Al(III)-蒙脱土界面苯并[a]芘的转化及环境持久性自由基的形成机制

赵松¹, 刘晋波¹, 石亚芳¹, 苗铎¹, 张弛¹, 贾汉忠^{1,2*}, 祝凌燕¹

1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100;

2. 西北农林科技大学水土保持研究所, 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 杨凌 712100

* 联系人, E-mail: jiahz@nwfau.edu.cn

2020-07-15 收稿, 2020-08-17 修回, 2020-09-02 接受, 2020-10-14 网络版发表

国家自然科学基金(41877126)资助

摘要 无机矿物主导的非生物转化过程是土壤中有机污染物自然衰减的主要途径, 而目前有关Al(III)饱和黏土矿物界面多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的转化过程与产物鲜有报道. 本研究选取强致癌化合物: 苯并[a]芘(benzo[a]pyrene, B[a]P)为研究对象, 采用电子顺磁共振技术对蒙脱土表面B[a]P转化过程中形成的环境持久性自由基(environmentally persistent free radicals, EPFRs)进行定量研究. 分析了在不同相对湿度(relative humidity, RH)条件下, B[a]P/Al(III)-蒙脱土界面EPFRs的形成与稳定. 结果表明, 蒙脱石表面Al(III)的存在可加快B[a]P的降解, 反应速率是Na(I)饱和蒙脱石的37倍. 在相对干燥的环境条件下(RH<33%), B[a]P的转化和EPFRs的形成不受RH的影响; 当RH>97%时会抑制B[a]P的转化和EPFRs的形成. 通过活性氧捕获实验和自由基猝灭实验进一步证实了EPFRs的形成过程中伴随着羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)的生成, 且在B[a]P的转化过程中起到促进作用, 进而提出了B[a]P/Al(III)-蒙脱土的界面反应机理. 本研究对认识土壤环境中PAHs等有机污染物的迁移转化规律和生态风险具有重要的科学意义.

关键词 环境持久性自由基, 蒙脱土, 苯并[a]芘, 降解, 活性氧

环境持久性自由基(environmentally persistent free radicals, EPFRs)的概念是相对传统的短寿命自由基(如羟基自由基, $\cdot\text{OH}$)而提出的, 被认为是一类新型环境风险物质^[1,2]. 与传统自由基相比, EPFRs的半衰期较长, 可在环境中存在数分钟甚至数月, 并具有较强的顺磁稳定性^[3,4]. EPFRs广泛存在于化石能源燃烧产物和大气悬浮颗粒物等环境介质中^[5~7]. 据前人研究报道, 在工业热处理系统的冷却区, 邻苯二酚、对苯二酚、苯酚等有机物在金属氧化物表面很容易形成稳定的半醌、苯氧基、环戊二烯基类EPFRs^[1,8,9]. 在大气颗粒物表面, 紫外光照射可促使界面电子的转移和EPFRs的形

成^[10]. 除了燃烧飞灰或大气悬浮颗粒物表面可形成EPFRs外, 土壤体系同样具备EPFRs形成的主要环境要素: 硅酸盐载体(如黏土矿物和 SiO_2)、具有氧化还原能力的过渡金属及有机污染物前驱体^[11,12]. 因此, 越来越多的研究人员开始关注常温下土壤中EPFRs的存在及其形成过程^[8].

在土壤环境中, EPFRs的形成与土壤无机矿物组分(如黏土矿物和金属氧化物)界面芳香类有机污染物的转化过程有关^[13]. 其中, 蒙脱石是土壤中最丰富的黏土矿物之一, 它是由Al-O八面体和Si-O四面体片组成的层状无机矿物. 由于在Al-O或/和Si-O薄片中的同晶置换

引用格式: 赵松, 刘晋波, 石亚芳, 等. Al(III)-蒙脱土界面苯并[a]芘的转化及环境持久性自由基的形成机制. 科学通报, 2021, 66: 233–243

Zhao S, Liu J B, Shi Y F, et al. Transformation of benzo[a]pyrene on Al(III)-montmorillonite: Mechanism of environmental persistent radicals formation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 233–243, doi: [10.1360/TB-2020-0885](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0885)

作用,黏土片层表面呈永久负电性,并被嵌入且吸附于负电荷位点的可交换水合阳离子(如 Na^+ 、 H^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 及 Fe^{3+})平衡.同时,蒙脱土层间水化的阳离子可促使层间距的增大而形成层间域,为有机污染物的转化提供了所需的微环境场所和活性位点^[14,15].特别是当黏土矿物层表面被过渡金属离子(如 Fe(III))饱和时,多种芳香化合物(如氯化酚、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs))可通过界面电子转移过程发生脱氯、聚合、氧化等反应,在以上反应过程中,有机自由基可作为中间体形成于矿物界面^[16~18].当有机自由基中间体被特殊的黏土界面微环境稳定下来,便可能促使EPFRs的形成与累积^[19,20].

铝是地壳中含量最多的金属元素,而 Al^{3+} 作为黏土矿物表面常见的交换态阳离子,在黏土界面表现出良好的催化性能^[21].然而,有关PAHs在 Al^{3+} 饱和黏土矿物界面的转化过程及EPFRs的形成却鲜有报道.因此,本文选取PAHs中具有代表性、高毒性和致癌性的苯并[a]芘(benzo[a]pyrene, B[a]P)为模型分子^[22,23],重点探究 Al^{3+} 饱和蒙脱土界面B[a]P的降解过程及B[a]P类EPFRs的形成和稳定机制,为污染土壤中PAHs的环境行为及潜在风险提供理论依据.

