

# 环境持久性自由基的特征及环境化学行为研究进展

朱雨寒, 魏佳\*, 刘晓慧, 刘亦陶, 李军

北京工业大学城市建设学部市政工程系, 北京  
Email: zhuyuhan1209@163.com, \*weij@bjut.edu.cn

收稿日期: 2020年11月9日; 录用日期: 2020年11月20日; 发布日期: 2020年11月27日

## 摘要

环境持久性自由基(Environmental Persistent Free Radicals, EPFRs)是一种新型且具有潜在环境风险物质。与短寿命自由基相比, 其具有较强的环境持久性, 可以在介质中长期存在, 甚至不消失。它可以破坏人体的正常细胞, 诱发DNA突变, 导致肺功能障碍, 加快人体衰老速度, 提高患病的几率。同时, 含有EPFRs的活性物质还可能对污染物有直接或间接的降解作用。目前对于EPFRs的研究尚处于起步阶段。本文讲述了EPFRs的形成机制、测试方法、半衰期、存在介质、影响因素以及催化降解作用, 重点论述了判定EPFRs类型的方法以及其形成路径——前驱体分子与过渡金属之间的电子得失, 其次论述了环境持久性自由基在固体、液体和气体介质中均存在, 最后展望了EPFRs的研究前景, 包括反应条件对EPFRs产量和类型的影响以及EPFRs对有机或无机污染物转化的影响。

## 关键词

环境持久性自由基, 形成机制, 存在介质, 影响因素, 催化降解

# Research Progress on Characteristics and Environmental Chemical Behavior of Environmental Persistent Free Radicals

Yuhan Zhu, Jia Wei\*, Xiaohui Liu, Yitao Liu, Jun Li

Department of Municipal Engineering, Department of Urban Construction, Beijing University of Technology, Beijing  
Email: zhuyuhan1209@163.com, \*weij@bjut.edu.cn

Received: Nov. 9<sup>th</sup>, 2020; accepted: Nov. 20<sup>th</sup>, 2020; published: Nov. 27<sup>th</sup>, 2020

\*通讯作者。

文章引用: 朱雨寒, 魏佳, 刘晓慧, 刘亦陶, 李军. 环境持久性自由基的特征及环境化学行为研究进展[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(6): 462-475. DOI: 10.12677/hjct.2020.106060

## Abstract

Environmental persistent free radicals (EPFRs) are a new type of substances with potential environmental risks. Compared with short-lived free radicals, they are found to stay in the medium for a long time, and even do not disappear because of their strong environmental persistence. They can damage the normal cells of the human body, induce DNA mutations, lead to pulmonary dysfunction, accelerate the aging of humans and increase the risk of disease. At the same time, the active substances containing EPFRs may degrade pollutants directly or indirectly. However, the research about them is still in its infancy. The formation mechanism, testing methods, half-life, existing media, influencing factors and catalytic degradation of EPFRs are described in this paper. It focuses on the determination method of EPFRs type and the formation path of EPFRs—electronic gain and loss between precursor molecule and transition metal. Secondly, the existences of EPFRs in solid, liquid and gas are discussed. Finally, the future research prospects of EPFRs are prospected, including the influence of reaction conditions on the yield and type of EPFRs and the influence of EPFRs on the transformation of organic or inorganic pollutants.

## Keywords

Environmental Persistent Free Radicals (EPFRs), Generation Mechanism, Existence Medium, Influencing Factors, Catalytic Degradation

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

自由基(free radicals)是指分子在光、热、辐射等外界条件下,通过氧化还原反应,共价键发生断裂形成的原子或者分子基团[1],其含有一个或多个未配对电子。自由基在燃烧反应、化学反应、聚合反应等过程中扮演必不可少的角色,当自由基与非自由基的化合物发生化学反应时,可以形成其它自由基[2]。对人体而言,自由基是具有强氧化性物质[3],直接损害机体,导致细胞内大分子物质损伤,引起慢性疾病及衰老效应[4],自由基还会攻击免疫系统中淋巴细胞,使人体免疫功能下降[5],另外,人体的基因分子结构遭到自由基破坏后,基因发生突变,最终使整个生命体系发生系统性的混乱[6]。三苯甲基自由基是人类历史上首次被发现和证实的自由基,由美国化学家 Gomberg 于 1900 年发现[7]。1929 年奥地利化学家 Paneth 等人第一次由四甲基铅热分解得到了甲基自由基[8],但是甲基自由基只要 0.1 秒就会相互结合生成乙烷气体。自由基理论是由英国 Harman 博士首次提出[9],随后理论得到不断完善和丰富。Leighton 在 1961 年第一次提出自由基在污染的空气中出现[10],包括烃基自由基(R·)、过氧自由基(ROO·包括 HO<sub>2</sub>·)、酰基自由基(RCO·)、过氧酰基和过氧烷基自由基(RO·包括 HO·),这些自由基存在时间非常短暂,可谓稍纵即逝。1954 年 Ingram [11]和 Uebersfeld [12]提出有些自由基不会立刻消失,把这种不同于传统短寿命的自由基称为持久性自由基(Persistent Free Radicals, PFRs),是一种共振稳定且相对不活泼的自由基,其可以持久地存在于环境介质中。随后 1958 年 Lyons 等人在香烟烟雾中发现了一种长时间存在于环境中的自由基[13],并在柴油和汽油燃烧的烟雾中以及家庭烟囱里的烟雾中也发现了这种自由基。直到 2007 年 Dellinger 等人[14]发现在燃烧系统、其他热过程的后火焰以及冷区区域,可以形成稳定且相对不反应的自由基,当持久性自由基吸

附于颗粒物表面, 这种相互作用赋予自由基更强的稳定性, 使得这些物质能够在环境中长久地保持[14][15], 因此称之为环境持久性自由基(Environmental Persistent Free Radicals, EPFRs)。

EPFRs 既可以在环境中产生, 也能够被释放到环境中。当 EPFRs 负载在不同颗粒物上, 其存在形式更加复杂。同时, 任何事物都具有两面性, EPFRs 作为一种新型物质, 不仅具有某些潜在的危险性, 还可能对污染物具有直接或间接的去除作用。因此对于 EPFRs 的研究越来越受到关注[16][17][18][19]。本文将主要阐述 EPFRs 的形成机制、测试方法、半衰期、存在介质、影响因素以及对污染物的催化降解作用等方面。

## 2. 环境持久性自由基的性质及形成机制

### 2.1. 环境持久性自由基

EPFRs 是近来人们关注较多的物质[18]。EPFRs 是相对于传统短寿命自由基提出的[14][20], 一般自由基的寿命大概在  $10^{-9}$  s, 但是 EPFRs 在环境中却可以存在数十分钟到几个小时甚至更长时间, 可能会对人类的细胞和健康产生更大的影响。在现有的文献中, 研究人员发现含有 EPFRs 的环境介质中都含有有机物和过渡金属(如 Cu、Fe 和 Mn 等)[20], 通过它们之间相互反应, 有机物将电子转移到过渡金属离子上, 自身形成稳定的 EPFRs, 另外在含有过渡金属且紫外线照射强烈的地区[21]、大气的 PM2.5 [22]、被五氯苯酚(PCP)污染的土壤[23]、生物质燃烧颗粒物以及有机质[24]等介质中都能够发现 EPFRs。研究证明, EPFRs 的平均浓度在工业化、人口稠密地区高于人口密度较低地区约 10 倍[25][26]。已经有研究人员指出 EPFRs 对人体造成的危害不可估量, 会加快皮肤的老化速度[18], 当其存在于空气的小颗粒上, 随着呼吸进入体内, 使得呼吸系统受损, 容易引发肺部和血管疾病[27][28], 还能够引起 DNA 损伤[29][30][31]。

