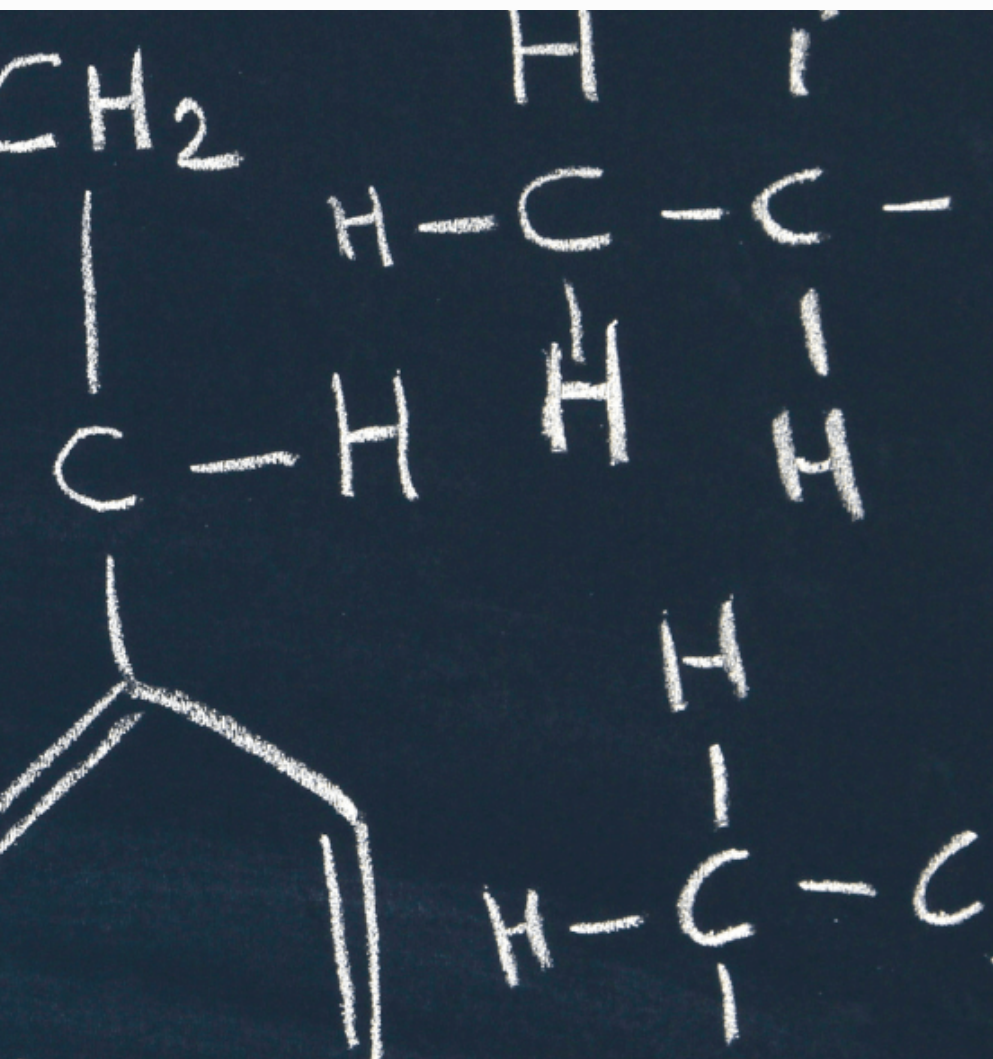




料(图1)^[1-4]。对硝基苯酚因硝基取代基而具有高稳定性,但其具有毒性、致癌性和易致畸性。其广泛的工业应用导致其成为土壤和水体的常见污染物,会对水生生态系统产生影响,并通过食物链富集进入人体^[2]。人体短期接触对硝基苯酚会导致头痛、恶心、皮肤刺激等症状;长期接触则可能引发呼吸困难、肺充血及高铁血红蛋白血症,甚至影响内分泌系统,危及生命^[5-6]。鉴于其毒性高和降解速度缓慢,对环境及健康产生严重危

