

硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制

代志峰¹, 赵同谦^{1*}, 阴永光², 余加平¹, 武俐¹, 郜超¹, 孙静阳¹, 罗玉俊¹

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 为研究硝酸纤维素膜(NCM)作为新型污染物降解材料在水处理领域的应用潜力, 本文以对硝基苯酚为目标污染物, NCM为活性氧物种来源, 考察了溶液pH、光照条件、水体成分等因素对光解的影响及其作用机制。结果表明, NCM光致·OH量子产率为 1.30×10^{-4} , 是传统光催化材料TiO₂的1.86倍。纯水中对硝基苯酚的直接光解速率仅为 $9.52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 而在NCM存在情况下光解速率达到 0.0055 min^{-1} 。这种促进作用主要是由NCM表面光致·OH引起的, 其中UVA对光解起重要作用。水体酸性条件有利于NCM光解对硝基苯酚, 在pH=2.0时, 降解率达到90%以上, 相应的光解速率为 0.0165 min^{-1} 。对硝基苯酚的光解速率随光照强度、膜面积的增大而提高。水体成分对光解影响呈显著差异, NO₃⁻可通过光致·OH的生成促进光解; 而可溶性有机质主要通过滤光作用抑制对硝基苯酚的光解。气相色谱-质谱分析中间产物主要有苯酚、对苯二酚、丙二酸和草酸等, 由此给出了可能的光解途径。

关键词: 硝酸纤维素膜; 对硝基苯酚(PNP); 光解; 水体成分; 光解产物

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0685-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201807031

Photolysis Mechanism of *p*-Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution

DAI Zhi-feng¹, ZHAO Tong-qian^{1*}, YIN Yong-guang², SHE Jia-ping¹, WU Li¹, TAI Chao¹, SUN Jing-yang¹, LUO Yu-jun¹

(1. Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: To investigate the potential application of nitrocellulose membrane (NCM) in water treatment, this study examined the photolysis of *p*-nitrophenol, with NCM as the source of reactive oxygen species. Effects of solution pH, light conditions, and water dissolved substances on *p*-nitrophenol photolysis were investigated, and possible mechanisms were discussed. The results demonstrated that the quantum yield for hydroxyl radicals from the NCM was 1.30×10^{-4} , which is approximately 1.86 times higher than that from TiO₂. The photolysis rate of *p*-nitrophenol in the presence of NCM was 0.0055 min^{-1} , which is much higher than that in pure water ($9.52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). This promotion was mainly caused by photo-induced generation of ·OH on NCM surface under light, in which UVA plays an important role in photolysis. The photolysis rate of *p*-nitrophenol increased with the increase of light intensity and membrane area. Acidic solution (pH = 2.0) was preferred for the degradation of *p*-nitrophenol, with a photolysis rate of 0.0165 min^{-1} ; the corresponding degradation of *p*-nitrophenol exceeded 90% in 120 min. The effects of dissolved substances on photolysis were significantly different. NO₃⁻ promoted photolysis by generation of ·OH, and dissolved organic matter decreased photolysis through light attenuation. The intermediate products of gas chromatography-mass spectrometry analysis mainly included phenol, hydroquinone, malonic acid, and oxalic acid, and the possible photolysis pathway was given accordingly.

Key words: nitrocellulose membrane; *p*-nitrophenol (PNP); photolysis; water-dissolved substances; photolytic products

对硝基苯酚(*p*-nitrophenol, PNP)是一种重要的有机化工原料,广泛应用于医药、农药和染料等精细化工产品的生产中。作为一种高毒性有机污染物,对硝基苯酚在环境中的累积效应以及对人体潜在的“三致”作用^[1],已被中国、美国在内的多个国家列为环境优先控制污染物之一^[2],美国环保署(EPA)规定其在自然水体浓度应低于 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对硝基苯酚难生物降解且常规的污水处理工艺去除效率较低,已通过各种途径严重污染了我国地表水环境。据报道,辽河和太湖地区表层水体中对硝基苯酚平均浓度分别达到 $27.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $73.20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3]。

近年来,高级氧化技术得到了迅速发展,已经广泛应用于水体有机污染物的处理中。研究较多的高级氧化技术主要包括Fenton氧化法^[5]、电化学氧化法^[6]、臭氧氧化法^[7]和光催化氧化法^[8]等。其中光催化氧化法已成为环境污染物治理的研究热点,纳米TiO₂是目前较为合适的环保型光催化材料。TiO₂光催化常与其他技术联用降解污染物,如:

收稿日期: 2018-07-04; 修订日期: 2018-07-23

基金项目: 国家自然科学基金河南省联合基金重点项目(U1704241)

作者简介: 代志峰(1992~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境地球化学, E-mail: daizhifeng1004@126.com

* 通信作者 E-mail: zhaotq@hpu.edu.cn

TiO₂/UV/电化学体系降解苯酚速率常数高达 0.22 min⁻¹[9]、TiO₂ 光催化耦合 SO₄²⁻体系能明显提高对硝基苯酚降解性能[10]，光解速率常数可达 0.009 6 min⁻¹。TiO₂ 光催化剂具有稳定、价廉等优势，但存在光催化量子效率较低、难以回收等诸多不足。为此，国内外学者开始探索其他具有优势的新型污染物降解材料。最新研究发现硝酸纤维素膜 (nitrocellulose membrane, NCM) 光照下可生成大量羟基自由基 (·OH)，并且已初步应用于苯酚、双酚 A 和甲砒霉素的光化学转化中[11]。利用 NCM 光降解有机污染物还处于研究初期阶段，其降解机制可能受环境因素、光照条件以及水体成分的影响。因此，深入研究 NCM 对污染物的降解动力学对于实际应用和阐明降解机制都具有重要意义。

