



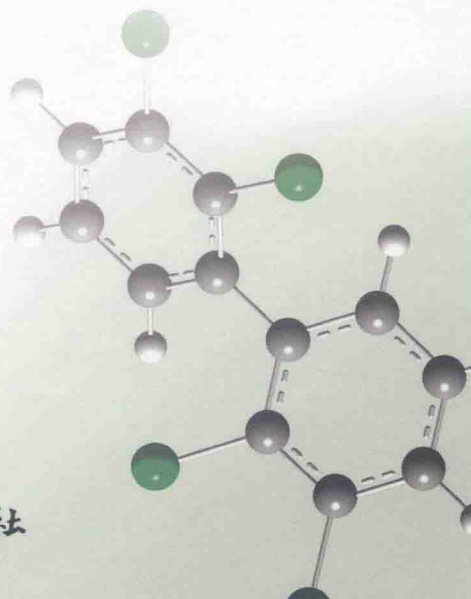
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

持久性有机污染物

POPs 研究系列专著

持久性有机污染物的水污染 控制化学方法与原理

全 燮 于洪涛/著



科学出版社



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

持久性有机污染物

POPs 研究系列专著

持久性有机污染物的水污染 控制化学方法与原理

全 燮 于洪涛/著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

高级氧化还原技术可利用高活性自由基分解难降解有机物,是分解水中持久性有机污染物(POPs)极具前景的技术。本书介绍催化臭氧氧化、非均相类芬顿、活化过硫酸盐氧化、电化学和光催化等典型高级氧化还原技术在水中 POPs 等难降解性有机物去除研究方面的应用基础研究成果。重点介绍以强化高级氧化还原过程为目标的高效催化材料的设计和制备方法、新型反应器的构建、与其他技术的耦合方法和原理等。

本书可作为环境科学与工程学科高年级本科生和研究生的学习用书,同时也可供水污染控制领域的科技工作者、政府相关领域管理者阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

持久性有机污染物的水污染控制化学方法与原理 / 全燮, 于洪涛著. —北京: 科学出版社, 2019.1

(持久性有机污染物(POPs)研究系列专著)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目 国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-060475-0

I. ①持… II. ①全… ②于 III. ①持久性-有机污染物-水污染-污染控制-研究 IV. ①X520.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第016283号

责任编辑: 朱 丽 杨新政 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年1月第一版 开本: 720×1000 1/16

2019年1月第一次印刷 印张: 29 1/2 插页: 2

字数: 575 000

定价: 168.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《持久性有机污染物（POPs）研究系列专著》

丛书编委会

主 编 江桂斌

编 委（按姓氏汉语拼音排序）

蔡亚岐 陈景文 李英明 刘维屏

刘咸德 麦碧娴 全 燮 阮 挺

王亚韡 吴永宁 尹大强 余 刚

张爱茜 张 干 张庆华 郑明辉

周炳升 周群芳 朱利中

丛 书 序

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 是指在环境中难降解 (滞留时间长)、高脂溶性 (水溶性很低), 可以在食物链中累积放大, 能够通过蒸发-冷凝、大气和水等的输送而影响到区域和全球环境的一类半挥发性且毒性极大的污染物。POPs 所引起的污染问题是影响全球与人类健康的重大环境问题, 其科学研究的难度与深度, 以及污染的严重性、复杂性和长期性远远超过常规污染物。POPs 的分析方法、环境行为、生态风险、毒理与健康效应、控制与削减技术的研究是最近 20 年来环境科学领域持续关注的一个最重要的热点问题。

近代工业污染催生了环境科学的发展。1962 年, *Silent Spring* 的出版, 引起学术界对滴滴涕 (DDT) 等造成的野生生物发育损伤的高度关注, POPs 研究随之成为全球关注的热点领域。1996 年, *Our Stolen Future* 的出版, 再次引发国际学术界对 POPs 类环境内分泌干扰物的环境健康影响的关注, 开启了环境保护研究的新历程。事实上, 国际上环境保护经历了从常规大气污染物 (如 SO_2 、粉尘等)、水体常规污染物 [如化学需氧量 (COD)、生化需氧量 (BOD) 等] 治理和重金属污染控制发展到痕量持久性有机污染物削减的循序渐进过程。针对全球范围内 POPs 污染日趋严重的现实, 世界许多国家和国际环境保护组织启动了若干重大研究计划, 涉及 POPs 的分析方法、生态毒理、健康危害、环境风险理论和先进控制技术。研究重点包括: ① POPs 污染源解析、长距离迁移传输机制及模型研究; ② POPs 的毒性机制及健康效应评价; ③ POPs 的迁移、转化机理以及多介质复合污染机制研究; ④ POPs 的污染削减技术以及高风险区域修复技术; ⑤ 新型污染物的检测方法、环境行为及毒性机制研究。

