



水环境中低浓度POP的控制技术研究进展

唐忠辉¹ 谢莉^{2*}

(1 中环(广东)环境技术有限公司 广东广州 511458 2 广州市生态环境局南沙分局 广东广州 511458)

摘要:持久性有机污染物(POPs)会给环境和生态带来较大的影响,甚至还可以经由食物链逐级传播,对人类身体构成潜在危害。由于POPs具有高疏水亲脂性,可以在水体中进行较远距离的流动迁徙,因此在地表水、地下水中的POPs污染的浓度一般较低,如何去低浓度的POPs水污染已成为亟待解决的环境问题。文章论述了POPs的危害、分类,对现阶段能够有效处理水环境中低浓度POPs的控制技术研究进展进行了总结分析,并对未来的研究方向进行了展望。

关键词:持久性有机污染物;水环境;低浓度;控制技术

引言

持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, 简称 POPs),是指在环境中难以降解,可通过食物链进行传递积累,能通过水环境、大气环境和迁生物物种进行长距离迁移并沉积到远离其排放地点的地区,对环境和生物体造成严重负面影响的一类有机化学物质。POPs具有高毒性、环境持久性、长距离迁移能力和高生物累积性,能对人类和动物造成大范围 and 长时间的危害,导致人体的内分泌系统发生紊乱,破坏人的生殖和免疫系统,并进一步诱发癌症和神经系统疾病^[1]。

第一批纳入《关于持久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约》(以下简称《斯德哥尔摩公约》)受控名单的12种POPs分为三类,分别是(1)有机氯杀虫剂:滴滴涕、氯丹、灭蚁灵、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、毒杀芬;(2)工业化学品:六氯苯和多氯联苯;(3)工业生产过程、燃烧过程产生的副产品:二噁英(多氯二苯并-对-二噁英)、呋喃(多氯二苯并呋喃)。

由于《斯德哥尔摩公约》持续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,除了以上的经典 POPs,一些新型 POPs 的环境问题也越来越成为研究关注的热点。据统计,截至2019年12月,《斯德哥尔摩公约》规定限制使

用和禁止使用的 POPs 总共有二十八种,目前正在审核的有三种^{[2][3]}。故狭义上的 POPs 即是指这三十一一种污染物。

POPs 成因多样、来源广泛,所引起的污染问题造成的环境和健康风险隐患巨大,POPs 危害的严重性、复杂性和长期性也大大高于一般污染。现阶段,被证明可用于处理低浓度 POPs 污染的方法主要有吸附技术、过滤技术和各类高级氧化技术等。本文主要从吸附技术、过滤技术和高级氧化技术等方面将对地表水、地下水等水环境中低浓度持久性有机污染物的控制技术研究进展进行总结概括。

1 持久性有机物控制技术

1.1 吸附技术

吸附技术,主要是指利用多孔性的固体吸附剂将水样中一种或多种组分吸附于表面,再用适宜溶剂、加热、吹气等方法,将预测组分解吸,从而达到分离和富集的目的。吸附技术具有经济成本低、操作简单、吸附容量大和去除效率高等优势,尤其适合去除水环境中的低浓度的污染物,特别是疏水性的污染物去除效果明显。因此吸附技术被广泛应用于处理地表水、地下水等水环境中的低浓度 POPs 污染,经试验有比较好的去除效果。根据文献报道,典型的吸附剂如活性炭、蒙脱石、膨润土等都有高效的吸附富集 POPs 的能力,对 PCBs、HCB(Hexachlorobenzene,六氯苯)等 POPs 的去除率均达到90%以上,处理后的出水能符合相关废水排放标准要求^[4]。活性炭具有巨大的比表面积和丰富的空隙构造,但未改性的活性炭对 POPs 污染的处理效果并不好。因此,通过制备各种类型的改性活性炭,如三油酸甘油酯活性碳复合吸附剂、中孔活性炭、三甲基氯硅烷活性炭等,进一步提高了活性炭对 POPs 的吸附性能^[5]。膨润土、壳聚糖、碳纳米管、维素材料、蒙脱石粘土矿物、竹炭、吸附树脂等被证明是可作为低浓度 POPs 水污染治理的吸附材料^{[6][7]},相关研究也取得了一定的进展。但不可否认的是,吸附材料无法自由改



变其孔径大小,且孔中多为极性键,导致无法同时高效吸附多种 POPs,以及存在对 POPs 的吸附作用不够强、易饱和、易解吸等缺点,制约了吸附技术在低浓度 POPs 水污染治理中的应用和推广。

