冰雪中有机污染物的环境光化学行为

白东晓, 葛林科*, 张蓬, 曹胜凯, 马宏瑞

陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021

*通讯作者, E-mail: gelinke@sust.edu.cn

收稿日期: 2021-04-28; 接受日期: 2021-07-13; 网络版发表日期: 2021-09-17

国家自然科学基金(编号: 21976045, 22076112)、中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所)开放基金(编号: 2020KFJJ03)和国家水体污染控制与治理科技重大专项(编号: 2017ZX07602-001)资助项目

摘要 冰雪是一类重要且普遍的环境介质, 冰雪环境光化学是一门新兴的学科, 相关研究方兴未艾. 冰雪中有机污染物的光化学行为被广泛关注, 其转化动力学、影响因素、转化产物等研究水平持续提升, 模型化合物的种类数量和复杂程度也在增加. 本文通过总结冰雪环境光化学最新进展, 介绍了冰雪中典型有机污染物的光化学转化动力学与反应路径, 评述了溶解性物质和冰雪物理性状对光降解动力学的影响与作用机制, 讨论了冰雪环境光化学对寒冷地区污染物归趋和风险的指示意义, 最后对冰雪环境中有机污染物的光化学行为研究进行了展望.

关键词 冰雪环境光化学, 有机污染物, 光降解, 影响因素, 寒冷地区

1 引言

冰雪是一类重要的环境介质, 地球表面每年被冰雪覆盖的总面积占地球表面积的11%~23%, 中国冰雪面积占中国国土的1%~44%, 冬季渤海海冰面积甚至超过渤海面积的1/3^[1]. 较多研究表明, 冰雪中含有大量的有机污染物, 如多环芳烃(PAHs)^[2,3]、多氯联苯(PCBs)^[4]、有机氯农药(OCPs)^[5]等及光化学活性物质, 如溶解性有机质(DOM)、Cl⁻、NO₃⁻/NO₂⁻/HNO₂、H₂O₂、Fe(III)等, 或者水体中的物质经结冰作用而封存于冰中^[6~10]. 表1总结了冰雪环境中一些典型有机污染物的存在状况和浓度水平, 可见这些污染物已在北极、南极, 甚至中国高纬度或高海拔地区的冰雪中被监测到. 另外, 某些新型污染物, 如抗生素类污染物, 也存在于水体的结冰环境中^[11]. 由于大量使用和排放,

抗生素在环境水体中不断被监测到, 而冬季较其他季节河流水流慢、温度低、易结冰, 此时抗生素最稳定, 从而使冬季此类污染物的浓度水平最高, 所以中国北方(秦岭-淮河线以北)结冰的水体中很可能广泛存在大量的抗生素类污染物^[12~18].

揭示环境中新型污染物的转化规律, 对于理解其环境行为和归趋、评价其生态风险至关重要. 日光引发的光化学反应对于有机污染物的转化起重要作用, 尤其是在寒冷地区冰雪环境中^[19~21]. 污染物在冰雪内部的物理迁移过程、常规的化学反应以及微生物作用相对较弱, 而受温度影响较小的光化学作用则表现出特殊的重要性, 光化学转化已成为冰雪表层许多有机污染物重要的消减途径^[19,22~24]. 并且, 由此形成了一门新的学科冰雪环境光化学(Ice/Snow Environmental Photochemistry), 其主要研究冰雪中有机污染物光化

引用格式: Bai D, Ge L, Zhang P, Cao S, Ma H. Progress in ice/snow environmental photochemical behavior of organic pollutants. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1–14, doi: [10.1360/SSC-2021-0103](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0103)

表 1 冰雪环境中一些有机污染物的存在状况与浓度水平

Table 1 Existence and concentration levels of some organic pollutants in the ice/snow environment

地区	环境介质	有机污染物	浓度水平	文献
南极冰穹C	积雪	9种有机磷酸酯	7.24~20.46 ng/L	[2]
		16种全氟烷基化合物	0.7~1.75 ng/L	
		17种PAHs	1.6~4.4 ng/L	
南极菲尔德斯	积雪	16种PAHs	52.2~272.3 ng/L	[6]
南极塔洛斯穹顶	积雪	14种PAHs	0.7~3.4 ng/L	[7]
		7种PCBs	0.06~0.22 ng/L	
北极格陵兰岛	积雪	3种PAHs	1.9 ng/kg	[3]
北极格陵兰岛	海冰	3种OCPs	34.7~48.2 pg/L	[5]
北极斯瓦尔巴特群岛	积雪	209种PCBs	458~844 pg/L	[4]
吉林	松花江冰盖	4种磺胺类抗生素	1.1~10.2 ng/L	[11]
		3种喹诺酮类抗生素	1.3~23.9 ng/L	
		3种大环内酯类抗生素	0.7~6.0 ng/L	
		1种四环素类抗生素	11.2 ng/L	
		2种氯霉素类抗生素	8.9~73.8 ng/L	
		1种青霉素类抗生素	55.8 ng/L	
		其他7种药物	0.4~19.9 ng/L	
北京	积雪	15种PAHs	40.5~118.7 ng/L	[14]
长春	积雪	15种PAHs	40~105 µg/L	[15]
包头	黄河上游冰盖	8种PAHs	4.91~59.39 ng/L	[16]
四川贡嘎山	积雪	16种PAHs	0.50~0.55 µg/L	[17]
青藏高原	粒雪	16种PAHs	24.6~60.6 ng/L	[18]

学转化的动力学、影响因素、转化产物、光致毒性等关键科学问题,以揭示寒冷环境中污染物的光化学转化归趋和风险.

冰雪环境光化学是一门新兴的学科.十年来,冰雪中有机污染物的光化学行为逐渐被广泛关注,其转化动力学、影响因素、降解产物等相关研究水平持续提升,模型化合物的种类数量和复杂程度也在增加^[20,25~28].然而,相对于水环境光化学,冰雪环境光化学的研究深度和广度还远远不够,并且这两种反应相中的光化学行为异同有待深入揭示.针对目前已开展的冰雪环境光化学研究,有必要总结冰雪中有机污染物的环境光化学行为研究进展,以厘清冰雪环境光化学的研究内容,掌握学科方向,揭示研究需求,推动该学科的发展.

前人在有机污染物的冰雪光化学行为方面所开展的研究工作,主要包括:光化学转化动力学及其产物与

路径^[20,26,28]、环境影响因素和作用机理^[25,29,30]以及光化学转化的风险与意义^[19,31~33].本文总结了有机污染物在冰雪环境中光化学行为研究的最新进展,与水环境光化学相比,侧重介绍冰雪中典型有机污染物的光化学转化动力学与反应路径,评述了溶解性物质和冰雪物理性状对典型污染物光降解的影响与机理,讨论了冰雪环境光化学对寒冷地区污染物持久性、归趋和风险的指示意义.

2 冰雪中有机污染物光化学转化的动力学与反应路径

冰雪中有机污染物的存在形式及环境光化学行为均具有一定的特殊性和复杂性^[34].与表层水体相比,冰雪环境体系更加复杂(图1).冰雪中有机污染物的存在形式区别于水环境,且不同来源的冰雪中污染物所

处的微环境也存在差异. 由于结冰过程, 这些污染物或存在于表面准液层(QLL)、冰晶边缘类液体区域(LLRs)和大体积冰(BI)中, 或直接吸附于冰雪表面(图1). 这一过程造成溶解态污染物在冰晶边缘LLRs的局部浓缩, 从而导致污染物反应活性的改变^[21]. 因此, 一些研究者认为, 冰雪具有的显著冷冻浓缩效应是冰雪中有机污染物直接光解动力学和产物区别于水溶液的原因^[35].