害,美国环境保护署(EPA)将其列入优先污染物清单,当其在水体中的浓度超过120 μg/L时,会对水生生物和人类构成威胁^[7-9]。

因此,含有对硝基苯酚的工业废水通常需要在排放前进行有效降解处理,从而最大限度减少其对环境和人体健康的危害^[10]。同时,提升公众对对硝基苯酚等芳香族硝基化合物的认知水平显得尤为重要,从而提高对这些物质的防护意识,并促进社会对化学工业的理解。本文将对硝基苯

酚作为芳香族硝基化合物的典型代表,以科普论文的形式从对硝基苯酚的性质及简介、合成路径、毒性以及应对措施与未来发展四个方面对其展开全面分析,旨在深入探讨对硝基苯酚的性质、生产工艺及其对环境和健康的影响,增强公众对芳香族硝基化合物的认识,帮助公众了解其毒性机制和毒性效应,进而制定相应的防护措施并理解化学工业的发展。

2. 对硝基苯酚的性质及用途简介

2.1 对硝基苯酚简介

对硝基苯酚常温下是一种无色至微黄色针状晶体化合物,化学式为 $C_6H_5NO_3$ ^[11]。它是苯酚的一种衍生物,其化学结构中含有一个硝基(-NO₂)取代苯环上的一个氢原子(图1)。对硝基苯酚易溶于乙醇、氯仿、乙醚,溶于苛性碱和碱金属的碳酸盐溶液(呈黄色),常温下微溶于水^[11]。对硝基苯酚具有酸性,常温下相对稳定,但遇到明火、高热或与氧化剂接触时,有引起燃烧爆炸的危险,受热分解将释放出有毒的氧化氮烟气。

2.2 对硝基苯酚的主要用途

对硝基苯酚在工业和农业中有广泛的应用,其主要用途^[12-14]如下:

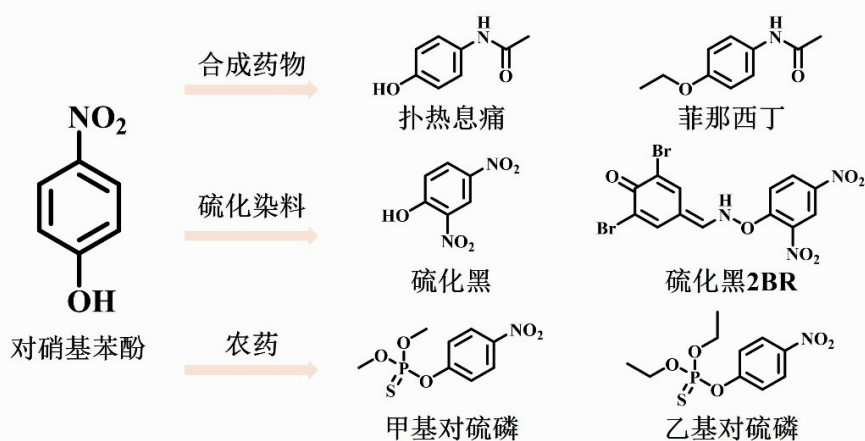


图1 对硝基苯酚可制得的部分化学产品

2.2.1 农药制造

对硝基苯酚是合成有机磷杀虫剂，如：对硫磷、甲基对硫磷和乙基对硫磷（农药 1605）等（图 1）的关键中间体。这些有机磷杀虫剂有高效、广谱的杀虫效果，在农业领域被广泛应用，用于防治多种虫害。此外，对硝基苯酚还可用于合成其他类型的农药，如某些杀菌剂、除草剂等。

2.2.2 染料和颜料

在染料工业中，对硝基苯酚作为关键中间体，它的引入有助于提升染料的染色效果、耐洗性、耐晒性等关键性能，用于生产具有特定颜色和性能的染料及颜料。如偶氮染料、硫化草绿、硫化还原黑等（图 1），这些染料在纺织、皮革、印刷等领域应用广泛。对硝基苯酚的衍生物还可用于制造黄色和橙色颜料。这

些颜料在绘画、涂料、塑料等领域发挥着重要作用。

2.2.3 医药中间体

在医药化学领域，对硝基苯酚是制造多种药物的重要中间体，包括但不限于抗生素、解热镇痛药、心血管药物等。在抗生素的合成中，对硝基苯酚可通过化学途径提升药物的抗菌效能；它能参与合成非那西丁和扑热息痛等（图 1）药物。这些药物在解热、镇痛等领域具有广泛应用。而在心血管药物的合成中，通过化学修饰，对硝基苯酚能够优化药物的生物利用度，提高靶向性，同时减少潜在的副作用，体现了其在医药化学中的核心作用，对人类健康保障具有深远影响。

