

第三章 光 解

吸收光的物质往往将光源的辐射能转换为热能,而具有紫外和可见光吸收性质的分子得到有效能量后可能发生化学反应。生物圈中与光有关的化学过程中,最重要的莫过于植物的光合作用,它所产生的还原态、高能量化合物驱动了生态系统中的其他过程。环境中的有机物吸收阳光或者经人工光源辐照后,可以发生光化学转化。由于这些转化往往涉及化合物的分解,所以在环境科学领域通常将污染物的这类转化途径称为光解或光降解。

直接光解
间接光解
光敏化剂

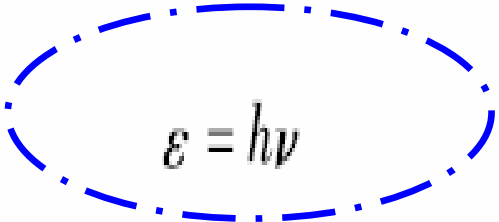
环境中普遍存在着化学污染物吸收阳光而产生的直接光解作用以及光敏化剂存在下的间接光分解作用。光解是有机污染物在环境中的重要归趋之一。光解作用是一个真正的污染物分解过程,因为它不可逆地改变了反应分子。虽然有毒有机污染物光解后的产物毒性往往降低,或更容易发生微生物降解和化学水解,但是并不尽然。了解化学品光解后的产物信息有助于全面评价其生态风险。

光化学基础

光是一种电磁辐射,具有波动和微粒二重性。光化学既与电磁辐射有关,又与物质的相互作用有关,所以光化学处于化学和物理的交叉点。在讨论有机物的光化学过程时,有必要简单介绍光的吸收和发射等物理过程。

可见光的波长范围是 400 ~ 800 nm, 紫外光波长为 150 ~ 400 nm, 近红外光的波长为 800 ~ 30 000 nm。一般把 315 ~ 400 nm 段称为 UV - A, 把 280 ~ 315 nm 段称为 UV - B, 而把 150 ~ 280 nm 段称为 UV - C。由于大气成分的过滤作用, 到达地表的阳光紫外线只有 UV - A 和 UV - B 段, 而没有 UV - C 段。

光子的能量随光波长增大而下降, 因为一个光子的能量 ε 为


$$\varepsilon = h\nu$$

(3-1)

而波长

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$\varepsilon = h \frac{c}{\lambda} \quad (3-2)$$

式中： h ——普朗克常数；

c ——光速；

ν ——频率。

光物理与光化学

分子中各种能级的大小以转动为最小,然后是振动、电子、核,依次增大。基态分子吸收光子后就被激发,激发转动、振动能级所需的能量较小,但分子处于转动或振动激发态时仍不会发生化学变化。只有较高的能量,使分子出现电子激发态时,光化学反应才有可能在这些电子激发态中进行。

