

辐射法处理多氯联苯的研究进展

秦海丰 包华影 贾海顺 刘远霞

(北京师范大学化学系 北京 100875)

摘要 综述了多氯联苯在极性和非极性的有机溶剂以及水中辐射降解的研究。多氯联苯的辐射降解主要是通过电子俘获实现的,无论辐射源是 γ 射线还是通过加速器产生的电子束,大多数反应表现为一级或准一级的反应。最终产物主要是联苯和无机氯化物。其次,多氯联苯也会通过和溶剂形成加合物并发生降解脱氯。含氯原子数较多的以及非邻位取代的多氯联苯比较容易发生辐射降解。

关键词 多氯联苯,辐射降解

中图分类号 O625.13

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)是一大类联苯苯环上氢原子部分或全部被氯原子取代所形成的含氯化物的统称。商业用的多氯联苯多是几种同系物的混合物,按照混合物中含氯的百分数来命名,通过用Aroclor12xx来表示,最后两位数字代表了含氯的百分数。一般的多氯联苯产品都用Aroclor来命名并且都有美国化学文摘(CAS)登记号。Ballschmitter等^[1]根据同系物分子上取代的氯原子数目和位置的不同,将209种多氯联苯的同系物进行了编号,如2,6-二氯联苯编号为PCB10。这种编号已经被国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)采纳。

多氯联苯具有很多优良特性,如物理性质非常稳定,蒸汽压低、不易燃烧、热容量大、导电率低、介电常数高、绝缘性好,曾被大量生产并被广泛应用于许多行业中,如作为变压器和电容器的绝缘液体、增塑剂、热传递介质、无碳复印纸的制作材料剂等。

多氯联苯化学性质极其稳定,难以发生降解,因而能够长时间存在于水、土壤等环境介质中。多氯联苯具有强烈的“致畸、致癌、致突变”作用,它可以通过与人体皮肤接触、呼吸及肠胃系统等途径进入人体并在脂肪组织中富集,直接危害人类健康。虽然世界各国已经先后停止生产多氯联苯,但据统计^[2],从1929年多氯联苯的开始生产到1977年美国全面禁止的近50年时间里,全世界生产了大约150万t的多氯联苯,其中20%—30%已进入环境中。更为严重的是最大量存在多氯联苯的变压器和电容器,至今仍然在使用。由于其危害性,多氯

联苯已成为国际上规定的优先控制的12种持久性有机污染物(POPs)中的一种,我国国家环保总局也将它列为优先监测的污染物之一,各国纷纷研究从环境中清除多氯联苯的有效方法。

用 ^{60}Co γ 射线和电子束为辐射源的辐射方法已经成功用于许多有毒化学品和化工生产的副产物的降解上^[3]。研究证明,辐射法也能有效地清除含氯有机化合物^[4]。国外较早就进行了多氯联苯的辐射降解研究,我国何永克等^[5]研究了水溶液中五氯苯酚的 γ 辐射降解,但对于多氯联苯的辐射降解,国内却很少有所涉及。本工作主要综述了国外对多氯联苯的辐射降解的研究。

1 有机溶剂中多氯联苯的辐射降解研究

传统的多氯联苯清除方法是高温焚烧。这种方法费用大,而且当焚烧温度低时会产生二恶英和苯并呋喃等毒性更大的化合物^[6]。Rod等^[7]通过研究认为,与高温焚烧不同,多氯联苯辐射降解时发生的是还原而不是氧化的过程。同时,辐射降解法还具有下述优点^[7]:首先,它最小限度的减少了有毒气体和颗粒物的排放;其次,溶液中的多氯联苯被辐射降解后,大量的有机溶剂可以回收再利用;更重要的是辐射降解后的多氯联苯浓度完全可以达到环境排放的要求。因此,辐射降解是处理多氯联苯的一种很有潜力的方法。

