能、电荷分布、空间排列等参数,其中电荷特征和空间结构最为重要^[112].何菲等^[113]研究了 5 种酚类化合物好氧生物降解的 QSBP 模型,认为 E_{HOMO} 是决定酚类化合物生物降解性的主要因素.李咏梅等^[114]研究焦化废水中四

种杂环化合物的缺氧降解机理时发现,缺氧条件下反硝化速率常数 K_s 与分子连接性指数 IX_v 关系密切,其中 IX_v 是一种拓扑学参数,可以将分子中原子数目的加和性和构成性的结构信息译制出来,较好地反映污染物分子的空间结构特性^[115]. QSBP 建立了生物降解效率与物质结构性质的关系,为降解机理的研究提供了新的参考.

3.2.3 SMF 模型

统计分子碎裂模型(Statistical Molecular Fragmentation, SMF)是 Désesquelles 等在 Gross^[116]开发的用来模拟原子核的多重碎裂过程的 Microcanonical Metropolis Monte Carlo (MMM)模型^[117]基础上开发的,他将单分子作为碎裂母分子,给定初始激发能,在考虑碎裂产生异构体的所有可能构型、几何形状和电子基态以及片段的低位激发态条件下研究各碎裂分子的碎裂通道及其可能性.

Xu 等^[40]通过使用 SMF 模型和 DFT 计算过渡态来计算模拟甲硝唑(MNZ)的降解机理,发现两种方法可得到一致的结果,其计算结果如图 12 所示.在这项研究中, SMF 模型考虑了甲硝唑所有可能的碎裂通道,其通过递归扫描母体分子(MNZ)中断裂和未断裂键的所有组合而产生.对于含 n 个键分子,这对应于 2^n 个主要组合;这意味着 MNZ 超过 200 万个组合.然而,由于分子对称性,它们中的许多是等价的.在列出了母体分子的所有可能的碎裂通道之后,通过计算母体分子及其碎片的各种物理性质(包括质量、主惯性动量、自旋和角动量多重性、振动和旋转自由度等)得到碎裂通道权重,进而得到各碎裂通道概率.计算结果表明在给定初始激发能状态下,甲硝唑最可能的碎裂位点为 C1—N3、N2—C14 和 C14—C17 键;而 DFT 计算羟基自由基与甲硝唑的反应过程也表明在 C1—N3、N2—C14 和 C14—C17 有较低的反应能垒.这两种方法得到了近似的结果,该结论为甲硝唑的降解机理研究提供了理论基础.

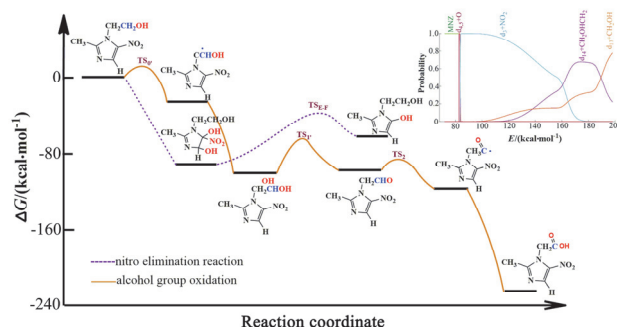


图 12 SMF 模型和过渡态理论计算甲硝唑降解机理图^[40]

Figure 12 The degradation mechanism of metronidazole using SMF model combined with transition state calculations^[40]

在污染物的降解机理研究当中,计算模拟已经发展成为不可或缺的研究手段,其模拟结果为理论分析提供

了重要的参考价值,特别是随着计算机技术的发展,各种复杂计算的效率得到提高,使得模拟具有快速便捷的巨大优势。在未来的有机污染物的降解机理研究当中,模拟将会与实验相辅相成,成为攻克科研难题的重要手段。

