

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.09.2016012704

夏科学,倪余文,张海军,等.纸浆氯漂白过程中二噁英的来源及生成机制研究进展[J].环境化学,2016,35(9):1823-1832

XIA Kexue, NI Yuwen, ZHANG Haijun, et al. Sources and formation mechanisms of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in the process of pulp bleaching with chlorine[J].Environmental Chemistry, 2016, 35(9): 1823-1832

纸浆氯漂白过程中二噁英的来源及生成机制研究进展*

夏科学 倪余文 张海军 陈吉平**

(中国科学院大连化学物理研究所,大连,116023)

摘 要 造纸过程中会产生大量的二噁英,本文从动力学和热力学角度综述了国内外制浆和氯漂白过程中二噁英的主要来源及反应机理.二噁英生成的途径主要包括二苯并对二噁英或二苯并呋喃的直接氯化、由前驱体转化为二苯并对二噁英或二苯并呋喃或其类似物再氯化、由外源氯酚直接缩合.同时讨论了未漂浆卡伯值、漂白中氯的用量、体系 pH 值、反应时间、温度等因素对二噁英生成的影响,可为有效地控制造纸过程中二噁英的生成提供参考.

关键词 造纸,二噁英,氯漂白,机理.

Sources and formation mechanisms of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in the process of pulp bleaching with chlorine

XIA Kexue NI Yuwen ZHANG Haijun CHEN Jiping**

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China)

Abstract: Pulp and paper industry produces large amounts of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs). This paper reviews the mechanisms of PCDD/Fs formation in pulping and chlorine bleaching in detail from the point of kinetics and thermodynamics. There are three main mechanisms: direct chlorination of dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran (DBD/F), chlorination of DBD/F or DBD/F analogs transferred from other precursors, and condensation from chlorophenols. Meanwhile, the Kappa number of unbleached pulp, chlorine dosage, pH, reaction time, temperature and other factors on the formation of PCDD/Fs are discussed, which provide some references to effective control of PCDD/Fs formation in the papermaking process.

Keywords: papermaking, PCDD/Fs, chlorine bleaching, mechanisms.

二噁英(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, PCDD/Fs)对人体具有不可逆的致癌、致畸、致突变“三致”毒性,研究发现二苯并对二噁英或二苯并呋喃环上 2,3,7 和 8 位同时被氯原子取代的同类物毒性较大,其中 2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英(2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, 2,3,7,8-TCDD)是迄今为止已知的毒性最强的化合物^[1-2]. 因此自从 20 世纪 80 年代初开始在纸厂废水、纸产品、纸厂附近沉积物和河流生物体中发现 PCDD/Fs 的踪迹后,迅速引发了美国、芬兰、瑞

2016 年 1 月 27 日收稿(Received: January 27, 2016).

* 国家自然科学基金(21577140)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(21577140).

** 通讯联系人, Tel: 0411-84379562, E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

Corresponding author, Tel: 0411-84379562, E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

典、德国、日本和加拿大等国家的广泛关注^[3-16]。1985 年美国环保署 (Environmental Protection Agency, EPA) 实施的“国家二噁英研究”发现, 一些纸厂下游的鱼体内检测出 2,3,7,8-TCDD, 首次表明采用氯漂工艺的纸厂是产生 PCDD/Fs 的来源之一^[17]。随后在 5 家典型氯漂白纸厂的污泥、废水和漂白后的纸浆中均发现了 PCDD/Fs, 进一步确认了纸厂是产生二噁英的来源之一, 并且主要产生于漂白车间^[7,18]。深入研究发现纸浆漂白过程中生成的 PCDD/Fs 主要以 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃 (2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran, 2,3,7,8-TCDF) 为主^[6], 其与垃圾焚烧及其他 PCDD/Fs 排放源的分布模式明显不同, 且不同氯取代的 PCDD/Fs 具有不同的来源和生成机制^[19]。

含氯漂白剂 (如氯和次氯酸盐) 因来源丰富, 漂白效率较高而成本偏低, 一直是纸浆漂白的主要化学品。在纸浆氯气漂白过程中, 氯气既是氧化剂, 又是氯化剂^[20]。由于传统的含氯漂白会产生大量的可吸附性有机卤化物 (Absorbable organic halogen, AOX)^[21] (特别是其中存在有剧毒 PCDD/Fs), 为减少环境危害, 自上个世纪八九十年代开始, 在发达国家元素氯漂白逐渐被无元素氯漂白 (Elemental chlorine free, ECF)、全无氯漂白 (Total chlorine free, TCF) 和生物漂白所取代。但我国造纸资源和产业结构与发达国家不同, 制浆原料主要包括木浆、非木浆和废纸浆^[22], 漂白工艺中次氯酸盐单段漂白或氯化-碱处理-次氯酸盐多段漂白还占有相当一部分比重。要达到减排和消除的目的, 除了进行污染调查和工艺探讨外, 最重要的是弄清楚这些剧毒有机氯化物产生的机理, 了解清楚其具体的来源和生成机制, 从而能够从源头上减少或消除这些物质的产生。

从 PCDD/Fs 生成的途径来看, 主要有如下 3 种方式: 二苯并对二噁英或二苯并呋喃 (Dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran, DBD/F) 直接氯化、由前驱体转化为 DBD/F 或其类似物再氯化、由外源氯酚直接缩合。此外, 工艺中的一些具体因素也直接影响 PCDD/Fs 的生成, 如未漂浆卡伯值、未漂浆的洗涤、漂白中氯的用量、体系 pH 值、反应时间、温度等。本文总结制浆和氯漂白中 PCDD/Fs 来源和生成机制的研究进展。

1 PCDD/Fs 的生成机理

1.1 由 DBD/F 直接氯化为 PCDD/Fs

从发现纸厂产生大量 PCDD/Fs 至 80 年代末, 美国空气与水流改善理事会 (National Council on Air and Stream Improvement, NCASI) 和加拿大制浆造纸工业协会 (Pulp and Research Institute of Canada, PAPRICAN) 等对纸厂进行了大量详细的调研。与此同时对机理的研究也逐渐进行, 首先是 Allen 等发现添加油基消泡剂的未漂浆氯化产生更多的 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF, 提出油基消泡剂可能是漂白车间中生成 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 的间接来源^[23]; 检测发现所添加的 3 种油基消泡剂中存在 DBF (可能存在 DBD), 因此推断油基消泡剂虽本身不存在 TCDD 和 TCDF, 也不是形成 TCDD 和 TCDF 的前体物质, 但因为携带了前体物质 DBF 和 DBD 而引起了 PCDD/Fs 的生成^[24]。并且 Voss 等观察到氯化后纸浆中的 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 量与添加油基消泡剂的量呈线性关系, 当对油基消泡剂进行净化除去其中的前体物质后, 发现氯化后纸浆中 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 的量相对于对照组没有变化^[25], 进一步说明油基消泡剂中的 DBD 和 DBF 确实是生成 TCDD 和 TCDF 的前体物质, 生成途径如图 1 所示。