基于上述研究，本文以对硝基苯酚为目标污染物，NCM 为活性氧物种的来源，分析了 NCM 光致·OH 动力学以及光照条件、溶液 pH 和水体成分等对 NCM 光解对硝基苯酚的影响，尝试从光化学转化动力学等角度了解其光解行为，以期降解水体中有机污染物提供一种新的技术与途径。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

硝酸纤维素膜 (含氮量 6.63%，WNCM) 和醋酸纤维素膜 (WACM) 购于 GE Healthcare Life Sciences (WhatmanTM, 0.45 μm/47 mm, UK)；国产硝酸纤维素膜 (CNCM) 购于九鼎高科过滤设备有限公司 (0.45 μm/50 mm)。衍生化试剂：双三甲基硅基三氟乙酰胺 (BSTFA, 98%，J&K Scientific Ltd.)。可溶性有机质 (DOM) 购于国际腐殖酸物质协会 (International Humic Substances Society, IHSS, 编号为 2R101N)。苯酚、对硝基苯酚 (98%，Aladdin)。乙腈、二氯甲烷 (色谱纯，J. T. Baker)。苯、异丙醇、NaNO₃、NaCl、Na₂CO₃ 和高氯酸等均为分析纯。所配溶液用水由 Millipore-Milli Q 系统制备。

1.2 仪器

Agilent 1200 高效液相色谱 (HPLC)，配备二极管阵列检测器 (DAD)，色谱柱为 Shim-pack VP-ODS (250 mm × 4.6 mm I. D.，颗粒直径 4.6 μm)。Agilent 7890B-5975 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)，配备色谱柱为 HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，色谱条件[12]：进样口温度 280℃，载气为高纯 He，柱流量为 1.0 mL·min⁻¹，不分流模式进样，进样量 1 μL；升温程序为初始温度 50℃，保留 5 min；以 5℃·min⁻¹ 的速度升温到 250℃后，保留 15 min。岛津 UV-2600 紫外可见分光光度计；太

阳光模拟光源 (Mega-Ray, 160 W/240 V)，模拟光源光谱 (λ > 280 nm) 与太阳光谱具有极佳的相似性[13]。定制光化学反应器 (圆柱形双层容器，内径 5 cm，高 6.5 cm)。3M 晶锐 70 滤光膜可拆为两层，其中一层过滤 UVB (280 ~ 320 nm)，另外一层 UVA (320 ~ 400 nm) 和 UVB 全部过滤。

1.3 实验方法

模拟光源下 NCM 光降解水中对硝基苯酚的实验，将一定浓度的对硝基苯酚水样转移至光化学反应器，NCM 平铺于反应器底部，上覆石英玻璃板防止挥发，平衡 5 min 后电磁搅拌下进行光照实验，搅拌转速约为 40 r·min⁻¹。如无特殊说明，本实验中对硝基苯酚浓度为 20 μmol·L⁻¹，体积 50 mL，温度 30℃。模拟光源位于光化学反应器正上方，光源距离反应器底面 10 cm，光照强度为 481 μmol·(m²·s)⁻¹，装置采用外循环恒温水浴进行温控。单个实验周期 120 min，取样时间分别为 0、10、20、30、40、60、90、120 min，每次取样 0.3 mL。按 1.4 和 1.5 节的方法经 HPLC 检测样品浓度，并计算光解速率。光化学反应装置如图 1 所示，光照实验前光源预热稳定 5 min，NCM 纯水浸泡 2 h。

光解产物的萃取：对硝基苯酚初始浓度为 10 μmol·L⁻¹，高氯酸调 pH 为 2.0 左右。取 25 mL 光解 2 h 后的反应液，加入 0.3 g NaCl，15 mL 二氯甲烷分 3 次振荡萃取，静置分层，下层萃取液用适量无水 Na₂SO₄ 干燥。恒流高纯氮气吹至近干，加入 0.1 mL 甲基衍生化试剂 BSTFA 40℃ 水浴 20 min，冷却后加适量二氯甲烷至 1 mL，进行 GC-MS 分析。

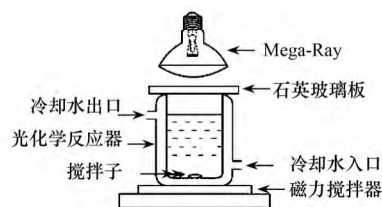


图 1 光化学反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of the photochemical reactor

1.4 苯酚、对硝基苯酚浓度测定

样品中苯酚、对硝基苯酚的浓度通过高效液相色谱法测定，外标法进行苯酚和对硝基苯酚的定量 ($R^2 > 0.99$)，具体测定条件见表 1。

1.5 光解速率常数的计算

水中对硝基苯酚的光解符合准一级反应动力学方程，设 c_0 为对硝基苯酚的初始浓度， c 为取样时刻的浓度，以相应的时间为横坐标， $\ln(c/c_0)$ 为纵坐标，进行线性回归，由拟合直线的斜率得到对硝基苯酚的光解速率 k (min⁻¹)。

表 1 高效液相色谱测定条件¹⁾

Table 1 Analytical conditions of high performance liquid chromatography

| 污染物 | 流动相 A: B (体积比) | DAD 检测波长 /nm | R ² | 文献 |
|-------|------------------------|--------------|----------------|------|
| 苯酚 | 水/乙腈 = 60:40 | 270 | 0.993 6 | [14] |
| 对硝基苯酚 | 水(0.5% 盐酸): 乙腈 = 40:60 | 320 | 0.998 8 | [1] |

1) 进样量、流速和柱温分别设置为: 20 μL 、1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 25 $^{\circ}\text{C}$

2 结果与讨论

2.1 不同纤维素膜(CMs)光致 $\cdot\text{OH}$ 的测定

为考察3种纤维素膜模拟光源下光致 $\cdot\text{OH}$ 的生成规律,以高浓度苯为 $\cdot\text{OH}$ 的探针,通过测定其羟基化产物苯酚含量,确定 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率 $R_{\cdot\text{OH}}$ ^[15]. 实验中苯溶液浓度为 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 体积 50 mL, 温度 30 $^{\circ}\text{C}$, 光照强度为 481 $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$. 相同质量不同纤维素膜光致 $\cdot\text{OH}$ 生成情况如图2所示.

