天然蒙脱石对氯代芳香污染物的催化聚合作用

黄梦瑜, 彭安萍, 谷成*

南京大学环境学院, 南京 210023

* 联系人, E-mail: chenggu@nju.edu.cn

2017-02-27 收稿, 2017-04-21 修回, 2017-04-26 接受, 2017-07-28 网络版发表

国家自然科学基金(21477051)资助

摘要 氯代芳香污染物因其对人类健康与生态环境的高威胁性近年来引起了广泛关注, 其在土壤中的环境行为成为当前的研究热点. 本文系统地介绍了天然蒙脱石黏土矿物在自然环境条件下催化氯代芳香污染物发生聚合的反应机制, 该反应以氯代芳香污染物给予蒙脱石层间过渡金属离子一个电子形成阳离子自由基为起始, 接着发生一系列聚合反应. 蒙脱石特殊的片层微环境能够保护形成的阳离子自由基, 从而促进反应的发生. 这一反应过程受到多种因素影响, 如蒙脱石层间离子类型与存在形态、氯代芳香化合物中氯取代基数量与位置等. 然而目前对于这些影响的理论机制还不成体系, 需要进一步的深入研究. 本文对现阶段关于蒙脱石催化氯代芳香污染物的研究进行归纳与总结, 并提出未来可能的研究方向, 为今后研究氯代芳香污染物在环境中的迁移转化规律提供新的思路.

关键词 天然蒙脱石, 氯代芳香污染物, 阳离子自由基, 过渡金属离子, 催化聚合作用

氯代芳香类污染物是指具有芳香环和氯取代基的一类污染物, 自20世纪80年代起就已引起了广泛关注^[1]. 自然环境中, 氯代芳香污染物的代表有氯酚(CPs)、多氯联苯(PCBs)及二噁英(PCDD/Fs)等. 这些物质大多毒性较大, 且化学性质相对稳定, 可危害人类和动物健康, 对环境造成持久性污染^[1,2]. 氯代芳香类污染物在环境中分布广泛, 在城市土壤或径流湖泊等各处均有检出, 一般为几个 $\mu\text{g/L}$ ^[3-6], 在严重污染区域可以达到 mg/L 的水平^[7,8]. 氯代芳香类污染物在不同地区中的来源与存在形式等不尽相同^[3-8]. 以毒性最强的二噁英类物质为例, 一般认为废物焚烧、化工厂污染、森林火灾以及火山喷发等是二噁英类物质的主要来源, 其中露天焚烧的影响最为显著^[9,10]. 而近年来的研究显示, 一些黏土沉积物地区的二噁英类检出情况与其他地区相比, 种类差别较大且含量较高, 并且二噁英的分布主要以八氯二噁

英(OCDD)为主, 证明这些地区可能存在着与其他污染区不一样的二噁英形成过程^[11,12]. Gu等人^[13]认为, 黏土类矿物对于自然界中氯代芳香化合物的形成、迁移及转化等过程都有着重要的影响, 并发现了蒙脱石能够在自然条件下催化氯酚原位生成二噁英的过程, 提出了自然环境中二噁英类物质来源的新途径.

蒙脱石^[14]是一类自然界广泛存在的黏土矿物, 具有2:1型层状铝硅酸盐结构, 因片层中的同晶置换作用而带有负电, 这些负电荷往往通过吸附交换阳离子以达到电荷平衡. 蒙脱石表面具有大量含氧官能团如羟基, 并且具有比表面积大和较高的阳离子交换量以及较强膨胀性的特征. 这些独特的性质使得蒙脱石能通过不同途径与环境中的污染物相互作用^[14,15]. 1969年, Doner与Mortland^[16]首次发现苯能够被Cu(II)-蒙脱石中的Cu(II)氧化作用并生成苯的聚合物. 而Pinnavaia等人^[17]的研究证明该过程中生成了

引用格式: 黄梦瑜, 彭安萍, 谷成. 天然蒙脱石对氯代芳香污染物的催化聚合作用. 科学通报, 2017, 62: 2709–2716

Huang M Y, Peng A P, Gu C. Catalytic polymerization of chlorinated aromatic pollutants on natural montmorillonite (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2709–2716, doi: 10.1360/N972017-00215

