工业热过程中无意产生的持久性有机污染物生成机理

杨元平^{1,2}, 杨莉莉^{1,2}, 刘国瑞^{1,2,3}, 郑明辉^{1,2,3*}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 国科大杭州高等研究院环境学院, 杭州 310024

*通讯作者, E-mail: zhengmh@rcees.ac.cn

收稿日期: 2020-07-30; 接受日期: 2020-10-09; 网络版发表日期: 2020-12-07

国家自然科学基金(21936007, 21777172)、中科院创新交叉团队项目(JCTD-2019-03)和中科院青年创新促进会项目(2016038)资助

摘要 持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)可在工业热过程中无意生成和被排放, 而探究其生成机理是发展源头减排技术的基础. 本文在梳理文献的基础上, 发现二噁英的生成理论有了一些新的突破. 关于氯酚和氯苯等前驱体在热过程中生成自由基中间体的研究, 能够从分子层面上揭示二噁英的生成机制, 丰富了 POPs 的生成理论体系. 同时发现, 碳源、氯源和催化金属的类别及含量是影响焚烧或冶金等工业热过程中典型无意 POPs 产生和排放的关键因素. 本文也重点总结了过渡金属氯化物在 POPs 生成反应中起的关键作用, 发现其既可作为反应的催化剂, 也可作为无机氯源促使大分子碳结构的有机物发生氯化反应, 经氧氯化循环促进 POPs 的生成. 该文可为 POPs 的源头控制技术开发提供理论参考.

关键词 工业热过程, 二噁英, 多氯联苯, 多氯萘, 生成机理

1 引言

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)具有高毒性、持久性、生物富积性和长距离迁移性, 能够在全球范围内传输和分布, 其在环境介质和生物体内已被广泛检出^[1~5]. 为了应对 POPs 在全球范围内造成的人体健康和生态环境问题, 2001 年 90 多个国家和地区代表签署《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 以淘汰、削减 POPs 的生产和排放, 该公约于 2004 年 11 月 11 日正式对中国生效. 目前, 《关于

持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》列出的在全球范围控制的 POPs 分为有机氯农药、工业化学品、无意产生 POPs 三类. 本文所讨论的无意产生的持久性有机污染物(unintentionally produced persistent organic pollutants, UP-POPs)既包含已被列入公约受控名单的多氯代二苯并-对-二噁英(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) (统称二噁英, PCDD/Fs)、多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)、五氯苯、六氯苯以及多氯萘(polychlorinated naphthalenes, PCNs)等^[6],

引用格式: Yang Y, Yang L, Liu G, Zheng M. Formation mechanism of unintentionally produced persistent organic pollutants in industrial thermal processes. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 401–409, doi: 10.1360/SSC-2020-0148

也包括近年来受到高关注的新型POPs, 如氯/溴代多环芳烃(chlorinated/brominated polycyclic aromatic hydrocarbons, Cl/Br-PAHs)等^[7,8]. 研究发现, 生活垃圾焚烧、炼焦、钢铁和有色金属冶炼等工业热处理过程是UP-POPs产生和排放的重要来源^[9~14]. 我国涉及UP-POPs排放的企业众多, 减排压力大^[15,16]. 阐明UP-POPs生成机理是减少或消除UP-POPs排放和降低人体暴露风险的根本所在^[17,18].

研究表明: 在工业热过程中, 二噁英与多氯萘等UP-POPs之间的生成和排放呈现出显著的相关性^[18,19], 这种显著的相关性也预示着实现多种UP-POPs协同减排的可能性. 本文总结了典型工业热过程中UP-POPs的主要生成机理及关键影响因素, 重点阐述了典型过渡金属化合物对PCDD/Fs等UP-POPs生成的影响和作用机制, 以期为发展UP-POPs源头控制技术和协同减排策略提供理论支撑.

2 典型工业热过程中UP-POPs的生成机理

2.1 PCDD/Fs的生成机理

以往的研究表明, 工业热过程PCDD/Fs的生成机制主要包括: 高温气相合成、从头合成机理和前驱体机理^[20,21]. 近年来, PCDD/Fs生成的经典机理有了新的突破: 将实验模拟数据与理论计算结果相结合的研究方法已得到广泛应用^[22~24]. 对于氯酚和氯苯等前驱体在热过程中生成自由基中间体的研究, 能够从分子层面上揭示PCDD/Fs生成机制, 进一步丰富了PCDD/Fs生成理论体系. 相比基于PCDD/Fs生成的经典理论衍生的原料筛选、工艺参数优化和尾端净化等削减技术^[25], 自由基机理为从微观分子层面-阻滞自由基生成的角度实现典型工业过程PCDD/Fs的源头减排提供了理论依据.