光物理过程

光化学过程

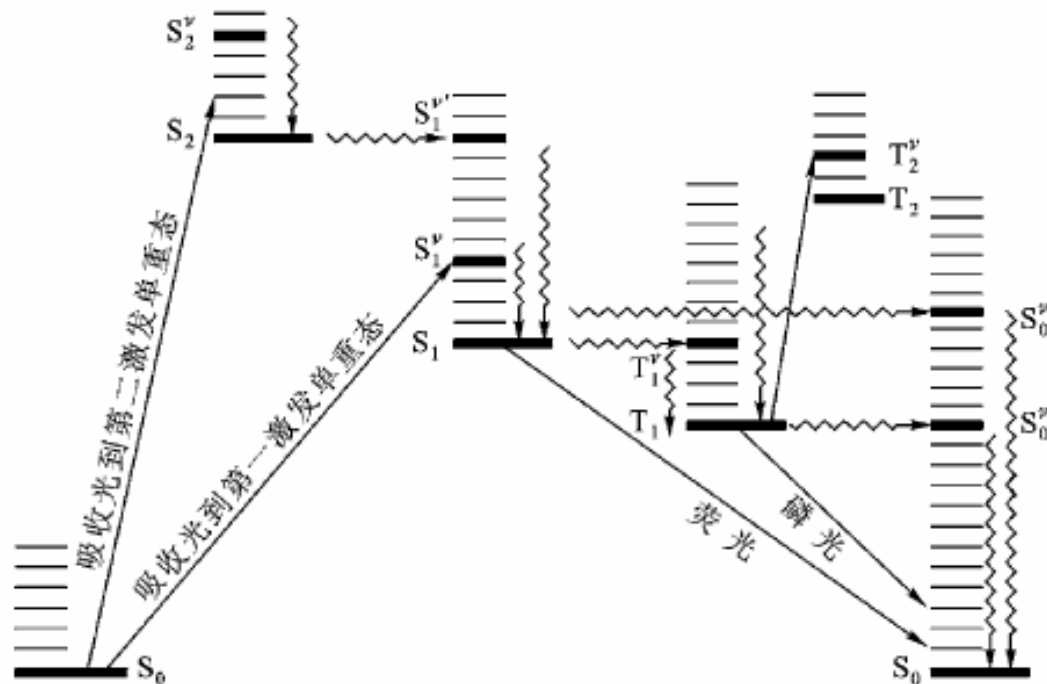


图 3-1 雅布伦斯基图

(引自何敏等, 1990)

分子吸收光子被激发后的各种光物理过程可用雅布伦斯基C Jablonski图来示意说明。图中垂直向上代表能量逐步增加，水平方向没有物理意义。 S_0 表示电子基态，当电子被激发时，有以下两种情况：

- 1) 激发态中两电子自旋反平行，仍属S态，称为单重态，图3-1中 S_1 和 S_2 分别表示第一和第二激发单重态；
- 2) 当激发电子为自旋平行时，由于电子总自旋角动量在磁场方向可以有3个不同的分量，故称为三重态(简称T态)，图中 T_1 和 T_2 表示第一和第二两个三重态。
- 3) 图中水平方向较短的线表示振动能级，水平方向较长的线表示电子能级(转动能级应在每一振动能级之间，图中未标出)。

分子吸收光谱

- 当分子吸收较强的光子其电子从基态(S_0)被激发至高能级上时可获得分子吸收光谱，由于在电子被激发的同时，振动和转动也被激发，所以分子吸收光谱有相当宽的吸收带。
- 原则上每一个激发态都可以通过发射光子降低自身的能量而退活化到基态。对于孤立原子，发射波长和吸收波长是相同的。

发射光谱（荧光和磷光）

- 在实际情形中，激发分子的失活有许多途径，主要分为辐射跃迁、无辐射跃迁和分子间能量转移有3种。前两种衰减是分子内部的能量传递过程，第三种则是分子间的能量传递过程。图3—1中实线箭头表示有辐射步骤。
- 当激发分子从激发单重态 S_1 的某一能态跃迁到基态 S_0 的某一能态时所发射的辐射称为荧光，即 $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ，这种发射寿命很短，大约只有 10^{-8} s的数量级，所以一切断光源，荧光立即停止。当激发分子从 T_1 跃迁到 S_0 即 $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ，所发射的辐射称为磷光，它发生在多重性不同态间向基态的跃迁，磷光发射寿命较长，有时可保持数秒钟。