苯阳离子自由基。Boyd等人^[18-20]进一步确认了在生成有机阳离子自由基的过程中发生了电子由芳香有机物向黏土层间过渡金属阳离子转移的过程,并且证实了氯代芳香化合物也可通过类似的反应机制发生聚合反应^[19,20]。自此,蒙脱石独特的催化性质被广泛关注,它特殊的层间微环境能够保护高能量易淬灭的自由基中间产物,促进催化反应的进行。此外一些具有强氧化性的金属氧化物,如二氧化锰和铁氧化物也能够通过表面氧化反应,使得一些芳香类污染物失去电子生成芳香类自由基,进而也会发生类似的聚合反应^[21-24]。

本文概括了近年来蒙脱石对氯代芳香类污染物催化聚合作用的研究进展,同时对该过程的机理进行归纳总结,并讨论了相关影响因素,如蒙脱石层间金属离子类型与存在形态、氯代芳香化合物中氯取代基数量与位置等,以期为以后的相关研究与污染治理提供新的思路。

1 蒙脱石催化氯代芳香污染物的聚合作用

蒙脱石能够催化聚合氯代芳香污染物的研究已被许多文献[13,19,20,25~27]报道,它的作用机理可简单概括为:首先一个电子从芳香污染物转移到蒙脱土层间过渡金属离子如Fe(III),形成一个不稳定且可逆的有机阳离子自由基,而由于蒙脱石独特的层状结构以及带负电荷的特征,生成的阳离子自由基能够被蒙脱石稳定,然后与其他中性分子或自由基发生后续反应,如聚合和脱氯作用等。蒙脱石的存在能够显著降低初始反应所需的激发能,使反应在自然条件下进行并让这些过程具备在天然土壤中发生的可能。

Boyd与Mortland^[18]通过将Cu(II)-蒙脱石与溶于二噁英的正己烷溶液(69℃)进行反应。反应后样品的红外光谱证明了二噁英阳离子自由基的存在,而电子自旋共振光谱观察到顺磁性的Cu(III)被还原成逆磁性的Cu(I),同时通过对产物的质谱分析验证了二噁英的二聚物与三聚物的生成,这些实验结果都证实了反应过程中单电子转移,生成阳离子自由基及催化聚合反应的发生。而这一反应发生所需要的条件远低于其他的自由基反应,Boyd与Mortland^[18]认为蒙脱石特殊的片层结构是使得该反应可进行的重要因素。此外他们还认为在有机溶剂中Cu(II)离子会发生脱水,这使得芳香分子的 π 电子云有机会与Cu(II)

离子接触并发生电子转移。随后Boyd与Mortland^[19]研究了氯代芳香污染物与蒙脱石的反应,发现虽然氯代芳香污染物苯环上的氯取代基具有强吸电子能力,大多情况下其难以被氧化发生聚合反应,但在环境条件下,其仍可与Cu(II)-蒙脱石进行反应,从而说明氯取代基的存在并没有阻止阳离子自由基的生成。

而Govindaraj等人^[20]的研究进一步证实了Boyd与Mortland^[18]所提出的关于反应机制的猜想,并详细概括了反应进行的可能途径。当使用4-氯苯甲醚与Cu(II)-蒙脱石进行反应,结果显示反应生成的阳离子自由基有3种共振态,以不配对的奇数电子靠近氯取代基的共振态为主要存在形式。这些自由基可通过自我耦合或与中性分子结合并失去1个电子的方式形成联苯阳离子自由基,随后新自由基得到质子并脱氯,最终形成主要产物4,4'-二甲氧基联苯。而当以CuSO₄代替Cu(II)-蒙脱石作为反应体系时,反应无法进行,证明蒙脱石对反应有显著影响。研究认为4-氯苯甲醚失去电子生成4-氯苯甲醚阳离子自由基的反应是化学平衡反应过程,而蒙脱石带有的负电硅酸盐片层结构能够稳定产生的阳离子自由基,从而使得反应偏向于自由基的生成。该研究还使用不同的有机溶剂(正己烷(沸点69℃)、二氯甲烷(沸点40℃)与四氯甲烷(沸点77℃))探讨了反应温度对整个过程的影响。结果显示,二氯甲烷中反应几乎不进行,而四氯甲烷中反应能够进行且反应现象明显。造成这一差异的原因是二氯甲烷中的反应温度低,不足以使Cu(II)离子发生脱水,因此反应几乎不进行。