4 结论

综上所述,对废水中有机污染物的降解机理研究主要通过实验和计算两种技术手段进行。实验中的各种检测手段已经被广泛应用,具有可信度高、适用范围广等优点,是当前机理研究的主要方法;计算模拟作为辅助研究方法已经发挥着日益重要的作用,并且模拟可以获得实验无法得到的性质参数,具有效率高、安全方便等优点,在研究有机污染物的降解机理中是必不可少的。随着高性能计算机的飞速发展,计算模拟方法可望缩短研究时间,弥补实验研究的不足,加深理论的广度和深度。因此,如何将实验手段和计算模拟方法有机结合,是今后重要的研究方向之一。

作者简介



李午阳, 2017年6月于燕山大学获得学士学位, 2017年9月至今在华中科技大学徐乐瑾副教授课题组攻读硕士学位。主要研究兴趣为量子化学计算模拟及其在水处理领域的应用。



徐乐瑾, 博士, 副教授。2005年和2008年于浙江工业大学获得学士和硕士学位。2008年至2012年在清华大学核能与新能源技术研究院学习并获得博士学位。2012年至2016年6月在清华大学核科学与技术博士后流动站王建龙教授课题组从事博士后研究工作。2016年7月加入华中科技大学能源与动力工程学院。主要研究兴趣为放射性废物处理及水处理技术。

References

- [1] Rueda Márquez, J. J.; Levchuk, I.; Sillanpää, M. *Catalysts* **2018**, *8*, 673.
- [2] Ma, L.; Jin, C. Y.; An, L. Y.; Huang, L.; Li, L. J.; Jin, H. B.; Liang,