有机自由基可能是PCDD/Fs生成反应的重要中间体. 近期研究开展了以2,3,6-三氯酚为前驱体生成PCDD/Fs的自由基机理研究^[22]. 发现苯氧自由基作为反应中间体在PCDD/Fs生成过程中起着重要作用. 结合实验室模拟数据和量子化学计算结果, 进一步证实了在热化学反应过程中, 以氯酚为前驱体形成的有机自由基中间体可经耦合、脱氯、闭环等一系列基元反应生成PCDD/Fs^[22]. Khachatryan等^[26]开展了以2-氯酚

为前驱体生成PCDD/Fs的模拟实验, 结果表明, 虽然PCDDs和PCDFs的生成机理有所不同, 但都涉及自由基反应, 并且在反应体系中检测到了苯氧自由基. 此外, 量子化学计算已成为PCDD/Fs生成机理研究的重要手段. Zhang等^[27]基于分子轨道理论计算提出了以2-氯酚为前驱体生成PCDD/Fs的反应机理. 研究发现反应的主要中间体为2-氯苯氧自由基, 反应途径包括四个基本过程, 即2-氯苯氧自由基的二聚化、H抽取、闭环反应及Cl或H的环内消除反应. 这与Altarawneh等的研究结果相一致, 但反应涉及的潜在势垒却存在着较大的差异^[28].

由结构相似的前驱体经有机自由基中间体生成PCDD/Fs的主要反应步骤如下: 由氯酚等前驱体发生缩合反应, 生成聚合物或自由基中间体; 自由基等中间体发生成环反应; 经氯化或脱氯反应, 形成PCDD/Fs^[29]. 由2,4,6-三氯苯氧自由基经耦合反应生成TCDD(tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin)的途径(图1)可以看出, 首先2,4,6-三氯苯酚中的氯原子被2,4,6-三氯苯氧自由基取代, 形成反应中间体A. 接下来反应中间体A通过消除HCl, 发生闭环反应生成1,3,6,8-TCDD. 或者A中的酚醛H与体系中的自由基($\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$)反应, 生成中间产物B. 反应中间体B可以直接通过消除Cl自由基并发生环化反应而生成1,3,6,8-TCDD, 也可以经Smiles重排反应形成1,3,7,9-TCDD^[30]. 氯苯也是PCDD/Fs生成的重要前驱体. 在氯苯氧化生成PCDFs的过程中, 首先是氯苯分子中键能最弱的C-Cl键发生断裂, 所生成的Cl自由基从氯苯中提取H, 形成3种不同取代位(邻位、间位和对位)氯苯自由基中间体. 在氧气的作用下, 氯苯自由基转化为氯苯氧基自由基. 氯苯氧基自由基与氯苯结合可生成16种不同的中间产物, 如1-氯-2-苯氧基苯、(R)-2-氯-6-苯基-2,4-环己二烯酮和(S)-6-氯-6-苯基-2,4-环己二烯酮, 这些中间体可转化生成PCDFs^[31]. Sommeling等^[32]研究发现, 在330~350℃且氧气存在下, 氯苯经均相气相氯化可以生成大量的PCDF. 对比发现: 前驱体氯苯反应生成的主要产物是PCDF; 而以氯酚为前驱体, 通过氯酚/氯酚自由基反应体系生成的主要产物是PCDD^[33]. 因此, 两种不同类别的前驱体机理存在明显不同.

2.2 PCBs的生成机理

虽然PCBs曾作为工业化学品被生产和使用, 但随

图 1 2,4,6-三氯苯酚与2,4,6-三氯苯氧基经耦合反应生成TCDD^[29,30]

Figure 1 The formation of TCDD from coupling of 2,4,6-trichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenoxy^[29,30].

随着使用禁令的推行,工业热过程的无意生成和排放已逐渐成为PCBs的重要排放源. 研究发现, PCBs与PCDD/Fs的生成机理具有相似性, 即由氯苯等前驱体发生缩合反应生成; 在具备碳源、氯源、催化剂和适宜温度条件下可经从头反应生成^[34-36].

有关PCBs生成机理的研究主要是在实验室模拟进行的. 在PCBs的生成过程中, 自由基中间体扮演着重要的角色. Hirota等^[35]研究发现, 两个1,2,3,5-TeCBz (TeCBz=tetrachlorobenzene)分子可反应生成3,3',4,4',5,5'-HxCB(HxCB=hexachlorinated biphenyl) (PCB-169), 说明前驱体经缩合反应可以生成PCBs. 反应第一步是在1,2,3,5-TeCBz中的5号位C-Cl键断裂, 因为在这个位置, 键离解能最低. 在第二步中, 释放的氯自由基与另一个1,2,3,5-TeCBz分子5位的氯原子反应, 得到一个自由基中间体和一个Cl₂分子. 最后, 3,3',4,4',5,5'-HxCB由

两个1,2,3,5-TeCBz自由基经上述两步反应生成. Altarawneh等^[29]提出了与其类似的均相反应机理, 其中在反应的第二步中, 氯自由基从氯苯中提取的是氢原子而非氯原子.

