

持久性有机污染物的水污染控制: 吸附富集、 生物降解与过程分析*

韦朝海^{1**} 张小璇^{1,3} 任源¹ 胡芸¹ 吴海珍²

(1 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州, 510006; 2 华南理工大学生物科学与工程学院, 广州, 510006;
3 安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖, 241000)

摘 要 介绍了持久性有机污染物 (POP_s) 的定义、来源以及我国涉及 POP_s 的工业生产与数量分布, 明确氯碱工业、有机氯工业等精细化工与垃圾焚烧厂产生的 POP_s 成为未来的主要污染源; 对统计数据进行分析指出, 由于历史上 POP_s 的应用以及排放, 我国工业发达地区河段水体中普遍检出 POP_s 浓度为几到几十 ng L⁻¹ 范围, 部分流域超标; 针对水体中低剂量的 POP_s 吸附法是有效的分离技术, 生物相及仿生吸附剂具有较高的富集倍数; POP_s 的生物降解在热力学方面被认为可行, 高效菌不断地被分离得到, 因此, 吸附富集与功能微生物细胞固定化技术的耦联可以成为有效的控制技术; 此外, 还从以清洁生产为目标的源头控制、POP_s 的广泛监控和政策落实方面评价了 POP_s 的控制过程. 最后指出, POP_s 的水污染控制应当立足于科学、技术与工业过程研究的结合.

关键词 环境化学, 水污染控制, 持久性有机污染物, 吸附富集, 生物降解, 过程分析.

1962年 Rachel Carson 通过《寂静的春天》一书揭开了人们反思农药等有机化合物对人类正反两方面作用的序幕, 在此后的 40 多年中, 人们已经意识到了不断发生的持久性有机污染物 (POP_s) 污染事故造成了对人体健康和经济发展的严重影响^[1]. 2001 年 5 月 23 日包括中国在内的 90 个国家签署了《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》), 正式启动了 POP_s 的削减与控制工作. 通过禁用政策、替代技术与清洁生产方面实现减排成为主流, 针对库存和已经扩散到环境中的 POP_s 则需要销毁与实施污染控制.

控制技术中, 物理法、化学法和生物法等根据场合被区别使用, 其中, 焚烧法是处理 POP_s 库存点源的典型化学方法. 然而, 已经扩散到水体中的 POP_s 浓度很低, 使一般的物理法、化学法和生物法等方法难以奏效, 针对分解与降解的过程, 往往受限于动力学的不可行. 为寻求这一问题的解决方法, 建议采用吸附法富集水相中的 POP_s 提高浓度后实施生物降解或化学转化.

本文从污染状况、吸附富集和生物降解等的单元控制到采用吸附-微生物降解相耦合的方法回顾和分析水相中 POP_s 的污染控制技术, 讨论基于未来低浓度面源污染 POP_s 有效控制的可能新途径.

1 POP_s 的来源及数量

POP_s 名单是开放性的, 目前研究较多、较深入的是《斯德哥尔摩公约》中要求优先控制的 3 类 12 种 POP_s 污染物, 分别为有机氯农药 (OCP_s)、多氯联苯 (PCB_s) 和二噁英 (PCDD/F_s)^[2-7]. 其中, OCP_s 包括艾氏剂 (aldrin)、狄氏剂 (dieldrin)、异狄氏剂 (endrin)、滴滴涕 (DDT)、氯丹 (chlordane)、六氯苯 (HCB)、灭蚁灵 (mirex)、毒杀芬 (toxaphene)、七氯 (heptachlore); 二噁英包括多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDD_s) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDF_s). 此外, 有机氯农药六六六 (HCH) 也受到了广泛的关注^[8-9].

1983 年 4 月 1 日, HCH 和 DDT 被停止生产和使用, 但仍保留少量 DDT 的农药登记, 用作生产三氯杀螨醇的原料; 从 20 世纪 50 年代开始使用有机氯农药到 1983 年的 30 多年间, 我国共生产了 490 万吨 HCH 和 40 万吨 DDT, 分别占世界总产量的 33% 和 20%^[8-10]. 1960—1984 年, 毒杀芬累计产量约 2.4 万吨, 1980 年停产; 1977—1978 年, 氯丹产量超过 3000 吨, 1979 年停产; 1967—1969 年, 七氯产量为 17 吨,

2010 年 6 月 24 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (No. 20777018, 20977035, 21037001); “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (No. 2008BAC32B06-1) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 020-39380588; E-mail: cecw@scut.edu.cn

