

doi: 10.3969/j.issn.1007-2861.2011.04.023

电子束辐照处理难降解有机污染物

吴明红, 徐刚, 刘宁, 马静, 王锦花, 唐量, 王亮

(上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 介绍电子束辐照处理邻苯二甲酸酯类和甾体雌激素类环境内分泌干扰物、氯霉素类和左旋苯甘氨酸抗生素类药物及其中间体、农药中的二氯吡啶酸, 以及卤代芳香化合物的辐照降解特性和机理。结果表明, 电子束辐照是处理这些有机物污染物的一种十分有效的方法, 羟基自由基和水合电子在有机污染物的降解过程中起到十分重要的作用。羟基自由基可以使有机污染物的苯环打开生成小分子物质, 而水合电子可使有机污染物有效地脱卤, 并且在剂量足够大的情况下, 使其最终被完全矿化为二氧化碳和水。

关键词: 电子束辐照; 降解; 难降解有机污染物

中图分类号: X 5

文献标志码: A

文章编号: 1007-2861(2011)04-0549-06

Radiolytic Degradation of Persistent Organic Pollutants by Electron Beam Irradiation

WU Ming-hong, XU Gang, LIU Ning, MA Jing, WANG Jin-hua, TANG Liang, WANG Liang
(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: This article introduces degradation characteristics and mechanisms of electron beam irradiation in the treatment of organic pollutants. These include phthalate esters and steroid estrogens, antibiotics drugs and its intermediate such as chloramphenicols and D-phenylglycin, and clopyralid in pesticides and halobenzenes. The results indicate that electron beam irradiation is an effective method to degrade these kinds of persistent organic pollutants. Hydroxyl radicals and hydrated electrons have great importance in the process of radiolytic degradation. Hydroxyl radicals attack aromatic ring of these organic pollutants leading to the fracture of benzene ring, and form a series of micromolecular byproducts, while hydrated electrons can effectively remove halogen of organic pollutants. Organic pollutants are then completely mineralized when absorbed dose is high enough.

Key words: electron beam irradiation; degradation; persistent organic pollutant

难降解有机污染物是指被微生物分解时速度很慢, 且分解又不彻底的有机物。该类物质往往会对生物产生毒害作用, 并具有致癌、致畸和致突变的特

性。基于此, 世界各国对难降解有机污染物的处理研究日益重视, 如何对这些污染物进行科学有效的处理已成为非常重要的研究领域之一。

收稿日期: 2011-06-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(1102552, 40973073, 40830744); “十一五”科技支撑重点资助项目(2009BAA24B04); 上海市重点学科建设项目(S30109); 上海市科委基金资助项目(09ZR1411300, 09XD1401800)

通信作者: 吴明红(1968~), 女, 教授, 博士生导师, 博士, 研究方向为污染控制与环境毒理。E-mail: mhwu@staff.shu.edu.cn

随着核技术应用的不断发展,辐射技术显示出了巨大的应用潜力.辐射技术是利用射线与物质间的相互作用,电离和激发产生活化原子与活化分子,并使之与物质发生一系列物理化学变化,导致物质的降解、聚合与交联改性的一种技术^[1].这一技术为采用常规处理方法难以去除的某些污染物提供了新的处理方法.与常规处理方法相比,辐射技术一般在常温常压条件下进行,具有处理效率高、无需添加其他化学试剂以及无二次污染等特点,尤其适用于常规方法难以处理的难降解有机污染物的降解^[2-3].此外,辐射技术还广泛地应用于接枝共聚^[4-6]、碳纳米棒、碳纳米晶和碳纳米管的制备以及改性等方面^[7-12],其中应用于接枝共聚时,不仅可以得到高纯度的接枝聚合物,同时还可以起到消毒的作用.

已有许多科学工作者将先进的辐射技术应用在难降解有机污染物的处理中,并取得了重要的研究成果.Zhang等^[13]和Chen等^[14]分别研究了酸性橙7和甲基橙 γ 射线辐照降解,结果表明,辐射降解是处理该类物质的一种十分有效的方法.Lee等^[15]利用 γ 射线辐照降解三硝基甲苯(trinitrotoluene, TNT),结果表明,溶液中 O_2 的质量浓度越高,越有利于TNT的降解和矿化.Zhang等^[16]利用 γ 射线研究了微囊藻毒素的降解行为,发现微囊藻毒素-LR在剂量为8 kGy时的降解率可达98.8%,而微囊藻毒素-RR在剂量为5 kGy时可以完全去除.

