

一类新的环境有害物质——环境持久性 自由基 (EPFRs) 的研究进展

杨 颖¹, 孙振亚²

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院 湖北 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 材料研究与测试中心 湖北 武汉 430070

摘 要:环境持久性自由基 (Environmental Persistent Free Radicals, EPFRs) 是相对传统关注的短寿命自由基而提出的。EPFRs 在环境中广泛存在, 具有更强的环境持续性和毒性, 更容易引发肺部和心血管疾病。本文概述了 EPFRs 的产生机理、存在介质及其危害, 尤其强调了对在土壤介质中和环境纳米材料 (物质) 在光催化过程产生的 EPFRs 开展研究的重要性, 同时介绍了电子顺磁共振 (EPR) 等主要检测方法, 展望研究前景与方向, 并更深层次的认识这类新的有机污染物的环境风险。

关 键 词:环境持久自由基; 环境危害; 过渡金属; 土壤; 纳米材料

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2012)03-0287-04

The Research Progress on A New Type Harmful Matter-Environmental Persistent Free Radicals (EPFRs)

YANG Ying¹, SUN Zhen-ya²

1. School of Resource and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Center for materials Research and Analysis, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract: Compared with traditional short-life free radicals, Environmental Persistent Free Radicals (EPFRs) emerge in the reaction processes between transition metal elements and organic matters, which have paramagnetic stability and high reactivity. The EPFRs have half-lives of minutes to several hours, which induce more oxidative stress in organisms. In this paper, the formation mechanism of EPFRs, its existent and harm were summarized. Main test methods such as Electron Paramagnetic Resonance (EPR) were introduced and the future research directions on EPFRs also were suggested. Researches indicated that EPFRs not only exist widely in the environment, for instance, in the atmosphere, soil sediment suspension particles and natural organic matters, etc., but also have powerful environmental persistence and toxicity, and that EPFRs are prone to trigger pulmonary and cardiovascular diseases. The importance of studying the EPFRs generated by soils and nano-materials in the processes of photocatalytic reactions was also specially emphasized. The research on this new type organic pollutant, EPFRs, will help to better understand of their environmental risks

Key words: Environmental Persistent Free Radicals; environmental impact; transitional metal; soil; nano-materials

1961年 Leighto 首次提出在污染空气中有自由基产生, 到 60 年代末, 在光化学烟雾形成机理的实验中才确认自由基的存在。自由基是指单独存在的、具有不配对价电子的分子、原子、离子基团。它们的共同特征是最外层电子轨道具有不配对电子。随后人们对其来源和反应特征进行了广泛研究, 发现自由基具有强大氧化能力。·OH 自由基是迄今

为止发现的氧化能力最强的化学物种, 能氧化几乎所有的有机物, 反应速率快。但是这些自由基寿命短, 不稳定。自由基可以自然产生也可以人为生成。体内的自由基用于人体的免疫系统, 来杀死病毒、细菌; 外来的自由基, 例如, 吸烟产生、污染物质等都会引起细胞损伤和应激反应, 从而引起一系列的生物机体损伤。

本文将主要讨论一种寿命较长、具有稳定性、持续性的自由基——环境持久性自由基 (Environmental Persistent Free Radicals, EPFRs) 以及其在环境中的产生机制、危害、存在介质和主要检测方法等。

1 EPFRs 的产生机理

环境持久性自由基 (EPFRs) 是相对传统关注的短寿命自由基^[1,2] 而提出的, EPFRs 是指在环境中存在数十分钟到几个小时, 具有顺磁稳定性, 可以诱发生物系统更多的氧化应激的有机物。例如, 半醌、苯氧基、环戊二烯基^[1] 等。

EPFRs 是一类新型的环境风险物质, 其产生是在过渡金属元素 (如 Cu、Fe 和 Mn^[3,4]) 与有机物的相互作用中, 并在有机物-颗粒形成的系统中被稳定下来, 并具有较高的反应活性。一般认为, 燃烧和热裂解的低温区^[1] (一般 100 ~ 600℃) 以及有害废物的焚烧和内燃机的燃烧, 可以产生 EPFRs。

下面以常见有机污染物邻氯苯酚为例, 简要介绍 EPFRs 的形成机理如图 1 所示。1) 邻氯苯酚和颗粒物通过形成弱的键合, 吸附在含过渡金属离子的颗粒物的表面; 2) 如 A 和 D 所示, 去除一个 H₂O 分子和 HCl 分子, 与金属离子形成强的化学键; 3) 如 C 和 E 所示为了稳定其孤对电子, 污染物从金属上获取电子, 并且形成 EPFRs, 金属离子被还原。

