

文章编号:1672-058X(2012)05-0096-04

POPs 类废水处理研究进展

金 伟, 任建敏

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘 要:简述了持久性有机污染物(POPs)定义、性质、危害;详细介绍了当前国内外对 POPs 的常用处理方法;指出在继续研究开发高新技术的基础上,联合使用多种技术,如把物理技术作为预处理或生物修复技术作为后处理手段与其他处理方法结合,可形成高效、经济的联用技术,这也是 POPs 治理技术的发展趋势之一,并对今后的处理方法进行了展望。

关键词:POPs;危害;处理方法

中图分类号:O69

文献标志码:A

持久性有机污染物,英文全称 Persistent Organic Pollutants,缩写为 POPs,是指具有高毒性,进入环境后难以降解,并可通过“全球蒸馏效应”和“蚱蜢效应”进行长距离越境迁移对人类和其他生物以及环境都有严重危害的天然或人工合成的有机物^[1]。

1 POPs 的种类

根据 2001 年 5 月,在瑞典斯德哥尔摩签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,规定了 12 种持久性有机污染物,分别是艾氏剂、氯丹、狄氏剂、滴滴涕、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、六氯苯、多氯联苯、二噁英、多氯二苯并呋喃^[2]。2009 年 5 月 9 日,在瑞士日内瓦举办的《斯德哥尔摩公约》第四次缔约方大会又增加了 9 种有机污染物,分别是 α -六六六、 β -六六六、商用五溴联苯醚、商用八溴联苯醚、开蓬、六溴联苯、林丹、五氯苯、全氟辛烷磺酸和其盐类以及全氟辛烷磺酰。至此,POPs 公约禁止生产和使用的化学物质已增至 21 种^[3]。

2 POPs 的性质和危害

POPs 类有机污染物,在环境中具有高度抗光解、化学分解与生物降解性,存留时间较长;其分子有高的亲脂性与高的憎水性,能在活的生物体脂肪中进行生物积累;同时还可通过大气、水流输送到很远的地方,从而影响到区域和全球的环境;另外 POPs 经人体吸收后,可造成内分泌系统紊乱^[4],生殖和免疫系统遭到破坏,并引发癌症和其他神经性疾病;POPs 还可以导致糖尿病、新生儿缺陷、阻碍儿童健康发展、男性雌性化和女性雄性化^[5,6]。近年来,科学家在大陆、沙漠、海洋和南北极地区都检测到 POPs 的存在^[1,7]。可见,POPs

污染的范围之广,危害之大,因此,对于 POPs 的控制和治理显得尤为必要,也已引起世界各国科学家的高度重视。

3 POPs 处理方法^[8]

3.1 物理法

物理法是通过气提、吸附和萃取等手段将水中的 POPs 去除。Hicham El Bakouri^[9]等研究酸化橄榄石对艾氏剂的吸附特征,研究表明,用 0.1 g 63 ~ 100 μm 的酸化橄榄石吸附 100 mL 浓度为 0.5 mg/L 的艾氏剂,最大吸附效率可达 94.8%。霍金仙^[10]等用丙酮作溶剂将三油酸甘油酯分散到醋酸纤维(CA)基体中,制备出了一种兼具亲水性,又能高倍富集持久性有机污染物的球形复合吸附剂。采用七氯、狄氏剂、异狄氏剂、灭蚊灵为代表性的持久性有机污染物(POPs)。研究表明,当初始浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 时,在快速吸附阶段,溶液中 80% 的氯、狄氏剂、异狄氏剂可得到有效去除,但并没有达到吸附平衡。快速吸附完后,还在持续地进行慢速吸附。田明^[12]等直接采用微萃取法除去饮用水中的 DDT,其检出限量可达到 5 $\text{ng} \cdot \text{L}$,并且具有较高的精密度和灵敏度。物理法操作简单,易于实施,在实际水处理中有较多的应用,尤其是针对低浓度的 POPs,物理法更具有经济、高效等优势。