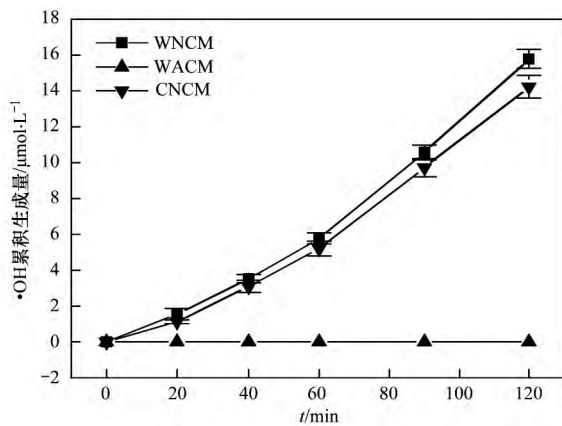


图 2 不同纤维素膜光致羟基自由基的生成

Fig. 2 Photoinduced generation of hydroxyl radicals in the presence of different CMs

由图 2 可见,光照下醋酸纤维素膜表面没有 $\cdot\text{OH}$ 的生成,而其他两种 NCM 表面都能够产生 $\cdot\text{OH}$. 这说明光照下 NCM 光致 $\cdot\text{OH}$ 的产生,与其内部主要成分纤维素硝酸酯有关(图 3). 整体看来,前 60 min 的 $\cdot\text{OH}$ 累积生成量较低,平均 $R_{\cdot\text{OH}}$ 为 0.096 $\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$; 而之后 60 min 的 $\cdot\text{OH}$ 累积生成量较高,平均 $R_{\cdot\text{OH}}$ 达到 0.166 $\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$; 2 h 的平均 $R_{\cdot\text{OH}}$ 达到 0.130 $\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$. 考虑到 NCM 的表面积 17.34 cm^2 及光解体积 50 mL,体系中单位膜面积 $R_{\cdot\text{OH}}$ 为 3.750 $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{min})^{-1}$. 本研究中 NCM 氧化体系生成 $\cdot\text{OH}$ 的量子产率为 1.30×10^{-4} , 约为传统光催化材料 TiO_2 的 1.86 倍(7.0×10^{-5})^[16]. 因 WNCM 质地更为均匀,为保证实验可靠性,后续研究以 WNCM 为供试材料.

有研究表明^[11],模拟光照下 NCM 表面可通过反应式(1)、(2)生成 $\cdot\text{OH}$. 纤维素硝酸酯上一 NO_2

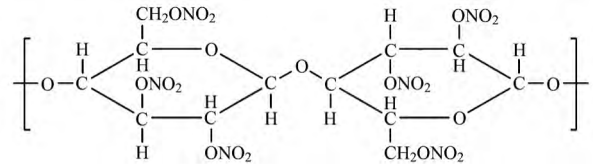
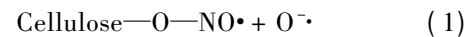
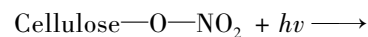


图 3 纤维素硝酸酯的化学结构

Fig. 3 Chemical structure of cellulose nitrate

基团受光激发,进而生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$. 而由反应式(1)生成的一 NO_2 则继续粘连在膜上,不会带来二次污染. 由此可见,基于 NCM 氧化体系生成 $\cdot\text{OH}$ 是相对清洁、利于回收的. 另外硝酸纤维素经简单的酯化反应就可制得,具有成本低、稳定性良好和利用率高等优点,将其作为新型的水处理材料前景广阔.



2.2 NCM 光解纯水中的对硝基苯酚

对目标污染物暗处理发现,实验中由生物降解或膜吸附作用引起的对硝基苯酚浓度变化可忽略不计. 以纯水中直接光解作对照,NCM 光解纯水中对硝基苯酚的结果如图 4 所示. 可以看出,对硝基苯酚在纯水中可发生直接光解,但在纯水($\text{pH} = 6.35$)中的降解率仅有 10% 左右,相应地光解速率为 $9.52 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$; 而在 NCM 存在情况下,光解速率达到 0.0055min^{-1} . 以 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 异丙醇(IPA)作为 $\cdot\text{OH}$ 清除剂(IPA 与 $\cdot\text{OH}$ 有极高的反应速率^[17,18]),发现 IPA 的存在可有效抑制 NCM 对对硝基苯酚的光解. 这表明 $\cdot\text{OH}$ 是光化学反应过程中主要的活性氧物种,将 NCM 氧化体系用于对硝基苯酚的降解是切实可行的.

2.3 不同光谱区间下 NCM 光解对硝基苯酚

太阳光谱区间对水体中光活性物质的 $\cdot\text{OH}$ 产生率有较大影响,一般太阳光的 UVB 波段对 $\cdot\text{OH}$ 的总体贡献率要大于 UVA 区段^[19]. 光谱区间同样会影响 NCM 光致 $\cdot\text{OH}$ 的产生,通过滤光膜过滤相应区间波段光线,考察模拟光源下不同波段光照下对硝基苯酚的光解情况,其结果如图 5 所示.