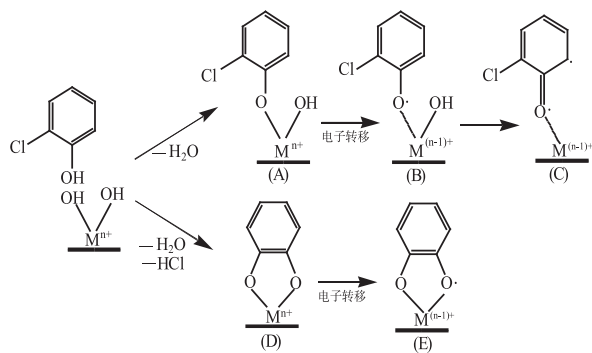


图 1 EPFRs 在过渡金属上的形成机理示意图

Fig. 1 Formation of EPFRs on the transitional metal surface

与传统自由基相比, EPFRs 的半衰期较长, 有的甚至可达几天。实验室用含有 5% CuO 的 SiO₂ 颗粒和 5% Fe₂O₃ 的 SiO₂ 颗粒模拟研究持久自由的形成, 实验结果表明, 过渡元素金属 Fe 和 Cu 都可以促发自由基的产生, 但 Fe 作用下产生的自由基寿命 (半衰期为 24 ~ 111 hr) 是 Cu 作用下产生的自由基寿命 (半衰期为 27 ~ 74 min) 的 60 倍以上^[3,4]。

2 EPFRs 的危害

EPFRs 对生物机体危害性强。在 EPFRs 和过渡金属形成的复合体形成的一个催化循环中, 相比单独的颗粒物或者原始的有机化合物而言, EPFRs 更容易引发肺部和心血管疾病^[5,6,7] 而且, 这种寿命更长的自由基有更强的环境持续性^[1] 和毒性^[5]。Balakrishna 等^[5] 研究表明, 把人体呼吸道上皮细胞暴露在 MCP230 (一氯苯酚 monochlorophenol at 230℃) 中或者 5% CuO 的 SiO₂^[3] 替代颗粒中, 人体呼吸道上皮细胞产生了更多的氧化应激细胞, 同时抗氧化防御能力降低。用初生 7 d 幼鼠暴露在含有 EPFRs 的系统中会诱导肺部氧化应激和肺功能紊乱。EPFRs 可能是癌症诱因之一^[2], 但目前这方面的研究在国内尚未受到应有的重视。

3 持久性自由基的存在

EPFRs 是广泛存在的一类化学物质, 在大气悬浮颗粒物^[8]、土壤沉积物^[9] 及天然有机质^[10] 等介质中产生并存在。

3.1 土壤中有有机自由基

在热带亚热带土壤中过渡金属元素铁含量丰富, 而且该区域日照时间长, 紫外线强烈, 易激发产生 EPFRs。土壤中铁与多羧基有机酸络合, 在紫外光照射下, 发生类光 Fenton 反应, 中间产物有自由基生成^[11]。兰叶青等^[12] 发现, 不同光照条件下土壤对有机酸还原 Cr⁶⁺ 的催化作用机制是通过配合物的形成及活性中间体的产生, 如有机自由基、Fe²⁺ 等, 从而明显加速了 Cr⁶⁺ 的还原速率。也有学者观察到在红壤中吸附的苯酚类物质在日光照射下, 可产生寿命长达 5 d 的 EPFRs。这些研究结果表明, 在紫外线照射下, 土壤矿物与有机污染物作用有可能产生 EPFRs。

3.2 大气悬浮颗粒物中有有机自由基

大气中细微和超细微颗粒物的组成有: 碳 (烟灰)、无机物质 (二氧化硅、氧化铝、硫酸盐、硅酸盐)、微量的金属和过渡金属、有机物质^[13~16] 这些颗粒物作为有害有机物赋存的基体, 为 EPFRs 的形成提供了“温床”。

Dellinger 等^[1] 在含有邻苯二酚、对苯二酚、苯酚这些前驱体分子的焚烧系统中, 焚烧系统的冷却区域和其他热反应过程可以很容易地形成稳定的半醌、苯氧基、环戊二烯基类环境持久自由基。EPFRs 通过吸附在大气中细微颗粒物的表面而更加稳定, 并持久存在。

3.3 光催化过程中产生的有机自由基

现有研究重视半导体纳米 TiO₂ 等光催化处理污染物的材料和技术而对系统地研究降解过程所产生的不稳定中间产物和机理还不够深入。对此过程中可能产生的 EPFRs 产生的机制及环境危害性还未引起足够关注。