1 实验

(i) 药品和试剂.蒙脱土(montmorillonite, SWy-3)购于美国黏土矿物科学协会(West Lafayette); B[a]P (98%)、5,5-二甲基-1-吡咯-N-氧化物(DMPO, 98%)、无水三氯化铝(AlCl_3)、苯甲酸(97%)、1,4-对苯醌(96%)和甲醇(HPLC级)购于百灵威化学试剂公司(上海);丙酮、氯化钠和硝酸银购于国药集团化学试剂有限公司(中国).

(ii) Al(III) 饱和蒙脱土的制备.蒙脱土的纯化:称取5.0 g蒙脱土溶于100 mL去离子水中,常温搅拌12 h后离心分离(6 min, 60×g).在该过程中,去除掉沉积在离心瓶底部>2 μm 的杂质.进一步将黏土矿物样品纯化,用0.5 mol L^{-1} 的乙酸钠缓冲液(pH 5.0)滴定上述悬浮液去除碳酸盐,直到悬浮液的pH保持在6.8以下并维持2 h.然后,以3295×g离心20 min,弃上清液.

蒙脱土的钠化:用0.1 mol L^{-1} NaCl溶液悬浮上述黏土样品,搅拌8 h,然后离心分离(3295×g)20 min,弃上清液.这个过程重复3遍以确保蒙脱土表面被 Na^+ 饱和.将 Na(I) 饱和蒙脱土用去离子水洗涤,直至上清液中未检测到氯离子(0.05 mol L^{-1} 硝酸银溶液检测).

Al(III) 饱和蒙脱土的制备:用0.05 mol L^{-1} AlCl_3 代替NaCl,随后参照蒙脱土的钠化的方法制备 Al(III) 饱和的蒙脱土样品.上述获得的 Na(I)/Al(III) 饱和蒙脱土用冷冻干燥机(LGJ-12A, 四环)干燥,并储存在干燥黑暗的环境中备用.

(iii) B[a]P在 Al(III) -蒙脱土表面的降解实验.称取3.0 g Na(I)/Al(III) -蒙脱土置于50 mL烧杯中,加入15 mL丙酮溶解的B[a]P(0.01 mg mL^{-1})溶液,快速搅拌1.0 h,以促进黏土夹层和污染物分子之间的相互作用.当丙酮全部挥发完后,最终获得B[a]P/蒙脱土样品,且污染物浓度为0.05 mg g^{-1} .称取3份新制备的B[a]P/蒙脱土1.0 g均匀地平铺在表面皿中,用带有均匀小孔的锡箔纸将培养皿包裹住,并分别放置在装有干燥剂(相对湿度 $\text{RH}<7\%$)、饱和氯化镁溶液($\text{RH}\sim 33\%$)和水溶液($\text{RH}>97\%$)的棕色干燥器中进行实验.为了验证反应过程中活性氧(ROS)的作用,以苯甲酸(2.0 mg g^{-1})和1,4-对苯醌(2.5 mg g^{-1})为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)的清除剂.反应一定时间后,称取50 mg样品于10 mL离心管,加入二氯甲烷/丙酮的混合溶液(2 mL×3次)后超声5 min,以3295×g转速离心10 min,用带有尼龙滤头的注射器过滤悬浮液,将3次的滤液混合均匀后放入2 mL的棕色液相色谱小瓶中,进行色谱分析. B[a]P浓度采用高效液相色谱(HPLC, U3000, 赛默飞)分析.色谱柱是C18柱(25 cm×4.6 mm),柱温箱的温度为30°C,进样量为5 μL ,流动相为100%的甲醇,流速为1.0 mL min^{-1} ,紫外检测波长为254 nm.

(iv) 表征方法.电子顺磁共振波谱仪分析.采用布鲁克的电子顺磁共振波谱仪(EPR, EMXmicro-6/1/P/L)对反应前后的样品进行自由基特性分析.具体来说,在50 mg黏土样品中加入500 μL 混合溶液(二氯甲烷和丙酮的体积比为1:1)进行萃取,经旋涡震荡仪混合60 s后使用带有0.45 μm 有机滤膜的注射器过滤样品,用毛细管快速吸取滤液并用真空酯将毛细管一端密封,把装有滤液的毛细管放入EPR专用的石英管中检测,所得图谱为B[a]P/黏土矿物界面反应过程中产生的EPFRs.对于反应过程中活性氧物种(如 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$)的分析需要采用先捕获后测定的方法,即分别将DMPO的水溶液和甲醇溶液(浓度为0.1 mol L^{-1})加入50 mg黏土样品中,在旋涡震荡仪上混合60 s后,测试方法同EPFRs的方法一致.为探讨ROS在B[a]P转化过程中所起的作用,分别加入香豆素和1,4-对苯醌来快速捕获反应体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$.