本课题组以环境内分泌干扰物中的邻苯二甲酸酯类和甾体雌激素类、抗生素药物中的氯霉素类和左旋苯甘氨酸、农药中的二氯吡啶酸,以及卤代芳香化合物为研究对象,分析了这些有机污染物的电子束辐照降解特性及降解机理,为实际处理含有这些有机污染物的废水提供了一定的理论依据.

1 环境内分泌干扰物的电子束辐照降解

1.1 邻苯二甲酸酯类

邻苯二甲酸酯是一类典型的环境内分泌干扰物,具有明显的致癌、致畸和致突变作用,既可对脊椎动物的性腺分泌和发育起到干扰作用,造成内分泌失调,又可影响人类的生殖功能.本课题组以邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)为对象,研究了其在电子束辐照下的降解特性及降解机理^[17-18].结果表明,在相同的初始质量浓度下,DMP的降解率随辐照剂量的增大而增加;而在相同的辐照剂量下,其降解率随初始质量浓度的增加而降低.

例如,当辐照剂量为1 kGy, DMP的质量浓度为10, 50, 100, 200和300 mg/L时,其降解率分别为89%, 73%, 63%, 49%和43%;而当DMP的质量浓度为100 mg/L,辐照剂量为1和15 kGy时,其降解率分别为63%和99%.这说明电子束辐照是处理此类物质的一种十分有效的方法.在溶液初始pH=9的条件下,DMP的降解率较高;而在pH=4的条件下,降解率较低.这可能是因为碱性条件下羟自由基会与 OH^- 反应生成水合电子,使得溶液中水合电子的产额增加,从而有利于DMP的降解.在酸性条件下水合电子会与 H^+ 反应,将水合电子转化为氢自由基,使得水合电子的产额减少,而水合电子在DMP的辐射降解过程中具有十分重要的作用.

采用离子色谱、GC/MS和LC/MS对DMP经电子束辐照后的溶液进行分析,发现经电子束辐照后有甲酸、乙酸和乙二酸3种有机脂肪酸以及邻苯二甲酸单甲酯生成.经研究,DMP水溶液经电子束辐照的降解机理为:①首先,作为典型亲核试剂的水合电子与DMP发生反应,形成DMP的阴离子自由基;②接着,羟基自由基攻击所形成的DMP阴离子自由基,脱去甲氧基形成中间产物邻苯二甲酸单甲酯;③生成的邻苯二甲酸单甲酯经过水合电子的转移和羟基自由基的攻击形成邻苯二甲酸,而甲氧基则经过羟基自由基的氧化形成甲酸,一部分可继续氧化最终被矿化为二氧化碳和水,另一部分可能经进一步反应生成乙二酸;④由于邻苯二甲酸具有热不稳定,很容易脱掉一个羧基形成更加稳定的化合物——苯甲酸,羟基自由基攻击苯甲酸并取代羧基形成苯酚;⑤苯酚在羟基自由基进一步攻击下形成二苯酚,再通过结构互变作用形成苯醌类物质;⑥这些苯醌类物质经过一系列的氧化反应形成开环产物,如甲酸、乙酸、乙二酸等有机酸;⑦最终,这些有机酸经过氧化作用被完全矿化,形成二氧化碳和水.

研究还发现,当溶液中有氧气存在时,有机酸的质量浓度增加,而且其矿化程度也增加,这说明氧气促进了DMP的开环过程.因此,在处理含有邻苯二甲酸酯类物质的废水时,可以选择羟基自由基氧化体系,并且提高废水中氧气的质量浓度,这更有利于此类物质的降解.

1.2 甾体雌激素类

天然甾体雌激素,如雌酮(E1)、17 β -雌二醇(E2)和雌三醇(E3),或合成甾体类雌激素,如17 α -

乙炔基雌二醇(EE2),因其具有甾族类环,相对于其他内分泌干扰物,具有更强的内分泌干扰作用,在极低质量浓度下就会对生物体造成危害。

本课题组以 E2 和 EE2 为对象,研究了其在电子束辐照下的降解情况^[19]。结果发现,在相同剂量下,E2 和 EE2 在乙腈/水(氧化体系)溶液中的降解率远高于在乙醇/水(还原体系)溶液中。例如,当辐照剂量为 10 kGy 时,E2 和 EE2 在乙腈/水溶液体系中的降解率分别为 70.9% 和 61.9%,而在乙醇/水溶液体系中的降解率却分别只有 18.6% 和 16.5%。这表明水合电子和羟基自由基在 E2 和 EE2 的降解中都起到了一定的作用,其中起主导作用的是羟基自由基。研究还发现,E2 或 EE2 在酸性或碱性环境下的降解率明显高于中性环境下的降解率,其中在碱性条件下的降解率最高;氧气的存在提高了 E2 和 EE2 的降解效果。因此,使溶液保持碱性,并且提高废水中氧气的质量浓度,将更有利于该类物质的降解。

