

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017123002

阮秀秀, 杜巍萌, 郭凡可, 等. 环境持久性自由基的环境化学行为[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1780-1788.

RUAN Xiuxiu, DU Weimeng, GUO Fanke, et al. Environmental and chemical behaviors of environmental persistent free radicals[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1780-1788.

环境持久性自由基的环境化学行为*

阮秀秀** 杜巍萌 郭凡可 汤育圆 钱光人

(上海大学 环境与化学工程学院, 上海, 200444)

摘 要 环境持久性自由基(Environmental Persistent Free Radicals, EPFRs)是一种新型的环境风险物质, 具有较高的反应活性和环境风险性, 因其能在环境中持久存在且具有潜在的环境毒理效应而被广泛关注. 本文概述了 EPFRs 的危害、种类、生成机理、影响 EPFRs 形成的各种因素, 并介绍了 EPFRs 潜在的迁移转化; 展望了未来的研究方向.

关键词 环境持久性自由基, 机理, 危害, 影响因素, 迁移转化.

Environmental and chemical behaviors of environmental persistent free radicals

RUAN Xiuxiu** DU Weimeng GUO Fanke TANG Yuyuan QIAN Guangren

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai, 200444, China)

Abstract: Environmental Persistent Free Radicals (EPFRs) are a new category of environmental risk products, which have high reactivity and environmental risk. They have been widely concerned due to their persistence in the environment and potential environment toxicological effects. This paper summarizes the toxicity, types, formation mechanism and influence factors of EPFRs and introduces the potential migration and transformation behavior after EPFRs are released to the environment. The perspectives of EPFRs research in the future are also promoted.

Keywords: environmental persistent free radicals (EPFRs), mechanism, environmental risks, influence factor, migration and transformation.

随着环境科学研究的不断拓展, 人们对环境污染物的关注点逐渐转移到新型污染物, 主要包括全氟化合物、内分泌干扰物、环境持久性自由基等. 自由基是具有不成对电子的原子或基团, 其有着极强的反应活性, 因此大多数自由基半衰期极其短暂, 被称之为瞬时性自由基. 环境持久性自由基(Environmental Persistent Free Radicals, EPFRs)是相对于瞬时自由基而提出的^[1-2], 能在环境中稳定存在, 被认为是一种新型污染物而受到人们的日益关注. 最早关于 EPFRs 的报道, 可追溯到 20 世纪 50 年代, Lyons 等^[3]发现在香烟燃烧物中形成了一种能稳定存在于环境中具有致癌作用的自由基, 在化石燃料

2017 年 12 月 30 日收稿 (Received: December 30, 2017).

* 国家自然科学基金(20907029, 21577085), 上海市自然科学基金(14ZR1415600), 上海市教委创新基金(10YZ07)和上海市重点学科建设项目(S30109)资助.

Supported by the the National Natural Science Foundation of China(20907029, 21577085), the National Natural Science Foundation of shanghai(14ZR1415600), Shanghai Municipal Commission of Education Innovation Fund-funded projects(10YZ07) and Shanghai Key Disciplines Funded Projects(S30109).

* ** 通讯联系人, E-mail: ruanxiuxiu@shu.edu.cn

Corresponding author, E-mail: ruanxiuxiu@shu.edu.cn

燃烧生成的烟雾以及家庭烟囱的烟雾中也有非常稳定的自由基存在.随后,越来越多的研究发现诸多环境介质中存在环境持久性自由基,如纳米材料^[4]、大气颗粒物^[5-9](如 $\text{PM}_{2.5}$)、石油焦炭^[10]、木材和塑料以及煤炭的燃烧颗粒物^[11]、垃圾焚烧飞灰^[12]以及生物炭^[12-16]之中.环境持久性自由基的研究受到越来越多的关注,成为新的研究热点之一.本文主要概述 EPFRs 的种类、生成机理、影响 EPFRs 产生的各种影响因素,并介绍了 EPFRs 的危害、潜在的环境应用,以及对未来的研究进行了展望.

1 环境持久性自由基的简介 (Brief introduction of EPFRs)

环境持久性自由基(EPFRs)是一种半衰期较长,具有稳定性和持续性的新型环境污染物^[17].目前被发现存在于各种环境介质中,主要包括烟草和塑料燃烧颗粒物及残渣^[18]、大气颗粒物(如 $\text{PM}_{2.5}$)、石油焦炭以及活性炭和生物炭等,另外在有机污染土壤^[19-22]以及负载有机物的金属纳米颗粒中也发现了 EPFRs.这些环境持久性自由基能够长时间存在于环境之中,增加了对环境的不利影响.它的半衰期较长是因为持久性自由基团能吸附于颗粒物表面,它们之间的相互作用增加了稳定性^[5],同时持久性自由基之间的结合和协同作用也能延长其在环境中的存在时间^[1].

研究环境持久性自由基的结构和性质依赖于环境持久性自由基的检测方法,目前的检测方法可分为间接检测法和直接检测法.间接检测主要是通过液相色谱、荧光分光光度法等方法来测定待测持久性自由基与其他物质反应生成可检测物质,最终确定持久性自由基^[23-24].而直接检测则是采用电子顺磁共振技术针对自由基特有的未成对电子进行检测,直接检测固体颗粒物上环境持久性自由基的存在^[25].通过电子顺磁共振波谱(EPR)得到持久性自由基的 g 因子是确定环境持久性自由基结构和种类的重要参数^[26-27].