傅里叶变换红外光谱法表征。本研究中傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, 布鲁克, Vertex-70)采用KBr压片法来分析Na(I)-蒙脱土、Al(III)-蒙脱土和B[a]P/Al(III)-蒙脱土样品中官能团的变化。所有的样品在100°C下用烤箱干燥2 h以去除样品中吸附的水。1 mg样品中加入150 mg光谱级KBr, 研磨1 min后放入压片机中进行压片。FTIR在400和4000 cm^{-1} 之间以4 cm^{-1} 分辨率累积64次扫描, 记录每个样品的光谱。

利用X射线光电子能谱(XPS)研究了Al(III)-蒙脱土与B[a]P反应前后的组分。XPS光谱采集使用Thermo ESCALAB 250XI射线光电子能谱仪; 扫描采用大面积模式进行记录; 调查扫描使用100 eV的固定通过能量和1.0 eV的能量步长来收集, 能量步长为0.1 eV。在拟合过程中, 固定了对应峰值半最大值处的全宽。为了保证所测光谱的可靠性, 所有光谱都用最少的分量进行拟合。最后, 通过与报道值的比较, 确定C 1s和O 1s的结合能。

2 结果与讨论

2.1 B[a]P在Al(III)-蒙脱土界面上的转化

图1(a)为B[a]P在Na(I)/Al(III)-蒙脱土界面上的降解过程。从结果可以看出, B[a]P在Al(III)-蒙脱土界面上的降解速率明显高于Na(I)-蒙脱土。当反应进行到第7 d时, Al(III)-蒙脱土界面上~52%的B[a]P被降解; 反应到第26 d时, B[a]P的降解率可达73%。而B[a]P在Na(I)-蒙脱土界面上反应20 d时仅降解了4%。黏土矿物表面B[a]P的降解过程采用拟一级动力学方程拟合(图1(b)),

Al(III)-蒙脱石表面B[a]P的反应速率常数为0.112 d^{-1} , 是在Na(I)-蒙脱石表面的37倍。以上结果表明, B[a]P的降解速率与蒙脱土表面金属离子的类型有较大的关系, 蒙脱土表面吸附的 Al^{3+} 可大大加速B[a]P的降解过程。

由于PAHs分子具有高度离域 π -电子, 可作为强电子给体与黏土矿物表面的缺电子位点(如可交换阳离子)形成“cation- π ”键合^[24-26]。此类“cation- π ”交互作用可促使界面电子的转移^[27]。在黏土矿物表面常见的可交换态阳离子中(如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等), Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等高电荷价态离子具有很高的极化率和缺电子性, 为芳香族电子给体提供了较强的成键亲和力和, 促进PAHs在黏土矿物表面的吸附^[26,28]。一般来说, 吸附的PAHs分子与可交换的阳离子之间会发生有效的能量或电荷转移^[29]。而界面电荷转移会促使母体化合物(如PAHs)处于不稳定态, 易发生氧化还原反应进而促使其转化^[30,31]。

2.2 B[a]P/Al(III)-蒙脱土界面的FT-IR研究

为证实黏土矿物界面B[a]P的转化, 采用FT-IR技术分析了Na(I)-蒙脱土、Al(III)-蒙脱土, 以及不同反应阶段B[a]P污染Al(III)-蒙脱土的变化过程。由图2(a)可以看出, 1632 cm^{-1} 是 H_2O 的-OH弯曲振动峰。与此同时, 在3411 cm^{-1} 处是 H_2O 的另一个特征峰。经Al(III)饱和后的蒙脱土在691 cm^{-1} 处是Al-O弯曲振动峰, 且经Al(III)饱和后的蒙脱土在931 cm^{-1} 处的Al-Al-O弯曲振动峰明显强于Na(I)-蒙脱土的峰。FT-IR谱图表明, Al^{3+} 离子吸附于黏土矿物的层间。图2(c)~(e)为B[a]P在Al(III)-蒙脱土表面反应3、5和10 d的FT-IR谱图。从结果可以看出, 在1693和1494~1192 cm^{-1} 处是苯环的C=C伸缩振动峰,

图1 (网络版彩色)在干燥环境下(相对湿度 < 7%), B[a]P在黏土矿物界面上随反应时间的转化(a)以及B[a]P随反应时间的归一化拟一阶衰变动力学(b)

Figure 1 (Color online) The transformation of B[a]P contaminated clay minerals as a function of reaction time (a) and normalized pseudo-first-order decay kinetics of B[a]P with the reaction time (b) under dry conditions (RH<7%)

图2 (网络版彩色)Na(I)-蒙脱土(a)、Al(III)-蒙脱土(b)、B[a]P/Al(III)-蒙脱土体系(反应3, 5和10 d)(c-e)的FT-IR谱图

Figure 2 (Color online) FT-IR spectra of Na(I)-montmorillonite (a), Al(III)-montmorillonite (b), and B[a]P/Al(III)-montmorillonite system (reaction 3, 5 and 10 d) (c-e)

且峰强度随反应时间的延长而降低, 表明在矿物表面形成了一些芳香性较弱的有机物种. 与此同时, 图2(c)~(e)在 1632 cm^{-1} 处的峰值逐渐增加. 该处的红外光谱可以归因于羧基、 H_2O 分子的 $-\text{OH}$ 或 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振

动峰. 由于在 3411 cm^{-1} 处 H_2O 的特征峰随反应时间变化不明显, 因此, 1632 cm^{-1} 处的吸收峰增强主要是由于 $\text{C}=\text{O}$ 基团的形成. 这一结果与我们之前的研究结果相一致^[32]. 上述结果进一步证明了B[a]P在黏土矿物界面上发生了转化, 且芳香化程度降低、氧化程度增加.