2.1 冰雪中有机污染物光化学转化动力学

研究人员主要通过低温冷冻溶液或液氮喷雾等方式, 制备不同形态的冰雪样品. 其中, 喷雾法制备雪样是将模型化合物水溶液喷入液氮, 冻结成雪晶, 过 2 mm 标准筛, 得到雪晶样品^[25,36]. 而后, 将冰雪样品置于光照环境下进行光降解实验, 定时取样, 采用高效液相色谱(HPLC)等仪器进行分离和检测^[19,25,26]. 发现冰中PAHs (如蒽^[29]、菲^[30,37]), 多环芳烃衍生物(SPAHs, 如2-羟基茈、9-羟基茈、1-羟基茈、9-羟基菲)^[19]以及甲基对硫磷和杀螟松^[21]等某些农药在模拟太阳光照射($\lambda > 290$ nm)下, 均可以吸收光子, 发生直接光解. 光照($\lambda > 290$ nm)作用下雪晶样品中, 1-硝基茈和1,8-二硝基茈等典型硝基多环芳烃(nitro-PAHs)也可发生光降解^[25]. 这些研究表明, 光照作用下, 冰雪环境中普遍存在着有机污染物的光降解. 通过式(1)检验 $\ln(C/C_0)-t$ 的线性关系, 得到相关系数, 得知这些反应普遍遵循准一级反应动力学. 只是对于蒽, 其在冰表面服从二级反应动力学^[29].

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (1)$$

式中, C_0 为模型化合物的初始浓度, C 为模型化合物

在反应时间 t 时刻的浓度; k 为光化学反应速率常数. 进一步, 通常采用对硝基苯甲醚/吡啶(PNA/pyr)^[19,20]或2-硝基苯甲醛(2NB)^[23,38]作为化学露光计, 根据式(2), 可以测定并计算冰雪介质中目标污染物的量子产率(Φ_s):

$$\Phi_s = \frac{k_s \sum L_i \varepsilon_{i,s}}{k_a \sum L_i \varepsilon_{i,a}} \Phi_a \quad (2)$$

式中, s 为底物(待测量子产率的化合物); a 为露光计(已知量子产率的化合物); L_i 为光源在波长 λ 处的光强; ε_i 为化合物或露光计在波长 λ 处的摩尔吸光系数; Φ_a 为露光计的量子产率.

表2总结了冰雪中一些代表性有机污染物光化学转化的反应速率常数(k)和 Φ_s 值, 据此可以比较结构相似污染物的光降解效率. 例如, 冰中9-羟基菲、1-羟基茈的光降解量子产率(Φ_s)^[19,20]比相应PAHs的 Φ_s ^[23]大一个数量级. 根据表2, 还可以对比冰中与水中有机污染物的光降解动力学(表2), 从而发现两者的区别. 例如, Hullar等^[26]发现冰中或冰表面蒽和茈的光降解速率常数与水溶液中相当. 然而, 更多的研究表明, 化合物蒽^[29]、菲^[30]、艾氏剂^[27]、四环素^[39]、甲基对硫磷和杀螟松^[21]在冰中比在水相中光解效率要高. 这说明, 冰中与水中有机污染物光降解动力学的区别存在异议, 即冰中与水中有机污染物光解速率的相对快慢规律及动力学方程并不统一^[26,27,40,41].

对于冰中与水中有机污染物光降解动力学存在异同的原因, 前人进行了探索. 一些研究者^[21,42-44]指出冰中较水中光化学反应快, 是由于水溶液结冰所引发的冷冻浓缩效应, 即结冰作为一个逐渐排除溶质的过程, 使得表面QLL与冰晶边缘LLRs处溶解态污染物的局

图1 有机污染物在水中所处的状况(a), 以及在冰中所处的微环境(b) (网络版彩图)

Figure 1 Distribution status of organic pollutants in water (a), and their microenvironment in ice (b) (color online).

表 2 冰雪中一些典型有机污染物光化学转化的反应条件、速率常数(k)、光解量子产率(Φ_s)以及与相同条件水溶液中光降解的对比情况

Table 2 Reaction conditions, rate constants (k), quantum yields (Φ_s) of photochemical transformation of some typical organic pollutants in ice/snow, and comparison with those for photodegradation in the equivalent aqueous solutions

化合物	反应条件	k	Φ_s	与水(k, Φ_s)中对比	文献
六六六	雪, 紫外杀菌灯($\lambda=253.7\text{ nm}$)	$4.5\times 10^{-1}\text{ h}^{-1}$		比水($9.9\times 10^{-2}\text{ h}^{-1}$)中快	[47]
	冰, 紫外杀菌灯($\lambda=253.7\text{ nm}$)	$5.5\times 10^{-2}\text{ h}^{-1}$		比水($9.9\times 10^{-2}\text{ h}^{-1}$)中慢	
六氯苯	冰, 紫外杀菌灯($\lambda=253.7\text{ nm}$)	$2.0\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$		比水($1.24\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$)中慢	[48]
甲苯		$4.5\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$		比水($2.5\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$)中快	[49]
乙苯	冰, 氙灯($\lambda=295\text{ nm}$)	$5.4\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$		比水($3.7\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$)中快	
二甲苯		$3.8\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$		比水($2.8\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$)中快	
间甲酚	冰, 汞灯($\lambda>290\text{ nm}$)	$9.5\times 10^{-3}\text{ h}^{-1}$		比水($1.1\times 10^{-2}\text{ h}^{-1}$)中慢	[50]
愈创木酚	雪, 氙灯($\lambda>250\text{ nm}$)	$4.8\times 10^{-4}\text{ min}^{-1}$	7.0×10^{-2}	比水($1.8\times 10^{-4}\text{ min}^{-1}, 2.70\times 10^{-2}$)中快	[28]
	冰, 氙灯($\lambda>250\text{ nm}$)	$6.0\times 10^{-4}\text{ min}^{-1}$	8.9×10^{-2}		
	雪, 氙灯($400\text{ nm}>\lambda>295\text{ nm}$)	$1.3\times 10^{-4}\text{ min}^{-1}$	1.7×10^{-1}	比水($2.11\times 10^{-5}\text{ min}^{-1}, 2.70\times 10^{-2}$)中快	
	冰, 氙灯($400\text{ nm}>\lambda>250\text{ nm}$)	$1.1\times 10^{-4}\text{ min}^{-1}$	1.5×10^{-1}		
菲 荧蒽	冰, 氙灯($500\text{ nm}>\lambda>300\text{ nm}$)	$3.8\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$	3.8×10^{-3}		[23]
		$1.4\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$	2.0×10^{-5}		
芘	冰, 氙灯($500\text{ nm}>\lambda>300\text{ nm}$)	$7.2\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$	4.3×10^{-4}	比水($5.85\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$)中快	[23,26]
蒽	冰, 氙灯($500\text{ nm}>\lambda>300\text{ nm}$)	$1.04\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$		比水($1.08\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$)中快	[26]
蒽	冰, 氙灯($\lambda=295\text{ nm}$)	$7.5\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$		比水($1.5\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$)中快	[30]
9-羟基芴	冰, 汞灯($\lambda>290\text{ nm}$)	$9.20\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$	2.22×10^{-2}	比水($5.50\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}, 6.48\times 10^{-2}$)中快	[19,44]
2-羟基芴		$8.80\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$	4.16×10^{-2}	比水($2.04\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}, 5.03\times 10^{-2}$)中快	
9-羟基菲		$3.46\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$	1.97×10^{-2}	比水($1.71\times 10^{-1}\text{ min}^{-1}, 5.01\times 10^{-1}$)中快	
1-羟基芘		$3.71\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$	7.48×10^{-3}	比水($3.20\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}, 3.33\times 10^{-2}$)中快	
四环素	冰, 汞灯($\lambda>290\text{ nm}$)	$9.7\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$	4.76×10^{-3}	比水($7.90\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}, 3.85\times 10^{-3}$)中快	[39]

部浓缩. 此处污染物浓度的增大会增加光的吸收, 并提高污染物分子间反应的概率^[21,44,45]. 而另有研究者, 如 Kahan等^[46]通过拉曼光谱研究了冰和水表面差异, 认为两者水分子间形成的氢键的数量不同, 这也可能引起冰中与水中有机污染物光降解动力学的差异. 再者, Hullar等^[26]在对比冰表面与水溶液中蒽和芘的光降解速率常数后, 指出在空气-冰界面内并没有发生比溶液中更多的光反应, 即两者速率常数相当.