1.1 极性有机溶剂中多氯联苯的辐射降解

多氯联苯以多种相态存在于环境中。在水或者有机溶剂中,它都可以发生辐射降解而脱去氯^[8]。

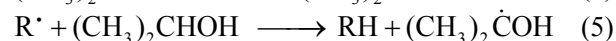
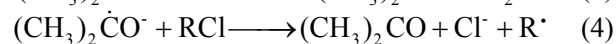
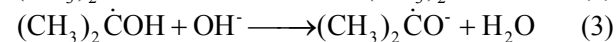
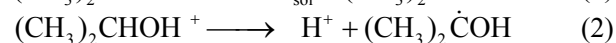
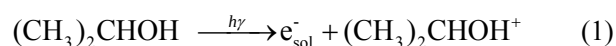
高等学校博士学科点专项科研基金(20030027008)资助

第一作者:秦海丰,男,1971年8月出生,北京师范大学化学系在读博士研究生,主要从事难降解有机物的辐射降解研究
通讯联系人:包华影

收稿日期:初稿 2004-04-19,修回 2004-05-20

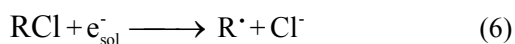
1972 年, Sawai 等^[9]研究了多氯联苯在有机极性溶剂异丙醇中的 γ 辐射降解反应。他们认为, 不像农药 DDT, 多氯联苯在中性异丙醇中不能进行链式脱氯, 辐射降解效率低, 没有实际应用价值, 但在碱性溶液中多氯联苯的辐射降解效率却很高。随后, 他们研究了多氯联苯在含有氢氧化钾的碱性异丙醇溶液中的 γ 辐射降解^[10], 并认为辐射降解反应的发生是由于从丙酮阴离子自由基上转移出去的电子引起的, 而丙酮阴离子自由基是异丙醇 γ 辐照时生成的 α -羟基异丙基和氢氧化钾反应产生的。

Sawai 等^[9]还认为, 在碱性异丙醇中, 多氯联苯通过链式反应逐渐脱去分子中的氯原子, 反应的最终产物是氯化物和联苯, 它们具有化学计量上的关系。反应式机理如下(见方程式(1)–(5), 其中 RCl 代表多氯联苯):



在上述研究的基础上, Singh 等^[11]认为, 可以将辐射降解脱氯的方法用于处理受多氯联苯污染的土壤, 这些土壤中的多氯联苯来自于电容器中的用于绝缘作用的油, 他们甚至还提议用电子束辐射源建立一个流动的辐射工厂。

20 世纪 90 年代以来, 多氯联苯的辐射降解研究取得了较大进展, 人们开始研究在中性异丙醇溶液中多氯联苯的辐射降解。Mincher 等^[12]认为, 多氯联苯在中性异丙醇溶液中辐射降解时, 也发生了连续的还原性脱氯反应, 但反应速率比在碱性异丙醇中低得多。随后的清除剂试验表明^[12], 在中性异丙醇溶剂中, 多氯联苯的辐射降解脱氯主要是通过溶剂化电子俘获反应实现的。

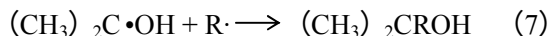


Mincher 等^[13]认为: 虽然电子俘获反应是二级反应, 但由于在多氯联苯的辐射降解过程中不断产生溶剂化电子, 以至于其数量一直保持在一个稳定的水平上。因此, 在中性异丙醇中多氯联苯的辐射降解表现为准一级反应的动力学。Rod 等^[7]用 ^{60}Co γ 射线源研究了 25 种多氯联苯的同系物在中性异丙醇中的辐射降解, 并采用了剂量常数 D (Dose constant) 而不是辐射化学产额 (G) 来反映它们的