1.2 过滤技术

过滤技术主要是指膜过滤技术,是指以压力为推动力的膜分离技术,又叫膜过滤技术,是一种深度水处理的高级手段。通过采用孔径小于 POPs 分子尺寸的过滤膜截留 POPs 从而达到去除 POPs 污染的处理技术。由于 POPs 物质分子尺寸小,现阶段只有反渗透(过滤膜孔径 $<1\text{ nm}$)和纳滤($1\text{ nm}<\text{过滤膜孔径}<10\text{ nm}$)两种过滤技术被证明是可以有效截留 POPs。

(1)反渗透,是指利用压力差从溶液中分离出溶剂的膜分离操作技术。该技术具有低能耗、高效率等优势,是最常用的分离技术之一。研究表明,反渗透技术对地表水中降固醇酸、异丙安替比林、萘普生、酰胺咪嗪、双氯芬酸的去除率分别为 99.4%、99.4%、95.0%、99.7%和 99.7%。由此可知,该技术对有机污染物的有很高的去除效率^[9]。但不可忽视的是,反渗透存在处理速度慢、产水率低,且成本居高不下等缺点,这些问题的存在影响该技术进一步推广应用。

(2)纳滤是指利用压力差截留水中粒径为纳米级颗粒物的膜分离技术,其主要特点是对于液体中有机小分子具有分离性能,且对于不同价态的阴离子存在道南效应。葛四杰采用纳滤处理模拟水环境中五中微量药物污染物的去除效果,其中酰胺咪嗪去除率 $60.5\pm 0.5\%$ 、酮洛芬去除率 $82.3\pm 0.7\%$ 、萘普生去除率 $84.2\pm 0.4\%$ 、双氯芬酸去除率 $83.5\pm 1\%$ 和扑热息痛去除率 $41.1\pm 0.2\%$,证明纳滤技术能有效去除水中微量药物污染物^[9]。然而,纳滤技术目前存在的问题包括两点:一是无法确保在较高膜通量的情况下同时高效去除微量有机物;二是纳滤膜为表面荷负电的聚酰胺纳滤膜,对中性或正电荷有机物去除率较差^[9]。

1.3 高级氧化技术

高级氧化技术是指通过产生高活性氧化物(如 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 、 SO_4^- 等),进行高氧化性分解和转化难降解性污染物质,具有反应彻底、活性高、无二次污染等优点。该技术主要通过光催化、电化学、芬顿反应、催化臭氧等方式,或者通过超声、微波、紫外光、 γ 射线等

条件下,在常温常压下活化 O_2 、 O_3 、 H_2O_2 、 H_2O 、过硫酸盐等物质,使其产生高活性氧化物,从而氧化污染物质。目前常用于水环境中低浓度 POPs 污染治理的技术有光催化技术、电化学技术、催化臭氧氧化技术和芬顿技术。

1.3.1 光催化技术

光催化技术是指利用羟基自由基、超氧自由基的强氧化能力,在与有机污染物接触后快速反应使其迅速降解,从而达到水质净化效果的处理技术。光催化技术具有选择性低、操作简便、反应过程迅速等优点。孟涤等人开发了基于小分子芳香胺,包括 N,N,N',N' -四甲基对苯二胺(TMPD)与 N,N,N',N' -四甲基联苯胺(TMB)等光催化剂,形成高惰性芳香卤代化合物脱卤加氢的催化体系,通过 30 小时光照后脱溴效率可达 83%,说明该光催化体系可以有效低将目标污染物转化为无毒或低毒性物质^[10]。甄一尘采用微波水热法,制备了拥有磁性纳米核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (FST)光催化剂,并针对水中的氯酚类污染物搭建一套新型管式过流磁膜光催化系统,结果发现,针对 10 mg/L 的 2,4-二氯苯酚,通过 40min 的光催化去除率为 99.59%,10 次出水平均降解率为 99.20%^[11]。可见,光催化技术去除 POPs 效果好,是极具发展前景的污染物处理技术。但该技术能量效率低,影响了该技术的实际运用,因此该技术在如何提高光吸收效率、抑制光生电荷复合、强化表面反应等方面还需深入研究。

1.3.2 电化学技术

电化学技术是通过电子引发反应,使得污染物的结构断裂或改变,形成小分子产物,从而达到降低或消除其生物毒性的处理技术。电化学技术因具有无需添加化学试剂、操作条件温和、环境友好、易于操作等优点。据报道,使用电化学技术处理 β -内酰胺类与喹酮类抗生素的污染废水时,污染物去除率达到 98%以上,而对四环素类、氯霉素、磺胺类等抗生素污染物,其去除效率也均在 80%以上^[12]。张铃等人对电化学技术处理疏水性污染物的研究进行了总结,发现该技术对疏水性药品及个人护理用品(如三氯生、氯霉素、双氯芬酸等)的去除率处于 55%~100%之间,对卤代烃类化合物(如对氯硝基苯、二氯硝基苯、多氯联苯 2,4-二氯酚、对硝基酚等)的去除率达到 40%~100%^[13]。由此可