调查发现化学木浆氯漂过程中产生的 PCDD/Fs 主要由 2,3,7,8-TCDD、2,3,7,8-TCDF 和 1,2,7,8-TCDF 组成^[6]。而早在 1976 年 Gray 等^[26]就报道在酸性条件下直接氯化 DBF 生成的 2,3,7,8-TCDF 与 1,2,7,8-TCDF 物质的量之比为 2:1, 这恰与纸浆氯漂生成 TCDF 异构体的比例一致, 这表明 DBF 在氯漂过程中通过直接氯化形成 TCDF。进一步的实验发现 DBF 普遍存在, 不仅存在于油基消泡剂, 实验室空气、水甚至木材中都存在 DBF, 当采用水蒸气蒸馏-萃取法除去未漂浆中的 DBF 后, 产生 2,3,7,8-TCDF 量减少了 90%, 由此进一步证明 DBF 是产生 TCDF 的主要前体物质, DBF 的直接氯化是产生 TCDF 的主要路径^[25]。

由于油基消泡剂中的 DBD 含量极低, 索氏提取液中又存在大量共萃取组分干扰 DBD 的检测, 当时还未能准确确认 DBD 的存在, 对于 DBD 作为二噁英的前体物质的证据不如 DBF 充分。但随后 NCASI 检测出了未漂浆中的 DBD^[27], Vanness 等^[28]采用水蒸汽蒸馏-氧化铝柱前处理消除了共萃取组分的干

扰,运用 GC-LRMS/HRMS 准确检测出了消泡剂和纸浆中的 DBD 和 DBF 含量;实验发现氯漂白中生成 TCDD 和 TCDF 的量与添加的 DBD 和 DBF 分别呈线性关系,由 DBD 转化为 TCDD 的转化率(5.8%)是由 DBF 转化为 TCDF 的转化率(0.94%)的 6 倍^[27],这与 1990 年 Lafleur 等^[29]计算得出的结果基本一致;虽然 DBD 含量远低于 DBF,但是其反应活性极高.因此证实了 DBD 是纸浆氯漂中生成二噁英的前体物质.

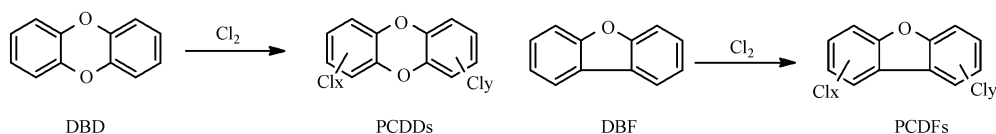


图 1 由 DBD/F 直接氯化为 PCDD/Fs 示意图

Fig.1 Formation of PCDD/Fs from direct chlorination of DBD/F

NCASI 对 23 个漂白车间产生 2,3,7,8-TCDD/Fs 的集中调查显示 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 形成于多段漂白的氯化阶段(C 段),增加前体物质 DBD 和 DBF 或加大氯的用量都会促进 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 的生成^[30-31]. Lafleur 等将 C 段纸浆中 2,3,7,8-TCDD/F 及其他主要的 PCDD/Fs 与经过碱处理(E 段)后的样品比较,发现二者并没有持续增长或减少的趋势^[29],也证明了 E 段对于 PCDD/Fs 基本无影响.从反应本质来看,DBD/F 的直接氯化是 Cl^{δ+}或 Cl⁺对苯环的亲电取代,由于氯水中的平衡,酸性能增加 Cl^{δ+}或 Cl⁺浓度,因此增加反应的活性,这从理论上解释了二噁英为何主要在酸性强的 C 段产生.在氯化过程中环境介质对 DBD/F 转化存在影响,Kringstad 等发现当 DBD 在水中进行氯化时,生成的两个主要的异构体 2,3,7,8-TCDD:1,2,7,8-TCDD 物质的量之比为 60:40;当把 DBD 添加到纸浆中氯化时,却只形成极少的 1,2,7,8-TCDD.而 DBF 的氯化则不受介质的影响,均产生同样的异构体分布模式和比例^[32-33].原因可能是 DBD 环中的两个氧原子与纸浆中纤维素、半纤维素存在较强氢键,氧原子上的位阻影响了氯对氧原子邻位芳环的亲电取代,因此限制了 1,2,7,8-TCDD 的形成.而 DBF 由于分子中只有一个氧原子形成氢键,位阻的影响相对较小,因此在水中和在纸浆中得到一致的异构体分布^[27,32].

但 DBD/F 的直接氯化并非是产生 PCDD/Fs 的唯一途径,Dallons 等通过纸厂调查计算,发现 2,3,7,8-TCDD 可能还来自于其他前体物质^[30-31]. Lafleur 等提出在氯化阶段 PCDD/Fs 的形成存在两种或两种以上机理,一种是 C 段由相应前体物质 DBD/F 直接氯化;另一种是由主要特征为不可提取的其他前体物质形成.并且还推导出将近 50%的 2,3,7,8-TCDD 来自这些不可提取的前体物质,但 2,3,7,8-TCDF 的形成则约 90%来自于 DBF 的直接氯化^[29],这也与 Voss 等^[25]的实验结果相吻合.在过程动力学方面,1993 年 Dimmel 等^[34]将 DBD 和 DBF 吸附在棉短绒上,观察其芳环的逐步氯化,发现 DBD/F 氯化速度很快,一般氯化时间 10 min 后体系中剩余 DBD/F 基本保持不变,且 DBD 比 DBF 的反应活性高很多;Mono-、Di-、Tri-PCDFs 逐渐向 Tetra-PCDFs 转化,PCDFs 的相对含量呈现规律的时间函数关系,这表明 DBF 可能是生成 PCDFs 的基本前体物质;而氯化生成的低氯代 PCDDs 较少,推测原因可能一是由于 DBD 更高的反应活性,其可能直接快速转化为高氯代的 PCDDs,从而观察不到低氯代的 PCDDs;二是可能存在其他形成 PCDDs 的机理,PCDDs 的生成机理较 PCDFs 复杂^[34].

