

余少青, 胡俊, 王建龙. 2011. γ 辐照和 H_2O_2 联合作用下五氯酚 (PCP) 的降解 [J]. 环境科学学报, 31(1): 54-60

Yu S Q, Hu J, Wang J L. 2011. Gamma radiation-induced decomposition of pentachlorophenol (PCP) in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) in aqueous solution [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(1): 54-60

γ 辐照和 H_2O_2 联合作用下五氯酚 (PCP) 的降解

余少青¹, 胡俊¹, 王建龙^{1,2,*}

1. 清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室, 北京 100084

2. 清华大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084

收稿日期: 2010-04-22 修回日期: 2010-05-21 录用日期: 2010-05-26

摘要: 研究了水溶液中的五氯酚 (PCP) 在 γ 辐照和过氧化氢 (H_2O_2) 联合作用下的降解. PCP 的初始浓度为 $27.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 外加 H_2O_2 的初始浓度为 $0, 50$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 结果表明, PCP 在不同条件下的辐照降解符合准一级动力学方程. 当外加 H_2O_2 的初始浓度在 $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PCP 的去除率、矿化率和脱氯率随 H_2O_2 添加量的增加而增大. 当吸收剂量为 12 kGy 时, PCP 几乎完全去除, 氯几乎完全释放. 然而, 总有机碳 (TOC) 的去除率远低于 PCP 的去除率. 当吸收剂量为 12 kGy , 外加 H_2O_2 的初始浓度分别为 $0, 50$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TOC 的去除率仅分别为 25% 、 40% 和 54% . 用 LC/MS 和 IC 检测了包括羧酸在内的主要中间产物, 探讨了水溶液中 PCP 可能的辐照降解机理.

关键词: γ 辐照; 五氯酚 (PCP); 协同效应; 过氧化氢 (H_2O_2)

文章编号: 0253-2468(2011)01-54-07 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Gamma radiation-induced decomposition of pentachlorophenol (PCP) in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) in aqueous solution

YU Shaoqing¹, HU Jun¹, WANG Jianlong^{1,2,*}

1. Laboratory of Environmental Technology, INET, Tsinghua University, Beijing 100084

2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 22 April 2010; received in revised form 21 May 2010; accepted 26 May 2010

Abstract: The synergistic decomposition of pentachlorophenol (PCP) was performed by gamma irradiation with hydrogen peroxide (H_2O_2) in aqueous solution. The PCP solution with initial concentration of $27.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ was irradiated in the presence of extra H_2O_2 at initial concentrations of $0, 50$, and $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The experimental results showed that the decomposition of PCP conformed to pseudo first-order reaction kinetics under all applied conditions. When the initial H_2O_2 concentration was in the range of $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a higher concentration of H_2O_2 was more effective for the decomposition, mineralization and chlorine release of PCP. The removal of PCP and chlorine release were almost complete at an adsorbed dose of 12 kGy . However, the removal of total organic carbon (TOC) was not as effective as that of PCP. At an adsorbed dose of 12 kGy with initial H_2O_2 concentrations of $0, 50$, and $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal efficiencies of TOC were only approximately 25% , 40% , and 54% , respectively. Major intermediates, including carboxylic acids were identified by LC/MS and IC. Possible reactions in radiolytic decomposition of PCP in aqueous solution are proposed.

Keywords: Gamma radiation; pentachlorophenol (PCP); synergistic effect; hydrogen peroxide (H_2O_2)

1 引言 (Introduction)

五氯酚 (PCP) 具有广谱抗、杀菌和杀虫功效, 常被作为杀虫剂、消毒剂和防腐剂, 广泛用于木材等的防腐及消毒 (Luo *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2009). 五氯酚的钠盐五氯酚钠 (PCP-Na) 曾被作为

防治血吸虫病的灭钉螺药而大量使用 (仅我国当时的 PCP-Na 年生产量就近万吨), 导致了世界范围内的土壤和水体污染 (Xue and Wang, 2008). 因 PCP 具有较高毒性、难生物降解性、生物累积性以及“三致”效应, 被美国环保署 (USEPA) 和我国列为环境优先控制污染物 (Xue and Wang, 2008). PCP 在地

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 10876016, 50978145); 国家高技术研究发展计划项目 (No. 2009AA063905)

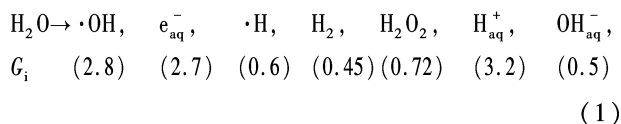
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10876016, 50978145) and the Hi-Tech Research and Development Program of China (No. 2009AA063905)

作者简介: 余少青 (1982—), 女, 博士生, E-mail: tsq@mails.tsinghua.edu.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