以上的反应中,氯代芳香污染物在蒙脱石催化作用下的脱氯聚合产物毒性均低于其反应的母体化合物,因此这一反应被看作是对高毒氯代芳香污染物的解毒作用。然而2008年,Gu等人^[13]发现五氯酚(PCP)在室温下可与Fe(III)-蒙脱石发生原位聚合脱氯闭环作用,最后形成八氯二噁英(OCDD),而2,4,5-三氯酚与Fe(III)-蒙脱石的反应^[25]则检出了2,3,7,8-四氯二噁英(毒性最强的二噁英)的前体物质。2010年,Liyanapatirana等人^[26]研究了三氯生(TCS)与Fe(III)-蒙脱石的反应过程,发现除了有聚合反应发生外,三氯生两个芳香环之间的醚键在Fe(III)-蒙脱石的作用下能够断裂,形成2,4-二氯酚与2-氯酚。而生成的二噁英或氯酚对比其反应母体化合物,毒性更强。这些研究结果证明蒙脱石与氯代芳香污染物作用不仅会产生毒性较小的产物,但同样也可产生对人类健康及

生态环境威胁更大的污染物. 因此, 学者们对该反应的机理进行了更加深入研究.

Gu等人^[13]所报道的PCP与Fe(III)-蒙脱石作用的起始机制即PCP失去1个电子生成PCP阳离子自由基, 蒙脱石层间的Fe(III)得到电子从而被还原生成Fe(II), 这与上述蒙脱石催化氯代芳香化合物一致. Fe(III)-蒙脱石于室温下催化生成的PCP阳离子自由基, 其氧原子的未成对电子与芳香环有共振效应, 因此它有4种共振存在形态. 随后PCP阳离子自由基去质子化, 并与原始PCP分子结合形成二聚体自由基(二噁英前体), 接着这个二聚体自由基能从Fe(II)得到电子并脱去氯离子完成闭环反应, 最终形成OCDD. 该团队以密度泛函理论与原位傅立叶转换红外光谱对反应机理进行深入探究^[27], 所得结果进一步支持了上述提出的反应机理. 随后Gu等人^[25]以2,4,5-三氯酚为初始反应物, 在Fe(III)-蒙脱石的催化下进行反应, 但只检出了4种二聚产物, 没有发现二噁英的生成. 并且该研究以 $\text{FeO}^+/\text{FeOH}^+$ 作为Fe(III)-蒙脱石的简化模型, 对4种产物生成过程的每阶段反应能进行计算, 发现当 $\text{FeO}^+/\text{FeOH}^+$ 存在时, 产物或中间体的反应能与激发能均显著降低, 即产物更稳定且反应更易进行. 这一结果从理论上辅证了蒙脱石的存在确实可降低反应所需的能量. 另外, 该研究也解释了环境中二噁英的分布特征, 即OCDD是最主要的存在形态. 这主要是因为生成OCDD的闭环反应比其他二噁英的生成具有更低的活化能^[25]. 而Liyanapatirana等人^[26]详细对比了Na(I)-蒙脱石与Fe(III)-蒙脱石对TCS催化聚合作用的不同影响, 结果显示Na-蒙脱石也可催化聚合TCS但其反应速率远低于Fe(III)-蒙脱石. 他们认为这是因为Na(I)-蒙脱石的片层结构中存在结构Fe(III), 它同样具备催化物质反应的能力. 但由于来自于同晶置换作用的结构Fe(III)含量有限, 所以它的催化作用比层间Fe(III)饱和蒙脱石要弱. 此时, 蒙脱石催化聚合芳香化合物的机制已较为清楚, 以Fe(III)-蒙脱石催化聚合PCP生成OCDD为例, 如图1所示即为反应路径^[13].

有别于上述机理推测, Li等人^[28]认为蒙脱石层间有过渡金属离子存在时, 其催化芳香化合物的第1步是过渡金属与芳香环形成金属离子- π 键, 随后才发生芳香化合物转移1个电子给过渡金属使反应继续进行. 其研究还发现蒙脱石层间为其他金属离子(如 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})时, 反应虽然很慢但仍能进行, 然而

他们没有详细解释这一现象发生的原因. 此外, 一些研究还表明水分子的存在也会显著抑制蒙脱石表面生成有机阳离子自由基的过程^[13,20,28], 这可以解释为水分子能够竞争过渡金属离子的络合位点, 从而影响金属离子与氯代芳香化合物的相互作用^[28,29]. 由此, 可以推断过渡金属离子首先需要和氯代芳香化合物形成强的直接络合作用, 其后发生的电子转移是一个内层电子转移过程(inner-sphere electron transfer). 虽然Liyanapatirana等人^[26]提到结构过渡金属的作用, 但其具体机理仍需进一步研究. 此外, 相关研究^[13,19,25]提到生成产物中除聚合物外还有脱氯产物等的检出, 说明阳离子自由基除发生聚合反应外, 还可能存在其他的转化途径与催化聚合过程同时发生, 但不同转化途径的主次关系还需进一步深入探究.

