

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.017

采用实验和密度泛函理论计算揭示吸光性环境介质 对多环芳烃光降解的影响机制*

邵建平¹ 陈景文^{1**} 谢 晴¹ 张思玉^{1,2}

(1. 工业生态与环境工程教育部重点实验室,大连理工大学环境学院,大连,116024;

2. 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,清华大学环境学院持久性有机污染物研究中心,北京,100084)

摘要 多环芳烃(PAHs)在环境中的光降解动力学受环境介质吸光组分的影响.为揭示介质吸光组分对PAHs光降解影响的内在机制,以吸光很弱的甲醇和吸光较强的丙酮和二甲基亚砜(DMSO)为模拟环境介质,考察不同吸光性溶剂介质对3种PAHs(菲、芘和苯并[a]芘)光解的影响;并采用密度泛函理论(DFT)计算,分析了溶剂分子光敏化能量/电子转移反应对PAHs光解的影响机制.结果表明,激发态的丙酮分子抑制了菲和芘的光解,而加快了苯并[a]芘的光解;激发态的DMSO分子抑制了菲的光解,促进了芘和苯并[a]芘的光解.过滤掉DMSO所吸收的部分光谱频段后,PAHs在DMSO中的光解速率与甲醇中的接近.DFT计算表明,激发态的丙酮或DMSO主要作为电子受体与PAHs发生光敏化电子转移反应,是影响PAHs光解的内在原因.

关键词 多环芳烃,光解,吸光性介质,DFT计算.

对于存在于植物/大气颗粒物/土壤表面,以及水体表层的多环芳烃(PAHs),光化学降解是其在环境中的一个重要消减途径^[1-2].已有研究表明,环境介质的组分对PAHs光解动力学有复杂的影响^[3-5],导致PAHs在水相、大气飞灰表面和松(杉)针表面的光解半减期($t_{1/2}$)有几个数量级的差别^[3-4,6].有些介质组分可以促进PAHs光解,如大气颗粒物中存在的醌酮类物质^[7]和水体中存在的富里酸^[8];有些介质组分则能抑制PAHs光解,如大气颗粒物中的飞灰和碳黑^[3]及松针中的蜡质成分^[9].环境介质影响污染物光降解的一个重要机制,是由于其光吸收所导致的光屏蔽和光敏化效应^[3-4,10-12].我们推测,不同环境介质组分吸光性的差异,以及不同介质组分与PAHs分子之间光致电子/能量转移反应(光敏化效应)的差异,是导致PAHs在不同环境介质中(表面)降解动力学发生变化的重要因素.为此,有必要揭示具有不同光吸收特性的环境介质对PAHs光降解影响的内在机制.显然,这种机理的揭示,有助于预测和评价PAHs在不同环境介质中(表面)的光化学行为.

鉴于环境介质的组成成分复杂多变,可采用有机溶剂(如甲醇、丙酮和环己烷等)来模拟环境介质成分,用于探究污染物在环境介质中(表面)的光化学行为^[13-15].甲醇和丙酮常用于模拟研究植物表皮成分对污染物光化学反应的影响^[14],二甲基亚砜(DMSO)常用于模拟生物系统的实验中^[16].通常,到达地球表面的太阳光的波长 $\lambda > 290$ nm,此种情况下,甲醇、DMSO和丙酮具有不同的光吸收能力.为此,本研究选用甲醇、DMSO和丙酮来模拟具有不同光吸收的环境介质成分,研究介质吸光性对3种代表性PAHs(3环的菲、4环的芘和5环的苯并[a]芘)光降解的影响机制.采用密度泛函理论(DFT)计算,来评价溶剂分子与PAHs分子间的光致能量/电子转移反应,以从微观角度揭示介质吸光组分对PAHs光化学转化影响的机制.

1 材料与amp;方法

1.1 材料及仪器

菲(98%)购买自TCI(Tokyo, Japan),芘(98%)和苯并[a]芘(96.5%)购自ACROS(New Jersey,

2013年1月16日收稿.

* 国家重点基础研究计划(973)课题(2013CB430403)和国家自然科学基金重点基金(21137001)资助.

** 通讯联系人, E-mail: jwchen@dlut.edu.cn

USA). 二甲基亚砜(DMSO)、丙酮、甲醇和乙腈均为色谱纯,购于 TEDIA 公司. 分光辐射光谱仪(SP-300i)购于美国 Acton Research 公司. UV-Vis 分光光度计(UV2300)由日本 Hitachi 公司生产. 光化学反应装置为 XPA-1 型旋转式光化学反应仪,购于南京胥江机电厂.

1.2 光解实验

以 300 W 高压汞灯为光源,采用 365 nm 主波长滤光片(光源透过率范围 260—420 nm)滤掉 DMSO 的大部分光吸收. 分别用甲醇、DMSO 和丙酮配制 PAHs 的储备液,置于冰箱中密封保存. 将储备液稀释至 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 用于光解实验. 光解液置于 30 mL 石英试管中进行光照,同时将一只装有同样光解液的试管用铝箔包好避光,置于反应箱中作为暗对照. 于特定时间取 1 mL 光解液于棕色色谱小瓶中,用于定量分析. 所有光解实验重复 3 遍.