Biography: YU Shaoqing (1982—), female, Ph. D. candidate, E-mail: tsq@mails.tsinghua.edu.cn; * Corresponding author, E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

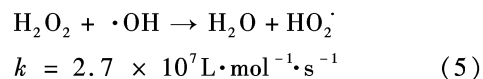
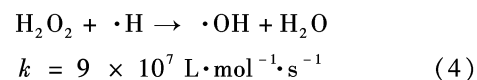
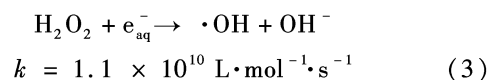
表水中的毒性参考值为 $13.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其最大平均浓度不能超过 $0.055 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Pera-Titus *et al.*, 2004).

目前报道的 PCP 去除技术可分为物理法 (Wang *et al.*, 2000; Wei *et al.*, 2009)、生物法 (Carvalho *et al.*, 2009; Szweczyk and Długoński, 2009) 和化学法 (Prabowo *et al.*, 2007) 等. 其中以羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的产生为标志的高级氧化技术 (AOPs), 如电化学 (Wang and Wang, 2009)、光催化 (Gao *et al.*, 2007)、光电催化 (Liu *et al.*, 2008)、超声 (Dai *et al.*, 2006; Zeng and McKinley, 2006)、Fenton (Luo *et al.*, 2008; Zimbron and Reardon, 2009)、等离子 (Qu *et al.*, 2009)、微波 (Jou, 2008)、电子束 (Kwon *et al.*, 2009) 等, 因其氧化性强、反应速率快、处理效率高等优势, 在 PCP 的处理中具有良好的应用前景, 受到了广泛的关注 (Pera-Titus *et al.*, 2004). 作为高级氧化技术的一种, γ 辐照技术利用水辐照分解 (式 (1)) (Wasiewicz *et al.*, 2006) 所产生的高活性粒子 (如羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、水合电子 (e_{aq}^-) 和氢 (H)) 去除水中的有毒难降解有机物, 在水和土壤处理中具有经济高效和无二次污染的优点 (Chmielewski and Haji-Saeid, 2004).



过氧化氢 (H_2O_2) 具有氧化性和腐蚀性, 广泛用于工业废水处理、气体洗涤与消毒灭菌等. H_2O_2 单独使用时, $\cdot\text{OH}$ 的产量较低, 氧化能力有限 (Kang *et al.*, 2007).

与辐照联合处理废水过程中, H_2O_2 的直接辐照分解能产生 $\cdot\text{OH}$ (式 (2)) (Kang *et al.*, 2007), 同时, H_2O_2 能与水辐照分解所生成的 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 反应, 生成 $\cdot\text{OH}$ (式 (3) 和 (4)) (Buxton *et al.*, 1988; Wang *et al.*, 2006; Rauf and Ashraf, 2009). 故 H_2O_2 与辐照联合处理废水时, 能产生一定的“协同效应”, 更为有效地去除水中难降解有机物 (如壳聚糖 (Kang *et al.*, 2007)、苯类 (Nickelsen *et al.*, 1994)、氯酚 (Hu and Wang, 2007)、硝基酚 (Yu *et al.*, 2010) 和染料 (Wang *et al.*, 2006) 等). 值得注意的是, $\cdot\text{OH}$ 也能与 H_2O_2 发生反应, 生成 $\text{HO}_2\cdot$ (式 (5)) (Rauf and Ashraf, 2009), 故过量添加 H_2O_2 可能导致 $\cdot\text{OH}$ 的浓度降低.



本文研究了水溶液中的 PCP 在 γ 辐照和过氧化氢 H_2O_2 联合作用下的降解, 考察了反应动力学, 检测了中间产物, 并对反应机理进行了探讨.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验试剂

本实验中使用的 PCP 为其钠盐形式, 即 PCP-Na, 化学纯, 北京市昌平石鹰化工厂. 甲醇为一级色谱纯, 天津市四友精细化学品有限公司.

2.2 实验装置

γ - ^{60}Co 源: 清华大学核研院环境技术研究室自行建造, 源强为 1.6×10^4 居里, 吸收剂量用硫酸亚铁剂量计标定. 实验过程中用的中心孔道剂量率为 $185 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$.

实验采用序批式静态模式, 将去离子水配置的初始浓度为 $27.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PCP 溶液 100 mL 装入 125 mL 耐辐照容器内, 编为 3 组, 其中 1 组不添加 H_2O_2 , 另外 2 组添加 H_2O_2 并使 H_2O_2 的含量分别为 50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 置于 γ - ^{60}Co 源中心孔道或 50 cm 处辐照, 所用剂量率为 $185 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$. 在不同吸收剂量时分别取样分析. H_2O_2 在临辐照前加入溶液. 辐照过程中样品为静置状态. 样品操作在室温下进行, 尽量避光. 母液与标样均冷藏保存. 样品分析前均经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤.