2 蒙脱石催化氯代芳香污染物的影响因素

2.1 蒙脱石理化性质对反应的影响

蒙脱石由于同晶置换作用, 具备永久性结构负电荷, 这些负电荷分布于蒙脱石片层结构中表面氧原子周边, 并以片层为共轭基础形成含氧酸根等官能团如羟基等^[14,15]. 而用以平衡片层负电的金属阳离子存在于两个片层之间, 它易被其他阳离子交换, 因此也称作交换性阳离子. 天然蒙脱石层间交换性阳离子有 H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等, 部分特殊地区层间会交换有 K^+ , Li^+ , Fe^{3+} 等. 通过简单的离子交换反应可以制备单一离子化的蒙脱石用以实验研究^[30]. 自然环境中, 蒙脱石片层相互堆叠, 层间距主要取决于层间交换性阳离子的水合半径, 大小在2~8 Å不等^[31]. 此外, 蒙脱石对许多有机污染物有很强的吸附能力^[32,33], 当其层间金属离子种类与含量改变时, 其对有机物的吸附能力也将发生一定变化. 一般而言, 阳离子水和能越低, 水合半径越小时, 以供吸附有机污染物的硅氧结构表面将暴露越多^[34,35].

蒙脱石层间离子种类对其催化氯代芳香污染物的反应有很大的影响. 与Fe(III)-蒙脱石相比, 当蒙脱石层间为Ca(II)时, 其对三氯酚催化作用显著降低, 反应物的产生量不足Fe(III)-蒙脱石催化时产物量的5%^[25]. Liyanapatirana等人^[26]的研究结果也显示当蒙脱土层间为Na(I)时, 其反应能力远低于Fe(III). Li等人^[28]认为该现象出现的原因是不同交换性金属离子的极化能、离子化能及氧化能存在差异. 交换性过渡

图1 Fe(III)-蒙脱石催化PCP形成OCDD的可能反应路径^[13]

Figure 1 Proposed reaction pathway of Fe(III)-montmorillonite with PCP leading to the formation of OCDD^[13]

金属离子与芳香化合物之间会以金属离子- π 键形式结合,由此促进化合物在蒙脱石上的吸附^[29]。同时,芳香化合物失去1个电子后才能继续进行后续反应,证明蒙脱石层间的金属离子需要有较强的离子化与氧化能力才能获得芳香化合物的电子^[28],而Na(I), Ca(II)的得电子能力远低于Cu(II), Fe(III)。因此,只有作为过渡金属离子的Cu(II), Fe(III),它们存在于蒙脱石层间时,蒙脱石对氯代芳香化合物的催化能力才被提升。与此同时, Sun等人^[36]基于密度泛函理论计算也显示第一排过渡金属氧化物大部分具备催化氯酚的能力。以上研究结果均说明蒙脱石层间的金属离子类型可显著影响蒙脱石对氯代芳香化合物的催化效率。

除上述金属元素类型的影响外,蒙脱石含水率对其催化氯代芳香化合物的反应也存在显著影响。已有研究表明当层间Cu(II)离子结合的水分子不被脱

去时,蒙脱石催化芳香化合物的反应难以进行^[18~20]。Gu等人^[13]研究了湿度对蒙脱石催化氯酚过程的影响,结果显示湿度越低时反应速率越快。但该反应的发生并不需要将水分完全脱去,在相对湿度(RH)为18%时仍可观察到明显的反应现象。Liyanapatirana等人^[26]在40% RH的条件下进行实验,发现在1~5 d内仍有55%的TCS在Fe(III)-蒙脱石的作用下发生转化。这些研究结果说明水分子的存在不能阻止反应的进行,但是它会减慢反应的速率。潮湿环境下,蒙脱石层间金属离子以羟基态为主要存在形式,且外围紧密裹有水分子层。而羟基化过渡金属离子不能够直接与芳香化合物结合,会显著影响电子的传递,此外,结合的水分子层也会阻碍芳香化合物在黏土表面的吸附^[28,29]。因此,研究者认为水分子的存在影响金属离子与有机物分子的相互作用形式,并与芳香化合物竞争吸附位点,从而影响了反应的速率。

此外,环境pH也会通过影响层间金属离子的形态对该反应过程造成影响.层间金属离子的存在形态将随着pH的变化而发生改变,其中过渡金属的变化幅度尤其显著.低pH条件下离子态金属是主要存在形式,而随着pH的升高,金属离子不断羟基化,最后以羟基化合物分子形式存在,即具有反应活性的金属离子数量不断减少,这一结果使得反应速率随之减小^[28].以上综合说明,改变层间过渡金属离子形态或阻碍氯代芳香化合物吸附与电子转移均可对蒙脱石催化氯代芳香化合物的反应过程造成影响.