PAHs 及溶剂的紫外-可见吸收光谱通过 UV-Vis 分光光度计测定. 溶剂的截止波长是通过将溶剂装入 1 cm 的石英比色皿,以空气为参比,逐渐降低入射光波长,测得溶剂的吸光度 $\text{Abs} = 1$ 时的波长. PAHs 的浓度采用安捷伦 HPLC-1100 配置荧光检测器(FLD)进行分析. 色谱柱为 Supelcosil LC-PAH 反相柱(250 mm \times 4.6 mm I. D., 粒径 5.0 μm),柱温箱温度 30 $^{\circ}\text{C}$,进样量 10 μL ,流动相为 100% 乙腈,流速 1 mL \cdot min $^{-1}$. 菲的激发波长为 250 nm,检测波长为 366 nm; 芘的激发波长为 270 nm,检测波长为 380 nm; 苯并[a]芘的激发波长为 260 nm,检测波长为 406 nm.

1.3 DFT 计算方法

溶剂分子可能通过能量/电子转移方式与 PAHs 分子相互作用^[17-18]. 以 $\text{D} + \text{A} \rightarrow \text{D}^{+\cdot} + \text{A}^{\cdot-}$ 反应为例,氧化还原反应的 Gibbs 能变(ΔG)可以通过反应中电子供体(D)的氧化电位和电子受体(A)的还原电位来计算^[19]: $\Delta G = E(\text{D}^{+\cdot}/\text{D}) - E(\text{A}/\text{A}^{\cdot-})$, $E(\text{D}^{+\cdot}/\text{D})$ 表示电子供体的氧化电位, $E(\text{A}/\text{A}^{\cdot-})$ 表示电子受体的还原电位. 电子供体的垂直电离能(VIE_{D})和电子受体的垂直电子亲和势(VEA_{A})可分别用电子供体的氧化电位和电子受体的还原电位来表示^[19],即: $\text{VIE}_{\text{D}} = E(\text{D}^{+\cdot}/\text{D}) + \text{常数}$, $\text{VEA}_{\text{A}} = E(\text{A}/\text{A}^{\cdot-}) + \text{常数}$. 所以, $\Delta G = \text{VIE}_{\text{D}} - \text{VEA}_{\text{A}}$ ^[19-21]. 如果电子供体或者电子受体处于激发态时,计算反应的 ΔG 时还需要考虑电子供体或者电子受体的垂直跃迁能(E_{D}^* 或 E_{A}^*). 由于激发态供体的电离能 $\text{VIE}_{\text{D}}^* < \text{基态时供体的 } \text{VIE}_{\text{D}}$, 激发态受体的电子亲和势 $\text{VEA}_{\text{A}}^* > \text{基态时受体的 } \text{VEA}_{\text{A}}$, 所以有: $\text{VIE}_{\text{D}}^* = \text{VIE}_{\text{D}} - E_{\text{D}}^*$, $\text{VEA}_{\text{A}}^* = \text{VEA}_{\text{A}} + E_{\text{A}}^*$, $\Delta G = \text{VIE}_{\text{D}}^* - \text{VEA}_{\text{A}} = \text{VIE}_{\text{D}} - \text{VEA}_{\text{A}} - E_{\text{D}}^*$, $\Delta G = \text{VIE}_{\text{D}} - \text{VEA}_{\text{A}}^* = \text{VIE}_{\text{D}} - \text{VEA}_{\text{A}} - E_{\text{A}}^*$. 以激发三线态为例,溶剂分子与 PAHs 间光致能量/电子转移的反应类型及计算过程如图 1 所示,包括如下 4 个路径:

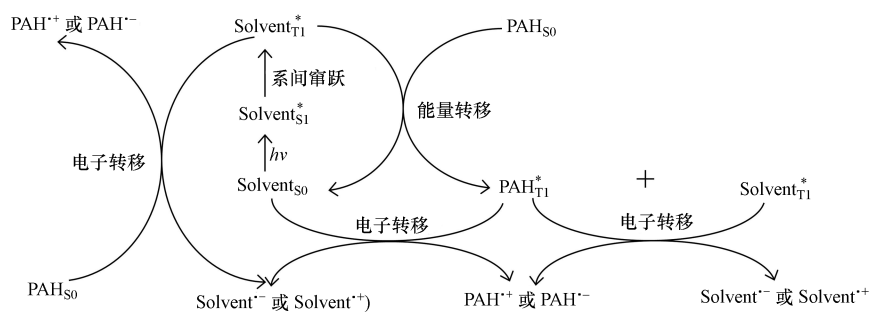


图 1 溶剂分子(Solvent)与 PAHs 间光致能量/电子转移反应路径

Fig. 1 Photoinduced energy/electron transfer pathways between solvent molecules and PAHs

(1) 激发三线态的溶剂分子($\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$)通过能量转移敏化基态 PAHs(PAH_{S_0})生成激发三线态 PAHs($\text{PAH}_{\text{T}_1}^*$)的反应: $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^* + \text{PAH}_{\text{S}_0} \rightarrow \text{PAH}_{\text{T}_1}^* + \text{Solvent}_{\text{S}_0}$, 其中 S_0 代表基态, T_1 代表第一激发三线态, 通过比较溶剂分子和 PAHs 的 T_1 态垂直跃迁能(E_{T_1}), 判断能量转移能否发生.