2.3 分析方法及分析仪器

(1) 高效液相色谱 (HPLC): Agilent 1200 (Shanghai Agilent Ltd), C^{18} 反相色谱柱 (ZORBAX Eclipse XDB-C18, $5 \mu\text{m}$, $4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$), DAD 检测器, 手动进样, 进样量 $20 \mu\text{L}$. 柱温 30°C . 流动相: $V(\text{甲醇}):V(\text{水}) = 85:15$, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 检测波长 320 nm , PCP 保留时间 1.7 min , 标线区间 $[0.5, 10] (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$.

(2) 液质联用 (LC/MS): LC/MS-2010EV (Shimadzu, Japan), PDA 检测器, APCI 源. 分离柱与上述 HPLC 中相同, 柱温 32°C . 流动相: $V(\text{甲醇}):V(\text{水}) = 50:50$, 流速 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长 254

nm. PDA 扫描范围 190 ~ 800 nm, 狭缝宽 1.2 nm. 正离子扫描范围 10 ~ 400 m/z , 扫描速度 $500 \text{ amu} \cdot \text{s}^{-1}$; 负离子扫描范围 10 ~ 400 m/z , 扫描速度 $1000 \text{ amu} \cdot \text{s}^{-1}$. 载气为 99.999% 高纯氮, 流速 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 自动进样, 进样量 $50 \mu\text{L}$.

(3) 离子色谱 (IC): DX-100 (Dionex, Germany), 分析柱为 Dionex RFIC™ IonPac® AS 14 ($4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), 保护柱为 Dionex RFIC™ IonPac® AG 14 ($4 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$). 淋洗液: $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$, 流速: $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 手动进样, 进样量 $25 \mu\text{L}$, 以去离子水为空白. 甲酸和氯离子的保留时间分别为 3.5 和 4.5 min.

(4) 总有机碳测定仪 (TOC 仪): Shimadzu TOC-V_{CPH} TOC 仪 (Shimadzu, Japan), 用 OTC-1 8-port 进样器自动进样. TOC 标线区间 $[0, 6] (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$, 进样量 $68 \mu\text{L}$.

(5) pH 计: HI 223, HANNA, Italy.

3 结果 (Results)

3.1 PCP 的去除

图 1 是不同 H_2O_2 添加量的 PCP 溶液中的 PCP 随着辐照剂量 D 的增加而变化的关系曲线. 由图 1 可知, 水溶液中的 PCP 可在辐照与 H_2O_2 联合作用下有效降解. 增加辐照剂量可使 PCP 的去除率增加, 但去除率增加幅度并不大, 这可能是因为生成的中间产物与 PCP 产生竞争作用以及溶液中 PCP 浓度的降低, 从而减少了 PCP 与辐照产生的活性自由基的反应机会等因素造成的 (González-Juárez and Jiménez-Becerril, 2006). 当 H_2O_2 的添加量为 0、50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, G_i 值分别为 0.44、0.52 和 0.66. 当

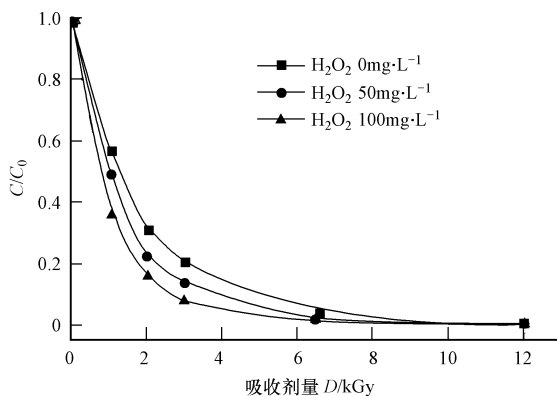


图 1 不同 H_2O_2 添加量下水溶液中五氯酚的辐照降解

Fig. 1 Gamma radiation-induced decomposition of PCP in aqueous solution at different initial H_2O_2 concentrations

H_2O_2 的添加量为 $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 增加 H_2O_2 的添加量能促进 PCP 的去除.