目前,相关研究都是在单一离子化的蒙脱石上进行,对于复杂体系的研究还未被报道.当蒙脱石层间存在除过渡金属离子以外的不同阳离子时,其造成的影响仍不能简单推测.如对于有机改性后的蒙脱石,它层间疏水性增加会改变氯代芳香化合物进入层间数量^[37].但层间有机成分是否会改变电子转移路径,是否会与层间金属竞争氯代芳香化合物都不得而知.此外,Liyanapatirana等人^[26]指出结构过渡金属的作用,假设这一推测正确,湿度、pH等因素对结构金属的影响是否与其对层间金属的影响相类似也不得而知.

2.2 氯代芳香化合物理化性质对反应的影响

蒙脱石催化聚合氯代芳香化合物的过程是在蒙脱石层间进行^[13,19,20,25,26],因此氯代芳香化合物能否进入蒙脱石层间与金属离子接触决定了反应是否进行.当氯代芳香化合物分子量越大,分子厚度也随之增加,进入蒙脱石层间的可能性越小.对分子量相同的同分异构体而言,取代基位置的不同会改变分子空间结构,从而影响分子厚度,如2,2',6-三氯联苯(PCB 19)与3,3',5-三氯联苯(PCB 36)进行分子结构优化后的分子厚度相差2.1 Å^[38].不仅分子的空间大小会影响反应,不同分子的疏水性等性质也使得其进入蒙脱石层间难易程度不一,也就是说氯代芳香化合物分子进入蒙脱石层间越难则催化聚合反应越不易进行.而当分子结构越复杂,共轭基团越多时,氯代芳香化合物阳离子自由基的共轭形态则越多,即发生反应的位点将增加.此时伴随着聚合作用的其他作用发生的可能性也随之增加,由此生成的产物类别也会更加复杂.如TCS的反应过程明显比氯酚的复杂^[13,25,26].此外,自然环境中的氯代芳香化合物还会受许多因素的影响,如腐殖质的存在.腐殖质是

自然土壤的重要组成部分,其对土壤中有机污染的迁移转化有着重要影响^[15].它对氯代芳香化合物的吸附作用、络合作用等都将改变后者在自然环境中的分布与存在形态.以上所述规律与蒙脱石催化其他芳香化合物的机理相似,故在此不再赘述.

氯代芳香化合物不同于一般芳香化合物,是因为它的氯取代基能在很大程度上影响其反应过程.氯取代基具有较强的得电子能力,它的存在使得氯代芳香化合物难以失去电子被氧化.Govindaraj等人^[20]以不存在氯取代基的苯甲醚代替4-氯苯甲醚为初始反应物,对比发现氯取代基的存在大幅度抑制了反应的进行.Gu等人以PCP^[13]与Fe(III)-蒙脱石进行反应,72 h后PCP的产物OCDD产量为~5 mg/(kg clay),以2,4,5-三氯酚^[25]与Fe(III)-蒙脱石在相同条件下反应,只检出了二噁英前体.而将这些初始混合产物于140~180℃加热可得2,3,7,8-TCDD,产量高达20 mg/(kg clay).以上证明除影响反应速率外,氯取代基数量对反应路径也存在一定的影响.低氯氯酚(2-氯酚^[13]、2,4,5-三氯酚^[25])代替PCP与Fe(III)-蒙脱石反应时,实验可检测出类似的氯代羟基二苯醚自由基中间产物,但是并没有发现随后的闭环作用.由此认为产生二噁英最后关键的闭环作用受到芳香环上氯取代基数量的影响,当取代氯的数量较小时,吸电子能力不足,相应的低氯代羟基二苯醚无法得到电子进行脱氯闭环.同时氯取代基的位置对产物的形成同样有着显著的影响,当原始PCP分子与PCP阳离子自由基的成键位置为邻位时,才会生成相应的二噁英前体.而邻位不存在氯取代基的氯酚可能更倾向于生成其他物质如二酚醌类.Li等人^[28]提出不具备氯取代基的蒽在蒙脱石作用下生成阳离子自由基后,将继续与蒙脱石层间化学吸附的O₂发生反应最终被氧化成9,10-蒽醌.