### 2.2. 测试仪器与方法

目前对于 EPFRs 的检测主要采用电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)技术。EPR 是由前苏联物理学家 Zavoisky 1945 年提出[32], 用于研究处于外磁场中的具有未成对电子的物质。随着科学技术的发展, 顺磁共振得到快速发展, 至今已在无机化学、有机化学、环境化学、生物化学、石油化学、海洋化学、食品化学、地球化学、辐射化学和纳米材料等领域得到广泛的应用[33]。EPR 技术通过检测自由基中的未成对电子证明 EPFRs 的存在[34] (如图 1 所示)。通过顺磁共振仪得到的共振波谱[35], 可以获得原子、分子及离子中未成对电子的自旋浓度、配位结构、弛豫特性、运动状态等特性以及周围环境信息, 可以为自由基的存在提供有效证据。当 EPR 信号强度明显增加时[36], 表明有新的自由基形成, 当样品的 EPR 图谱比较复杂时, 例如光谱曲线不对称, 表示存在多种类型的 EPFRs [37]。在共振波谱图中[38],  $g$  值是波谱图中以强度值 0 为基准线, 样品信号与基准线的交点, 是判定自由基种类的主要依据之一。

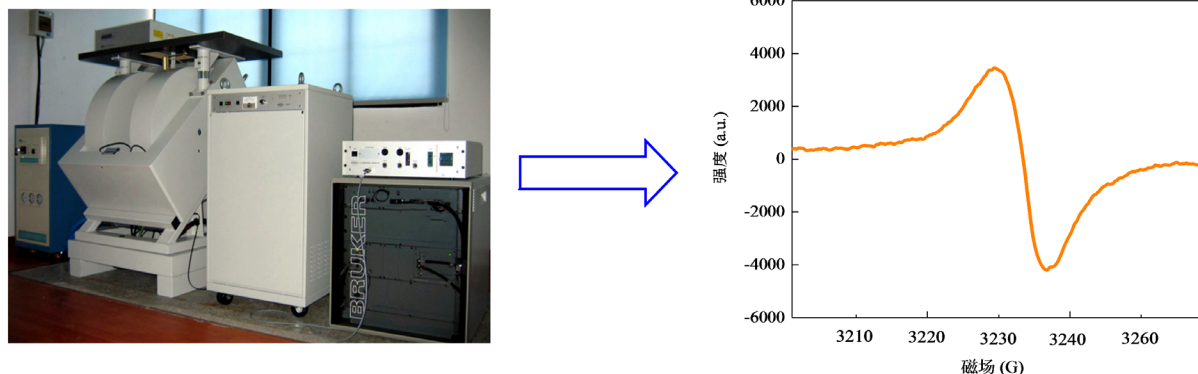


Figure 1. The test diagram of EPR  
图 1. 电子顺磁共振仪测试示意图

$g$  值又称  $g$  因子, 主要取决于自旋运动与轨道运动的偶合作用[39] [40], 同时也反映出 EPR 波谱中谱线的位置[41]。当基质相互作用或者自旋轨道耦合效应改变  $g$  值时[37], 说明 EPFRs 的结构发生变化, 系统中有新的自由基形成。通过  $g$  值将 EPFRs 分为三类: 第一类,  $g$  值小于 2.0030 [42], 主要是以碳原子为中心的自由基, 例如环戊二烯基自由基, 芳烃类自由基等; 第二类, 通常具有较高的  $g$  值, 在 2.0030~2.0040 之间[43], 主要是以碳原子为中心的 EPFRs 和氧原子为中心的自由基混合存在或者是孤电子附近有含氧官能团的碳中心自由基, 其附近的氧杂原子增加自旋轨道耦合常数[44] [45], 导致  $g$  值增加[46], 其中当  $g$  值在 2.0031~2.0032 时[47], 主要是以氧碳为中心的自由基, 当  $g$  值在 2.0036~2.0038 时[47], 主要是具有相邻氧原子的碳中心自由基; 第三类,  $g$  值大于 2.0040 [48], 主要是以氧原子为中心的自由基, 例如半醌自由基。Qin 等人[49]和 Eastman 等人[50]研究表明, 电子直接从芳香族化合物转移到粘土表面上的过渡金属离子, 形成  $g$  值约为 2.0028 的多环芳烃自由基。Maskos 等人证明  $g$  值在 2.0034~2.0039 是以氧碳为中心自由基的特征[51], 随后又证实了在绿原酸的热解过程中产生的自由基与在香烟烟雾中产生的半醌型自由基相似[52], 主要是以氧为中心的自由基。Dellinger 等人发现[14], 苯氧自由基是以氧原子为中心和以碳原子为中心自由基的混合, 具有从 2.0030 至 2.0040 的中等高  $g$  值[53], 而对半醌自由基的  $g$  值则大于 2.0040 [54]。

### 2.3. 形成机制

有一类物质被认为是形成 EPFRs 的前驱体分子, 它们可以发生热裂解形成 EPFRs [34], 常见的前驱体分子如对苯二酚、苯酚、邻苯二酚、氯苯、2-氯苯酚、1,2-二氯苯及多环芳烃[55] [56]。前驱体分子既可以直接形成 EPFRs, 也可以通过化学吸附形成分子量更大的芳香族物质, 再与表面的过渡金属反应消去水分子或者氯化氢分子, 并将其电子转移到过渡金属离子上, 自身形成稳定的 EPFRs, 同时 EPFRs 自身还会进行缓慢地重新排列或化学反应形成新的 EPFRs。

下面以常见前驱体分子为例, 简要介绍 EPFRs 的形成机制。苯酚只有一个能够发生化学作用的羟基取代基[34] [37] [53], 可以形成苯氧基自由基, 其 EPR 谱是对称的窄单线[53]。苯酚还可以形成少量半醌类物质吸附于物质表面[57], 半醌类物质中的环碳与吸附质表面的羟基反应形成非常弱的分子吸附物, 最后通过消除 CO 形成环戊二烯基自由基[58] (图 2)。1,2-二氯苯、2-氯苯酚、邻苯二酚和对苯二酚都含有两个取代基[34] [37], 通过消除 H<sub>2</sub>O 或 HCl 并吸附在金属的表面, 使电子从氧原子转移到金属离子上[59] [60], 形成有机物-金属氧化物的络合物, 最后形成两种不同类型的 EPFRs [54]。一般而已, 一个取代基发生反应形成苯氧基型 EPFRs, 两个取代基都参与反应则形成邻半醌型 EPFRs [37] (图 2)。不同类型 EPFRs 的形成取决于邻近表面羟基的可用性和吸附位点的几何形状。此外, 未氯化的吸附物(如苯酚, 对苯二酚和邻苯二酚)比氯化吸附物(如 1,2-二氯苯和 2-氯苯酚)更容易形成 EPFRs [37], 原因是羟基取代基消除 H<sub>2</sub>O 比氯取代基消除 HCl 更容易。

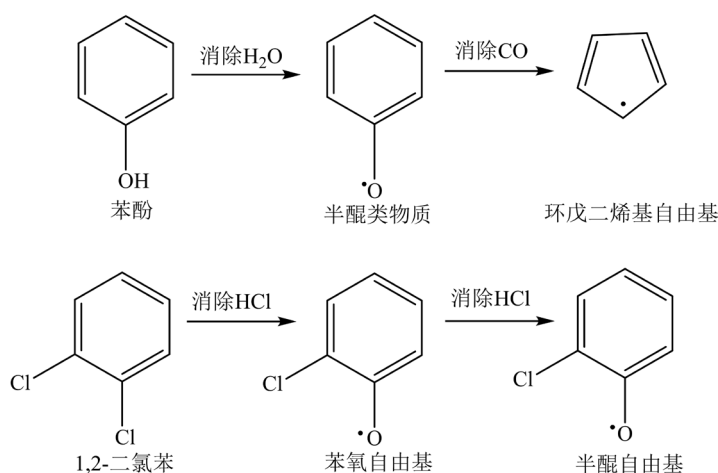
此外, 有研究显示在有机物燃烧的燃烧后期、冷却区域以及某些物质的热解过程中都会有 EPFRs 形成。在燃烧系统中, 燃烧气体会在燃烧室的高温火焰区(600℃~1200℃或者大于 1200℃)形成, 然后通过冷却区(小于 600℃或环境温度), 最终 EPFRs 在冷却区生成[31]并从烟囱排出, EPFRs 在大气中暴露后会被氧化成新的 EPFRs [52]。EPFRs 在冷却条件下形成是由于火焰区温度过高, 即使发生化学吸附形成了 EPFRs, 也会快速分解。对于煤而言, 不同种类的煤形成 EPFRs 的方式不同[61], 煤化程度最低的褐煤受到辐射作用产生 EPFRs, 地质作用是煤化程度高的煤产生 EPFRs 的途径。