由图 5 可以看出,在 NCM 存在情况下,不论何种波段光照下,纯水中的对硝基苯酚都能发生光

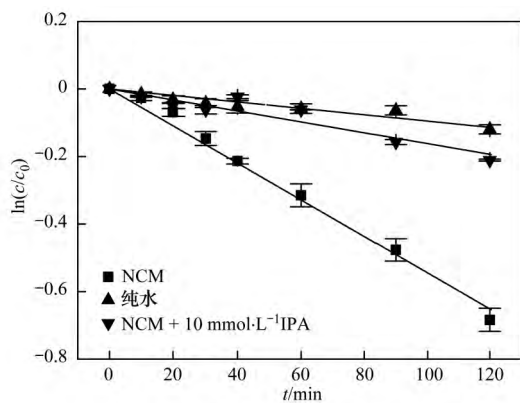


图4 纯水中 NCM 光解对硝基苯酚

Fig. 4 Photolysis of *p*-nitrophenol by NCM in pure water

解,其中模拟光源紫外光 UVA 波段照射下降解. 从不同光谱区间的光解速率看(表 2),UVA、UVB 和 Vis(400 ~ 700 nm)下的光解速率分别为 0.002 8、0.001 6和 0.001 1 min^{-1} ; 其中 UVA、UVB 和 Vis 对光解的贡献分别为 51.74%、28.99% 和 19.27%. 结果表明: NCM 表面 $\cdot\text{OH}$ 的产生主要由紫外光引起的, UVA 波段对 NCM 光解对硝基苯酚有重要作用, 而模拟光源在不同的光谱区间能量分布以及污染物吸光特性、光量子化效率也对光解有重要影响^[20].

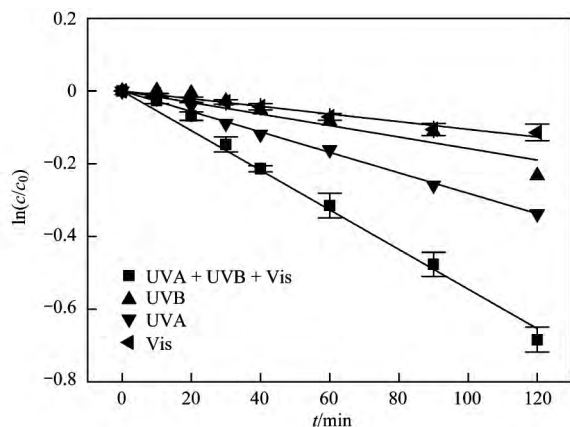


图5 不同光谱区间下 NCM 光解对硝基苯酚

Fig. 5 Photolysis of *p*-nitrophenol by NCM under irradiation of different spectral bands

表2 不同光谱区间对 NCM 光解对硝基苯酚的贡献

Table 2 Contribution of different spectral bands to the photolysis of *p*-nitrophenol

| 光谱区间 | 对硝基苯酚 | |
|-----------------|---------------------|-------|
| | k/min^{-1} | 贡献/% |
| UVA + UVB + Vis | 0.005 45 | 100 |
| Vis | 0.001 05 | 19.27 |
| UVA | 0.002 82 | 51.74 |
| UVB | 0.001 58 | 28.99 |

2.4 溶液 pH 对 NCM 光解对硝基苯酚的影响

以 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸缓冲溶液调节溶液 pH (2.0 ~ 10.0), 对硝基苯酚紫外可见吸收光谱变化

如图 6 所示. 对硝基苯酚存在形式与溶液 pH 密切相关, pH < 4.0 时, 对硝基苯酚以分子形态存在; 而在 $4.0 < \text{pH} < 8.0$ 的条件下, 以分子形态和离子形态共存; 当 $\text{pH} > 8.0$ 时, 主要以离子形态存在^[21]. 而溶液 pH 进一步影响对硝基苯酚的光吸收, 酸性条件下对硝基苯酚的最大吸收波长 (λ_{max}) 在 317 nm 左右; 随着溶液 pH 的增大, 对硝基苯酚的光吸收向 UVA 和可见光波段偏移, λ_{max} 在 400 nm 左右.

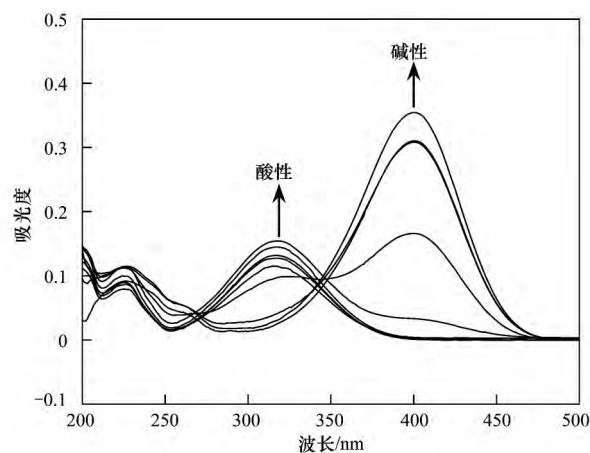


图6 不同溶液 pH 下对硝基苯酚的紫外可见吸收光谱

Fig. 6 Ultraviolet visible absorption spectrum of *p*-nitrophenol at different pH of solution

溶液 pH 可通过改变污染物的光吸收, 进一步影响 NCM 降解对硝基苯酚的效果. 溶液 pH 对 NCM 光解对硝基苯酚的影响如图 7 所示. 对硝基苯酚光解速率随溶液 pH 的升高而降低, 当溶液 pH = 2.0 时, 经过 2 h 的光化学反应后, 对硝基苯酚的降解率可达到 90% 以上, 相应的光解速率为 0.0165 min^{-1} ; 而当 $\text{pH} > 4.0$ 时, 光解速率显著下降, pH = 10.0 时处理效果最差, 降解率仅为 16.2%. 这是因为在酸性条件下有利于 $\cdot\text{OH}$ 产生, NCM 对污染物的氧化降解能力逐渐增强; 且对硝基苯酚主要以分子形式存在, 更易接近 NCM 表面被 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解. 而在碱性条件下不利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 并且对硝基苯酚溶液颜色加深, 吸收了 UVA 波段大量的光子 ($\lambda_{\text{max}} \approx 400 \text{ nm}$), 导致膜表面接受光子减少, 进一步抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生. 因此本实验 pH = 2.0 时, 对硝基苯酚去除效果为最佳.