辐射降解效率差别。虽然 G 值反映了辐射体系中粒种的破坏或生成的难易程度, 但它通常与被分析物浓度有关, 而在多氯联苯的辐射体系中其浓度往往不同, 因此, G 值就不能有效描述异丙醇溶液中多氯联苯的辐射降解效率的高低^[14]。而剂量常数 D 值是以多氯联苯浓度的自然对数对吸收剂量作图所得曲线的斜率, 它是实验中所获得的所有数据的反映。在一级反应中, D 与浓度无关。因此, 在判断多氯联苯的辐射降解效率时, D 比 G 值准确得多。 D 值越大, 多氯联苯的同系物越容易被辐射降解。Rod 等^[7]在比较了 25 种多氯联苯同系物的剂量常数 D 值后, 发现随着分子上氯原子数的增多, D 值总体上增加; 当氯原子取代发生在邻位上时, D 值减小。这说明含氯原子数多的以及非邻位取代的多氯联苯更容易发生辐射降解脱氯。为了更好的解释不同取代的多氯联苯的辐射降解效率的差异, 在多氯联苯辐射降解的电子俘获反应机理的基础上, Rod 等进一步从多氯联苯分子的最低未占有轨道 (LUMO) 的能级上作出了解释。当电子俘获反应发生时, 被俘获的电子占据在 LUMO 上^[15], 因此 D 与 LUMO 的能级之间必然存在相关性。研究发现当多氯联苯的 LUMO 能级降低时, 其发生辐射降解的剂量常数 D 值增加。Greaves 等^[16]计算了 209 种多氯联苯同系物分子的 LUMO 能级, 计算结果表明: 随着分子中氯含量的增加, LUMO 的能级总体降低; 在氯原子数相同的同一系列的异构体中, 对位、间位取代的异构体比较容易形成平面构型, 其 LUMO 能级低, D 值大, 而邻位取代的异构体较难形成平面构型, LUMO 能量高, D 值小。在中性异丙醇中, 多氯联苯同系物分子与溶剂化电子的俘获反应速率和初始的多氯联苯浓度无关, 而取决于同系物分子的最低未占有分子轨道 (LUMO) 能量, 非邻位取代的多氯联苯 LUMO 能量低, D 值大, 辐射降解最快。但必须注意的是: 当取代的氯原子数为 1 或 2 时, 邻位取代的多氯联苯 LUMO 能量反而低, D 值大, 发生辐射降解比间位和对位的多氯联苯快。

质量平衡研究表明: 6 式所示的路径并不能完全解释所有多氯联苯的降解过程。在中性异丙醇溶液中, Rod 等^[7]发现多氯联苯 PCB200 (2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6', 一八氯联苯) 的辐射降解产物中除 PCB200 脱氯后形成的氯离子和含氯原子数较少的多氯联苯同系物外, 还存在一系列包含 2、3、4、5、6 等不同氯原子数的多氯联苯和溶剂异丙醇的加合物, 这种加合物通过自由基和自由基的加合

生成。例如在异丙醇中, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ 和 $\text{R}\cdot$ 加合生成 $(\text{CH}_3)_2\text{CROH}$ 。



这些加合物也可以发生辐射降解脱氯。类似的加合物在辐照碱性异丙醇中的氯苯时也观察到^[17]。

除了 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线源, 电子束也可以作为辐射源用于多氯联苯的辐射降解研究。Mucka 等^[6]用电子束研究了活性炭、固体氧化物 (Cu_2O 、 PbO 、 TiO_2 、 NiO)、膨润土、沸石等固体对碱性异丙醇中多氯联苯 (DELOR103) 辐射脱氯的影响。这些固体对多氯联苯脱氯效率有不同的影响: 活性炭、 Cu_2O 明显促进多氯联苯的辐射脱氯; PbO 、 NiO 和膨润土却明显抑制脱氯反应的进行。

1.2 非极性有机溶剂中多氯联苯的辐射降解

除研究多氯联苯在异丙醇等极性溶剂中的辐射降解, 许多人还研究了它在石油醚^[18]、环己烷^[19]、异辛烷^[20]等非极性溶剂以及变压器油中的辐射降解。

Rod 等^[20]在研究异辛烷中的多氯联苯辐射降解时用苯、硝基苯、 SF_6 、环丙烷等进行了清除剂试验。实验结果表明: 在异辛烷中, 多氯联苯的辐射分解和它在中性异丙醇中一样, 主要也是通过电子俘获还原脱氯的。不过在这两种溶剂中, 多氯联苯的辐射降解行为仍然存在不同之处: 在异辛烷中, 多氯联苯的辐射降解速率比在中性异丙醇中高, 而分子中氯原子的取代位置和数目对脱氯效率的影响没有异丙醇中大; 而且不像在异丙醇中, 多氯联苯在异辛烷中和电子的俘获反应速率与多氯联苯的浓度有关。质量平衡实验表明在非极性溶剂中, 多氯联苯辐射降解时也形成了多氯联苯和溶剂的加合物。