1.2 由前驱体转化为 DBD/F 或其类似物,再氯化生成 PCDD/Fs

1.2.1 由木素酚类作为前驱体

上述证据证明形成 PCDD/Fs 的主要机理是其对应 DBD/F 的直接氯化,未漂浆中的 DBD/F 除了来自环境的污染和木材本身外,还可能由其他组分转化为 DBD/F 或其类似物,然后在 C 段氯化生成 PCDD/Fs.木素是由苯丙烷结构单元组成的三维高分子网状化合物,其中主要包括愈创木基丙烷单元、紫丁香基丙烷单元和对羟基苯丙烷单元.木素本身具有氧芳环结构,可能成为 DBD/F 结构的来源之一.

由于木素结构复杂,经过制浆后其结构仍然难以直接进行研究,因此大量的研究都是从木素模型化合物着手.经过化学制浆,木素降解生成大量的酚类,由于其与残余木素的 π - π 堆积作用,这些酚难以

洗净而被带入漂白阶段^[35],这些酚类不仅对 AOX 的生成有很大贡献,对 PCDD/Fs 的生成也有很大作用^[36]. 1992 年 Hrutfiord 和 Negri 从对甲基苯酚生成具有二苯并呋喃骨架的“Pummerer’s ketone”中得到启示,推测从对羟基苯甲醇(*p*-Hydroxybenzyl alcohol)出发,可以以同样的过程形成 DBF 结构,DBD 结构可以通过自由基正离子偶联形成^[37]. 先通过木素酚氧化偶联形成 DBD/F 结构,然后芳环侧链发生氯取代形成 PCDD/Fs 并从木素基质中释放出来(图 2).

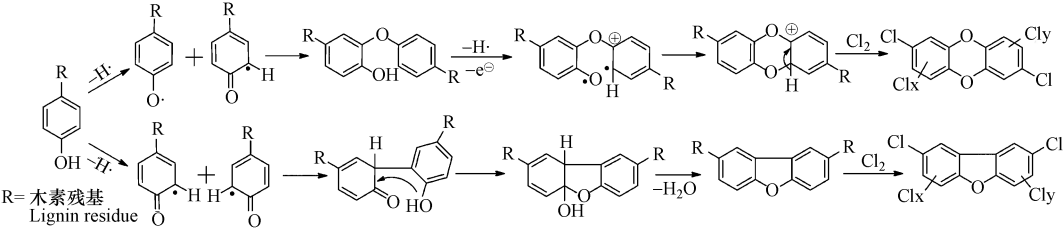


图 2 PCDD/Fs 可能的形成路径^[38]

Fig.2 The possible formation pathway of PCDD/Fs^[38]

为了验证这种木素作为 PCDD/Fs 的来源的机理,Hrutfiord 和 Negri^[38] 首先进行碱性铁氰化物催化对羟基苯甲醇氧化偶联实验,发现氧化偶联后生成大量的 PCDD/Fs,而氯酚直接氯化和不添加氯酚的空白组均产生可忽略量的 PCDD/Fs,证明氧化偶联确实对生成 PCDD/Fs 起到了作用. 而后延伸到木素残基香豆醇(*p*-Coumaryl alcohol)、松柏醇(Coniferyl alcohol)和香豆醇:松柏醇物质的量之比 1:1 混合物的氧化偶联-氯化实验,发现香豆醇较松柏醇产生较多 PCDD/Fs;根据软木木质素和压缩木木质素中香豆醇和松柏醇含量的不同,作者比较了这两种木浆氯化所得二噁英情况,结果产生 PCDD/Fs 与其中香豆醇的量正相关,说明愈创木基的木质素不是一种有效的二噁英前体物质(上述化合物结构如图 3 所示). 因此总结提出木素残基需要苯环 2 位和 6 位不被取代,并且在苯环 4 位有可被氯正离子取代的基团存在,如—H, α -氧取代的侧链(—CHOH—、—CHO、—COOH、—CH=CHCOOH),不能是—CH₂—或—CH₃.

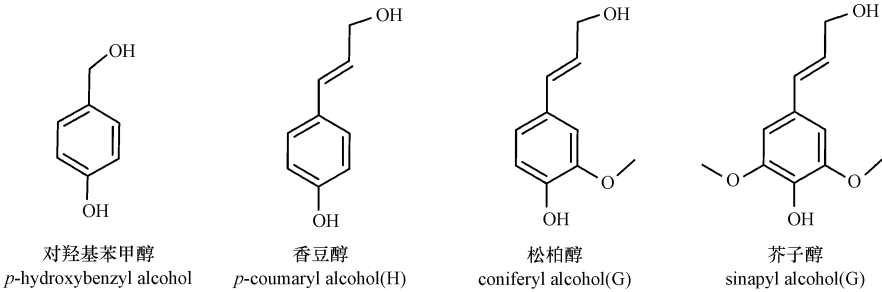


图 3 几种代表性的醇

Fig.3 Several representative alcohols

1.2.2 由氯酚类作为前驱体

未漂浆中存在大量的木素残基,漂白时会产生大量的氯酚,虽有人提出这些氯酚会在 E 段缩合形成 PCDD/Fs,但是实验发现 PCDD/Fs 主要形成于 C 段^[33],并且化学木浆氯漂中产生的主要是 2,3,7,8-TCDD、2,3,7,8-TCDF 和 1,2,7,8-TCDF,这也与氯酚碱缩合形成的异构体分布模式不同. 但是氯酚也可能通过其他的机理,如 C 段氧化偶联-氯化形成其它 PCDD/Fs.

为了验证氯酚是否为 PCDD/Fs 的前体物质,90 年代初 Hise 等对软木浆添加 2,4,5-三氯酚进行氯漂白,Tetra、Penta-、Hexa-和 Hepta-CDD 均在 C 段大量形成,但 2,3,7,8-TCDD 的量有轻微减少,而 2,3,7,8-TCDF 和总 TCDF 的量均明显减少;而添加 4,5-二氯邻苯二酚的结果是 2,3,7,8-TCDD 和总的 TCDD 的量均显著提升,2,3,7,8-TCDF 和总 TCDF 的量减少;添加木素降解产物愈创木酚进行氯漂白,也是促进了 PCDDs 但是抑制了 PCDFs 的形成. 由于添加后 TCDD/Fs 生成量并未明显增加,所形成的同类物分布模式不同,得出纸浆漂白中氯酚的偶联不是 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 形成的主要路径^[39].