近年来关于将含有 EPFRs 的物质投入到有 H_2O_2 或者过硫酸盐的溶液中可以激活某些化合物生成活性自由基来降解环境污染物^[28-32]的报道引起了广泛的关注.工厂排放的燃烧颗粒物和烟草、塑料燃烧的颗粒物等大气颗粒物进入大气,因其表面存在着大量 EPFRs,会诱导 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解污染物.但因 EPFRs 在颗粒物上存在位置不同,会呈现不同的反应活性.根据空间分布将 $\text{PM}_{2.5}$ 表面的持久性自由基分为内部自由基和外部自由基,它们分别表现出反应惰性和反应活性^[7,33].含有 EPFRs 的颗粒物进入到水体或土壤中,如生物炭中的可溶性组分,会诱发光体或土壤中产生多种活性基团,提高其氧化性从而降解污染物^[14].研究发现腐殖酸中具有氧化活性的醌类物质可通过电子转移形成半醌自由基,活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,高效降解多氯联苯等有机污染物^[34].另外因为生物炭中存在环境持久性自由基,其在 H_2O_2 水溶液、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 水溶液中能够激活 H_2O_2 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 或者分子氧产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性氧组分,甚至生物炭在纯水溶液中也能够激活分子氧产生超氧阴离子自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等活性氧组分,有效降解有机污染物^[14-15].生物炭由于其中 EPFRs 的存在通过电子转移将 O_2 还原成超氧阴离子自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 接受来自水中的 H^+ 反应生成 H_2O_2 ,最后 EPFRs 激活过氧化氢产生 $\cdot\text{OH}$ 对有机污染物进行高效降解^[16,35].

EPFRs 会在燃烧颗粒物、生物炭等环境介质中存在,并以这些环境介质作为载体,反应生成活性自由基降解有机污染物,其中生物炭对于有机污染物具有良好的降解效果主要归因于吸附和降解的双重作用.

2 环境持久性自由基生成机理 (Formation mechanism of EPFRs)

环境持久性自由基(EPFRs)是相对瞬时自由基而提出的^[1-2],是一种新型的环境风险物质.其产生的实质是分子的共价键发生均裂,如 $\text{A:B} \rightarrow \text{A}\cdot + \text{B}\cdot$,同时伴随能量的消耗^[36].在现有研究中,人们发现存在环境持久性自由基的环境介质的共同点是都含有过渡金属元素和前驱体分子^[15,37],常见的有机前驱体分子有儿茶酚类、对苯二酚和苯酚类化合物等有机分子^[38-42].一般来说,环境持久性自由基主要是在燃烧过程或者其他热处理过程的燃烧后期或低温区产生,其产生过程是有机分子前驱体热裂解为小分子物质,再和过渡金属元素缔合形成稳定的自由基^[1,38].对于环境持久性自由基的产生过程通常采用这种描述过程:前驱体分子和过渡金属氧化物通过消去水分子或者氯化氢分子,前驱体分子将其电子转移到过渡金属离子上,自身形成稳定的持久性自由基^[43].

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^[44]:邻氯苯酚通过弱的键合吸附在含过渡金属离子的颗粒物表面;如图中的 I 和 IV 所示,通过去除 H_2O ,或者 H_2O 和 HCl

分子,与金属离子形成强的化学键;图中如Ⅲ和Ⅴ所示,通过邻氯苯酚和过渡金属 Ni^{2+} 之间电子转移,最终形成 EPFRs^[46].

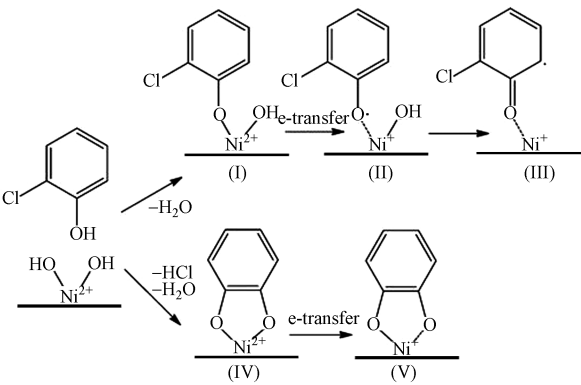


图 1 Ni(II)O/SiO_2 颗粒上 EPFRs 形成机理示意图^[44]

Fig.1 Mechanism of EPFRs formation in Ni(II)O/SiO_2 particles

3 环境持久性自由基的影响因素 (Influence factors of EPFRs)

目前,环境持久性自由基种类繁多,以自由基在所处载体上的空间位置可以分为内部自由基和外部自由基^[7];以自由基的生成机制可以分为原生自由基和次生自由基^[46],常用的 EPFRs 分类方法是通过电子顺磁共振波谱的重要参数 g 因子值^[47],将持久性自由基分为了三类:第一类,是以碳原子为中心的环境持久性自由基,例如芳烃类自由基,其 g 因子值一般小于 2.0030;第二类,是以氧原子为中心的环境持久性自由基,例如半醌自由基,其 g 因子值一般大于 2.0040;第三类,是以碳原子为中心的持久性自由基和以氧为中心的持久性自由基混合存在或是孤电子附近有含氧官能团的碳中心持久性自由基,其 g 因子值一般介于 2.0030 和 2.0040 之间^[16,48].因此可以利用 g 因子值来判断 EPFRs 的具体种类,其对于 EPFRs 性质的研究具有一定的意义.