变压器油中存在大量多氯联苯, 虽然 Webber^[21]发现变压器油中 Aroclor1260 在很高的辐射剂量时仍然没有发生降解, 但 Rod 等^[20]研究后却认为, 存在于变压器油中的多氯联苯可以发生辐射降解, 而且也是通过电子的还原脱氯作用。Bruce 等^[22]用高能电子束研究了变压器油中的 Aroclor1242 的辐射降解作用, 发现与用 γ 射线辐照多氯联苯的同系物类似, Aroclor1242 辐射降解时表现了准一级反应。当在变压器油中加入碱性异丙醇时, Aroclor1242 的辐射降解效率提高。Mahnaz 等^[23]用 γ 射线辐照含 PCB54 (2, 2', 6, 6' - 四氯联苯) 的变压器油时, 发现随着辐射剂量的增加, PCB54 逐渐辐射降解脱氯形成三氯、二氯和一氯联苯, 最终产物主要

是联苯和无机氯化物。脉冲辐解试验进一步的论证了多氯联苯是通过与溶剂化电子俘获后实现还原脱氯的。

通常认为, 溶解在水中的 O_3 能促进废水溶液中的含氯物质的氧化辐解, 因为水辐解时产生的所有还原性粒子都能导致 O_3 分解产生氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。但 Mincher 等^[24]在辐射降解异辛烷中多氯联苯 PCB155 (2, 2', 4, 4', 6, 6' - 六氯联苯) 时, 却发现通入的 O_3 抑制了 PCB155 的辐解, 这进一步说明多氯联苯是通过电子俘获还原脱氯的。由于 O_3 具有很高的电子俘获速率^[25], 溶液中通入 O_3 后消耗了溶剂化电子, 从而抑制了多氯联苯的辐射脱氯。虽然 O_3 俘获电子后生成的 $\cdot\text{OH}$ 也可以与多氯联苯反应, 但实际上 $\cdot\text{OH}$ 在与多氯联苯反应前就已经被链烷烃溶剂异辛烷所清除。

2 水溶液中多氯联苯的辐射降解研究

众所周知, 水辐解时产生 $\cdot\text{H}$ 、 e_{aq}^- 等还原性粒子和 $\cdot\text{OH}$ 等氧化性粒子。生成的 $\cdot\text{OH}$ 可以氧化分解多氯联苯, 但由于多氯联苯在水中几乎不溶, 水辐解产生的 $\cdot\text{OH}$ 很难直接和多氯联苯反应。因此, 直接辐射的方法只能用于处理受多氯联苯轻微污染 (浓度从 mg/L - $\mu\text{g/L}$) 的地下水等^[3]。为了更好的研究水溶液中多氯联苯的辐射降解, 必须提高它在水中的溶解能力, 通常的做法是加入有机助溶剂 (醇类、表面活性剂) 等。但在这种情况下, $\cdot\text{OH}$ 会先和这些有机助溶剂而不是多氯联苯反应^[2]。因此, 在这些反应体系中, $\cdot\text{OH}$ 氧化清除多氯联苯的效率非常低。相比较, $\cdot\text{H}$ 、 e_{aq}^- 等还原性粒子和多氯联苯的反应具有较高的选择性, 反应迅速, 生成的加合物主要发生 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的断裂从而导致多氯联苯脱氯。但是由于 e_{aq}^- 能和溶液中溶解的 O_2 生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 而且在低 PH 溶液中, e_{aq}^- 会被 H_3O^+ 所清除, 因此, 研究时必须考虑到这些不利因素, 并调整反应条件。Sheikhly 等^[2]研究了甲醇-水的混合溶剂中 2, 6-二氯联苯的 γ 辐射降解, 为了达到 2, 6-二氯联苯的有效脱氯, 需要很高的辐射剂量, 主要原因是反应中生成的酸清除了反应体系中最主要的还原性粒子 e_{aq}^- , 加入碳酸盐-酸式碳酸盐缓冲溶液后, 辐解产额显著提高。在溶液中通入 N_2O 消除了 O_2 对 e_{aq}^- 的影响后, 发现 $\cdot\text{OH}$ 和 2, 6-二氯联苯的脱氯反应远没有 e_{aq}^- 的还原脱氯有效, 说明 $\cdot\text{OH}$ 已经先于多氯联苯而和甲醇反应了, 这与 Sheikhly 等^[2]的认识相一致。Dianne 等^[26]用电子束研究了海洋沉积物中多氯联苯的辐射降解脱氯, 结