- B.; Wei, H. Z.; Sun, C. L. *Catal. Commun.* **2019**, *120*, 59.
- [3] García-Muñoz, P.; Pliego, G.; Zazo, J. A.; Casas, J. A. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 7312.
- [4] García-Costa, A. L.; Lopez-Perela, L.; Xu, X. Y.; Zazo, J. A.; Rodríguez, J. J.; Casas, J. A. *Environ. Sci. Pollut. R* **2018**, *25*, 27748.
- [5] Nidheesh, P. V.; Zhou, M. H.; Oturan, M. A. *Chemosphere* **2018**, *197*, 210.
- [6] Alcocer, S.; Picos, A.; Uribe, A. R.; Pérez, T.; Peralta-Hernández, J. M. *Chemosphere* **2018**, *205*, 682.
- [7] Oturan, N.; Aravindakumar, C. T.; Olvera-Vargas, H.; Sunil Paul, M. M.; Oturan, M. A. *Environ. Sci. Pollut. R* **2018**, *25*, 20363.
- [8] Zhu, Y. P.; Wu, M.; Gao, N. Y.; Chu, W. H.; Li, K.; Chen, S. *Chem. Eng. J.* **2018**, *335*, 520.
- [9] Qu, R. J.; Li, C. G.; Liu, J. Q.; Xiao, R. Y.; Pan, X. X.; Zeng, X. L.; Wang, Z. Y.; Wu, J. C. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 7220.
- [10] Zhang, F. Z.; Wu, C. F.; Hu, Y.; Wei, C. H. *Prog. Chem.* **2014**, *26*, 1079. (张峰振, 吴超飞, 胡芸, 韦朝海, 化学进展, **2014**, *26*, 1079.)
- [11] Cheng, Z. W.; Yang, B. W.; Chen, Q. C.; Tan, Y. J.; Gao, X. P.; Yuan, T.; Shen, Z. M. *Chemosphere* **2018**, *212*, 828.
- [12] Deniere, E.; Van Hulle, S.; Van Langenhove, H.; Demeestere, K. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *360*, 204.
- [13] Kidak, R.; Doğan, Ş.; *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *40*, 131.
- [14] Leal, T. W.; Lourenço, L. A.; Brandão, H. D.; da Silva, A.; de Souza, S. M. A. G. U.; de Souza, A. A. U. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *359*, 96.
- [15] Yang, L.; Tang, X. F.; Peng, X.; Qian, D.; Guo, Q. N.; Guo, H. *Pathol. Res. Pract.* **2018**, *214*, 1081.
- [16] Huang, D. W.; He, J.; Gu, Y. W.; He, F. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 866. (黄丹维, 何佳, 谷亚威, 何锋, 化学学报, **2017**, *75*, 866.)
- [17] Wei, Y.; Zou, Q. C.; Ye, P.; Wang, M. Y.; Li, X. X.; Xu, A. H. *Chemosphere* **2018**, *208*, 358.
- [18] Choi, J.; Cui, M.; Lee, Y.; Kim, J.; Son, Y.; Khim, J. *Chem. Eng. J.* **2018**, *338*, 323.
- [19] Khatri, J.; Nidheesh, P. V.; Anantha Singh, T. S.; Suresh Kumar, M. *Chem. Eng. J.* **2018**, *348*, 67.
- [20] Han, Q.; Yang, S. Y.; Yang, X.; Shao, X. T.; Niu, R.; Wang, L. L. *Prog. Chem.* **2012**, *24*, 144. (韩强, 杨世迎, 杨鑫, 邵雪停, 牛瑞, 王雷雷, 化学进展, **2012**, *24*, 144.)
- [21] Halliwell, B. *Drugs* **1991**, *42*, 569.
- [22] Gomes, A.; Fernandes, E.; Lima, J. J. *Biochem. Bioph. Meth.* **2005**, *65*, 45.
- [23] Tai, C.; Gu, X. X.; Zou, H.; Guo, Q. H. *Talanta* **2002**, *58*, 661.
- [24] García-Montano, J.; Perez-Estrada, L.; Oller, I.; Maldonado, M. I.; Torrades, F.; Peral, J. J. *Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2008**, *195*, 205.
- [25] Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Banos, M. A.; Gimenez, J.; Esplugas, S. *Appl. Catal. B-Environ.* **2004**, *47*, 219.
- [26] Shin, S.; Yoon, H.; Jang, J. *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 178.
- [27] Xu, L. J.; Wang, J. L. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 10145.
- [28] Wan, Z.; Wang, J. L. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *324*, 653.
- [29] Liu, Y.; Fan, Q.; Wang, J. L. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *342*, 166.
- [30] Lyu, L.; Yu, G. F.; Zhang, L. L.; Hu, C.; Sun, Y. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 747.
- [31] Wang, J. L.; Xu, L. J. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2012**, *42*, 251.
- [32] Rosenfeldt, E. J.; Linden, K. G.; Canonica, S.; von Gunten, U. *Water Res.* **2006**, *40*, 3695.
- [33] Holman, J.; Sehested, K. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1963.
- [34] Jolly, G. S.; Paraskevopoulos, G.; Singleton, D. L. *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, *17*, 1.
- [35] Davies, A. K.; Land, E. J.; Navaratnam, S.; Parsons, B. J.; Phillips, G. O. *J. Chem. Soc. Faraday T.* **1979**, *75*, 22.
- [36] Xu, L. J.; Wang, J. L. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *149*, 255.
- [37] Xu, L. J.; Wang, J. L. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 256.
- [38] Xu, L. J.; Yang, Y. J.; Li, W. Y.; Tao, Y. J.; Sui, Z. G.; Song, S.; Yang, J. *Sci. Total Environ.* **2019**, *658*, 219.
- [39] Xu, L. J.; Meng, X.; Li, M.; Li, W. Y.; Sui, Z. G.; Wang, J. L.; Yang, J. *Chem. Eng. J.* **2019**, *361*, 1520.
- [40] Xu, L. J.; Li, W. Y.; Désesquelles, P.; Van-Oanh, N. T.; Thomas, S.; Yang, J. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 933.
- [41] Lei, L. C.; Dai, Q. Z.; Zhou, M. H.; Zhang, X. W. *Chemosphere* **2007**, *68*, 1135.
- [42] Katsumata, H.; Kawabe, S.; Kaneco, S.; Suzuki, T.; Ohta, K. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2004**, *162*, 297.
- [43] Kouloumbos, V. N.; Tsipi, D. F.; Hiskia, A. E.; Nikolic, D.; van Breemen, R. B. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 803.
- [44] An, T. C.; An, J. B.; Yang, H.; Li, G. Y.; Feng, H. X.; Nie, X. P. *J.*