2.3 B[a]P/Al(III)-蒙脱土界面的XPS分析

为进一步探究B[a]P与Al(III)-蒙脱土的相互作用, 采用XPS技术来分析Al(III)-蒙脱土与B[a]P反应前后的组分变化(图3). 图3(a), (b)是Al(III)-蒙脱土与B[a]P反应前后的C 1s谱图, 分别在 289.05 、 286.4 和 284.8 eV 的峰归属于 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}-\text{O}$ 和 $-\text{C}-\text{C}/-\text{C}=\text{C}$ 键^[33,34]. 通过对比发现, 反应后体系中 $-\text{C}=\text{O}$ 键的结合能增加到 289.5 eV , 相对峰面积由原来的 0.09 增加到 0.20 , 表明B[a]P与黏土矿物作用后生成含有羰基的化合物. 同时分析了B[a]P作用Al(III)-蒙脱土前后的O 1s谱. 对于未被B[a]P污染的Al(III)-蒙脱土(图3(c)), 结合能在 533.7 、 532.6 、 531.9 和 530.8 eV 附近出现了4个峰, 分别为硅晶体结构中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键^[35]、氧化铝晶体结构中的 $\text{Al}-\text{O}$ 键、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团和 $\text{Al}-\text{OH}$ 基团^[34]. B[a]P污染Al(III)-蒙脱土体系的结合能在 533.2 eV 处出现一个新的峰, 将其归属于 $\text{C}=\text{O}$

图3 (网络版彩色)Al(III)-蒙脱土的C 1s(a)和O 1s谱(c)以及B[a]P污染Al(III)-蒙脱土的C 1s(b)和O 1s谱(d)

Figure 3 (Color online) C 1s and O 1s spectra of Al(III)-montmorillonite (a, c), and B[a]P/Al(III)-montmorillonite (b, d)

键,表明B[a]P在转化过程中生成了新的含氧物质.该结果与红外谱图分析结果一致.

2.4 B[a]P-EPFRs在Al(III)-蒙脱土界面上的形成

B[a]P在蒙脱土表面的转化及电子的转移可能会伴随着自由基中间体的形成.为此,本研究应用EPR技术分析了B[a]P/Al(III)-蒙脱土界面形成EPFRs的可能性.从图4(a)可以看出,在B[a]P转化过程中可检测到较强的自由基信号,且 g -因子的范围在2.0021~2.0040,可以归属为有机自由基.同时,EPR信号峰的强度随反应时间的增加呈现出先升高后逐渐降低的趋势.当反应7 d时,EPFRs的EPR峰强度达到最大,且峰面积是反应初期时的21倍.对 g -因子分析发现,它随反应时间的延长也呈现出先增大后减小的趋势.依据Jia等人^[11]的报道,当 g -因子的值处于2.0028~2.0030时,可以认为是PAH类碳中心自由基, g -因子值>2.0040的有机自由基为氧中心自由基,当 g -因子处于2.0031~2.0039时可能为碳/氧中心自由基的混合物.本研究中的 g -因子范围在2.0021~2.0040,因此,B[a]P在Al(III)-蒙脱土界面上转化形成了含碳和含氧类自由基.以上结果证实B[a]P在Al(III)-蒙脱土表面上发生降解的同时形成了稳定的自由基中间体.

EPFRs在环境中具有一定的稳定性,为进一步明确黏土矿物界面上B[a]P-EPFRs的寿命,应用一级动力学模型对B[a]P-EPFRs的衰减进行拟合,可获得两个衰减过程:快速衰减和缓慢衰减过程.图4(c)所示,0~12 d为快速衰减阶段,半衰期为12.2 d;从15~26 d是缓慢衰减过程,半衰期可达49.5 d.进一步证实Al(III)-蒙脱土界面B[a]P-EPFRs具有较长的寿命和稳定性.前期工作报告了有机溶剂中B[a]P-EPFRs的半衰期为7 d^[36].本研究

结果可知,黏土矿物界面B[a]P-EPFRs的寿命比其在溶剂中的寿命高出8.9倍,这可能是由于金属离子参与了自由基在黏土表面的配位,稳定了自由基中间体,延长了其寿命^[11].

2.5 相对湿度对EPFRs形成的影响

PAHs的降解及EPFRs的形成可能受环境条件的影响,特别是反应体系的含水量^[11].由此,本研究探讨了不同相对湿度条件下Al(III)-蒙脱石矿物界面B[a]P的降解及EPFRs的累积.如图5所示,当RH>97%时,B[a]P在Al(III)-蒙脱土界面反应5 d后降解率达到32.7%;当反应23 d时降解率为39.1%,仅比第5 d时的降解率提高了6.4%.在绝对干燥(RH<7%)和RH~33%的条件下,反应23 d后B[a]P的降解率分别达到了71.3%和72.7%.以上结果表明,相对湿度较高时将会抑制B[a]P在Al(III)-蒙脱土表面的降解,而相对湿度较低的环境下有利于B[a]P在Al(III)-蒙脱土表面的转化.