20 世纪国际上发生过一系列由于 POPs 污染而引发的环境灾难事件 (如意大利 Seveso 化学污染事件、美国拉布卡纳尔镇污染事件、日本和中国台湾米糠油事件等), 这些事件给我们敲响了 POPs 影响环境安全与健康的警钟。1999 年, 比利时鸡饲料二噁英类污染波及全球, 造成 14 亿欧元的直接损失, 导致该国政局不稳。

国际范围内针对 POPs 的研究, 主要包括经典 POPs (如二噁英、多氯联苯、含氯杀虫剂等) 的分析方法、环境行为及风险评估等研究。如美国 1991~2001 年的二噁英类化合物风险再评估项目, 欧盟、美国环境保护署 (EPA) 和日本环境厅先后启动了环境内分泌干扰物筛选计划。20 世纪 90 年代提出的蒸馏理论和蚂蚱跳效应较好地解释了工业发达地区 POPs 通过水、土壤和大气之间的界面交换而长距离迁移到南北极等极地地区的现象, 而之后提出的山区冷捕集效应则更

加系统地解释了高山地区随着海拔的增加其环境介质中 POPs 浓度不断增加的迁移机理,从而为 POPs 的全球传输提供了重要的依据和科学支持。

2001 年 5 月,全球 100 多个国家和地区的政府组织共同签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称《斯德哥尔摩公约》)。目前已有包括我国在内的 179 个国家和地区加入了该公约。从缔约方的数量上不仅能看出公约的国际影响力,也能看出世界各国对 POPs 污染问题的重视程度,同时也标志着在世界范围内对 POPs 污染控制的行动从被动应对到主动防御的转变。

进入 21 世纪之后,随着《斯德哥尔摩公约》进一步致力于关注和讨论其他同样具 POPs 性质和环境生物行为的有机污染物的管理和控制工作,除了经典 POPs,对于一些新型 POPs 的分析方法、环境行为及界面迁移、生物富集及放大,生态风险及环境健康也越来越成为环境科学研究的热点。这些新型 POPs 的共有特点包括:目前为正在大量生产使用的化合物、环境存量较高、生态风险和健康风险的数据积累尚不能满足风险管理等。其中两类典型的化合物是以多溴二苯醚为代表的溴系阻燃剂和以全氟辛基磺酸盐(PFOS)为代表的全氟化合物,对于它们的研究论文在过去 15 年呈现指数增长趋势。如有关 PFOS 的研究在 Web of Science 上搜索结果为从 2000 年的 8 篇增加到 2013 年的 323 篇。随着这些新增 POPs 的生产和使用逐步被禁止或限制使用,其替代品的风险评估、管理和控制也越来越受到环境科学研究的关注。而对于传统的生态风险标准的进一步扩展,使得大量的商业有机化学品的安全评估体系需要重新调整。如传统的以鱼类为生物指示物的研究认为污染物在生物体中的富集能力主要受控于化合物的脂-水分配,而最近的研究证明某些低正辛醇-水分配系数、高正辛醇-空气分配系数的污染物(如 HCHs)在一些食物链特别是在陆生生物链中也表现出很高的生物放大效应,这就向如何修订污染物的生态风险标准提出了新的挑战。

作为一个开放式的公约,任何一个缔约方都可以向公约秘书处提交意在将某一化合物纳入公约受控的草案。相应的是,2013 年 5 月在瑞士日内瓦举行的缔约方大会第六次会议之后,已在原先的包括二噁英等在内的 12 类经典 POPs 基础上,新增 13 种包括多溴二苯醚、全氟辛基磺酸盐等新型 POPs 成为公约受控名单。目前正在进行公约审查的候选物质包括短链氯化石蜡(SCCPs)、多氯萘(PCNs)、六氯丁二烯(HCBD)及五氯苯酚(PCP)等化合物,而这些新型有机污染物在我国均有一定规模的生产和使用。

中国作为经济快速增长的发展中国家,目前正面临比工业发达国家更加复杂的环境问题。在前两类污染物尚未完全得到有效控制的同时,POPs 污染控制已成为我国迫切需要解决的重大环境问题。作为化工产品大国,我国新型 POPs 所引起的环境污染和健康风险问题比其他国家更为严重,也可能存在国外不受关注但在我国环境介质中广泛存在的新型污染物。对于这部分化合物所开展的研究工