3.2 化学法

化学降解法是目前处理 POPs 污染物中最常用的方法,主要有光催化氧化法、超临界水氧化法、湿式氧化法以及声化学氧化法等^[11]。

(1) 光催化氧化法。光催化氧化法是利用部分近紫外光(290 ~ 400 nm) 极易被有机物污染物吸收的特点,在活性物质存在的条件下,使有机物发生强烈的光化学反应而达到降解的目的。其中利用纳米级二氧化钛和紫外光的光催化氧化反应来处理 POPs 可能成为研究的热点技术之一。其主要原理为:当二氧化钛复合物光催化剂在一定能量的光照下,被激发出电子—空穴对,他们可以与吸附于表面的氧及水反应生成氢氧自由基,而有可能与化合物反应使某些有机物降解^[12]。

(2) 超临界水氧化法。超临界水氧化法的原理是:超临界水是介于气体和液体之间的一种特殊状态,当水的温度超过 374.3 $^{\circ}\text{C}$ 且压力超过 22.5 MPa 时就达到超临界态,此时水具有高度选择性、极强的溶解能力和高度的可压缩性,在超临界条件下,无需搅拌,有机物、氧和水均相混合开始自发氧化,在很短的时间内,99% 以上的 POPs 能被迅速氧化成水、二氧化碳等小分子^[13]。

(3) 湿式氧化法。湿式氧化法是利用氧气与 POPs 在高温高压条件下的液相接触达到将污染物氧化去除的目的,适用于高浓度或高毒性废水的处理^[14]。近几年各国学者对传统的湿式氧化法作了改进,研究出催化湿式氧化和湿式过氧化物氧化等技术,使反应能够在更加温和的条件下和更短的时间内完成。

(4) 声化学氧化法。声化学氧化法又称超声波氧化法,是利用超声空化效应以及由此引发的物理和化学变化起作用。液体的超声空化过程是集中声场能量并迅速释放的过程,即液体中产生出气泡,这些气泡在极短的时间崩溃,在空化泡崩溃的极短时间内,会在其周围的极小空间范围内产生出 1 627 ~ 1 727 $^{\circ}\text{C}$ 的高温 and 超过 50 MPa 的高压并伴有强烈的冲击波和射流。这些条件足以打开结合力强的化学键并促进“水相燃烧”。超声波氧化法可在 30 min 内降解水体中 95% 的低浓度多氯联苯,是一项发展前景良好的 POPs 处理技术^[15,16]。

此外,Rudolphd 等人研究还发现电化学法、微波法等都对 PCBs、HCB、PCDD/Fs 等都有较好的降解效果^[17,18]。

3.3 生物法

生物法处理 POPs 又称生物修复,主要是通过微生物作用,将有机污染物降解成 CO₂ 和 H₂O 或转化为无害物质。目前所发现的修复污染的生物主要是微生物(细菌和真菌)、植物和菌根^[19]。安凤春^[20]等通过比较不同植物对 DDT 的吸收发现丹麦产的 Taya 草和美国产的 Titan 草的效果最好。自从 Ahmed^[21]等采用无色杆菌(Achromobacter)降解多氯联苯成功以来,人们已分离出多种能降解多氯联苯的菌株。李国学^[22]等利用高温堆肥降解六六六和滴滴涕,发现当对反应条件进行一定的控制时能起到较好的降解作用,对滴滴涕的降解率甚至可以达到 100%。M. Whitfield Åslund 和 B. A. Zeeb^[23]用瓠果来修复被 POPs 污染的土壤也取得了良好的效果。

4 展 望

目前,就上述所涉及的 POPs 处理技术中,生物法选择性高、耗时间长,物理方法只能改变 POPs 形态、地点,无法彻底除去 POPs,化学方法费用高,且会造成二次污染,再加上环境中有机污染物的复杂性和多样性,单纯一种方法往往达不到预期目的。因此,除了继续研究开发高新技术外,还要考虑上述几种技术的联合使用,如把物理技术作为预处理或生物修复技术作为后处理手段与其他处理方法结合,形成高效、经济的联用技术,这也是 POPs 治理技术的一个重要发展趋势。