最新研究指出, EPFRs 在自然界也会产生, 例如有机污染物可以在三氧化二铁颗粒表面形成 EPFRs, 并能在环境中存在较长时间[62]。另外在被 PCP 污染的土壤中, 有机和无机组分中的 PCP 可以吸附在含过渡金属的颗粒表面, 当 PCP 上的电子转移到金属上, 金属离子被还原, 从而形成 EPFRs [23]。



Giannakopoulos 等人研究表明[63], 土壤有机质通过  $\pi$  堆积和疏水结合形成自由基, 除了单独作用外, 土壤有机质还作为污染物与金属中心之间的电子通道, 金属不需要与污染物直接接触便失去电子, 最终形成自由基。此外, 在粘土矿物中, 各种阳离子的饱和度会改变粘土矿物的结构和物理化学性质[64], 影响有机污染物与粘土之间的相互作用, 有机物与过渡金属离子(如 Cu(II)和 Fe(III))交换时, 可以形成各种芳香族分子, 通过电子转移进行转化, 然后进一步脱氯和聚合形成 EPFRs [53] [65] [66], 从而导致金属价态降低, 芳香化合物氧化该自由基的能力减弱, 使得 EPFRs 的寿命延长。

总的来说, 已经发现煤炭燃烧过程、前驱体分子与过渡金属相互作用以及生物质热裂解过程都会产生 EPFRs, 但对于其他热过程, 如纳米碳材料的制备过程、有机物裂解过程以及生物质水热炭化过程等是否会产生 EPFRs 的研究还不够充分, 需要进行深入探讨。因此, 系统地了解 EPFRs 的产生机理及迁移转化机制, 有助于采取科学有效的措施减少并抑制其对环境以及生命体的危害。



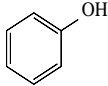
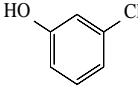

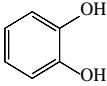
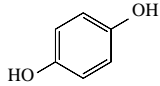

**Figure 2.** Formation of phenoxy radicals, cyclopentadienyl radicals and semiquinone radicals

**图 2.** 苯氧自由基、环戊二烯基自由基以及半醌类自由基的形成过程

## 2.4. 半衰期

EPFRs 与普通自由基相比, 通常具有寿命长[67], 自由基反应性不衰减等特征, 如沥青质中的自由基[68]。另外 EPFRs 之间的相互作用能够强化其稳定性, 增加其在环境中的停留时间, 同时可能发生远距离迁移, 最后长期存在环境中[14] [69]。虽然热反应过程在几秒钟内完成, 但是形成的 EPFRs 在环境中却可以持续数天[70]。暴露在空气中超过一天, EPFRs 仍然可以通过电子顺磁共振仪观察到。EPFRs 在空气中具有抗氧化作用, 可以存在几小时或者几天, 而在真空下则可以无限期的存在[34]。Pryor 等人最初认为只有半醌自由基才具有环境持久性[25], 因为它们以其稳定性和抗氧化性而闻名。后来研究显示前驱体分子在金属氧化物/二氧化硅上形成的 EPFRs 同样拥有比较长的寿命, 长达数天甚至几十天。表 1 总结了前驱体分子在负载不同金属氧化物的二氧化硅颗粒表面, 热解生成 EPFRs 的半衰期。从表中可以看出, 其半衰期不尽相同, 受到前驱体和存在介质复合因素的影响而非单一因素的影响。例如, 6 种不同的有机芳香性物质在 CuO/SiO<sub>2</sub> 上形成的 EPFRs 最长半衰期为 74 分钟, 在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 表面形成的 EPFRs 能够存在 4.6 天[37], 在 NiO/SiO<sub>2</sub> 上的 EPFRs 可以停留 5.2 天[57], 在 ZnO/SiO<sub>2</sub> 上的 EPFRs 半衰期最长达到 73 天[71]。其中, EPFRs 在 ZnO 上形成时, 半衰期最长, 而在 EPFRs 在 CuO 上形成时, 半衰期最短。EPFRs 在 NiO 表面上的持久性比在 CuO 上大 2 个数量级, 是由于 NiO 颗粒表面的 EPFRs 是苯氧基和半醌类自由基的混合物, 苯氧基物种越多, EPR 信号越持久, 表明持久性可能归因于苯氧基或氯代苯氧基自由基。

**Table 1.** Half life of EPFRs formed on transition metal surface by common precursor molecules**表 1.** 常见前驱体分子在过渡金属表面生成 EPFRs 的半衰期

	苯酚	2-氯苯酚	1,2-二氯苯	邻苯二酚(儿茶酚)	对苯二酚(氢醌)	氯苯
分子结构式						
CuO [34]	74 min	64 min	43 min	36 min	27 min	56 min
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [37]	3.8 day	1 day	-	2.9 day	4.6 day	-
NiO [57]	0.56/5.2 day	3.8 day	1.7 day	2.8 day	1.5 day	2.4 day
ZnO [71]	10/73 day	14/62 day	42 day	53 day	60 day	3/46 day
TiO <sub>2</sub> [72]	2.47/39.8 day	-	-	-	-	-

### 3. 环境持久性自由基的存在介质

EPFRs 在环境中普遍存在，其分布极其广泛，能够在固体、液体和气体等介质中产生并存在。

#### 3.1. 固体介质

在含有金属氧化物的燃烧颗粒物中，Vejerano 等人研究发现通过前驱体分子和颗粒物质的相互作用[34] [37]，在颗粒物表面产生稳定的 EPFRs。然而，EPFRs 的形成不仅表现在高温的燃烧系统，还存在于土壤中，土壤有机质是一种高度复杂的非均相混合物，由弱相关的分子集合体组成[73]，其分子部分具有类似于蛋白质的疏水性和亲水性特征[74]，有机质中的腐殖酸和金属离子等能够与土壤中的含氯农药等有机污染物作用产生多酚类自由基[66]。比如 Jezierski 等人发现土壤中的腐殖质和类腐殖质以及城市生活垃圾堆肥中有半醌类自由基存在[75]，后来，Dela Cruz 等人[23]收集不同的样本分别是受 PCP 污染和未受 PCP 污染的土壤，发现 PCP 污染土壤中的 EPFRs 与燃烧产生的颗粒和 PM<sub>2.5</sub> 上的 EPFRs 相似，并未污染土壤中 EPFRs 浓度高 30 倍。另外还证实土壤的无机、有机和生物组分以及它们的相互作用，特别是粘土和金属的组合作用，能够明显影响 EPFRs 的形成。Wang 等人研究发现[76]，铁氧化物对 PCP 等污染物的吸附能力比有机质和锰氧化物等组分高 7 倍以上，铁氧化物通过静电吸附或者络合作用使有机污染物与土壤结合，污染物进入水—土壤体系后发生转化及降解，易产生 EPFRs。因此在土壤中，EPFRs 的形成来源于土壤成分(如无机矿物质，有机质和生物成分)或者金属离子等与有机污染物相互作用，有机污染物与粘土矿物的结合对 EPFRs 形成和稳定起着重要作用[77]。

#### 3.2. 液体介质

生物油是一种燃料中间体，它是生物质在高温和惰性环境下热解的产物。生物油有 300 多种不同的化学物质，在有利条件下，其组分会聚合并引起老化，热解生物油中存在 EPFRs [78]。此外，海洋中原油经过长时间的风化作用和分散作用形成焦油球，焦油球中同样存在 EPFRs，其半衰期有的可达 400~600 天[68]，这种 EPFRs 与在燃烧产生的颗粒和污染土壤中发现的半醌型 EPFRs 相似。此外，Paul 等人分析从欧洲地表水经反渗透分离得到的 23 个天然有机物质(NOM)的 EPR 光谱[79]，发现 NOM 中自由基是半醌型自由基与以碳为中心的“芳香族”自由基，天然水的 pH 值对水中有机自由基的数量和种类有显著影响，而半醌型自由基在碱性 pH 条件下占主导地位。但是 EPFRs 是否能在水相或其他液相中存在还无从得知。