作不但能够为相应的化学品管理提供科学依据,同时也可为我国履行《斯德哥尔摩公约》提供重要的数据支持。另外,随着经济快速发展所产生的污染所致健康问题在我国的集中显现,新型 POPs 污染的毒性与健康危害机制已成为近年来相关研究的热点问题。

随着 2004 年 5 月《斯德哥尔摩公约》正式生效,我国在国家层面上启动了对 POPs 污染源的研究,加强了 POPs 研究的监测能力建设,建立了几十个高水平专业实验室。科研机构、环境监测部门和卫生部门都先后开展了环境和食品中 POPs 的监测和控制措施研究。特别是最近几年,在新型 POPs 的分析方法学、环境行为、生态毒理与环境风险,以及新污染物发现等方面进行了卓有成效的研究,并获得了显著的研究成果。如在电子垃圾拆解地,积累了大量有关多溴二苯醚(PBDEs)、二噁英、溴代二噁英等 POPs 的环境转化、生物富集/放大、生态风险、人体赋存、母婴传递乃至人体健康影响等重要数据,为相应的管理部门提供了重要的科学支撑。我国科学家开辟了发现新 POPs 的研究方向,并连续在环境中发现了系列新型有机污染物。这些新 POPs 的发现标志着我国 POPs 研究已由全面跟踪国外提出的目标物,向发现并主动引领新 POPs 研究方向发展。在机理研究方面,率先在珠穆朗玛峰、南极和北极地区“三极”建立了长期采样观测系统,开展了 POPs 长距离迁移机制的深入研究。通过大量实验数据证明了 POPs 的冷捕集效应,在新的源汇关系方面也有所发现,为优化 POPs 远距离迁移模型及认识 POPs 的环境归宿做出了贡献。在污染物控制方面,系统地摸清了二噁英类污染物的排放源,获得了我国二噁英类排放因子,相关成果被联合国环境规划署《全球二噁英类污染源识别与定量技术导则》引用,以六种语言形式全球发布,为全球范围内评估二噁英类污染来源提供了重要技术参数。以上有关 POPs 的相关研究为解决我国国家环境安全问题的重大需求、履行国际公约的重要基础和我国在国际贸易中取得有利地位的重要保证。

我国 POPs 研究凝聚了一代代科学家的努力。1982 年,中国科学院生态环境研究中心发表了我国二噁英研究的第一篇中文论文。1995 年,中国科学院武汉水生生物研究所建成了我国第一个装备高分辨色谱/质谱仪的标准二噁英分析实验室。进入 21 世纪,我国 POPs 研究得到快速发展。在能力建设方面,目前已经建成数十个符合国际标准的高水平二噁英实验室。中国科学院生态环境研究中心的二噁英实验室被联合国环境规划署命名为“Pilot Laboratory”。

2001 年,我国环境内分泌干扰物研究的第一个“863”项目“环境内分泌干扰物的筛选与监控技术”正式立项启动。随后经过 10 年 4 期“863”项目的连续资助,形成了活体与离体筛选技术相结合,体外和体内测试结果相互印证的分析内分泌干扰物研究方法体系,建立了有中国特色的环境内分泌污染物的筛选与研究规范。

2003 年,我国 POPs 领域第一个“973”项目“持久性有机污染物的环境安全、演变趋势与控制原理”启动实施。该项目集中了我国 POPs 领域研究的优势队伍,围绕 POPs 在多介质环境的界面过程动力学、复合生态毒理效应和焚烧等处理过程中 POPs 的形成与削减原理三个关键科学问题,从复杂介质中超痕量 POPs 的检测和表征方法学;我国典型区域 POPs 污染特征、演变历史及趋势;典型 POPs 的排放模式和运移规律;典型 POPs 的界面过程、多介质环境行为;POPs 污染物的复合生态毒理效应;POPs 的削减与控制原理以及 POPs 生态风险评价模式和预警方法体系七个方面开展了富有成效的研究。该项目以我国 POPs 污染的演变趋势为主,基本摸清了我国 POPs 特别是二噁英排放的行业分布与污染现状,为我国履行《斯德哥尔摩公约》做出了突出贡献。2009 年,POPs 项目得到延续资助,研究内容发展到以 POPs 的界面过程和毒性健康效应的微观机理为主要目标。2014 年,项目再次得到延续,研究内容立足前沿,与时俱进,发展到了新型持久性有机污染物。这 3 期“973”项目的立项和圆满完成,大大推动了我国 POPs 研究为国家目标服务的能力,培养了大批优秀人才,提高了学科的凝聚力,扩大了我国 POPs 研究的国际影响力。