在非均相前驱体缩合反应机制中, 前驱体1,2,3,5-TeCBz与存在于固体颗粒表面的铜原子结合. Hirota等^[35]证明了铜的作用是双重的: 1,2,3,5-TeCBz吸附到铜团簇上可使体系更稳定, 电荷从1,2,3,5-TeCBz向铜表面的转移削弱了C-Cl键强度, 从而促进PCBs的生成. Schoonenboom等^[37]的模拟焚烧实验证明: 在300~400℃的温度范围内, 大分子碳结构的有机物会生成PCBs, 且在350℃时生成量达到最大值. 作为从头形成途径的一个例子, 图2给出了由芘生成3,3',4,4',5,5'-HxCB的过程. 此外, 从图2也可以看出, 氯自由基在PCBs的形成过程中也起着重要作用. Gullett等^[40]研究表明, 气相中存在的氯自由基的量并不直接与废物中的氯含量相关, 而取决于燃烧条件. 因此, 前驱体缩合反应可能是工业热过程中PCBs的重要生成机理.

2.3 PCNs的生成机理

在2015年, PCNs被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》管控名单. 研究发现, PCNs与其他类二噁英化合物具有相似的毒性, 对环境基质和人体组织中污染物的类二噁英毒性有相当大的贡献^[3,41]. 除商用合成PCNs外, 其也会在许多工业热过程, 如生活垃圾焚烧、炼焦和有色金属冶炼等无意生成, 而这些工业源已逐渐成为环境中PCNs的主要来源^[9,42-44].

目前, 关于工业热过程中PCNs的生成机制已引起了广泛关注. 普遍认为PCNs与PCDD/Fs具有相似的生成机理, 主要包括高温均相反应和低温异相催化反应. 已有研究通过对比分析工业热过程中PCN的同系物分布特征来探讨其生成机理, 并认为同系物间的氯化/脱氯是PCNs生成的重要机理^[18]. Weber等^[36]通过分析同类物分布特征发现, 在垃圾焚烧过程中多环芳烃转化为PCDF包括三个主要反应步骤: 多环芳烃/大分子碳骨架降解、氯化、氧插入. 对于多环芳烃向PCBs和PCNs的转化, 只需要前两个步骤. Iino等^[20]研究了由多环芳烃生成PCDD/Fs和PCNs的机理, 结果表明在CuCl的催化作用下多环芳烃可经低温异相反应生成PCNs.

图2 工业热过程中PCBs的生成机理^[35,38,39]

Figure 2 Formation mechanism of PCBs in industrial thermal process [35,38,39].

PCN也可由前驱体机理形成。研究表明前驱体酚在适宜条件下先经聚合反应生成萘,接着发生氯化反应生成PCNs^[45]。Kim等^[46,47]通过实验室模拟手段探究了垃圾焚烧过程中以氯酚作为前驱体生成PCNs和PCDD/Fs的可能路径。该机理涉及在未取代的邻碳位点上苯氧自由基偶联反应,然后消除CO以产生二氢富瓦烯中间体,二氢富瓦烯再通过H/Cl原子的抽提和重排反应生成萘。在不同氯取代的氯酚中,3-氯酚产生的PCNs和PCDFs的产率最高,2-氯酚生成的PCNs和PCDFs产量最低。

Liu等^[18]系统总结了PCNs由多环芳烃、氯酚等前驱体反应生成的可能途径。氯化/脱氯反应也是PCNs同类物转化的主要机理之一。Wang等^[48]模拟了焚烧烟气中萘在100~350℃温度区间内发生的亲电氯化反应,指出该反应是由铜和铁的氯化物经脱氯-氧氯化循环驱动,并且反应主要发生在萘的1和4位。在加热条件下,CuCl₂和FeCl₃发生脱氯反应分别转化为CuCl和FeCl₂,接着被氧化为氯氧化物和氧化物,从而促进了萘向PCNs的转化。CuCl₂和FeCl₃可作为氯化剂直接诱导萘经氯化反应生成PCNs,也可作为催化剂促进萘转化为PCNs^[48]。Jansson等^[45]在实验室探究了流化床反应器燃后区域不同温度(分别为450、300和200℃)下烟气样品中PCNs的生成量。在所有样品中,PCNs同系物均以低氯代化合物(Mo到TrCN)为主,其百分含量会随氯化度的增加而降低。在200℃时,燃后区域注入萘

会导致PCNs浓度增加,这表明在燃后区域中发生了氯化反应。但是,这种增加仅限于氯化程度最低的同系物(MoCN),这可能是因为停留时间短不足以进行下一步氯化反应。此外,在燃烧不充分的情况下将会生成大量的1,8-DiCN、1,2,3-和1,2,8-TrCN。这些是PAH分解反应或氯酚缩合反应的产物。总体而言,PCNs的形成可能会通过多种途径发生,包括由体系中的萘发生氯化反应生成^[49],从PAHs合成以及氯酚缩合生成^[45]。

