



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

持久性有机污染物

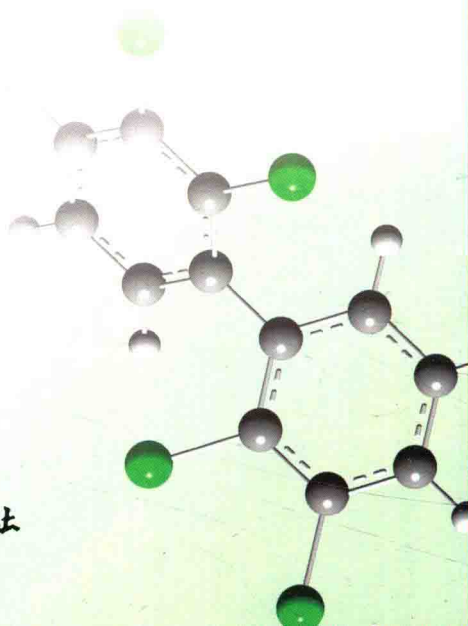
POPs 研究系列专著

工业过程中持久性有机 污染物排放特征

刘国瑞 郑明辉 孙轶斐 孙阳昭/著



科学出版社





国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

“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

工业过程中持久性有机 污染物排放特征

刘国瑞 郑明辉 孙轶斐 孙阳昭/著



科学出版社

北京

内 容 简 介

持久性有机污染物(POPs)所造成的环境污染已成为全球重大环境问题。在工业生产过程中会无意产生和排放二噁英、多氯萘、多氯联苯、溴代二噁英、氯代和溴代多环芳烃、六氯苯和五氯苯等 POPs, 这类 POPs 被称为无意产生的 POPs(UP-POPs)。本书概述了几类典型 UP-POPs 的理化性质和毒性等, 详细介绍了工业源 UP-POPs 的样品采集和分析方法, 重点阐述了工业热过程中 UP-POPs 的生成机理、排放特征和排放因子, 最后通过国外 UP-POPs 减排的工程应用案例介绍了几种典型工业过程 UP-POPs 的控制技术。

本书可作为高等院校环境科学、环境工程及相关专业研究生教学参考书, 也可供从事 POPs 相关研究及控制技术研发的人员参考, 对从事废弃物焚烧、金属冶炼等相关行业的污染控制及环境管理人员也有借鉴价值。

图书在版编目(CIP)数据

工业过程中持久性有机污染物排放特征 / 刘国瑞等著. —北京: 科学出版社, 2018.5

(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

ISBN 978-7-03-057711-5

I. ①工… II. ①刘… III. ①工业废物-持久性-有机污染物-排污-研究 IV. ①X7

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第122889号

责任编辑: 朱 丽 杨新改 / 责任校对: 张小霞

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

*

2018年6月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2018年6月第一次印刷 印张: 19 1/2 插页: 4

字数: 372 000

定价: 128.00 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 麦碧嫻 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 的相关研究是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 生态风险评估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,自树其帜。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。



2017 年 1 月于北京

前 言

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)所造成的环境污染已成为全球重大环境问题。源头减少 POPs 排放是控制 POPs 环境污染的根本所在。废弃物焚烧、冶金、化工等工业生产过程会无意产生二噁英等 POPs 并会随废气、废水、固体废物等排放到环境中,这类 POPs 被称为无意产生的持久性有机污染物(unintentionally produced POPs, UP-POPs)。目前已有多氯代二苯并-对-二噁英、多氯代二苯并呋喃、多氯联苯、五氯苯、六氯苯、多氯萘、六氯丁二烯等 7 种 UP-POPs 被列入《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》),成为全球工业生产过程中 POPs 防控的焦点。随着履约的深入,《斯德哥尔摩公约》管控 UP-POPs 的名单还会不断增加。针对 UP-POPs 的污染控制,《斯德哥尔摩公约》的目标是不断地减少其排放量。缔约方应推行减少 UP-POPs 排放乃至从根本上消除污染源头的措施。

我国是当前全球二噁英排放量最大的国家,由此推测,UP-POPs 的排放量也必然相当可观。由于我国工业行业(除废弃物焚烧行业外)针对 UP-POPs 控制的措施几乎是空白,可以预计,减少工业污染源 UP-POPs 的排放将是我国 POPs 污染控制面临的最大挑战。深入研究我国工业过程 UP-POPs 的生成机理与控制原理是解决我国突出环境污染难题的重要基础性工作。