3.2 TOC 的去除

图 2 是不同 H_2O_2 添加量的 PCP 溶液中的 TOC 随着辐照剂量 D 的增加而变化的关系曲线. 由图 2 可知, 当 H_2O_2 的添加量为 $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 增加 H_2O_2 的添加量能促进 TOC 的去除, 促进效果相对明显. 但 TOC 的去除率远不如 PCP 的去除率, 即使当 H_2O_2 的添加量为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸收剂量达 12 kGy 时, TOC 的去除率也仅为 59%. 可见本实验条件下, PCP 降解所产生的中间产物并没有被彻底矿化, 大多只是转化为了其它有机物. 这些中间产物 (可能为醛、酸) 相对稳定, 在实验条件下能比较长期存在, 阻碍了降解反应的进一步进行, 使溶液的 TOC 值始终停留在较高水平, 难以降低. 进一步增加吸收剂量应该可以促进中间产物的矿化过程, 但总体矿化率可能并不会很高. 此外, 这些有机物还与 PCP 之间形成了竞争关系 (Di Paola *et al.*, 2003).

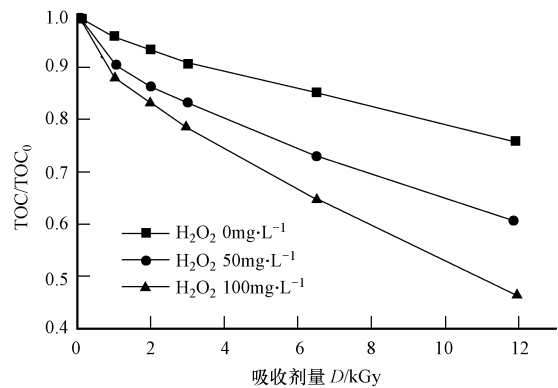


图 2 不同 H_2O_2 添加量的五氯酚溶液辐照后的 TOC 变化

Fig. 2 TOC removal with increasing radiation dose at different initial H_2O_2 concentrations

3.3 氯的脱除

图 3 是不同 H_2O_2 添加量的 PCP 溶液中的氯释放比 ($\text{Cl}^-/\text{Cl}_{\text{total}}$) 随着辐照剂量 D 的增加而变化的关系曲线. 由图可知, 氯释放比随着吸收剂量的增加而增加. 不添加 H_2O_2 时, 当吸收剂量为 2.0 kGy 时, 氯的释放比为 30%, 仍有 70% 的氯存在于含氯的中间产物中. 增加辐照剂量能提高氯的释放比, 当吸收剂量上升至 12 kGy 时, 氯释放比达 95%, 原来存在于 PCP 中的氯几乎全部以 Cl^- 的形式存在于溶液中了. 当 H_2O_2 的添加量为 $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 增加 H_2O_2 的添加量能促进 Cl^- 的脱除.

与图 1、图 2 和图 3 类似的促进现象也出现在 2-氯酚、3-氯酚、4-氯酚和 2,4-二氯酚的辐照和 H_2O_2 联合作用时的降解过程中 (Hu and Wang, 2007).

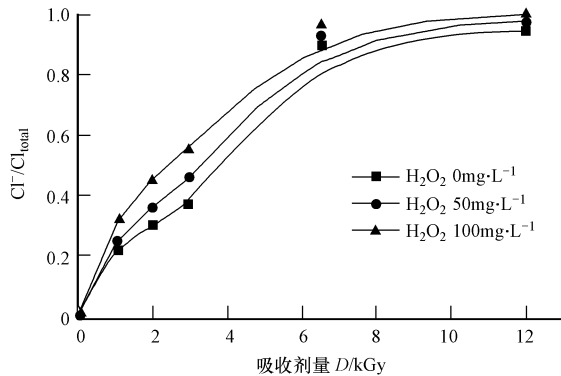
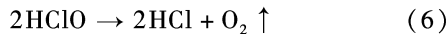


图 3 不同 H_2O_2 添加量的五氯酚溶液辐照后 Cl^- 的生成

Fig. 3 The evolution of chloride ion at different initial H_2O_2 concentrations with increasing adsorbed dose

在本研究中, PCP 辐照降解所产生的 Cl^- 可能会有一部分转化成次氯酸. 但在用 IC 检测 PCP 辐照降解所生成的阴离子时, 没有检测到次氯酸的存在. 这可能是由于所生成的次氯酸浓度过低, 未能达到仪器的检测限. 此外, 次氯酸不稳定, 在 γ 辐照下可能发生分解反应, 生成 Cl^- 和 O_2 :



原来存在于 PCP 中的氯辐照后主要以 Cl^- 的形式存在于溶液中, 如当吸收剂量为 12 kGy 时, 95% 以上的氯转化成了 Cl^- .