2.2.4 化学试剂

对硝基苯酚在化学实验室中

作为试剂使用时，特别是在有机合成和分析化学中，具有多种重要用途：包括酸碱指示剂（在 pH=5.6~7.4 范围内从无色变为黄色）、分析试剂（滴定分析的标准物质）和有机合成中间体等。

2.2.5 科学研究

对硝基苯酚在科学研究中被广泛用作模型化合物，尤其在催化研究领域，其作为评价催化剂活性和选择性的模型反应底物^[15-16]，通过深入研究对硝基苯酚的还原反应，能够深入了解催化剂的性能和反应机理，为新型催化剂的开发提供理论依据。

3. 对硝基苯酚的合成路径

合成对硝基苯酚主要通过硝化反应，经过几十年的发展，工业上主要形成了以苯酚为原料的对硝基苯酚工艺和以氯苯为原料的氯苯硝化-碱性水解工艺，其他还包括重氮化合成法、重氮化、偶联合成法和电化学生成法等^[17]，以下主要介绍两种工业制备方法。

3.1 以苯酚为原料的对硝基苯酚工艺

以苯酚为原料合成对硝基苯酚的工艺主要包括两步反应：

首先，15~20℃ 的反应温度下，苯酚与硝酸（HNO₃）在浓硫

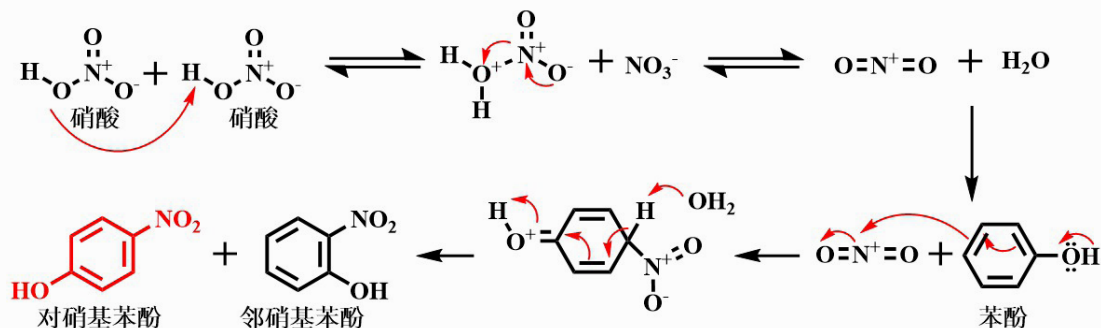


图2 硝化过程的原理 (以对苯酚硝化为例)

酸(H_2SO_4)催化下进行硝化反应,生成硝基苯酚的混合物,包括对硝基苯酚和邻硝基苯酚(图2)。早在1989年,齐立权等人^[18]就通过该路径合成了邻硝基苯酚和对硝基苯酚,但对硝基苯酚的产率只有18.7%。1992年,靳通收等人^[11]开发了水-乙醚两相体系中以苯酚为起始原料的硝化工艺,硝酸盐作为硝化剂,制得对硝基苯酚。该方法在两相条件下进行,避免局部过热,降低了邻硝基苯酚副产物,收率为60%~70%,但该工艺反应时间相对较长。由于对硝基苯酚和邻硝基苯酚的生成比例与反应条件(如温度、硝酸浓度等)密切相关,所以工业上通常会通过控制这些参数来提高对硝基苯酚的选择性。随后,硝化反应生成的硝基苯酚混合物需要经过蒸馏或溶剂萃取等方法进行分离。通过冷

却、过滤等工序,从混合物中分离出对硝基苯酚,再经过进一步的提纯得到高纯度的产品。

此工艺的优势在于苯酚作为常见的工业原料价格低廉,反应条件相对成熟。但是,由于硝化反应产生混合物,后续的分离和提纯工序会增加工艺成本和复杂性。此外,硝化反应过程中的废酸和副产物处理也是环保上的挑战。通过优化反应条件以及采用先进的分离技术,可以提高对硝基苯酚的产率和纯度,降低成本和环境影响。