#### 3.3. 气体介质

大气颗粒物由燃料燃烧产生的粗颗粒、细颗粒和超细颗粒物组成。其大小和特性取决于燃烧源，

燃料类型, 季节和当地的地理环境。颗粒物中含有大量有毒和致癌物质, 如多环芳烃(PAHs, 不完全燃烧的产物), 醌类和半醌类有机物吸附在大气颗粒物上[80] [81] [82]。有机化合物(醌类, 烃类、PAHs等)和金属与空气中污染物发生化学反应形成颗粒, 并监测到其含有较高浓度的半醌类 EPFRs [69]。Dellinger 等人[83]于 2001 年对美国路易斯安那州郊区空气中的 PM<sub>2.5</sub>、木材燃烧的壁炉烟尘、工业废物焚烧产生的飞灰、掺有氯萘和铜的动力锅炉飞灰, 以及实验室中各种卤烃燃烧产生的烟灰进行分析测定, 结果显示其存在与半醌类自由基特征相似的自由基, 并且发现自由基都能够在大气中无限期的稳定存在。另外 Squadrito 等人发现 PM<sub>2.5</sub> 中含有大量 EPFRs [81], 这些自由基与半醌型自由基的稳定性和 EPR 谱图一致, 并且可以在环境中稳定存在好几个月。Wang 等人在烟囱烟尘和总悬浮颗粒物等环境样品中均检测到强烈的 EPR 信号[84], 确定其是典型的有机自由基, 这些信号在 18 个月没有明显变化, 并证明 EPFRs 来源于煤的燃烧和多环芳烃的光降解。

这里仅仅列举了自然界中 EPFRs 可能存在的介质, 然而在生产过程中, 包括负载有机物的金属纳米颗粒和金属氧化物、人工碳材料等都可能存在 EPFRs, 并且由于物质本身的性质不同, EPFRs 产生原理、产生路径和迁移转化机制会各不相同, 因此不同环境介质对 EPFRs 产生及存在的影响还需要进一步的研究和探讨。

## 4. 环境持久性自由基影响因素

在 EPFRs 形成过程中, 各种环境因素对其有较大的影响, 根据已有的研究发现, 影响 EPFRs 种类以及产量的主要因素包括温度、加热空间气体种类以及湿度等。

### 4.1. 温度对环境持久性自由基的影响

#### 4.1.1. 温度对环境持久性自由基类型的影响

自由基的形成需要外界提供能量[62], 温度则是很好的媒介。在中低温下, 提高温度有利于 EPFRs 生成, 高温时则相反。一般而言, 在较低温度下, EPFRs 主要是以氧为中心的自由基, 随着温度升高,  $g$  值较高的自由基会慢慢降解转化成  $g$  值较低的自由基, 即以氧为中心的自由基会在高温下转变为以碳为中心的自由基[85]。另外在较低温度下形成的氯取代自由基具有较高  $g$  值, 它们会随着温度升高发生脱氯反应[59], 形成  $g$  值较低的自由基。当前驱体分子不同时, EPFRs 的  $g$  值表现出不同趋势, Dellinger 等人发现氯苯和 1,2-二氯苯形成的 EPFRs 具有较高初始  $g$  值[14], 随着温度的升高而降低, 对苯二酚、邻苯二酚和 2-氯苯酚形成的 EPFRs 具有中等且恒定  $g$  值, 但苯酚形成的苯氧自由基,  $g$  值却比较低。另外 Lomnicki 等人[34]研究苯氧基和半醌型自由基  $g$  值与温度的关系时, 发现邻苯二酚和苯酚形成苯氧基自由基, 其  $g$  值随温度变化相对恒定, 在低温下都形成半醌型 EPFRs, 在高温下则形成半醌型和苯氧基型混合 EPFRs; 2-氯苯酚、1,2-二氯苯和氯苯形成的苯氧基自由基, 其  $g$  值随着温度的升高而降低; 氯苯和 2-氯苯酚在低温下形成苯氧基型 EPFRs, 在高温下形成苯氧基型和半醌型混合 EPFRs; 而 1,2-二氯苯在所有温度下均形成半醌型和苯氧基型混合 EPFRs。Jia 等人发现[47], EPFRs 的  $g$  值随反应温度有轻微变化, 随着反应温度从 40℃增加到 90℃,  $g$  值从 2.00335 逐渐增加到 2.00351, 形成主要是以氧碳为中心的 EPFRs, 也有少量含相邻氧原子的以碳为中心的 EPFRs。

#### 4.1.2. 温度对环境持久性自由基产量的影响

温度不仅影响 EPFRs 类型, 还会影响 EPFRs 产量。Dela Cruz 等人研究低温热处理对自由基产生的影响时[36], 发现 EPFRs 产量从 25℃开始逐渐增加, 而在 30℃时, 土壤中的水分会导致五氯苯氧基自由基水解形成 PCP 分子[51] [52], EPFRs 产量会表现出下降的趋势。但是当温度升到 50℃时, 水分连续不断的蒸发, 导致 EPFRs 产量突然增加, 在 75℃时达到最大值, 当温度继续升高时, EPFRs 会发生重组或热分解导

致产量降低[36]。Vejerano 等人研究 EPFRs 在  $\text{Fe(III)}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  表面上产生时[37], 发现对苯二酚作为前驱体分子, 其形成的 EPFRs 产量不随温度的变化而变化。而苯酚形成的 EPFRs, 产量随着温度升高而升高( $150^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ ), EPFRs 产量在  $300^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$  时最大[53]。另外邻苯二酚形成的 EPFRs, 产量随着温度的升高而增大, 在  $200^\circ\text{C}$  时达到最大值, 而后 EPFRs 产量随着温度升高而减少。2-氯苯酚形成的苯氧基型自由基产量随温度的升高增加到最大值, 随后温度升高 EPFRs 产量反而下降。后来 Vejerano 等人又研究 EPFRs 在  $\text{Ni(II)O}/\text{SiO}_2$  表面上形成[57], 发现苯酚形成的 EPFRs, 其产量随着温度升高而升高( $150^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ ), 在  $350^\circ\text{C}$  以上 EPFRs 产量降低, 是由于苯氧自由基分解形成环戊二烯基乙烯酮化合物[86]; 对苯二酚, 2-氯苯酚形成的 EPFRs 产量呈现单调增加; 邻苯二酚形成的 EPFRs 产量随着温度升高先增加后减少。Dellinger 等人的研究表明[14], 对苯二酚和邻苯二酚形成的 EPFRs, 其产量的变化与温度无关, 氯苯和 1,2-二氯苯形成的 EPFRs, 产量随温度的升高增加到最大值, 而后随温度的升高而减少。Jia 等人研究葱与 Fe 相互作用诱发 EPFRs 的形成[47], 其产量在  $25^\circ\text{C}$  至  $40^\circ\text{C}$  之间没有明显变化, 但当反应温度进一步升高时, 其产量会降低, 当温度升高到  $75^\circ\text{C}$  以上时, EPFRs 的产量大致恒定, 表明葱向 EPFRs 转化非常有限, EPFRs 产量随着反应温度的升高出现了降低的趋势, 主要归因于它们在较高温度下更容易分解。