3.4 pH 的变化

图 4 是不同 H_2O_2 添加量的 PCP 溶液的 pH 值随着辐照剂量 D 的增加而变化的关系曲线. 溶液初始 pH 未经调整, 为 6.8. 由图可知, 辐照后溶液的 pH 值下降, 下降总幅度随着辐照剂量的增加而增大. 溶液 pH 值在较低剂量时就下降到很低的水平, 而当吸收剂量继续增加时, pH 的下降变得缓慢. 溶液 pH 值前期降低迅速主要是由于辐照产生的水合电子 (e_{aq}^-) 攻击 PCP 使其脱氯产生 Cl^- , 水合电子的消耗使得水辐照分解同时产生的水合氢离子 (H_{aq}^+) 得以更多地释放的缘故 (Song *et al.*, 2002; Ma *et al.*, 2007). 辐照反应后期可能产生一些羧酸类物质, 也会促使 pH 值下降 (Popov and Getoff, 2004a; 2004b; 2005; Wasiewicz *et al.*, 2006). 当 H_2O_2 的添加量为 0 ~ 100 $mg \cdot L^{-1}$ 时, 增加 H_2O_2 的添加量使辐照后溶液 pH 降低, 但其降低幅度并不显著. 可见, 增加 H_2O_2 的添加量虽能在一定程度上促进酸的生成, 但

因 PCP 在受到辐照后易生成酸类物质 (pH 在反应前期就能大幅下降), 添加的 H_2O_2 在降低 pH 值的表现上不明显.

在 PCP 的微波光催化 (Gao *et al.*, 2007) 和光催化体系 (Ho *et al.*, 2010) 中, 也观察到了溶液 pH 迅速降低的过程.

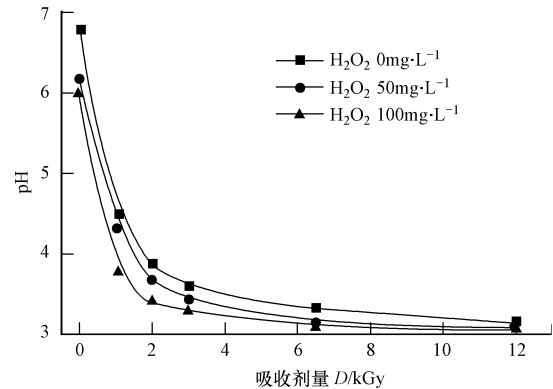


图 4 不同 H_2O_2 添加量的五氯酚溶液辐照后 pH 的变化

Fig. 4 The variation of pH with increasing radiation dose at different initial H_2O_2 concentrations

3.5 动力学分析

常用准一级反应动力学方程 (式 (7)) 来分析污染物辐照降解的反应动力学 (Zhao *et al.*, 2007), 其中 C_0 为污染物的初始浓度; C 为吸收剂量 D 时污染物的浓度; d 为剂量常数 (单位是剂量的倒数); D 为吸收剂量 (Lee and Lee, 2005).

$$-\ln(C/C_0) = dD \quad (7)$$

将实验数据按式 (7) 进行拟合, 可得到 PCP 在不同 H_2O_2 添加量下辐照降解的剂量常数 d , 分析结果如图 5 和表 1 所示. 由图 5 和表 1 可知, 式 (7) 所表示的准一级反应动力学方程能够很好地描述不同 H_2O_2 添加量下水溶液中 PCP 的辐照降解过程.

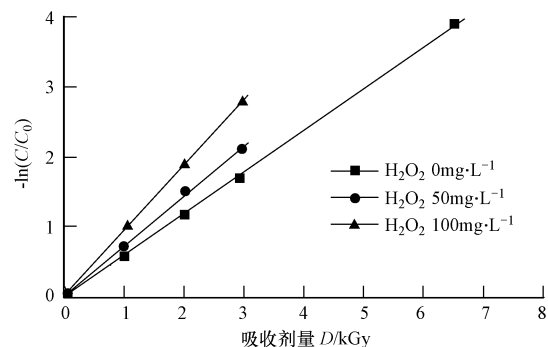


图 5 不同 H_2O_2 添加量的五氯酚的辐照降解动力学

Fig. 5 Initial H_2O_2 concentration dependency of the radiolytic decomposition rate constant

H_2O_2 的加入使剂量常数 d 增大,且 d 随着 H_2O_2 加入量的增加而逐渐增大,显示了 H_2O_2 对 PCP 辐照降解的促进,达到相同去除率所需的剂量随着 H_2O_2 加入量的增加而减小.

式(7)也能对不同初始浓度 PCP 的辐照分解过程进行动力学拟合(Xue and Wang, 2008).

表 1 不同 H_2O_2 添加量的五氯酚的辐照降解动力学分析

$H_2O_2/(mg \cdot L^{-1})$	剂量常数 d/kGy^{-1}	R^2
0	0.5608	0.9941
50	0.7212	0.9920
100	0.9418	0.9970

3.6 中间产物及机理

利用 HPLC 和 LC/MS 对 PCP 在水溶液中的辐照降解中间产物进行了分离和测定,HPLC 谱图如图 6 所示.

