

有机气溶胶组分对六氯苯光解的影响

黄俊¹, 杨曦^{2*}, 张祖麟¹, 余刚¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以高压汞灯为光源, 分别研究了六氯苯在正己烷和邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)为有机气溶胶表层模拟介质时的光解, 发现六氯苯在正己烷和 DIOP 中的光解半衰期分别约为 $< 5 \text{ min}$ 和 5 h , 相差 70 倍以上. 研究发现蒽醌和甲氧酚类气溶胶组分对六氯苯的光解具有光敏化作用, 其反应机制可能分别为能量转移和抽氢反应. 六氯苯光解的主要产物是五氯酚.

关键词: 六氯苯; 气溶胶; 光解; 邻苯二甲酸二异辛酯

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2392-04

Photodegradation of Hexachlorobenzene in the Presence of Known Organic Constituents of Atmospheric Aerosols

HUANG Jun¹, YANG Xi², ZHANG Zu-lin¹, YU Gang¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Hexachlorobenzene photolyzed completely in hexane solvent within several minutes under the radiation of a 500W high pressure mercury lamp, while its photolysis rate in diisooctyl phthalate solvent, which was chosen as a model for the organic phase of atmospheric combustion aerosols, was over 70 times slower. Anthraquinone and methoxyl phenols that known as aerosol constituents accelerated the photodegradations of hexachlorobenzene through possible energy transfer and hydrogen abstraction mechanisms, respectively. Pentachlorobenzene was the main photoproduct of hexachlorobenzene.

Key words: hexachlorobenzene; aerosol; photodegradation; diisooctyl phthalate

由于对流层是氧化性介质, 大气中有机氯等污染物的还原反应显得比较特殊, 而有机气溶胶可能是这类反应的重要场所, 但是现在这方面的知识十分匮乏^[1]. 六氯苯(HCB)既属于持久性有机污染物, 又已被列入内分泌干扰物名单^[2]. HCB 由于通过废物焚烧产生的烟道气和飞尘释放进入大气, 往往与大气颗粒物结合在一起, 并在气溶胶的有机表层富集, 其环境行为可能与在均相体系中不同. 光解是有机污染物在大气中的重要转化途径, 因此, 研究 HCB 在气溶胶有机表层中的光解行为显得尤为重要. 然而, HCB 的光解研究非常少^[3, 4].

邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)因其粘稠性质与有机气溶胶表层相似, 而被选作模拟气溶胶表层介质的理想溶剂^[5], 并已在气溶胶中有机污染物的光解研究中得到应用^[6]. 本文分别选择 DIOP 和常用有机反应介质的正己烷作为模拟气溶胶表面有机层的反应介质, 研究 HCB 的直接光解和 9, 10-蒽醌(AQ) 2-甲氧酚(MP)及其衍生物香草醛(VA)等重要气溶胶组分^[7, 8]对 HCB 光解的影响, 通过 HCB 在不同体系中的光解动力学与产物信息探讨其在模拟气溶胶表面有机层中的光解规律.

1 材料与方法

1.1 主要试剂

六氯苯($> 99\%$)购自 Fluka 公司. 正己烷(色谱纯)、丙酮(分析纯)、甲苯(分析纯)、乙醇(分析纯)购自天津化学试剂有限公司. 邻苯二甲酸二异辛酯(化学纯)、2-甲氧酚(分析纯)、香草醛(分析纯)、蒽醌(分析纯)购自北京恒业中远化工有限公司.