Luthe 等^[40]对未漂浆添加 4-氯酚、2,4-二氯酚和苯酚进行实验,结果发现添加组和空白组生成的 TCDD/Fs 并无明显差异,并且生成 TCDD/Fs 的量与添加的氯酚并无依赖关系存在,由此得出结论氯酚不是 TCDD/Fs 的前体物质,强调 TCDD/Fs 的前体物质是其未氯化的 DBD/F,这一点与 Hise 结论^[39]相同.

1994 年 Rajan 等^[35]研究了木素酚与氯酚间的关系,将合成的木素模型化合物 1、2、3、4、5(结构式见图 4)分别进行一次添加氯化(One charge addition)和多次滴加(Dropwise addition)氯化实验,发现采用多次滴加氯化方法可有效减少多氯酚和 PCDD/Fs 的形成;化合物 1、2、3 在一次添加氯化 and 多次滴加氯化时均只发生去甲基化、苯环 4 位侧链取代(对于 1 和 2)和芳环氯亲电取代反应,而只有化合物 4 除了生成这些反应的产物外,还生成了预二噁英(Predioxins)和预二苯并呋喃(Predibenzofurans).

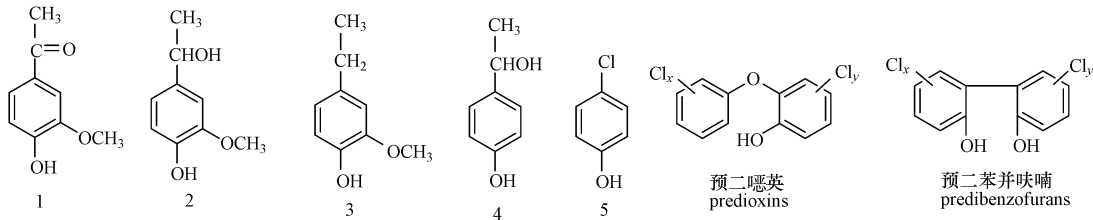


图 4 几种化合物结构式^[35]
Fig.4 structural formula of some related compounds^[35]

随后化合物 2、4 和 5 氯化对比实验发现,化合物 2 一次添加氯化 and 化合物 4 的多次滴加氯化均未检测出 TCDD 和 TCDF;只有在一次添加氯化时,化合物 4 和 5 生成大量的 TCDDs 和 TCDFs,这其中没有对称的 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF. 作者推断这些产物的形成是由于化合物 4 的苯环 4 位侧链上具有 α -羟基,可被氯取代而变为 4-氯酚(化合物 5),然后化合物 5 氧化偶联-氯化产生不对称的 TCDD/F,化合物 5 是其中一种原位生成的 TCDD/F 前体物质. 这与 1991 年 Marwah 等^[41]提出的猜想——氯酚 C 段介导的氧化偶联是漂白中二噁英形成的主要来源,4-氯酚在 PCDD/Fs 的形成过程中起着中枢作用,相一致. Rajan 总结出 4-羟基苯丙烷结构单元是纸浆氯漂白中生成 PCDD/Fs 的基本来源,对这种结构的基本要求有两个:(1)苯环 4 位具有 α -羟基基团,保证氯亲电取代苯环 4 位的进行;(2)苯环 2 位和 6 位不被取代,保证酚的氧化偶联顺利进行. 这一点对结构的要求与 Hrutfiord 和 Negri 的结论相似,但机理上略存在不同,前者是木素酚类氧化偶联形成 DBD/F 结构后再氯取代生成 PCDD/Fs,而此处提出还可以木素酚类先氯取代形成氯酚,再氧化偶联形成 DBD/F 结构后再继续氯取代形成 PCDD/Fs.

1.3 由外源氯酚直接缩合为 PCDD/Fs

自从 20 世纪 30 年代多氯酚开始作为杀菌剂、杀虫剂等农药时,PCDD/Fs 就是氯酚制造业中一种非故意生产的副产物^[42];1980 年 Johnson 将五氯酚防腐剂涂覆在木材的表层,光照射下检测到五氯酚光解缩合形成的八氯代二苯并对二噁英(Octachlorodibenzo-*p*-dioxin, OCDD)^[43];1989 年 Svenson 发现 2,4,5-三氯酚的过氧化氢/过氧化氢酶介导反应可生成少量 2,3,7,8 位取代的 PCDD/Fs 及其他衍生物^[44];Öberg 和 Rappe^[45]运用体外过氧化氢/过氧化氢酶催化了 2,4-二氯酚、2,4,5-三氯酚、2,3,4,6-四氯酚和五氯酚等 8 种氯酚,它们均形成了 PCDD/Fs,其中 1 g 五氯酚可形成 0.1 mg OCDD,其余 PCDD/Fs 分布模式与具体反应的氯酚有关,证明了氯酚的生物化学转化可以形成 PCDD/Fs;近来 Lomnicki 等^[46]进行邻苯二酚的高温气相裂解反应,运用在线 GC/MS 在富氢环境中观测到产物中存在二噁英. 这些反应虽然条件各有不同,但是都证明氯酚与 PCDD/Fs 之间存在一定的联系,在合适的条件下可以直接转化为 PCDD/Fs.

而在造纸工业中,90 年代初期由于锯木厂用多氯酚防腐剂处理木材,导致加拿大西海岸纸浆、废水和污泥中六氯代二苯并对二噁英(Hexachlorodibenzo-*p*-dioxin, HexaCDD)含量急剧上升,Luthe 等首先运用气相色谱分析配方中不仅存在主要成分 2,3,4,6-四氯酚和五氯酚,还存在少量的多氯代苯氧基苯酚(Polychlorinated phenoxyphenol, PolyCPP). 用快速柱层析分离得到 2,3,4,6-四氯酚和五氯酚纯品后用于制浆蒸煮和漂白对比实验,发现二者未对 hexaCDD 的形成有明显贡献,即 HexaCDD 并不是通过四氯酚

自缩合或五氯酚自缩合-水解形成,实际起作用的是配方中存在的少量的 PolyCPP,在制浆的蒸煮阶段,其可以通过直接缩合或者经过 Smiles 重排后形成 HexaCDD^[47](形成途径如图 5 所示)。