2 抗生素类药物的电子束辐照降解

2.1 氯霉素类

霉素类抗生素是一类具有 1-苯基-2-氨基-1-丙醇的二氯乙酰胺衍生物,又称酰胺醇类。这类抗生素主要包括氯霉素(chloramphenicol, CAP)及其衍生物甲砒霉素(thiamphenicol, THA)和氟甲砒霉素(flornfenicol, FLO)。CAP 又名左旋霉素,是一种价廉的广谱抗生素,被广泛应用于人、畜多种传染性疾病的治理,其作用机制是抑制细菌的蛋白质生物合成,从而抑制细菌的繁殖和生长。研究发现,CAP 对人体的造血系统、消化系统具有严重的毒性反应,长期摄入会诱发致病菌的耐药性,引起机体正常菌群失调,使人们容易感染各种疾病。THA 和 FLO 被广泛用于治疗猪、牛、禽及水产养殖动物的细菌性疾病,对动物具有胚胎毒性及较强的免疫抑制作用。

本课题组研究发现^[20],当辐照剂量为 15 kGy 时,CAP,THA 和 FLO 在 N₂O 饱和、N₂ 饱和和加特丁醇,以及 N₂O 饱和和加特丁醇 3 种体系中的降解率都已达到 90% 以上,而且在 N₂O 饱和体系中,3 种抗生素的降解效果最好。这说明电子束辐照是降解此类物质的一种非常有效的方法,羟基自由基、水合电子和氢自由基在此类物质的降解过程中都起到了一定的作用,但起主要作用的是羟基自由基。因此,在实际废水处理中可以考虑加入过氧化氢等物质,以增加溶

液中羟基自由基的质量浓度,从而提高降解效果。

采用离子色谱对 3 种抗生素经电子束辐照后产生的阴离子进行检测,结果发现,经电子束辐照后,CAP 产生了 Cl⁻ 和 NO₃⁻,THA 产生了 Cl⁻ 和 SO₄²⁻,FLO 产生了 Cl⁻,SO₄²⁻ 和 F⁻。进一步研究发现,辐照过程中 CAP,THA 和 FLO 均先生成了小分子碎片,再经过进一步的转化达到降解。3 种物质经电子束辐照后的产物通过 GC/MS 进行分析。由 GC/MS 图谱可知,这 3 种抗生素在辐照过程中产生了多种中间产物,包括苯醇、醛、羧酸类化合物,这些中间产物经过进一步氧化、被矿化,从而达到降解的目的。

综合以上结果分析可得,羟基自由基在反应过程中起主导作用,其次是水合电子和氢自由基,无机离子以游离态脱除,而在有机降解部分,则先生成有机小分子。

2.2 左旋-苯甘氨酸

左旋-苯甘氨酸是合成苯甘氨酸酰胺类抗生素、青霉素和头孢菌素类抗生素的重要中间体,一般采用如下方法进行合成:首先使苯甲醛与氰化钠和碳酸氢铵作用生成苯乙内酰脲,然后将苯乙内酰脲用碱加压水解,最后酸化制得。在实际生产过程中,由于该方法需要使用剧毒的氰化物并且排出大量含左旋-苯甘氨酸的废水,如果不处理会给环境造成污染。

本课题组研究发现^[21],含左旋-苯甘氨酸的实际工业废水在稀释 20 倍的情况下,当辐照剂量为 70 kGy 时,其化学耗氧量(chemical oxygen demand, COD)从原来的 1 802.5 mg/L 下降到 1 472.5 mg/L,有机物去除率为 18.31%;当辐照剂量为 560 kGy 时,COD 值为 297.5 mg/L,有机物去除率可达 83.5%。当辐照剂量为 70 kGy 时,废水的颜色从原来的无色透明液体变为金黄色透明液体,并且随着辐照剂量的增加,废水中出现大量黄褐色沉淀物质,增加了废水的浊度,减小了废水的色度。当辐照剂量大于 420 kGy 时,废水的色度变为 0,恢复了辐照以前废水的色度值。经过测量发现,废水的 pH 值也随着辐照时间的增加而减小,其主要原因为:由于废水呈酸性,因此废水中有大量的氢离子,经过辐照后,废水中主要产生氢自由基和水合电子,并且发生还原反应,水中的氢离子被大量消耗,与此同时废水中也发生了氧化反应,氧化水中的有机物质改变其原有的结构。当辐照剂量小于 420 kGy 时,废水中的氧化反应多于还原反应,pH 值下降;当辐照剂量大于