(2) $\text{PAH}_{\text{T}_1}^*$ 转移电子给 $\text{Solvent}_{\text{S}_0}$ 的反应: $\text{PAH}_{\text{T}_1}^* + \text{Solvent}_{\text{S}_0} \rightarrow \text{PAH}^{\cdot+} + \text{Solvent}^{\cdot-}$, 该电子转移反应的自由能 $\Delta G_1 = \text{VIE}_{\text{T}_1}(\text{PAHs}) - \text{VEA}_{\text{S}_0}(\text{Solvent})$; $\text{PAH}_{\text{T}_1}^*$ 从 $\text{Solvent}_{\text{S}_0}$ 获得电子的反应: $\text{PAH}_{\text{T}_1}^* + \text{Solvent}_{\text{S}_0} \rightarrow \text{PAH}^{\cdot-} + \text{Solvent}^{\cdot+}$, 该反应的自由能 $\Delta G_2 = \text{VIE}_{\text{S}_0}(\text{Solvent}) - \text{VEA}_{\text{T}_1}(\text{PAHs})$.

(3) $\text{PAH}_{\text{T}_1}^*$ 转移电子给 $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$ 的反应: $\text{PAH}_{\text{T}_1}^* + \text{Solvent}_{\text{T}_1}^* \rightarrow \text{PAH}^{\cdot+} + \text{Solvent}^{\cdot-}$, 该反应的自由能

$\Delta G_3 = \text{VIE}_{\text{T}_1}(\text{PAHs}) - \text{VEA}_{\text{T}_1}(\text{Solvent})$; $\text{PAH}_{\text{T}_1}^*$ 从 $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$ 获得电子的反应: $\text{PAH}_{\text{T}_1}^* + \text{Solvent}_{\text{T}_1}^* \rightarrow \text{PAH}^- + \text{Solvent}^+$, 该反应的自由能 $\Delta G_4 = \text{VIE}_{\text{T}_1}(\text{Solvent}) - \text{VEA}_{\text{T}_1}(\text{PAHs})$.

(4) $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$ 从 PAH_{S_0} 获得电子的反应: $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^* + \text{PAH}_{\text{S}_0} \rightarrow \text{PAH}^{\cdot+} + \text{Solvent}^{\cdot-}$, 该反应的自由能 $\Delta G_5 = \text{VIE}_{\text{S}_0}(\text{PAHs}) - \text{VEA}_{\text{T}_1}(\text{Solvent})$; $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$ 转移电子给 PAH_{S_0} 的反应: $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^* + \text{PAH}_{\text{S}_0} \rightarrow \text{PAH}^{\cdot-} + \text{Solvent}^{\cdot+}$, 该反应的自由能 $\Delta G_6 = \text{VIE}_{\text{T}_1}(\text{Solvent}) - \text{VEA}_{\text{S}_0}(\text{PAHs})$.

对于垂直电离能和电子亲和势的计算, 基态垂直电离能 (VIE_{S_0}) 为分子稳定结构时失去一个电子的能量减去其稳定结构时的能量; 基态的电子亲和势 (VEA_{S_0}) 为分子稳定结构时的能量减去其获得一个电子后的能量; 激发三线态的垂直电离能 (VIE_{T_1}) 通过 VIE_{S_0} 减去其垂直跃迁能获得; 激发态的垂直电子亲和势 (VEA_{T_1}) 通过 VEA_{S_0} 加上其垂直跃迁能获得. VIE 越小, 提供电子的能力越强, VEA 越大, 获得电子的能力越大. 此外, 还计算了溶剂分子与 PAHs 分子在激发单线态 (S_1) 上的能量/电子转移的反应途径.

所有 DFT 计算均通过 Gaussian 09 软件包^[22]实现. 在 B3LYP/6-311G++(d,p) 水平, 对分子进行结构优化. 优化得到的稳定结构, 通过频率分析确定没有虚频, 并用于 E_{T_1} 、 VIE 和 VEA 的计算. 以上计算, 均通过自洽反应场 (SCRF) 的极性连续介质模型 (IEFPCM)^[23]来考虑溶剂的影响.

2 结果与讨论

2.1 PAHs 在不同溶剂中的吸光性质

甲醇、丙酮和 DMSO 的紫外-可见吸收光谱及光源发射光谱如图 2 所示. 甲醇、丙酮和 DMSO 的截止波长分别为 204 nm、328 nm 和 262 nm. 低于截止波长时, 认为溶剂是光学不透明的. 从光源发射光谱 (图 2) 可以看出, 在实验室模拟光源条件下, 甲醇基本不吸收入射光; 丙酮在 300 W 高压汞灯及加上 365 nm 滤光片后均能吸收大部分入射光; DMSO 可吸收 300 W 高压汞灯下的大部分入射光 ($\lambda < 310$ nm), 加上 365 nm 滤光片后 DMSO 仅能吸收小部分入射光 ($280 \text{ nm} < \lambda < 310 \text{ nm}$).