2008 年开始的“十一五”国家科技支撑计划重点项目“持久性有机污染物控制与削减的关键技术与对策”,针对我国持久性有机物污染物控制关键技术的科学问题,以识别我国 POPs 环境污染现状的背景水平及制订优先控制 POPs 国家名录,我国人群 POPs 暴露水平及环境与健康效应评价技术,POPs 污染控制新技术与新材料开发,焚烧、冶金、造纸过程二噁英类减排技术,POPs 污染场地修复,废弃 POPs 的无害化处理,适合中国国情的 POPs 控制战略研究为主要内容,在废弃物焚烧和冶金过程烟气减排二噁英类、微生物或植物修复 POPs 污染场地、废弃 POPs 降解的科研与实践方面,立足自主创新和集成创新。项目从整体上提升了我国 POPs 控制的技术水平。

目前我国 POPs 研究在国际 SCI 收录期刊发表论文的数量、质量和引用率均进入国际第一方阵前列,部分工作在开辟新的研究方向、引领国际研究方面发挥了重要作用。2002 年以来,我国 POPs 相关领域的研究多次获得国家自然科学奖励。2013 年,中国科学院生态环境研究中心 POPs 研究团队荣获“中国科学院杰出科技成就奖”。

我国 POPs 研究开展了积极的全方位的国际合作,一批中青年科学家开始在国际学术界崭露头角。2009 年 8 月,第 29 届国际二噁英大会首次在中国举行,来自世界上 44 个国家和地区的近 1100 名代表参加了大会。国际二噁英大会自 1980 年召开以来,至今已连续举办了 38 届,是国际上有关持久性有机污染物(POPs)研究领域影响最大的学术会议,会议所交流的论文反映了当时国际 POPs 相关领域的最新进展,也体现了国际社会在控制 POPs 方面的技术与政策走向。第 29 届

国际二噁英大会在我国的成功召开, 对提高我国持久性有机污染物研究水平、加速国际化进程、推进国际合作和培养优秀人才等方面起到了积极作用。近年来, 我国科学家多次应邀在国际二噁英大会上作大会报告和大会总结报告, 一些高水平研究工作产生了重要的学术影响。与此同时, 我国科学家自己发起的 POPs 研究的国内外学术会议也产生了重要影响。2004 年开始的“International Symposium on Persistent Toxic Substances”系列国际会议至今已连续举行 14 届, 近几届分别在美国、加拿大、中国香港、德国、日本等国家和地区召开, 产生了重要学术影响。每年 5 月 17~18 日定期举行的“持久性有机污染物论坛”已经连续 12 届, 在促进我国 POPs 领域学术交流、促进官产学研结合方面做出了重要贡献。

本丛书《持久性有机污染物 (POPs) 研究系列专著》的编撰, 集聚了我国 POPs 研究优秀科学家群体的智慧, 系统总结了 20 多年来我国 POPs 研究的历史进程, 从理论到实践全面记载了我国 POPs 研究的发展足迹。根据研究方向的不同, 本丛书将系统地对 POPs 的分析方法、演变趋势、转化规律、生物累积/放大、毒性效应、健康风险、控制技术以及典型区域 POPs 研究等工作加以总结和理论概括, 可供广大科技人员、大专院校的研究生和环境管理人员学习参考, 也期待它能在 POPs 环保宣教、科学普及、推动相关学科发展方面发挥积极作用。

我国的 POPs 研究方兴未艾, 人才辈出, 影响国际, 自树一帜。然而, “行百里者半九十”, 未来事业任重道远, 对于科学问题的认识总是在研究的不断深入和不断学习中提高。学术的发展是永无止境的, 人们对 POPs 造成的环境问题科学规律的认识也是不断发展和提高的。受作者学术和认知水平限制, 本丛书可能存在不同形式的缺憾、疏漏甚至学术观点的偏颇, 敬请读者批评指正。本丛书若能对读者了解并把握 POPs 研究的热点和前沿领域起到抛砖引玉作用, 激发广大读者的研究兴趣, 或讨论或争论其学术精髓, 都是作者深感欣慰和至为期盼之处。