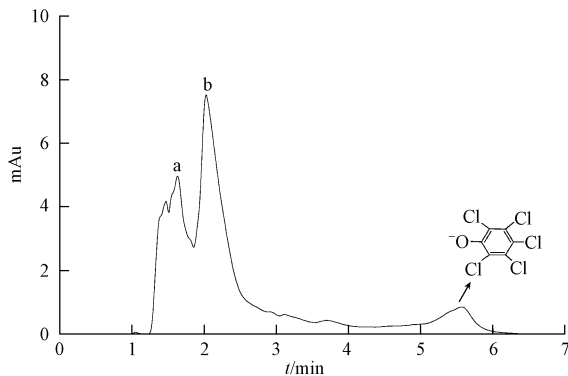


图 6 五氯酚溶液辐照后的 HPLC 图(初始浓度 $92.0 mg \cdot L^{-1}$, 吸收剂量 $5.0 kGy$, 剂量率 $185 Gy \cdot min^{-1}$; HPLC 分离条件:甲醇/水 = 50/50,流速 $1.0 mL \cdot min^{-1}$,测定波长 $254 nm$)

Fig. 6 HPLC analysis of PCP solution irradiated by gamma-rays (initial PCP concentration $92.0 mg \cdot L^{-1}$; adsorbed dose $5.0 kGy$; dose rate $185 Gy \cdot min^{-1}$; HPLC settings: MeOH/ H_2O = 50/50; flow rate $1.0 mL \cdot min^{-1}$; wavelength $254 nm$)

图 6 中 a、b 峰的 LC/MS 分析结果见表 2. 表 2 中列出了主要离子的质荷比.

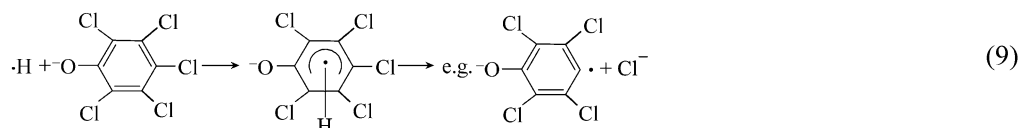
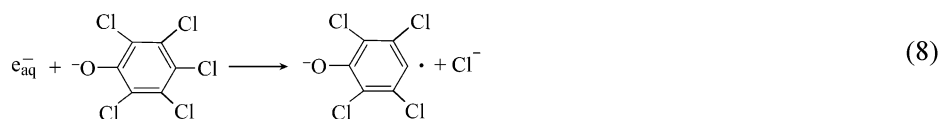
根据 LC/MS 的分析结果,推测 a 峰可能为三氯

表 2 中间产物的 LC/MS 分析结果

峰	离子类型	主要离子的质荷比 (m/z)
a	负离子	191
	正离子	144, 179
b	负离子	156, 193
	正离子	158

酚, b 峰可能为二氯酚. 因此,中间产物中可能含有三氯酚和二氯酚. 此外,利用 IC 还检测到了草酸的生成. 作为 PCP 的降解中间产物,三氯酚和二氯酚同样出现在了 PCP 的活性炭和微波联合处理(Liu *et al.*, 2004) 中. 三氯酚还在 PCP 的热分解(Prabowo *et al.*, 2007)、微波光催化(Gao *et al.*, 2007)、活性炭和等离子体联合处理(Qu *et al.*, 2009) 体系中检出. 此外,四氯二酚在 PCP 的微波光催化(Gao *et al.*, 2007)、超声-Fenton(Zimbron and Reardon, 2009) 和 Fenton 体系(Zimbron and Reardon, 2009) 中存在;四氯苯醌在超声-Fenton 体系(Zimbron and Reardon, 2009) 中检出;四氯酚在 PCP 的活性炭和微波联合处理(Liu *et al.*, 2004)、臭氧氧化(Anotai *et al.*, 2007)、热分解(Prabowo *et al.*, 2007)、微波光催化(Gao *et al.*, 2007)、零价铁和微波联合作用(Jou, 2008)、活性炭和等离子体联合处理(Qu *et al.*, 2009) 中存在;五氯苯在 PCP 的活性炭和微波联合处理(Liu *et al.*, 2004) 中检出;三氯苯在 PCP 的活性炭和微波联合处理(Liu *et al.*, 2004)、活性炭和等离子体联合处理(Qu *et al.*, 2009) 体系中检出;苯酚在 PCP 的臭氧氧化(Anotai *et al.*, 2007) 和电化学处理体系(Wang and Wang, 2009) 中存在;苯醌在 γ 辐照过程(Fang *et al.*, 1998) 中检出,二氯顺丁烯在 Fenton 体系(Zimbron and Reardon, 2009) 中检出;在 PCP 电子束和 $Fe(III)$ -EDTA 联合处理中,检测到了草酸和琥珀酸的存在(Kwon *et al.*, 2009).