#### 4.2. 加热空间气体对环境持久性自由基的影响

EPFRs 的形成可能受到反应体系中氧气的影响, 氧气可参与有机污染物的氧化或自由基中间体的分解[34]。随着氧气浓度的增加, 以碳为中心的自由基减少, 以氧为中心的自由基增加, 因为氧气会氧化以碳为中心的自由基, 使之变成以氧为中心的自由基。Dela Cruz 等人发现 PCP 分子在开放的系统中热解[36], 当温度为  $100^\circ\text{C}$  时, 81% 的五氯苯酚分子转化为 EPFRs, 而当温度升高至  $250^\circ\text{C}$  和  $300^\circ\text{C}$  时, 却没有形成额外的 EPFRs, 并且原先在土壤中形成的 EPFRs 也会被破坏, 可能是因为氧气会氧化土壤中的各种官能团[51] [52] [87]。Maskos 等人研究氧气浓度对 EPFRs 的影响[51], 发现 EPFRs 的产量随着氧气浓度的增加而减少, 当温度为  $280^\circ\text{C}$ , 氧浓度从 0 增加到 5.2% 时, 烟草中自由基浓度从  $1 \times 10^{15}$  下降到  $0.2 \times 10^{15}$  自旋/克, 当温度升高至  $450^\circ\text{C}$  时, 自由基的  $g$  值从 2.0036 略微上升到 2.0052, 导致  $g$  值增加[46]。另外 Jia 等人研究在缺氧条件下[47], EPFRs 的产量逐渐增加, 所产生的自由基阳离子部分转化为更多的含氧自由基, 在缺氧室中形成的自由基阳离子暴露于环境空气会影响其 EPR 信号位置和强度,  $g$  值会从 2.0032 迅速增加到 2.0038, 表明芳香族自由基阳离子迅速转化为以碳为中心的 EPFRs。EPFRs 长时间暴露在空气中,  $g$  值会减少, 表明以碳为中心的自由基随着附近氧气的增加逐渐分解成另一个以碳为中心的自由基。

#### 4.3. 相对湿度对环境持久性自由基的影响

水可能也是影响 EPFRs 产生的重要因素, 湿度越大导致 EPFRs 衰减越快, 在潮湿气候下 EPFRs 毒性可能更低[64]。Jia 等人研究相对湿度在 8%~11% 的范围内增加时, EPFRs 的产量表现出轻微上升趋势, 可能是由于表面阳离子周围的配体水分子参与了 EPFRs 的形成[50] [88]; 当相对湿度进一步增加到 11% 以上, 体系中的 EPFRs 产量急剧下降, 当相对湿度高于 43% 时, Fe-蒙脱土表面上的葱向 EPFRs 的转化几乎完全被阻滞。在芳烃转化的相关体系中, 水的加入导致反应速率快速衰减, 水的抑制作用归因于芳烃和水之间竞争[89]。此外, Nwosu 等人发现 EPFRs 在更长时间内衰变[64], 可能是由于水分子吸附在有机金属位点上并从金属位点解吸有机前驱体分子, 当空气相对湿度增加到 75% 时, EPFRs 的衰减速度比在空气中快 22 倍, 当相对湿度在 22% 到 38% 之间时, EPFRs 的衰减速度比在真空中快 71 倍。

基于已有的研究, 反应条件和反应基质是 EPFRs 生成的主要影响因素。但是具体的影响过程还不够完善, 对 EPFRs 认识还具有局限性, 还需要对更多的相关数据进行统计分析, 才能更好地掌握不同因素对 EPFRs 生成的影响, 进而通过改变反应条件使 EPFRs 改变为寿命较短的自由基或消除自由基。



## 5. 环境持久性自由基催化降解作用

世间万物都具有两面性, EPFRs 也不例外。一方面 EPFRs 具有潜在的危险, 另一方面如果利用 EPFRs 的反应活性这一特征, 将携带 EPFRs 的材料应用到环境催化领域将对解决环境问题具有深远的影响意义。

EPFRs 具有较高的活性, 可直接作用于污染物, 达到去除污染物的效果。Yang 等人研究生物质炭对硝基苯酚的去除[90], 发现除了溶液中污染物的浓度降低外, 还检测出  $\text{NO}_3^-$  和有机物副产品, 说明生物质炭对有机污染物发生吸附作用时, 可能还发生了化学反应。当在溶液中加入大量的叔丁基醇(一种·OH 清除剂), 并不能抑制体系中的降解反应, 这一现象说明, 对硝基苯酚的降解并不完全因为·OH 的作用, 可能是生物质炭上的 EPFRs 直接与污染物接触, 造成污染物降解, 其降解程度与生物质炭颗粒的 EPR 信号强度有密切关系。因此 EPFRs 具有较强的氧化活性, 可以促进环境中有机污染物的降解。另外有报道指出, 多壁碳纳米管也是携带 EPFRs 的材料之一, 其具有非常高的活性, 能够使染料的降解效率增加 2 倍[67], 但在该反应体系中并没有检测到·OH 和·COOH 等高氧活性物质, 进一步证实 EPFRs 可能对染料有直接的催化降解作用。此外, 研究人员还证实, 生物质炭上的 EPFRs 还具有还原性, 可以将 Cr(VI)还原为 Cr(III) [91]。综上, 将 EPFRs 应用到环境中, 赋予 EPFRs 在环境催化中对污染物分解的积极性, 扩大了 EPFRs 的应用范围。

近几年研究人员证实, EPFRs 除了可以直接作用于污染物外, 还可以激发双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )和过硫酸盐( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )产生羟基自由基和硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )等活性组分用于降解环境中的有机污染物[92] [93] [94]。Fang 等人研究由松针、玉米以及小麦秸秆制成的生物质炭[92], 结果表明生物质炭上的 EPFRs 能够激活  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生羟基自由基, 显著地增加 2-氯联苯的去除, 另外以松针作为生物质原材料制备生物质炭, 产生的 EPFRs 可以激发过硫酸盐产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  并有效降解多氯联苯(PCBs) [93]。另外醌类物质和对苯二酚发生反应可以形成半醌自由基, 激发过硫酸盐产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和水反应生成·OH, 如 Fang 等人在研究过硫酸盐原位化学氧化土壤、沉积物和地下水中的有机污染物的过程中发现[95], 腐殖酸具有氧化活性功能基团如醌类, 其在过硫酸盐处理的氧化过程中发挥重要作用, 并通过模型醌结构和腐殖酸的实验证明, 模型醌和腐殖酸能够形成 EPFRs, 并转化为·OH 活化过硫酸盐, 从而将 2,4,4-三氯苯降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。此外, EPFRs 能够通过电子转移将  $\text{O}_2$  还原成超氧阴离子自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ),  $\text{O}_2^{\cdot-}$  与水中的  $\text{H}^+$  发生反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 系统中的 EPFRs 激活  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生·OH, 能有效降解有机污染物[96]。另外, Luo 等人将活性碳纤维上的 EPFRs 与 Fe(III)光催化剂偶联[97], EPFRs 将电子贡献给柠檬酸铁, 加快了配体到金属的电荷转移进程, 使 Fe(III)向 Fe(II)的转化过程加快, 可以有效激活过氧单硫酸盐生成活性氧降解污染物。

## 6. 结语与展望

EPFRs 作为一种新型环境风险类物质, 不断在世界各地的自然环境介质中检出, 如大气颗粒物、海洋环境以及有机污染土壤等, 因此逐渐受到研究学者的广泛关注。但是根据目前的资料, 对 EPFRs 的认识在国内外都还不够全面、深入, 未来关于 EPFRs 的研究可以考虑以下几个方面: 1) 国内外对于人工介质中 EPFRs 的研究还不够充分, 例如人工合成的纳米材料, 水热法制备生物质炭等, 这些过程都具备产生 EPFRs 的充分条件, EPFRs 是否会伴随着这些过程产生, EPFRs 的种类和结构是否会因为在不同环境介质中而出现差异, EPFRs 产生之后是否会稳定地存在, 这些都还缺乏系统的研究; 2) 随着人工碳材料在不同领域中的应用, 所携带的 EPFRs 会通过不同的途径释放, 造成环境污染, 因此了解其存在介质以及产生机理可以进一步认识它们在环境中的迁移和转化, 由此制定相应的措施, 以减少并抑制其对环境以及生命体的危害; 3) 如果将具有高活性、高反应性的 EPFRs 影响有机和无机污染物转化这一特性应用到环境催化领域, 将对解决目前国内日益严重的环境问题具有重要的现实意义。进一步对污染物液相和固相降解进行区分, 定量污染物的吸附、降解以及 EPFRs 的贡献, 对碳基材料中 EPFRs 影响下的污染物环境行为进行可靠的描述和预测, 将为拓展碳基材料去除环境中污染物的工程应用提供科学的依据和指导。