不同环境介质上环境持久性自由基的生成情况可以电子顺磁共振仪来检测,在根据电子顺磁共振波谱上的 g 因子值来进行分类,而之所以会生成不同 g 因子值的环境持久性自由基,主要是因为 EPFRs 形成过程中各种环境因素对其有着较大影响.据已有研究发现,影响 EPFRs 种类以及生成量的主要因素包括氧气含量等环境条件、炭化温度、过渡金属氧化物的种类、浓度以及过渡金属氧化物颗粒大小等等.

3.1 环境条件对环境持久性自由基的影响

环境中的氧气含量、土壤中的水分、天然有机质、矿物成分等都是环境持久性自由基生成过程的影响因素.烟草裂解过程中氧气含量对 EPFRs 产生有影响^[46];有机土壤中的氧气含量、水分、矿物组分等也会对 EPFRs 的产生有影响^[20].研究发现,随着氧气含量的增加,环境持久性自由基的生成量逐渐减少,说明 EPFRs 在厌氧条件下更加容易生成,但随着氧气增加,EPFRs 会更加稳定,因此 EPFRs 在好氧条件下更稳定,但水分和有机质含量的增加,却会抑制 EPFRs 的生成.

3.2 温度对环境持久性自由基的影响

温度是影响环境持久性自由基生成的因素之一.不同的温度条件下,形成的 EPFRs 种类及其浓度也有所不同.有研究发现在不同的热解温度时,松针、稻壳、小麦、玉米秸秆热解过程中生成的 EPFRs 浓度不同,同时其在电子顺磁共振波谱上的 g 因子值也不同^[14-15,49].研究结果表明,当温度低于 500 $^{\circ}\text{C}$, g 因子值随温度升高而降低,自由基浓度升高;当温度高于 500 $^{\circ}\text{C}$,自由基浓度降低,部分 EPFRs 被降解,其种类减少,当热解温度超过 700 $^{\circ}\text{C}$,EPFRs 的形成数量太少几乎无法被检测.因此 EPFRs 浓度在一定温度范围内随着温度的升高逐渐增加.同时 EPFRs 的种类也与热解温度相关,较低的温度时主要形成以氧为中心的环境持久性自由基,而较高温度时主要形成以碳为中心的环境持久性自由基.

3.3 过渡金属种类对环境持久性自由基的影响

过渡金属的种类会影响 EPFRs 的产量^[50].研究发现利用四种不同的金属氧化物 Al_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、

NiO 在 SiO₂颗粒表面上与多环芳烃之间相互作用生成持久性自由基^[51].实验结果表明,Al₂O₃与多环芳烃反应生成的 EPFRs 量最多;NiO 与多环芳烃反应形成的 EPFRs 量最少,金属氧化物促进 EPFRs 形成的能力依次是 Al₂O₃> ZnO > CuO > NiO^[51].

前驱体分子与过渡金属氧化物之间的相互反应决定了 EPFRs 的存在时间.用 CuO/SiO₂颗粒和 Fe₂O₃/SiO₂颗粒研究 EPFRs 的形成.发现过渡金属 Fe 和 Cu 都能促发自由基的生成,但 Fe 作用产生自由基的半衰期(24—111 h)是 Cu 作用产生的自由基半衰期(27—74 min)的 60 倍以上^[48].因此,过渡金属氧化物的种类影响了环境持久性自由基的半衰期.

3.4 过渡金属浓度对环境持久性自由基的影响

EPFRs 的生成量还与过渡金属的浓度有关.研究发现 SiO₂颗粒上的 CuO 的浓度会影响 EPFRs 的产生量,以多环芳烃作为前驱体分子,当 CuO 的浓度在 5%时,EPFRs 的产量最高,CuO 的浓度在 0.5%时,EPFRs 的产量最低;每个铜原子上 EPFRs 在 CuO 的浓度为 15%时数量最少,在 CuO 浓度为 0.5%时数量最多^[51].过渡金属的浓度也会对 EPFRs 的半衰期有一定影响,Kiruri 等^[52]研究发现 CuO 浓度为 0.5%时形成的自由基半衰期是 25 h,CuO 浓度为 0.75% 时形成的自由基半衰期是 23 h,与其他浓度条件下生成自由基的半衰期相比,这两种浓度下所形成的 EPFRs 的半衰期最长.