因此, 为深入揭示冰环境光化学与水环境光化学的异同, 不仅需要进一步揭示冰的各种微环境(QLL、LLRs和BI)中典型有机污染物的光化学反应动力学模型, 而且需对由于冰雪及水的表界面微环境不同而造成反应差异的原因进行深入研究, 以期找到污染物光降解动力学与其所处微环境、存在形态间的内在联系和规律.

2.2 冰雪中有机污染物光化学转化产物和路径

冰雪中一些有机污染物可以吸收太阳光, 发生直接光化学反应, 或者冰雪中存在的光敏化物质吸收光生成活性氧物种或自由基, 从而引发污染物的间接光化学转化^[24,47~50]. 鉴定光化学反应的中间产物和最终产物, 进而推断光化学反应的路径, 对于了解污染物的转化过程、评价相应的生态风险具有重要意义^[51]. 一般来说, 冰中有机污染物可能发生的光化学反应路径有羟基取代、光致氧化、还原脱氯及光致聚合(耦合)反应, 并且由于结冰过程的冷冻浓缩效应, 更易发生多个分子的光致聚合反应, 如分子间脱氯取代^[20,52,53].

在前人的研究中, 冰中氯酚类化合物(CP)的光化学转化产物和路径较为清晰, 如图2所示^[31,54,55]. 冰中2-氯酚(2-CP)和4-氯酚(4-CP)被紫外光激发为酚类自

由基, 而酚类自由基由于其所具有的亲电取代作用, 通过电子转移形成离子对和芳基阳离子, 继而与处于较高浓度微环境中的CP发生光致聚合反应. 对于4-CP, 两个酚类自由基也可发生聚合反应. 4-CP由于无异构现象而主要生成5-氯联苯-2,4'-二醇, 2-CP则会生成3'-氯联苯-2,4'-二醇和3-氯联苯-2,2'-二醇两种产物. 值得关注的是, 这种聚合反应及其产物, 只是在冰中被观测到, 而水中CP更易发生单分子的脱氯反应, 即通过脱氯生成邻苯二酚和对苯二酚^[31,55]. 由于结冰过程中污染物的冷冻浓缩效应, 聚合反应易于发生; 并且当温度由 -5°C 降低到 -15°C , 浓缩效应增大, 聚合产物的产率升高^[55].

Ge等^[19,20]采用固相微萃取、衍生化技术和GC-MS/MS分析, 鉴定了冰中SPAHSs的光降解产物. 如图3

所示, 在光照作用下冰中4种羟基多环芳烃(OH-PAHs)发生光化学转化, 所涉及的转化路径为脱氢氧化、异构化和苯环羟基化. 其中, 9-羟基芴既可以通过脱氢氧化生成9-芴酮, 又可以发生异构化生成2-羟基芴; 产物9-芴酮容易被羟基化, 继而生成苯环不同位置羟基取代的3种同分异构体. 9-羟基菲、1-羟基菲等其他3种OH-PAHs也发生了苯环的羟基化反应(图3). Ge等^[19]还研究了水中9-羟基芴的光化学转化行为. 通过对比, 发现冰相和水相9-羟基芴的光降解产物和路径存在差异. 相对于冰中, 水中9-羟基芴也可发生脱氢氧化、异构化和羟基化等反应, 但最后生成了2~3个羟基取代的多羟基化产物, 这可能是由于水中可自由移动的水分子和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)较多. 在Calza等^[56]的研究中, 也发现冰中避蚊胺*N,N*-二乙基间甲苯甲酰胺(DEET)易

图2 冰中2-氯酚(a)和4-氯酚(b)的光化学转化产物和路径($\lambda > 295 \text{ nm}$)^[31,54,55]

Figure 2 Photochemical transformation products and pathways of 2-chlorophenol (a) and 4-chlorophenol (b) in ice ($\lambda > 295 \text{ nm}$) [31,54,55].

图3 冰中羟基多环芳烃类污染物的光解产物和路径^[19,20]

Figure 3 Key photointermediates and pathways of hydroxy PAHs in ice^[19,20].

于光化学转化生成单羟基取代的产物, 而在水中则可生成多羟基化产物。

除了直接光解, 间接光解也可能对冰中某些有机污染物的消减起到同样重要的作用^[41,57]。在 H_2O_2 、 NO_2^- 、 Cl^- 等存在时, 冰中PAHs、 γ -六氯环己烷(γ -HCH, 杀虫剂六六六的有效成分)、罗丹明B等化合物可以发生 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物种参与的光敏化降解^[23,52,58~60]。此外, 冰中污染物还有可能发生自敏化反应。例如光照作用下, 与水中相比, 冰中3,4-二甲基苯甲醛三线激发态的浓度增加了近100倍, 从而会极大地增加污染物的自敏化作用^[61]。Stathis等^[49]还证实, 除了主要消减途径直接光解外, 冰中甲苯、二甲苯等芳香族化合物可发生苯甲酮参与的自敏化反应。并且, 这些芳香族化合物在冰中和在水中的光化学转化产物也存在差异。参照水环境化学相关研究^[44,62~65], 以上三种光解反应对冰中有机污染物消减的贡献相对大小, 可能依赖于光源条件、污染物结构性质以及冰中共存的光化学活性物质。

3 环境因子对冰中有机污染物光化学行为的影响

水环境中pH和溶解性物质不仅单独而且可相互

作用影响有机污染物(如PAHs、抗生素等)的光降解动力学和途径^[44,66,67]。在冰雪环境中, 这些环境因素对有机污染物光化学行为的影响已有一些报道^[20,31]。海水冰、淡水冰及降雪中溶解性有机质(DOM)、 Cl^- 、 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ 、 H_2O_2 、 Fe(III) 、 HCO_3^- 等光活性物质同样共存^[68]。通过总结环境因子对冰中有机污染物光化学行为的影响(表3), 可以发现这些光化学物质既可通过光屏蔽效应, 也可通过光致产生活性氧物种(ROS, 如 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$), 影响污染物的直接和间接光化学转化动力学和产物。另外, 冰雪环境温度(T)和pH也会影响污染物的光降解速率, 甚至影响DOM等的敏化作用, 如随着 T 降低, 艾氏剂光解速率常数(k)增大^[41]; pH降低, 苯酚 k 减小^[69]。

3.1 冰中溶解性有机质对有机污染物光解的影响

如图4所示, 冰中DOM可以光致产生多种ROS(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$)和激发三线态的DOM($^3\text{DOM}^*$), 从而引发污染物的间接光解。并且由于结冰过程的局部浓缩效应, 冰中DOM的敏化作用比水中DOM大得多, 冰中光致生成的 $^1\text{O}_2$ 浓度水平比水中高2~3个数量级(图4)^[41,57]。例如, 对于艾氏剂, 存在DOM时, 冰中光降解 k 比水中快2~56倍^[41]; 对于四环素, 一定浓度的DOM在冰相中对其光解促进了3.8倍, 而在水相中仅促进了2.1倍^[39]。

