

水环境中有机污染物降解过程及反应路径分析

蒋承泽

西安石油大学, 陕西 西安 710065

[摘要] 水环境中的酚类、抗生素、染料及农药等有机污染物具有结构稳定、迁移范围广和部分难生物降解等特点。高级氧化能够通过羟基自由基、硫酸根自由基、单线态氧及界面电子转移破坏污染物分子结构, 但母体污染物消失并不等同于完全矿化。文章分析有机污染物由分子活化、官能团转化、断键、开环到小分子矿化的基本过程, 并结合双酚 A 等典型污染物公开实验结果讨论自由基与非自由基反应路径。结果表明, pH、水体基质、催化剂性质及活性物种类型共同影响降解速率和产物分布, 反应路径识别是评价实际净化效果的重要基础。

[关键词] 有机污染物; 水环境; 高级氧化; 自由基; 降解路径; 矿化

DOI: 10.64635/ja.2026.1473

中图分类号: X52

文献标识码: A

Analysis of Organic Pollutant Degradation Processes and Reaction Pathways in Water Environments

Jiang Chengze

Xi'an Shiyu University, Xi'an, Shaanxi 710065, China

Abstract: Organic pollutants in water environments, such as phenols, antibiotics, dyes, and pesticides, are characterized by stable structures, wide migration ranges, and partial resistance to biodegradation. Advanced oxidation can destroy pollutant molecular structures through hydroxyl radicals, sulfate radicals, singlet oxygen, and interfacial electron transfer, but the disappearance of parent pollutants does not necessarily mean complete mineralization. This paper analyzes the basic processes of organic pollutants from molecular activation, functional group transformation, bond cleavage, and ring opening to small-molecule mineralization, and discusses radical and non-radical reaction pathways in combination with publicly available experimental results on typical pollutants such as bisphenol A. The results show that pH, water matrix, catalyst properties, and active species types jointly affect degradation rates and product distribution, and reaction pathway identification is an important basis for evaluating actual purification effects.

Keywords: organic pollutant; water environment; advanced oxidation; radical; degradation pathway; mineralization

引言

水环境中的有机污染物来源复杂, 工业排水、农业生产、医药使用和生活污水均可能向水体输入抗生素、酚类、染料、农药和内分泌干扰物。部分污染物在水中的浓度并不高, 却具有持续输入、难降解和生物活性明显等特点。传统混凝、沉淀和过滤主要实现污染物相间转移, 生物处理又容易受到分子结构和毒性影响, 因此难以稳定去除部分难降解有机物。

高级氧化技术依靠高活性氧化物攻击有机分子, 能够破坏芳环、共轭结构和稳定官能团, 是水环境有机污染控制的重要方法。过硫酸盐体系主要产生硫酸根自由基和羟基自由基, 也可以通过单线态氧、表面电子转移等非自由基方式完成氧化^[1-2]。光催化体系则利用光生电子和空穴生成活性氧物种, 形成另一类典型降解过程。

有机污染物降解并非“母体分子直接变成二氧化

碳和水”的单一步骤。实际过程通常经历羟基化、脱烷基、去卤、断键、芳环开裂及有机酸生成等多个阶段。部分中间产物甚至可能比初始污染物具有更高生物活性。因此, 判断治理效果不能只依据母体污染物去除率, 还需要分析反应路径和矿化程度。

1 水环境中有机污染物降解的基本过程

1.1 污染物分子活化与初始反应

有机污染物开始降解的关键是分子中高反应活性位点首先受到攻击。芳香族污染物常包含羟基、氨基、烷基、卤素或不饱和键, 这些位置的电子密度和空间结构不同, 对氧化物种的反应能力也存在差异。

羟基自由基具有较强氧化能力和较低选择性, 能够通过加成、夺氢和电子转移等方式攻击多种有机分子。对于芳香化合物, 自由基通常先在芳环上发生加成, 形成羟基化中间产物。对于含有烷基侧链的污染物, 则可能先发生氢原子转移和侧链氧化。

硫酸根自由基同样具有较强氧化能力,其反应具有更明显的电子转移特征。过硫酸盐经过热、光、过渡金属、碳材料等方式活化后可以形成 $\text{SO}_4 \cdot^-$,随后与污染物反应^[1]。在部分体系中, $\text{SO}_4 \cdot^-$ 还可进一步转化为 $\cdot\text{OH}$,使实际反应呈现多活性物种共同参与的特征。

1.2 中间产物形成及深度矿化

母体污染物结构被破坏后,会形成分子量较低的中间产物。芳香族化合物常首先形成多羟基化衍生物,随后出现芳环断裂,进一步转化为醛、酮和小分子羧酸。小分子有机酸继续受到氧化,最终可以转化为 CO_2 、 H_2O 及相应无机离子。