2015 年 1 月于北京

前 言

持久性有机污染物(POPs)的水处理技术一直是水污染控制领域的重点和难点。由于 POPs 的生物难降解性,传统的生化处理技术不能有效去除水中的 POPs。高级氧化还原等现代化学技术是去除水中 POPs 极具前景的技术途径。但是,去除效率低、成本高成为制约该类技术实际应用的主要问题。

从 20 世纪 90 年代起,作者课题组就开始了以对 POPs 为代表的水中难降解性有机污染物控制技术的研究工作。比较系统地开展了零价铁还原技术、催化臭氧氧化技术、非均相类芬顿技术、活化过硫酸盐氧化技术、光催化技术、电化学技术等去除难降解性有机污染物的研究。重点研究了反应原理和动力学过程,以及强化反应效率的方法和原理,期望能降低技术的运行成本,达到实际应用目标。经过二十余年的研究,作者对水中难降解性有机污染物去除技术原理和方法的认识不断加深,积累了一定的研究经验和应用基础研究成果,并进行了一些中试设备研发及实际应用方面的探索。在国内参加会议时,经常有青年科研工作者和研究生与作者探讨水污染控制技术方面的学术问题,在为我国水污染控制化学技术研究队伍不断壮大,青年才俊辈出感到欣慰的同时,也深感国内缺乏这类技术的相关书籍。此时,恰逢江桂斌院士承担了《持久性有机污染物(POPs)研究系列专著》丛书编著工作,应科学出版社邀请,着手整理了课题组在现代化学技术去除水中 POPs 和难降解性有机污染物方面的工作,以期能够为本领域的研究工作者提供有益参考。

本书重点介绍了作者课题组研究的去除水中 POPs 等难降解性有机物的五种现代化学技术。这些技术包括:催化臭氧氧化技术、非均相类芬顿技术、硫酸根自由基氧化技术、光催化技术、电化学技术。对于每种技术均系统地说明了分解 POPs 的一般性化学原理、相关材料的制备方法、构效关系、工艺条件和处理效率。对处于逻辑主线上的内容介绍得尽可能详细,使读者能够深入理解作者的学术思想,并在此基础上取得更高水平的创新成果。

作者指导的博士研究生王冠龙、高聪、王晶、赵坤、刘艳明和李晓娜参与了初稿的编写,陈硕副教授校对了全书手稿。

水污染控制化学技术的发展日新月异,限于时间和精力,本书内容难免存在疏漏,欢迎读者给予批评与建议,帮助作者在修订过程中对本书进行补充和完善。

作 者

2018 年 5 月

目 录

丛书序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 持久性有机污染物简介	1
1.2 POPs 污染控制技术概述	4
1.3 本书的内容和目标	11
参考文献	11
第 2 章 催化臭氧氧化技术	15
2.1 臭氧氧化及催化臭氧氧化概述	15
2.1.1 臭氧氧化分解 POPs 的基本原理	16
2.1.2 催化臭氧氧化分解 POPs 的基本原理	18
2.1.3 常见的非均相催化剂	20
2.2 提高催化臭氧氧化材料性能的方法	26
2.2.1 多孔载体	26
2.2.2 多孔催化剂	31
2.2.3 均相/非均相间的自转换	38
2.2.4 非金属元素掺杂的碳材料	45
2.3 催化臭氧氧化耦合膜分离技术	52
2.3.1 复合金属氧化物催化臭氧氧化分离膜的制备方法及性能	52
2.3.2 多级孔结构分离层对催化臭氧氧化分离膜性能的提高作用	62
2.3.3 催化臭氧氧化分离膜的中试设备及性能	75
2.4 本章小结	79
参考文献	79
第 3 章 芬顿技术	82
3.1 芬顿技术概述	82
3.1.1 均相芬顿技术基本原理	82
3.1.2 非均相类芬顿技术基本原理	84