现如今探究蒙脱石作用于不同类型的氯代芳香化合物的研究仍然不多,以上关于氯取代基数量与位置对反应造成的可能影响,有部分仅是推测,还需后续更直接的证据来确定.且蒙脱石催化氯代芳香化合物时不仅有聚合作用的发生,还伴随有脱氯作用、氧化作用等,而具体反应会更偏向于哪个作用并没有详细的研究.

3 总结与展望

天然蒙脱石对氯代芳香污染物的催化聚合作用

机理可以概括如下:首先蒙脱石层间过渡金属与氯代芳香污染物的芳香环络合形成金属离子- π 键,随后发生单电子转移过程,一个电子从芳香污染物转移至蒙脱石层间过渡金属离子,将过渡金属还原,同时形成一个有机阳离子自由基,该电子转移是一个内层电子转移过程;而由于蒙脱石特殊的平面结构以及带负电荷的特征能够通过稳定该阳离子有机自由基,使其能够与中性分子或与自由基之间发生进一步的聚合反应,生成如二噁英等二聚产物.该反应过程受到蒙脱石层间金属离子的种类、氯取代基数量与位置、以及反应体系湿度等多种因素的影响.

至今为止,蒙脱石催化聚合氯代芳香污染物的研究都是在实验室内模拟进行的.而2011年,Cruz等人^[39]在研究一处PCP污染区的环境持久性自由基(EPFRs)时,检测出五氯苯氧自由基的存在.该研究结果确认污染土壤中检出的EPFR即是PCP给予过渡金属1个电子后形成的PCP阳离子自由基,且这些EPFR信号几乎90%来自于矿物质、黏土及腐殖酸,但这并不能直接证明蒙脱石催化聚合氯代芳香化合物过程在自然环境中存在.事实上,自然环境中存在很多因素会抑制反应的进行,这使得反应发生的可能性变小.如腐殖质对氯代芳香化合物的吸附与固定,土壤微生物对氯代芳香化合物的降解^[40],蒙脱石层间其他交换性阳离子或化合物对反应的干扰等.此

外,Smith等人^[21]证明软锰矿也具有氧化三氯酚的能力.Ding等人^[22]在室温与干燥条件下以针铁矿与天然氧化锰催化三氯生形成了2,8-二氯二噁英(2,4-DCDD).当这些因素一起形成复杂体系时,蒙脱石对氯代芳香污染物的催化聚合过程会受怎样程度的影响目前仍不得而知.而蒙脱石与氯代芳香污染物自身理化性质对反应的影响虽然在文献中有提及,但许多相关的作用机制也需要深入探讨.如何控制条件使催化过程中偏向于生成毒性较小的聚合物或低氯污染物的研究,将对氯代芳香污染物在环境中的控制有实际意义.总而言之,氯代芳香污染物在蒙脱石催化下的聚合作用机制仍然需要完善和体系化,如此才能对它的风险评估和控制治理提供相应的依据.此外,目前的一些研究还发现在没有被污染的地区也有二噁英的存在,并且这些二噁英的存在形态与人为排放的二噁英具有很大的差别.由于蒙脱石是分布最广的一类黏土矿物,而氯代芳香化合物也是最常见的污染物,因此,天然蒙脱石催化氯代芳香化合物生成二噁英的过程也可能在自然界中广泛发生,但这一过程能在多大程度上解释二噁英的天然形成机理,这将是今后二噁英研究中需要回答的问题.我们相信,随着全球范围二噁英排放清单的建立,以及蒙脱石矿物与二噁英分布的相关性分析,将对正确理解二噁英在环境中的来源具有重大的意义.

参考文献

- 1 Wang L S. Chemistry of Organic Pollution (in Chinese). Beijing: Science Press, 1991. 141–181 [王连生. 有机污染物化学. 北京: 科学出版社, 1991. 141–181]
- 2 Igbinosa E O, Odjadjare E E, Chigor V N, et al. Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: The public health perspective. *Sci World J*, 2013, 2013: 75–84
- 3 Koistinen J, Herve S, Pauku R, et al. Chloroaromatic pollutants in mussels incubated in two Finnish watercourses polluted by industry. *Chemosphere*, 1997, 34: 2553–2569
- 4 Ren N Q, Que M X, Li Y F, et al. Polychlorinated biphenyls in Chinese surface soils. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 3871–3876
- 5 Bailey R E, Wijk D V, Thomas P C. Sources and prevalence of pentachlorobenzene in the environment. *Chemosphere*, 2009, 75: 555–564
- 6 Kaminsky R, Hites R A. Octachlorostyrene in Lake Ontario: Sources and fates. *Environ Sci Technol*, 1984, 18: 275–279
- 7 Persson Y. Chlorinated organic pollutants in soil and groundwater at chlorophenol-contaminated sawmill sites. *Kemi*, 2007, 33: 403–412
- 8 Zheng G J, Leung A O W, Jiao L P, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans pollution in China: Sources, environmental levels and potential human health impacts. *Environ Int*, 2008, 34: 1050–1061
- 9 Quass U, Fermann M, Bröker G. The European dioxin air emission inventory project—Final results. *Chemosphere*, 2004, 54: 1319–1327
- 10 Fiedler H. National PCDD/PCDF release inventories under the Stockholm Convention on persistent organic pollutants. *Chemosphere*, 2007, 67: 96–108
- 11 Baker J I, Hites R A. Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 2879–2886