参考文献:

- [1] 余刚,黄俊. 持久性有机污染物知识 100 问[M]. 北京:中国环境科学出版社,2005
- [2] 黄晓燕. 正确认知 POPs[J]. 环境保护,2010,23:40-41
- [3] 安泉. 潜伏的杀手——POPs(一)[J]. 环境,2010(1):58-61
- [4] 韩关根. 电容器拆解区儿童静脉血持久性有机污染物与促甲状腺素含量研究[J]. 卫生研究,2010,39(5):580-582
- [5] 戴惠玲. 持久性有机污染物及其对人体健康的危害[J]. 中国医药导报,2008,17(5):101-102
- [6] 李坤陶,李文增. 持久性有机污染物对人体健康的危害[J]. 生物学教学,2006,31(12):9-10
- [7] 陈江耀. 持久性有机污染物的污染状况及处置技术[J]. 工业安全与环保,2008,34(5):40-42
- [8] 齐美富. 持久性污染物治理现状及研究进展[J]. 江西科学,2008,26(1):92-95
- [9] HICHAM E B, JOSE U, JOSE M. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modling studies[J]. Bioresource Technology, 2009, 100:4147-4155
- [10] 霍金仙. 包埋类脂的吸附剂制备及吸附 POPs 性能[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(2):49-52
- [11] 陈曦. 国外杀虫剂类 POPs 处置技术研究综述[J]. 农药, 2009, 48(5):313-316
- [12] 刘征涛. 持久性有机污染物的主要特征和研究进展[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3):40-45
- [13] 董玉瑛, 冯霄. 持久性有机污染物分析和处理技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6):49-55
- [14] 张艳花. 湿式氧化技术原理、工艺与运用[J]. 化工时刊, 2010, 11:50-53
- [15] 张光明. 超声波处理多氯联苯微污染技术研究[J]. 给水排水, 2003, 29(5):35-40
- [16] 魏令勇. 高级氧化法提高难降解有机污水生物降解性能的研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(1):14-19
- [17] SHIPING Z, JAMES F. Dechlorination of polychlorinated biphenyls on soils and clay by electrolysis in abicontinuo microemulsion

- [J]. Environ Sci Technol,1995,29(5):1195-1199
- [18] RUDOLPH A. A Decomposition of PCB's and other polychlorinated aromatics in soil using microwave energy [J]. Chemosphere,1998,37(8):1427-1436
- [19] 韦朝海. 持久性有机污染物的水污染控制、吸附富集、生物降解与过程[J]. 环境化学,2011,30(1):300-309
- [20] 安凤春,莫汉宏,郑明宏,等. DDT 污染土壤的植物修复技术[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,7(3):39-45
- [21] AHMED M,FOCHT D D. Degradation of polychlorinated biphenyls by two species of achromobates[J]. Microbiol,1973,19:47-52
- [22] 李国学,孙英. 高温堆肥对六六六和滴滴涕的降解作用[J]. 农业环境保护,2000,19(3):141-144
- [23] WHITFIELD M,ÅSLUND B A. A Review of Recent Research Developments Into the Potential for Phytoextraction of Persistent Organic Pollutants (Pops) from Weathered, Contaminated Soil[J]. Earth and Environmental Science,2010,10:35-59

Research Progress in the Treatment of POPs-Type Wastewater

JIN Wei, REN Jian-min

(School of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology
and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The definition, properties and harms of permanent organic pollutants (POPs) were briefly introduced in this article, at the same time, the general treatment methods of POPs at home and abroad were introduced in detail. One of the directions of the treatment of POPs in the future is to combine multi-technology such as regarding physical technology as pretreatment and viewing bioremediation technology as posttreatment to create high-efficient, economic combination technology on the basis of continuing to conduct research and development of high-technology.

Key words: POPs; harm; treatment method

责任编辑:田 静