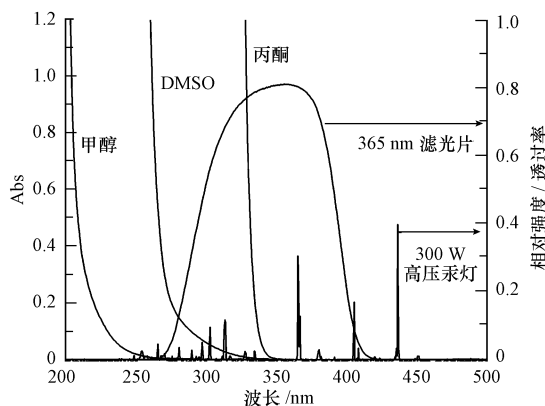


图 2 300 W 高压汞灯的发射光谱、滤光片的透过率及溶剂 (甲醇、丙酮和 DMSO) 的紫外-可见吸收光谱
Fig. 2 Emission spectrum of the 300 W high pressure mercury lamp, the transmittance ratio of the filters, and UV-Vis absorption spectra of the solvents (methanol, acetone and DMSO)

PAHs 在甲醇、丙酮和 DMSO 中的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示. 甲醇的截止波长为 204 nm, 因此对 PAHs 光吸收的影响较小. 与甲醇相比, PAHs 在丙酮和 DMSO 中的吸收峰明显减弱, 甚至有一些吸收峰消失. 例如, 菲在丙酮中没有光吸收产生. 这主要是由于丙酮和 DMSO 与 PAHs 的吸收光谱重叠较大, 因此二者作为溶剂时吸收了大部分入射光, 阻碍了 PAHs 的光吸收.

2.2 PAHs 在甲醇、丙酮和二甲基亚砜中的光解动力学

暗对照实验中, 菲、芘和苯并[a]芘在甲醇、丙酮和 DMSO 中均未发生降解. 光照条件下, PAHs 在 3 种溶剂中均发生显著降解, 光解均符合一级反应动力学 ($r^2 > 0.99$, $P < 0.001$), 速率常数 (k) 和半减期 ($t_{1/2}$) 列于表 1 中. 丙酮抑制菲和芘的光解, $k_{\text{丙酮}}$ 均小于同条件下的 $k_{\text{甲醇}}$, 但促进苯并[a]芘的光解 ($k_{\text{丙酮}}$ 约为同条件下 $k_{\text{甲醇}}$ 的 2—3 倍). DMSO 对 PAHs 光解的影响依赖于 DMSO 的吸光变化: 在 DMSO 能

吸收大部分入射光时(300 W 高压汞灯), 苊和苯并[a]苊在 DMSO 中的光解快于甲醇中的光解, 菲在 DMSO 中光解则较慢; 当采用 365 nm 滤光片滤掉 DMSO 部分光吸收后, 3 种 PAHs 在 DMSO 中的光解速率均接近其在甲醇中的光解速率。

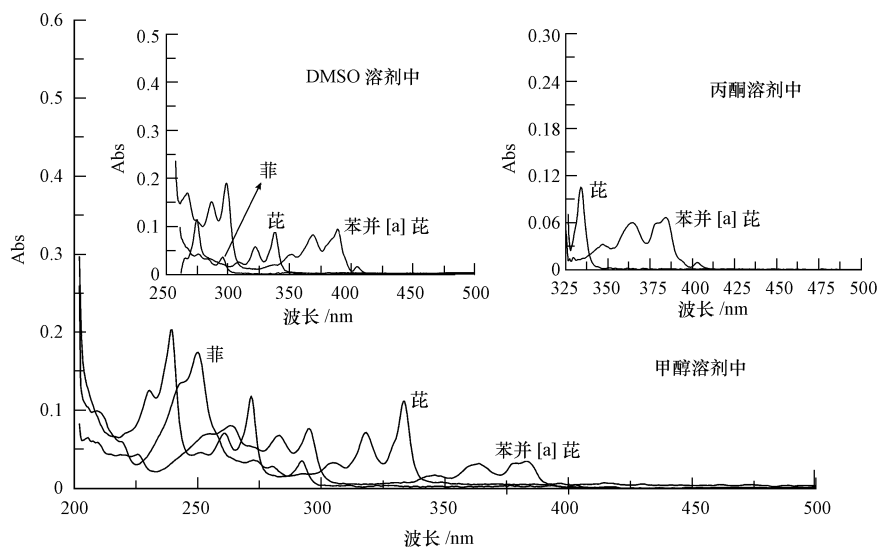


图3 PAHs在甲醇、丙酮和DMSO中的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of the three PAHs in methanol, acetone and DMSO

表1 PAHs在甲醇、丙酮和DMSO中的光解速率常数(k)和半衰期($t_{1/2}$)