1970年停产;六氯苯未被列入主要化工产品中,共进口2000多吨,用于生产五氯酚和五氯酚钠,其中28吨五氯酚和五氯酚钠出口;艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂和灭蚊灵未生产^[11]。

PCBs是一种人工合成的有机物,历史上应用广泛,如在变压器、稳压器和电容器内作绝缘材料,在工业加热或冷却工程中用作热载体、特种润滑油和添加剂等。从1930年商业性生产开始到1980年世界各国PCBs的生产总量近100万吨^[12]。我国从1965年开始生产到1974年禁止生产PCBs为止,PCBs的累计产量接近1万吨^[12-13]。此外,20世纪50至80年代,我国在未被告知的情况下,先后从比利时、法国等国家进口过大量装有PCBs的电力电容器,这些设备现已报废,但其危害并未消除^[14]。权威部门调查结果分析显示,我国PCBs存量约为2万吨^[15]。

我国二噁英的主要来源有两类,即精细化工行业(氯碱工业、有机氯工业、染料化工、农药化工、纸浆漂白等)产生的杂质和垃圾、废物等焚烧产生的副产物^[16]。我国年产五氯酚及其钠盐近1万吨,约占世界年产量的20%^[16],五氯酚和五氯酚钠产品中杂质PCDDs和PCDFs的平均含量分别为15.76—25.47 $\mu\text{g g}^{-1}$ 和2.26—4.74 $\mu\text{g g}^{-1}$,据此推算,两者的年产生量超过180 kg而PCDDs和PCDFs在生产五氯酚及其钠盐产生的废渣中的浓度更高,分别为4.4和5.7吨,仅此一项就可能使我国成为最大的二噁英生产国^[14]。2006年,我国烧碱产量为1512万吨^[17],而徐盈等^[18]分析发现采用石墨电极的某氯碱厂盐泥中PCDD/Fs的总浓度高达378.85 $\mu\text{g kg}^{-1}$,毒性当量值(I-TEQ)为21.65 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 。据此估算,我国氯碱工业每年因盐泥而排放的PCDD/Fs就有16.1 kg(按I-TEQ计)^[16]。2008年我国生活垃圾清运量为15437.7万吨,并且还在迅速增长^[19]。到2008年为止,我国已有74家垃圾焚烧厂投入运行,垃圾焚烧日处理能力为51606吨^[19],由于垃圾焚烧的飞灰和尾气中都含有PCDD/Fs,随着垃圾焚烧比例的加大,由此产生的PCDD/Fs污染将更加严重^[16]。

2 我国水体中 POPs 的污染现状

我国水资源总量丰富,2000—2008年间的年均淡水资源为26687亿立方米,但人均占有量不到世界人均占有量的1/3^[19-21],而且许多水体受到不同程度的污染,因此,解决水资源短缺和水质安全问题必须从节约用水、控制污染物排放及削减已存在污染物三方面入手。我国七大水系的408个水质监测断面中,I—II类水质断面占57.1%,污染严重的劣V类水质断面占18.4%^[20]。七大河(松花江、辽河、海河、黄河、长江、淮河和珠江)中均检出多种POPs,如 γ -HCH、 p,p' -DDT和环氧七氯的浓度分别为0.17—860 ng L^{-1} 、0.14—368 ng L^{-1} 和0.11—10 ng L^{-1} ^[22]。

Zhou等^[23]的研究表明,钱塘江水体中13种OCPs的总浓度为44—265 ng L^{-1} 。厦门港海水中OCPs的含量为6.6—32.6 ng L^{-1} ^[24]。珠江干流河口洪、枯季水体中21种OCPs的总浓度分别为9.7—26.3 ng L^{-1} 、41.7—122.5 ng L^{-1} ^[25],澳门水域枯季水体中OCPs浓度为25.1—67.5 ng L^{-1} ^[26]。黄冠星等^[27]对珠江三角洲地下水进行了14种OCPs的检测,未检出 γ -HCH、异狄氏剂和 p,p' -DDT,所有采样点均检出OCPs浓度为0.68—81.76 ng L^{-1} 。表1为我国部分水体中HCHs、DDTs和PCBs的浓度。美国环保局规定的PCBs在淡水和海水中的标准分别为14和30 ng L^{-1} ^[28]。表1中的PCBs浓度数据显示,我国许多水体中的PCBs浓度超标,对水生动物和人体健康产生危害的效应则需要更长的时间加以评估。