中国科学院生态环境研究中心 POPs 环境行为与控制课题组在 UP-POPs 研究方面积累了 20 多年的经验。本书系统介绍了该课题组的主要研究成果,同时综述了国际上相关研究和技术应用进展。

本书第 1~5 章由中国科学院生态环境研究中心刘国瑞博士主笔,并结合自身研究经验,介绍了 UP-POPs 采样方法与质控要求,归纳总结了几种典型 UP-POPs 的生成机理与排放特征,提出了基于我国典型工业过程实际检测的 UP-POPs 排放因子。第 6 章由北京航空航天大学孙轶斐教授编写,介绍了国外特别是日本在减少工业过程二噁英等 UP-POPs 排放方面的实践经验和工程案例。全书由中国科学院生态环境研究中心郑明辉研究员策划和统稿。环境保护部环境保护对外合作中心孙阳昭博士参加了书稿框架构建及第 5 章的编写工作。杜兵、任志远、巴特、郭丽、吕溥、吴嘉嘉、聂志强、胡吉成、王美、赵宇阳、杨莉莉、金蓉等在中国科学院生态环境研究中心攻读博士期间发表的期刊论文和博士学位论文对本书内容亦有贡献,在此对他们表示感谢。

本书所涉及的研究工作是在国家“973”计划项目(2015CB453100)、国家自

然科学基金项目(21621064, 21037003, 91543108, 21477147, 21777172)和中国科学院先导专项等项目(XDB14020102, 2016038)、环境保护部环境保护对外合作中心项目等的资助下完成的,同时本书的出版也得到了国家出版基金项目(2016R-045)的支持,在此深表谢忱!

控制我国典型工业过程 UP-POPs 污染排放不仅是履约需求,更是保护我国生态环境和居民健康的必由之路。中国典型工业过程 UP-POPs 排放特征研究可直接服务于我国工业行业的 UP-POPs 减排,并对制定符合我国国情的 POPs 环境管理对策如《中华人民共和国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉的国家实施计划》等起重要的技术支撑作用。期望本书的出版对从事 UP-POPs 研究和控制技术研发以及 UP-POPs 环境管理的读者有一定启发和参考借鉴,愿我们共同携手建设低 POPs 的和谐社会。

由于工业污染源的广泛性和多样性以及 UP-POPs 排放的复杂性,本书所介绍的 UP-POPs 研究成果还存在一定的局限性,内容中也难免有疏漏和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

作 者

2018 年 1 月 30 日于北京

目 录

丛书序

前言

第 1 章	《斯德哥尔摩公约》与工业过程中无意产生的持久性有机污染物	1
1.1	引言	1
1.2	《斯德哥尔摩公约》简介	2
1.3	POPs 的主要特性	4
1.3.1	持久性	4
1.3.2	生物累积性	5
1.3.3	远距离迁移性	7
1.3.4	高毒性	8
1.4	《斯德哥尔摩公约》受控名单中的 UP-POPs	9
1.4.1	HxCBz	9
1.4.2	PCBs	10
1.4.3	PCDD/Fs	15
1.4.4	PeCBz	20
1.4.5	PCNs	20
1.5	尚未列入《斯德哥尔摩公约》的潜在 UP-POPs	26
1.5.1	PBDD/Fs	26
1.5.2	PXDD/Fs	30
1.5.3	Cl-PAHs 和 Br-PAHs	30
第 2 章	典型 UP-POPs 的样品采集与分析技术	34
2.1	典型 UP-POPs 采样与分析的标准方法简介	34
2.1.1	美国 EPA 方法 23	35
2.1.2	美国 EPA 方法 1613	36
2.1.3	欧洲标准化委员会标准 EN-1948	36
2.1.4	日本工业标准 JIS K0311	36
2.1.5	日本空气二噁英类分析标准手册	37
2.1.6	中国国家环境保护标准 HJ 77.2—2008	37
2.2	烟道气和飞灰样品的采集	38
2.2.1	采样准备工作	38
2.2.2	采样平台	40