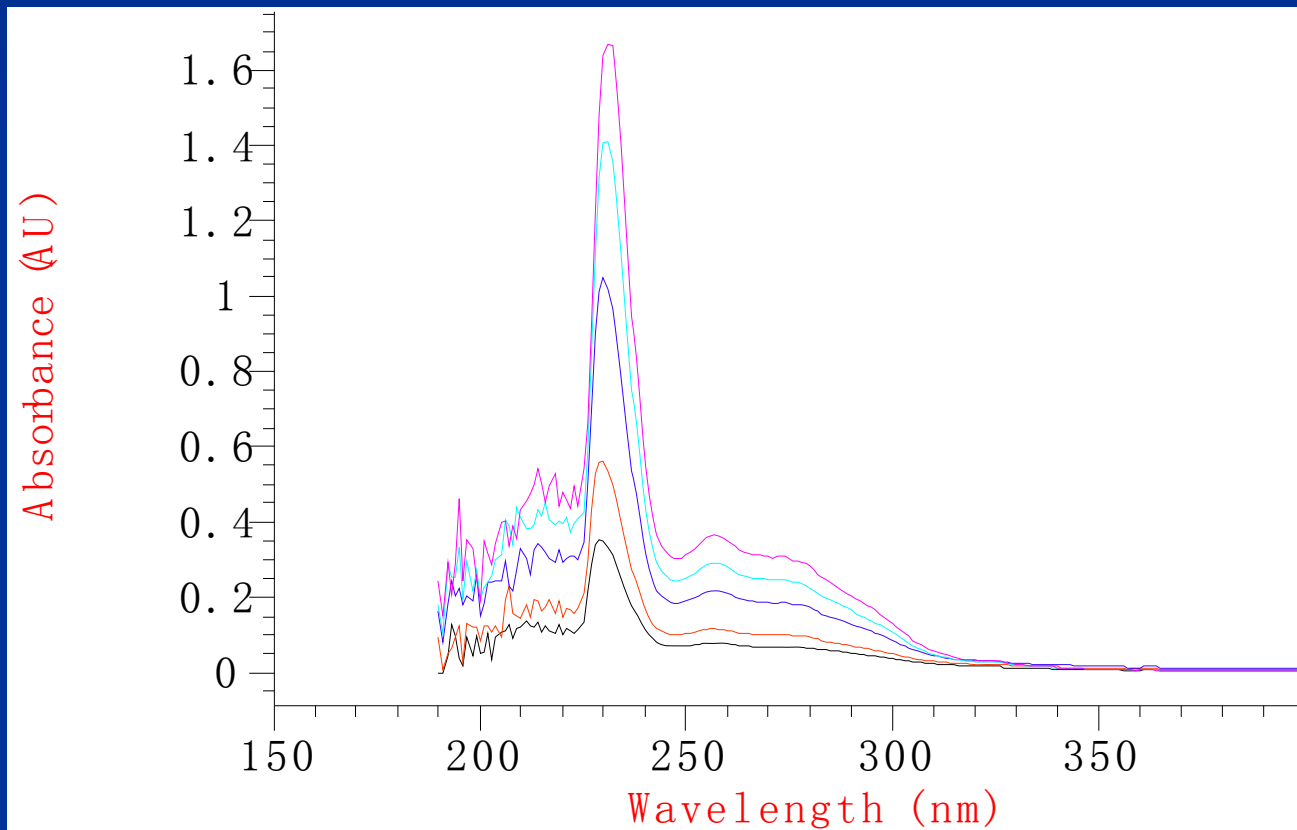
淬灭与光化学过程

- 激发态分子也可经过分子与分子自身之间的碰撞或与溶剂、杂质之间的碰撞，放出能量(热)，导致失活，这种过程称为淬灭。
- 以上都是光物理过程，在过程中分子本身保持完整。如果体系分子吸收光子后，受激分子处于很高的振动能级，则受激分子可发生离解、异构化或与其他分子发生变化，则就构成光化学过程。

光化学基本定律

光化学第一定律：当一个光子接近一个分子的时候，分子和光辐射二者的电磁场之间会相互作用；只有当辐射因相互作用而被分子吸收时，这种辐射才能有效地引发光化学反应。这是 19 世纪由 Grotthus 和 Draper 总结出来的，故又称 Grotthus-Draper 定律。所以，我们首先关心的是一个化合物吸收紫外可见光的可能性。这些信息包含在化合物的紫外吸收光谱中，而这通常易于得到或者用分光光度计测定。根据这个定律，在进行光化学反应研究时要注意光源、反应器材料以及溶剂等的选择。

紫外分光光度计方法测定土壤中柴油烃浓度



石油产品在紫外光区有特征吸收：具有非共轭双键和具有n电子的生色基团有机化合物在250~260nm处有特征吸收；具有C-C共轭双键的有机化合物在215~230nm处有特征吸收。采用紫外吸收分光光度法测量时，先在200~300nm范围内进行扫描，选择最大吸收峰后再进行测量。

光化学第二定律

光化学第二定律: 在初级反应中, 一个反应分子吸收一个光子而被活化。这是 20 世纪初由 Stark 和 Einstein 提出来的, 故亦称 Stark-Einstein 定律(在大多数光化反应中, 光源强度范围为 $10^{14} \sim 10^{18}$ 光子 \cdot s $^{-1}$, 这时该定律是有效的。但激光被使用后, 由于光强度超过了上述范围, 发现有的分子可吸收 2 个或更多的光子, 故光化学第二定律对光强度很大, 激发态分子寿命较长的情况不适用)。根据该定律, 如果要活化 1 mol 分子, 则要吸收 1 mol 光子。1 mol 光子的能量称为 1 einstein, 用符号 u 表示, 则

$$\begin{aligned} u = Lh\nu &= \frac{Lhc}{\lambda} = \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{\lambda} \\ &= \frac{0.1197}{\lambda} \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (3-3)$$