除了光敏化机理, 冰中DOM还可以通过竞争光吸收产生光屏蔽效应, 或者通过捕获ROS、淬灭污染物激发态, 抑制多环芳烃及其衍生物的光降解反应(表3)。例如, DOM的存在对冰中9-羟基芴^[20]、菲^[30]、蒽和芘^[70]光降解速率均产生了抑制作用。不仅如此, DOM对光化学反应过程的影响很大程度上取决于其浓度和组成, 但其组成和光化学效应之间的直接关系通常难以确定^[67,72]。但有研究证实, 不同来源、组成的天然DOM在冰相中对污染物光化学行为的影响趋势及作用大小并不相同^[41]。再如, 薛爽等^[70]发现水源DOM在冰相中对污染物光降解的影响程度低于陆源DOM, 并且同种DOM对蒽激发态淬灭的能力明显高于对芘激发态的淬灭能力。

综上, 冰中DOM对有机污染物光降解的影响较为复杂, 不能简单地用光敏化作用和光屏蔽效应来解释。因此, 不仅需要分离不同来源的DOM组分, 判断其在冰中存在状态及光致产生ROS的能力, 而且有必要进

表 3 典型环境因素对冰中有机污染物光化学行为的影响示例与作用机制

Table 3 Effects and mechanisms of typical environmental factors on the photochemical behavior of organic pollutants in ice

影响因素	光照条件	影响示例	影响机制	文献
DOM	汞灯($\lambda > 290$ nm)	抑制芘和蒽在冰中光解	光屏蔽效应	[70]
		抑制9-羟基芴在冰中光解	光屏蔽效应	[15]
		促进四环素在冰中光解	光敏化作用	[39]
		抑制菲在冰中光解	光屏蔽效应	[30]
CDOM ^{a)}	氙灯($\lambda = 295$ nm)	抑制蒽在冰中光解	竞争光吸收	[29]
H ₂ O ₂	汞灯($\lambda < 400$ nm)	促进苯酚在冰中光解	光致产生·OH	[71]
	氙灯($\lambda > 290$ nm)	促进菲、芘、蒽在冰中光解	光致产生·OH	[23]
HCO ₃ ⁻	汞灯($\lambda > 280$ nm)	抑制六六六在冰中光解	对·OH捕获	[52]
NO ₂ ⁻	汞灯($\lambda > 280$ nm)	促进六六六在冰中光解	光致产生·OH和NO ₂ ·	
NO ₃ ⁻	汞灯($\lambda > 290$ nm)	抑制间甲酚在冰中光解	竞争光吸收	[50]
		促进四环素在冰中光解	光致产生NO ₂ ·和·OH	[39]
		促进9-羟基芴在冰中光解	光致产生活性氧物种	[20]
		促进9-羟基芴在冰中光解	光致产生活性氧物种	[20,59]
Cl ⁻	汞灯($\lambda > 290$ nm)	促进四环素在冰中光解	与·OH反应生成Cl·、Cl ₂ · ⁻ 、加快 ¹ O ₂ 生成	[39]
	汞灯($\lambda > 290$ nm)	促进罗丹明B在H ₂ O ₂ 存在下冰中光解	光致产生·ClO·、·OH、Cl ₂ · ⁻	[59]
	汞灯($\lambda > 290$ nm)	促进罗丹明B在H ₂ O ₂ 存在下冰中光解	光致产生·SO ₄ · ⁻ 、HO ₂ ·	[59]
S ₂ O ₈ ⁻ 、SO ₄ ²⁻	汞灯($\lambda > 290$ nm)	促进罗丹明B在H ₂ O ₂ 存在下冰中光解	光致产生·SO ₄ · ⁻ 、HO ₂ ·	[59]
Fe(III)	汞灯($\lambda > 290$ nm)	抑制9-羟基芴在冰中光解	光屏蔽效应	[20]
		促进四环素在冰中光解	光致产生·OH	[39]

a) 有色溶解性有机质

图 4 (a) 冰中DOM光敏化机理; (b) 冰中和水中光致产生的¹O₂浓度水平^[41,57] (网络版彩图)Figure 4 (a) Mechanism of DOM photosensitization in ice; (b) concentration levels of photogenerated ¹O₂ in ice and water ^[41,57] (color online).

一步探索其不同存在状态下对不同污染物光化学行为的影响及作用机制。

3.2 冰中其他溶解性物质对有机污染物光解的影响

除了DOM, 天然冰雪中还存在NO₃⁻/NO₂⁻/HNO₂、H₂O₂、Cl⁻、Fe(III)、HCO₃⁻等光化学活性物质, 这对污染物的光降解亦存在显著影响^[68]。如图5所示, 冰中NO₃⁻/NO₂⁻既可以光致生成·OH和NO₂·等活

性基团, 对污染物光降解表现出促进作用, 也可与污染物分子竞争吸收光子, 从而表现出抑制作用^[20,25,73]。例如, 冰中NO₂⁻促进了3-甲基苯酚的光降解^[50], 却抑制了4-CP的光降解, 并且随NO₂⁻浓度升高, 抑制作用增强^[54]。NO₃⁻促进了雪中硝基芘^[25]和冰中9-羟基芴的光降解^[20], 却抑制冰中3-甲基苯酚的光降解^[50]。另外, 在极地降雪中硝酸盐的浓度比H₂O₂的高, 可产生更多的·OH, 从而在PAHs等污染物光化学反应中占主导地

图5 冰中 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ 的光化学行为及对污染物光降解的作用^[20,25,73] (网络版彩图)

Figure 5 Photochemical behavior of $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ in ice, and their roles on photodegradation of pollutants ^[20,25,73] (color online).

位^[32,74].

冰雪中光致产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等自由基复合,会进一步转化生成 H_2O_2 ,而 H_2O_2 在光照下又可以分解为 $\cdot\text{OH}$ ^[75,76].康春莉等^[22,71]研究发现,冰中 H_2O_2 的存在可以促进苯酚与4-CP的光降解,并且随 H_2O_2 浓度的增加,光致产生的 $\cdot\text{OH}$ 增多,继而会进一步加快二者的光降解速率.Ram和Anastasio^[23]研究发现,冰中使菲、芘和蒽发生间接光解的 $\cdot\text{OH}$ 约80%来源于 H_2O_2 ,而这些 $\cdot\text{OH}$ 会大大提高三种污染物在冰中的光解速率,并使其光降解由一级反应转变为二级反应.进一步,有研究表明,无机离子的加入会提高冰晶中 H_2O_2 的光解速率,其中以 Cl^- 的影响最为显著^[77].

光照作用下,冰中 Fe(III) 的存在既可通过光屏蔽效应抑制9-羟基芴的光降解^[20],又能光致产生 $\cdot\text{OH}$,促进四环素的光降解^[39].而冰中 Cl^- 本身没有光吸收,但可与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2\cdot^-$,或加快 $^1\text{O}_2$ 的生成,从而促进9-羟基芴^[20]、四环素^[39]及罗丹明B^[59]等污染物的光降解.此外, HCO_3^- 的存在则会捕获 $\cdot\text{OH}$,从而抑制冰中六六六的光降解^[52].其他阴离子,如 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 SO_4^{2-} ,与 H_2O_2 共存时,光致产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等ROS,从而促进冰中罗丹明B的光降解.

在冰雪环境光化学中,冰的来源和成分有很大区别,从而导致反应速度存在差异.基于冰中溶解性物质对有机污染物光解的影响研究,可以初步解释不同来源冰(海水冰、淡水冰、纯水冰)中有机污染物光解动力学的差异.例如,张爽等^[39]研究指出四环素在不同冰中光解快慢顺序为海水冰中>淡水冰中>纯水冰中,这是因为 Cl^- 、腐殖酸、 NO_3^- 和 Fe(III) 均加快了四

环素的光降解.不同来源的冰也可能使其中有机污染物的光化学转化产物不同,但这需要进一步的研究,以揭示结冰的天然水(海水冰、淡水冰)中是否存在与纯水冰中相异的光化学转化产物、路径和机理.