3.5 过渡金属颗粒大小对环境持久性自由基的影响

过渡金属的颗粒大小会影响 EPFRs 的形成.Al₂O₃、CuO、ZnO、NiO 等 4 种过渡金属氧化物在微米颗粒(5 μm)和纳米颗粒(30 nm)两种颗粒大小条件下对 EPFRs 生成量有一定影响^[51].结果表明,Al₂O₃、CuO、NiO 等 3 种过渡金属氧化物纳米颗粒更利于 EPFRs 的生成,而 ZnO 微米颗粒对 EPFRs 的生成量虽然好于纳米颗粒,但微米 ZnO 中 EPFRs 的生成量已趋于稳定,而纳米 ZnO 中 EPFRs 的产量还逐渐上升.因此,总体趋势来看纳米颗粒的过渡金属氧化物更有利于 EPFRs 的生成.

4 环境持久性自由基的危害(Environmental risks of EPFRs)

由于环境持久性自由基大量存在于大气颗粒物^[53-54]、石油焦炭、木材和煤的燃烧颗粒物、塑料颗粒物和残渣、垃圾焚烧飞灰、生物炭以及天然有机质等环境介质之中,而这些环境介质在自然界中广泛分布.并且环境持久性自由基能更稳定更持久地存在于环境之中,毒性更强^[55-56].因此 EPFRs 的环境风险与危害不容忽视,会对人类、动物和植物都会产生一定危害.

4.1 对人体健康的影响

相比单独的颗粒物或者原始的有机化合物而言,前驱体分子与过渡金属氧化物形成的 EPFRs,因其较强的氧化性对生物机体危害性极强,大气颗粒物的强氧化能力也是因为其表面存在着环境持久性自由基.首先 EPFRs 本身会引起 DNA 的损伤^[57-61].同时 EPFRs 在光化学反应等反应过程中生成的活性氧自由基会攻击 DNA 等,造成氧化损伤^[62-63].尤其是 ·OH 会使 DNA 的碱基损伤或者 DNA 链断裂而引起 DNA 的氧化损伤,造成 DNA 结构和功能变化或基因突变.其次 EPFRs 与过渡金属之间形成一个催化循环体系会直接对生物体造成生理伤害^[64-66].有研究把人体呼吸道上皮细胞暴露在 MCP230(一氯苯酚作为前驱体分子在 230 ℃ 温度下反应)中或者 5% CuO 负载在 SiO₂颗粒中,发现上皮细胞抗氧化能力降低^[67].这使得呼吸道异常脆弱,呼吸器官受损,产生肺病^[68].同时因为婴幼儿在生理和免疫能力方面发育相当不成熟,呼吸道等器官对于外部环境十分敏感,EPFRs 对于婴幼儿的伤害会更大,会使婴儿免疫能力降低,更容易患上流感等病毒感染疾病.另外,EPFRs 还会加速皮肤的老化速度,EPFRs 在环境中催化 O₂形成的超氧阴离子自由基 O₂⁻和催化 H₂O₂生成的 ·OH 会使得脂质过氧化反应分解和释放高反应活性的羰基类物质,与蛋白质及磷脂聚合和交联从而引起细胞膜结构改变,促使皮肤老化.最后,EPFRs 还可能是癌症诱因之一,但目前这方面的研究尚少^[20].

4.2 对植物生长的影响

环境介质中大量存在的环境持久性自由基同样会影响作物的生长.研究发现,人工合成碳基材料中 EPFRs 具有较高的反应活性,生物炭中 EPFRs 对植物根系细胞壁的造成损伤^[13].研究生物炭上环境持久性自由基对作物生长的影响时,在植物生长的水培液之中添加不同浓度的生物炭^[13].实验结果表明,高浓度生物炭对作物发芽率均有一定的抑制作用,低浓度的生物炭则对根系生长和芽孢生长有促进作

用.同时发现植物根尖表皮细胞受到的伤害随着生物炭浓度的增加而增大,其主要原因就是生物炭中的环境持久性自由基产生了负面作用.Perezbonilla 等^[69]研究了暴露在拥有环境持久性自由基的污染空气中的道路旁植物,发现植物体内产生了 $\cdot\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 等活性氧成分,这些活性氧成分破坏各个细胞成分.

4.3 对动物生长的影响

环境持久性自由基对于大自然中动物的危害也是极大的,它可以通过呼吸、饮水等方式进入动物体内,使得动物体内自由基数量超过正常需要范围,引起机体紊乱.研究发现初生 7 d 幼鼠在含有 EPFRs 的环境中会引起肺部氧化应激反应增强和肺功能紊乱.另外将雄性老鼠暴露在含有 EPFRs 的环境中,发现雄性老鼠的心肺功能降低,肺动脉压力增强^[70].由于 EPFRs 会使氧化应激反应增加,动物各大器官细胞内脂质过氧化,线粒体结构被破坏,导致细胞死亡引起动物各种机体功能的丧失最后直至死亡.还会导致动物的繁殖能力下降,引起生物多样性的锐减,对生态环境造成严重危害.

5 环境持久性自由基迁移转化 (Migration and transformation of EPFRs)

环境持久性自由基依附的环境介质决定了其在环境中的迁移状况和影响范围,例如大气中的 EPFRs 主要来源排入空气中的燃烧颗粒物和悬浮颗粒经光照生成,相较于存在于水体和土壤相的 EPFRs,其来源更广、移动性更强、影响范围更大^[7,63].与其他传统的环境污染物相似,EPFRs 可在不同介质间发生迁移转化,进而决定了环境持久性自由基的环境化学行为和归趋.环境持久性自由基的主要产生来源及其在环境介质中可能的迁移途径见图 2.