2.2.3	采样流程	40
2.2.4	飞灰样品的采集	41
2.3	环境样品中 UP-POPs 的分析技术	41
2.3.1	PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的 HRGC-HRMS 分析技术	41
2.3.2	PBDD/Fs 的分析技术	64
2.3.3	氯代和溴代多环芳烃 (Cl-/Br-PAHs) 的同位素 HRGC-HRMS 分析方法	71
2.4	UP-POPs 分析的数据质量保证和质量控制体系	84
2.4.1	添加标准标记加合物溶液	85
2.4.2	回收率	85
2.4.3	方法空白	85
2.4.4	可靠性评价	85
第 3 章	典型 UP-POPs 的生成机理	86
3.1	PCDD/Fs 的生成机理	86
3.1.1	从头合成和前驱体合成机理	86
3.1.2	二噁英生成过程中的自由基机理	91
3.2	PBDD/Fs 的生成机理	101
3.3	PCBs 的生成机理	105
3.4	PCNs 的生成机理	105
3.5	氯代和溴代多环芳烃的生成机理	113
3.6	PCDD/Fs 与 PCNs 生成的相关性	116
3.7	氯溴混合取代二噁英 (PBCDD/Fs) 的生成机理	121
第 4 章	典型 UP-POPs 的排放特征	125
4.1	PCDD/Fs 的排放特征	126
4.1.1	废弃物焚烧过程	126
4.1.2	钢铁生产过程	127
4.1.3	有色金属生产过程	130
4.1.4	炼焦过程	136
4.1.5	水泥窑	137
4.1.6	制浆造纸	142
4.1.7	不同源 PCDD/Fs 排放特征的比较	146
4.2	PBDD/Fs 的排放特征	149
4.2.1	废弃物焚烧过程	149
4.2.2	钢铁生产过程	150
4.2.3	有色金属生产过程	152
4.3	PCBs 的排放特征	155
4.3.1	废弃物焚烧过程	155

4.3.2	钢铁生产过程	157
4.3.3	有色金属生产过程	159
4.3.4	炼焦过程	165
4.3.5	水泥窑	165
4.4	PCNs 的排放特征	166
4.4.1	垃圾焚烧过程	166
4.4.2	钢铁生产过程	169
4.4.3	有色金属生产过程	176
4.4.4	炼焦过程	181
4.4.5	水泥窑	183
4.4.6	PCNs 排放特征的统计分析	186
4.5	氯代和溴代多环芳烃的排放特征	194
4.6	氯溴混合取代二噁英的排放特征	197
第 5 章	典型 UP-POPs 的排放因子及排放量估算	200
5.1	PCDD/Fs 的排放因子及排放量估算	200
5.1.1	垃圾焚烧	201
5.1.2	钢铁生产	202
5.1.3	有色金属生产	202
5.1.4	炼焦生产	204
5.1.5	电力生产和供热	206
5.1.6	水泥生产	206
5.1.7	化学品生产	208
5.1.8	制浆造纸	209
5.1.9	其他源	210
5.2	PBDD/Fs 的排放因子及排放量估算	210
5.2.1	垃圾焚烧	211
5.2.2	钢铁冶炼	211
5.2.3	有色金属冶炼	212
5.3	PCBs 的排放因子及排放量估算	213
5.3.1	垃圾焚烧	214
5.3.2	钢铁生产	214
5.3.3	有色金属生产	214
5.3.4	炼焦生产	215
5.4	PCNs 的排放因子及排放量估算	215
5.4.1	垃圾焚烧过程	217
5.4.2	钢铁生产	217

5.4.3	有色金属生产	218
5.4.4	炼焦生产	219
5.4.5	含氯化学品生产	220
5.5	氯代和溴代多环芳烃的排放因子	221
5.6	其他 UP-POPs 的排放因子及排放量估算	221
5.7	金属冶炼过程 UP-POPs 排放因子的比较和控制策略	222
第 6 章	国外 UP-POPs 的污染控制技术应用案例	225
6.1	工业热处理过程的减排控制技术	226
6.1.1	固体废物焚烧过程的燃烧条件优化	226
6.1.2	源头阻滞技术	229
6.2	烟气处理	231
6.2.1	布袋除尘器	231
6.2.2	湿式除尘技术	236
6.2.3	催化氧化技术	239
6.2.4	催化剂反应塔	248
6.2.5	活性炭吸附技术	249
6.3	焚烧飞灰中 PCDD/Fs 的分解	259
6.3.1	催化氧化法	259
6.3.2	加热脱氯处理技术	260
6.3.3	熔融技术	262
6.4	垃圾热解熔融处理技术	265
6.4.1	燃烧熔融 R21 技术	265
6.4.2	热解气化熔融技术	268
	参考文献	269
	附录 缩略语(英汉对照)	293
	索引	295
	彩图	