据报道,黏土矿物对有机污染物(如苯酚、甲氧基苯、PAHs等)的吸附在很大程度受到水分的影响^[37,38].当含水量较低时,由于蒙脱土具有遇水可膨胀性,使其层间距和比表面积增大,有利于有机污染物在矿物表面的吸附.但含水量的进一步升高可增强黏土表面金属阳离子的水化程度,弱化有机污染物与阳离子的键合作用,从而限制其在界面的转化.为此,RH为33%时B[a]P的降解不受水分的影响.当相对湿度较高(RH>97%)时,B[a]P在前4 d的降解速率较快,主要由于黏土矿物处于缓慢吸水的阶段,其表面少量的水分对B[a]P降解的影响较小.当黏土表面富集大量水分时,具有较强疏水性的B[a]P易从亲水性的黏土表面游离出来,即化学键合和界面电子转移过程无法实现.因此,

图4 (网络版彩色)B[a]P/Al(III)-蒙脱土界面上形成EPFRs的EPR谱图(a)、 g -因子和峰面积随反应时间的变化(b)以及EPFRs的衰减(k_1 和 k_2 表示速率常数)(c)

Figure 4 (Color online) The EPR spectrum of EPFRs formed on the B[a]P contaminated Al(III)-montmorillonite (a), the evolution of g -factor and peak area as a function of reaction time (b), and the decay of EPFRs (k_1 and k_2 are the rate constants) (c)

图5 (网络版彩色)不同相对湿度下, B[a]P在Al(III)-蒙脱土表面随反应时间的降解

Figure 5 (Color online) The degradation of B[a]P as a function of reaction time on Al(III)-montmorillonite surface under various relative humidity

体系反应5 d后, B[a]P的降解速率逐渐下降并趋于停滞.

图6(a)~(c)为不同相对湿度条件下, B[a]P/Al(III)-蒙脱石界面EPFRs的含量随反应时间的变化. 总的来说, 在不同湿度条件下, EPFRs的含量随反应时间的增加均呈现出先升高后降低的趋势. 其中, 在干燥环境下反应7 d和在RH~33%的条件下反应10 d时, EPFRs的含

量达到最大值. 结果表明, 相对湿度较低的环境下有利于EPFRs的形成. 当RH>97%时, EPFRs含量的最大值(第3 d)仅为干燥环境时(第7 d)的38.2%, 表明相对湿度较高的环境不利于EPFRs的形成. 该结果与B[a]P在不同相对湿度条件下转化的结论相一致.

为进一步探究不同相对湿度对EPFRs稳定性的影响, 应用一级动力学模型对EPFRs含量的衰减过程进行拟合(图6(d)). 从图中可以看出, 在干燥环境中, EPFRs的半衰期达到16.4 d, 是RH~33%时的3.5倍; RH>97%时的半衰期仅有2.9 d. 结果表明, EPFRs的衰减速度与相对湿度呈正比关系, 即相对湿度越大, EPFRs的衰减速度越快. 这一结果说明, 相对湿度较高时, 水分子不但抑制了B[a]P的降解, 而且可加速B[a]P-EPFRs的进一步转化. 前期研究指出, PAH类EPFRs易与H₂O反应形成稳定的含氧产物, 因此, H₂O含量的增加可加快EPFRs的转化和最终产物的形成.

2.6 B[a]P/Al(III)-蒙脱土界面ROS的形成

黏土矿物界面有机污染物的转化过程除了直接电子传递引起的氧化(还原)外, 可能会有ROS的参与. 为证实这一假设, 采用DMPO自旋捕获技术对B[a]P/Al(III)-

图6 (网络版彩色)在不同相对湿度条件下, Al(III)-蒙脱土反应体系中EPFRs随反应时间的变化: RH<7%(a); RH~33%(b); RH>97%(c). EPFRs归一化后的拟一级衰减动力学图(d)

Figure 6 (Color online) Evolution of EPFRs as a function of reaction time in the reaction system of Al(III)-montmorillonite under various relative humidity: RH<7% (a), RH~33% (b), and RH>97% conditions (c). Normalized pseudo-first-order decay kinetics diagram after EPFRs normalization (d)

蒙脱土界面反应过程进行了ROS的探测。结果如图7所示, 在B[a]P/Al(III)-蒙脱石界面反应前后均检测到了ROS信号。包括DMPO-OH自由基的EPR四重信号峰, 峰的强度比为1:2:2:1, 超精细分裂常数为 $a^N=14.2$ G, $a_{\beta}^H=12.5$ G和 $a_{\gamma}^H=0.62$ G^[39](图7(a)); DMPO-OOH自由基的六重信号峰, 峰强度比为1:1:1:1:1:1, 超精细分裂常数为 $a^N=14.0$ G, $a_{\beta}^H=9.7$ G和 $a_{\gamma}^H=1.4$ G^[40](图7(b)). 这一结果表明, B[a]P/Al(III)-蒙脱土界面同样有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的形成。

为进一步证实ROS在B[a]P降解过程中的作用, 在反应体系中引入苯甲酸和对苯醌分别对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 进行抑制, 并分析B[a]P的降解过程。如图7(c)所示, 随反应时间的增加, 黏土矿物表面B[a]P的含量缓慢下降。与图1结果相比, 当反应3 d时, 在无抑制剂存在下接近30%的B[a]P发生降解, 加入 $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的抑制剂后仅有7%或17%的B[a]P被转化。由此看出, 抑制剂的加入可明显降低B[a]P的降解速率。与此同时, 相比无捕获剂反应体系: B[a]P-Al(III)-蒙脱土(图7(d)), 苯甲酸和对苯醌的加入明显抑制了B[a]P/Al-蒙脱石界面EPFRs的形成

(图7(d)). 该研究结果证实, 黏土矿物界面 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的产生促进了B[a]P的降解和EPFRs的形成。