表 3-1 常见单键的键能及相应能量光子的近似波长

化 学 键	键能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	波长 λ/nm
O—H	465	257
H—H	436	274
C—H	415	288
N—H	390	307
C—O	360	332
C—C	348	344
C—Cl	339	353
Cl—Cl	243	492
Br—Br	193	620
O—O	146	820

注：本表引自 Schwarzenbach 等, 2003。

紫外光的有机化学意义

- 将不同波长光的能量与有机分子中的常见键能相比较会得到一些有意义的结果。上表表明紫外可见光的能量和共价键的键能处于同一个数量级。因此，原则上这些键吸收光后可以裂解。反应是否发生，取决于该有机物吸收特定波长光的可能性和激发态发生特定反应的可能性。

光化学反应的过程

光化学反应是从吸收光子开始的,所以光的吸收过程是光化学反应的初级过程。光化学第二定律只适用于初级过程,该定律亦可用下式表示:



式中: A^* —— A 的电子激发态,通常称为活化分子。

活化分子有可能直接变为产物,也可能和低能量分子相撞而失活,或者引发其他次级反应(如引发一个链反应等等)。为了衡量光化学反应的效率,引入量子产率(quantum yield)的概念,用 Φ 表示。对一指定反应

$$\Phi = \frac{\text{反应物分子转化数目}}{\text{吸收光子数目}} = \frac{r}{I_a} \quad (3-6)$$

式中: r ——反应速率;

I_a ——吸收光子的速率。

前者可以用动力学方法测定,后者可以用露光计测量,因此量子产率可由实验测定。

光化学过程与光物理过程的共存

激发态分子的某一光物理过程的速率与光子吸收速率的比值,则称该过程的量子效率。一个光化学反应若要被观察到,激发态的初始光化学反应步骤的速率常数必须较大(例如 $10^6 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$)。光化学反应必须在与快速的光物理过程相竞争时能够超过它们,才能是有效的。

有机化合物的光吸收

在环境化学通常所关心的波长范围内(280 ~ 600 nm),有机物对光的吸收大多和其结构中存在去定域化的 π 电子体系相关。例如,芳环和共轭双键可以形成发色团,即表现出紫外可见吸收特征的结构单元。这类体系中最可能发生的电子跃迁是 π 电子从成键 π 轨道跃迁到反键 π 轨道,通常记作 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,并且往往引发光谱中最强的吸收带。如果 π 电子体系中存在带有非键电子的原子(也就是杂原子),还可能发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁相比,这类跃迁通常发生在较大波长(较低能量)处,而且摩尔消光系数往往小得多。

有机物结构与光吸收之间的关系

首先来看含有一系列共轭双键的发色团对光的吸收。这种发色团很少存在于外源有机物中,但是它们在一些天然化合物中却起着非常重要的作用,如存在于光合细胞中的色素(例如胡萝卜素、叶啉)。在直链多烯中,每增加一个共轭双键都会使能量最低(波长最长)的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰向长波方向偏移 30 nm(就是所谓的红移)。这是一个普遍的现象,可以表述为:通常一个分子的共轭效应越明显,其吸收峰向长波方向偏移的就越多(因而所需要的光能量越低)。对于广泛存在于环境中的偶氮苯类化合物,两个氮原子之间会产生较强的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,并在可见光区(即 400 nm 以上,参见表 3-2)形成吸收带。

表 3-2 物体吸收辐射的波长与其在白光下呈现的颜色之间的关系

吸收的光		物体呈现的颜色
波长/nm	相应的颜色	
400	紫	黄绿
425	靛蓝	黄
450	蓝	橙
490	蓝绿	红
510	绿	紫红
530	黄绿	紫
550	黄	靛蓝
590	橙	蓝
640	红	蓝绿
730	紫红	绿