3.2 以氯苯为原料的氯苯硝化-碱性水解工艺

该工艺以氯苯为原料,先经过硝化反应先生成对硝基氯苯中间体,然后通过碱性水解以获得对硝基苯酚^[2,19]。该工艺的具体步骤如下:

3.2.1 氯苯的硝化

氯苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)在硝酸(HNO_3)和浓硫酸(H_2SO_4)的混合酸作用下进行硝化反应,生成对硝基氯苯。硝化反应的主要产物为对硝基氯苯和少量的邻硝基氯苯(图3)。

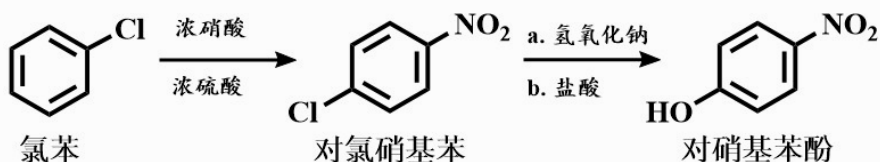


图3 以氯苯为原料的氯苯硝化-碱性水解制备过程图

3.2.2 对硝基氯苯碱性水解

生成的对硝基氯苯在氢氧化钠 (NaOH) 存在的碱性条件下进行水解反应, 生成对硝基苯酚。该步骤将硝基氯苯转化为对硝基苯酚, 同时生成氯化钠作为副产物 (图 3)。

该工艺通过硝化反应选择生成对硝基氯苯, 然后进行水解, 可以获得高选择性的对硝基苯酚; 硝化和水解反应的条件相对温和, 可以通过温度和反应时间控制反应速率和产物分布。例如: 1999 年, 钟世安等人^[19]率先采用相转移催化剂, 在 140℃ 和常压下将对硝基氯苯硝化为对硝基苯酚, 产率为 73.6%。该合成方法避免了高压操作, 设备较简单, 但反应时间较长。2013 年, 赵开荣等人^[20]转变思路, 先将氯苯碱性水解为酚钠, 然后再硝化为对硝基酚钠, 最后用含量为 30% (扬农化工集团) 的浓 HCl 调节至 pH=2.0~3.0, 保温 0.5 h, 获得对硝基苯酚, 收率 >96.5%, 缩短了反应时间, 且收率大提升。但是该工艺中产生的酸性废水和盐类副产物需要进行处理, 以减少对环境的污染。通过氯苯硝化 - 碱性水解工艺优化, 能够实现了对硝基苯酚的高效、经济生产, 并且减少副产物生成, 提高资源利用率。

4. 对硝基苯酚的毒性和应对措施

4.1 对环境的影响

一方面, 对硝基苯酚可随着工业生产过程产生的工业废水直接进入土壤和水体中; 另一方面, 对硝基苯酚产品使用过程中, 如: 作为农药进入土壤和水体, 这将导致土壤和水体污染^[21-23]。在羟基的影响下, 对硝基苯酚极易与水生生物中的蛋白质发生碱基作用, 表现出毒性。研究发现: 在 24 h 内, 其毒性较小; 但在 48 h 时, 其毒性明显增加, 证实了对硝基苯酚的毒性具有延迟性^[23]。并且, 对硝基苯酚会影响水生生物的超氧化物歧化酶活性, 对健康和繁育功能产生影响。而且, 对硝基苯酚会阻碍植物 ATP 合成过程中的磷酸化过程, 从而使植物的呼吸作用无法正常进行, 使植物生长缓慢甚至死亡, 而对硝基苯酚的毒性也会导致土壤中的微生物无法给植物提供养分, 造成土壤、植物都缺乏营养。对硝基苯酚还具有蓄积性的特点, 这导致其富集于更高级的营养级, 最终对人体产生影响。

4.2 对人体的影响

对硝基苯酚对人体具有慢性和急性毒性^[21,24]。急性毒性表现为对皮肤的强烈刺激作用, 另外还伴随着有头痛、恶心、呕吐和

腹痛的情况发生。在重度感染的情况下, 会引发呼吸困难、肝肾损伤和神经系统紊乱的情况。慢性毒性包括对肝脏、肾脏以及神经系统造成不同程度的损伤, 并且对硝基苯酚是一种常见的环境内分泌干扰物, 能够诱导细胞产生氧化应激, 使细胞内活性氧物种 (ROS) 的浓度超过抗氧化系统的清除能力, 导致其氧化还原失衡。另外, 对硝基苯酚也可干扰细胞的电子传递链或与氧分子反应产生 ROS, 而 ROS 会攻击 DNA 分子, 使 DNA 分子出现 DNA 碱基氧化和 DNA 链断裂等损伤, 长此以往, 则会导致基因突变、染色体畸变等情况发生, 从而使细胞的存活率受损。