2.4 Cl/Br-PAHs的生成机理

氯/溴代多环芳烃(Cl/Br-PAHs)是多环芳烃的卤代化合物,其作为一类新型POPs广泛存在于各种环境介质^[50-52]。研究表明,在一些环境介质中,Cl/Br-PAHs的毒性当量甚至要高于PCDD/Fs^[53]。在金属冶炼与焚烧等工业过程中,原料中的煤炭、线缆皮等有机残留物可为Cl/Br-PAHs的生成提供大分子有机碳源,而聚氯乙烯(PVC)、溴代阻燃剂等为反应提供了氯/溴源,这使得Cl/Br-PAHs作为一种燃烧副产物在工业热过程中无意生成^[11,12]。目前,有关工业热过程中Cl/Br-PAHs生成机理的研究很少。虽然氯化反应被认为是Cl-PAHs的主要生成途径^[54,55],但关于Br-PAHs的生成机理研究尚需深入开展。

有研究指出,在PVC燃烧过程中可以生成Cl-PAHs等多种UP-POPs^[54,56]。Wang等^[54]在管式炉中模拟了PVC燃烧生成Cl-PAHs的过程。结果表明,在600~900℃温度区间内,Cl-PAHs的生成量随温度的升高而增加。这些氯化物可能主要由PVC燃烧过程释放出的氯与前驱体PAHs发生氯化反应形成。Wu等^[16]研究了不同金属冶炼飞灰基质中Cl/Br-PAHs等多种UP-POPs的生成特性。在150~450℃范围内,PCDD/Fs、PCBs和PCNs的浓度都随着温度升高而增加,并且都在350℃达到最大浓度。而Cl/Br-PAHs浓度随温度的变化与其他POPs有所差异,其在250℃时浓度最高。以往的研究表明,某些Cl-PAHs同系物与其母体PAHs同系物之间存在显著的相关性,证实了由PAHs发生氯化反应是Cl-PAHs形成的重要机制之一^[57]。然而,有研究者认为,氯/溴化反应并非是Cl-PAHs的主要生成机理。Jin等^[12]研究了再生铜冶炼烟气和飞灰样品中Cl/Br-PAHs的排放浓度及分布特征,发现Cl-PAHs和Br-PAHs同类物的浓度与其母体PAHs的相关性并不显著,结合反应吉布斯自由能的理论计算结果,推断出氯/溴化反应并

不是再生铜冶炼过程中Cl/Br-PAHs的主要生成机理。Cl/Br-PAHs作为一类近年来备受关注的新型POPs, 其排放源的识别和生成机理的研究尚需深入开展。

3 二噁英等UP-POPs生成的关键影响因素

在工业热过程中, 多种UP-POPs之间具有一定的相关性^[1,58], 这就预示着影响其生成的关键因素存在着一些共性特征。因此, 本部分重点讨论工业热过程中影响UP-POPs生成的关键因素(表1)。尽管这些影响因素主要针对PCDD/Fs, 但由于多种UP-POPs的生成机制具有相似性^[1,71], 这些影响因素可能在其他POPs的生成过程中起着重要的作用, 这将有助于实现UP-POPs的协同减排。

(1) 碳源。二噁英的生成量与飞灰基质中有机碳含量呈现一定的相关性。在反应温度为300℃、含碳量低于4%, 二噁英的生成量与含碳量呈正相关; 而当含碳量高于4%时, 二噁英生成量的变化随碳含量的变化不明显^[59]。Ryan等^[60]对比了不同类型碳源(炭黑、石墨和活性炭)在从头合成反应中生成PCDD/Fs的潜力, 发现以活性炭作为碳源时PCDD/Fs的生成量最大。在合适的反应条件下, 含碳量是PCDD/Fs生成的关键影响因素。

(2) 氯源。从理论上来看, 反应体系中的HCl、Cl₂和金属氯化物等氯化剂都可以为二噁英的生成提供必要的氯源, 均能促进二噁英的生成。Wikström等^[61]研究了氯形态在二噁英从头合成过程中所起的作用, 结果表明不同含氯化合物促进二噁英生成的反应活性从高到低依次为: 固相氯(飞灰中含氯化合物)>HCl>Cl₂。其中, 随着反应体系中Cl₂含量的增加, 二噁英的生成量也随之增加。

(3) 温度及含氧量。反应体系的温度也是二噁英生成的重要影响因素。在从头合成反应中, 二噁英生成量的峰值出现在350℃左右^[21,63,72]。有研究发现, 当氧含量<10%时, PCDD的生成量与氧含量呈正相关关系^[66]。Pekárek等^[67]开展了实验室模拟实验, 发现在富氧气氛(10% O₂)条件下, 主要形成了PCB 126、156、189、169和77。当反应气氛为纯N₂时, PCBs的生成量约为10% O₂实验生成量的1/7。这证实了氧气在PCB的从头合成机理中起着重要作用。