Table 1 Photodegradation rate constants (k) and half-lives ($t_{1/2}$) of the three PAHs in methanol, acetone and DMSO

| PAHs | 300 W 高压汞灯 | | | | 300 W 高压汞灯 + 365 nm 滤光片 | | |
|--------|------------|----------------------------------|----------------------|------|----------------------------------|----------------------|--|
| | 溶剂 | $k(\times 10^3)/\text{min}^{-1}$ | $t_{1/2}/\text{min}$ | 溶剂 | $k(\times 10^3)/\text{min}^{-1}$ | $t_{1/2}/\text{min}$ | |
| 菲 | 甲醇 | 8.92 ± 0.13 | 77.7 | 甲醇 | 1.14 ± 0.22 | 608.1 | |
| | 丙酮 | 0.36 ± 0.02 | 1925.4 | 丙酮 | 0.16 ± 0.11 | 4332.2 | |
| | DMSO | 2.38 ± 0.07 | 291.2 | DMSO | 1.34 ± 0.03 | 517.3 | |
| 苊 | 甲醇 | 6.98 ± 0.03 | 99.3 | 甲醇 | 4.24 ± 0.19 | 163.5 | |
| | 丙酮 | 1.52 ± 0.04 | 456.0 | 丙酮 | 2.73 ± 0.51 | 253.9 | |
| | DMSO | 23.89 ± 1.1 | 29.0 | DMSO | 4.63 ± 0.09 | 149.7 | |
| 苯并[a]苊 | 甲醇 | 17.22 ± 0.22 | 40.3 | 甲醇 | 7.36 ± 0.27 | 94.2 | |
| | 丙酮 | 58.87 ± 1.89 | 11.8 | 丙酮 | 17.84 ± 0.24 | 38.9 | |
| | DMSO | 83.96 ± 1.15 | 8.3 | DMSO | 6.45 ± 0.09 | 107.5 | |

根据 PAHs 吸收光谱(图3)可知, 甲醇对 PAHs 的光吸收几乎无影响, 因此可以认为 PAHs 在甲醇中的光解主要由其自身吸光跃迁至激发态引起; 丙酮和 DMSO 在不同程度上阻碍 3 种 PAHs 的光吸收, 即对 PAHs 的光解具有光屏蔽抑制作用。但是动力学实验结果表明, 丙酮可抑制菲和苊的光解, 对苯并[a]苊的光解却表现为促进作用。类似, DMSO 抑制菲光解, 却促进苊和苯并[a]苊的光解, 说明丙酮和 DMSO 对 PAHs 的光解的影响, 除了光屏蔽作用外还存在其它影响机制。当通过滤光片滤去溶剂的一部分光吸收后, 溶剂吸光变化对 PAHs 光解的影响发生变化。例如, DMSO 对 3 种 PAHs 的光解几乎没有显著影响($k_{\text{DMSO}} \approx k_{\text{甲醇}}$), 说明溶剂吸光产生激发态可能是影响 PAHs 光解的另一个重要因素。加上滤光片前后, 丙酮和 DMSO 对 PAHs 光解影响的差异, 说明溶剂激发态性质决定其对 PAHs 光解的影响。

2.3 溶剂激发态性质及对 PAHs 光解的影响机制

采用 DFT 计算得到的与溶剂分子和 PAHs 间光致能量/电子转移反应相关的 E_{T1} 、VIE 和 VEA 值列于表 2 中。由于在实验模拟光源下, 甲醇基本不吸收入射光, 因此不对其激发态的性质进行讨论。对于丙酮和 DMSO, 均有 $E_{\text{T1}}(\text{Solvent}) > E_{\text{T1}}(\text{PAHs})$, 说明激发三线态的丙酮和 DMSO 均能通过能量转移敏化 PAHs 生成 PAHs 激发三线态(PAH_{T1}^*), 即 $\text{Solvent}_{\text{T1}}^* + \text{PAH}_{\text{S0}} \rightarrow \text{PAH}_{\text{T1}}^* + \text{Solvent}_{\text{S0}}$ 。所生成的 PAH_{T1}^* 可能继续与 $\text{Solvent}_{\text{S0}}$ 或 $\text{Solvent}_{\text{T1}}^*$ 发生电子转移反应, 反应的 Gibbs 能变(ΔG)列于表 3 中。 PAH_{T1}^* 与 $\text{Solvent}_{\text{S0}}$ 间电子转移反应, 即 $\text{PAH}_{\text{T1}}^* + \text{Solvent}_{\text{S0}} \rightarrow \text{PAH}^{\cdot\cdot} + \text{Solvent}^{\cdot\cdot-}$ 和 $\text{PAH}_{\text{T1}}^* + \text{Solvent}_{\text{S0}} \rightarrow \text{PAH}^{\cdot\cdot-} + \text{Solvent}^{\cdot\cdot+}$, ΔG_1 和