3.2 多孔结构非均相催化剂及催化过程强化机理	85
3.2.1 多孔载体	85
3.2.2 多孔催化剂	87
3.3 催化剂中 Fe(III)/Fe(II) 循环过程的强化方法与原理	94
3.3.1 过渡金属元素掺杂	94
3.3.2 Fe(III) 电子云密度的调控	105
3.3.3 反应物对 Fe(III)/Fe(II) 循环过程的自强化作用	112
3.4 本章小结	116
参考文献	116
第 4 章 硫酸根自由基氧化技术	119
4.1 硫酸根自由基简介	119
4.2 零价铁活化过硫酸盐	121
4.3 钙钛矿活化过硫酸盐	127
4.3.1 钙钛矿催化剂制备与表征	127
4.3.2 钙钛矿催化剂的催化降解性能研究	131
4.3.3 降解过程的活性物种识别	137
4.4 掺杂多孔碳活化过硫酸盐	138
4.4.1 氮掺杂多孔碳活化过硫酸盐	139
4.4.2 钴、氮共掺杂多孔碳活化过硫酸盐	154
4.5 本章小结	172
参考文献	172
第 5 章 电化学技术	177
5.1 电化学技术分类、基本原理和常用材料	177
5.1.1 电化学氧化技术	177
5.1.2 电化学还原技术	180
5.1.3 电芬顿技术	182
5.1.4 电增强吸附技术	184
5.2 新型碳材料电极的制备及其电化学还原脱卤性能	187
5.2.1 碳纤维载钨电极脱氯性能	187
5.2.2 多壁碳纳米管载钨电极脱氯性能	191
5.2.3 石墨烯载钨电极脱溴性能	203
5.2.4 氮掺杂金刚石电极脱溴和脱氟性能	208

5.3 电增强吸附去除 POPs 的原理和方法	220
5.3.1 电增强碳纳米管吸附污染物	220
5.3.2 电增强碳纤维吸附污染物	229
5.4 电化学法制备 H_2O_2 及原位电芬顿分解 POPs 的原理和方法	241
5.4.1 多孔碳电极的制备及其氧还原产 H_2O_2 的性能	241
5.4.2 元素掺杂提高多孔碳产 H_2O_2 速率的方法	251
5.4.3 基于三维结构碳电极的电芬顿过程	257
5.5 本章小结	264
参考文献	264
第 6 章 光催化技术	267
6.1 光催化降解 POPs 概述	267
6.2 提高光子吸收效率的方法	270
6.2.1 纳米阵列结构光催化材料	270
6.2.2 利用量子限域效应提高光吸收效率	273
6.2.3 利用光子晶体材料提高光吸收效率	280
6.3 可见光光催化材料	288
6.3.1 掺杂和敏化 TiO_2	288
6.3.2 局域表面等离子共振	296
6.3.3 窄带半导体	305
6.4 促进光生电荷分离的方法	317
6.4.1 施加偏压	317
6.4.2 构建异质结光催化材料	322
6.5 强化界面反应的方法	396
6.5.1 活性晶面优势暴露材料	396
6.5.2 分子印迹聚合物修饰 TiO_2 纳米管	401
6.6 光催化与其他技术的耦合	404
6.6.1 光催化与膜分离技术的耦合	404
6.6.2 光催化耦合等离子体技术	438
6.7 本章小结	444
参考文献	445
附录 缩略语(英汉对照)	450
索引	453
彩图	

第1章 绪 论

本章导读

- 持久性有机污染物的定义和来源，并列举典型持久性有机污染物。
- 介绍可用于降解水中持久性有机污染物的热处理技术、微生物技术和各类高级氧化技术。

1.1 持久性有机污染物简介

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)的主要特点是很难光解或生物分解、有毒、生物累积、亲脂和半挥发。这些特点意味着 POPs 必然会在环境中长期存在并容易在大气中长距离迁移^[1]。联合国环境规划署(United Nations Environment Programme, UNEP)、欧洲联盟(European Union, EU, 以下简称欧盟)、联合国欧洲经济委员会(United Nations Economic Commission For Europe, UNECE)、美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)、加拿大环保部门都各自提出了长距离迁移性、持久性和生物累积性的标准^[2]，以 UNEP 为例，当化合物的蒸气压小于 1000 Pa、大气氧化半衰期大于 2 d 时，认为其具有长距离迁移性；当化合物在水、土壤、底泥中的半衰期分别大于 60 d、180 d、180 d 时，认为其具有持久性；当化合物的生物富集因子(bioaccumulation factor, BAF)或生物浓缩因子(bioconcentration factor, BCF)大于 5000 时，认为其具有生物累积性。

早期的 POPs 来自火山喷发、森林大火等自然过程。自从 1945 年有机氯农药开始生产和使用后，人工生产的 POPs 逐渐成为主要来源。POPs 可以经多种途径进入环境。例如：作为农药使用不可避免地进入土壤，作为阻燃剂或防腐剂使用时可以挥发进入空气，作为溶剂在干洗、脱脂工业中使用则极易进入地表水，长期堆放的固体垃圾中的 POPs 会渗透到地下水中，此外冶金、造纸、水泥生产等工业过程和固体废物燃烧过程也会产生 POPs 并排放到大气和水环境中。由于具有半挥发性，进入环境中的 POPs 可以进入大气层，在风的作用下全球迁移，因此在大气颗粒物表面、土壤、水体和底泥中均发现有 POPs；这些 POPs 很容易被鸟类或鱼类随食物摄入体内。环境毒理学研究表明，POPs 可以通过呼吸、皮肤接