果发现在水溶液中加入异丙醇时明显提高了辐解产额和脱氯效率,为了减小 H_3O^+ 、 O_2 的影响,溶液体系中常常通入 N_2 并加入碳酸盐/酸式碳酸盐的缓冲溶液。

表面活性剂已经用于从土壤中提取多氯联苯,这些土壤受到含多氯联苯的变压器油的污染^[27]。Daniel 等^[28]采用非离子表面活性剂 Triton X-100 来提高多氯联苯在水中的溶解度,并在不同浓度的 Triton X-100 水溶液中,进行了多氯联苯在 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线作用下的辐射脱氯研究。脉冲辐解实验表明,在含非离子表面活性剂的水溶液中,多氯联苯通过电子俘获作用实现脱氯;在较低的活性剂浓度时,多氯联苯的脱氯速率明显提高。在加入表面活性剂的水溶液中,多氯联苯的辐射降解速率比在乙醚和石油醚等溶剂中都要高。

3 存在于土壤中的多氯联苯辐射降解研究

多氯联苯广泛存在于土壤中,为此不少学者开展了土壤中的多氯联苯辐射降解研究,如 Singh 等^[11]研究了受电容器油中多氯联苯污染的土壤。Hilarides^[29]等研究了土壤中的有机含氯化物的辐射去除,发现需要的辐射剂量太高因而实际意义不大。Randy^[30]等研究后也发现要辐射去除土壤中多氯联苯,需要相对较大的辐射剂量。在基于对溶液中多氯联苯辐射脱氯反应机理的认识上,Kapil 等^[31]采用一种被称为“洗提—浮选”(Washing-flotation)的方法修复了受多环芳烃和多氯联苯等污染的土壤。这种方法是将矿物油和醇的混合溶剂加入到土壤中,当土壤中的多氯联苯等污染物溶解并进入了混合溶剂后,用水将含多氯联苯的混合溶液从矿物基质中浮选出来,然后进行辐射降解处理。在示范性试验中,混合溶剂中醇使用的是丁醇,但为了增强混合溶剂中多氯联苯辐解脱氯的效果,Curry 等^[32]用异丙醇或 *t*-丁醇代替了丁醇。Kapila 等^[31]研究发现用洗提—浮选的方法处理污染土壤后,多氯联苯的辐射降解脱氯速率是直接辐射土壤时的 40 倍,这说明在除去土壤基质后,多氯联苯的辐射降解效率大大提高。因此,在修复被多氯联苯和其它化合物污染的土壤时,应进行诸如洗提—浮选等的前处理过程,这样可以降低经济成本。

4 结论

多氯联苯的辐射降解主要是通过电子俘获实现的,无论辐射源是 γ 射线源还是通过加速器产生的电子束,大多数反应表现为一级或准一级的反应。发

生辐射降解时,多氯联苯逐渐脱去氯,最终产物主要是联苯和无机氯化物。其次,多氯联苯也会通过和溶剂形成的加合物发生降解脱氯。含氯原子数较多的以及非邻位取代的多氯联苯比较容易发生辐射降解,这与它们的最低分子空轨道能级低有关。