ΔG_2 值均 > 0 , 说明反应不能自发发生. $\text{PAH}_{\text{T}_1}^*$ 与 $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$ 间的电子转移反应, 即 $\text{PAH}_{\text{T}_1}^* + \text{Solvent}_{\text{T}_1}^* \rightarrow \text{PAH}^{\cdot+} + \text{Solvent}^{\cdot-}$ 和 $\text{PAH}_{\text{T}_1}^* + \text{Solvent}_{\text{T}_1}^* \rightarrow \text{PAH}^{\cdot-} + \text{Solvent}^{\cdot+}$, ΔG_3 和 ΔG_4 值均 < 0 , 说明反应均能自发发生. $\text{PAH}_{\text{T}_1}^*$ 参与反应的计算结果与动力学实验中丙酮和 DMSO 对 PAHs 光解的促进/抑制结果不一致, 说明激发态的丙酮和 DMSO 与 PAHs 间光致能量转移生成 $\text{PAH}_{\text{T}_1}^*$ 不是影响 PAHs 光解的主要因素.

表 2 溶剂分子(丙酮、DMSO 和甲醇)和 PAHs 的垂直跃迁能(E_{T_1})、垂直电离能(VIE)和垂直电子亲和势(VEA) (eV)

Table 2 Vertical transition energies (E_{T_1}), vertical ionization energies (VIE) and vertical electron affinities (VEA) for the PAHs and the solvent molecules (acetone, DMSO and methanol) (eV)

| 化合物 | 溶剂 | E_{T_1} | VIE _{S₀} | VEA _{S₀} | VIE _{T₁} | VEA _{T₁} |
|--------|------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 丙酮 | 丙酮 | 3.92 | 7.33 | 1.56 | 3.40 | 5.48 |
| DMSO | DMSO | 4.99 | 6.51 | 0.83 | 1.52 | 5.82 |
| 甲醇 | 甲醇 | — | 7.89 | 1.12 | — | — |
| 菲 | 丙酮 | 2.78 | 6.00 | 1.93 | 3.22 | 4.71 |
| | DMSO | 2.78 | 5.96 | 1.99 | 3.18 | 4.77 |
| | 甲醇 | 2.78 | 5.97 | 1.97 | 3.19 | 4.75 |
| 芘 | 丙酮 | 2.16 | 5.62 | 2.32 | 3.46 | 4.48 |
| | DMSO | 2.16 | 5.58 | 2.37 | 3.42 | 4.53 |
| | 甲醇 | 2.16 | 5.59 | 2.35 | 3.43 | 4.51 |
| 苯并[a]芘 | 丙酮 | 1.83 | 5.38 | 2.55 | 3.55 | 4.38 |
| | DMSO | 1.83 | 5.36 | 2.60 | 3.53 | 4.43 |
| | 甲醇 | 1.83 | 5.37 | 2.58 | 3.54 | 4.41 |

$\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$ 与 PAHs 分子间发生光致电子转移反应, 即 $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^* + \text{PAH}_{\text{S}_0} \rightarrow \text{PAH}^{\cdot+} + \text{Solvent}^{\cdot-}$ 和 $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^* + \text{PAH}_{\text{S}_0} \rightarrow \text{PAH}^{\cdot-} + \text{Solvent}^{\cdot+}$, 反应的 ΔG_5 和 ΔG_6 值列于表 3 中. 结果表明, 菲不能自发地转移电子给激发态的丙酮和 DMSO 分子 ($\Delta G_5 > 0$). 芘不能自发地向激发态丙酮分子转移电子 ($\Delta G_5 > 0$), 但能自发地向激发态 DMSO 分子转移电子 ($\Delta G_5 < 0$). 苯并[a]芘能自发地向激发态的丙酮和 DMSO 分子转移电子 ($\Delta G_5 < 0$). 这说明激发态的丙酮和 DMSO 通过电子转移敏化不同 PAHs 生成 PAHs 阳离子的能力是不同的, 该结果与动力学实验中丙酮和 DMSO 对 PAHs 光解的促进/抑制结果一致. 另外, 从 $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$ 转移电子给 PAHs 反应的 ΔG_6 值, 可以看出激发态丙酮分子不能自发将电子转移给苯并[a]芘 ($\Delta G_6 > 0$), 激发态 DMSO 分子能自发转移电子给菲 ($\Delta G_6 < 0$). 这与实验中丙酮促进苯并[a]芘光解, DMSO 抑制菲的光解结果相悖, 表明激发态的丙酮和 DMSO 电子转移给 PAHs 的反应对 PAHs 光解动力学的影响很小. $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$ 与 PAHs 间电子转移反应的计算结果说明 PAHs 主要通过生成 PAHs 阳离子自由基发生光解. 因此, 激发态的丙酮和 DMSO 分子等电子受体的存在能促进 PAHs 阳离子自由基的生成, 从而促进 PAHs 光解.