420 kGy时,废水中氧化反应与还原反应相当,废水的pH值不再下降。

研究还发现,当废水质量浓度仅为原废水质量浓度的2%时,经过辐照后,废水中有机物的降解率为77.18%,并且随着废水质量浓度的增加,有机物的降解率不断下降。同时,随着废水质量浓度的增加,其浊度也呈下降趋势,而色度则随着质量浓度的增加而增加,且废水经过辐照后的pH值减小。废水的浊度和色度随着废水pH值的增加而减小。当调节废水pH值为3.68时,废水呈酸性,以聚合反应为主,废水中有沉淀产生,浊度较大。随着废水pH值的增加,废水的浊度和色度快速下降,此时废水不再以还原反应为主,而是以氧化反应为主,废水中的有机物质被氧化为无机物质,其COD值的下降也反映了废水中有机物含量的减少。

研究表明,在电子束辐照处理含左旋-苯甘氨酸的实际工业废水时不会产生二次污染。在不加入其他化学试剂的情况下,当吸收剂量率为560 kGy时,废水中的COD值从1 802.5 mg/L下降到297.5 mg/L,废水中有机物的去除率高达83.5%。如果废水质量浓度降低到原质量浓度的2%,并适当提高其pH值到8.43,将更有利于废水中有机物的降解。

3 二氯吡啶酸的电子束辐照降解

二氯吡啶酸是一种吡啶类除草剂,于1970年由陶氏化学公司研发并被广泛使用。由于二氯吡啶酸生物难降解(几乎在太阳光下不降解),且其半衰期最长可达280 d,因此本课题组采用电子束辐照法研究其降解特性^[22]。

研究发现,当辐照剂量为5 kGy,初始质量浓度为100~400 mg/L时,70%以上的源物质可以得到有效降解。在30 kGy辐照下,初始质量浓度为400 mg/L的二氯吡啶酸的降解率可达99.9%。这说明电子束辐照是降解二氯吡啶酸的一种十分有效的手段。在碱性条件下的降解效果要好于酸性和中性条件,可能是由于二氯吡啶酸作为一种弱酸,在碱性条件下是以离子形态存在,有助于分解,并且在碱性条件下,部分水合电子转化为羟基自由基,对二氯吡啶酸的降解起到了促进作用,这也说明羟基自由基在降解过程中起主要作用。研究还发现,添加适量的过氧化氢对二氯吡啶酸的电子束辐照降解具有促进作用,但是当过氧化氢添加过量后,多余的过氧化氢会和羟基自由基反应使羟基自由基含量减少,不利

于降解反应的发生。因此,在实际处理含有二氯吡啶酸的废水时,可以考虑调节废水的pH值呈碱性并添加适量的过氧化氢等来提高废水的处理效率。

利用离子色谱对二氯吡啶酸经电子束辐照后的阴、阳离子进行检测,发现有甲酸、乙酸和乙二酸等有机酸以及氯离子、铵离子和硝酸根离子的生成。这表明,二氯吡啶酸经电子束辐照后在羟基自由基和水合电子的共同作用下会降解成小分子的物质,而这些小分子物质在羟基自由基的进一步氧化作用下被完全矿化为二氧化碳和水。

4 卤代芳香化合物的电子束辐照降解

4.1 氯苯类

氯苯类有机污染物基本上不能被生物降解或尚未发现可被生物降解。氯苯类中的氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯是毒性很高的化合物,其中氯苯已被确证为致癌物质,它在地面水中的限定质量浓度为20 $\mu\text{g/L}$,而邻二氯苯为2 $\mu\text{g/L}$ 。本课题组采用电子束辐照法对氯苯类物质进行了研究^[23],结果表明,随着辐照剂量的不断增加,氯苯质量浓度不断降低。当辐照剂量为210 kGy时,其降解率为51.5%,并且随着氯苯质量浓度的不断降低,氯离子质量浓度随着辐照剂量的增加而增加,这说明氯苯因发生辐照降解而脱氯。