- Hazard. Mater.* **2011**, 197, 229.
- [45] Prevot, A. B.; Baiocchi, C.; Brussino, M. C.; Pramauro, E.; Savarino, P.; Augugliaro, V.; Marci, G.; Palmisano, L. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 971.
- [46] Araña, J.; Rendón, E. T.; Rodríguez, J. M. D.; Melián, J. A. H.; Díaz, O. G.; Peña, J. P. *Chemosphere* **2001**, 44, 1017.
- [47] Huang, F. M.; Chen, L.; Wang, H. L.; Yan, Z. C. *Chem. Eng. J.* **2010**, 162, 250.
- [48] Ju, Y. M.; Yang, S. G.; Ding, Y. C.; Sun, C.; Gu, C. G.; He, Z.; Qin, C.; He, H.; Xu, B. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 171, 123.
- [49] Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A. R. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2004**, 162, 317.
- [50] Annabi, C.; Fourcade, F.; Soutrel, I.; Geneste, F.; Floner, D.; Bellakhal, N.; Amrane, A. *J. Environ. Manage.* **2016**, 165, 96.
- [51] Song, S.; Xu, L. J.; He, Z. Q.; Chen, J. M.; Xiao, X. Z.; Yan, B. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 5846.
- [52] Drinks, E.; Lepeyre, C.; Lorentz, C.; Dunand, M.; Mangematin, S.; Dappozze, F.; Guillard, C. *Chem. Eng. J.* **2018**, 352, 143.
- [53] Bonancêa, C. E.; do Nascimento, G. M.; de Souza, M. L.; Temperini, M. L. A.; Corio, P. *Appl. Catal. B* **2008**, 77, 339.
- [54] Oturan, M. A.; Guivarch, E.; Oturan, N.; Sirés, I. *Appl. Catal. B* **2008**, 82, 244.
- [55] Zhang, F. F.; Yediler, A.; Liang, X. M. *Chemosphere* **2007**, 67, 712.
- [56] Song, S.; Ying, H. P.; He, Z. Q.; Chen, J. M. *Chemosphere* **2007**, 66, 1782.
- [57] Vajnhandl, S.; Le Marechal, A. M. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 141, 329.
- [58] Guo, Z. F.; Ma, R. X.; Li, G. J. *Chem. Eng. J.* **2006**, 119, 55.
- [59] Sun, J. *Contemporary Chemical Industry* **2017**, 09, 4. (孙静, 当代化工研究, **2017**, 09, 4.)
- [60] Xiao, W.; Jiang, H. S. *Environ. Sci. Tech.* **2004**, 05, 26. (肖文, 姜红石, 环境科学与技术, **2004**, 05, 26.)
- [61] Mosi, A. A.; Reimer, K. J.; Eigendorf, G. K. *Talanta* **1997**, 44, 985.
- [62] Nicol, S.; Dugay, J.; Hennion, M. C. *J. Sep. Sci.* **2001**, 24, 451.
- [63] Meng, Z. L.; Qi, Y. Y.; Liu, R. M. *Chemical Analysis and Meterage* **2006**, 15, 99. (孟兆玲, 齐元英, 柳仁民, 化学分析计量, **2006**, 15, 99.)
- [64] Kovalczuk, T.; Jech, M.; Poustka, J.; Hajslova, J. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 577, 8.
- [65] Churchwell, M. I.; Twaddle, N. C.; Meeker, L. R.; Doerge, D. R. *J. Chromatogr. B* **2005**, 825, 134.
- [66] Zhu, N. W.; Gu, L.; Yuan, H. P.; Lou, Z. Y.; Wang, L.; Zhang, X. *Water Res.* **2012**, 46, 3859.
- [67] Gosetti, F.; Chiuminatto, U.; Mazzucco, E.; Calabrese, G.; Gennaro, M. C.; Marengo, E. *Food Chem.* **2013**, 136, 617.
- [68] Gu, L.; Song, F. Y.; Zhu, N. W. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, 110, 186.