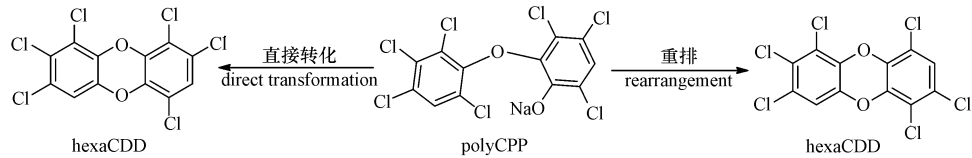


图 5 两种可能的 HexaCDD 形成机理^[47]

Fig.5 Two possible formation mechanisms of HexaCDD^[47]

随后 Luthe 等^[48]又对造纸过程中纸浆和废水中 OCDD 的形成和破坏机理进行研究,发现 OCDD 不仅来自于环境的沉积,其还可能来自于以五氯酚为主要成分的杀菌剂. 工业级的五氯酚杀菌剂中含有二噁英(主要是 OCDD)和预二噁英(Predioxins),在制浆过程中,这两种杂质分别经历两种不同且相竞争的反应:预二噁英通过脱 HCl 而转化成相应的二噁英,而高氯代的二噁英在碱性条件下可能因为水解而被破坏. 作者对原料添加 OCDD,分别模拟进行硫酸盐制浆、热机械制浆和化学热机械制浆,发现硫酸盐法中极度碱性的蒸煮条件造成了大量(约 98%)OCDD 被破坏,可能因为被水解;而热机械制浆和化学热机械制浆中情况得到极大的好转. 随后作者对原料添加五氯酚,分别模拟进行硫酸盐制浆、热机械制浆和化学热机械制浆,发现五氯酚通过形成对应的九氯代苯氧基苯酚(Nonachlorinated phenoxyphe- nol, NonaCPP)进而形成 OCDD,这与四氯酚先形成七氯代苯氧基苯酚(Heptachlorinated phenoxyphe- nol, HeptaCPP)后脱 HCl 形成 HexaCDD 机理相同.

1.4 其它造纸过程中 PCDD/Fs 形成机理

以上造纸过程中 PCDD/Fs 的生成机理都是基于木浆而得出的,在非木浆造纸和废纸造纸中 PCDD/Fs 的生成机理下面将做论述. 在废纸造纸中,由于所用原料是废纸产品,与各种原料制浆造纸生成 PCDD/Fs 分布模式不同,印刷墨、五氯酚和其钠盐增大了 PCDD/Fs 的生成量,其中主要以高氯取代的 Hexa-、Hepta-和 Octa-CDD 为主^[49];从物料平衡来看,PCDD/Fs 绝大部分来自于废纸,脱印刷墨可脱除大部分 PCDD/Fs,回收得到的纸浆中 PCDD/Fs 的含量比原废纸少 3 倍^[50].

在非木浆造纸中,由于资源分布和经济环境差异,我国造纸工业的原料结构组成呈现多元化^[22],我国是非木浆的主要生产国. 木材和非木材(竹、麦、稻、芦苇、甘蔗渣等)本身成分和结构的差异可能导致纸浆、废水和污泥中 PCDD/Fs 的含量和分布模式不同. 1997 年 Zheng 等^[51]报道了我国北方 5 家以非木材为原料造纸厂的 PCDD/Fs 水平,证实了其相对含量和同类物分布模式与木浆不同. 同时实验室模拟工业次氯酸盐单段漂白过程,添加 DBD、DBF 和氯酚的实验组相对于对照组产生 PCDD/Fs 并没有明显不同,因此作者认为这 3 种物质均不是非木浆次氯酸盐单段漂白中生成 PCDD/Fs 的前体物质. 两年后 Zheng 等开展苇浆次氯酸盐和氯气漂白生成 PCDD/Fs 的机理研究,次氯酸盐漂白结论与前保持一致,在氯气漂白中添加氯酚和氯苯均未促进 PCDD/Fs 的生成,而 DBD/F 能氯化生成 PCDD/Fs,证实了苇浆中 DBD/F 的直接氯化确实能生成 PCDD/Fs^[52]. 2001 年 Zheng 等^[53]又对一家以芦苇作为原料的造纸厂原料、各阶段产物、终产物和废水中 PCDD/Fs 含量做了详细分析,发现检测到的 PCDD/Fs 主要来自于被 PCDD/Fs 污染的原料苇浆. 2012 年 Wang 等^[54]对我国 6 家以非木浆为原料造纸厂的不同非木浆原料、多段漂白各工序段产物、废水、纸产品和污泥中 PCDD/Fs 含量的变化和分布做了详细研究,发现氯化段和次氯酸盐漂白段都使二噁英生成量增加,而碱法蒸煮和碱处理段使二噁英含量减少. 2014 年 Wang 等在实验室模拟麦草浆次氯酸盐漂白,发现次氯酸盐漂白过程中有少量 PCDD/Fs 生成^[55];在实验室氯气漂白动力学实验中,作者发现随着时间的增加,低氯取代的 PCDD/Fs 逐渐氯化为高氯取代的 PCDD/Fs, PCDFs 的形成比 PCDDs 的形成快,并且 Tetra- 到 Octa-CDFs 的生成符合一级动力学方程,证明了氯的亲电取代是决速步骤^[56].

非木材原料(竹、麦、稻、芦苇、甘蔗渣等)与木材原料相比,其木素含量少,硅质和有色成分多;在制浆和漂白工艺方面也与木材原料存在不同^[54]. 总的来说,由于国外很少以非木浆作为造纸原料,有关草浆单段漂白和多段漂白过程中二噁英的生成状况国内学者虽有报道,但大多停留在宏观的调查水平,发

现非木浆漂白中生成 PCDD/Fs 的含量与分布模式与木浆的不同,所提出 PCDD/Fs 的生成机理只是与木浆类比的推测,对非木浆氯漂白生成二噁英的机理研究接近空白,相关领域还存在很多有待探讨的科学问题。

2 影响氯漂白过程中 PCDD/Fs 生成的主要因素

从以上 PCDD/Fs 的反应机理可看出,造纸过程中 PCDD/Fs 的生成过程非常复杂,原料的不同、原料所受到的环境的污染、制浆蒸煮、氯漂白的各个工序段等每个条件的细微变化都可能带来 PCDD/Fs 生成量和产物分布模式的变化,甚至带来生成途径的变化。

影响氯漂白过程中 PCDD/Fs 生成的主要因素主要有纸浆卡伯值、氯用量、反应 pH、温度、时间等,为了更好地了解造纸过程中 PCDD/Fs 的生成机制,有必要对反应中这些重要因素进行探讨。