同样,二氯苯和三氯苯的质量浓度随辐照剂量的增加不断降低,并且在辐照过程中,氯离子质量浓度不断增加,说明二氯苯和三氯苯经电子束辐照后,不断地发生脱氯反应。例如,当辐照剂量为105 kGy时,三氯苯已完全降解。由此可见,电子束辐照对二氯苯和三氯苯的降解也十分有效。

研究还发现,测得溶液中氯离子的质量浓度小于理论值。例如,当辐照剂量达到105 kGy时,三氯苯已经基本降解完全,如果三氯苯中全部的氯转变为氯离子,则氯离子质量浓度的理论值应为117.4 mg/L,但是实际测得的氯离子质量浓度为84.5 mg/L。只有当辐照剂量继续增加达到210 kGy时,氯离子质量浓度才接近理论值。这说明氯苯在降解过程中生成了小分子的氯代烷烃,当辐照剂量继续增加时,氯代烷烃继续降解,并释放氯离子。

对比3类氯苯的降解效果可知,电子束对氯苯类化合物都起到了有效的降解作用,其中三氯苯的降解效果最好。当辐照剂量达到34 kGy时,其降解率就达到了50%;当辐照剂量为90 kGy时,已有

90%的三氯苯降解. 相同剂量下三氯苯、二氯苯、氯苯的降解率依次减小. 随着辐照剂量的增加,氯苯、二氯苯、1,2,4-三氯苯溶液中氯离子的质量浓度不断增加,氯苯类化合物经电子束辐照后,不断地发生脱氯反应. 比较氯苯、二氯苯和三氯苯的降解情况和脱氯效果可知,除氯苯降解率偏低外,氯离子质量浓度的变化规律是一致的:氯离子质量浓度随辐照剂量的增加而增加;当氯苯类化合物完全降解时,氯离子质量浓度远远小于理论值;当辐照剂量增加时,氯离子的质量浓度仍会继续增加.

4.2 溴苯类

溴苯类化合物作为环境荷尔蒙类物质,对皮肤、粘膜的刺激性比氯苯更强,并可抑制动物的生长. 通过研究溴苯经电子束辐照后的降解特性发现^[24],随着吸收剂量的增加,溴苯的质量浓度呈减小趋势,脱溴率则呈增加趋势;但在相同吸收剂量时,乙醇水溶液中的溴苯降解效果要好于在乙腈水溶液中. 当吸收剂量为 3.5 kGy 时,乙醇水溶液中溴苯的降解率为 90.1%,脱溴率为 20.5%,而乙腈水溶液中溴苯的降解率为 86.7%,脱溴率为 17.9%. 这表明,电子束辐照可以有效地对溴苯废水进行处理,废水中活性自由基的不同对处理效果有影响,其中溶剂化电子的处理效果比较好. 脱溴率要远低于溴苯降解率,说明溴苯中的溴元素没有全部转变为离子状态,而是形成了溴化有机物质.

对不同初始质量浓度的溴苯溶液进行研究发
发现,随着初始质量浓度减小,相同吸收剂量下的溴苯质量浓度呈减小趋势. 但是,随着吸收剂量的增加,溴苯质量浓度低于 10 mg/L 时,降解率增加不明显. 这可能是由于在低质量浓度时,可以看作有机物稀水体系,脱溴后以开环为主,需消耗较多能量,所以降解效率低;在高质量浓度时,脱溴后自由基碰撞几率较高,容易发生聚合形成大分子化合物,并通过沉淀从溶液中析出,消耗的能量比较少,所以降解效率高. 研究还发现,在较低的吸收剂量下, pH 值对溴苯降解率有很大的影响. 当吸收剂量为 7 kGy 时,溴苯的降解率均可达到 90% 以上. 这说明适当提高吸收剂量,电子束辐照降解溴苯废水的 pH 适用范围也在变大. 然而,溴离子质量浓度随吸收剂量的增大而增大这一特性,在酸性和碱性环境中差异很大,而且随着吸收剂量的增大,酸碱体系中溴离子质量浓度的差值也变大.

对溴苯经电子束辐照后的溶液进行 GC/MS 分

析,结果发现,溴苯在一定的吸收剂量下,苯环被有效地打开,生成一些直链饱和或不饱和烃类、含氧有机物等中间产物,而且在剂量足够大时,这些中间产物会最终被完全矿化为二氧化碳和水.