1.2 光解方法

以 500W 高压汞灯(500W HPML, 上海亚明灯泡厂)为光源, 50 mL 石英试管作为反应容器, 直接固定在紫外灯的石英水套外层. 对于正己烷体系, 所有反应试管中均加入 $0.035 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCB 的正己烷溶液 40 mL. 考察光敏化反应时, 试管中分别加入 MP 和 VA 的正己烷溶液, 浓度均为 $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; AQ 则以 1 mL 丙酮溶液形式加入到 HCB 的反应管中, 浓度为 $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时在另

收稿日期: 2005-12-21; 修订日期: 2006-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20507010, 50578074)

作者简介: 黄俊(1976~), 男, 博士, 主要研究方向为环境化学, E-mail: huangjun@tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: yangxi@nju.edu.cn

外 1 个 HCB 反应管中加入 1 mL 丙酮溶液作为对照体系. 对于 DIOP 体系, 溶液配置方法基本同上, 区别在于 MP、VA 分别以甲苯、乙醇为溶剂加入反应体系. 光照过程中隔时取 0.5 mL 反应液. 对于 DIOP 体系, 取完样后用正己烷稀释至 5 mL.

上述体系均研究了不滤光和以 BOMEX 玻璃外套(北京玻璃集团)滤光 2 种条件下的光解. 后者作用在于滤去 280 nm 以下波长的紫外光, 模拟低层对流层中的实际光照条件. 滤光实验中 VA 的浓度为 $7.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 各石英管处经 UV-B 型紫外辐照计(北京师范大学光电仪器厂)测定确认光强基本相同(均为 $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$).

1.3 分析方法

采用 GC- μ ECD 法(Agilent 6890 plus)分析样品中 HCB 的浓度. 主要分析条件为: HP-5 毛细管柱, N_2 作载气, 进样温度 250°C , 分流比为 20:1, 柱温在 60°C 保持 1 min 后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 280°C 并保持 10 min, ECD 温度 280°C .

采用 HP 5890 II 型 GC 仪和 HP5972 型 MS 仪联用进行样品的产物分析. 主要分析条件为: HP-5 毛细管柱, 进样温度 250°C , 分流比为 10:1, 柱温在 60°C 保留 1 min 后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 290°C 并保留 10 min, 离子源为 EI.

2 结果与分析

2.1 HCB 在正己烷中的光解动力学

500W 高压汞灯隔石英水套辐射条件下, 正己烷溶剂中六氯苯(HCB)、六氯苯+2-甲氧酚(HCB+MP)、六氯苯+香草醛(HCB+VA)等 3 种体系中各个取样时间 t 的紫外光降解率见图 1. 可以看出 HCB 在正己烷溶剂中的直接光解非常快, 5 min 后

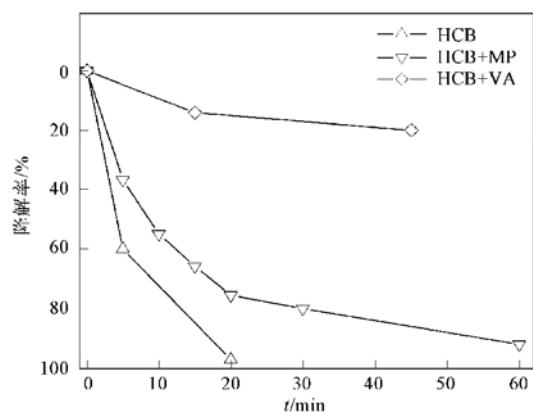


图 1 六氯苯在正己烷中的紫外光解率

Fig. 1 UV-photodegradation rate of hexachlorobenzene in *n*-hexane

HCB 降解率超过一半, 20 min 时降解率达到 97%. 而 MP 和 VA 存在下, HCB 光解速率减慢, 尤其是 VA 的存在大大降低了 HCB 的光解率.

图 2 是六氯苯在滤光条件下的模拟阳光光解结果, 光照 2 h 后它仅降解了 10%, 有 MP 存在下它的光解速率依然很慢, 丙酮也没有表现出敏化作用. AQ 体系中 HCB 的光解速率有所增加, 但是效果依然不明显.

