

草浆漂白过程中二噁英类生成机理探讨¹⁾

郑明辉 包志成 徐晓白

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

本文以氯苯、氯酚、二苯并二噁英(DBD)和二苯并呋喃(DBF)为PCDD/Fs前生体,模拟工业草浆漂白条件,探讨了次氯酸盐和氯气漂白苇浆过程中二噁英类的生成机制。研究表明,在苇浆中加入二噁英类前生体如DBD/F,其氯化产物与在本浆中有所区别。在实验条件下,二噁英类的生成量分别为:15 μg PCDDs $\cdot\text{mg}^{-1}$ DBD, 1.5 μg PCDFs $\cdot\text{mg}^{-1}$ DBF。

关键词: 二噁英类, 草浆, 漂白。

多氯代二苯并-对-二噁英 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) 通常总称为二噁英类 (dioxins), 它们是氯代三环芳香化合物, 由于氯原子的取代数目和位置不同, 构成了 75 种 PCDD 和 135 种 PCDF。在这 210 种化合物中, 有 17 种 (2,3,7,8 位被氯原子取代的) 被认为对人类健康有巨大的危害。其中 2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英 (TCDD) 在目前已知化合物中毒性最大且动物实验表明其具有强致癌性。二噁英广泛分布于全球环境介质中, 1985 年美国环保局在一些造纸厂下游河中捕获的鱼体内检出了 2,3,7,8-TCDD^[1]。在 1986 年于日本召开的二噁英类国际会议上, Rappe 等报导瑞典某造纸厂外采集到的蟹及排污沉积物中 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃 (TCDF) 的含量超出背景值的十倍^[2]。我国造纸厂分布地域广, 数量多, 使得减少制浆造纸过程中二噁英类的生成量成为一个十分重要的问题。作者曾对我国北方 5 家以稻草、麦草、芦苇为原料的造纸厂漂白工段的纸浆进行过分析测试, 其中二噁英的含量在 34—44 μg TEQ $\cdot\text{g}^{-1}$ 干浆^[3], 显著高于目前工业化国家漂白纸浆中二噁英含量。

由于国外很少以禾草类为造纸原料, 因此, 有关草浆漂白过程中二噁英类生成机理的研究尚未见报道。开展具有中国特色的草浆漂白过程中二噁英类生成机制研究, 对我国造纸工业有针对性治理二噁英污染具有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1) 国家自然科学基金资助项目, 编号: 29677025。

日立 663-50 型气相色谱仪, 配接电子捕获检测器 (ECD) 和 DB-5 石英毛细管柱 (长 30m, 内径 0.32mm, 液膜厚度 0.25 μ m, J&W Co.), VG-7070E-HF GC/MS (VG Co.), EI 源, SP-2331 石英毛细管柱 (长 60m, 内径 0.32mm, 液膜厚度 0.2 μ m, Supelco), 用于二噁英类定性分析。

次氯酸钠溶液 (活性氯不少于 5.2%), 北京四中化学厂实验试剂。氯代苯类化合物和二苯并呋喃 (DBF) 为东京化成株式会社分析纯试剂, 氯代酚类化合物为 Fluka 分析纯试剂。二苯并二噁英 (DBD) 为本实验室合成, 其纯度不小于 99%。硅胶 70—150 μ m, 青岛海洋化工厂产品。碱性氧化铝 70—150 μ m, 上海五四化学试剂厂产品。

1.2 草浆样品的漂白试验

模拟工业草浆漂白条件, 以添加 PCDD/Fs 前生体的草浆为对象, 研究用次氯酸盐和氯气漂白的条件下 PCDD/Fs 的生成机理。

(1) 次氯酸盐漂白试验 漂白前在苇浆中加入次氯酸钠水溶液, 使纸浆的浓度达到 5%。做一系列加入一定量不同二噁英前生体如氯苯、氯酚、DBD 和 DBF, 或不同种类氯苯和氯酚混合物的试验。以未加入二噁英前生体的纸浆作为空白对照。反应温度控制在 32—38 $^{\circ}$ C, 电磁搅拌, 取样时间为 2min—3h。

(2) Cl_2 漂白试验 在一具塞锥型瓶中加入一定浓度的氯水, 然后加入漂前苇浆, 使纸浆的浓度达到 5%。做一系列加入一定量不同二噁英前生体如氯苯、氯酚、DBD 和 DBF, 或不同种类氯苯和氯酚混合物的试验。以未加入二噁英前生体的纸浆作为空白对照。反应在室温下进行, 反应溶液的 pH 值控制在 2 以下, 电磁搅拌, 取样时间为 2min—1h。