注：本表引自 Schwarzenbach 等, 2003。

醌型结构与酸碱官能团

- 醌型结构是另一类能在包括可见光区的较大波长范围内吸收光的发色团。醌型发色团是天然有机物(如腐殖酸和富里酸)的重要组分, 并且也是含有较高浓度溶解有机物的天然水体呈现黄色的一部分原因。
- 以酸碱官能团作为发色团的重要有机物包括酚类、苯胺类等化合物基脱去一个质子导致吸收**红移**(向长波方向移动), 这主要是由于负电荷的去定域化。因此, 酚类化合物的光吸收性质可随体系pH的变化而明显改变, 具体和其pK值有关。对于芳胺, 由于氨基的质子化导致氮原子不再具有在芳环体系中去定域化的非键合电子, 因而发生所谓的**蓝移**(吸收向短波方向偏移)。由于芳胺的质子化只有在pH较低($\text{pH} < 5$)时才会发生, 上述效应仅在酸性水体(例如酸雨液滴)中比较重要。

Π 共轭与EDTA

- 总之，最重要的发色团存在含共轭 Π 电子体系的有机物中。
- 另外，还有些外源性有机物本身并不吸收300 nm以上的光，但是和过渡金属络合后会发生电荷转移跃迁。一个重要的例子就是Fe(III)-EDTA络合物可以吸收300 nm以上波长的光。作为一种广泛应用的络合剂，EDTA既不吸收250nm以上波长的光，也难以发生微生物降解和化学降解，但是只要表层水中有足够的Fe(III)，EDTA就会直接光解。对于带有两个以上发色团(没有相互作用)的化合物，其吸收光谱对应于各发色团光谱的叠加。

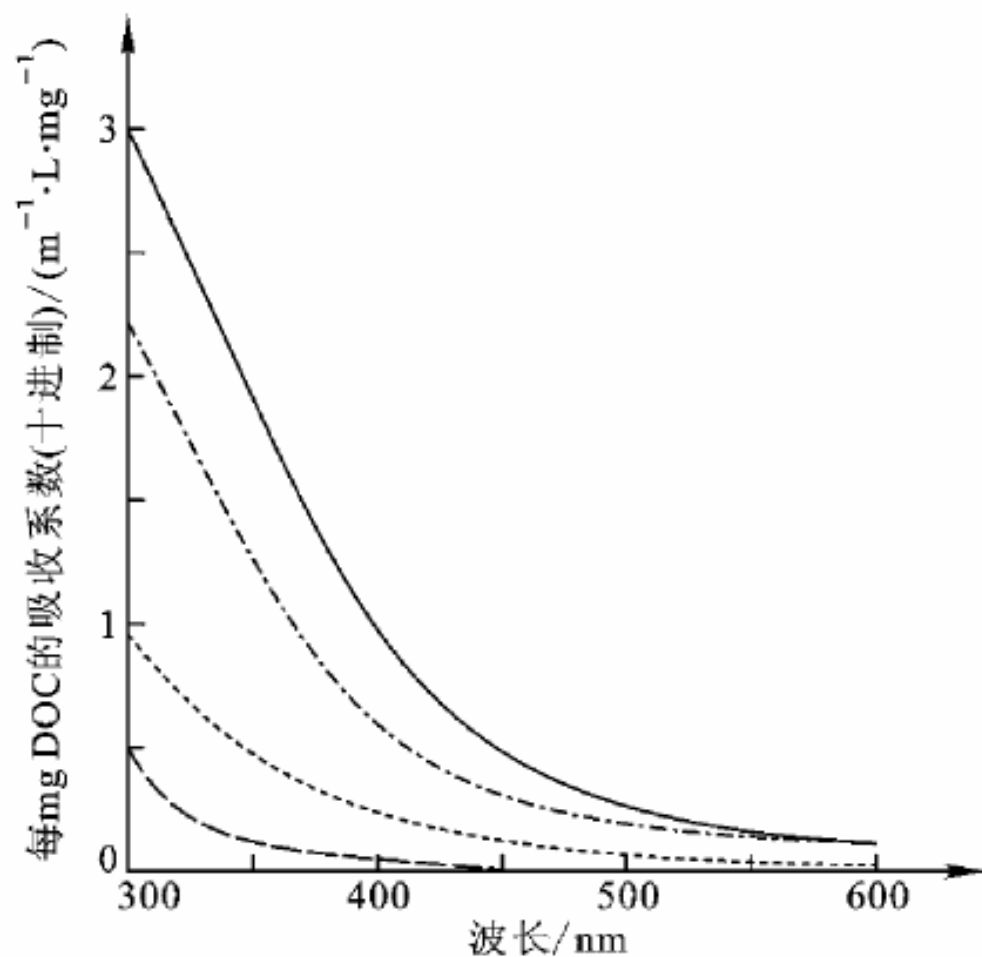


图 3-3 瑞士一些水样中每 **mg** DOC 的光束衰减系数(10 的幂指数)与波长的关系
(引自 Schwarzenbach 等, 2003)