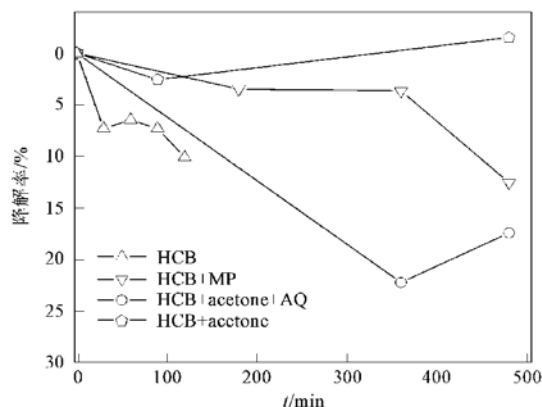


图 2 六氯苯在正己烷中的模拟阳光降解率

Fig. 2 Simulated solar photodegradation rate of hexachlorobenzene in *n*-hexane

2.2 HCB 在 DIOP 中的光解动力学

不滤光的条件下, HCB 在 DIOP 中的光解比在正己烷中慢很多(半衰期分别约为 5 h 和 $< 5 \text{ min}$, 图 3), MP 和 VA 对 HCB 的降解均有促进作用. 滤光条件下, DIOP 溶剂中 HCB 的直接光解动力学符合一级动力学规律(半衰期为 18.8 h), MP 和 VA 在光解开始阶段具有较明显的光解促进作用(图 4).

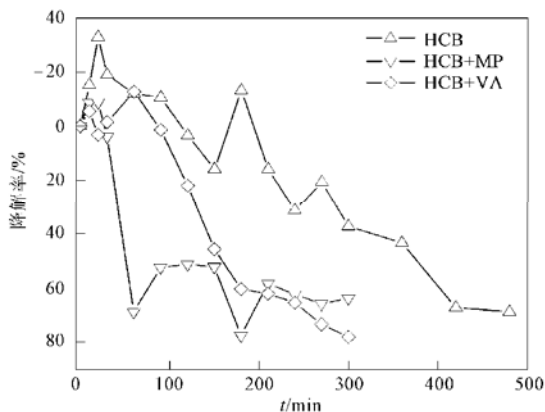


图 3 六氯苯在 DIOP 中的紫外光解率

Fig. 3 UV-photodegradation rate of hexachlorobenzene in diisooctyl phthalate

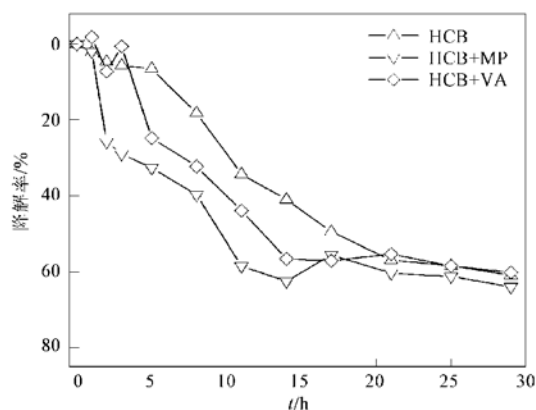


图 4 六氯苯在 DIOP 中的模拟阳光降解率

Fig. 4 Simulated solar photodegradation rate of hexachlorobenzene in diisooctyl phthalate

2.3 HCB 的光解产物

本研究通过 GC/MS 分析,发现 HCB 在正己烷和 DIOP 体系中的主要光解产物均为五氯苯.图 5 为正己烷溶剂中 HCB、HCB+MP、HCB+VA 3 种体系紫外光解生成的五氯苯随时间变化的曲线(纵坐标为峰面积 A).与 HCB 直接光解很快相一致,快速生成的五氯苯在紫外辐射下也很快光解完(20 min 内);而 MP 存在下光解速率减慢,光照 30 min 后生成的五氯苯浓度开始下降;VA 存在下光解非常慢,光照 60 min 后依然呈缓慢增长趋势.在滤光条件下,各体系中 HCB 光解非常慢,只有 HCB+AQ+丙酮体系中有明显可测得的五氯苯.