(4) 催化剂。目前, 国内外有关金属化合物催化生

成二噁英的研究主要是以飞灰为基质在管式炉中开展的。Kuzuhara等^[68]开展了从头合成反应中不同金属氯化物对PCDD/Fs生成的催化性能研究, 结果表明CuCl₂是最强的催化剂, 其催化能力远高于其他金属化合物。Fujimori等^[69]研究了不同金属氯化物和金属氧化物对氯化芳烃类有机物生成的催化能力, 发现其催化能力从高到低依次为: CuCl₂·2H₂O>Cu₂(OH)₃Cl>FeCl₃·6H₂O>FeCl₂·4H₂O>CuO>Fe₂O₃>PbCl₂>ZnCl₂>PbO>ZnO。由此可见, 在二噁英生成反应中, 金属氯化物催化生成二噁英的能力要强于金属氧化物, 其中氯化铜具有最强的催化性能。

CuCl₂参与的催化反应可分为Deacon反应和Ullmann反应。在Deacon反应中, 经催化生成的Cl₂具有更高的氯化活性, 进而有效促进氯化反应生成氯代芳烃。在Ullmann反应中, CuCl₂能够催化卤代芳烃经偶联反应生成二噁英^[73]。Takaoka等^[74]利用原位X射线吸收精细结构技术表征了不同化学形态的Cu对氯代芳烃化合物生成的作用机制。在氧氯化循环中, 碳可将CuCl₂还原为CuCl, 再经氯化反应促进二噁英等的生成。CuCl可以被碳还原为元素铜, 也可以被O₂氧化成CuCl₂·CuO和CuCl₂·3Cu(OH)₂等化合物。CuCl与Cl₂反应生成CuCl₂, 从而形成氧氯化循环。而过量的O₂可以将含铜化合物氧化成为CuO, 从而打破氧氯化循环。

锌和铅作为重金属, 广泛存在于飞灰中。飞灰中的锌和铅的含量与氯代芳烃类化合物的浓度呈正相关关系^[69]。Hinton等^[75]通过向飞灰添加含锌化合物以此来研究锌的催化行为。结果表明, 当添加硝酸锌时, 会产生较高浓度的PCDDs。但是, 同时添加硝酸锌和硝酸铜会降低PCDDs含量。这说明当锌与更强的金属催化剂共存于飞灰中时, 硝酸锌可作为反应的抑制剂。Fujimori等^[70]研究发现, ZnO和ZnCl₂在通过前驱体生成氯代芳烃化合物的反应中呈现出热催化活性。锌的热催化活性取决于其化学形态及是否还有其他金属化合物共存。当只有锌存在时, ZnCl₂能够促进氯代芳烃的生成, 而ZnO会抑制氯代芳烃的产生。而当锌与其他金属氯化物(如CuCl₂和FeCl₃)共存时, ZnCl₂则充当了氯代芳烃化合物生成反应的抑制剂。Fujimori等^[76]的研究也建议Pb化合物在催化氯代芳烃有机物生成过程中具有与锌相似的作用机制。Zhang等^[64]利用掺有CrCl₃的模拟飞灰开展了从头合成PCDD/F的研究, 发现在含有CrCl₃的模拟飞灰中PCDD/Fs产量是空白飞灰的

表 1 二噁英等UP-POPs生成的影响因素

Table 1 Factors influencing the formation of UP-POPs

影响因素	对二噁英等UP-POPs生成的影响	参考文献
碳源	当含碳量<4%, 二噁英的生成量与含碳量呈正相关; 当含碳量>4%时, 二噁英生成量的变化随碳含量的变化不明显	[59]
	对比不同类型碳源(炭黑、石墨和活性炭)在从头合成反应中生成PCDD/Fs的潜力, 发现以活性炭作为碳源时二噁英的生成量最大	[60]
氯源	不同含氯化物促进二噁英生成的反应活性从高到低依次为: 固相氯>HCl>Cl ₂	[61]
	当氯含量低于1%时, 二噁英和氯苯的生成量与氯含量之间没有相关性; 当氯含量超过1%时, 污染物的生成速率变大	[62]
温度	在从头合成反应中, 二噁英生成量的峰值出现在350℃左右	[63]
	在250~550℃温度范围内, 二噁英的生成量在350℃出现最大值	[64]
	在300~400℃温度区间内, PCDDs的生成量出现最大值; PCDFs的最高值出现在400~500℃范围内	[65]
含氧量	当氧含量低于10%时, PCDD的生成量与含氧量呈正相关关系	[66]
	在恒定温度(350℃)下, 对比了不同含氧量(0%、5%、10%、20%)对二噁英生成的影响, 发现含氧量为10%时二噁英的生成量达到最大值	[64]
	当反应气氛为富氧(10% O ₂)时PCBs的生成量是纯N ₂ 气氛时的6倍	[67]
催化剂	金属氯化物对氯化芳烃类有机物生成的催化能力大于金属氧化物	[68]
	锌和铅的含量与氯代芳烃类化合物的生成浓度呈正相关关系	[69]
	在250℃时, CuCl ₂ ·2H ₂ O促进萘发生氯化反应的效率分别是CuCl、FeCl ₃ ·6H ₂ O和FeCl ₂ ·4H ₂ O的7.5倍、30.2倍和34.7倍	[48]
	当只有锌存在时, ZnCl ₂ 促进氯代芳烃的生成, 而ZnO则起抑制作用. 而当锌与其他金属氯化物(如CuCl ₂ 和FeCl ₃)共存时, ZnCl ₂ 则充当了氯代芳烃化合物生成反应的抑制剂	[70]
	含有CrCl ₃ 的模拟飞灰中二噁英的生成量是空白飞灰的16.9倍	[64]