5 结束语

从以上研究可以看出,电子束辐照技术是处理难降解有机污染物的一种十分有效的方法,特别适用于其他传统方法难以处理的污染物,是难降解有机污染物处理方法的一种有效选择或综合补充. 由于各种化合物的结构不同,达到最佳处理效果的条件也不同,因此,在实际处理中要尽量设计工艺以保证得到最佳的处理效果. 例如,有些有机污染物在氧气存在的条件下,降解效率会明显提高,可以在实际废水处理中保持较高的溶解氧水平. 另外,可以将辐照技术与生物技术相结合,先用辐照技术降解成可生物降解的中间产物,再进行生物降解. 随着科学技术的发展,辐照设备的成本显著降低,辐照处理技术初期投资明显减少,因此,辐照技术的应用前景会更加灿烂.

参考文献:

- [1] 吴明红,包伯荣. 辐射技术在环境保护中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002:1-190.
- [2] SAKUMOTO A, MIYATA T. Treatment of waste water by a combined technique of radiation and conventional method [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1984, 24(1): 99-115.
- [3] ZHANG S J, YU H Q. Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions [J]. Water Research, 2004, 38(2):309-316.
- [4] ZU J H, WU M H, ZHANG J Q, et al. Radiation-induced grafting of acrylic acid and sodium styrene sulfonate onto high-density polyethylene membranes—(I) Effect of grafting conditions [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99:3401-3405.
- [5] ZU J H, YU C H, WU M H, et al. Radiation-induced grafting of acrylic acid and sodium styrene sulfonate onto high-density polyethylene membranes—(II) Thermal and chemical properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99:3396-3400.
- [6] CHEN J, YANG L M, CHEN L Q, et al. An interesting grafting reactivity of EB preirradiated polypropylene film [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 69:149-

- 154.
- [7] ZHANG H J, LIU G, WAN X J, et al. Synthesis and characterization of single-crystalline CdS nanorods prepared by gamma-irradiation [J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(1):227-236.
- [8] ZHAO B, WANG Y L, ZHANG H J, et al. Synthesis of CdS nanorods in soft template under gamma-irradiation [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, 9(2):1312-1315.
- [9] LI Z, WU C, LIU Y Y, et al. Preparation of PbSe nanoparticles by electron beam irradiation method [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2008, 31(6):825-829.
- [10] WU M H, ZHONG H J, JIAO Z, et al. Synthesis of PbS nanocrystallites by electron beam irradiation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 313:35-39.
- [11] LI Z, JIAO Z, WU M H, et al. Synthesis and characterization of tin (II) selenide nanocrystalline by electron beam irradiation method [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 313:40-42.
- [12] ZHANG H J, WAN X J, GUO H J, et al. Coating multiwall carbon nanotubes with CdS nanoparticles through electron beam irradiation [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, 9:2088-2091.
- [13] ZHANG S J, YU H Q, LI Q R. Radiolytic degradation of acid orange 7: a mechanistic study [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(7):1003-1011.
- [14] CHEN Y P, LIU S Y, YU H Q, et al. Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(4):532-536.
- [15] LEE B, LEE M. Decomposition of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by gamma irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23):9278-9285.
- [16] ZHANG J B, ZHENG Z, YANG G J, et al. Degradation of microcystin by gamma irradiation [J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 2007, 580(1):687-689.
- [17] WU M H, LIU N, XU G, et al. Kinetics and mechanisms studies on dimethyl phthalate degradation in aqueous solutions by pulse radiolysis and electron beam radiolysis [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, 80:420-425.
- [18] LIU N, XU G, MA J, et al. E-beam radiolysis of aqueous dimethyl phthalate solution [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2011, 22:330-333.
- [19] REN L T, WU M H, XU G, et al. Electron beam radiolysis of 17 β -estradiol in aqueous solutions [C] // *Environmental Pollution and Public Health*. 2011:1-4.
- [20] ZHOU J X, WU M H, XU G, et al. E-beam degradation of thiamphenicol and florfenicol [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2010, 21:334-338.
- [21] 吴明红,施文彦,顾建忠,等. 电子束辐照降解左旋-苯甘氨酸废水的研究 [C] // *辐射研究与辐射工艺研讨会*. 2005:6-11.
- [22] XU G, BU T T, WU M H, et al. Electron beam induced degradation of clopyralid in aqueous solutions [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, 288(3):759-764.
- [23] 王艳丽,吴明红,焦正,等. 电子束辐照降解氯苯类废水 [J]. *精细化工*, 2005, 22:53-55.
- [24] WU M H, SHI W Y, WANG Y, et al. Degradation of halogenated benzenes in solution by electron beam irradiation method [J]. *Environmental Technology*, 2009, 30(2):191-197.

(编辑:丁嘉羽)