纸浆的卡伯值表征了纸浆中残余木素成分的多少,漂白中生成 AOX 与卡伯值呈线性关系,但是作为纸浆漂白特征 PCDD/Fs 的 TCDD/Fs 却与纸浆卡伯值无关^[27]。另外,加强未漂浆的洗涤,可以除去部分前体物质,减少 PCDD/Fs 的生成^[36]。

目前已知影响 PCDD/Fs 生成的两个最重要因素是前体物质 DBD/F 含量和氯的用量。DBD/F 含量除受到多种环境因素的影响,还与原料本身有关。在氯漂中 TCDD/Fs 的生成与 DBD/F 线性相关,用部分二氧化氯取代氯气进行漂白时,2,3,7,8-TCDD/F 的生成量依旧与相应前体物质 DBD、DBF 线性相关,但是当全部用二氧化氯取代氯气进行漂白时,DBD、DBF 的作用不明显,高剂量的 DBD 和 DBF 也只是产生可忽略量的 2,3,7,8-TCDD 和实验室背景水平的 2,3,7,8-TCDF^[57],证明用二氧化氯漂白确实可以减少二噁英的生成。此外,由于 ClO_2 具有强氧化性,能够攻击二噁英的醚键,进而破坏二噁英的结构^[58],使二噁英发生部分降解^[59],这也是无元素氯漂白兴起的原因之一。而 TCDD/Fs 的生成与分子氯的用量呈 S 曲线相关,当氯用量达到一定的门槛(如为 0.17)后,TCDD/Fs 随氯用量迅速上升^[27]。在王雪丽等^[55]实验室模拟麦草浆次氯酸盐漂白过程中却发现,在较高次氯酸盐用量条件下 PCDD/Fs 浓度降低,推测高次氯酸钠用量对 PCDD/Fs 的生成有一定的抑制,或者对生成的 PCDD/Fs 有降解作用。此外,采用少量多次的加入方式比一次大剂量的加入氯生成的二噁英少^[35]。

反应时间、温度、体系 pH 等也间接影响反应中各物种的反应活性和反应平衡的移动,进而影响到 PCDD/Fs 的生成状况。一般 DBD/F 氯化速度很快,10 min 后体系中剩余 DBD/F 基本保持不变,随时间延长低氯代 PCDD/Fs 逐渐转化为高氯代的 PCDD/Fs,当进行 2 h 后基本就完成^[34]。反应温度也基本维持在室温,在 Wang 等^[56]研究的麦草浆氯气漂白实验中发现增加反应的温度促进了低氯取代 PCDD/Fs 形成,但是极大减少了 Tetra-到 Hepta-CDDs 和 Penta-到 Octa-OCDFs 的形成。体系 pH 直接影响反应中氯正离子的活性,还可能对生成的 PCDD/Fs 有一定的稳定或降解作用,对反应的影响极大,一般低的 pH 值促进 PCDD/Fs 的生成,因此在一定的工业要求下可适当增大体系 pH(如 $\text{pH}=3$ ^[56])来减少 PCDD/Fs 的生成。

3 结语

在整个造纸工业过程中,从植物纤维原材料、纸浆、纸制品到纸厂排放的废水和污泥中都能够检测到 PCDD/Fs 的存在。2004 年《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》^[60]在我国正式生效,其中造纸氯漂白作为 PCDD/Fs 的生成与排放源被列入附件 C 部分^[61];2007 年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》国家实施计划^[62]以及 2008 年 8 月 1 日起开始实施的《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544—2008)^[63]中不仅列入 PCDD/Fs 新指标,还加大了对 AOX 的控制。造纸过程中产生的 AOX 范围极其广泛,虽然 PCDD/Fs 在其中只占约 0.1%^[64],但 PCDD/Fs 的高毒性效应使对制浆造纸 AOX 生成机理与控制技术的研究主要集中在 PCDD/Fs 方面,世界各国对制浆造纸行业产生的 PCDD/Fs 都极其关注,作为一种非故意产生的持久性有机污染物,其控制的关键是源头减排。基于上述纸浆漂白过程中生成 PCDD/Fs 来源、机理和影响因素,对于从根本上控制 PCDD/Fs 的生成有如下启示:(1)减少前体物质;(2)优化氯漂白工艺条件;(3)寻找降解措施。具体措施可以包括:减少外源携带前体物试剂的使用、改善原料存放条件、深度脱木素、加强未漂浆的漂洗、减少氯漂白中氯的用量、

改变氯加入方式、控制体系 pH 值、用无元素氯漂白或全无氯漂白代替氯气漂白等。总的来说,研究 PCDD/Fs 在造纸工业中的来源和生成机制是控制 PCDD/Fs 污染的关键,目前对于其中一些不确定和未知的机理还需进一步研究和实践,以便更好地控制造纸过程产生的 PCDD/Fs,减少其对环境的危害。

参考文献 (References)