## 参考文献

- [1] Lezna, R.O., Tacconi, N.R.D., Centeno, S.A., *et al.* (1991) Adsorption of Phenol on Gold as Studied by Capacitance and Reflectance Measurements. *Langmuir*, **7**, 1241-1246. <https://doi.org/10.1021/la00054a037>
- [2] 陈宁. 自由基的化学及与人类疾病的关系[J]. 继续医学教育学报, 1990, 4(2): 101-105.
- [3] 朱润芝, 李京敬, 谢超, 等. 过氧化作用与肝脏疾病[J]. 世界华人消化杂志, 2010, 18(11): 1134-1140.
- [4] 丁亚芳. 云南年青褐煤黄腐酸对自由基的影响及其酒精性肝损伤保护作用研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [5] 利国. 自由基——人类健康的真正敌人有超过 100 种疾病与自由基产生过量有关[J]. 养生月刊, 2007, 28(4): 477-478.
- [6] 李德才, 何晓玉, 雷辉. 自由基导致细胞衰老进而导致机体衰老的作用机制[J]. 中华现代临床医学杂志, 2009, 7(9): 783-787.
- [7] Gomberg, M. (1900) An Instance of Trivalent Carbon Triphenylmethyl. *Journal of the American Chemical Society*, **22**, 757-771. <https://doi.org/10.1021/ja02049a006>
- [8] Paneth, F. and Hofeditz, W. (1929) Über die Darstellung von freiem Methyl. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **62**, 1335-1347. <https://doi.org/10.1002/cber.19290620537>
- [9] Harman, D. (1956) A Theory Based on Free Radical and Radiation Chemistry. *Journal of Gerontology*, **11**, 298-300. <https://doi.org/10.1093/geronj/11.3.298>
- [10] Leighton, P.A. (1961) Photochemistry of Air Pollution. *American Journal of Public Health & the Nations Health*, **52**, 878.
- [11] Ingram, D.J.E., Tapley, J.G., Jackson, R., *et al.* (1954) Paramagnetic Resonance in Carbonaceous Solids. *Nature*, **174**, 797-798. <https://doi.org/10.1038/174797a0>
- [12] Uebersfeld, J., Étienne, A. and Combrisson, J. (1954) Paramagnetic Resonance, a New Property of Coal-Like Materials. *Nature*, **174**, 614. <https://doi.org/10.1038/174614a0>
- [13] Lyons, M.J., Gibson, J.F. and Ingram, D.J.E. (1958) Free-Radicals Produced in Cigarette Smoke. *Nature*, **181**, 1003-1004. <https://doi.org/10.1038/1811003a0>
- [14] Dellinger, B., Lomnicki, S., Khachatryan, L., *et al.* (2007) Formation and Stabilization of Persistent Free Radicals. *Proceedings of the Combustion Institute*, **31**, 521-528. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.172>
- [15] Valavanidis, A., Iliopoulos, N., Gotsis, G., *et al.* (2008) Persistent Free Radicals, Heavy Metals and PAHs Generated in Particulate Soot Emissions and Residue Ash from Controlled Combustion of Common Types of Plastic. *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 277-284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.019>
- [16] 阮秀秀, 孙万雪, 程玲, 等. 环境持久性自由基的研究进展[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2016, 22(2): 114-121.
- [17] 韩林, 陈宝梁. 环境持久性自由基的产生机理及环境化学行为[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 1008-1020.
- [18] 杨芳. 生物质热解过程中持久性自由基的产生过程及机理[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [19] 王朋, 吴敏, 李浩, 等. 环境持久性自由基对有机污染物环境行为的影响研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(11): 4243-4249.
- [20] Truong, H., Lomnicki, S.M. and Dellinger, B. (2010) Potential for Misidentification of Environmentally Persistent Free Radicals as Molecular Pollutants in Particulate Matter. *Environmental Science & Technology*, **44**, 1933-1939. <https://doi.org/10.1021/es902648t>
- [21] 李芳柏, 王旭刚, 周顺桂, 等. 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.
- [22] Qian, R.Z., Zhang, S.M., Peng, C., *et al.* (2020) Characteristics and Potential Exposure Risks of Environmentally Persistent Free Radicals in PM<sub>2.5</sub> in the Three Gorges Reservoir Area, Southwestern China. *Chemosphere*, **252**, Article ID: 126425. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126425>
- [23] Dela Cruz, A.L.N., Gehling, W., Lomnicki, S., *et al.* (2011) Detection of Environmentally Persistent Free Radicals at a Superfund Wood Treating Site. *Environmental Science & Technology*, **45**, 6356-6365. <https://doi.org/10.1021/es2012947>
- [24] Jezierski, A., Czechowski, F., Jerzykiewicz, M., *et al.* (2000) Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Studies on Stable and Transient Radicals in Humic Acids from Compost, Soil, Peat and Brown Coal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, **56**, 379-385. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00249-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00249-8)
- [25] Pryor, W.A., Prier, D.G. and Church, D.F. (1983) Electron-Spin Resonance Study of Mainstream and Sidestream Cig-

- arette Smoke Nature of the Free Radicals in Gas-Phase Smoke and in Cigarette Tar. *Environmental Health Perspectives*, **47**, 345-355. <https://doi.org/10.1289/ehp.8347345>
- [26] Maskos, Z., Khachatryan, L., Cueto, R., *et al.* (2005) Radicals from the Pyrolysis of Tobacco. *Energy & Fuels*, **19**, 791-799. <https://doi.org/10.1021/ef040088s>
- [27] Balakrishna, S., Lomnicki, S., McAvey, K.M., *et al.* (2009) Environmentally Persistent Free Radicals Amplify Ultra-fine Particle Mediated Cellular Oxidative Stress and Cytotoxicity. *Particle and Fibre Toxicology*, **6**, 3-14. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-6-11>
- [28] Fahmy, B., Ding, L., You, D., *et al.* (2010) *In Vitro* and *in Vivo* Assessment of Pulmonary Risk Associated with Exposure to Combustion Generated Fine Particles. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **29**, 173-182. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.12.007>
- [29] Dellinger, B., Pryor, W.A., Cueto, R., *et al.* (2001) Role of Free Radicals in the Toxicity of Airborne Fine Particulate Matter. *Chemical Research in Toxicology*, **14**, 1371-1377. <https://doi.org/10.1021/tx010050x>
- [30] Maskos, Z., Khachatryan, L., Dellinger, B. (2005) Precursors of Radicals in Tobacco Smoke and the Role of Particulate Matter in Forming and Stabilizing Radicals. *Energy & Fuels*, **19**, 2466-2473. <https://doi.org/10.1021/ef058018o>
- [31] Cormier, S.A., Lomnicki, S., Backes, W., *et al.* (2006) Origin and Health Impacts of Emissions of Toxic By-Products and Fine Particles from Combustion and Thermal Treatment of Hazardous Wastes and Materials. *Environmental Health Perspectives*, **114**, 810-817. <https://doi.org/10.1289/ehp.8629>
- [32] Zavoisky, E. (1945) Spin-Magnetic Resonance in Paramagnetics. *Journal of Physics USSR*, **9**, 211-245.
- [33] Kelley, M.A., Hebert, V.Y., Thibeaux, T.M., *et al.* (2013) Model Combustion-Generated Particulate Matter Containing Persistent Free Radicals Redox Cycle to Produce Reactive Oxygen Species. *Chemical Research in Toxicology*, **26**, 1862-1871. <https://doi.org/10.1021/tx400227s>
- [34] Lomnicki, S.M., Truong, H., Vejerano, E., *et al.* (2008) Copper Oxide-Based Model of Persistent Free Radical Formation on Combustion-Derived Particulate Matter. *Environmental Science & Technology*, **42**, 4982-4988. <https://doi.org/10.1021/es071708h>
- [35] 程正奇. 天然有机质负载对邻苯二酚在二氧化硅—赤铁矿表面降解的影响[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [36] Dela Cruz, A.L.N., Cook, R.L., Lomnicki, S.M., *et al.* (2012) Effect of low Temperature Thermal Treatment on Soils Contaminated with Pentachlorophenol and Environmentally Persistent Free Radicals. *Environmental Science & Technology*, **46**, 5971-5978. <https://doi.org/10.1021/es300362k>
- [37] Vejerano, E., Lomnicki, S. and Dellinger, B. (2011) Formation and Stabilization of Combustion-Generated Environmentally Persistent Free Radicals on an Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Silica Surface. *Environmental Science & Technology*, **45**, 589-594. <https://doi.org/10.1021/es102841s>
- [38] 王天娇, 陈彤, 詹明秀, 等. 废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 1163-1170.
- [39] 吴爱萍. 煤及其热解产物中自由基的分析[D]: [博士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [40] 郑榕萍. EPR 定量测定煤中自由基的方法及煤液化机理的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [41] 刘国根, 邱冠周, 胡善亭, 等. 煤的 ESR 波谱研究[J]. 波谱学杂志, 1999, 16(2): 177-180.
- [42] Valentin, C.D., Neyman, K.M., Risse, T., *et al.* (2006) Density-Functional Model Cluster Studies of EPR g Tensors of F<sub>s</sub><sup>+</sup> Centers on the Surface of MgO. *The Journal of Chemical Physics*, **124**, 044708. <https://doi.org/10.1063/1.2161190>
- [43] Barclay, L.R.C. and Vinqvist, M.R. (1994) Membrane Peroxidation: Inhibiting Effects of Water-Soluble Antioxidants on Phospholipids of Different Charge Types. *Free Radical Biology & Medicine*, **16**, 779-788. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(94\)90193-7](https://doi.org/10.1016/0891-5849(94)90193-7)
- [44] Jezierski, A., Skrzypek, G., Jezierski, P., *et al.* (2008) Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Stable Isotope Records of Paleoenvironmental Conditions during Peat Formation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **69**, 1311-1316. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.09.024>
- [45] Christoforidis, K.C., Un, S. and Deligiannakis, Y. (2007) High-Field 285 GHz Electron Paramagnetic Resonance Study of Indigenous Radicals of Humic Acids. *The Journal of Physical Chemistry A*, **111**, 11860-11866. <https://doi.org/10.1021/jp0717692>
- [46] Pryor, W.A., Stone, K., Zang, L.-Y., *et al.* (1998) Fractionation of Aqueous Cigarette Tar Extracts Fractions That Contain the Tar Radicals Cause DNA Damage. *Chemical Research in Toxicology*, **11**, 441-448. <https://doi.org/10.1021/tx970159y>
- [47] Jia, H.Z., Nulaji, G., Gao, H.W., *et al.* (2016) Formation and Stabilization of Environmentally Persistent Free Radicals