- 12 Holt E, Recke V D, Vetter W, et al. Assessing dioxin precursors in pesticide formulations and environmental samples as a source of octachlorodibenzo-*p*-dioxin in soil and sediment. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1472–1478
- 13 Gu C, Li H, Teppen B J, et al. Octachlorodibenzodioxin formation on Fe(III)-montmorillonite clay. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4758–4763
- 14 Laszlo P. Chemical reactions on clays. *Science*, 1987, 235: 1473–1478
- 15 Soma Y, Soma M. Chemical reactions of organic compounds on clay surfaces. *Environ Health Perspect*, 1989, 83: 205
- 16 Doner H E, Mortland M M. Benzene complexes with copper(II) montmorillonite. *Science*, 1969, 166: 1406–1407
- 17 Pinnavaia T J, Hall P L, Cady S S, et al. Aromatic radical cation formation on the intracrystal surfaces of transition metal layer lattice silicates. *J Phys Chem*, 1974, 78: 994–999
- 18 Boyd S A, Mortland M M. Dioxin radical formation and polymerization on Cu(II)-smectite. *Nature*, 1985, 316: 532–535
- 19 Boyd S A, Mortland M M. Radical formation and polymerization of chlorophenols and chloroanisole on copper(II)-smectite. *Environ Sci Technol*, 1986, 20: 1056–1058
- 20 Govindaraj N, Mortland M M, Boyd S A. Single electron transfer mechanism of oxidative dechlorination of 4-chloroanisole on copper(II)-smectite. *Environ Sci Technol*, 1987, 21: 1119–1123
- 21 Smith B A, Siems W E, Teel A L, et al. Pyrolusite (β - MnO_2)-mediated, near dry-phase oxidation of 2,4,6-trichlorophenol. *Environ Toxicol Chem*, 2006, 25: 1474–1479
- 22 Ding J, Su M, Wu C, et al. Transformation of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin by iron and manganese oxides under near dry conditions. *Chemosphere*, 2015, 133: 41–46
- 23 Lin K, Ding J, Wang H, et al. Goethite-mediated transformation of bisphenol A. *Chemosphere*, 2012, 89: 789–795
- 24 Park J W, Dec J, Kim J E, et al. Effect of humic constituents on the transformation of chlorinated phenols and anilines in the presence of oxidoreductive enzymes or birnessite. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 2028–2034
- 25 Gu C, Liu C, Ding Y, et al. Clay mediated route to natural formation of polychlorodibenzo-*p*-dioxins. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3445–3451
- 26 Liyanapattirana C, Gwaltney S R, Kang X. Transformation of triclosan by Fe(III)-saturated montmorillonite. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 668–674
- 27 Gu C, Liu C, Johnston C T, et al. Pentachlorophenol radical cations generated on Fe(III)-montmorillonite initiate octachlorodibenzo-*p*-dioxin formation in clays: Density functional theory and fourier transform infrared studies. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 1399–1406
- 28 Li L, Jia H, Li X, et al. Transformation of anthracene on various cation-modified clay minerals. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22: 1261–1269
- 29 Zhu D, Herbert B E, Schlautman M A, et al. Cation- π bonding: A new perspective on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *J Environ Qual*, 2004, 33: 1322–1330
- 30 Arroyo L J, Li H, Teppen B J, et al. A simple method for partial purification of reference clays. *Clays Clay Miner*, 2005, 53: 511–519
- 31 Sato T. Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays Clay Miner*, 1992, 4: 103–113
- 32 Haderlein S B, Weissmahr K W, Schwarzenbach R P. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. *Environ Sci Technol*, 2011, 30: 612–622
- 33 Boyd S A, Sheng G Y, Teppen B J, et al. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4227–4234
- 34 Li H, Teppen B J, Johnston C T, et al. Thermodynamics of nitroaromatic compound adsorption from water by smectite clay. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5433–5442
- 35 Aggarwal V, Li H, Boyd S A, et al. Enhanced sorption of trichloroethene by smectite clay exchanged with Cs^+ . *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 894–899
- 36 Sun Q, Altarawneh M, Dlugogorski B Z, et al. Catalytic effect of CuO and other transition metal oxides in formation of dioxins: Theoretical investigation of reaction between 2,4,5-trichlorophenol and CuO. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 5708–5715
- 37 Boyd S A, Lee J F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, 1988, 333: 345–347
- 38 Zhang Q, Guo Y, Huang M, et al. Degradation of selected polychlorinated biphenyls by montmorillonite clay-templated Fe^0/Ni^0 bimetallic system. *Chem Eng J*, 2015, 276: 122–129
- 39 Cruz A L N D, Gehling W, Lomnicki S, et al. Detection of environmentally persistent free radicals at a superfund wood treating site. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 6356–6365
- 40 Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Sci Total Environ*, 2004, 322: 21–39