刘菲菲^[17]对丝光沸石负载 TiO₂ 膜光催化氧化邻氯苯酚的研究实验结果表明,邻氯苯酚降解过程中生成的中间产物有 1,2-二氯苯、苯、醌、邻苯二酚等。鲍家泽^[18]发现甲苯光催化反应中间产物有苯甲酸、甲酚、苯甲醛、苯等。但是,最近陈扬等^[19]以纳米 TiO₂ 光催化降解甲醛,使用自旋捕截剂,研究了反应过程中的自由基中间体,得到了一种新的自旋加合物。用电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)检测的结果表明,甲醛在水溶液中降解的反应中间体为 $\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$, 并提出了一种新的降解机理。

然而 1,2-二氯苯、苯、醌、邻苯二酚等,这些中间产物都可作为产生 EPFRs 的前驱体分子,用 EPFRs 的观点来探讨光催化过程,必将促进对其降解机理和环境危害性研究的深化。

3.4 纳米材料与 EPFRs

纳米材料由于其尺寸很小,结构特殊,因此具有大的比表面、容易吸附有机物质、并且具有较高的反应活性等,特别是在含有过渡金属的纳米材料上借助光照很容易形成 EPFRs。美国宇航局太空中心的一个研究小组将含 0.1 mg 碳纳米管的悬浮液,通过支气管注入大鼠和小鼠肺部。7 d 和 90 d 后,所有的颗粒都以一定的方式进入肺泡,这些颗粒甚至在长达 90 d 的时间里仍停留在肺部。因此纳米材料包括环境体系中存在的纳米物质表面形成的 EPFRs 及其环境危害应该引起重视。

4 环境持久性自由基的主要检测方法

目前国外研究 EPFRs 的主要方法是电子顺磁性共振(EPR)^[1]和低温基质隔离-电子顺磁共振(LTMI-EPR)^[1]。通过 EPR 谱可以证明自由基的存在、分子结构等方面的信息。通过检测 EPR 信号的存在时间而得的 EPFRs 半衰期。低温基质隔离(low-temperature matrix isolation)是基于一些活泼的自由基之间互相相遇,碰撞猝灭,与周围物质会发生相互作用,在低温下反应活性降低等原因提出的。这些方法不会对样品造成损坏,也未发现对后续实验有显著影响。

5 环境持久自由基的研究意义和方向

对大气、土壤、环境光催化技术等产生的 EPFRs 开展深入研究必然会更深入的认识有机污染物环境风险。概括为以下三个方面:1)在土壤方面,Wang 等^[20]指出,铁氧化物对含极性官能团(如五氯酚)的吸附能力比其他组分(有机质、锰氧化物和提取残渣)的高 7 倍以上。而使有机污染物随着土壤胶体和作物中迁移,或自由基可能从固体颗粒上解离下来成为游离的自由基,通过径流和淋溶下渗等污染地表水和地下水等。这方面研究以前主要集中于土壤有机污染物的吸附和降解,而探讨有机污染物在铁的作用下的降解中间物(EPFRs)的环境行为和风险则甚少,亟待开展更深入的研究;2)在大气污染方面,我国垃圾焚烧处理发展迅速,焚烧过程会产生很多致畸变和癌变污染物质。目前已初步认识到焚烧过程中产生的 EPFRs 会使污染物毒性更强,危害生物和人体健康。因此对 EPFRs 机制的深入研究有助于更好的解释致癌、致突变物质的生物作用机理;3)在环境光催化技术方面,对于纳米光催化技术的研究大都致力于光催化降解的效果以及反应过程和影响因素的分析,而对光催化反应过程中产生的中间产物—有机自由基及其毒理学风险的研究,特别是对含有过渡金属的纳米材料其表面的(光)催化反应有可能产生较多的 EPFRs 几乎为空白。在以前传统的纳米材料光催化性能研究的基础上,以光催化反应中的有机自由基及其安全性问题为切入点,我们通过对 TiO₂/Fe₂O₃/FeOOH 类纳米材料光催化作用过程中的 EPFRs 的研究不仅能拓展环境纳米技术的研究方向,也进一步促进对土壤和大气环境中氧化铁类物质产生的 EPFRs 及其作用的深入认识,丰富环境自由基化学和环境矿物学的研究内容。以光催化反应有机自由基健康风险评估为研究方法,对光催化过程中 EPFRs 进行分析研究,并评价其生物的健康风险,提出了一种崭新的研究视角,有利于指导高效、安全的光催化剂开发,促进环境光催化技术的低风险应用。

参考文献 (References):

- [1] Dellinger B, Loninicki S, Khachatryan L, Maskos Z, Hall R W, Adoukpe J, McFerrin C, Truong H. Formation and stabilization of persistent free radicals[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31: 521—528.
- [2] Loninicki S, Truong H, Vejerano E, Dellinger B. Copper oxide-based model of persistent free radical formation on combustion-derived particulate matter[J]. Environmental Science & Technolo-