污染物浓度下降速度通常快于总有机碳下降速度。原因在于分析仪器检测到母体污染物消失时,其中的有机碳仍可能以中间产物形式存在。相关研究利用 TiO_2 光催化处理双酚A时发现,20mg/L双酚A在3h以内能够基本完成降解和矿化,而初始浓度高于50mg/L时,6h后仍以其他有机化合物形式存在,需要约15h才能达到充分矿化^[5]。

这一结果说明,污染物“被转化”和“被矿化”属于两个不同阶段。工程评价如果只统计初始物质去除率,容易高估实际净化程度。

2 有机污染物的主要氧化降解路径

2.1 羟基自由基与硫酸根自由基反应

自由基氧化是高级氧化体系中最常见的降解路径。 $\cdot\text{OH}$ 反应速率较快,适用污染物范围广,但选择性较低,水中天然有机物、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 等成分也可能消耗自由基。

$\text{SO}_4 \cdot^-$ 的寿命和选择性与 $\cdot\text{OH}$ 存在差异,对富电子芳香结构、含氮官能团等具有较强反应能力。活化过硫酸盐研究表明,体系内不同活化条件会改变 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 所占比例,并进一步影响降解速率和中间产物类型^[1]。

对于含有多个反应位点的复杂有机物,自由基攻击常呈并行路径。例如一个分子可以同时发生羟基化、脱烷基和断键,随后不同中间体再分别经历二次氧化。这也是实际水样中产物种类明显多于母体污染物种类的重要原因。

2.2 非自由基氧化及电子转移

过硫酸盐体系并不完全依赖自由基。近年来研究表明,单线态氧、表面电子转移和高价金属物种均可能参与有机污染物氧化^[2]。非自由基路径通常具有更高选择性,对水体中部分自由基淬灭物的敏感程度较低。

碳材料活化过硫酸盐时,污染物可以在碳表面发生吸附,并通过催化表面向过硫酸盐发生电子转移。此时催化剂不仅承担氧化剂活化作用,还参与电子传递。2025年的相关综述指出,碳质材料活化过硫酸盐体系中自由基和非自由基路径可以同时存在,其相对贡献受材料缺陷、表面官能团、杂原子掺杂和水体条件影响^[3]。

非自由基反应的优势在于选择性和抗干扰能力较好,但对污染物分子电子结构具有较强依赖。当目标污染物缺少适宜电子转移位点时,反应效率可能降低。

2.3 光催化条件下的界面反应

半导体受到能量高于带隙的光照后,价带电子跃迁至导带,形成电子—空穴对。电子可以还原溶解氧形成超氧自由基,空穴则能够直接氧化吸附污染物或与水反应产生 $\cdot\text{OH}$ 。

光催化降解效率与污染物是否能够接近催化剂表面密切相关。污染物先发生表面吸附,再受到光生载流子和活性氧攻击。催化剂比表面积、晶型、表面电荷和电子—空穴复合速率均会改变实际反应速度。

TiO_2 是典型光催化材料。已有双酚A实验采用P25 TiO_2 ,颗粒尺寸约20~30nm,比表面积 $53\text{m}^2/\text{g}$,晶相由约83%锐钛矿和17%金红石组成。在0.1mmol/L双酚A条件下,其芳香结构在2h光照后基本消失,初始30min阶段符合准一级动力学,双酚A表观速率常数约为 $1.71 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ^[4]。

3 典型有机污染物的降解行为与路径特征

3.1 双酚A的羟基化与芳环破坏

双酚A含有两个酚羟基芳环和异丙叉连接结构,是研究较多的典型内分泌干扰物。其降解路径具有较强代表性。

光催化条件下, $\cdot\text{OH}$ 或光生空穴首先攻击双酚A芳环和连接基团。芳环羟基化后可形成单羟基或多羟基中间物,同时异丙叉结构发生氧化和断裂。进一步反应会形成苯酚类、醌类和低分子化合物,随后芳环开裂并形成有机酸。

相关研究指出,双酚A光催化降解主要存在两条路径,一条以芳环羟基化为主,另一条通过异丙叉基团断裂形成对位取代酚类化合物。经过持续氧化后,两类路径最终都可以向小分子有机酸和无机碳方向发展。