见,电化学技术为疏水性药品及个人护理用品和卤代烃类化合物的处理提供了一种新的技术途径,可有效实现目标污染物的转化去除。但因的氧化还原电位一般较高,电化学直接降解这类 POPs 需要较高的能耗,且大部分电极材料的析氢析氧点位低导致降解污染物的过程中发生严重的电解水副反应,降低了污染物的降解速率和能效。

1.3.3 催化臭氧氧化技术

催化臭氧氧化技术是指在催化剂的作用下进行的臭氧氧化反应从而分解污染物的处理技术。根据催化剂在水中存在的形态可以分为均相催化臭氧氧化技术和非均相催化臭氧氧化技术两种。

(1)均相催化臭氧氧化技术主要采用过渡金属离子作为催化剂,常用的催化剂包括 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 等。陈思研究了钛镀铈钽电极电催化臭氧耦合氧化降解双氯芬酸钠,其去除率高达 97.26%,比单独臭氧和单独电极的加和去除率提高了 49.99%^[14]。然而,虽均相催化臭氧氧化技术能提高污染物的分解效率和臭氧利用率,但作为催化剂的金属离子难以回收再利用,易对水环境产生二次污染。

(2)非均相催化臭氧氧化技术主要的催化剂有 MnO_2 、 TiO_2 、 $FeOOH$ 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 以及 $MnOOH$ 等。毕华奇制备了 MnO_x-CeO_x 复合双金属氧化物催化剂用来处理市政污水二级生化尾水,结果显示,通过处理邻苯二甲酸正丁异辛酯等 9 种 POPs 的去除率均高达 90%,且处理后尾水中的 POPs 的降解产物主要为无毒性且易分解的小分子物质,如乙酸乙酯占臭氧催化降解后出水有机物总量的 62.30%^[15]。然而,实际上目前非均相催化剂的活性普遍较低,无法满足水污染处理的效率要求,需进一步研发更高效的非均相催化剂。

1.3.4 芬顿技术

芬顿技术是在芬顿试剂(H_2O_2 和 Fe^{2+})存在的条件下生成具有强氧化能力的 $\cdot OH$,并引发生成更多的其他活性氧化物,从而实现对有机污染物的降解,该过程一般为均相的链式氧化还原反应。芬顿技术主要用于处理含难降解有机污染物的废水,如造纸工业废水、精细化工废水、发酵工业废水、石油化工废水、煤化工废水、垃圾渗滤液及各污水处理厂废水等。孔敏仪研究利用超声-芬顿降解印染废水中多环芳烃,结果显示,

该技术在优化条件下对萘、苊、菲、荧蒹、芘的去除率均高达 82%;其中菲被降解后最终形成了羧类、酚类、醛类等简单结构的物质,最终被矿化^[16]。余小芳则研究了一种基于“蒸腾作用”驱动的自动电芬顿系统对酸性橙 7 的降解,结果发现该系统在 24h 内对目标污染物的降解效率达到 88%;且目标污染物的浓度高达 50mg/L 时,对污染物的降解效率也高达 93%^[17]。但是,传统的芬顿技术的缺点比较明显:

(1)芬顿技术仅适用于酸性条件,对于需要的 pH 条件严格且范围窄,且反应后会形成大量铁泥难以回收利用,可能造成二次污染;

(2)芬顿技术不能充分矿化有机污染物;

(3) H_2O_2 利用率普遍较低,导致芬顿技术处理的成本较高。这些缺点阻碍了芬顿技术在推广应用。

2 展望

已被证明可用于低浓度 POPs 地表水、地下水中的 POPs 污染治理的技术方法主要有以上三种处理技术。但不可否认的是,现阶段各类技术均存在一定的局限性,制约了 POPs 污染治理技术的发展。针对低浓度 POPs 污染的污水治理,未来一段时间或可将研究重点聚焦于以下几个方向:

(1)开发可以同时高效吸附多种 POPs 的新吸附材料,加强吸附材料对 POPs 的吸附力,提升吸附材料对 POPs 的吸附量,实现高效吸附 POPs 的目的;

(2)提升反渗透和纳滤技术的处理速度和产水量,同时降低过滤技术的处理成本,实现过滤技术的推广应用;