16.9倍, 证实了CrCl₃对PCDD/Fs生成的促进作用. 并利用原位X射线吸收精细结构光谱仪考察了PCDD/F生成过程中CrCl₃的化学形态变化, 明确了含铬化合物在PCDD/Fs形成过程中所起的重要作用: (1) 作为无机氯源促进含碳有机物的氯化反应; (2) 在O₂的作用下, 促使大分子含碳有机物的氧化裂解生成PCDD/Fs等有机物^[64].

由此可以看出, 在PCDD/Fs的生成过程中, 金属化合物既可作为反应的催化剂, 也可作为无机氯源促使大分子碳结构有机物发生氯化反应, 从而促进POPs的生成. 过渡金属氯化物在PCDD/Fs等UP-POPs生成过程中的氧氯化作用机理可归纳为: (1) 在加热过程中, 金属氯化物被氧化或氯化成不同价态的中间产物, 并将Cl转移至含碳有机物结构中; (2) 含氯和含氧金属化合物的中间产物可相互转化, 并在一定条件下回到最初的化学形态, 从而形成了氧氯化循环. 过渡金属中间产物间的转化促进了含碳有机物经氯化 and 氧化反应生成PCDD/Fs等UP-POPs. 典型过渡金属化合物在

PCDD/Fs生成过程中的作用机制具有相似性, 都可通过氧氯化循环促进PCDD/Fs等UP-POPs的生成.

4 总结与展望

本文总结了几类典型UP-POPs的生成机理, 重点介绍了PCDD/Fs生成的自由基机理, 发现关于氯酚和氯苯等前驱体在热过程中生成苯氧自由基中间体的研究, 可从分子层面上揭示PCDD/Fs的生成机制. 此外, 过渡金属化合物在PCDD/Fs等UP-POPs生成过程中发挥着重要作用, 其既可作为反应催化剂, 也可作为无机氯源促进UP-POPs的生成. 典型过渡金属化合物在PCDD/Fs生成过程中的作用机制具有相似性, 都可通过氧氯化循环促进PCDD/Fs等UP-POPs的生成. 前期对于PCDD/Fs的生成机理研究相对较多, 而关于其他UP-POPs生成机理的认识较少, 相关研究仍有待深入开展.

本文并未覆盖所有的UP-POPs, 但依据其生成机

理可推定还存在着很多未被识别的UP-POPs, 结合全扫描和非靶标筛查等分析手段对其他潜在UP-POPs进行甄别, 也会是未来的研究热点. 鉴于这些污染物通常是在工业热过程中无意生成, 所涉及的工艺参数复杂、影响因素众多, 工业现场研究难以深入探讨其分子机理, 建立条件可控的实验室模拟平台, 开展分子层面的机理研究可从微观尺度上进一步揭示UP-POPs

的生成机制, 这也是未来深入研究的一个重要方向. 通过实验模拟研究与理论计算相结合来揭示并验证UP-POPs生成机理也是未来研究的重要技术手段. 由于工业热过程中无意生成的UP-POPs的种类众多, 如果对所有污染物开展逐个单一监测, 将需要极大的人力和物力投入, 而基于相关关系识别UP-POPs的监测指示物, 将有助于从监管和监测角度节约监测成本.