本文重点讨论了 PAHs 与溶剂分子在激发三线态上的反应, 其原因主要在于: 激发三线态的寿命比较长^[24], 光化学反应在激发三线态发生的可能性更大. 热力学计算结果还表明, 激发单线态的丙酮和 DMSO 均能通过能量转移敏化 PAHs 生成 PAHs 激发单线态 ($\text{PAH}_{\text{S}_1}^*$); $\text{PAH}_{\text{S}_1}^*$ 与 $\text{Solvent}_{\text{S}_0}$ 间电子转移不能自发发生; $\text{PAH}_{\text{S}_1}^*$ 或 $\text{PAH}_{\text{T}_1}^*$ 与 $\text{Solvent}_{\text{S}_1}^*$ 或 $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$ 间均能发生自发的电子转移反应; PAHs 能自发地向 $\text{Solvent}_{\text{S}_1}^*$ 转移电子; 从 $\text{Solvent}_{\text{S}_1}^*$ 向 PAHs 转移电子的反应与 $\text{Solvent}_{\text{T}_1}^*$ 转移电子给 PAHs 的结果相同.

此前的研究认为 PAHs 的光解主要有两种机制^[10,25]: 一是 PAHs 与氧分子光致能量转移生成单线态氧引发的光降解; 二是 PAHs 光致电子转移给氧气等电子受体生成 PAHs 阳离子自由基引发的光降解. 相比于溶液中氧气获得电子的能力 ($\text{EA}(\text{O}_2) = 3.68 \text{ eV}$)^[20-21], 激发态三线态的丙酮和 DMSO 分子更易获得电子 ($\text{VEA}_{\text{T}_1} > 5.48 \text{ eV}$, 表 2), 因而对于 PAHs 光解的影响较氧分子更显著. 本课题组前期研究发现, 溶剂获得电子的能力是影响 PAHs 光解的重要因素^[26]. 为此, 介质吸光组分激发三态获得电子的能力越大, 越利于 PAHs 阳离子自由基的生成, 则越有利于引发 PAHs 的光解. 本实验发现激发态 DMSO 分子对 PAHs 光解的促进作用强于激发态丙酮分子, 一个重要原因就是激发三线态 DMSO 分子的 VEA (5.82 eV) 强于激发三线态丙酮分子的 VEA (5.48 eV), 即激发三线态 DMSO 获得电子的能力更强.

表 3 溶剂分子与 PAHs 间光致电子转移反应的 $\Delta G_1 - \Delta G_6$ 值 (eV)Table 3 Gibbs free energy values from ΔG_1 to ΔG_6 of the photoinduced electron transfer reactions between the solvent molecules and the PAHs (eV)

| PAHs | 溶剂 | ΔG_1 | ΔG_2 | ΔG_3 | ΔG_4 | ΔG_5 | ΔG_6 | 实验 ^a |
|--------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|
| 菲 | 丙酮 | 1.66 | 2.62 | -2.26 | -1.31 | 0.52 | 1.47 | 抑制 |
| | DMSO | 2.35 | 1.74 | -2.64 | -3.25 | 0.14 | -0.47 | 抑制 |
| | 甲醇 | 2.07 | 3.14 | — | — | — | — | — |
| 芘 | 丙酮 | 1.90 | 2.85 | -2.02 | -1.08 | 0.14 | 1.08 | 抑制 |
| | DMSO | 2.59 | 1.98 | -2.4 | -3.01 | -0.24 | -0.85 | 促进 |
| | 甲醇 | 2.31 | 3.38 | — | — | — | — | — |
| 苯并[a]芘 | 丙酮 | 1.99 | 2.95 | -1.93 | -0.98 | -0.1 | 0.85 | 促进 |
| | DMSO | 2.70 | 2.08 | -2.29 | -2.91 | -0.46 | -1.08 | 促进 |
| | 甲醇 | 2.42 | 3.48 | — | — | — | — | — |

注:^a抑制或促进是与 PAHs 在甲醇中的光解相比较。

本研究中吸光性介质光敏化 PAHs 能量/电子转移途径的计算方法,还可以用来预测环境介质中其它吸光性成分对 PAHs 以及其它污染物光解的影响,如水体中存在的腐殖酸、大气颗粒物中存在的醌酮类物质及植物表皮中存在的蜡质成分等。