触、饮水和进食、母婴传播等方式进入人体，具有致癌性、遗传毒性、神经毒性，能够干扰内分泌系统、免疫系统。

1962 年《寂静的春天》出版后，国际社会开始关注 POPs 并陆续制定了一些旨在控制 POPs 的政府间协议，其中最权威的是 2001 年通过的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（以下简称《斯德哥尔摩公约》）。该公约选择部分产量大、用途广的 POPs 进行优先控制，经过不断的补充，截至 2018 年 6 月，《斯德哥尔摩公约》官网 (<http://chm.pops.int/>) 上列出的禁止使用和限制使用的 POPs 以及正在审核的 POPs 共计 31 种，见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 《斯德哥尔摩公约》禁止使用和限制使用的 POPs 名单

序号	中文名	英文名	类别
1	艾氏剂	aldrin	杀虫剂，已禁用
2	氯丹	chlordan	杀虫剂，已禁用
3	十氯酮(开蓬)	chlordecone	杀虫剂，已禁用
4	十溴二苯醚	decabromodiphenyl ether	商用十溴二苯醚主要成分，已禁用
5	狄氏剂	dieldrin	杀虫剂，已禁用
6	异狄氏剂	endrin	杀虫剂，已禁用
7	七氯	heptachlor	杀虫剂，已禁用
8	六溴联苯	hexabromobiphenyl	阻燃剂，已禁用
9	六溴环十二烷	hexabromocyclododecane (HBCDD)	工业化学品，已禁用
10	六溴二苯醚和七溴二苯醚	hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether	商用八溴二苯醚主要组分，已禁用
11	六氯苯	hexachlorobenzene (HCB)	杀虫剂、工业化学品、非故意生产物，已禁用
12	六氯丁二烯	hexachlorobutadiene	工业化学品、非故意生产物，已禁用
13	α -六氯环己烷	alpha-hexachlorocyclohexane	杀虫剂，已禁用
14	β -六氯环己烷	beta-hexachlorocyclohexane	杀虫剂，已禁用
15	林丹	lindane	杀虫剂，已禁用
16	灭蚁灵	mirex	杀虫剂，已禁用
17	五氯苯	pentachlorobenzene	杀虫剂、工业化学品、非故意生产物，已禁用
18	五氯苯酚及其盐和酯	pentachlorophenol and its salts and esters	杀虫剂，已禁用
19	多氯联苯	polychlorinated biphenyls (PCBs)	工业化学品、非故意生产物，已禁用
20	多氯化萘	polychlorinated naphthalenes (PCNs)	工业化学品、非故意生产物，已禁用
21	短链氯化石蜡	short-chain chlorinated paraffins (SCCPs)	阻燃剂、润滑剂、密封剂、绝缘材料，已禁用

续表

序号	中文名	英文名	类别
22	硫丹及其相关异构体	technical endosulfan and its related isomers	杀虫剂, 已禁用
23	四溴二苯醚和五溴二苯醚	tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether	商用五溴二苯醚主要组分, 已禁用
24	毒杀芬	toxaphene	杀虫剂, 已禁用
25	滴滴涕	dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)	杀虫剂, 限制使用
26	全氟辛基磺酸及其盐和全氟辛基磺酰氟	perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride	电子工业、泡沫灭火剂、照片成像、液压液、纺织品, 限制使用
27	多氯代二苯并二噁英	polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins (PCDDs)	不完全燃烧产物, 非故意生产物
28	多氯代二苯并呋喃	polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)	非故意生产物

表 1-2 《斯德哥尔摩公约》正在审核的 POPs 名单

序号	中文名	英文名	类别
1	三氯杀螨醇	dicofol	杀虫剂
2	全氟辛酸及其盐和相關化合物	perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds	表面活性剂, 乳化剂
3	全氟己基磺酸及其盐和相关化合物	perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds	有机中间体