参考文献

- Li S, Liu G, Zheng M, Liu W, Li J, Wang M, Li C, Chen Y. *J Hazard Mater*, 2017, 331: 63–70
- Cui L, Wang S, Gao L, Huang H, Xia D, Qiao L, Liu W. *Environ Pollution*, 2018, 234: 876–884
- Park H, Kang JH, Baek SY, Chang YS. *Environ Pollution*, 2010, 158: 1420–1427
- Gaur N, Narasimhulu K, Y PS. *J Clean Prod*, 2018, 198: 1602–1631
- Xu W, Cai Z. *Sci China Chem*, 2015, 58: 1082–1088
- UNEP. Toolkit for identification and quantification of releases of dioxins, furans and other unintentional pops under article 5 of the stockholm convention on persistent organic pollutants. Secondary Toolkit for identification and quantification of releases of dioxins, furans and other unintentional pops under article 5 of the stockholm convention on persistent organic pollutants. 2013. <http://toolkit.pops.int/>
- Jin R, Zheng M, Lammel G, Bandowe BAM, Liu G. *Prog Energy Combust Sci*, 2020, 76: 100803
- Jin R, Yang L, Zheng M, Xu Y, Li C, Liu G. *Environ Pollut*, 2018, 242: 1346–1352
- Yang L, Zheng M, Zhu Q, Yang Y, Li C, Liu G. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 842–850
- Yang Y, Wu G, Jiang C, Zheng M, Yang L, Xie J, Wang Q, Wang M, Li C, Liu G. *Environ Pollut*, 2020, 260: 113946
- Xu Y, Yang L, Zheng M, Jin R, Wu X, Li C, Liu G. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 7334–7342
- Jin R, Liu G, Zheng M, Jiang X, Zhao Y, Yang L, Wu X, Xu Y. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 7945–7953
- Zhong RG, Wang C, Zhang ZT, Liu QC, Cai ZW. *Waste Manage*, 2020, 106: 110–119
- Wang C, Xu J, Yang Z, Zhang Z, Cai Z. *J Clean Prod*, 2019, 232: 1018–1027
- Liu G, Liu W, Cai Z, Zheng M. *J Hazard Mater*, 2013, 261: 421–426
- Wu X, Wu G, Xie J, Wang Q, Liu G, Liu W, Yang L, Zheng M. *Chemosphere*, 2019, 226: 492–501
- Sun Y, Liu L, Fu X, Zhu T, Buekens A, Yang X, Wang Q. *J Hazard Mater*, 2016, 306: 41–49
- Liu G, Cai Z, Zheng M. *Chemosphere*, 2014, 94: 1–12
- Oh JE, Gullett B, Ryan S, Touati A. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 4705–4710
- Iino F, Imagawa T, Takeuchi M, Sadakata M. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 1038–1043
- Wu X, Zheng M, Zhao Y, Yang H, Yang L, Jin R, Xu Y, Xiao K, Liu W, Liu G. *Chemosphere*, 2018, 191: 825–831
- Yang L, Liu G, Zheng M, Zhao Y, Jin R, Wu X, Xu Y. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 4999–5007
- Hou S, Altarawneh M, Kennedy EM, Mackie JC, Weber R, Dlugogorski BZ. *Proc Combust Inst*, 2019, 37: 1075–1082
- Zhang R, Zhuang T, Zhang Q, Wang W. *Sci Total Environ*, 2019, 662: 41–47
- Ooi TC, Lu L. *Chemosphere*, 2011, 85: 291–299
- Khachatryan L, Lomnicki S, Dellinger B. *Chemosphere*, 2007, 68: 1741–1750
- Zhang Q, Li S, Qu X, Shi X, Wang W. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 7301–7308
- Altarawneh M, Dlugogorski BZ, Kennedy EM, Mackie JC. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 2563–2573
- Altarawneh M, Dlugogorski BZ, Kennedy EM, Mackie JC. *Prog Energy Combust Sci*, 2009, 35: 245–274
- Wiater I, Born JGP, Louw R. *Eur J Org Chem*, 2000, 2000(6): 921–928
- Altarawneh M, Dlugogorski B, Kennedy E, Mackie J. *Fire Safety Science*, 2007, 7: 130–130
- Sommeling PM, Mulder P, Louw R. *Chemosphere*, 1994, 29: 2015–2018
- Nganai S, Dellinger B, Lomnicki S. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 13864–13870