3.3 光照及冰雪物理性状对有机污染物光解的影响

冰雪环境与水环境不同,冰雪物理性状变化较大,从冰屑/雪粒到冰原/冰盖,会显著改变其中的光通量,继而影响其中污染物的光降解^[78].例如,有研究表明,在竖直光源的照射下,冰冻样品中蒽的光降解速率常数(k)约为氮喷雾制备的雪样品中 k 的2倍^[26].Hullar等^[26]还证实,相对于水平光源光照,冰中蒽和芘在垂直光源照射时反应速率更快.进一步,France等^[79]发现随太阳光入射角度的增加,雪堆中 H_2O_2 与 NO_3^- 产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率上升,并且随雪堆的深度不同产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率亦有显著差异.此外,太阳光的入射强度也会影响冰中污染物的光降解速率,即太阳光的强度随季节和纬度变化,继而会影响一些有机污染物的表观光解反应^[14,39].

冰屑/雪粒自身多孔疏松,拥有较大的比表面积,可以吸附各种不溶甚至是难溶的有机微粒(如黑碳、有机碳、微塑料等),从而影响污染物的光化学转化^[80,81].陈柏言^[82]发现模拟日光照射下冰中不同来源的黑碳均会产生 $^1\text{O}_2$,并可有效参与污染物的光化学反应.冰中其他不溶性有机微粒对污染物光化学的影响以及这些微粒在冰雪介质中位置的不同是否对污染物光降解产生不同的影响,还未见报道.但参考水体中相关研究^[83],冰雪中微塑料等可能通过光吸收,进行分解,从而产生溶解性有机碳,进一步影响有机污染物的光降解.

结冰过程还可造成其中溶解态污染物在冰晶边界的局部浓缩,从而改变污染物的反应活性^[21].Liyana-Arachchi等^[84]对萘、菲和苯在冰相中所处状态进行了研究,发现萘和菲在260~270 K时存在于表面准液层(QLL)中而非晶格中;苯分子在270 K时存在于QLL层中,260 K时存在于晶格和QLL层中.这表明分子大小和温度是决定污染物能否进入晶格的重要因素,即小分子在低温更易进入晶格中.此外,结冰温度也会显著影响表面QLL、冰晶边缘类液体区域(LLRs)的结构分布及物理特性^[85-88].

4 冰雪环境光化学对寒冷地区污染物转化和风险的指示意义

高纬度寒冷地区、高海拔雪山和冰川等具有温度低、太阳辐射强烈、生态系统单一以及受人为因素干扰小等独特的地理环境, 大部分面积被冰雪覆盖, 尤其是在冬季; 同时由于全球蒸馏效应, 这些地区成为持久性有机污染物(POPs)等重要的汇^[2,89], 因而有必要研究环境冰雪中污染物的迁移转化和生态效应. 由于冰雪对光的反射和折射, 这些地区紫外线(UV)通常较为强烈, 并且冰雪中微生物作用微弱, 所以其中有机污染物可能主要是通过光化学反应进行转化. Ge等^[19,20]测定并比较了南北极和大连的光强(表4), 指出南北极夏天紫外光尤其强烈, 甚至比大连仲冬正午的要强. 因此, 光降解可能是极地冰雪中PAHs、SPAHS等有机污染物的主要消减方式.

针对寒冷地区冰雪中有机污染物的光化学转化行为, 前人开展了一些实验室模拟和野外模拟实验, 并探索了从这些模拟实验外推到极地环境的方法. Ge

等^[19,20]测定了4种OH-PAHs的表观光解 Φ_s ($7.48 \times 10^{-3} \sim 4.16 \times 10^{-2}$, 表2), 并将其外推, 借助室外验证实验, 得到南北极夏天中午冰雪表面OH-PAHs的光降解 $t_{1/2}$ 为0.08~54 h (表5). Ram和Anastasio^[23]研究了冰雪中3种PAHs的光转化动力学, 外推得到格陵兰(72.58°N , 38.49°W)实际冰雪环境中 $t_{1/2}=0.69\sim13.75$ h.

寒冷地区冰雪环境中生态系统较为脆弱, 存活的微生物、藻类(如冰藻*Chlorophyceae* L-4)等相对较少, 其中污染物的光化学转化风险尤为值得研究. 通常有机化合物通过光修饰和光敏化作用产生光致毒性. 如图6所示, 在光降解过程中, 虽然冰中9-羟基芴的浓度(C)逐渐降低, 但其溶液体系对发光菌*Vibrio fischeri*的抑制率(I)未见明显降低($P>0.05$), 说明生成的产物仍然具有较高甚至更高的毒性; 并且, 这种现象与水中相似^[20,44]. 冰中2-和4-氯酚对*Vibrio fischeri*也表现为光修饰毒性^[31]. Felten等^[90]介绍了冰中光致毒性的其他研究案例, 指出与水中不同, 冰中污染物由于结冰过程局部浓缩效应, 可能光致生成新的毒性更大的产物. 例如, 区别于水中, 冰中2-和4-氯酚易于发生光

表 4 南北极和大连晴天中午太阳光在365和420 nm处的平均光强(I)及其比值(I_{365}/I_{420})

Table 4 Average light intensity (I) and its ratio (I_{365}/I_{420}) of sunlight at 365 and 420 nm at noon on clear days in the Polar Regions and Dalian

光强测定地点、时间	I_{365} (mW/cm ²)	I_{420} (mW/cm ²)	I_{365}/I_{420}
南极长城站, 夏季中午 (62° S, 59° W; 2014年1月)	2.16	3.81	0.57
北极黄河站, 夏季中午 (79° N, 12° E; 2015年7月)	1.61	3.54	0.46
中国大连, 冬季中午 (39° N, 121° E; 2014年1月)	1.31	2.90	0.44

表 5 寒冷地区环境冰雪表面典型有机污染物的表观光降解半减期($t_{1/2, E}$)

Table 5 Environmental apparent photodegradation half-lives ($t_{1/2, E}$) of typical organic pollutants on snow and ice surfaces in cold regions

化合物	$t_{1/2, E}$ (h)			文献
	南极, 夏季	北极, 夏季	大连, 冬季	
9-羟基芴	5.4×10^1	1.4×10^1	9.0×10^1	[19]
2-羟基芴	6.4×10^{-1}	2.9×10^{-1}	1.0	
9-羟基菲	1.9×10^{-1}	1.0×10^{-1}	2.8×10^{-1}	
1-羟基芘	1.2×10^{-1}	8.0×10^{-2}	2.0×10^{-1}	
菲		5.1		[23]
芘		6.9×10^{-1}		
荧蒹		1.3×10^1		
四环素			3.3×10^{-1}	[39]
愈创木酚		2.7×10^4		[28]

图6 冰中(a)和水中(b)9-羟基芘光解溶液对*Vibrio fischeri*发光抑制率(I)随光照时间的变化^[20,44] (网络版彩图)

Figure 6 Bioluminescent inhibition rate (I) of photolyzed 9-hydroxyfluorene to *Vibrio fischeri* in different ice (a) and water (b) [20,44] (color online).

致偶联反应, 生成的产物对*Vibrio fischeri*毒性更大^[31,55].