另外, 1998 年泛欧环境部长会议《关于长距离越境空气污染公约》框架下的持久性有机污染物协议书和 2004 年欧盟发表的题为《化学污染: 委员会想从世界上清除更多的肮脏物质》的新闻稿均提出将多环芳烃列入优先控制 POPs 名单。

除了以上优先控制的 POPs, 人类活动向环境系统排放大量有毒有害化学品, 其中许多化学品毒性高, 具有致癌、致畸、致突变、内分泌干扰和损伤 DNA 等效应, 严重威胁人类健康和生态系统安全。这些有毒污染物的自然降解过程非常缓慢, 传统的物理化学和生物处理技术对这类污染物的处理效率很低, 因此也具有持久性。为了管理这些有毒污染物, 世界各国都明确了优先控制的有毒污染物名单, 例如适合我国国情的“水中优先控制污染物”名单有 68 种, 包括偶氮染料在内的有机污染物 58 种; 美国环境保护署规定的“水中优先控制污染物”名单包括 129 种污染物, 其中有机污染物 114 种; 德国公布的“水中有害物质”名单则包括 120 种污染物。这些有毒有害污染物种类繁多, 有代表性的包括持久性有毒物质 (persistent toxic substance, PTS)、药物与个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 和内分泌干扰物 (endocrine disrupting chemicals, EDCs) 等。

PTS 是指具有持久性和生物累积性的有毒物质, 其组成包括所有的 POPs, 此

外还包括有机汞、有机铅、有机锡等有机金属化合物和阿特拉津、辛基酚、壬基酚等有机毒性污染物。

具代表性的 PPCPs 包括羟氨苄青霉素、氯氨苄青霉素、苯氧甲基青霉素、叠氮红霉素、诺氟沙星、罗红霉素、盐酸四环素、磺胺甲噁唑、克拉霉素、多西环素、四环素、恩氟沙星等抗生素，以及用于避孕、减肥、催眠、降压、止痛的药物及人工合成麝香。

EDCs 也称环境激素，包括多氯联苯、多溴联苯、滴滴涕、六氯苯、艾氏剂、狄氏剂等典型 POPs，以及双酚 A、邻苯二甲酸酯类、烷基酚类、硝基苯类等工业化合物，17 α -乙炔基雌二醇 (EE₂)、17 β -雌二醇 (E₂)、己烷雌酚 (DES)、孕酮雄甾酮、睾酮等性激素。

1.2 POPs 污染控制技术概述

由于 POPs 的持久性，即使已被禁止或限制使用，已经进入环境的 POPs 还将具有长期危害，而且《斯德哥尔摩公约》未涵盖的 POPs 仍然在使用，所以必须从源头的清洁生产、排放端的处理技术、政府监管政策和浓度监控技术等多个渠道控制并消除 POPs 的威胁。

对于含 POPs 浓度较高且便于集中处理的固体垃圾、受污染土壤、底泥等，可以采用安全填埋、深井灌注等方法进行物理隔离，也可以采用原位玻璃化进行固定，还可以通过高温焚烧彻底分解；或者将碱金属、碱土金属、重碳酸盐或氢氧化物等强碱性粉末与固体废物混合，在 Fe 粉催化下，持续加热促使 POPs (目前报道的研究工作主要围绕氯代有机物) 与强碱反应，可以实现 90% 以上的脱氯效率。这些技术比较成熟，大部分已经实际应用，其详细内容可以参考固体废物处理方面的书籍。

对于含高浓度 POPs 的工业污水，可以使用催化湿式氧化 (catalytic wet air oxidation, CWAO)、超临界水氧化 (supercritical water oxidation, SWO) 等方法。CWAO 是在一定的温度、压力和催化剂的作用下，经空气氧化，使污水中的有机物氧化分解成 CO₂ 和 H₂O 等无害物质的技术。目前已经验证能够被 CWAO 技术有效处理的 POPs 包括：PCDDs、PCDFs 和 PCBs^[3]，以及形成 PCDDs 的前驱体——氯苯^[4]。SWO 是在温度和压力超过水的临界值 (374.3℃ 和 22.1 MPa) 条件下，以氧气 (或空气中的氧气) 作为氧化剂，以超临界水作为反应介质，使水中的有机物与氧化剂在均相中发生强烈氧化反应的过程。当水处于超临界状态时，其密度减小到与气相密度相等，介电常数下降，从而使有机物溶解度增加。这种条件下氧气、水和污染物互溶成均一相，有利于有机物降解反应的进行，此外压力条件也有利于反应动力学。超临界水氧化法可以在短时间内迅速破坏 PCDD/Fs^[5]