第 1 章 《斯德哥尔摩公约》与工业过程中无意产生的持久性有机污染物

本章导读

- 简要介绍了持久性有机污染物 (POPs) 的基本概念和《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，重点介绍了 POPs 的四大特性：持久性、生物累积性、远距离迁移性和高毒性。
- 二噁英、多氯联苯、多氯萘、六氯苯和五氯苯等是列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》受控名单的无意产生的 POPs，详细介绍了几类无意产生的 POPs 的基本理化性质和毒性。
- 简要介绍了溴代二噁英、氯溴混合取代二噁英、氯代和溴代多环芳烃等几种高关注度的新型 POPs 的基本理化性质和毒性。

1.1 引言

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 具有高毒性、持久性、生物累积性和半挥发性，能够在全球范围内远距离传输和分布，对全球环境和人类健康构成潜在危害。有关 POPs 的污染来源、环境行为和暴露风险评估等研究已经引起了全球范围的广泛关注，是环境科学研究领域的热点之一。

多氯代二苯并-对-二噁英/呋喃 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans, PCDD/Fs)、多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs)、多氯萘 (polychlorinated naphthalenes, PCNs)、六氯苯 (hexachlorobenzene, HxCBz) 和五氯苯 (pentachlorobenzene, PeCBz) 等 POPs 可在工业过程中伴随废气、废水、废渣以及作为产品中的杂质向环境释放，故通常称之为无意产生的持久性有机污染物 (unintentionally produced persistent organic pollutants, UP-POPs)。尽管 PCBs、PCNs、PeCBz 和 HxCBz 过去也曾作为工业化学品生产和使用，但是当前这些化学品在全球大部分国家和地区已经禁止生产和使用，因此工业过程中这些污染物的无意排放占总排放量的比重增加，工业过程中的无意排放被认为是当前全球

PCBs、PCNs、PeCBz 和 HxCBz 的主要来源。

研究表明：废弃物焚烧、炼焦、钢铁生产、再生有色金属冶炼、水泥和化工等工业生产是 UP-POPs 的重要排放源，因此从源头控制 UP-POPs 的排放是削减环境中 UP-POPs 污染和降低人类暴露风险的最根本途径。研究还发现，在工业过程中，PCDD/Fs、PCBs、PCNs、HxCBz 和 PeCBz 在一定的条件下具有类似的生成途径；并且对于某些排放源，这些 UP-POPs 的生成量之间存在一定的定量相关性。因此，综合分析相关工业过程中这些 UP-POPs 的生成和分布特征，对揭示其生成机理从而发展有的放矢的协同控制技术具有重要的意义。

1.2 《斯德哥尔摩公约》简介

持久性有机污染物是人类生产合成或伴随人类生活和工业过程所产生的一类化学污染物，其生产、使用和排放对全球生态环境具有潜在危害。为了在全球范围内控制和削减 POPs 的环境污染，2001 年 5 月，来自全球 100 多个国家的代表在瑞典斯德哥尔摩签署了《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》），旨在通过全球共同努力削减和淘汰 POPs 污染，保护人类和环境免受 POPs 危害，这是人类对 POPs 宣战的重要里程碑（<http://www.pops.int/>）。

《斯德哥尔摩公约》于 2004 年 5 月 17 日正式生效，中国是首批加入《斯德哥尔摩公约》的国家，目前加入该公约的国家和地区有 181 个。《斯德哥尔摩公约》含 30 条正文和 6 个附件。公约附件 A 中规定了需要消除的历史上曾经生产和使用的化学品；附件 B 中规定了需要进行限制生产和使用的化学品；附件 C 则包括无意生成和排放的持久性有机污染物。对于列入附件 A 中的化学品除豁免用途按照规定的时限生产、使用和进出口外，逐步禁止该类化学品的生产、使用和进出口。对于列入附件 B 中的化学品除豁免用途按照规定的时限生产、使用和进出口外，允许部分不可替代应用领域生产、使用和进出口，逐步禁止或限制该类化学品的生产、使用和进出口，并且对这些化学物质的使用进行定期评估。对于列入附件 C 中的化学品，缔约方应在公约生效两年内制订行动计划并实施，旨在查明附件 C 中所列化学品的排放并逐步采用最佳可行技术/最佳环境实践（best available techniques/best environment practice, BAT/BEP）减少其排放；对于附件 C 所列类别中的新的排放源（即公约生效后新增列入排放源目录的企业）应尽快并在不迟于公约对该缔约方生效之日起四年内分阶段实施 BAT/BEP；对于现有列入附件 C 各类排放源（即公约生效之前建成的列入排放源目录的企业），逐步采取 BAT/BEP，减少 UP-POPs 排放。