直接辐射降解脱氯的方法可以去除土壤中的多氯联苯,但需要的辐射剂量较高。用合适的溶剂将土壤中多氯联苯提取后再进行辐射处理,会提高脱氯效率从而降低经济成本。

参考文献

- 1 Ballschmitter K, Zell M. Anal Chem, 1980, **302**(1): 20-31
- 2 Sheikhly M A L, J Silverman. Environ Sci Technol, 1997, **31**(9): 2473-2477
- 3 Cynthia G Jones, Joseph Silverman, Mohamad AL-Sheikhly. Environ Sci Technol, 2003, **37**(24): 5773-5777
- 4 Bettoli M G, Ravanelli M. Radiat Phys Chem, 1998, **52**(1): 327-331
- 5 何永克,吴季兰. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, **12**(2): 71-74
HE Yongke, WU Jilan. J Radiat Res Radiat Process, 1994, **12**(2): 71-74
- 6 Mucka V, Silber R, Pospisil M, et al. Radiation Physics and Chemistry, 2000, **59**(4): 399-404
- 7 Rod E Arbon, Bruce J Mincher. Environ Sci Technol, 1994, **28**(12): 2191-2196
- 8 Spinks J W T, Woods R J. Introduction to radiation chemistry, 3rd ed. Wiley: New York, 1990, 20-21
- 9 Sawai T, Shinozaki Y. Chem Lett, 1972, **3**: 865-868
- 10 Sawai T, Shinozaki Y. Bull Chem Soc Jpn, 1974, **47**(8): 1889-1893
- 11 Singh A, Kremers W, Smalley P, et al. Radiat Phys Chem, 1985, **25**(13): 11-19
- 12 Mincher B J, Meikrantz D H. Appl Radiat Isot, 1991, **42**(1): 1061-1066
- 13 Mincher B J, Arbon R E. Appl Radiat Isot, 1994, **45**(8): 879-887
- 14 Bruce J. Mincher, Randy D. Curry. Applied Radiation and Isotopes, 2000, **52**(2): 189-193
- 15 Kebarle P, Chowdury S. Chem Rev, 1987, **87**(3): 513-534
- 16 Greaves J, Harvey E. J Am Soc Mass Spectrom, 1994, **5**(1): 44-52
- 17 Shimokawa T, Sawai T. J Nucl Sci Technol, 1977, **14**(10): 731-736
- 18 Lepine F, Masse R. Envir. Health Perspect, 1990, **89**(2): 183-187

- 19 Francois Lepine, Sylvain Milot, Nathalie Gagne. J Agric Food Chem, 1990, **38**(9): 1873-1878
- 20 Rod E Arbon, Bruce J Mincher. Environ Sci Technol. 1996, **30**(6): 1866-1871
- 21 Webber I. Canadian Electrical Association, Phase 11: CEA: Montreal, Quebec, 1983, 70-77
- 22 Bruce J Mincher, Richard R, Brey Rene G, *et al.* Radiation Physics and Chemistry, 2002, **65**(4-5): 461-465
- 23 Mahnaz Chaychian, Joseph Silverman, Mohamad AL-Sheikhly. Environ Sci Technol, 1999, **33**(14): 2461-2464
- 24 Mincher B J, Liekhus K, Arbon R E. Appl Radiat Isot 1996, **47**(8), 713-715
- 25 Buxton G V, Greenstock C L, Heiman W P, *et al.* J Phys Chem Ref Data, 1998, **17**: 513-886
- 26 Dianne L Poster, Mahnaz Chaychian, Pedatsur Neta, *et al.* Environ Sci Technol, 2003, **37**(17): 3808-3815
- 27 Abdul A S, Gibson. Ground Water. 1992, **30**(2): 219-231
- 28 Daniel C Schmelling, Dianne L Poster, Mahnaz Chaychian, *et al.* Environ Sci Technol 1998, **32**(2): 270-275
- 29 Hilarides R J, Gray k, Guzzetta, *et al.* Environ Sci Technol, 1994, **28**(13): 2249-2258
- 30 Randy D Curry, Bruce J Mincher. Radiations Physics and Chemistry, 1999, **56**(4): 493-502
- 31 Kapila S. Progress report on laboratory and field evaluation of mobilization and photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in soil. 1994. Submitted to Hazardous Substances Research Center. USEPA
- 32 Curry R D, Clevenger T, Stancu-Ciolac, *et al.* Journal of advanced oxidation technology, 1998, **3**(1): 55-62

Progress in the treatment of polychlorinated biphenyls by ionizing irradiation

QIN Haifeng BAO Huaying JIA Haishun LIU Yuanxia

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

ABSTRACT The paper presents a review of polychlorinated biphenyls(PCBs) radiolysis in polar and nonpolar solvents. The solvated electron capture is the main reaction whether by $^{60}\text{Co}-\gamma$ irradiation or electron beam as the radiation sources. The reactions follow the first or pseudo-first-order kinetics. The products are biphenyls and chloride.

KEYWORDS Polychlorinated biphenyls(PCBs), Radiolysis

CLC O625.13