天然水体有机物对紫外光的吸收

对于大多数的天然水体,紫外线主要被有机成分(特别是溶解有机质)所吸收。图 3-3 是瑞士一些江河湖泊过滤水样中单位 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶解有机碳(DOC)的 α 值(即光束衰减系数)与波长的关系图。这些例子表明,天然有机物主要吸收 300 ~ 600 nm 间的太阳光,而 $\alpha(\lambda)$ 值随波长增加而减小(尤其是在 UV-B 和低波长 UV-A 区域),但是不同来源水样的光衰减特征系数($\alpha(\lambda)/[\text{DOC}]$)差异明显。后一发现并不奇怪,因为通常认为不同来源腐殖酸和富里酸的类型及其发色团相对丰度都是不一样的。

POPs与光降解

许多难以生物处理的有机污染物,可以发生直接光解;其他一些有机物则可以发生间接光解。表3-5列出了一些重要有机污染物直接光解的速率常数和半衰期,量子产率 Φ_d 的测定波长为 313 nm 或 366 nm,速率常数 k_d (d^{-1}) 和半衰期 $t_{1/2}$ (d) 测定条件为:仲夏,北纬 40°,24 h 平均值,表层水体。一些通常认为在环境中具有持久性的化合物,光降解非常快,如各种二噁英、部分多氯联苯、苯并[*a*]芘、DDE(DDT 的一种降解产物)和部分 PAHs。这些看似奇怪的结果可以这么解释:这些化合物极具憎水性,主要存在于有机体和沉积物中而鲜有机会发生光降解。

有机污染物的直接光解

表 3-5 一些有机污染物的直接光解速率和量子产率

化 合 物	Φ_d	k_s/d^{-1}	$t_{1/2}/d$
蒽	0.003	8.5	0.081
苯并[<i>a</i>]蒽	0.003 3	10.5	0.066
	0.032	12.7	0.054
苯并[<i>a</i>]芘	0.000 89	11.7	0.059
	0.000 89	13.0	0.053
苯并[<i>f</i>]喹啉	0.014	11.5	0.06
	0.014	16.0	0.043
苯并[<i>b</i>]噻吩	0.1	0.049	14.1
9-H-吡啶	0.007 6	5.75	0.12
		6.63	0.10
7-H-二苯并[<i>c,g</i>]吡啶	0.002 8	16.7	0.041
二苯并[<i>e,g</i>]吡啶	0.003 3	20.9	0.033
二苯并噻吩	0.000 5	0.12	5.7
	0.000 5	0.13	5.3
3,3'-二氯代对二氨基联苯	—	25.6	0.002 7 (1.5 min)
DDE	0.3	0.75	0.92
二苯基汞	0.056	0.86	0.8
甲基对硫磷	0.000 17	0.077	9.0
萘	0.013	230.0	0.003 (1.8 min)
	0.001 5	0.09	7.7
<i>N</i> -亚硝基阿特拉津	0.3	75.0	0.009 2 (4.8 min)
对硫磷	0.000 15	0.069	10.0
苯基醋酸汞	0.25	2.76	0.25

有机污染物的直接光解机理

对于许多有机化合物，直接光解比敏化光解重要。表 3-5 中大多数化合物的敏化光解并不重要，因为大多数情形下直接光解速率很快。将同样条件下蒸馏水(dw)(光化学惰性有机溶剂)和天然水(nw)中某一化合物的光致消失速率进行比较，可以确定两种光解孰为重要。所用天然水通常富含 AH，它作为光敏剂可有效生成 e_{aq}^- 、自由基和单态氧。而在蒸馏水中，有机物唯一的去除途径就是直接光解。如果 $k_{dw}/k_{nw} \geq 1.0$ ，光敏化反应不重要。例如，六氯代环戊二烯(hex)的光解在有色河水中比蒸馏水中略慢一些。这一化合物的直接光解非常快($k_s > 4 \text{ h}^{-1}$; $t_{1/2} = 10 \text{ min}$)，乃至间接反应不重要。不过，利用 EXAMS 程序模拟六氯代环戊二烯的环境归趋时发现，倾有该化合物的池塘至少需要 4 个月方可恢复，因为它能很快地被沉积物吸附而免于光解，而它脱附进入上覆水的速率很慢。