- [69] Siegel, M. G.; Hahn, P. J.; Dressman, B. A.; Fritz, J. E.; Grunwell, J. R.; Kaldor, S. W. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3357.
- [70] Sleiman, M.; Vildoza, D.; Ferronato, C.; Chovelon, J. M. *Appl. Catal. B* **2007**, 77, 1.
- [71] Hammami, S.; Oturan, N.; Bellakhal, N.; Dachraoui, M.; Oturan, M. A. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 610, 75.
- [72] Smith, J. G. *Organic Chemistry*, McGraw-Hill Education, New York, **2011**, pp. 463~488.
- [73] Rabi, I. I.; Zacharias, J. R.; Millman, S.; Kusch, P. *Phys. Rev.* **1938**, 53, 131.
- [74] Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 84, 1.
- [75] Lombardi, J. R.; Birke, R. L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5605.
- [76] Hisaindee, S.; Meetani, M. A.; Rauf, M. A. *Trac-Trends Anal. Chem.* **2013**, 49, 31.
- [77] Fernández, C.; Larrechi, M. S.; Callao, M. P. *Trac-Trends Anal. Chem.* **2010**, 29, 1202.
- [78] Wang, Y.; Liang, J. B.; Liao, X. D.; Wang, L. S.; Loh, T. C.; Dai, J.; Ho, Y. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 3527.
- [79] Neafsey, K.; Zeng, X.; Lemley, A. T. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, 58, 1068.
- [80] Dai, Q. Z.; Zhou, J. Z.; Weng, M. L.; Luo, X. B.; Feng, D. L.; Chen, J. M. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, 166, 109.
- [81] Pérez, T.; Garcia-Segura, S.; El-Ghenymy, A.; Nava, J. L.; Brillas, E. *Electrochim. Acta* **2015**, 165, 173.
- [82] Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 9904.
- [83] Vos, A. M.; Nulens, K. H. L.; Proft, F. D.; Schoonheydt, R. A.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2026.
- [84] Jasmine, G. F.; Amalanathan, M.; Roy, S. D. D. *J. Mol. Struct.* **2016**, 1112, 63.
- [85] Sajan, D.; Sockalingum, G. D.; Manfait, M.; Joel, I. H.; Jayakumar, V. S. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 1772.
- [86] Carrier, M.; Guillard, C.; Besson, M.; Bordes, C.; Chermette, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 6365.
- [87] Zhao, L. D. *M.S. Thesis*, Northwest University, Xi'an, **2016** (in Chinese). (赵理达, 硕士论文, 西北大学, 西安, **2016**.)
- [88] Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049.
- [89] Yang, W.; Parr, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1985**, 82, 6723.
- [90] Yang, W.; Parr, R. G.; Pucci, R. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 2862.
- [91] Du, J. S.; Guo, W. Q.; Li, X. F.; Li, Q.; Wang, B.; Huang, Y. L.; Ren, N. Q. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, 81, 232.
- [92] Gong, C.; Sun, X. M.; Zhang, C. X. *Environ. Chem.* **2013**, 10, 111.
- [93] Wang, Y. W.; Zhang, X. Q.; Du, J.; Hua, S.; Guo, J. M. *Biotechnology* **2015**, 14, 233.
- [94] Armaković, S.; Armaković, S. J.; Abramović, B. F. *J. Mol. Model.* **2016**, 22, 240.