5 总结与展望

作为一门新兴的学科, 冰雪环境光化学方兴未艾. 在有机污染物的冰雪光化学行为研究水平持续提升的同时, 仍有许多关键科学问题值得探索和深入研究. 冰雪中不断有新的有机污染物被检出, 水中常检出的抗生素等新型污染物也潜在存在于结冰环境中^[11,91~94]. 所以, 在涉及化合物的广度上, 需要继续开展有机污染物的冰雪环境光化学行为研究. 重要地, 与水环境相比, 冰雪环境中有机污染物光化学反应的动力学、影响因素、产物在表现上存在异同, 且冰雪微环境、深层次的机理还未可知^[34]. 因此, 有必要深入研究冰雪环境光化学中某些关键科学问题, 如微环境转化动力学与路径、环境因子复合效应、同位素分馏、光敏化毒性, 以及相应的寒冷地区环境意义.

首先, 冰雪物理性状(从冰屑/雪粒到大体积冰)多变, 并且其中有机污染物所处的微环境(QLL、LLRs和BI)存在差异. 有必要采用低温喷雾、气相沉积、溶液冷冻等方法制备样品, 量化冰雪物理性状(冰屑、雪粒、大体积冰等)、结冰过程污染物局部浓缩效应对光解动力学的影响, 深入研究不同微环境(QLL、LLRs和BI)中的光降解的差异及相关机制. 其次, 海水冰、淡水冰、降雪中DOM、 Cl^- 、 Fe(III) 、 NO_3^- 等光化学活性物质共存, 甚至 T 、 pH 不同, 这些因素均可影响微环境的形成^[85,95], 继而影响污染物的光化学转化行为. 结冰过程较为复杂, 存在着溶解性物质和污染物向

LLRs迁移的过程, 该体系可能由均相变为非均相, pH 也可能不是均一的, 此时污染物的光化学行为将更为复杂. 冰中单一因子对光降解动力学的影响已有一些研究^[20,23,29,30], 但典型环境因子的复合效应却是未知的. 因此, 需要采用中心组合设计、响应面法等实验方法, 筛选、量化显著影响因素相互作用对光化学转化动力学的影响, 并运用电子顺磁共振(EPR)技术及ROS淬灭实验, 深入研究溶解性物质影响的作用机制, 以解释海水冰、淡水冰与纯水冰中的动力学差异. 再者, 海水冰、淡水冰、纯水冰中有机污染物可能发生相异的复杂的光化学行为: 直接光解、自敏化光解、间接光解等不同反应类型, 或者光致ROS氧化、光致偶联反应和光致氯化等不同反应路径. 前人对转化路径与机理的研究, 通常借助于产物鉴定或量子化学计算^[24,66,96~98], 而稳定同位素分析是精确判断转化路径与机理的重要技术^[99,100]. 因此, 鉴于同位素分馏研究的重要价值, 有必要探究冰中有机污染物直接、自敏化、间接光降解过程中C、N、O同位素分馏效应大小和差异, 揭示相关光降解机理.

针对寒冷地区冰雪中有机污染物的光化学转化行为, 不仅应该开展更多的实验室模拟和野外模拟实验, 而且需要探索从这些模拟实验外推到野外真实环境的方法, 并评估污染物通过冰雪环境光化学转化可能引发、增强的生态风险. 虽然前人已经针对冰中典型污染物的光化学转化与光致毒性开展了一些研究工作^[19,20,31], 但是这些工作仍不能满足天然冰雪中污染物环境持久性和生态风险性评价的需要. 寒冷地区冰雪环境复杂, 包括海水冰、淡水冰、冰川和降雪等, 物理性状多变, 温度变化大^[41,78], 所以需要研究实验

数据外推到典型极地冰雪的校正因子, 并开展室外实验验证其合理性. 另外, 冰雪环境中有机污染物的光化学转化过程和产物可能对其中或周边的水生生物产生光致毒性, 而这一环境中生物(如冰藻、嗜冷菌)较

为单一, 移动能力弱, 所以受光致毒性的影响可能较大^[20,90]. 因此, 揭示冰雪环境中有机污染物的光修饰毒性、光敏化毒性等光化学转化风险, 对于其生态风险评价具有重要意义.

参考文献

- 1 Sun HL. *Encyclopedia of Resource Science in China*. Beijing: Encyclopedia of China Publishing House; China University of Petroleum Press, 2000 (in Chinese) [孙鸿烈. 中国资源科学百科全书. 北京: 中国大百科全书出版社; 石油大学出版社, 2000]
- 2 Xie Z, Wang Z, Magand O, Thollot A, Ebinghaus R, Mi W, Dommergue A. *Sci Total Environ*, 2020, 741: 140200
- 3 Balmer JE, Hung H, Yu Y, Letcher RJ, Muir DCG. *Emerging Contams*, 2019, 5: 128–142
- 4 Hermanson MH, Isaksson E, Divine D, Teixeira C, Muir DCG. *Chemosphere*, 2020, 243: 125324
- 5 Bigot M, Hawker DW, Cropp R, Muir DC, Jensen B, Bossi R, Bengtson Nash SM. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 8944–8952
- 6 Na G, Liu C, Wang Z, Ge L, Ma X, Yao Z. *J Environ Sci*, 2011, 23: 1445–1451
- 7 Fuoco R, Giannarelli S, Onor M, Ghimenti S, Abete C, Termine M, Francesconi S. *Microchem J*, 2012, 105: 133–141
- 8 Lebedev AT, Mazur DM, Polyakova OV, Kosyakov DS, Kozhevnikov AY, Latkin TB, Andreeva Yu I, Artaev VB. *Environ Pollut*, 2018, 239: 416–427
- 9 Pučko M, Stern GA, Macdonald RW, Jantunen LM, Bidleman TF, Wong F, Barber DG, Rysgaard S. *Sci Total Environ*, 2015, 506–507: 444–452
- 10 Cipro CVZ, Taniguchi S, Montone RC. *Water Air Soil Pollut*, 2017, 228: 149
- 11 Zhang L, Du S, Zhang X, Lyu G, Dong D, Hua X, Zhang W, Guo Z. *J Hazard Mater*, 2020, 389: 122083
- 12 Luo Y, Xu L, Rysz M, Wang Y, Zhang H, Alvarez PJJ. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 1827–1833
- 13 Ge LK, Ren HL, Lu JJ, Gao H, Zhang P, Na GS. *Environ Chem*, 2015, 34: 875–883 (in Chinese) [葛林科, 任红蕾, 鲁建江, 高会, 张蓬, 那广水. 环境化学, 2015, 34: 875–883]
- 14 Yuan D, Liu Y, Guo X, Liu J. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25: 36256–36266
- 15 Wei Y, Liu SS, Wang ZQ, Wang ZC, Wang SZ. *Water Air Soil Poll*, 2017, 228: 233
- 16 Zhang Q, Pei GX, Li HQ, Gao LH, Wang J. *Res Environ Sci*, 2016, 29: 211–217 (in Chinese) [张琦, 裴国霞, 李汗青, 高丽惠, 王晶. 环境科学研究, 2016, 29: 211–217]
- 17 Zhou H, Cao YL, Yu CQ, He X, Liu B. *Appl Chem Ind*, 2014, 43: 175–177, 191 (in Chinese) [周虹, 曹银铃, 余朝琦, 何弦, 刘斌. 应用化工, 2014, 43: 175–177, 191]
- 18 Li QL, Wang NL, Wu XB, Pu JC, He JQ, Zhang CW. *Sci China Ser D*, 2010, 40: 1399–1409 (in Chinese) [李全莲, 王宁练, 武小波, 蒲健辰, 贺建桥, 张春文. 中国科学: 地球科学, 2010, 40: 1399–1409]
- 19 Ge L, Li J, Na G, Chen CE, Huo C, Zhang P, Yao Z. *Chemosphere*, 2016, 155: 375–379
- 20 Ge LK, Ren HL, Huo C, Na GS, Wang Y, Li K, Zhang P, Jiang H. *Sci China Ser B*, 2015, 45: 655–661 (in Chinese) [葛林科, 任红蕾, 霍城, 那广水, 王莹, 李凯, 张蓬, 姜华. 中国科学: 化学, 2015, 45: 655–661]
- 21 Weber J, Kurková R, Klánová J, Klán P, Halsall CJ. *Environ Pollut*, 2009, 157: 3308–3313
- 22 Kang CL, Gao HJ, Guo P, Tang XJ, Zhang GS. *China Environ Sci*, 2008, 28: 561–565 (in Chinese) [康春莉, 高红杰, 郭平, 唐晓剑, 张歌珊. 中国环境科学, 2008, 28: 561–565]
- 23 Ram K, Anastasio C. *Atmos Environ*, 2009, 43: 2252–2259
- 24 Kahan TF, Donaldson DJ. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 3819–3824
- 25 Xue H, Zheng N, Kang C, Wang Y, Wang Y. *Atmos Environ*, 2019, 199: 260–264
- 26 Hullar T, Magadia D, Anastasio C. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 12225–12234
- 27 Rowland GA, Bausch AR, Grannas AM. *Environ Pollut*, 2011, 159: 1076–1084
- 28 Hullar T, Bononi FC, Chen Z, Magadia D, Palmer O, Tran T, Rocca D, Andreussi O, Donadio D, Anastasio C. *Environ Sci-Processes Impacts*, 2020, 22: 1666–1677
- 29 Malley PPA, Grossman JN, Kahan TF. *J Phys Chem A*, 2017, 121: 7619–7626