不同反应时间对应的化学意义存在明显差异。20mg/L双酚A可以在较短时间内完成较充分矿化,而50mg/L以上初始浓度条件下,母体污染物消失以后

仍需要较长时间处理残余中间产物^[5]。因此,高浓度污染治理尤其需要关注中间产物积累。

3.2 抗生素类污染物的多位点氧化

抗生素通常含有多个芳环、杂环、氨基和羟基等官能团,分子结构比普通酚类更复杂。四环素、磺胺类和喹诺酮类在高级氧化过程中均表现出多位点同时反应特征。

自由基可能攻击双键、芳环、胺基及侧链结构,引起羟基化、去甲基、脱氨、脱羧和环结构破坏。母体分子质量下降后,形成多个中间体,再进一步转化为低分子有机物。

抗生素降解还需要考虑生物活性消除。色谱检测显示母体抗生素浓度明显下降,并不能直接说明抗菌活性已经完全消失。部分中间物仍可能保留关键药效基团。因此,抗生素处理评价应将母体浓度、总有机碳和生物毒性结合起来。

4 有机污染物降解效果的主要影响因素

4.1 pH 及水体无机组分

pH 能够改变污染物解离状态、催化剂表面电荷和活性物种组成。对于含酚羟基、羧基和胺基的污染物,不同 pH 下分子带电状态发生变化,其吸附能力和电子密度随之改变。

过硫酸盐体系中,pH 还会影响 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 向 $\cdot\text{OH}$ 转化。水中 Cl^- 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 等离子可以与自由基发生反应,降低有效氧化剂利用率。天然有机质同样具有明显竞争作用,它能够消耗部分活性物种并占据催化剂表面。

水体基质因此是实验室结果向实际工程转化的重要影响因素。纯水体系得到的高去除率,在真实污水中可能由于共存离子和有机质影响而降低。

4.2 催化剂性质与氧化剂投加

催化剂的比表面积、孔隙结构、缺陷和表面官能团决定氧化剂活化能力。过渡金属催化剂能够通过价态循环活化过硫酸盐,碳材料则可利用缺陷和电子传递促进反应。

氧化剂浓度增加通常能够提高活性物种生成量,但并非持续线性提高降解效率。过量 H_2O_2 或过硫酸盐可能参与自由基自猝灭,造成氧化剂利用率下降。催化剂用量过高也可能增加颗粒遮光或团聚,对光催化体系产生不利影响。

因此,评价体系不能只追求最高污染物去除率,还应考虑单位污染物所需氧化剂、反应时间及催化剂循环性能。

4.3 中间产物与矿化程度评价

有机污染物降解效果应至少包含母体物质去除、中间产物变化和矿化三个层次。高效液相色谱和质谱能够识别母体污染物及主要中间体,总有机碳则用于反映有机碳整体矿化程度。

母体去除率高而总有机碳下降有限,说明反应主要停留在结构转化阶段。如果中间产物持续积累,还需要延长反应时间或调整氧化体系。

实际水环境治理还应增加毒性评价。某些羟基化、醚化或卤代中间产物可能具有较强生物活性,仅依靠化学浓度指标无法完整判断环境风险。污染控制目标应由“去除目标物”转向“降低总体环境风险”。

5 结语

水环境中有机污染物的降解是由分子活化、官能团转化、结构断裂、芳环开环和深度矿化共同组成的连续反应过程。羟基自由基和硫酸根自由基具有较强氧化能力,可以通过加成、夺氢和电子转移破坏污染物结构。单线态氧、表面电子转移等非自由基路径则表现出较强选择性和抗基质干扰能力。光催化体系同时涉及污染物吸附、光生电子一空穴形成和界面活性氧反应。

双酚 A 等典型污染物的研究表明,母体分子消失速度通常快于中间产物矿化速度。反应时间、初始浓度、pH、水中共存离子、催化剂表面性质和氧化剂投加量均会改变降解速率与产物分布。水环境有机污染治理不宜仅以去除率作为评价依据,应同步分析中间产物、总有机碳和潜在生物毒性。进一步明确不同活性物种的贡献及关键反应位点,有助于提高高级氧化过程的选择性和氧化剂利用效率,并为复杂实际水体中的有机污染控制提供更可靠的理论依据。

【参考文献】

- [1] 王兵,李亚峰,王文东,等.过硫酸盐高级氧化降解水体中有机污染物研究进展[J].化工进展,2019,38(5):2463-2475.
- [2] 李春琴,邹亚辰,贾小宁.过硫酸盐高级氧化技术活化方法及降解机理的研究进展[J].化学与生物工程,2022,39(6):1-6,27.
- [3] 李顺阳,代朝猛,张峻博,等.碳质材料活化过硫酸盐降解有机污染物研究进展[J].精细化工,2025,42(6).
- [4] Watanabe N, Horikoshi S, Kawabe H, et al. Photodegradation mechanism for bisphenol A at the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ interfaces[J]. Chemosphere, 2003,

- 52(5): 851-859.
- [5] Garay Rodríguez L F, Zermeño B, López de la O K A, Leyva E, Moctezuma E. Photocatalytic degradation of Bisphenol A: Kinetic studies and determination of the reaction pathway[J]. Journal of Applied Research and Technology, 2018, 16(5): 334-345.