2.7 Al(III)-蒙脱土界面B[a]P的降解及EPFRs的形成机制

综合上述结果分析, Al(III)-蒙脱土界面B[a]P的降解及EPFRs的形成机理过程见图8。在未加污染物的Al(III)-蒙脱土中可检测到较强的DMPO-OOH自由基信号。一方面, 由于黏土矿物表面存在大量的均裂或异裂键, 致使黏土表面带有电荷而表现出较高的反应活性。化学吸附态的 O_2 从黏土矿物上得到一个电子后形成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基^[41]。Khoobiar等人^[42]在金属氧化物 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面同样检测到 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基, 且提出上述相似的机理。另一方面, 蒙脱土八面体层中的结构铁(Fe^{2+})可以传递电子于 O_2 , 从而生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基(①)^[43]。超氧自由基的进一步还原(得电子)或歧化反应可促使 H_2O_2 的形成(②), 而 H_2O_2 可被黏土矿物中过渡金属或未配对电子活化形成 $\cdot\text{OH}$ (③)^[44]。

在Al(III)-蒙脱土界面中, Al(III)易与游离态的-OH

图7 (网络版彩色)B[a]P污染Al(III)-蒙脱土体系中DMPO-OH(a)和DMPO-OOH(b)的EPR谱图随反应时间的变化; (c) $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 被抑制后B[a]P在Al(III)-蒙脱土界面上的降解; (d) B[a]P/Al(III)-蒙脱土、B[a]P/Al(III)-蒙脱土中添苯甲酸和1,4-对苯醌的EPR谱图(RH<7%)

Figure 7 (Color online) Evolution of EPR spectra of DMPO-OH (a) and DMPO-OOH (b) as a function of time in the system of B[a]P-contaminated Al(III)-montmorillonite; (c) the transformation of B[a]P-contaminated Al(III)-montmorillonite after $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$ were inhibited; (d) the EPR spectra of before and after adding benzoic acid and 1,4-benzoquinone in B[a]P/Al(III)-montmorillonite (RH<7%)

图8 (网络版彩色)B[a]P污染Al(III)-蒙脱土界面上的降解机理图

Figure 8 (Color online) The degradation mechanism diagram of B[a]P contaminated Al(III)-montmorillonite

形成配合物 $\text{Al}(\text{OH})_m^n$ -蒙脱石^[21]。如前所述, Al(III)-蒙脱土与B[a]P的“Cation- π ”界面作用和电子转移来促使PAHs类有机自由基(如 B[a]P^+)的形成(④)。此类自由基进一步与 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 反应形成寿命相对较长、顺磁稳定的EPFRs(⑤)^[12]。而EPFRs可作为电子供体还原 O_2 形成 $\text{O}_2^{\cdot-}$;同时, B[a]P的降解也伴随着•OH的消耗, 即B[a]P与•OH/ $\text{O}_2^{\cdot-}$ 作用后生成B[a]P的降解/氧化产物(⑥)。为此, •OH自由基的含量随反应时间的增加呈现先增大后降低的趋势。

3 结论

土壤中含有丰富的黏土矿物和金属元素, 为有机

污染物(如PAHs)的蓄积和转化提供了一个良好的环境。本文选取B[a]P/Al(III)-蒙脱土为研究体系, 系统研究了EPFRs的形成和在不同湿度环境下的稳定性。(1) B[a]P的“Cation- π ”键与Al(III)-蒙脱土的直接电子转移, 促使了EPFRs在较短时间内形成; (2) EPFRs形成过程中伴随着ROS的生成(•OH、 $\text{O}_2^{\cdot-}$), 这些ROS可以直接攻击PAHs自由基, 导致产生的EPFRs进一步转化, 最终促进PAHs的降解; (3) 水分环境因素对EPFRs命运的影响主要表现为: 在RH较低的环境条件下(<33%), 水分子对PAHs的转化影响较小, RH较高时, 会加速EPFRs的衰减。本研究结果为今后进一步探究实际PAHs污染场地的治理及环境风险的控制提供理论依据。

参考文献

- 1 Lomnicki S, Truong H, Vejerano E, et al. Copper oxide-based model of persistent free radical formation on combustion-derived particulate matter. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4982–4988
- 2 Truong H, Lomnicki S, Dellinger B. Potential for misidentification of environmentally persistent free radicals as molecular pollutants in particulate matter. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 1933–1939
- 3 Gehling W, Dellinger B. Environmentally persistent free radicals and their lifetimes in $\text{PM}_{2.5}$. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 8172–8178
- 4 Vejerano E, Lomnicki S, Dellinger B. Lifetime of combustion-generated environmentally persistent free radicals on Zn(II)O and other transition metal oxides. *J Environ Monit*, 2012, 14: 2803
- 5 dela Cruz A L N, Cook R L, Lomnicki S M, et al. Effect of low temperature thermal treatment on soils contaminated with pentachlorophenol and environmentally persistent free radicals. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 5971–5978
- 6 Jia H, Zhao S, Shi Y, et al. Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of environmentally persistent free radicals on modified montmorillonite: The role of surface metal ions and polycyclic aromatic hydrocarbon molecular properties. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 5725–5733
- 7 Zhao S, Gao P, Miao D, et al. Formation and evolution of solvent-extracted and nonextractable environmentally persistent free radicals in fly ash of municipal solid waste incinerators. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 10120–10130
- 8 dela Cruz A L N, Gehling W, Lomnicki S, et al. Detection of environmentally persistent free radicals at a superfund wood treating site. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 6356–6365