- 34 Jansson S, Lundin L, Grabic R. *Chemosphere*, 2011, 85: 509–515
- 35 Hirota M, Takashita H, Kato J, Fuwa A. *Chemosphere*, 2003, 50: 457–467
- 36 Weber R, Iino F, Imagawa T, Takeuchi M, Sakurai T, Sadakata M. *Chemosphere*, 2001, 44: 1429–1438
- 37 Schoonenboom MH, Tromp PC, Olie K. *Chemosphere*, 1995, 30: 1341–1349
- 38 Van Caneghem J, Block C, Vandecasteele C. *Chemosphere*, 2014, 94: 42–47
- 39 Liu PY, Zheng MH, Zhang B, Xu XB. *Chemosphere*, 2001, 43: 783–785
- 40 Gullett BK, Sarofim AF, Smith KA, Procaccini C. *Process Saf Environ Prot*, 2000, 78: 47–52
- 41 Fernandes A, Rose M, Falandysz J. *Environ Int*, 2017, 104: 1–13
- 42 Ba T, Zheng M, Zhang B, Liu W, Su G, Liu G, Xiao K. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 2441–2446
- 43 Liu G, Zheng M, Lv P, Liu W, Wang C, Zhang B, Xiao K. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 8156–8161
- 44 Wang M, Li Q, Liu W. *Environ Pollution*, 2019, 255: 113096
- 45 Jansson S, Fick J, Marklund S. *Chemosphere*, 2008, 72: 1138–1144
- 46 Kim DH, Mulholland JA. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 5831–5836
- 47 Kim DH, Mulholland JA, Ryu JY. *Proc Combust Inst*, 2005, 30: 1245–1253
- 48 Wang D, Zhang H, Fan Y, Ren M, Cao R, Chen J. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 5741–5749
- 49 Jiang X, Liu G, Wang M, Zheng M. *Chemosphere*, 2015, 119: 1091–1098
- 50 Jin R, Liu G, Jiang X, Liang Y, Fiedler H, Yang L, Zhu Q, Xu Y, Gao L, Su G, Xiao K, Zheng M. *Sci Total Environ*, 2017, 593–594: 390–398
- 51 Jin R, Zheng M, Yang H, Yang L, Wu X, Xu Y, Liu G. *Environ Pollution*, 2017, 231: 1601–1608
- 52 Xia Z, Idowu I, Marvin C, Thomas PJ, Johnson W, Francisco O, Stetefeld J, Crimmins B, Fry M, Tomy GT. *Chemosphere*, 2019, 215: 206–213
- 53 Kitazawa A, Amagai T, Ohura T. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 4592–4598
- 54 Wang D, Xu X, Chu S, Zhang D. *Chemosphere*, 2003, 53: 495–503
- 55 Miyake Y, Tokumura M, Wang Q, Amagai T, Horii Y, Kannan K. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 14100–14106
- 56 Elomaa M, Sarvaranta L, Mikkola E, Kallonen R, Zitting A, Zevenhoven CAP, Hupa M. *Critical Rev Anal Chem*, 1997, 27: 137–197
- 57 Horii Y, Ok G, Ohura T, Kannan K. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1904–1909
- 58 Yang Y, Yang L, Wang M, Yang Q, Liu X, Shen J, Liu G, Zheng M. *Chemosphere*, 2020, 255: 126958
- 59 Stieglitz L, Zwick G, Beck J, Bautz H, Roth W. *Chemosphere*, 1989, 19: 283–290
- 60 Ryan SP, Altwicker ER. *Chemosphere*, 2000, 40: 1009–1014
- 61 Wikström E, Ryan S, Touati A, Telfer M, Tabor D, Gullett BK. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 1108–1113
- 62 Wikström E, Löfvenius G, Rappe C, Marklund S. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 1637–1644
- 63 Nganai S, Lomnicki S, Dellinger B. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 368–373
- 64 Zhang M, Fujimori T, Shiota K, Buekens A, Mukai K, Niwa Y, Li X, Takaoka M. *J Hazard Mater*, 2020, 388: 122064
- 65 Wikström E, Ryan S, Touati A, Gullett BK. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 1962–1970
- 66 Addink R, Olie K. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 1586–1590
- 67 Pekárek V, Grabic R, Marklund S, Punčochář M, Ullrich J. *Chemosphere*, 2001, 43: 777–782
- 68 Kuzuhara S, Sato H, Kasai E, Nakamura T. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 2431–2435
- 69 Fujimori T, Takaoka M, Takeda N. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 8053–8059
- 70 Fujimori T, Tanino Y, Takaoka M. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 7678–7684
- 71 Liu G, Zheng M, Jiang X, Jin R, Zhao Y, Zhan J. *Chemosphere*, 2016, 144: 420–424
- 72 Lomnicki S, Dellinger B. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 4387–4395
- 73 Gullett BK, Lemieux PM, Dunn JE. *Environ Sci Technol*, 28: 107–118
- 74 Takaoka M, Shiono A, Nishimura K, Yamamoto T, Uruga T, Takeda N, Tanaka T, Oshita K, Matsumoto T, Harada H. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 5878–5884
- 75 Hinton WS, Lane AM. *Chemosphere*, 1992, 25: 811–819
- 76 Fujimori T, Tanino Y, Takaoka M. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 2169–2176

Formation mechanism of unintentionally produced persistent organic pollutants in industrial thermal processes

Yuanping Yang^{1,2}, Lili Yang¹, Guorui Liu^{1,2,3}, Minghui Zheng^{1,2,3*}

¹ State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China

*Corresponding author (email: zhengmh@rcees.ac.cn)

Abstract: Persistent organic pollutants (POPs) can be unintentionally produced and emitted in industrial thermal processes. The investigation of their formation mechanism is the basis for the development of source reduction technologies. In this paper, we found some new breakthroughs in the theory of dioxin formation on the basis of literature. The research on the formation of free radical intermediates from precursors such as chlorophenols and chlorobenzenes in thermal processes can reveal the formation mechanism of dioxin at the molecular level, which enriches the theoretical system of POPs formation. It is also found that the type and content of carbon sources, chlorine sources and catalytic metals are the key factors influencing the generation and emission of typical unintentional POPs in industrial thermal processes such as incineration and metallurgy. This paper also highlights the key role of transition metal chlorides in the generation of POPs, which can serve as not only a catalyst for the reaction, but also an inorganic chlorine source to chlorinate organic compounds with macromolecular carbon structures, thus promoting the formation of POPs. This review can provide important theoretical basis for the source control of POPs.

Keywords: industrial thermal processes, PCDD/Fs, PCBs, PCNs, formation mechanism

doi: [10.1360/SSC-2020-0148](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0148)