- Induced by the Interaction of Anthracene with Fe(III)-Modified Clays. *Environmental Science & Technology*, **50**, 6310-6319. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00527>
- [48] Hales, B.J. (1976) Immobilized Radicals. I. Principal Electron Spin Resonance Parameters of the Benzosemiquinone Radical. *Chemischer Informationsdienst*, **7**, 5993-5997. <https://doi.org/10.1002/chin.197601035>
- [49] Qin, C., Troy, D., Shang, C., *et al.* (2015) Surface Catalyzed Oxidative Oligomerization of 17 $\beta$ -Estradiol by Fe<sup>3+</sup>-Saturated Montmorillonite. *Environmental Science & Technology*, **49**, 956-964. <https://doi.org/10.1021/es504815t>
- [50] Eastman, M.P., Patterson, D.E. and Pannell, K.H. (1984) Reaction of Benzene with Cu(II)- and Fe(III)-Exchanged Hectorites. *Clays and Clay Minerals*, **32**, 327-333. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1984.0320411>
- [51] Maskos, Z. and Dellinger, B. (2008) Radicals from the Oxidative Pyrolysis of Tobacco. *Energy & Fuels*, **22**, 1675-1679. <https://doi.org/10.1021/ef7006694>
- [52] Maskos, Z. and Dellinger, B. (2008) Formation of the Secondary Radicals from the Aging of Tobacco Smoke. *Energy & Fuels*, **22**, 382-388. <https://doi.org/10.1021/ef700446v>
- [53] Boyd, S.A. and Mortland, M.M. (1985) Dioxin Radical Formation and Polymerization on Cu(II)-Smectite. *Nature*, **316**, 532-535. <https://doi.org/10.1038/316532a0>
- [54] Neta, P. and Fessenden, R.W. (1974) Hydroxyl Radical Reactions with Phenols and Anilines as Studied by Electron-Spin Resonance. *The Journal of Physical Chemistry*, **78**, 523-529. <https://doi.org/10.1021/j100598a013>
- [55] Li, H., Guo, H., Pan, B., *et al.* (2016) Catechol Degradation on Hematite/Silica-Gas Interface as Affected by Gas Composition and the Formation of Environmentally Persistent Free Radicals. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 24494. <https://doi.org/10.1038/srep24494>
- [56] 王婷, 李浩, 郭惠莹, 等. 邻苯二酚-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和邻苯二酚-CuO 体系中持久性自由基的形成机制及特征[J]. 环境化学, 2016, 35(3): 423-429.
- [57] Vejerano, E., Lomnicki, S.M. and Dellinger, B. (2012) Formation and Stabilization of Combustion-Generated, Environmentally Persistent Radicals on Ni(II)O Supported on a Silica Surface. *Environmental Science & Technology*, **46**, 9406-9411. <https://doi.org/10.1021/es301136d>
- [58] Khachatryan, L., Adoukpe, J., Maskos, Z., *et al.* (2006) Formation of Cyclopentadienyl Radical from the Gas-Phase Pyrolysis of Hydroquinone, Catechol, and Phenol. *Environmental Science & Technology*, **40**, 5071-5076. <https://doi.org/10.1021/es051878z>
- [59] Farquar, G.R., Alderman, S.L., Poliakoff, E.D., *et al.* (2003) X-Ray Spectroscopic Studies of the High Temperature Reduction of Cu(II)O by 2-Chlorophenol on a Simulated Fly Ash Surface. *Environmental Science & Technology*, **37**, 931-935. <https://doi.org/10.1021/es020838h>
- [60] Lomnicki, S. and Dellinger, B. (2003) A Detailed Mechanism of the Surface-Mediated Formation of PCDD/F from the Oxidation of 2-Chlorophenol on CuO/Silica Surface. *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 4387-4395. <https://doi.org/10.1021/jp026045z>
- [61] 和文静. 煤和生物质热解及煤溶剂抽提过程中自由基反应行为研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [62] Li, H., Pan, B., Liao, S.H., *et al.* (2014) Formation of Environmentally Persistent Free Radicals as the Mechanism for Reduced Catechol Degradation on Hematite-Silica Surface under UV Irradiation. *Environmental Pollution*, **188**, 153-158. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.012>
- [63] Giannakopoulos, E., Drosos, M. and Deligiannakis, Y. (2009) A Humic-Acid-Like Polycondensate Produced with No Use of Catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, **336**, 59-66. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.037>
- [64] Nwosu, U.G., Roy, A., Dela Cruz, A.L.N., *et al.* (2016) Formation of Environmentally Persistent Free Radical (EPFR) in Iron(III) Cation-Exchanged Smectite Clay. *Environmental Science: Processes & Impacts*, **18**, 42-50. <https://doi.org/10.1039/C5EM00554J>
- [65] Govindaraj, N., Mortland, M.M. and Boyd, S.A. (1987) Single Electron Transfer Mechanism of Oxidative Dechlorination of 4-Chloroanisole on Copper(II)-Smectite. *Environmental Science & Technology*, **21**, 1119-1123. <https://doi.org/10.1021/es00164a014>
- [66] Boyd, S.A. and Mortland, M.M. (1986) Radical Formation and Polymerization of Chlorophenols and Chloroanisole on Copper(II)-Smectite. *Environmental Science & Technology*, **20**, 1056-1058. <https://doi.org/10.1021/es00152a017>
- [67] Jiang, B., Dai, D.J., Yao, Y.Y., *et al.* (2016) The Coupling of Hemin with Persistent Free Radicals Induces a Nonradical Mechanism for Oxidation of Pollutants. *Chemical Communications*, **52**, 9566-9569. <https://doi.org/10.1039/C6CC02973F>
- [68] Kiruri, L.W., Dellinger, B. and Lomnicki, S. (2013) Tar Balls from Deep Water Horizon Oil Spill: Environmentally Persistent Free Radicals (EPFR) Formation during Crude Weathering. *Environmental Science & Technology*, **47**,