2.5 水体成分对 NCM 光解对硝基苯酚的影响

天然水体溶解性物质 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 DOM 等可产生各种活性物种, 从而影响污染物的间接光解^[22]. 通过向对硝基苯酚溶液中添加阴离子对应的钠盐^[23]、DOM 等, 考察光照下水体成分对 NCM 光解对硝基苯酚影响的单因素实验. 实验中所添加水体成分符合环境浓度水平^[24], 其结果如图 8 所

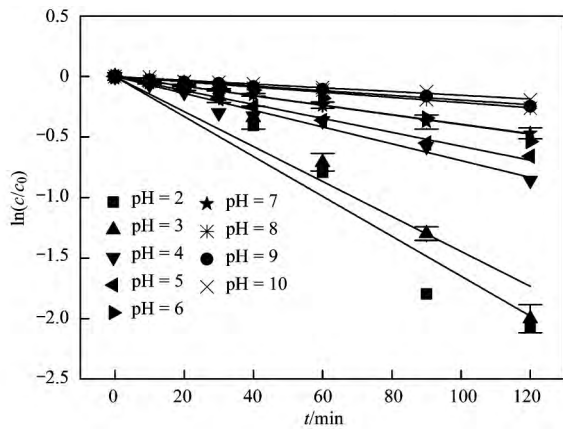
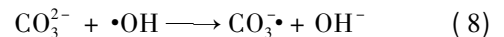
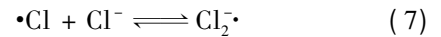
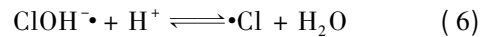
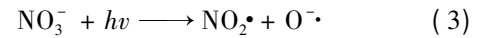


图7 溶液 pH 对 NCM 光解对硝基苯酚的影响

Fig. 7 Effect of pH on the photolysis of *p*-nitrophenol by NCM

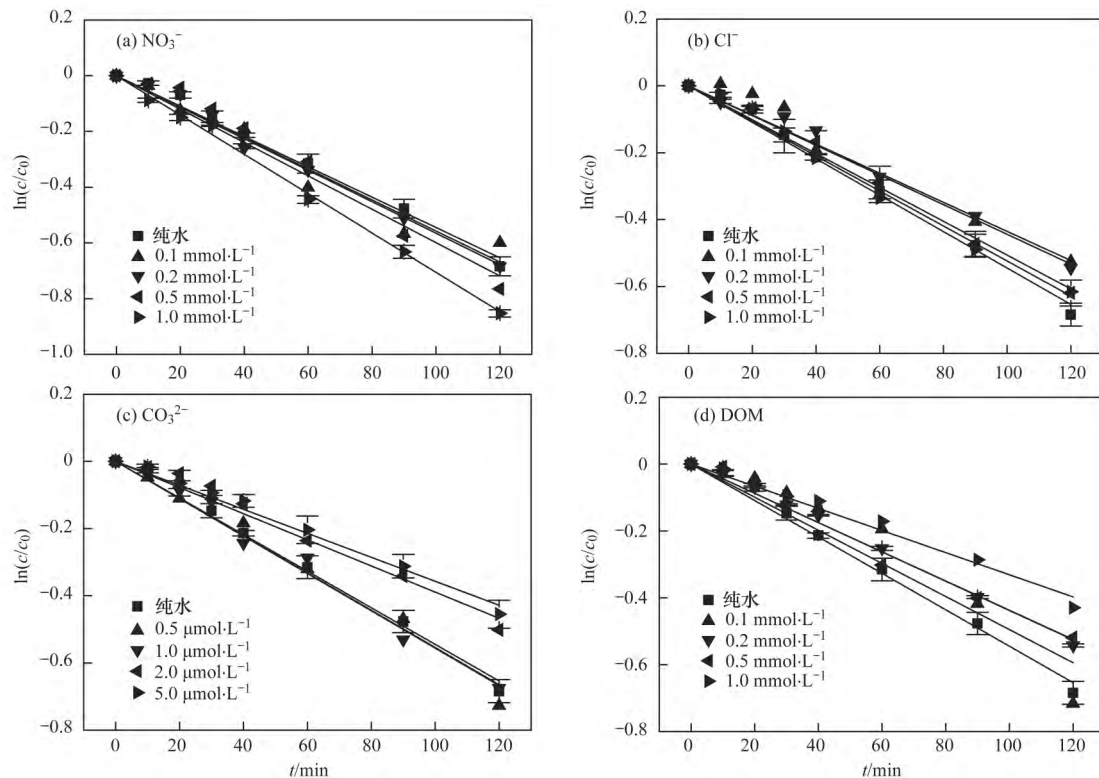
示. 从整体上看, 对硝基苯酚的光解速率随 NO_3^- 浓度的增大而增大 [图 8 (a)]. 其原因是 NO_3^- 可通过反应式 (3)、(4) 受光激发形成 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧自由基^[22], 从而促进光化学反应的进行; 对于 Cl^- 而言, 已有研究表明^[25], 光反应过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 与 Cl^- 共存时, 可通过反应式 (5) ~ (7) 将 Cl^- 转变为氯自由基 ($\cdot\text{Cl}$), 但 $\cdot\text{Cl}$ 一般在 $\cdot\text{OH}$ 过量时才会协同 $\cdot\text{OH}$ 降解污染物^[26]. 而在本研究中对硝基苯酚直接被 $\cdot\text{OH}$ 氧化, Cl^- 与其竞争 $\cdot\text{OH}$, 因此光解速率相对减慢, 表现为略有抑制 [图 8 (b)]. CO_3^{2-} 的存在抑制了光解 [图 8 (c)], 这是因为碳酸盐 (CO_3^{2-} 和 HCO_3^-) 通常作为 $\cdot\text{OH}$ 清除剂, CO_3^{2-} 可通过反应式