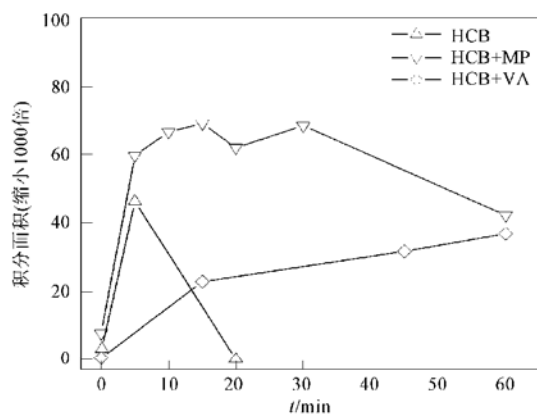


图 5 五氯苯在正己烷中的紫外光解生成动力学

Fig. 5 UV-photoformation kinetics of pentachlorobenzene in *n*-hexane

DIOP 溶剂中 HCB、HCB+MP、HCB+VA 3 种体系在滤光和不滤光条件下五氯苯随光解时间变化的生成曲线(纵坐标为峰面积 A)分别见图 6 和图 7.

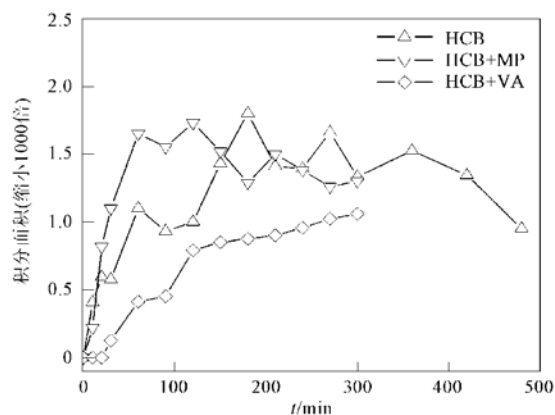


图 6 五氯苯在 DIOP 中的紫外光解生成动力学

Fig. 6 UV-photoformation kinetics of pentachlorobenzene in diisooctyl phthalate

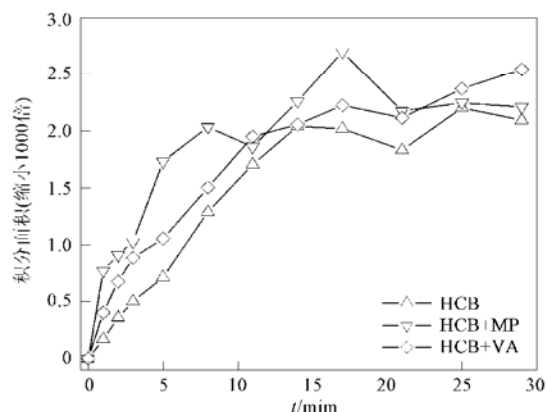


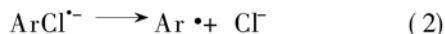
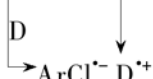
图 7 模拟阳光条件下五氯苯在 DIOP 中的生成动力学

Fig. 7 Solar photoformation kinetics of pentachlorobenzene in diisooctyl phthalate

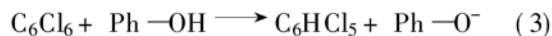
3 讨论

六氯苯虽然是持久性有机污染物,但是紫外光下的直接光解速率很快.本研究发发现正己烷溶剂中 HCB 的光解半衰期不到 5 min,与 Plimmer 等^[3]的研究结果相似.20℃时,DIOP 的粘度为 81.4 mPa·s,约为正己烷粘度的 100 倍.研究表明,同样的光照条件下,HCB 在粘稠溶剂中的反应速率受扩散限制,光解速率显著降低(相差 70 倍以上).

HCB 的降解途径应该以脱氯为主.这是一个还原反应,通常认为质子溶剂的存在往往有利于这个反应历程^[9].当体系中存在电子给体(D)时,它可能与底物(ArCl)形成激基络合物或自由基阴离子-阳离子对,自由基阴离子再裂解为芳基自由基和氯离子(式 1 和式 2)^[10].



本研究选择 MP 和 VA 考察其对 HCB 光解的敏化作用, 认为 HCB 可能通过抽取甲氧酚 (Ph-OH) 上 OH 的氢, 加速还原脱氯历程.