4.3 应对措施

4.3.1 环境监测与治理

为了减少对硝基苯酚对环境和人体的影响, 我国已依据国家和地方环保标准建立起全面的环境监测网络, 在可能受到对硝基苯酚污染的区域, 例如: 化工厂周边、水体沿岸和土壤污染区等, 利用现代监测技术 (如色谱分析法) 对空气、水体和土壤中的对硝基苯酚进行定期监测。

4.3.2 生物降解

利用微生物降解对硝基苯酚是一类有效的环境治理手段^[24]。研究表明, 通过向废水中添加特

定的微生物，在微生物的代谢循环中，将对硝基苯酚作为唯一碳源，使其代谢为各种对环境相对无害的有机物，进而降解对硝基苯酚^[25]。这些微生物可以应用于污水处理和土壤修复中，以减少对硝基苯酚的环境污染。这种降解方法具有绿色环保、便捷和成本低等优点，不但降低了污染物的浓度，而且实现了污染物的无害化处理。

4.3.3 化学降解

化学降解方法包括光催化降解和高级氧化技术。光催化降

解是利用光催化剂在光照条件下将对硝基苯酚分解为无害的小分子。光催化氧化技术是一种兼具经济性和环保性的处理方式，可有效去除污水中的有机污染物（图4）^[24,26-28]。例如，采用二氧化钛(TiO_2)作为光催化剂，在紫外光照射下可以实现对对硝基苯酚废水的高效降解^[27]。高级氧化技术则通过产生强氧化剂，如羟基自由基和双氧水(H_2O_2)等，将对硝基苯酚降解为无毒物质。该方法具有高效、绿色环保、条件可控、无选择性和快速等特点，可以应用于污水处理和废水

处理。

4.4 职业防护与安全管理

在对硝基苯酚的生产和使用过程中，必须加强职业防护和安全管理，以减少工人暴露于对硝基苯酚的风险。具体措施^[24]包括：

1) 在可能接触对硝基苯酚的环境中，工人应佩戴合适的呼吸防护用品，如佩戴化学安全防护眼镜或面罩，防止飞溅的液体或气雾进入眼睛；穿防毒物渗透工作服，戴橡胶耐油手套，避免皮肤直接接触对硝基苯酚。同时，应使用合适的呼吸防护设备，如过滤式