1.3 漂白纸浆中二噁英的分析

在漂白纸浆中加入等体积的 CH_2Cl_2 , 超声提取 2h。在 CH_2Cl_2 提取液中加入 1ml 正壬烷, 将溶液浓缩到约 1ml, 然后分别用复合硅胶和碱性氧化铝柱净化。净化方法与文献 [7] 相同。最后的洗脱液浓缩到 10—100 μ l, 进行 GC/ECD 或 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

木浆漂白过程中二噁英类的生成途径一直存在着很大争议, 目前所提出的生成机理主要有四种: (a) 在 E 段 (碱处理) 由氯酚缩合而成^[4]; (b) C 段 (氯化) 由酚类氧化偶联而成, 其中 4 位取代氯酚对生成二噁英类起决定作用^[5,6]; (c) C 段由二苯并二噁英 (DBD) 和二苯并呋喃 (DBF) 直接氯化生成^[7-9]; (d) 由吸附在木素上的难提取的 DBD/F 类化合物经氯化等化学反应生成^[10]。实验证实, 二噁英类主要生成于 C 段而非 E 段, 其主要的同类物为 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF 和 1,2,7,8-TCDF。下述实验结果有力支持了 DBD/F 通过 C 段氯化而生成二噁英类的假设。(1) 漂前浆中加入 DBD/F, 经氯化后二噁英生成量显著增加; (2) 在相同氯化条件下, 漂前浆中 DBD/F 浓度与 2,3,7,8-TCDD/F 成正比; (3) 通过汽提或溶剂提取去除漂前浆中 DBD/F, 漂后浆中 2,3,7,8-TCDD/F 浓度显著降低。因此, DBD/F 是目前较为公认的纸浆漂白过程中生成二噁英类的前生体。LaFleur 等提出漂前纸浆中还存着不易被汽提或溶剂提取的 DBD/F 类化

合物,这类化合物对生成二噁英类起很大作用^[10].Hnutford 等认为木素通过生物酶氧化可产生具有 DBD/F 类结构的基团,在氯化时发生侧链取代,从而产生二噁英类^[11].

DBD/F 的来源一是木材本身,二是制浆过程中所使用的化学物质.制浆过程中 DBD/F 的外界来源主要为纸浆洗涤时所用的油基消沫剂. Vanmess 等分析了十种美国产油基消沫剂,其中有些 DBF 含量高达 $11\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$ ^[12]. Allen 等也在加拿大产的油基消沫剂中检出了 $9\text{—}11\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$ 的 DBF^[13].

本实验结合作者前期对我国某些漂白草浆二噁英类的检测结果,以氯苯、氯酚、DBD 和 DBF 为假想的 PCDD/Fs 前生体,模拟工业草浆漂白条件,探讨了次氯酸盐或氯气漂白苇浆过程中二噁英的生成机制.本方法对二噁英类的最小检出浓度可达 $1\text{—}5\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$ 前生体.

2.1 次氯酸盐漂白试验

氯苯和氯酚都能在碱法制浆过程中生成,在漂白废液中也有氯酚检出,吸附在纤维素上的氯酚有可能在次氯酸盐的碱性溶液中缩合生成 PCDDs,但以氯酚为前生体的试验未能检出 PCDD/Fs.这可能是由于在强氧化介质中,氯酚以氧化反应为主,难于发生缩合反应.

尽管从理论上分析次氯酸盐漂白液中是没有游离氯的,然而,就在漂液初期碱性比较强的情况下,也有木素的氯化反应发生^[14].但在次氯酸盐漂白过程中氯化作用是较少的.从加入 DBD/F 的试验结果来看,未发现 DBD/F 的氯化作用.

根据本实验的结果,基本上可排除上述化学品在草浆次氯酸盐漂白过程中生成 PCDD/Fs 的可能性.

2.2 Cl_2 漂白试验

在 Cl_2 漂白试验中同样未发现氯酚或氯苯生成 PCDD/Fs 的迹象.

在苇浆中加入 DBD 或 DBF, Cl_2 能在试验条件下对 DBD/F 氯化,生成 PCDD/Fs.氯化反应时间、氯水浓度和 DBD 用量对生成 PCDDs 的量的影响如图 1—3 所示.