- 30 Xue S, Sun J, Liu Y, Zhang Z, Lin Y, Liu Q. *J Hazard Mater*, 2019, 361: 30–36
- 31 Bláha L, Klánová J, Klán P, Janošek J, Škarek M, Růžicka R. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 2873–2878
- 32 Chu L, Anastasio C. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 6264–6271
- 33 Boxe CS, Colussi AJ, Hoffmann MR, Murphy JG, Wooldridge PJ, Bertram TH, Cohen RC. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 8520–8525
- 34 Bartels-Rausch T. *Nature*, 2013, 494: 27–29
- 35 Liu H. Adsorption and photoconversion of γ -HCH in snow. *Dissertation for Doctoral Degree*. Jilin: Jilin University, 2016 (in Chinese) [刘汉飞. γ -HCH在雪中的吸附与光转化. 博士学位论文. 吉林: 吉林大学, 2016]
- 36 Matykiewiczová N, Klánová J, Klán P. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 8308–8314
- 37 Malley PPA, Kahan TF. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 1638–1643
- 38 Galbavy ES, Ram K, Anastasio C. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2010, 209: 186–192
- 39 Zhang S, Zhang P, Ge LK, Dong QQ, Wang DG. *Acta Sci Circumst*, 2020, 40: 2037–2044 (in Chinese) [张爽, 张蓬, 葛林科, 董倩倩, 王德高. 环境科学学报, 2020, 40: 2037–2044]
- 40 Corrochano P, Nachtigallová D, Klán P. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 13763–13770
- 41 Grannas AM, Pagano LP, Pierce BC, Bobby R, Fede A. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 10725–10733
- 42 Takenaka N, Bandow H. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 8780–8786
- 43 Xue HH, Liu HF, Kang CL, Wang Y, Meng QL, Li M, Liu BS. *Environ Chem*, 2017, 36: 767–775 (in Chinese) [薛洪海, 刘汉飞, 康春莉, 王颖, 孟庆玲, 李明, 刘滨硕. 环境化学, 2017, 36: 767–775]
- 44 Ge L, Na G, Chen CE, Li J, Ju M, Wang Y, Li K, Zhang P, Yao Z. *Sci Total Environ*, 2016, 547: 166–172
- 45 Werner JJ, Arnold WA, McNeill K. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7236–7241
- 46 Kahan TF, Reid JP, Donaldson DJ. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 11006–11012
- 47 Xue HH, Tang XJ, Kang CL, Chen BY, Liu TT, Wu JY. *Environ Chem*, 2014, 33: 1342–1346 (in Chinese) [薛洪海, 唐晓剑, 康春莉, 陈柏言, 刘婷婷, 武家玉. 环境化学, 2014, 33: 1342–1346]
- 48 Liu HF, Yang T, Kang CL, Li LL, Li Z, Chen BY. *Chem J Chin U*, 2013, 34: 1971–1978 (in Chinese) [刘汉飞, 杨婷, 康春莉, 李林璘, 李哲, 刘佳, 陈柏言. 高等学校化学学报, 2013, 34: 1971–1978]
- 49 Stathis AA, Hendrickson-Stives AK, Kahan TF. *J Phys Chem A*, 2016, 120: 6693–6697
- 50 Xue HH, Li LM, Kang CL, Li Z, Guo XJ. *Environ Chem*, 2011, 30: 1505–1508 (in Chinese) [薛洪海, 李林璘, 康春莉, 李哲, 郭晓静. 环境化学, 2011, 30: 1505–1508]
- 51 Ge LK, Zhang SY, Xie Q, Chen JW. *Sci China Ser B*, 2010, 40: 124–135 (in Chinese) [葛林科, 张思玉, 谢晴, 陈景文. 中国科学: 化学, 2010, 40: 124–135]
- 52 Liu HF, Kang CL, Xue HH, He C, Bao SQ, Zhong YB, Tian T. *Eng Technol Res*, 2016, 16: 9–11 (in Chinese) [刘汉飞, 康春莉, 薛洪海, 何冲, 包思琪, 钟宇博, 田涛. 科学技术与工程, 2016, 16: 9–11]
- 53 Shi L, Kang CL, Bao SQ, Wang YX, Liu HF, Chen BY, Tian T. *Eng Technol Res*, 2014, 14: 321–324 (in Chinese) [石磊, 康春莉, 包思琪, 王依雪, 刘汉飞, 陈柏言, 田涛. 科学技术与工程, 2014, 14: 321–324]
- 54 Kang CL, Gao HJ, Guo P, Zhang GS, Tang XJ, Peng F, Liu XJ. *J Hazard Mater*, 2009, 170: 163–168
- 55 Klánová J, Klán P, Nosek J, Holoubek I. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 1568–1574
- 56 Calza P, Medana C, Sarro M, Baiocchi C, Minero C. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2013, 271: 99–104
- 57 Fede A, Grannas AM. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 12808–12815
- 58 Liu TT, Kang CL, Bao SQ, Chen BY, Wu JY, Zhong YB, Wang YX, Tian T. *Eng Technol Res*, 2014, 14: 110–113 (in Chinese) [刘婷婷, 康春莉, 包思琪, 陈柏言, 武家玉, 钟宇博, 王依雪, 田涛. 科学技术与工程, 2014, 14: 110–113]
- 59 Ye ZL, Lu JJ, Dai L, Zhang RX. *Environ Chem*, 2012, 31: 36–42 (in Chinese) [叶招莲, 路娟娟, 戴亮, 张仁熙. 环境化学, 2012, 31: 36–42]
- 60 Ye ZL, Shu L, Lu JJ, Huang HY. *Environ Chem*, 2014, 33: 411–416 (in Chinese) [叶招莲, 舒莉, 路娟娟, 黄红缨. 环境化学, 2014, 33: 411–416]
- 61 Chen Z, Anastasio C. *Environ Sci-Proc Imp*, 2017, 19: 12–21
- 62 Niu J, Li Y, Wang W. *Chemosphere*, 2013, 92: 1423–1429
- 63 Ge L, Chen J, Qiao X, Lin J, Cai X. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3101–3107
- 64 Baena-Nogueras RM, González-Mazo E, Lara-Martín PA. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 3148–3156