3 结论

PAHs 在不同吸光介质(甲醇、丙酮和 DMSO)中的光解动力学不同. 介质吸光组分光敏化 PAHs 电子转移能力的差异是影响 PAHs 光解动力学的内在机制. 吸光性介质组分激发三线态分子获得电子能力越强,越有利于生成 PAHs 阳离子自由基,进而越有利促进 PAHs 光解. 揭示 PAHs 在不同类型环境介质中(表面)的光化学反应机理,对于预测 PAHs 类污染物的环境光化学行为具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Lee R F, Gardner W S, Anderson J W, et al. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures [J]. Environmental Science Technology, 1978, 12(7): 832-838
- [2] Kochany J, Maguire R J. Abiotic transformations of polynuclear aromatic hydrocarbons and polynuclear aromatic nitrogen heterocycles in aquatic environments [J]. Science of the Total Environment, 1994, 144: 17-31
- [3] Behymer T D, Hites R A. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates [J]. Environmental Science Technology, 1985, 19(10): 1004-1006
- [4] Niu J F, Chen J W, Martens D, et al. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on spruce [*Picea abies* (L.) Karst.] needles under sunlight irradiation [J]. Environmental Pollution, 2003, 123(1): 39-45
- [5] Li C M, Mu J Z, Zhang Y. Study on effects of cyclodextrins on the photolysis of dissolved anthracene by fluorometry [J]. Luminescence: The Journal of Biological and Chemical Luminescence, 2005, 20(4/5): 261-265
- [6] Fasnacht M P, Blough N V. Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science Technology, 2003, 36(20): 4364-4369
- [7] Jang M, Mcdow S R. Benz[a]anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols [J]. Environmental Science Technology, 1995, 29: 2654-2660
- [8] Zhao X H, Hu X K, Hwang H M. Effects of riboflavin on the phototransformation of benzo[a]pyrene [J]. Chemosphere, 2006, 63(7): 1116-1123
- [9] Wang D G, Chen J W, Xu Z, et al. Disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on surfaces of pine [*Pinus thunbergii*] needles under irradiation of sunlight: Volatilization and photolysis [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(25): 4583-4591
- [10] Fasnacht M P, Blough N V. Mechanisms of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science Technology, 2003, 37(24): 5767-5772
- [11] Zhang M J, Yang X, Xian Q M, et al. Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances [J]. Chemosphere, 2006, 63(3): 378-386
- [12] Venkatesh R, Harrison S K. Photolytic degradation of 2,4-D on Zea mays leaves [J]. Weed Science, 1999, 47(3): 262-269
- [13] Feilberg A, Nielsen T. Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols [J]. Environmental

- Science Technology, 2001, 35(1): 108-113
- [14] Katagi T. Photodegradation of pesticides on plant and soil surface [J]. Reviews of Environment Contamination and Toxicology, 2004, 182: 1-195
- [15] Feilberg A, Nielsen T. Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science Technology, 2000, 34(5): 789-797
- [16] Mallakin A, McConkey B J, Miao G B, et al. Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: Anthracene photooxidation products [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1999, 43(2): 204-212
- [17] Chu W, Tsui S M. Photo-sensitization of diazodisperse dye in aqueous acetone [J]. Chemosphere, 1999, 39(10): 1667-1677
- [18] Inbar S, Linschitz H, Cohen S. Nanosecond flash studies of reduction of benzophenone by aliphatic amines-Quantum yields and kinetic isotope effects [J]. Journal of Chemical Society, 1981, 103: 1048-1054
- [19] Kavarnos G J, Turro N J. Photosensitization by reversible electron-transfer: Theories, experimental evidence, and examples [J]. Chemical Reviews, 1986, 86(2): 401-449
- [20] Wang Y, Chen J W, Ge L K, et al. Experimental and theoretical studies on the photoinduced acute toxicity of a series of anthraquinone derivatives towards the water flea (*Daphnia magna*) [J]. Dyes Pigments, 2009, 83(3): 276-280
- [21] Zhang S Y, Chen J W, Qiao X L, et al. Quantum chemical investigation and experimental verification on the aquatic photochemistry of the sunscreen 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid [J]. Environmental Science Technology, 2010, 44(19): 7484-7490
- [22] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A.02 [CP]. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT., 2009
- [23] Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models [J]. Chemical Reviews, 2005, 105(8): 2999-3093
- [24] Montalti M, Credi A, Prodi L, et al. Handbook of photochemistry (third edition) [M]. CRC Press, 2006: 83-301
- [25] Miller J S, Olejnik D. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. Water Research, 2001, 35(1): 233-243
- [26] Shao J P, Chen J W, Xie Q, et al. Electron-accepting potential of solvents determines photolysis rates of polycyclic aromatic hydrocarbons: Experimental and density functional theory study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/3): 173-177

Employing experiment and density functional theory calculation to unveil the effects of light-absorbing media on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons

SHAO Jianping¹ CHEN Jingwen¹ XIE Qing¹ ZHANG Siyu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (MOE), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, POPs Research Center, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

ABSTRACT

Photodegradation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) strongly depends on the effects of light-absorbing constituents of the environmental media. In order to unveil the effects of the light-absorbing constituents on the photodegradation of PAHs, three solvents (methanol, acetone and dimethylsulfoxide) were selected to model the light-absorbing constituents of environmental media, and were employed in a simulated photodegradation experiment for three PAHs (phenanthrene, pyrene and benzo[a]pyrene). Among the three solvents, methanol has very weak sunlight absorbance, while acetone and dimethylsulfoxide (DMSO) have strong sunlight absorbance. The photoinduced electron/energy transfer reactions between the solvents and PAHs were analyzed with the aid of density functional theory (DFT) calculation. The results indicated that acetone significantly inhibited the photodegradation rate of phenanthrene and pyrene, but enhanced the photodegradation of benzo[a]pyrene. DMSO significantly inhibited the photodegradation rate of phenanthrene, but enhanced the photodegradation of pyrene and benzo[a]pyrene. After filtering out the light-absorption of DMSO, the photodegradation rate constants of the three PAHs in DMSO were similar to those in methanol. The computational results indicated that the electron transfer from PAHs to the excited state acetone (or DMSO) is the main reason which influenced the PAHs photodegradation.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, photodegradation, light-absorbing media, DFT prediction.