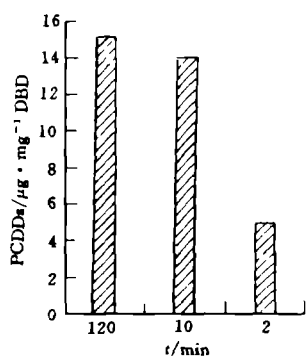


图 1 含有 DBD 的苇浆在 Cl_2 漂白时反应时间对生成 PCDDs 的量的影响
($100\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$ DBD, 饱和氯水)

Fig. 1 Effects of chlorination time on the yield of PCDDs

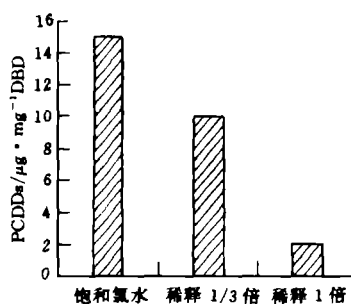


图 2 含有 DBD 的苇浆在 Cl_2 漂白时氯水浓度对生成 PCDDs 的量的影响
($100\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$ DBD, 10min)

Fig. 2 Effects of chlorine content on the yield of PCDDs

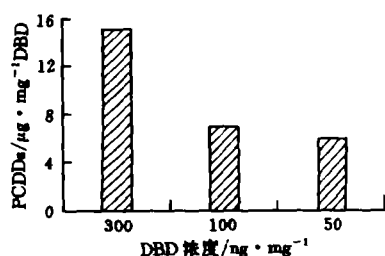


图3 含有 DBD 的苇浆在 Cl_2 漂白时 DBD 浓度对生成 PCDDs 的量的影响
(饱和氯水, 10min)

Fig. 3 Effects of quantity of DBD on the yield of PCDDs

从图1—3可以看出, DBD 的氯化反应进行的很迅速, 10min 左右即可达到平衡. 外界因素对 PCDFs 的生成量有类似的影响.

苇浆中加入 DBD/F, 在饱和氯水中反应 2h 生成 PCDD/Fs 的量如表 1 所示.

表1 苇浆在 Cl_2 漂白时加入 DBD/F 所生成的 PCDD/Fs 的量

Table 1 The yield of PCDD/Fs formed during the chlorination of DBD/F

PCDD	生成量/ $\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1} \text{DBD}$	PCDF	生成量/ $\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1} \text{DBF}$
2, 3, 7, 8-TCDD	297.4	1, 2, 7, 8-TCDF	1321.6
1, 2, 3, 7, 8-PCDD	203.1	2, 3, 7, 8-TCDF	103.1
1, 2, 3, 6, 7, 8- H_6CDD	56.6	1, 2, 3, 7, 8-PCDF	15.8
1, 2, 3, 7, 8, 9- H_6CDD	32.8	1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6CDF	7.9
1, 2, 4, 6, 7, 8- H_7CDD	8297.4	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- H_7CDF	52.7
OCDD	6123.1	OCDF	—
PCDDs	15010.4	PCDFs	1501.1

3 结论

(1) DBD 氯化反应活性显著高于 DBF, 由 DBD 生成 PCDDs 的转化率是 DBF 转化成 PCDFs 的 10 倍. Sonnenberg 等也指出木浆中 DBD 生成 2,3,7,8-TCDD 的摩尔转化率为 6%, DBF 生成 2,3,7,8-TCDF 的转化率是 1%^[15]. 苇浆中 DBD/F 的转化率偏低一方面可能是由于浆液浓度偏低, 另一方面也可能与纤维组织结构有关.

(2) 苇浆中所生成的 PCDFs 分布与国外木浆有很大不同, 国外木浆中的 PCDFs 虽然也是以 TCDF 为主, 但其中 1,2,7,8-TCDF 的含量略小于 2,3,7,8-TCDF^[8], 而在苇浆中 DBF 氯化生成 1,2,7,8-TCDF 的反应存在较大的优势, 这可能是芦苇与木材的纤维组织结构不同, 造成了吸附在其上的 DBF 的氯化反应产物的不同.

(3) 从 PCDDs 的分布来看可明显地发现低氯二噁英通过氯化向高氯二噁英的转化, 从实际苇浆的测定中也看到了类似倾向, 但 TCDF 进一步氯化要比 TCDD 困难得多.

(4) 从以上现象结合国外的研究成果可以推论, DBD/F 首先吸附在纤维组织上, 然后发生氯化反应, 纤维组织结构对氯化反应影响较大.