- [1] OLSON J R, BELLIN J S, BARNES D G. Reexamination of data used for establishing toxicity equivalence factors (TEFs) for chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (CDDs and CDFs)[J]. *Chemosphere*, 1989, 18(1): 371-381.
- [2] HITES R A. Dioxins: An Overview and History[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(1): 16-20.
- [3] SANDERMA W. Polychlorinated aromatic-compounds as pollutants[J]. *Naturwissenschaften*, 1974, 61(5): 207-213.
- [4] RAPPE C, KJELLER L O, JONSSON P, et al. Chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans and extractable organochlorines; Studies of sediment outside a pulp plant, Report to the Swedish Environmental Protections Board[R]. 1987.
- [5] RAPPE C, ANDERSSON R, BERGQVIST P A, et al. Overview on environmental fate of chlorinated dioxins and dibenzofurans; Sources, levels and isomeric pattern in various matrices[J]. *Chemosphere*, 1987, 16(8-9): 1603-1618.
- [6] SWANSON S E, RAPPE C, MALMSTR M J, et al. Emissions of PCDDs and PCDFs from the pulp industry[J]. *Chemosphere*, 1988, 17(4): 681-691.
- [7] AMENDOLA G, BARNA D, BLOSSER R, et al. The occurrence and fate of PCDDs and PCDFs in five bleached kraft pulp and paper mills [J]. *Chemosphere*, 1989, 18(1-6): 1181-1188.
- [8] BECK H, DROB A, ECKART K, et al. PCDDs, PCDFs and related compounds in paper products[J]. *Chemosphere*, 1989, 19(1): 655-660.
- [9] CLEMENT R E, TASHIRO C, SUTER S, et al. Chlorinated dibenzo-*p*-dioxins (CDDs) and dibenzofurans (CDFs) in effluents and sludges from pulp and paper mills[J]. *Chemosphere*, 1989, 18(1-6): 1189-1197.
- [10] KITUNEN V H, SALKINOJA-SALONEN M S. Occurrence of PCDDs and PCDFs in pulp and board products[J]. *Chemosphere*, 1989, 19(1-6): 721-726.
- [11] BECK H, DROB A, MATHAR W, et al. Influence of different regional emissions and cardboard containers on levels of PCDD, PCDF and related compounds in cow milk[J]. *Chemosphere*, 1990, 21(6): 789-798.
- [12] FOUQUET A, MESSIER F, COLGAN D, et al. Investigation for presence of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in bleaching processes from pulp and paper industries[J]. *Chemosphere*, 1990, 20(10): 1707-1714.
- [13] KITUNEN V H, SALKINOJA-SALONEN M S. Distribution of PCDD/PCDFs in PE-coated paperboards an explanation for migration of PCDD/PCDFs from board products[J]. *Chemosphere*, 1991, 23(11): 1561-1568.
- [14] JONSSON P, RAPPE C, KJELLER L O, et al. Pulp-mill related polychlorinated organic-compounds in baltic sea sediment[J]. *Ambio*, 1993, 22(1): 37-43.
- [15] WHITEMORE R C, LAFLEUR L E, GILLESPIE W J, et al. USEPA/paper industry cooperative dioxin study: The 104 mill study[J]. *Chemosphere*, 1990, 20(10-12): 1625-1632.
- [16] YUNKER M B, CRETNEY W J, IKONOMOU M G. Assessment of chlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran trends in sediment and crab hepatopancreas from pulp mill and harbor sites using multivariate- and index-based approaches[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(9): 1869-1878.
- [17] AGENCY U S E P. The National Study[R]. Tiers, 1987, 3, 5, 6, and 7 (EPA 440/4-87-003): Office of Water Regulations and Standards(WH-553), Washington, D. C. 20460.
- [18] AMENDOLA G, BARNA D, BLOSSER R, et al. The occurrence and fate of PCDDs and PCDFs in five bleached kraft pulp and paper mills [C]. Seventh International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. 1987. Las Vegas, Nevada, USA.
- [19] MACDONALD R W, IKONOMOU M G, PATON D W. Historical inputs of PCDDs, PCDFs, and PCBs to a British Columbia interior lake: The effect of environmental controls on pulp mill emissions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(3): 331-337.
- [20] 詹怀宇, 刘秋娟, 陈嘉川, 等. 制浆原理与工程[M]. 第三版. 北京: 中国轻工业出版社, 2011.
ZHAN H Y, LIU Q J, CHEN J C, et al. Pulping principle and engineering[M]. The third edition. Beijing: Chinese Light Industry Press, 2011 (in Chinese).
- [21] KRINGSTAD K P, LINDSTROEM K. Spent liquors from pulp bleaching[J]. *Environmental Science & Technology*, 1984, 18(8): 236A-248A.
- [22] 中国造纸协会. 中国造纸工业 2014 年度报告[J]. 中华纸业, 2015, 36(11): 28-38.
China Paper Association. 2014 annual report of China's paper industry[J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2015, 36(11): 28-38 (in Chinese).
- [23] ALLEN L H, BERRY C E, FLEMING B I, et al. Evidence that oil-based additives are a potential indirect source of the TCDD and TCDF produced in the kraft bleach plants[C]. Eighth International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. 1988, Umea, Sweden.