PCP 的辐照降解主要由 $\cdot OH$ 的攻击引发,反应类型包括电子转移、加成等(Terzian *et al.*, 1991), e_{aq}^- 和 $\cdot H$ 根据反应条件对脱氯可能也有重要贡献,如式(8)和(9)所示.



早期的中间产物可能为四氯二酚和四氯酚 (Gao *et al.*, 2007). 随着反应的进行, 氯进一步被脱除, 生成三氯酚、二氯酚和苯酚等中间产物. 五氯苯和三氯苯的形成可能来源于苯环上 C—O 键的断裂. 反应中还可能生成四氯苯醌和苯醌. 苯环开环后可能生成二氯顺丁烯等中间产物. 这些复杂的中间产物可形成羧酸 (如甲酸、草酸和琥珀酸) 或醛, 并随着反应的进行继续降解, 最终矿化成 Cl^- 、 CO_2 和 H_2O .

4 结论 (Conclusions)

1) 水溶液中的 PCP 可在 γ 辐照和过氧化氢 (H_2O_2) 联合作用下得到有效降解, PCP 的去除率随着辐照剂量的增加而增大. 当外加 H_2O_2 的初始浓度在 $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PCP 的去除率、矿化率和脱氯率随 H_2O_2 添加量的增加而增大. 当吸收剂量为 12 kGy 时, PCP 几乎完全去除, 氯几乎完全释放.

2) 总有机碳 (TOC) 的去除率远低于 PCP 的去除率. 当吸收剂量为 12 kGy , 外加 H_2O_2 的初始浓度分别为 0 、 50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TOC 的去除率仅分别为 25% 、 40% 和 54% . PCP 溶液辐照后 pH 值下降, 增加 H_2O_2 的添加量使辐照后溶液 pH 降低.

3) PCP 在不同条件下的辐照降解符合准一级动力学方程.

4) 利用 LC/MS 检测到中间产物中可能含有三氯酚和二氯酚, 利用 IC 检测到了甲酸的生成.

5) 文中还探讨了水溶液中 PCP 可能的辐照降解机理.

责任作者简介: 王建龙 (1964—), 教授, 博士生导师. 长期在水污染控制、环境微生物、环境生物技术以及辐射防护与环境保护等领域进行教学与科研工作. 在国内外期刊发表学术论文 200 多篇, 其中 SCI 收录 120 多篇. 出版专著 1 部, 翻译出版教科书 4 部, 参编著作 3 部. 任《环境科学学报》、《Process Biochemistry》(SCI 收录) 等期刊编委. 目前在环境科学与工程、核科学与技术两个一级学科招收博士研究生. 联系电话: 010-62784843; E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn.

参考文献 (References):

- Anotai J, Wuttipong R, Visvanathan C. 2007. Oxidation and detoxification of pentachlorophenol in aqueous phase by ozonation [J]. *Journal of Environmental Management*, 85(2): 345-349
- Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* 1988. Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O^-$) in aqueous-solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2): 513-886
- Carvalho M B, Martins I, Leitão M C, *et al.* 2009. Screening pentachlorophenol degradation ability by environmental fungal strains belonging to the phyla Ascomycota and Zygomycota [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 36(10): 1249-1256
- Chmielewski A G, Haji-Saeid M. 2004. Radiation technologies: past, present and future [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 71(1-2): 17-21
- Dai Y Z, Li F F, Ge F, *et al.* 2006. Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3): 1424-1429
- Di Paola A, Augugliaro V, Palmisano L, *et al.* 2003. Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155(1-3): 207-214
- Fang X W, He Y K, Liu J, *et al.* 1998. Oxidative decomposition of pentachlorophenol in aqueous solution [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 53(4): 411-415
- Gao Z Q, Yang S G, Sun C, *et al.* 2007. Microwave assisted photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous TiO_2 nanotubes suspension [J]. *Separation and Purification Technology*, 58(1): 24-31
- González-Juárez J C, Jiménez-Becerril J. 2006. Gamma radiation-induced catalytic degradation of 4-chlorophenol using SiO_2 , TiO_2 , and Al_2O_3 [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(7): 768-772
- Ho D P, Senthilnathan M, Mohammad J A, *et al.* 2010. The application of photocatalytic oxidation in removing pentachlorophenol from contaminated water [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 13(1): 21-26
- Hu J, Wang J L. 2007. Degradation of chlorophenols in aqueous solution by γ -radiation [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(8-9): 1489-1492
- Jou C J. 2008. Degradation of pentachlorophenol with zero-valence iron coupled with microwave energy [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2): 699-702
- Kang B, Dai Y D, Zhang H Q, *et al.* 2007. Synergetic degradation of chitosan with gamma radiation and hydrogen peroxide [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 92(3): 359-362
- Kwon B G, Kim E, Lee J H. 2009. Pentachlorophenol decomposition by electron beam process enhanced in the presence of Fe(III)-EDTA [J]. *Chemosphere*, 74(10): 1335-1339
- Lee B, Lee M. 2005. Decomposition of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by gamma irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(23): 9278-9285
- Liu W, Quan X, Cui Q, *et al.* 2008. Ecotoxicological characterization of photoelectrocatalytic process for degradation of pentachlorophenol on titania nanotubes electrode [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 71(1): 267-273
- Liu X T, Quan X, Bo L L, *et al.* 2004. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation [J]. *Carbon*, 42(2): 415-422