由于前期研究采集的五家造纸厂的漂白浆液中未检出 1,2,7,8-TCDF 和 2,3,7,8-TCDF, 因此, 可以得出初步结论, 所检测的纸浆在漂白前都不含有较高浓度的 DBF.

这一实验结果也从另一方面佐证了国外漂白浆液中的 DBF 类化合物主来自于其所使用的油基消沫剂和木材本身。

参 考 文 献

- [1] U. S. EPA, The National Dioxin Study, Tiers, 3, 5, 6 and 7, EPA 440/4-87-003, Office of Water Regulations and Standards, Washington D C, 1987
- [2] Rappe C, Andresson R, Bergquist P-A et al., Overview of Environmental Fate of Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans. *Chemosphere*, 1987, **16**:1603
- [3] Zheng Minghui, Bao Zhicheng, Wang Keou et al., Levels of PCDDs and PCDFs in the Bleached Pulp from Chinese Pulp and Paper Industr. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1997, **59**:90
- [4] Sarkanen K V, Goyal G, Review of Potential Chemical Processes Resulting in the Formation of Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Bleaching of Chemical Pulp. Proceedings of TAPPI International Pulp Bleaching Conference, Orlando, Fla, USA, 1988, p.77
- [5] Marwah N M, Rajan P S, Joyce T W et al., Chemistry and Kinetics of Formation of Chloro-Organics in Chlorine Bleaching of Softwood Kraft Pulp. Preprints of the International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, Sweden, 1991, pp. 103
- [6] Hurtford B F, Negri A R, Dioxin Sources and Mechanisms during Pulp Bleaching. *Chemosphere*, 1992, **25**:53
- [7] Voss R H, Luthe C E, Fleming B I et al., Some New Insights into the Origins of Dioxins Formed during Chemical Pulp Bleaching. *Pulp Paper Canada*, 1988, **89** (12):151
- [8] Rappe C, Swanson S, Glas B et al., On the Formation of PCDDs and PCDFs in the Bleaching of Pulp. *Pulp Paper Canada*, 1989, **90** (8):42
- [9] Berry R M, Fleming F I, Voss R H et al., Toward Preventing the Formation of Dioxins during Chemical Pulp Bleaching. *Pulp Paper Canada*, 1989, **20**:1731
- [10] LaFleur L, Brunck B, McDonough T et al., Studies on the Mechanism of PCDD/PCDF Formation during the Bleaching of Pulp. *Chemosphere*, 1990, **20**:1731
- [11] Hrutford E F, Negri A R, Chlorinated Dibenzofurans and Dibenzodioxins from Lignin Models. *Tappi*, 1992, **75** (9):129
- [12] Vanness G F, Tiernan T O, Hanes M S et al., Determination of Dibenzo-*p*-dioxin and Dibenzofuran in Paper Pulp Mill Defoamer Additives and in Paper Pulp Samples. *Chemosphere*, 1990, **20**:1611
- [13] Allen L H, Berry R M, Fleming B I et al., Evidence that Oil-Based Additives are an Indirect Source to the TCDD and TCDF Produced in Kraft Bleach Plants. *Chemosphere*, 1989, **19**:741
- [14] 广州轻工学校, 福建轻工学校编, 制浆造纸工艺及设备 (上册), 北京: 中国轻工出版社, 1993, 356—357
- [15] Sonnenberg L B, Dimmel D R, Reactions of Dibenzo-*p*-dioxin and Dibenzofuran with Electrophilic Reagents. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**:1334

1999 年 5 月 20 日收到.

FORMATION MECHANISMS OF DIOXINS DURING HYPOCHLORITE BLEACHING OR CHLORINATION OF NON-WOOD PLANT FIBERS PULP

Zheng Minghui Bao Zhicheng Xu Xiaobai

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

Experiments have been conducted to help establish the source of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) that are produced during hypochlorite bleaching or chlorination of non-wood plant fibers pulp. The role of chlorobenzenes (CBs), chlorophenols (CPs), dibenzo-*p*-dioxin (DBD) and dibenzofurans (DBF) as dioxins precursors were investigated. It was shown that CBs and CPs are not significant in the formation of dioxins. Some of evidences suggest that there are different formation mechanisms between DBD/F spiked wood fiber and non-wood plant fibers.

Keywords: dioxins, non-wood plant fibers pulp, bleaching.