如图 2 所示,目前环境中的环境持久性自由基主要产生来源分别是工厂排放的燃烧颗粒物、烟草燃烧的颗粒物、水中的可溶性组分、有机污染土壤^[71]、汽车尾气排放等.大气颗粒物是大气中环境持久性自由基的主要载体^[72],可燃物质燃烧产生的 EPFRs 通过垂直上升的过程进入到大气中附着在大气颗粒物上,大气颗粒物中小的悬浮颗粒随着风在大气环境中进行水平迁移扩散到更远的地方.

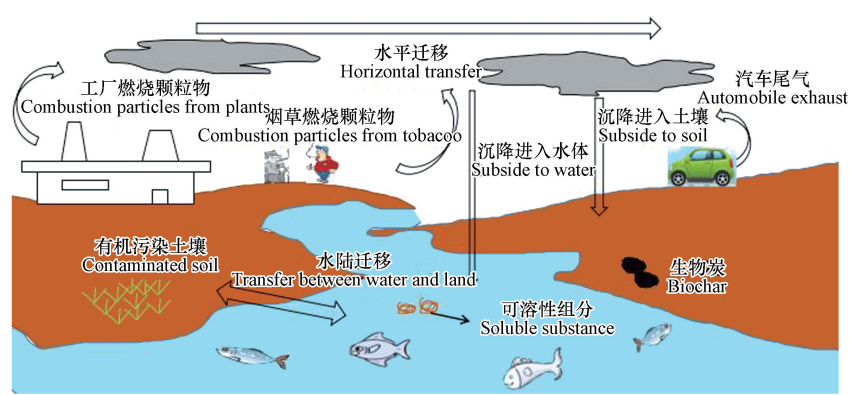


图 2 环境持久性自由基的迁移转化示意图

Fig.2 Schematic of migration and transformation of EPFRs

空气中的大颗粒物经过干、湿沉降的过程随降雨、降雪沉降到水体当中,一方面能够影响动物和植物的生长^[13].同时,具有环境持久性自由基的物质会进入水体,诱导水体中产生多种活性基团(如 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等),提高水体的氧化性,有利于水中的有机污染物的降解^[14-15,73-75].

另外空气中的大颗粒物也会经过干、湿沉降的过程随降雨、降雪沉降到土壤之中,这是土壤中环境持久性自由基的主要来源之一.目前由农药引起的土壤有机污染十分严重,土壤中存在的大量有机污染物和金属氧化物也会反应生成环境持久性自由基^[76].同时,利用生物炭进行土壤修复时,生物炭中产生的环境持久性自由基也会随之进入到土壤中.进入到土壤中的 EPFRs 一方面可以对土壤中的有机污染物进行降解,另一方面也会影响土壤中植物的生长.而水中的 EPFRs 和陆地的 EPFRs 则会通过水陆迁移的方式相互迁移影响.因此,环境持久性自由基作为一种新型污染物,其迁移转化行为值得更为深入的研究.

6 结语(Conclusion)

环境持久性自由基在环境中广泛存在,作为一种新型污染物,它不仅能够在环境中产生,也会被认为释放到环境中.而目前对于 EPFRs 的环境危险性、产生机制以及潜在应用等方面的研究尚未得到应有的重视,学术界对于 EPFRs 的认识还不够全面,对于其研究应该从以下几个方面入手.

环境持久性自由基因其持久性和稳定性会对环境造成一定危害,不仅会对生物机体以及植物生长产生危害,还存在着一些其他潜在的危险性,因此对于 EPFRs 的环境危险性研究迫在眉睫,需要对 EPFRs 对动植物生长和人体健康的影响做更多分子、细胞层面上的研究.

目前对于环境持久性自由基的产生机制、存在介质及迁移转化的研究尚不明确.EPFRs 大多存在于大气颗粒物、烟草及煤炭燃烧颗粒物、有机污染土壤、碳质材料以及纳米材料等环境介质中,而其他环境介质或通过其他途径进入到环境中的 EPFRs 尚不清楚,且因其存在的环境介质不同,EPFRs 的产生机制也有所不同.因此了解 EPFRs 的存在介质以及迁移途径对于控制 EPFRs,减少其对环境危害具有重要意义.

开发环境持久性自由基的环境应用.EPFRs 能够激活某些化合物(如过氧化氢或过硫酸盐)生成活性氧物质,对有机污染物起到一定的降解作用.而废弃生物质在制作成生物炭的过程会有 EPFRs 产生,因此对 EPFRs 的认识与发展能够为废弃生物质的利用提供一个可持续发展的新方向.之后,对于探究生物炭中 EPFRs 的形成机制以及生物质的利用将是未来的研究热点.