- Luo T, Ai Z H, Zhang L Z. 2008. Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires as iron reagent. 4. Sono-Fenton degradation of pentachlorophenol and the mechanism analysis[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(23): 8675-8681
- Ma H J, Wang M, Yang R Y, *et al.* 2007. Radiation degradation of Congo Red in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 68(6): 1098-1104
- Nickelsen M G, Cooper W J, Lin K J, *et al.* 1994. High energy electron beam generation of oxidants for the treatment of benzene and toluene in the presence of radical scavengers[J]. *Water Research*, 28(5): 1227-1237
- Pera-Titus M, Garcia-Molina V, Baños M A, *et al.* 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(4): 219-256
- Popov P, Getoff N. 2004a. Decomposition of aqueous fluorene by γ -rays and product analysis[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 69(5): 387-393
- Popov P, Getoff N. 2004b. Ozonolysis and combination of ozonolysis and radiolysis of aqueous fluorene[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 69(4): 311-315
- Popov P, Getoff N. 2005. Radiation-induced degradation of aqueous fluoranthene[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 72(1): 19-24
- Prabowo B, Veriansyah B, Kim J D. 2007. Hydrothermal decomposition of pentachlorophenol in subcritical and supercritical water with sodium hydroxide addition [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 19(6): 663-666
- Qu G Z, Lu N, Li J, *et al.* 2009. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by dielectric barrier discharge plasma [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1): 472-478
- Rauf M A, Ashraf S S. 2009. Radiation induced degradation of dyes-An overview[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1): 6-16
- Song W H, Zheng Z, Rami A S, *et al.* 2002. Degradation and detoxification of aqueous nitrophenol solutions by electron beam irradiation [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 65(4-5): 559-563
- Szewczyk R, Długoński J. 2009. Pentachlorophenol and spent engine oil degradation by *Mucor ramosissimus* [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(2): 123-129
- Terzian R, Serpone N, Draper R B, *et al.* 1991. Pulse radiolytic studies of the reaction of pentahalophenols with OH radicals: formation of pentahalophenoxy, dihydroxypentahalocyclohexadienyl, and semiquinone radicals[J]. *Langmuir*, 7(12): 3081-3089
- Wang H, Wang J L. 2009. Electrochemical degradation of pentachlorophenol on a palladium modified gas-diffusion electrode [J]. *Water Science and Technology*, 59(9): 1759-1767
- Wang J L, Qian Y, Horan N, *et al.* 2000. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass[J]. *Bioresource Technology*, 75(2): 157-161
- Wang M, Yang R Y, Wang W F, *et al.* 2006. Radiation-induced decomposition and decoloration of reactive dyes in the presence of H₂O₂ [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(2): 286-291
- Wasiewicz M, Chmielewski A G, Getoff N. 2006. Radiation-induced degradation of aqueous 2,3-dihydroxynaphthalene [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(2): 201-209
- Wei Y L, Yan J H, Lu S Y, *et al.* 2009. Mechanochemical decomposition of pentachlorophenol by ball milling [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 21(12): 1761-1768
- Xue J, Wang J L. 2008. Radiolysis of pentachlorophenol (PCP) in aqueous solution by gamma radiation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 20(10): 1153-1157
- Yu S Q, Hu J, Wang J L. 2010. Gamma radiation-induced degradation of *p*-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) in aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous materials*, 177(1-3): 1061-1067
- Zeng L, McKinley J W. 2006. Degradation of pentachlorophenol in aqueous solution by audible-frequency sonolytic ozonation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3): 218-225
- Zhao C L, Hirota K, Taguchi M, *et al.* 2007. Radiolytic degradation of octachlorodibenzo-*p*-dioxin and octachlorodibenzofuran in organic solvents and treatment of dioxin-containing liquid wastes [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(1): 37-45
- Zimbron J A, Reardon K F. 2009. Fenton's oxidation of pentachlorophenol [J]. *Water Research*, 43(7): 1831-1840