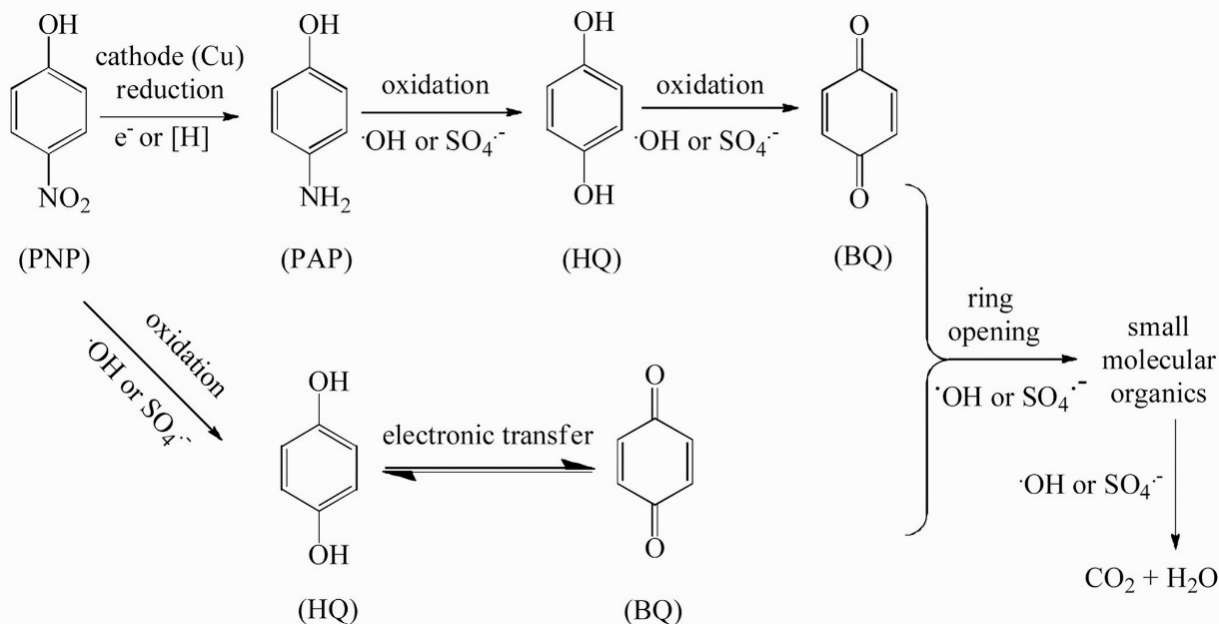


图4 光催化氧化降解对硝基苯酚的机理图^[28]

防毒面具（半面罩或全面罩）或携气式呼吸器，防止吸入对硝基苯酚粉尘和蒸汽。

2) 尽可能在密闭系统中进行对硝基苯酚的生产和使用，以减少有害物质的泄漏与扩散。同时，在生产和使用对硝基苯酚的场所，应安装通风设备，及时将有害气体排出室外，降低空气中对硝基苯酚的浓度，保持空气流通和清新。此外，需保持作业场所的适宜温度和湿度，定期检测工作环境中对硝基苯酚浓度，防止有害物质因环境条件变化而挥发或聚集，确保其在安全范围内。

3) 对参与生产和使用对硝基苯酚

的工人进行定期的安全培训，提高他们对硝基苯酚危险性的认识以及安全防护技能。确保工人熟悉必要应急设备的所在位置，如灭火器、泄漏应急处理设备、洗眼器和安全淋浴装置等，并掌握个体防护装备的使用方法和应急处置程序，如皮肤接触后的冲洗和吸入后的急救处理。

4) 加大对硝基苯酚绿色合成技术或替代技术的研究力度，减少生产过程中的环境污染和健康风险。绿色合成技术包括使用可再生资源直接合成对硝基苯酚或对氨基苯酚、减少有害副产物和降

低能耗等措施。

5. 结语与展望

对硝基苯酚作为一种重要的化学中间体，广泛应用于农业、化学工业和制药等领域。尽管对硝基苯酚在生产生活中具有重要作用，但其毒性对环境和人体健康的影响不容忽视。了解其毒性机制和毒性效应，有助于制定相应的防护措施，进而减少环境污染和健康风险。通过环境监测与治理、职业防护与安全管理以及绿色合成技术的研究和应用，能够有效减少对硝基苯酚的环境污染和健康风险，推动其在工业中的绿色可持续发展。

参考文献

- [1] Ehsani A, Nejatbakhsh S, Soodmand A M, et al. High-performance catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol using M-BDC (M=Ag, Co, Cr, Mn, and Zr) metal-organic frameworks[J]. Environ Res, 2023, 227: 115736.
- [2] Serrà A, Artal R, Pozo M, et al. Simple environmentally-friendly reduction of 4-nitrophenol[J]. Catalysts, 2020, 10(4): 458.
- [3] Payra S, Challagulla S, Chakraborty C, et al. A hydrogen evolution reaction induced unprecedentedly rapid electrocatalytic reduction of 4-nitrophenol over ZIF-67 compare to ZIF-8[J]. J Electroanal Chem, 2019, 853: 113545.
- [4] Li J, Kuang D, Feng Y, et al. A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol[J]. J Hazard Mater, 2012, 201: 250-259.
- [5] Zieris F J, Feind D, Huber W. Long-term effects of 4-nitrophenol in an outdoor synthetic aquatic ecosystem[J]. Archives Environ Contamin Toxicol, 1988, 17: 165-175.
- [6] 任雪峰, 齐亚娥, 金小青, 等. Co/Fe催化硼氢化钠还原水中对硝基苯酚[J]. 化学与生物工程, 2019, 36(11): 20-25.
- [7] WWAP (UNESCO World Water Assessment Programme). The United Nations World Water Development Report 2019: Leaving No One Behind[M]. UNESCO: Paris, France, 2019.
- [8] Tomei M C, Annesini M C, Bussoletti S. 4-Nitrophenol biodegradation in a sequencing batch reactor: Kinetic study and effect of filling time[J]. Water Res, 2004, 38(2): 375-384.