- [95] Mishra, R.; Srivastava, A.; Sharma, A.; Tandon, P.; Baraldi, C.; Gamberini, M. C. *Spectrochim. Acta A* **2013**, 101, 335.
- [96] Wang, W. P.; Wang, S. B.; Xie, X. F.; Lv, Y. F.; Ramani, V. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 14355.
- [97] He, X.; Zeng, Q.; Zhou, Y.; Zeng, Q. X.; Wei, X. F.; Zhang, C. Y. *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 3747.
- [98] Zhou, Y.; Yang, Z. L.; Yang, H.; Zhang, C. Y.; Liu, X. Q. *J. Mol. Model.* **2017**, 23, 139.
- [99] Zhou, Y.; Liu, X. Q.; Jiang, W. D.; Shu, Y. J. *J. Mol. Model.* **2018**, 24, 44.
- [100] Wang, S.; Song, X. D.; Hao, C.; Gao, Z. X.; Chen, J. W.; Qiu, J. S. *Chemosphere* **2015**, 122, 62.
- [101] Liu, Y.; Yang, B. L.; Yi, C. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 6933.
- [102] Bruzzzone, S.; Chiappe, C.; Focardi, S. E.; Pretti, C.; Renzi, M. *Chem. Eng. J.* **2011**, 175, 17.
- [103] Redding, A. M.; Cannon, F. S.; Snyder, S. A.; Vanderford, B. J. *Water Res.* **2009**, 43, 3849.
- [104] Fang, D. Q.; Wu, W. J.; Zhang, R.; Zeng, G. H.; Zheng, K. C. *Chem. Biol. Drug Des.* **2012**, 80, 134.
- [105] Zhang, Y.; Wei, D. B.; Huang, R.; Yang, M.; Zhang, S. J.; Dou, X. M.; Wang, D. S.; Vimonses, V. *Chem. Eng. J.* **2011**, 166, 624.
- [106] Dimitrova, N.; Dimitrov, S.; Georgieva, D.; Van Gestel, C. A. M.; Hankard, P.; Spurgeon, D.; Li, H.; Mekenyan, O. *Sci. Total Environ.* **2010**, 408, 3787.
- [107] Li, X. H.; Zhao, W. X.; Li, J.; Jiang, J. Q.; Chen, J. J.; Chen, J. W. *Chemosphere* **2013**, 92, 1029.
- [108] Barua, N.; Sarmah, P.; Hussain, I.; Deka, R. C.; Buragohain, A. K. *Chem. Biol. Drug Des.* **2012**, 79, 553.
- [109] Cárdenas, C.; Rabi, N.; Ayers, P. W.; Morell, C.; Jaramillo, P.; Fuentealba, P. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 8660.
- [110] Rokhina, E. V.; Suri, R. P. S. *Sci. Total Environ.* **2012**, 417-418, 280.
- [111] Zhu, H. C.; Shen, Z. M.; Tang, Q. L.; Ji, W. C.; Jia, L. J. *Chem. Eng. J.* **2014**, 255, 431.
- [112] Han, H. J.; Xu, P.; Jia, S. Y.; Zhuang, H. F.; Hou, B. L.; Wang, D. X.; Li, K.; Zhao, Q.; Ma, W. C. *Journal of Harbin Institute of Technology* **2015**, 47, 30. (韩洪军, 徐鹏, 贾胜勇, 庄海峰, 侯保林, 王德欣, 李琨, 赵茜, 马文成, 哈尔滨工业大学学报, **2015**, 47, 30.)
- [113] He, F.; Yuan, X.; Cheng, X. J.; Guo, Y. P.; Zhao, Y. H. *China Environmental Science* **2001**, 21, 152. (何菲, 袁星, 程香菊, 郭亚萍, 赵元慧, 中国环境科学, **2001**, 21, 152.)
- [114] Li, Y. M.; Gu, G. W.; Zhao, J. F. *Journal of Tongji University* **2001**, 29, 720. (李咏梅, 顾国维, 赵建夫, 同济大学学报, **2001**, 29, 720.)
- [115] Devillers, J.; Pandard, P.; Richard, B. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2013**, 246, 76.
- [116] Gross, D. H. E.; Hervieux, P. A. *Rep. Prog. Phys.* **1990**, 53, 605.
- [117] Aguirre, N. F.; Díaz-Tendero, S.; Hervieux, P. A.; Alcamí, M.; Martín, F. J. *Chem. Theory Comput.* **2017**, 13, 992.

(Cheng, B.)