- 4220-4226. <https://doi.org/10.1021/es305157w>
- [69] Valavanidis, A., Fiotakis, K., Bakeas, E., *et al.* (2005) Electron Paramagnetic Resonance Study of the Generation of Reactive Oxygen Species Catalysed by Transition Metals and Quinoid Redox Cycling by Inhalable Ambient Particulate Matter. *Redox Report*, **10**, 37-51. <https://doi.org/10.1179/135100005X21606>
- [70] Shi, Y.F., Zhu, K.C., Dai, Y.C., *et al.* (2020) Evolution and Stabilization of Environmental Persistent Free Radicals during the Decomposition of Lignin by Laccase. *Chemosphere*, **248**, Article ID: 125931. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125931>
- [71] Vejerano, E., Lomnicki, S. and Dellinger, B. (2012) Lifetime of Combustion-Generated Environmentally Persistent Free Radicals on Zn(II)O and Other Transition Metal Oxides. *Journal of Environmental Monitoring*, **14**, 2803-2806. <https://doi.org/10.1039/c2em30545c>
- [72] Patterson, M.C., Keilbart, N.D., Kiruri, L.W., *et al.* (2013) EPFR Formation from Phenol Adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>: EPR and EELS Studies. *Chemical Physics*, **422**, 277-282. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.12.003>
- [73] Sutton, R. and Sposito, G. (2005) Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environmental Science & Technology*, **39**, 9009-9015. <https://doi.org/10.1021/es050778q>
- [74] Parsons, J.W. (1982) Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. *Soil Science*, **135**, 129-130. <https://doi.org/10.1097/00010694-198302000-00014>
- [75] Jezierski, A., Drozd, J., Jerzykiewicz, M., *et al.* (1998) EPR in the Environmental Control: Copper Complexes and Free Radicals in Soil and Municipal Solid Waste Compost. *Applied Magnetic Resonance*, **14**, 275-282. <https://doi.org/10.1007/BF03161894>
- [76] Wang, X., Li, Y. and Dong, D. (2008) Sorption of Pentachlorophenol on Surficial Sediments: The Roles of Metal Oxides and Organic Materials with Co-Existed Copper Present. *Chemosphere*, **73**, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.024>
- [77] Jia, H.Z., Li, L., Chen, H.X., *et al.* (2015) Exchangeable Cations-Mediated Photodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on Smectite Surface under Visible Light. *Journal of Hazardous Materials*, **287**, 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.040>
- [78] Meng, J.J., Smirnova, T.I., Song, X., *et al.* (2014) Identification of Free Radicals in Pyrolysis Oil and Their Impact on Bio-Oil Stability. *RSC Advances*, **4**, 29840-29846. <https://doi.org/10.1039/C4RA02007C>
- [79] Paul, A., Stosser, R. and Zehl, A. (2006) Nature and Abundance of Organic Radicals in Natural Organic Matter: Effect of pH and Irradiation. *Environmental Science & Technology*, **40**, 5897-5903. <https://doi.org/10.1021/es060742d>
- [80] Grosjean, E., Grosjean, D., Fraser, M.P., *et al.* (1996) Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 3. Peroxyacetyl Nitrate and Peroxypropionyl Nitrate in Los Angeles Air. *Environmental Science & Technology*, **30**, 2704-2714. <https://doi.org/10.1021/es9508535>
- [81] Squadrito, G.L., Cueto, R., Dellinger, B., *et al.* (2001) Quinoid Redox Cycling as a Mechanism for Sustained Free Radical Generation by Inhaled Airborne Particulate Matter. *Free Radical Biology & Medicine*, **31**, 1132-1138. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(01\)00703-1](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(01)00703-1)
- [82] Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlahogianni, T., *et al.* (2006) Determination of Selective Quinones and Quinoid Radicals in Airborne Particulate Matter and Vehicular Exhaust Particles. *Environmental Chemistry*, **3**, 118-123. <https://doi.org/10.1071/EN05089>
- [83] Dellinger, B., Pryor, W.A., Cueto, R., *et al.* (2000) The Role of Combustion-Generated Radicals in the Toxicity of PM<sub>2.5</sub>. *Proceedings of the Combustion Institute*, **28**, 2675-2681. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(00\)80687-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(00)80687-6)
- [84] Wang, P., Pan, B., Li, H., *et al.* (2018) The Overlooked Occurrence of Environmentally Persistent Free Radicals in an Area With Low-Rank Coal Burning, Xuanwei, China. *Environmental Science & Technology*, **52**, 1054-1061. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05453>
- [85] Zhu, Y.H., Wei, J., Liu, Y.T., *et al.* (2019) Assessing the Effect on the Generation of Environmentally Persistent Free Radicals in Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. *Scientific Reports*, **9**, Article No. 17092. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53781-3>
- [86] Voncina, E. and Solmajer, T. (2002) Thermolysis of 2,4,6-Trichlorophenol Chemisorbed on Aluminium Oxides as Example of Fly Ash Mediated Surface Catalysis Reaction in PCDD/PCDF Formation. *Chemosphere*, **46**, 1279-1286. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00258-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00258-2)
- [87] Grinberg, O.Y., Williams, B.B., Ruuge, A.E., *et al.* (2007) Oxygen Effects on the EPR Signals from Wood Charcoals Experimental Results and the Development of a Model. *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 13316-13324. <https://doi.org/10.1021/jp072656l>
- [88] Lehnera, A.F., Hornb, J. and Flesherb, J.W. (2004) Formation of Radical Cations in a Model for the Metabolism of Aromatic Hydrocarbons. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **322**, 1018-1023.

- <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2004.08.017>
- [89] Rupert, J.P. (1973) Electron Spin Resonance Spectra of Interlamellar Copper(II)-Arene Complexes on Montmorillonite. *The Journal of Physical Chemistry*, **77**, 784-790. <https://doi.org/10.1021/j100625a011>
- [90] Yang, J., Pan, B., Li, H., *et al.* (2016) Degradation of p-Nitrophenol on Biochars: Role of Persistent Free Radicals. *Environmental Science & Technology*, **50**, 694-700. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04042>
- [91] Zhao, N., Yin, Z., Liu, F., *et al.* (2018) Environmentally Persistent Free Radicals Mediated Removal of Cr(VI) from Highly Saline Water by Corn Straw Biochars. *Bioresource Technology*, **260**, 294-301. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.116>
- [92] Fang, G.D., Gao, J., Liu, C., *et al.* (2014) Key Role of Persistent Free Radicals in Hydrogen Peroxide Activation by Biochar: Implications to Organic Contaminant Degradation. *Environmental Science & Technology*, **48**, 1902-1910. <https://doi.org/10.1021/es4048126>
- [93] Fang, G.D., Liu, C., Gao, J., *et al.* (2015) Manipulation of Persistent Free Radicals in Biochar to Activate Persulfate for Contaminant Degradation. *Environmental Science & Technology*, **49**, 5645-5653. <https://doi.org/10.1021/es5061512>
- [94] Fang, G.D., Liu, C., Gao, J., *et al.* (2014) New Insights into the Mechanism of the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Activated Carbon: Implications for Degradation of Diethyl Phthalate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 19925-19933. <https://doi.org/10.1021/ie504184r>
- [95] Fang, G.D., Gao, J., Dionysiou, D.D., *et al.* (2013) Activation of Persulfate by Quinones: Free Radical Reactions and Implication for the Degradation of PCBs. *Environmental Science & Technology*, **47**, 4605-4611. <https://doi.org/10.1021/es400262n>
- [96] Fang, G.D., Zhu, C.Y., Dionysiou, D.D., *et al.* (2015) Mechanism of Hydroxyl Radical Generation from Biochar Suspensions: Implications to Diethyl Phthalate Degradation. *Bioresource Technology*, **176**, 210-217. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.032>
- [97] Luo, L.S., Wu, D., Dai, D.J., *et al.* (2017) Synergistic Effects of Persistent Free Radicals and Visible Radiation on Peroxymonosulfate Activation by Ferric Citrate for the Decomposition of Organic Contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental*, **205**, 404-411. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.060>