参考文献(References)

- [1] DELLINGER B, LOMNICKI S, KHACHATRYAN L, et al. Formation and stabilization of persistent free radicals[J]. Proceedings of the Combustion Institute International Symposium on Combustion, 2007, 31(1):521-528.
- [2] LOMNICKI S, TRUONG H, VEJERANO E, et al. Copper oxide-based model of persistent free radical formation on combustion -derived particulate matter.[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13):4982-4988.
- [3] LYONS M J, SPENCE J B. Environmental free radicals[J]. British Journal of Cancer, 1960, 14(4):703-708.
- [4] HERRING P, KHACHATRYAN L, LOMNICKI S, et al. Paramagnetic centers in particulate formed from the oxidative pyrolysis of 1-methylnaphthalene in the presence of Fe(III)₂O₃ nanoparticles[J]. Combustion & Flame, 2013, 160(12):2996-3003.
- [5] GEHLING W, DELLINGER B. Environmentally persistent free radicals and their lifetimes in PM_{2.5}. [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(15):8172-8178.
- [6] SHI T, SCHINS R P, KNAAPEN A M, et al. Hydroxyl radical generation by electron paramagnetic resonance as a new method to monitor ambient particulate matter composition[J]. J Environ Monit, 2003, 5(4):550-556.
- [7] GEHLING W, KHACHATRYAN L, DELLINGER B. Hydroxyl radical generation from environmentally persistent free radicals (EPFRs) in PM_{2.5}[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(8):4266-4272.
- [8] ARANGIO A M, TONG H, SOCORRO J, et al. Quantification of environmentally persistent free radicals and reactive oxygen species in atmospheric aerosol particles[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2016, 16(20):1-24.
- [9] FELDCOOK E, BOVENKAMPLANGLOIS GL, LOMNICKI SM. The effect of particulate matter mineral composition on environmentally persistent free radical (EPFR) formation.[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(18):10396-10402.
- [10] KIRURI L W, DELLINGER B, LOMNICKI S. Tar balls from deep water horizon oil spill: environmentally persistent free radicals(EPFR) formation during crude weathering[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9):4220-4226.
- [11] PETRAKIS L, GRANDY D W. Free radicals in coals and synthetic fuels[M]. New York: Elsevier Science Publishers Co.inc, 1983.
- [12] YANG J, PAN B, LI H, et al. Degradation of *p*-Nitrophenol on biochars: role of persistent free radicals.[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(2):694-700.
- [13] LIAO S, PAN B, LI H, et al. Detecting free radicals in biochars and determining their ability to inhibit the germination and growth of corn, wheat and rice seedlings[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(15):8581-8587.
- [14] FANG G, GAO J, LIU C, et al. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: implications to organic contaminant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3):1902-1910.
- [15] FANG G, LIU C, GAO J, et al. Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(9):5645-5653.
- [16] FANG G, ZHU C, DIONYSIOU D D, et al. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: Implications to diethyl phthalate degradation.[J]. Bioresource Technology, 2015, 176(176):210-217.
- [17] 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.
RUAN X X, SUN W X, CHENG L, et al. Research progress of environmental persistent free radicals[J]. Journal of Shanghai University