(8) 淬灭 $\cdot\text{OH}$ ^[27]. 而对于 DOM 而言, 一方面, DOM 的光化学反应可以产生活性物种^[28-29], 促进对硝基苯酚的光解; 另一方面, DOM 也可通过自身的滤光作用抑制污染物光解^[30], 在本研究中 DOM 滤光作用为主要影响因素 [图 8 (d)], 因此 DOM 对 NCM 光解对硝基苯酚的影响表现为抑制作用.



2.6 其他因素对 NCM 光解对硝基苯酚的影响

影响 NCM 光解对硝基苯酚的因素相对较多, 通过调整实验中各因素参数, 研究了光照强度、膜面积、污染物初始浓度和溶液体积对 NCM 光解对硝基苯酚的影响. 从图 9 可以看出, 光解速率随光照强度、膜面积的增大而增大 [图 9 (a) 和 9 (b)], 主要原因是 NCM 光致 $\cdot\text{OH}$ 的过程为表面反应, 通过 $\lambda > 280 \text{ nm}$ 的光照射膜表面, 膜表面接受光子越多, $\cdot\text{OH}$ 生成量越大, 污染降解就越为迅速. 另外, 因为 NCM 氧化体系是一个非均相反应体系, $\cdot\text{OH}$ 产生于固相膜表面, 随即扩散到反应物溶液中, 距膜表面相对较近的分子会优先降解, 因此污染物初始浓度、溶液体积过大均不利于污染物的降解 [图

图8 不同浓度 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 DOM 对 NCM 光解水中对硝基苯酚的影响Fig. 8 Photolysis of *p*-nitrophenol by NCM in the presence of NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , and DOM

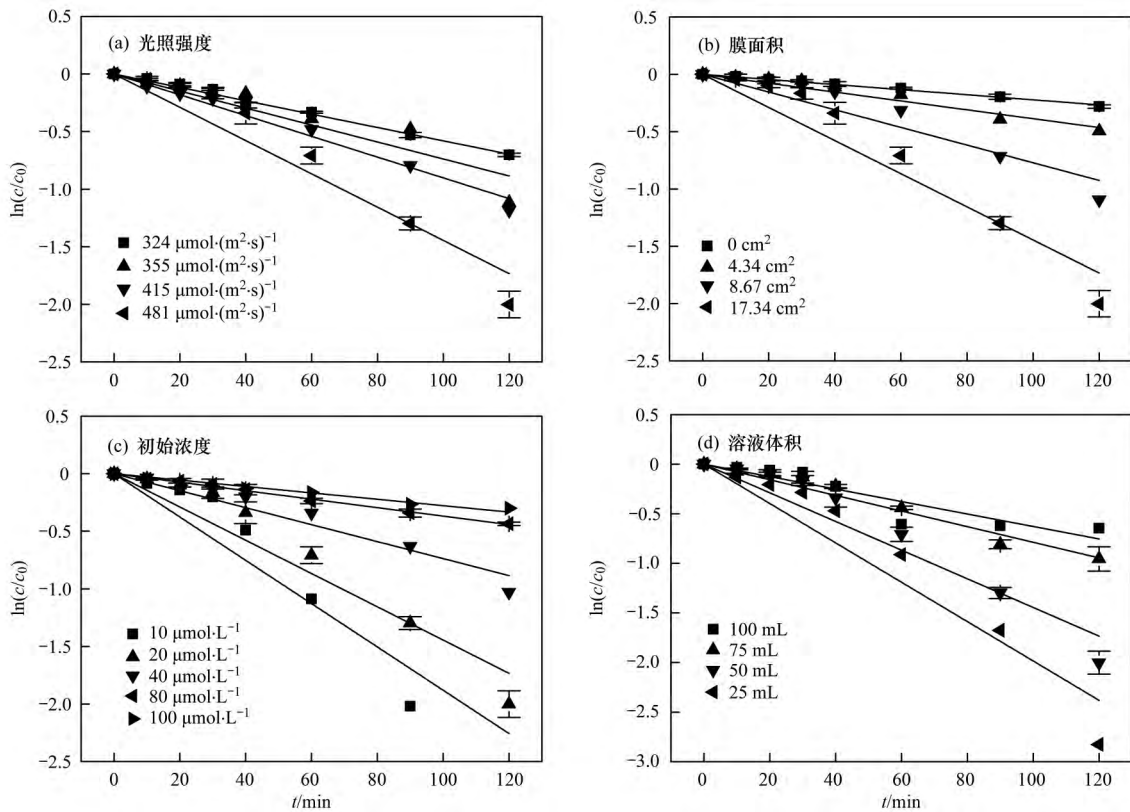


图9 其他因素对 NCM 光解对硝基苯酚的影响

Fig. 9 Effect of other factors on photolysis of *p*-nitrophenol by NCM

9(c) 和 9(d)]。

2.7 光解产物分析

运用 GC/MS 技术对光解产物进行了分析, 本研究中测得的主要中间产物有: 对硝基苯酚、苯酚、对苯二酚、丙二酸和草酸等。因此, NCM 氧化体系中对硝基苯酚可能存在的降解途径如图 10 所示。体系中的主要氧化剂为 $\cdot\text{OH}$, 其降解机制主要有脱硝基和羟基化两个途径。当苯环上同时存在 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{OH}$ 时, $\cdot\text{OH}$ 将优先攻击 $-\text{OH}$ 的邻位和对位, 使对硝基苯酚羟基化, $-\text{NO}_2$ 在 $\cdot\text{OH}$ 的攻击