- 9 Yang J, Pan B, Li H, et al. Degradation of *p*-nitrophenol on biochars: Role of persistent free radicals. *Environ Sci Technol*, 2015, 50: 694–700
- 10 Gehling W, Khachatryan L, Dellinger B. Hydroxyl radical generation from environmentally persistent free radicals (EPFRs) in PM_{2.5}. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 4266–4272
- 11 Jia H, Nulaji G, Gao H, et al. Formation and stabilization of environmentally persistent free radicals induced by the interaction of anthracene with Fe(III)-modified clays. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 6310–6319
- 12 Zhao S, Miao D, Zhu K, et al. Interaction of benzo[a]pyrene with Cu(II)-montmorillonite: Generation and toxicity of environmentally persistent free radicals and reactive oxygen species. *Environ Int*, 2019, 129: 154–163
- 13 Cruz N D, Cook R L, Dellinger B, et al. Assessment of environmentally persistent free radicals in soils and sediments from three superfund sites. *Environ Sci Proc Imp*, 2013, 16: 44
- 14 Gu C, Liu C, Ding Y, et al. Clay mediated route to natural formation of polychlorodibenzo-*p*-dioxins. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3445–3451
- 15 Zhang L, Luo L, Zhang S. Adsorption of phenanthrene and 1,3-dinitrobenzene on cation-modified clay minerals. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2011, 377: 278–283
- 16 Govindaraj N, Mortland M M, Boyd S A. Single electron transfer mechanism of oxidative dechlorination of 4-chloroanisole on copper(II)-smectite. *Environ Sci Technol*, 1987, 21: 1119–1123
- 17 Boyd S A, Mortland M M. Radical formation and polymerization of chlorophenols and chloroanisole on copper(II)-smectite. *Environ Sci Technol*, 1986, 20: 1056–1058
- 18 Soma Y, Soma M, Harada I. Reactions of aromatic molecules in the interlayer of transition-metal ion-exchanged montmorillonite studied by resonance Raman spectroscopy. 2. Monosubstituted benzenes and 4,4'-substituted biphenyls. *J Phys Chem B*, 1985, 89: 738–742
- 19 Dellinger B, Lomnicki S, Khachatryan L, et al. Formation and stabilization of persistent free radicals. *Proc Combust Inst*, 2007, 31: 521–528
- 20 Valavanidis A, Iliopoulos N, Gotsis G, et al. Persistent free radicals, heavy metals and PAHs generated in particulate soot emissions and residue ash from controlled combustion of common types of plastic. *J Hazard Mater*, 208, 156: 277–284
- 21 Cao J, Ma M, Liu J, et al. Highly effective transformation of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural with Al-montmorillonite as catalyst. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 571: 96–101
- 22 Gao P, da Silva E, Hou L, et al. Human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Metabolomics perspective. *Environ Int*, 2018, 119: 466–477
- 23 Zhu Y, Duan X, Qin N, et al. Health risk from dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a typical high cancer incidence area in southwest China. *Sci Total Environ*, 2019, 649: 731–738
- 24 Qu X, Wang X, Zhu D. The partitioning of PAHs to egg phospholipids facilitated by copper and proton binding via cation- π interactions. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 8321–8327
- 25 Kumpf R A, Dougherty D A. A mechanism for ion selectivity in potassium channels: Computational studies of cation- π interactions. *Science*, 1993, 261: 1708–1710
- 26 Zhu D, Herbert B E, Schlautman M A, et al. Cation- π bonding. *J Environ Qual*, 2004, 33: 1322–1330
- 27 Jia H, Zhao J, Fan X, et al. Photodegradation of phenanthrene on cation-modified clays under visible light. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 123-124: 43–51
- 28 Boyd S A, Sheng G, Teppen B J, et al. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4227–4234
- 29 Jia H, Li L, Chen H, et al. Exchangeable cations-mediated photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on smectite surface under visible light. *J Hazard Mater*, 2015, 287: 16–23
- 30 Anpo M, Nishiguchi H, Fujii T. Photophysics and photochemistry in the adsorbed layer. Effects of solid surfaces upon the excited states and the photoreactions of adsorbed molecules. *Res Chem Intermed*, 1990, 13: 73–102
- 31 Si Y, Wang S, Zhou D, et al. Adsorption and photo-reactivity of bensulfuron-methyl on homoionic clays. *Clays Clay Miner*, 2004, 52: 742–748
- 32 Jia H, Zhao S, Shi Y, et al. Mechanisms for light-driven evolution of environmentally persistent free radicals and photolytic degradation of PAHs on Fe(III)-montmorillonite surface. *J Hazard Mater*, 2019, 362: 92–98
- 33 Nie X, Zhu K, Zhao S, et al. Interaction of Ag⁺ with soil organic matter: Elucidating the formation of silver nanoparticles. *Chemosphere*, 2020, 243: 125413
- 34 Liang L, Tan J, Peng Y, et al. The role of polyaluminum chloride in kaolinite aggregation in the sequent coagulation and flocculation process. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 468: 57–61
- 35 Chen H, Li Q, Wang M, et al. XPS and two-dimensional FTIR correlation analysis on the binding characteristics of humic acid onto kaolinite surface. *Sci Total Environ*, 2020, 724: 138154
- 36 Zhao S, Zhang C, Ni Z, et al. Optimized extraction of environmentally persistent free radicals from clays contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Chem Lett*, 2020, 18: 949–955
- 37 Li L, Jia H, Li X, et al. Transformation of anthracene on various cation-modified clay minerals. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 22: 1261–1269