- [9] Das T K, Remanan S, Ghosh S, et al. An environment friendly free-standing cellulose membrane derived for catalytic reduction of 4-nitrophenol: A sustainable approach[J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(1): 104596.
- [10] Peng Y Y, Bian Z Y, Wang F, et al. Electrocatalytic degradation of p-nitrophenol on metal-free cathode: Superoxide radical ($O_2^{\cdot-}$) production via molecular oxygen activation[J]. J Hazardous Mater, 2024, 462: 132797.
- [11] 靳通收, 刘士江, 王宝利. 两相体系中邻硝基苯酚和对硝基苯酚的制备[J]. 化学试剂, 1992(1): 55-56, 54.
- [12] Qatan M S, Arshad F, Miskam M, Naikoo G. A. Trends in bimetallic nanomaterials and methods for the removal of p-nitrophenol and its derivatives from wastewater[J]. Int J Environ Sci Technol, 2024, 21(5): 5247-5268.
- [13] Ellis F. Paracetamol: A curriculum resource[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002.
- [14] Spain J C, Gibson D T. Pathway for biodegradation of p-nitrophenol in a *Moraxella* sp[J]. Appl Environ Microbiol, 1991, 57(3): 812-819.
- [15] Song T, Zhang X, Xie C, et al. N-doped carbon nanotubes enhanced charge transport between Ni nanoparticles and g- C_3N_4 nanosheets for photocatalytic H_2 generation and 4-nitrophenol removal[J]. Carbon, 2023, 210: 118052.
- [16] Yadav A A, Hunge Y M, Majumder S, et al. Multiplicative rGO/Cu-BDC MOF for 4-nitrophenol reduction and supercapacitor applications[J]. J Colloid Interface Sci, 2024, 677: 161-170.
- [17] Juarez A O C, Lopez E I O, Kesarla M K, et al. Advances in 4-nitrophenol detection and reduction methods and mechanisms: An updated review[J]. ACS Omega, 2024, 9(31): 33335.
- [18] 齐立权, 黄治清, 刘屹, 等. 邻硝基苯酚、对硝基苯酚及其钠盐的合成[J]. 沈阳化工, 1989(1): 9-12.
- [19] 钟世安, 成本诚, 于澍. A-1相转移催化剂常压催化合成对硝基苯酚[J]. 精细石油化工, 1999(1): 28-30.
- [20] 赵开荣, 王日元, 黄杰军, 等. 高品质对硝基苯酚制备工艺的研究[J]. 广东化工, 2013, 40(20): 97-98.
- [21] Eichenbaum G, Johnson M, Kirkland D, et al. Assessment of the genotoxic and carcinogenic risks of p-nitrophenol when it is present as an impurity in a drug product[J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2009, 55(1): 33-42.
- [22] Liu S J, Wang H, Hu Z H, et al. Resolving the overlooked photochemical nitrophenol transformation mechanism induced by nonradical species under visible light[J]. Proc Natl Acad Sci, 2024, 121(30): e2401452121.
- [23] Wan N S, Gu J D, Yan Y. Degradation of p-nitrophenol by *Achromobacter xylosoxidans* Ns isolated from wetland sediment[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2007, 59(2): 90-96.
- [24] Bilal M, Bagheri A R, Bhatt P, et al. Environmental occurrence, toxicity concerns, and remediation of recalcitrant nitroaromatic compounds[J]. J Environ Manage, 2021, 291: 112685.
- [25] Yi S, Zhuang W Q, Wu B, et al. Biodegradation of p-nitrophenol by aerobic granules in a sequencing batch reactor[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(7): 2396-2401.
- [26] Chong M N, Jin B, Chow C W, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. Water Res, 2010, 44(10): 2997-3027.
- [27] Akpan U G, Hameed B H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 -based photocatalysts: A review[J]. J Hazard Mater, 2009, 170(2-3): 520-529.
- [28] Zhang H, Ji Q Q, Lai L D, et al. Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by mFe/Cu-air-PS system[J]. Chin Chem Lett, 2019, 30(5): 1129-1132.