结果表明, 在以高压汞灯直接光照条件下, HCB 因为在正己烷中能直接吸收光子, 光解非常快. 而 MP 和 VA 对脱氯的促进效应不能体现, 反而因为它们(及其光解产物)的消光影响而减慢了 HCB 的光解. 在模拟阳光条件下 ($\lambda > 280 \text{ nm}$), HCB 因为吸光值比较小, 直接光解较慢; MP 的存在对 HCB 光解没有明显效果. 这说明, 即使存在 HCB 的抽氢机制, 这步反应很慢, 而且激发态可能更容易发生抽氢反应. 滤光条件下, HCB 和 MP 因为处于基态, 因而无论直接光解还是间接光解均很慢.

丙酮在本研究中对 HCB 光解没有敏化作用, 和 Choudhy 等^[4]的结果一致. AQ 由于在 280 nm 以上波长处有较大的紫外吸收, 模拟阳光光照条件下, 它可能通过激发后通过能量转移机制促进 HCB 的光解.

DIOP 溶剂中的 HCB 光解研究结果说明, 在紫外辐射下, HCB 光解遵循一级动力学规律, 半衰期约为 5 h. 此时 HCB、MP 和 VA 均可吸收光子处于激发态, 有利于抽氢反应的发生. 因而, MP 和 VA 对 HCB 的光解表现出光敏化作用, HCB 降解非常快(图 3). 然而, 由于紫外辐射波长较低, MP 和 VA 自身光解也很快. 因而在敏化剂消耗后, HCB 的光解速率减缓(图 3). DIOP 溶剂中, HCB 的模拟阳光光解遵循一级动力学规律, MP 和 VA 存在时 HCB 的光解比其直接光解快, 但是效果不明显, 二者相差大约 10% (图 4).

4 结论

六氯苯在正己烷中紫外光解非常快, 数 min 内

基本光解完毕, 而在以邻苯二甲酸二异辛酯模拟的有机气溶胶表层介质中的光解速率比在正己烷中减慢 70 倍以上. 模拟阳光辐射条件下, 大气气溶胶中常见的蒽醌和甲氧酚类物质对 HCB 的光解具有一定的敏化作用, 其反应机制可能分别为能量转移和抽氢反应. 六氯苯光解的主要产物为五氯苯.

参考文献:

- [1] Ravishankara A R. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere[J]. Science, 1997, **276**(5315): 1058~1065.
- [2] Ralph J L, Orgebir-Crist M C, Lareyre J J, *et al.* Disruption of androgen regulation in the prostate by the environmental contaminant hexachlorobenzene[J]. Environ. Health Persp., 2003, **111**(4): 461~466.
- [3] Plimmer J R, Klingebiel U I. Photolysis of hexachlorobenzene[J]. J. Agric. Food Chem., 1976, **24**(4): 721~723.
- [4] Choudhy G G, Hutzinger O. Acetone-sensitized and nonsensitized photolysis of *tetra*-, *penta*-, hexachlorobenzenes in acetonitrile-water mixtures: photoisomerization and formation of several products including polychlorobiphenyls[J]. Environ. Sci. Technol., 1984, **18**: 235~241.
- [5] Liang C, Pankow J F. Gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to model inorganic, organic, and ambient smog aerosols[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, **31**: 3086~3092.
- [6] Feilberg A, Nielsen T. Photodegradation of *nitro*-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**: 108~113.
- [7] Jang M, McDow S R. Benz[a]anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols[J]. Environ. Sci. Technol., 1995, **29**: 2654~2660.
- [8] Hawthorne S B, Krieger M S, Miller D J, *et al.* Collection and quantitation of methoxylated phenol tracers for atmospheric pollution from residential wood stoves[J]. Environ. Sci. Technol., 1989, **23**: 470~475.
- [9] Julliard M, Chanon M, Galadi A. Photodechlorination of mono and polychlorobenzenes by reductive photosensitization[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1994, **83**: 107~112.
- [10] Mattay J. Photoinduced Electron Transfer V (Topics in Current Chemistry, Vol 168) [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. 47~91.