有机污染物的间接光解—光敏化反应

在光敏反应中,有机物并不直接吸收光。例如,农药艾氏剂不吸收 $\lambda > 250 \text{ nm}$ 的光,因而在纯水中不发生光解。但是,当水体中含有 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 级 H_2O_2 时,艾氏剂可快速光氧化生成狄氏剂及其他产物;而黑暗中 H_2O_2 并不能氧化艾氏剂。有机污染物在天然水体中的光解速率不同于纯水体系中的光解速率,主要归因于溶解有机质(DOM)的影响,尤其是水体腐殖质(AH)的光敏化作用。

各种光敏化剂

虽然 DOM 被看作是大多数天然水体中最为重要的光敏剂,但并非仅此一种。 NO_3^- 和 NO_2^- 吸收 UV 光,生成活性自由基,如 $\text{OH}\cdot$, $\text{NO}\cdot$ 和 $\cdot\text{NO}_2$ 。研究表明, NO_3^- 和 NO_2^- 存在时,联苯在光作用下发生硝化和羟基化,生成硝基苯取代的苯酚。可见,光化学反应不仅能降解有机物,还可能增加某些有机污染物的毒性。

对于水中有机污染物的氧化,各种形态的铁也可能是重要的光敏剂。铁是 $\text{OH}\cdot$ 的一个源。Fenton 试剂($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$)是氯代有机酸等有机污染物的有效氧化剂,因为 Fe^{2+} 与 H_2O_2 快速反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和 Fe^{3+} ,二者均是好的氧化剂。

DOM生成的有机自由基的性质

表3-6 生成有机自由基的各类反应

反应类型	反应特征
I	H 原子转移到激发三重态有机物 $\text{RH} \xrightarrow{h\nu} {}^3\text{RH}$ ${}^3\text{RH} + \text{R}'\text{OH} \longrightarrow \text{HRH}\cdot + \cdot\text{R}'$
II	H 原子转移给羟基自由基 $\text{HO}\cdot + \text{RH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot$
III	羟基加成到双键 $\text{HO}\cdot + \text{>C=C<} \longrightarrow \text{HO}-\underset{\text{ }}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\underset{\text{ }}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}\cdot$
IV	O_2 加成到烷基自由基形成过氧烷基自由基 $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO}_2\cdot$
V	过氧烷基自由基与 NO 形成烷氧基和 NO_2 $\text{RO}_2\cdot + \text{NO} \longrightarrow \text{RO}\cdot + \text{NO}_2$
VI	H 加成到烷氧自由基形成醇和烷基 $\text{RO}\cdot + \text{R}'\text{H} \longrightarrow \text{ROH} + \text{R}'\cdot$
VII	羰基光化学反应生成 $n-\pi$ 激发态 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} \xrightarrow{h\nu} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{O}\cdot \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$

注：本表引自 Brezonik, 1994。

DOM生成的有机自由基的性质

尽管溶解有机质(DOM)的确切结构尚不清楚,但是可以发现它们产生的有机自由基中间体的一般性质。光化学活化以及(由光化学过程形成)无机自由基的作用使得 DOM 生成至少 4 种有机自由基:烷基、烷氧基、烷过氧基和羰基二重态(表3—6)。如前所述,天然水体中 $\text{OH}\cdot$ 浓度非常低;所以,反应 II、III 是否重要有些疑问,尽管它们的反应速率较高—— $10^8 \sim 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。烷基与 O_2 快速反应生成的烷过氧基($\text{RO}_2\cdot$)和 NO 反应生成 $\text{RO}\cdot$ 和 NO_2 ,这一反应在大气光化学中很重要,但是对于 $[\text{NO}] < 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水体而言并不重要。在海水中,由 NO_2 光解生成的 NO 其浓度比较低;而在一些 $[\text{NO}_2]$ 较高的淡水中, $[\text{NO}]$ 会更高一些。羰基、包括醌在内,这些被认为在 AH 中含量很多的官能团,可以直接被光激发至 $n-\pi$ 三重态(反应 VII),后者的活性与烷氧基相似。通常认为,DOM 光解生成的主要有机自由基为过氧基($\text{RO}_2\cdot$)和三重态羰基($>\text{C}=\text{O}\cdot$)。