- (Natural Science), 2016, 22(2): 114-121 (in Chinese).
- [18] VALAVANIDIS A, ILIOPOULOS N, GOTSIS G, et al. Persistent free radicals, heavy metals and PAHs generated in particulate soot emissions and residue ash from controlled combustion of common types of plastic[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1-3): 277-284.
- [19] CRUZ A L N D, COOK R L, LOMNICKI S M, et al. Effect of low temperature thermal treatment on soils contaminated with pentachlorophenol and environmentally persistent free radicals[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(11): 5971-5978.
- [20] JIA H, ZHAO S, NULAJI G, et al. Environmentally persistent free radicals in soils of past coking sites: distribution and stabilization. [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(11): 6000-6008.
- [21] JIA H, NULAJI G, GAO H, et al. Formation and stabilization of environmentally persistent free radicals induced by the interaction of anthracene with Fe(III)-modified clays[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(12): 6310-6319.
- [22] DELA CRUZ A L, COOK R L, DELLINGER B, et al. Assessment of environmentally persistent free radicals in soils and sediments from three superfund sites. [J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2014, 16(1): 44-52.
- [23] ESAKA Y, OKUMURA N, UNO B, et al. Electrophoretic analysis of quinone anion radicals in acetonitrile solutions using an on-line radical generator. [J]. Electrophoresis, 2003, 24(10): 1635-1640.
- [24] JUNG H, GUO B, KENNEDY A I M. Quantitative measurements of the generation of hydroxyl radicals by soot particles in a surrogate lung fluid[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(6): 1043-1052.
- [25] STERNICZUK M, SADO J, STRZELCZAK G, et al. ESR and DFT study of the paramagnetic carbon centers stabilized in γ -irradiated zeolites exposed to carbon monoxide[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2014, 195(1): 112-123.
- [26] HALES B J, CASE E E. Immobilized radicals. IV. Biological semiquinone anions and neutral semiquinones[J]. BBA-Bioenergetics, 1981, 637(2): 291-302.
- [27] DI V C, NEYMAN K M, RISSE T, et al. Density-functional model cluster studies of EPR g tensors of Fs^+ centers on the surface of MgO [J]. Journal of Chemical Physics, 2006, 124(4): 1-7.
- [28] JIANG J, BAUER I, PAUL A, et al. Arsenic redox changes by microbially and chemically formed semiquinone radicals and hydroquinones in a humic substance model quinone[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(10): 3639-3645.
- [29] JIAN LONG WANG, LE JIN XU. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application[J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2012, 42(3): 251-325.
- [30] KELLEY M A, HEBERT V Y, THIBEAUX T M, et al. Model combustion-generated particulate matter containing persistent free radicals redox cycle to produce reactive oxygen species[J]. Chemical Research in Toxicology, 2013, 26(12): 1862-1871.
- [31] QIN J, CHENG Y, SUN M, et al. Catalytic degradation of the soil fumigant 1,3-dichloropropene in aqueous biochar slurry[J]. Science of the Total Environment, 2016, 569(1): 1-8.
- [32] QIN Y, ZHANG L, AN T. Hydrothermal carbon mediated Fenton-like reaction mechanism in degradation of alachlor: direct electron transfer from hydrothermal carbon to Fe(III) [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(20): 17116-17125.
- [33] MASKOS Z, KHACHATRYAN L, DELLINGER B. Role of the filters in the formation and stabilization of semiquinone radicals collected from cigarette smoke. [J]. Energy Fuels, 2013, 27(9): 5506-5512.
- [34] FANG G, GAO J, DIONYSIOU D D, et al. Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs. [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4605-4611.
- [35] CHEN N, HUANG Y, HOU X, et al. Photochemistry of hydrochar: reactive oxygen species generation and sulfadimidine degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(19): 11278-11287.
- [36] ANDREOZZI L, CASTELVETRO V, CIARDELLI G, et al. Free radical generation upon plasma treatment of cotton fibers and their initiation efficiency in surface-graft polymerization. [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2005, 289(2): 455-465.
- [37] PATTERSON M C, DITUSA M F, MCFERRIN C A, et al. Formation of environmentally persistent free radicals (EPFRs) on ZnO at room temperature: Implications for the fundamental model of EPFR generation[J]. Chemical Physics Letters, 2017, 670(1): 5-10.
- [38] BÄHRLE C, CUSTODIS V, JESCHKE G, et al. In situ observation of radicals and molecular products during lignin pyrolysis. [J]. Chemsuschem, 2014, 7(7): 2022-2029.
- [39] LU Y, WEI XY, ZHAO W, et al. Structural investigation and application of lignins [J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(25): 838-858.
- [40] LI F, PAN B, ZHANG D, et al. Organic matter source and degradation as revealed by molecular biomarkers in agricultural soils of Yuanyang terrace[J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 1-9.
- [41] ADOUNKPE J, KHACHATRYAN L, DELLINGER B, et al. Radicals from the atmospheric pressure pyrolysis and oxidative pyrolysis of hydroquinone, catechol, and phenol[J]. Energy Fuels, 2009, 23(3): 1551-1554.
- [42] 王婷, 李浩, 郭惠莹, 等. 邻苯二酚- Fe_2O_3 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.
- WANG T, HAO L I, GUO H, et al. The formation and characteristics of persistent free radicals in catechol- Fe_2O_3 /silica and catechol-CuO/silica systems[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(3): 423-429 (in Chinese).
- [43] 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.