(3)研发高效光催化材料,提高光吸收效率,开发光催化技术与其他处理技术(如芬顿技术)的耦合联用方法,提高光催化技术对 POPs 去除的效率;

(4)研发高性能、廉价的电化学处理的电极材料;发展能量效率高、经济适用的电化学氧化技术;加强光催化技术与传统技术的集成工艺研发等;

(5)探讨均相催化臭氧氧化技术的金属离子催化剂的回收和利用,解决该技术的催化剂二次污染问题;研发更高效的非均相催化剂,提高非相催化臭氧氧化技术的处理效率;

(6)细化探究芬顿技术与其他污水处理技术的组合形式,将铁泥进行资源化利用,或将紫外光、可见光



等引入芬顿体系并研究采用其它过渡金属替代 Fe^{2+} , 增强氧化降解能力, 实现废水处理清洁高效, 从而实现该技术的推广应用。

结语

随着我国经济社会的快速发展, 人们生活水平的不断提高, 对生态环境的质量也提出了更高的要求。但随着工业企业的迅猛发展, 环境问题依然存在。当前, 存在于生态环境中的污染物种类众多, 其中, 持久性有机污染物处理难度极大, 需要采取合适的工艺技术, 有针对性地进行监测、控制和处理。

参考文献

- [1] 陶玉强, 赵睿涵. 持久性有机污染物在中国湖库水体中的污染现状及分布特征[J]. 湖泊科学, 2020, 32, (2), 309–324.
- [2] 黄伟杰, 刘学智, 唐红亮, 李丽, 汪义杰, 陈军. 水环境中持久性有机污染物污染现状及处理技术简析[J]. 广东化工, 2021, 48(20): 181–183.
- [3] 郑明辉, 谭丽, 高丽荣, 马莉娟, 董姝君, 姚雅伟. 履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》成效评估监测进展[J]. 中国环境监测 2019, 35, (1), 1–7.
- [4] Pavoni, B., Drusian, D., Giacometti, A., Zanette, M.. Assessment of organic chlorinated compound removal from aqueous matrices by adsorption on activated carbon[J]. Water Research, 2006, 40, (19), 3571–3579.
- [5] 乔澍, 谢昆, 付川, 林俊杰. 持久性有机污染物的吸附研究进展[J]. 重庆三峡学院学报, 2011, 27(03): 81–84.
- [6] 金伟. 改性膨润土吸附 POPs 类污染物及其机理[D]. 重庆工商大学, 2012.
- [7] 刘凯. 有机蒙脱石负载纳米铁的制备、表征及去除 4-氯酚的研究[D]. 湖南大学, 2012.
- [8] 葛四杰. 纳滤去除水中药物类污染物的效能与机理研究[D]. 北京林业大学, 2013.
- [9] Dai, R., Wang, X., Tang, C. Y., Wang, Z.. Dually charged MOF –based thin –film nanocomposite nanofiltration membrane for enhanced removal of charged pharmaceutically active compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54, (12), 7619–7628.
- [10] Meng, D., Zhu, Q., Wei, Y., Zhen, S., Duan, R., Chen, C., Song, W., Zhao, J.. Light –driven activation of carbon –halogen bonds by readily available amines for photocatalytic hydrodehalogenation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41, (10), 1474–1479.
- [11] 甄一尘. 新型管式磁膜光催化反应体系对氯酚废水的降解效果与机制研究[D]. 河北大学, 2020.
- [12] 周乐安, 蒋倩, 孙士权, 张伟, 高阳, 王鑫. 微生物电化学技术去除水体中抗生素的研究进展[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2021, 43(06): 113–123.
- [13] 张铃, 崔敏华, 陈蕾, 吴平, 刘和. 生物电化学技术降解疏水性新兴污染物的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40, (12), 6846–6858.
- [14] 陈思. 钛镀稀有金属电极电催化臭氧降解水中有机药物的效果研究[D]. 重庆大学, 2015.
- [15] 毕华奇. 非均相臭氧催化深度处理市政污水二级生化尾水研究[D]. 北京化工大学, 2020.
- [16] 孔敏仪. 超声–芬顿降解印染废水中多环芳烃的研究[D]. 广东工业大学, 2018.
- [17] 余小芳. 自动微生物电芬顿体系的构建及其对酸性橙 7 的降解性能研究[D]. 江西师范大学, 2020.

作者简介

唐忠辉(1982.04–), 男, 汉族, 湖南邵阳, 本科, 工程师, 主要从事固体废物环境管理、生态环境保护政策研究、水污染防治、危险废物鉴定等方面的工作。