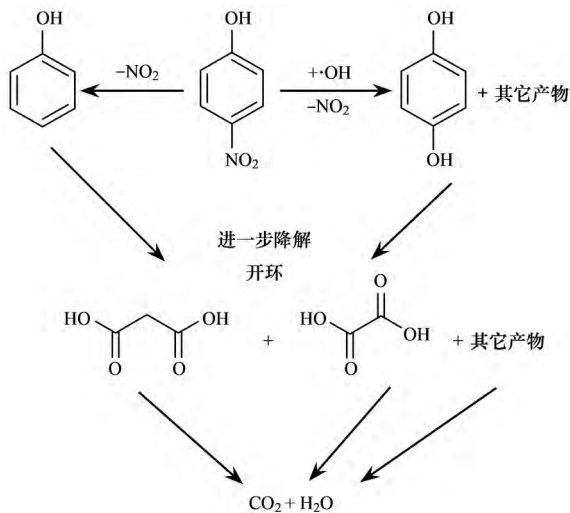


图 10 对硝基苯酚可能的光解途径

Fig. 10 Possible pathway of *p*-nitrophenol in the photodegradation

下, 脱离苯环, 生成苯酚、对苯二酚。在 $\cdot\text{OH}$ 的进一步攻击下, 发生开环反应生成丙二酸、草酸等羧酸类物质, 最终被彻底氧化为二氧化碳和水。

3 结论

(1) 模拟太阳光 ($\lambda > 280 \text{ nm}$) 照射下, 固相 NCM 表面可生成大量 $\cdot\text{OH}$, 这与 NCM 主要成分纤维素硝酸酯有关。本研究中 NCM 光致 $\cdot\text{OH}$ 的量子产率约为 1.30×10^{-4} , 是传统光催化材料 TiO_2 的 1.86 倍。同时 NCM 具有成本低、无二次污染等优点, 是又一种新型水体污染物降解材料。

(2) 利用 NCM 氧化体系光致产生 $\cdot\text{OH}$ 可显著促进水体中的对硝基苯酚的光解, NCM 光解纯水中对硝基苯酚的光解速率为 0.0055 min^{-1} , 而水体酸性条件下有利于体系 $\cdot\text{OH}$ 的产生, $\text{pH} = 2.0$ 时降解效果最好, 相应光解速率为 0.0165 min^{-1} 。这种促进主要是紫外区波段光照作用引起的, 其中 UVA 对光解的贡献最大。水体成分中 NO_3^- 可光致 $\cdot\text{OH}$ 促进光解; 而 Cl^- 、 CO_3^{2-} 在体系中作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂抑制光解; DOM 主要通过滤光作用抑制对硝基苯酚的光解。另外, NCM 光化学氧化降解污染物的过程为表面反应, 其氧化体系为非均相反应体系, 其降解效果受光照条件、膜面积等影响。

(3) 本研究 NCM 光解对硝基苯酚的过程中,

•OH是主要的氧化剂,反应主要通过脱硝基途径、羟基化途径生成苯酚、对苯二酚等苯环类中间产物,随后经开环反应生成小分子羧酸类物质。

参考文献:

- [1] 任磊,史延华,贾阳,等. 菌株 *Arthrobacter* sp. CN2 降解对硝基苯酚的特性与动力学[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1757-1762.
Ren L, Shi Y H, Jia Y, et al. Biodegradation characteristics and kinetics of *p*-nitrophenol by strain *Arthrobacter* sp. CN2 [J]. Environmental Science, 2015, **36**(5): 1757-1762.
- [2] 郑凤英,钱沙华,李顺兴,等. 3,5-二硝基水杨酸表面修饰纳米 TiO₂ 吸附对硝基苯酚[J]. 环境科学, 2006, **27**(6): 1140-1143.
Zheng F Y, Qian S H, Li S X, et al. Adsorption of *p*-nitrophenol by nanosized titanium dioxide surface modified with 3, 5-dinitrosalicylic acid [J]. Environmental Science, 2006, **27**(6): 1140-1143.
- [3] 刘丹,刘济宁,吴晟旻,等. 太湖水体中对硝基苯酚的分布特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(2): 761-767.
Liu D, Liu J N, Wu S M, et al. Distribution and ecological risk assessment of *p*-nitrophenol in Taihu Lake and its tributaries [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(2): 761-767.
- [4] 宋瀚文,王东红,徐雄,等. 我国 24 个典型饮用水源地中 14 种酚类化合物浓度分布特征[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(2): 355-362.
Song H W, Wang D H, Xu X, et al. Occurrence of 14 phenols in 24 typical drinking water sources of China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(2): 355-362.
- [5] Ghime D, Ghosh P. Kinetic model for the oxidative degradation of aqueous *p*-nitrophenol by fenton's reagent [J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2018, **77**: 208-212.
- [6] Mejjide J, Rosales E, Pazos M, et al. *p*-Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: pathway, kinetic model and optimization using central composite design [J]. Chemosphere, 2017, **185**: 726-736.
- [7] 曹飞,袁守军,张梦涛,等. 臭氧氧化水溶液中对乙酰氨基酚的机制研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4185-4191.
Cao F, Yuan S J, Zhang M T, et al. Impact factors and degradation mechanism for the ozonation of acetaminophen in aqueous solution [J]. Environmental Science, 2014, **35**(11): 4185-4191.
- [8] Nosaka Y, Nosaka A. Understanding hydroxyl radical (\cdot OH) generation processes in photocatalysis [J]. ACS Energy Letters, 2016, **1**(2): 356-359.
- [9] 张轶,黄若男,王晓敏,等. TiO₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学[J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 596-603.
Zhang Y, Huang R N, Wang X M, et al. Mechanism and kinetics of phenol degradation by TiO₂ photocatalytic combined technologies [J]. Environmental Science, 2013, **34**(2): 596-603.
- [10] 唐海,沙俊鹏,颜酉斌,等. TiO₂ 光催化耦合 SO₄^{•-}体系对硝基苯酚的降解性能及动力学[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(1): 205-211.
Tang H, Sha J P, Yan Y B, et al. Degradation performance and kinetics for *p*-nitrophenol by TiO₂ photocatalysis combined with sulfate radical system [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(1): 205-211.
- [11] Tai C, Zhang S D, Yin Y G, et al. Facile photoinduced generation of hydroxyl radical on a nitrocellulose membrane surface and its application in the degradation of organic pollutants [J]. ChemSusChem, 2018, **11**(5): 843-847.
- [12] 黄卫红,杨丹,阮介兵,等. 光催化与 Fenton 试剂对硝基苯酚降解的研究[J]. 环境科学与技术, 2010, **33**(12): 71-75.
Huang W H, Yang D, Ruan J B, et al. Photocatalysis coupled with fenton reagent for degrading *p*-nitrophenol [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **33**(12): 71-75.
- [13] 代志峰,邵超,张少栋,等. 天然水体溶解性物质对 5 种抗生素光解的影响[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(6): 2273-2282.
Dai Z F, Tai C, Zhang S D, et al. Influence of dissolved substances in natural water on the photolysis of five antibiotics [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(6): 2273-2282.
- [14] 张秀蓝,郭婧,杨文龙,等. 在线固相萃取-液相色谱法测定水中苯酚类污染物[J]. 环境化学, 2017, **36**(1): 201-203.
Vione D, Falletti G, Maurino V, et al. Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(12): 3775-3781.
- [15] Ishibashi K I, Fujishima A, Watanabe T, et al. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, **134**(1-2): 139-142.
- [16] Huang W Y, Brigante M, Wu F, et al. Assessment of the Fe (III)-EDDS complex in fenton-like processes: from the radical formation to the degradation of bisphenol A [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(4): 1952-1959.
- [17] Ismail L, Rifai A, Ferronato C, et al. Towards a better understanding of the reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclazine [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **185**: 88-99.
- [18] Marchisio A, Minella M, Maurino V, et al. Photogeneration of reactive transient species upon irradiation of natural water samples: formation quantum yields in different spectral intervals, and implications for the photochemistry of surface waters [J]. Water Research, 2015, **73**: 145-156.
- [19] 邵超,张少栋,阴永光,等. 太阳光下水中 2,4,6-三氯酚的光解机制研究[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(8): 2380-2387.
Tai C, Zhang S D, Yin Y G, et al. Studies on the photodecomposition mechanism of 2,4,6-trichlorophenol in water under sunlight irradiation [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(8): 2380-2387.
- [20] 郭俊元,王彬. HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学[J]. 环境科学, 2016, **37**(5): 1852-1857.
Guo J Y, Wang B. Preparation of HDTMA-modified zeolite and its performance in nitro-phenol adsorption from wastewaters [J]. Environmental Science, 2016, **37**(5): 1852-1857.
- [21] Vione D, Minella M, Maurino V, et al. Indirect photochemistry in sunlit surface waters: photoinduced production of reactive transient species [J]. Chemistry-A European Journal, 2014, **20**(34): 10590-10606.
- [22] 尉小旋,陈景文,王如冰,等. 氧氟沙星和诺氟沙星的环境光化学转化: pH 值及溶解性物质的影响[J]. 环境化学, 2015, **34**(3): 448-454.
Wei X X, Chen J W, Wang R B, et al. Aquatic photochemical transformation of ofloxacin and norfloxacin: effects of pH and water constituents [J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(3): 448-454.
- [23] Ge L K, Chen J W, Wei X X, et al. Aquatic photochemistry of

- fluoroquinolone antibiotics: kinetics , pathways , and multivariate effects of main water constituents [J]. *Environmental Science & Technology* , 2010 , **44**(7) : 2400-2405.
- [24] Liu H , Zhao H M , Quan X , *et al.* Formation of chlorinated intermediate from bisphenol A in surface saline water under simulated solar light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology* , 2009 , **43**(20) : 7712-7717.
- [25] 李艳霞 , 段晓勇 , 李先国 , 等. 水体中壬基酚光降解机理研究 [J]. *化学学报* , 2012 , **70**(17) : 1819-1826.
Li Y X , Duan X Y , Li X G , *et al.* Mechanism study on photodegradation of nonylphenol in water by intermediate products analysis [J]. *Acta Chimica Sinica* , 2012 , **70** (17) : 1819-1826.
- [26] Grebel J E , Pignatello J J , Song W H , *et al.* Impact of halides on the photobleaching of dissolved organic matter [J]. *Marine Chemistry* , 2009 , **115**(1-2) : 134-144.
- [27] Glaeser S P , Grossart H P , Glaeser J. Singlet oxygen , a neglected but important environmental factor: short-term and long-term effects on bacterioplankton composition in a humic lake [J]. *Environmental Microbiology* , 2010 , **12**(12) : 3124-3136.
- [28] Page S E , Arnold W A , McNeill K. Assessing the contribution of free hydroxyl radical in organic matter-sensitized photohydroxylation reactions [J]. *Environmental Science & Technology* , 2011 , **45**(7) : 2818-2825.
- [29] Wenk J , Von Gunten U , Canonica S. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical [J]. *Environmental Science & Technology* , 2011 , **45**(4) : 1334-1340.