Summary for “天然蒙脱石对氯代芳香污染物的催化聚合作用”

Catalytic polymerization of chlorinated aromatic pollutants on natural montmorillonite

HUANG MengYu, PENG AnPing & GU Cheng*

School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

* Corresponding author, E-mail: chenggu@nju.edu.cn

Chlorinated aromatic pollutants have caused wide concerns in recent years due to its serious threat to human health and the ecological environment, and its environmental behavior in soil has drawn lots of attentions. In addition, some studies showed the presence of dioxin in pristine sites, the congener profiles in these places are different from those in polluted sites, indicating the possible formation of dioxin through natural processes. This current paper reviewed the research progress about the polymerization of chlorinated aromatic pollutants, even forming dioxin, catalyzed by a natural clay mineral, e.g., montmorillonite, under environmentally relevant conditions. Initially, the chlorinated aromatic compound forms a cation- π bonding with the transition metal in montmorillonite interlayer. Then, one electron is transferred from chlorinated aromatic pollutant to the transition-metal ion. It results in the formation of the organic radical cation and the reduced transition metal. This organic radical can further react with another neutral molecule or radical to form a series of polymerization products, including dioxins. The unique structure of montmorillonite would promote the reaction by stabilizing the radical cation with its unique planar structure and the negative charge in the interlayer microenvironment. For comparison, the reaction cannot happen if only ferric ion exists.

Since montmorillonite is one of the most widely distributed clay minerals, chlorinated aromatic pollutants are also ubiquitous in the environment. Furthermore, the reaction can occur under mild conditions. Therefore, this reaction may provide a possible route for the transport and transformation of chlorinated aromatic pollutants and their derivatives in natural environment. It also provides some evidences for natural formation of dioxin. However, more direct observation and investigation are needed to further study the reaction rate and specific polymerization route for some chlorinated aromatic pollutants. We also need to investigate the extent to which this reaction can explain the dioxin natural formation. In this review, we summarized the important factors that would affect the polymerization reactions. For example, the metal cation species in montmorillonite interlayer can affect the rate of electron transfer and the adsorption of chlorinated aromatic pollutants on montmorillonite. Furthermore, the existing form and reaction sites of the metal cation are obviously affected by the presence of water molecule and environmental pH. The reactivity of metal cation is reduced by the hydration process, as water molecule can compete with the organic chemicals for the complexation sites of transition metals, hence impeding the direct interaction between organic compound and the metal cation. In addition, molecular mass of chlorinated aromatic pollutants, and chlorine content and position of the chlorinated substitutions also affect the reaction rate and route by changing the adsorption capacity on montmorillonite and the reaction activity/adsorption sites of original molecules. However, currently most research was conducted in the lab, the data from field studies are limited, in real environment, this reaction may be much more complicated. So the mechanism for these effects is still deficient and it needs further in-depth investigation to fully consider more environment factors. In conclusion, this paper not only reviewed the research on the chlorinated aromatic pollutants catalyzed by montmorillonite, but also provided possible directions for future research and some new insights on the transport and transformation of chlorinated aromatic pollutants in the environment, which would be important to evaluate the potential risk and strategies to control chlorinated aromatic compounds, and improve the understanding of the sources for dioxins in the environment.

montmorillonite, chlorinated aromatic pollutants, radical cations, transition-metal ions, catalytic polymerization

doi: 10.1360/N972017-00215