- gy, 2008, 42(13): 4982—4988.
- [3] Truong H, Lomnicki S, Dellinger B. Potential for misidentification of environmentally persistent free radicals as molecular pollutants in particulate matter [J]. *Environmental Science & Technology* 2010, 44(6):1933—1939.
- [4] Vejerano E, Lomnicki S, Dellinger B. Formation and stabilization of combustion-generated environmentally persistent free radicals on Fe(III)₂O₃/silica surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(2): 589—594.
- [5] Balakrishna S, Lomnicki S, McAvey K M, Cole R B, Dellinger B, Cormier S A. Environmentally persistent free radicals amplify ultrafine particle mediated cellular oxidative stress and cytotoxicity [J]. *Particle and Fibre Toxicology*, 2009, 6:11.
- [6] Dugas T R, Heber V Y, Dellinger B, Lomnicki S, Cormier S A, Varner K J. Environmentally persistent free radicals are redox active and more cytotoxic than the average Ultrafine Particle [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2009, 47, S121—S121.
- [7] Fahmy B, Ding L R, You D H, Lomnicki S, Dellinger B, Cormier S A. In vitro and in vivo assessment of pulmonary risk associated with exposure to combustion generated fine particles [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2010, 29(2): 173—182.
- [8] Vidrine R G, Dellinger B. Investigation of photolysis of PCDD/F congeners in soil matrix [J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2008, 235, 1054.
- [9] Maskos Z, Dellinger B. Formation of the secondary radicals from the aging of tobacco smoke [J]. *Energy Fuels* 2008, 22(1): 382—388.
- [10] Barriquello M F, Saab S D, Consolin N, Martin-Neto L. Electron paramagnetic resonance characterization of a humic acid-type polymer model [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2010, 21(12): 2302—2307.
- [11] 李芳柏,王旭刚,周顺桂,刘承帅. 红壤胶体铁氧化物界面有机氯的非生物转化研究进展 [J]. *生态环境*, 2006, 15(5): 1343—1351.
Li Fangbai, Wang Xugang, Zhou Shungui, Liu Chengshuai. Reviews on abiotic transformation of organochlorines on the interface of iron oxides and water in red soil colloids [J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(5):1343—1351. (in Chinese)
- [12] 兰叶青. 不同类型土壤对有机酸还原六价铬影响作用研究 [D]. 南京农业大学, 2010.
Lan Yeqing. Study the impact of different soil to organic acid reduction Cr(VI) [D]. Nanjing Agricultural University, 2010. (in Chinese with English abstract)
- [13] Kennedy I M. The health effects of combustion-generated aerosols [J]. *Proc. Combust. Inst.*, 2007, 31(2):2757—2770.
- [14] Cass G R, Hughes L A, Bhave P, Kleeman M J, Allen J O, Salmon L G. The chemical composition of atmospheric ultrafine particles [J]. *Phys. Eng. Sci.*, 2000, 358(1775):2581—2592.
- [15] Lighty J S, Veranth, J M, Sarofim A F. Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health [J]. *Air Waste Manage. Assoc.* 2000, 50(9): 1565—1618.
- [16] Allouis C, Beretta F, D'Alessio A. Structure of inorganic and carbonaceous particles emitted from heavy oil combustion [J]. *Chemosphere*, 2003, 1(10):1091—1096.
- [17] 刘菲菲. 改性纳米二氧化钛光降解室内 VOCs 中间产物分布及健康风险研究 [D]. 浙江大学, 2011.
Liu Feifei. Influence of modified TiO₂ on Intermediates Distributions and Health Risk of Photocatalytic Oxidation of VOCs in Indoor Air [D]. Zhejiang university, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [18] 鲍家泽. 能带结构和湿度与室内空气甲苯光催化降解中间产物及健康风险 [D]. 浙江大学 2011.
Bao Jiaye. The Influence of Band Structure and RH on Intermediates and Health Risk of Photocatalytic Oxidation of Toluene in Indoor Air [D]. Zhejiang university, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [19] 陈扬,齐奉明,杨超,叶为春. 甲醛在光催化降解反应中自由基中间体的电子顺磁共振研究 [J]. *化学学报*, 2009, (7): 671—674.
Chen Yang, Qi Fengming, Yang Chao, Ye Weichun, Wang Chunming. Investigation of Free Radical Intermediates of Formaldehyde Photocatalytic Degradation by Electron Paramagnetic Resonance [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, (7):671—674. (in Chinese with English abstract)
- [20] Wang X L, Li Y, Dong D M. Sorption of pentachlorophenol on surficial sediments: The roles of metal oxides and organic materials with co-existed copper present [J]. *Chemosphere*, 2008, 1(73):1—6.