- [24] ALLEN L H, BERRY R M, FLEMING B I, et al. Evidence that oil-based additives are an indirect source of the TCDD and TCDF produced in kraft bleach plants[J]. *Chemosphere*, 1989, 19(1-6): 741-744.
- [25] VOSS R H, LUTHE C E, FLEMING B I, et al. Some new insights into the origins of dioxins formed during chemical pulp bleaching[J]. *Pulp & Paper Canada*, 1988, 89(12): 151-162.
- [26] GRAY A P, DIPINTO V M, SOLOMON I J. Synthesis of specific polychlorinated dibenzofurans[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1976, 41(14): 2428-2434.
- [27] BERRY R, FLEMING B, VOSS R, et al. Toward preventing the formation of dioxins during chemical pulp bleaching[J]. *Pulp & Paper Canada*, 1989, 90(8): 48-58.
- [28] VANNESS G F, TIERNAN T O, HANES M S, et al. Determination of dibenzo-*p*-dioxin (DBD) and dibenzofuran (DBF) in paper pulp mill defoamer additives and in paper pulp samples[J]. *Chemosphere*, 1990, 20(10-12): 1611-1618.
- [29] LAFLEUR L, BRUNCK B, MCDONOUGH T, et al. Studies on the mechanism of PCDD/PCDF formation during the bleaching of pulp[J]. *Chemosphere*, 1990, 20(10): 1731-1738.
- [30] DALLONS V J, WHITTEMORE R C, LAFLEUR L E, et al. A study of 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF formation at 23 bleach plants [J]. *Pulping Conference*, 1990: 153-160.
- [31] DALLONS V J, WHITTEMORE R C, LAFLEUR L E, et al. An intensive study of the formation and distribution of 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF during bleaching of kraft pulp[J]. *Organohalogen Compounds*, 1990, 3: 231-234.
- [32] KRINGSTAD K, ABE Z, SOUSA F, et al. On the formation of PCDDs and PCDFs in the bleaching of pulp[C]. *CPPA Environment Conference*, 1988, Vancouver, Canada.
- [33] RAPPE C, SWANSON S, GLAS B, et al. On the formation of PCDDs and PCDFs in the bleaching of pulp[J]. *Pulp & Paper Canada*, 1989, 90(8): 42-47.
- [34] DIMMEL D R, RIGGS K B, PITTS G, et al. Formation mechanisms of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans during pulp chlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(12): 2553-2558.
- [35] RAJAN P S, CHEN C L, GRATZL J S, et al. Formation of chloro-organics during chlorine bleaching of softwood kraft pulp.1. Chlorination of lignin model compounds[J]. *Holzforschung*, 1994, 48: 117-124.
- [36] HISE R G, HINTZ H L. The effect of brownstock washing on the formation of chlorinated dioxins and furans during bleaching[J]. *Tappi Journal*, 1990, 73(1): 185-190.
- [37] HRUTFIORD B F, NEGRI A R. Chlorinated dibenzofurans and dibenzodioxins from lignin models[J]. *Tappi Journal*, 1992, 75(8): 129-134.
- [38] HRUTFIORD B F, NEGRI A R. Dioxin sources and mechanisms during pulp bleaching[J]. *Chemosphere*, 1992, 25(1): 53-56.
- [39] HISE R G, WRIGHT B T, SWANSON S E. Formation of chlorinated dioxins and furans from lignin and lignin model compounds[J]. *Chemosphere*, 1990, 20(10-12): 1723-1730.
- [40] LUTHE C E, BERRY R M, VOSS R H. Are chlorinated phenols precursors of bleach plant dioxins? [J]. *Chemosphere*, 1994, 28(10): 1883-1894.
- [41] MARWAH N, RAJAN P S, JOYCE T W, et al. Chemistry and kinetics of formation of chloro-organics in chlorine bleaching of softwood kraft pulp[C]. *International pulp Bleaching Conference*, 1991, Stockholm, Sweden.
- [42] HUTZINGER O, BLUMICH M J, VDBERG M, et al. Sources and fate of PCDDs and PCDFs: An overview[J]. *Chemosphere*, 1985, 14(6-7): 581-600.
- [43] LAMPARSKI L L, STEHL R H, JOHNSON R L. Photolysis of pentachlorophenol-treated wood. Chlorinated dibenzo-*p*-dioxin formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14(2): 196-200.
- [44] SVENSON A, KJELLER L O, RAPPE C. Enzyme-mediated formation of 2,3,7,8-tetrasubstituted chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans[J]. *Environmental Science & Technology*, 1989, 23(7): 900-902.
- [45] ÖBERG L, RAPPE C. Biochemical formation of PCDD/Fs from chlorophenols[J]. *Chemosphere*, 1992, 25(1): 49-52.
- [46] LOMNICKI S, TRUONG H, DELLINGER B. Mechanisms of product formation from the pyrolytic thermal degradation of catechol[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(4): 629-633.
- [47] LUTHE C E, BERRY R M, VOSS R H. Formation of chlorinated dioxins during production of bleached kraft pulp from sawmill chips contaminated with polychlorinated phenols[J]. *Tappi Journal*, 1993, 76(3): 63-69.
- [48] LUTHE C E. Octachlorinated dioxin in pulps and effluents: Where does it come from? [J]. *Chemosphere*, 1996, 32(12): 2409-2425.
- [49] SANTL H, GRUBER L, ST HRER E. Some new sources of polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in waste papers and recycled pulps[J]. *Chemosphere*, 1994, 29(9-11): 1995-2003.
- [50] SANTL H, BICHLMAIER A, GRUBER L, et al. Mass balance of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) in a recycling paper mill[J]. *Chemosphere*, 1994, 28(9): 1633-1639.
- [51] ZHENG M H, BAO Z C, WANG K O, et al. Levels of PCDDs and PCDFs in the bleached pulp from Chinese pulp and paper industry[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997, 59(1): 90-93.
- [52] 郑明辉, 包志成, 徐晓白. 草浆漂白过程中二噁英类生成机理探讨[J]. *环境化学*, 1999, 18(6): 526-531.

- ZHENG M H, BAO Z C, XU X B. Formation mechanisms of dioxins during hypochlorite bleaching or chlorination of non-wood plant fibers pulp[J]. *Environmental Chemistry*, 1999, 18(6): 526-531 (in Chinese).
- [53] ZHENG M H, BAO Z C, ZHANG B, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in paper making from a pulp mill in China [J]. *Chemosphere*, 2001, 44(6): 1335-1337.
- [54] WANG X L, NI Y W, ZHANG H J, et al. Formation and emission of PCDD/Fs in Chinese non-wood pulp and paper mills [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21): 12234-12240.
- [55] 王雪丽, 倪余文, 张海军, 等. 草浆次氯酸盐漂白过程中二噁英的变化[J]. *环境化学*, 2014, 33(4): 604-610.
WANG X L, NI Y W, ZHANG H J, et al. Change of PCDD/Fs during pulp hypochlorite bleaching process[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(4): 604-610 (in Chinese).
- [56] WANG X L, ZHANG H J, NI Y W, et al. Kinetics of PCDD/Fs formation from non-wood pulp bleaching with chlorine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(8): 4361-4367.
- [57] LUTHE C E, BERRY R M. The role of dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran precursors in the formation of tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxins/-furans during bleaching[J]. *Chemosphere*, 1996, 32(5): 881-891.
- [58] RENBERG L, JOHANSSON N G, CHRISTIAN B. Destruction of PCDD and PCDF in bleached pulp by chlorine dioxide treatment[J]. *Chemosphere*, 1995, 30(9): 1805-1811.
- [59] SONNENBERG L B, DIMMEL D R. Reactions of dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran with electrophilic reagents[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(7): 1334-1339.
- [60] United Nations Environment Programme (UNEP). Stockholm convention on persistent organic pollutants [EB/OL]. [2016-1-24], 2001. <http://chm.pops.int/Convention/tabid/54/Default.aspx>.
- [61] 全国人民代表大会常务委员会关于批准《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的决定. 关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约[J]. *中华人民共和国全国人民代表大会常务委员会公报*, 2004(5): 342-365.
Decision of the standing committee of the National People's Congress on approving the "Stockholm Convention on persistent organic pollutants". Stockholm convention on persistent organic pollutants[J]. *The communique of standing committee of the National People's Congress of the People's Republic of China*, 2004(5): 342-365 (in Chinese).
- [62] 国家履行斯德哥尔摩公约工作协调组办公室. 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》国家实施计划 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
Coordination group office of national implementation for Stockholm convention. The People's Republic of China-National implementation plan for the Stockholm convention on persistent organic pollutants[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008 (in Chinese).
- [63] 中华人民共和国环境保护部.《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544-2008) [S]. 2008.
Ministry of environmental protection of the People's Republic of China. Discharge standard of water pollutants for pulp and paper industry (GB3544-2008) [S]. 2008 (in Chinese).
- [64] BERRY R M, LUTHE C E, VOSS R H, et al. The effects of recent changes in bleached softwood kraft mill technology on organochlorine emissions: An international perspective[J]. *Pulp & Paper Canada*, 1991, 92(6): T155-T165.