- 38 Soma Y, Soma M, Harada I. Reactions of aromatic molecules in the interlayer of transition-metal ion-exchanged montmorillonite studied by resonance Raman spectroscopy. 2. Monosubstituted benzenes and 4,4'-substituted biphenyls. *J Phys Chem*, 1985, 89: 738–742
- 39 Zhao S, Jia H, Nulaji G, et al. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on Fe^{3+} -montmorillonite surface under visible light: Degradation kinetics, mechanism, and toxicity assessments. *Chemosphere*, 2017, 184: 1346–1354
- 40 Khachatryan L, Vejerano E, Lomnicki S, et al. Environmentally persistent free radicals (EPFRs). 1. Generation of reactive oxygen species in aqueous solutions. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8559–8566
- 41 Thompson T D. Oxidative power of smectites measured by hydroquinone. *Clays Clay Miner*, 1973, 21: 337–350
- 42 Khoobiar S, Carter J L, Lucchesi P J. The electronic properties of aluminum oxide and the chemisorption of water, hydrogen, and oxygen. *J Phys Chem*, 1968, 72: 1682–1688
- 43 Gournis D, Karakassides M A, Petridis D. Formation of hydroxyl radicals catalyzed by clay surfaces. *Phys Chem Miner*, 2002, 29: 155–158
- 44 Zalma R, Bonneau L, Guignard J, et al. Formation of oxy radicals by oxygen reduction arising from the surface activity of asbestos. *Can J Chem*, 1987, 65: 2338–2341

Summary for “Al(III)-蒙脱土界面苯并[a]芘的转化及环境持久性自由基的形成机制”

Transformation of benzo[a]pyrene on Al(III)-montmorillonite: Mechanism of environmental persistent radicals formation

Song Zhao¹, Jinbo Liu¹, Yafang Shi¹, Duo Miao¹, Chi Zhang¹, Hanzhong Jia^{1,2*} & Lingyan Zhu¹

¹ College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China;

² State Key Laboratory of Soil Erosion & Dryland Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil & Water Conservation, Northwest A&F University, Yangling 712100, China

* Corresponding author, E-mail: jiahz@nwfau.edu.cn

Environmental persistent free radicals (EPFRs) have been evaluated as a new kind of environmental risk substance, which are mainly detected in atmospheric particles and superfund sites. Clay minerals, which are composed of layered silicates and are abundant in soil environment, provide an appropriate site for organic pollutants to form EPFRs. Our previous studies showed that combination of clay minerals and transition metal species such as Fe and Cu ions/oxides can effectively degrade polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and significant EPFRs signal can be detected by electron paramagnetic resonance (EPR). Aluminum (Al) is the most abundant metal element in the earth's crust, however, to the best of our knowledge, few studies have reported the formation of EPFRs by organic pollutants contaminated Al(III)-clay minerals, and an unambiguous of the relevant interface process and mechanism is still lacking.

In this paper, benzo[a]pyrene (B[a]P), a strong carcinogenic PAHs compound, was used to contaminate Al(III)-montmorillonite, and Na(I)-montmorillonite served as the control group. The degradation rate of B[a]P was determined by high performance liquid chromatography (HPLC). Fourier transform Infrared spectrometer (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed to analyze the changes of functional groups and elements in the course of degradation of B[a]P. Since water content is an important factor in soil, three different relative humidity (RH) conditions (RH < 7%, ~33%, >97%) were selected to explore the stability of B[a]P-EPFRs. In order to confirm that the formation of EPFRs was accompanied by generation of hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) and superoxide radical ($\text{O}_2^{\bullet-}$), reactive oxygen species (ROS) capture experiment and radical quenching experiment were carried out.

The results confirmed that Al(III)-montmorillonite was capable of accelerating the degradation of B[a]P, and the reaction rate was 37 times higher than that of Na(I)-montmorillonite. FTIR characterizations showed that the decay of old functional groups (C=C) was accompanied by forming new functional groups (C=O). XPS analysis revealed that upon sorption the –C=O band and C=O band occurred by analyzing the C 1s and O 1s, indicating the formation of oxygen-containing compounds. The RH experiment demonstrated that the conversion of B[a]P and the formation of EPFRs were not affected under relatively dry conditions (RH < 33%), and under the relative humidity greater than 97%, these processes were inhibited, indicating that considerable amount of water has an influence on the generation and attenuation of EPFRs in clay minerals. DMPO-OH and DMPO-OOH were captured by EPR in the ROS capture experiments. It was suggested that benzoic acid and 1,4- benzoquinone can quench $\bullet\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\bullet-}$ radical respectively, and the degradation rate of B[a]P was decreased significantly to 19.1% and 23.4% at 9 d respectively. In addition, the EPR intensity of EPFRs was obvious decreased, and this indicated that the formation of EPFRs was accompanied by the generation of ROS. The degradation of B[a]P and the formation of EPFRs were mainly attributed to electron transfer on the surface of Al(III)-montmorillonite. The formed $\bullet\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\bullet-}$ radical in the system can oxidize B[a]P radicals and eventually generate oxygen-containing compounds.

environmental persistent free radicals, Al(III)-montmorillonite, benzo[a]pyrene, degradation, reactive oxygen species

doi: [10.1360/TB-2020-0885](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0885)