- HAN L, CHEN B. Generation mechanism and fate behaviors of environmental persistent free radicals[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(9):1008-1020(in Chinese).
- [44] VEJERANO E, LOMNICKI S M, DELLINGER B. Formation and stabilization of combustion-generated, environmentally persistent radicals on Ni(II)O supported on a silica surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17):9406-9411.
- [45] 杨颖, 孙振亚. 一类新的环境有害物质——环境持久性自由基(EPFRs)的研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2012, 31(3):287-290.
- YING Y, ZHENG Y A S. The research progress on a new type harmful matter-environmental persistent free radicals(EPFRs)[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology & Geochemistry*, 2012, 31(3):287-290(in Chinese).
- [46] MASKOS Z, KHACHATRYAN L, DELLINGER B. Formation of the persistent primary radicals from the pyrolysis of tobacco[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(2):1027-1033.
- [47] 卢超, 郑祥民, 周立旻, 等. 城市大气颗粒物表面半醌自由基的测定及特征分析[J]. *环境化学*, 2013, 32(1):1-6.
- LU CHAO, ZHENG XIANMIN, ZHOU LIMIN, et al. Measurements and characteristics of semiquinone radicals in urban atmospheric particles[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(1):1-6(in Chinese).
- [48] VEJERANO E, LOMNICKI S, DELLINGER B. Formation and stabilization of combustion-generated environmentally persistent free radicals on an Fe(III)₂O₃/silica surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(2):589-594.
- [49] QIN J, CHEN Q C, SUN M X, et al. Pyrolysis temperature-induced changes in the catalytic characteristics of rice husk-derived biochar during 1,3-dichloropropene degradation.[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330(1):804-812.
- [50] VEJERANO E, LOMNICKI S, DELLINGER B. Lifetime of combustion-generated environmentally persistent free radicals on Zn(II)O and other transition metal oxides.[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(10):2803-2806.
- [51] YANG L L, LIU G, ZHENG M, et al. Pivotal roles of metal oxides in the formation of environmentally persistent free radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21):12329-12336.
- [52] KIRURI L W, KHACHATRYAN L, DELLINGER B, et al. Effect of copper oxide concentration on the formation and persistency of environmentally persistent free radicals (EPFRs) in particulates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4):2212-2217.
- [53] 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.
- [54] RASMUSSEN P E, WHEELER A J, HASSAN N M, et al. Monitoring personal, indoor, and outdoor exposures to metals in airborne particulate matter: Risk of contamination during sampling, handling and analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(28):5897-5907.
- [55] PRYOR W A. Oxy-radicals and related species: their formation, lifetimes, and reactions[J]. *Annual Review of Physiology*, 1986, 48(1):657-667.
- [56] E FINKELSTEIN, G M ROSEN, E J RAUCKMAN. Production of hydroxyl radical by decomposition of superoxide spin-trapped adducts. [J]. *Molecular Pharmacology*, 1982, 21(2):262-265.
- [57] DELLINGER B, PRYOR W A, CUETO B, et al. The role of combustion-generated radicals in the toxicity of PM 2.5[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, 28(2):2675-2681.
- [58] SHINYASHIKI M, KUMAGAI Y, ARIMOTO T, et al. Generation of reactive oxygen species during interaction of diesel exhaust particle components with NADPH-cytochrome P450 reductase and involvement of the bioactivation in the DNA damage.[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 1997, 22(3):479-487.
- [59] BALAKRISHNA S, LOMNICKI S, MCAVEY K M, et al. Environmentally persistent free radicals amplify ultrafine particle mediated cellular oxidative stress and cytotoxicity[J]. *Particle & Fibre Toxicology*, 2009, 6(1):11-24.
- [60] DUGAS T R, HEBERT V Y, DELLINGER B, et al. Environmentally persistent free radicals are redox active and more cytotoxic than the average ultrafine particle[C]. *Free Radical Biology & Medicine*, 2009, 47(1):S121-S121.
- [61] FAHMY B, DING L, YOU D, et al. In vitro and in vivo assessment of pulmonary risk associated with exposure to combustion generated fine particles.[J]. *Environmental Toxicology & Pharmacology*, 2010, 29(2):173-182.
- [62] PÉREZBONILLA M, SALIDO S, VAN BEEK T A, et al. Isolation of antioxidative secoiridoids from olive wood (*Olea europaea* L.) guided by on-line HPLC-DAD-radical scavenging detection[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(1):36-41.
- [63] CHUANG G C, XIA H, MAHNE S E, et al. Environmentally persistent free radicals cause apoptosis in HL-1 cardiomyocytes [J]. *Cardiovascular Toxicology*, 2016, 17(2):140-149.
- [64] LEE G I, SARAVIA J, YOU D, et al. Exposure to combustion generated environmentally persistent free radicals enhances severity of influenza virus infection[J]. *Particle & Fibre Toxicology*, 2014, 11(1):57-66.
- [65] LOMNICKI S, GULLETT B, STÖGER T, et al. Combustion by-products and their health effects--combustion engineering and global health in the 21st century: issues and challenges[J]. *International Journal of Toxicology*, 2014, 33(1):3-13.
- [66] REED J R, CAWLEY G F, ARDOIN T G, et al. Environmentally persistent free radicals inhibit cytochrome P450 activity in rat liver microsomes[J]. *Toxicology & Applied Pharmacology*, 2014, 277(2):200-209.
- [67] VALKO M, JOMOVA K, RHODES C J, et al. Redox- and non-redox-metal-induced formation of free radicals and their role in human

- disease.[J]. Archives of Toxicology, 2016, 90(1):1-37.
- [68] SARAIVA J, LEE G I, LOMNICKI S, et al. Particulate matter containing environmentally persistent free radicals and adverse infant respiratory health effects: a review[J]. Journal of Biochemical & Molecular Toxicology, 2013, 27(1):56-68.
- [69] Pérezbonilla M, Salido S, van Beek T A, et al. Radical-scavenging compounds from olive tree (*Olea europaea* L.) wood.[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(1):144-151.
- [70] Mahne S, Chuang G C, Pankey E, et al. Environmentally persistent free radicals decrease cardiac function and increase pulmonary artery pressure.[J]. American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology, 2012, 303(9):H1135-H1142.
- [71] Li H, Guo H, Pan B, et al. Catechol degradation on hematite/silica-gas interface as affected by gas composition and the formation of environmentally persistent free radicals[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1):1-9.
- [72] DELLINGER B, SQUADRITO GL, CUETO R, et al. Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter.[J]. Free Radical Biology & Medicine, 2001, 31(9):1132-1138.
- [73] KHACHATRYAN L, DELLINGER B. Environmentally persistent free radicals (EPFRs)-2. are free hydroxyl radicals generated in aqueous solutions? [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21):9232-9239.
- [74] 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.
WANG P, MIN W U, HAO L I, et al. Formation of environmental persistent free radicals and its influence on organic pollutant behavior: a review[J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2017, 36(11):4243-4249 (in Chinese).
- [75] KHACHATRYAN L, VEJERANO E, LOMNICKI S, et al. Environmentally persistent free radicals (EPFRs). 1. generation of reactive oxygen species in aqueous solutions.[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19):8559-8566.
- [76] CRUZ A L N D, GEHLING W, LOMNICKI S, et al. Detection of environmentally persistent free radicals at a superfund wood treating site. [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(15):6356-6365.