- 65 Lu J, Ji Y, Chovelon JM, Lu J. *Water Res*, 2021, 198: 117136
- 66 Ge L, Chen J, Wei X, Zhang S, Qiao X, Cai X, Xie Q. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 2400–2405
- 67 Guerard JJ, Miller PL, Trouts TD, Chin YP. *Aquat Sci*, 2009, 71: 160–169
- 68 Beine H, Anastasio C, Esposito G, Patten K, Wilkening E, Domine F, Voisin D, Barret M, Houdier S, Hall S. *J Geophys Res*, 2011, 116: D00R05
- 69 Tang XJ, Wang YX, Liu HF, Chen BY, Qiu SL. *Chem J Chinese U*, 2015, 36: 1719–1723 (in Chinese) [唐晓剑, 王依雪, 康春莉, 刘汉飞, 陈柏言, 裘式纶. 高等学校化学学报, 2015, 36: 1719–1723]
- 70 Xue S, Sun JJ, Guan XF, Zhao SY, Liu JY, Zhang Y, Liu Q. *Acta Sci Circumst*, 2019, 39: 3898–3905 (in Chinese) [薛爽, 孙吉俊, 关雪峰, 赵思雨, 刘纪阳, 张营, 刘强. 环境科学学报, 2019, 39: 3898–3905]
- 71 Kang CL, Tang XJ, Guo P, Gao HJ, Peng F. *Acta Sci Circumst*, 2009, 29: 1036–1041 (in Chinese) [康春莉, 唐晓剑, 郭平, 高红杰, 彭菲. 环境科学学报, 2009, 29: 1036–1041]
- 72 Garbin JR, Milori DMBP, Simões ML, da Silva WTL, Neto LM. *Chemosphere*, 2007, 66: 1692–1698
- 73 Jacobi HW, Kleffmann J, Villena G, Wiesen P, King M, France J, Anastasio C, Staebler R. *Environ Sci Technol*, 2013, 48: 165–172
- 74 Anastasio C, Jordan AL. *Atmos Environ*, 2004, 38: 1153–1166
- 75 Jackson AV, Hewitt CN. *Crit Rev Environ Sci Tech*, 1999, 29: 175–228
- 76 Jacobi HW, Annor T, Quansah E. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2006, 179: 330–338
- 77 Ye ZL, Li P, Cao CQ, Hou HQ, Zhang RX. *Environ Chem*, 2009, 28: 39–43 (in Chinese) [叶招莲, 李萍, 曹长青, 侯惠奇, 张仁熙. 环境化学, 2009, 28: 39–43]
- 78 McFall AS, Anastasio C. *Environ Chem*, 2016, 13: 682–687
- 79 France JL, King MD, Lee-Taylor J. *Atmos Environ*, 2007, 41: 5502–5509
- 80 Zhang YL, Kang SC. *Sci Bull*, 2017, 62: 4151–4162 (in Chinese) [张玉兰, 康世昌. 科学通报, 2017, 62: 4151–4162]
- 81 Wang ZC, Yang JL, Yang F, Yang WH, Li WP, Li X. *Environ Sci*, 2021, 42: 673–680 (in Chinese) [王志超, 杨建林, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 李兴. 环境科学, 2021, 42: 673–680]
- 82 Chen B. Photochemical formation of singlet oxygen from black carbon in ice. *Dissertation for Doctoral Degree*. Jilin: Jilin University, 2017 (in Chinese) [陈柏言. 冰中黑炭来源单线态氧的光化学生成. 博士学位论文. 吉林: 吉林大学, 2017]
- 83 Zhu L, Zhao S, Bittar TB, Stubbins A, Li D. *J Hazard Mater*, 2020, 383: 121065
- 84 Liyana-Arachchi TP, Valsaraj KT, Hung FR. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 8539–8546
- 85 Bai G, Gao D, Liu Z, Zhou X, Wang J. *Nature*, 2019, 576: 437–441
- 86 Bartels-Rausch T, Jacobi HW, Kahan TF, Thomas JL, Thomson ES, Abbatt JPD, Ammann M, Blackford JR, Bluhm H, Boxe C, Domine F, Frey MM, Gladich I, Guzmán MI, Heger D, Huthwelker T, Klán P, Kuhs WF, Kuo MH, Maus S, Moussa SG, McNeill VF, Newberg JT, Pettersson JBC, Roeselová M, Sodeau JR. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 1587–1633
- 87 Döppenschmidt A, Butt HJ. *Langmuir*, 2000, 16: 6709–6714
- 88 Conde MM, Vega C, Patrykiewicz A. *J Chem Phys*, 2008, 129: 014702
- 89 Li Q, Wu J, Zhou J, Sakiev K, Hofmann D. *Ecol Indic*, 2020, 108: 105749
- 90 Felten V, Tixier G, Guérol F, Féraud, J-F, Blaise C. *Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology*. Berlin: Springer, 2013
- 91 Han QF, Zhang XR, Xu XY, Wang XL, Yuan XZ, Ding ZJ, Zhao S, Wang SG. *Sci Total Environ*, 2021, 760: 143863
- 92 Lu S, Lin C, Lei K, Wang B, Xin M, Gu X, Cao Y, Liu X, Ouyang W, He M. *Water Res*, 2020, 184: 116187
- 93 Li F, Chen L, Chen W, Bao Y, Zheng Y, Huang B, Mu Q, Wen D, Feng C. *Mar Pollut Bull*, 2020, 151: 110810
- 94 Lei K, Zhu Y, Chen W, Pan HY, Cao YX, Zhang X, Guo BB, Sweetman A, Lin CY, Ouyang W, He MC, Liu XT. *Environ Int*, 2019, 130: 104919
- 95 Sosso GC, Chen J, Cox SJ, Fitzner M, Pedevilla P, Zen A, Michaelides A. *Chem Rev*, 2016, 116: 7078–7116
- 96 Sanches S, Leitão C, Penetra A, Cardoso VV, Ferreira E, Benoliel MJ, Crespo MTB, Pereira VJ. *J Hazard Mater*, 2011, 192: 1458–1465
- 97 Kahan TF, Donaldson DJ. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 1277–1285
- 98 Zhang S, Chen J, Qiao X, Ge L, Cai X, Na G. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 7484–7490
- 99 Ratti M, Canonica S, McNeill K, Erickson PR, Bolotin J, Hofstetter TB. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 4263–4273
- 100 Birkigt J, Gilevska T, Ricken B, Richnow HH, Vione D, Corvini PFX, Nijenhuis I, Cichocka D. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 6029–6036

Progress in ice/snow environmental photochemical behavior of organic pollutants

Dongxiao Bai, Linke Ge^{*}, Peng Zhang, Shengkai Cao, Hongrui Ma

School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China

Abstract: Ice and snow are important environmental media, and ice/snow environmental photochemistry is an emerging subject in environmental sciences, of which the related studies have received increasing concerns. The research level of photochemical transformation kinetics, influencing factors and photodegradation products of organic pollutants in ice and snow has been continuously improved. The number and complexity of the studied model compounds have also increased. On the basis of literature, we found some new breakthroughs in the phenomenons, mechanisms and theories of ice/snow environmental photochemistry, compared with aqueous environmental photochemistry. Through summarizing the current research progress on the subject ice/snow environmental photochemistry, the review introduces the phototransformation kinetics and reaction pathways of typical organic pollutants in ice/snow, and highlights the effects and mechanisms of dissolved substances and ice/snow physical properties on the photodegradation kinetics. Furthermore, the significance of ice/snow environmental photochemistry towards indicating the fate and risk of pollutants in cold regions is discussed. Finally, the research prospects about the ice/snow environmental photochemical behavior of organic pollutants are proposed.

Keywords: ice/snow environmental photochemistry, organic pollutants, photodegradation, influencing factors, cold regions

doi: [10.1360/SSC-2021-0103](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2021-0103)