3 POPs 的吸附富集

POPs可在水环境中长时间暴露且易在生物体脂肪内积累,对生态系统和人体健康有很大的危害。POPs具有亲脂性,在水中的浓度数量级为 ng L^{-1} ,甚至更低,用常规水处理技术很难去除。吸附法能有效地将POPs富集到吸附剂上,使其从水相中得到分离,如活性炭纤维可以很好地处理含PCBs的废水,处理后的废水可以达标排放^[38]。Pavoni等^[39]用活性炭固定床吸附废水中的三氯甲烷、三氯苯、HCB等有机氯污染物,去除效率超过90%,还根据该技术建立了规模为50 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ 的污水处理厂去除工业废水中的有机氯化物。Aksu和Kabasaka^[40]用颗粒活性炭吸附2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D),在pH值为2,2,4-D浓度为600 mg L^{-1} ,温度为45℃时,吸附量达到518 mg g^{-1} 。Oliveira等^[41]利用活性炭和氧化铁制成磁性吸附剂去除水中氯苯等污染物,在25℃,磁性吸附剂和纯活性炭的比表面积分别为658 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 和933 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 时,对氯苯的最大吸附量分别为305和480 mg g^{-1} 。张小璇等^[42]选取粉末活性炭吸附污水处

理厂尾水中的有机氯化物,在 1 g L^{-1} 的投加量下,该粉末活性炭可完全去除达标排放污水中存在的二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳等氯消毒副产物. 活性炭对焦化废水生物处理尾水中残余的有机污染物也有很好的去除效果,在 TOC 浓度为 $40.0\text{--}60.0 \text{ mg L}^{-1}$ 的水样中投加 1 g L^{-1} 的活性炭,吸附容量可达 $(37.2 \pm 7.8) \text{ mg g}^{-1}$ [43].

表 1 我国部分水体中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的浓度

Table 1 Concentrations of HCHs, DDTs and PCBs in water of different area

检测地点	HCHs 浓度 / (ng L^{-1})	文献	DDTs 浓度 / (ng L^{-1})	文献	PCBs 浓度 / (ng L^{-1})	文献
松花江	< 0.17—80 ^a	[22]	< 0.14—50 ^b	[22]	0.003—0.088	[13]
辽河	< 0.17—120 ^a	[22]	< 0.14—80 ^b	[22]	— ^c	
黄河	< 0.17—860 ^a	[22]	< 0.14—130 ^b	[22]	—	
长江	< 0.17—70 ^a	[22]	< 0.14—168 ^b	[22]	0.29—2.0	[13]
淮河	< 0.17—98 ^a	[22]	< 0.14—368 ^b	[22]	0.24—0.28	[13]
珠江	5.83—99.7	[25]	0.523—9.53	[25]	1.13—3.11	[13]
闽江	52—515	[29]	46.1—235	[29]	203.9—2473	[13]
九龙江口	0.58—353	[30]	0.16—63.20	[30]	0.1—1505	[13]
海河	300—1070	[37]	10—150	[37]	310—3110	[37]
渤海湾	50—750	[37]	10—150	[37]	60—710	[37]
黄浦江	42.13—75.47	[31]	3.83—20.90	[31]	—	
福建兴化湾	0.82—22.94	[32]	1.08—15.72	[32]	—	
苏州河	17—90	[33]	17—99	[33]	—	
重庆地下河	1.16—39.82	[34]	0.07—2.37	[34]	—	
官厅水库	3.93—38.94	[35]	3.71—16.03	[35]	—	
白洋淀	300—2000	[36]	n.d. ^d —900	[36]	—	
通惠河	—	—	—	—	31.58—344.9	[13]
武汉东湖	—	—	—	—	2.7	[13]
太湖	—	—	—	—	631	[13]
胶州湾	—	—	—	—	9.01—12.63	[13]
大亚湾	—	—	—	—	91.1—1355.3	[13]

注: a 仅 γ -HCH; b 仅 p,p' -DDT; c 缺数据; d n.d 表示未检出.

有报道称有机膨润土、沸石、粉煤灰、树脂等可以吸附去除氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯、氯硝基苯等有机氯化物 [44-48]. 舒月红和贾晓珊 [44] 以溴化十六烷基三甲铵 (CTMAB) 改性的膨润土吸附氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯和 1,2,4,5-四氯苯, 效果良好, 主要表现为 CBs 在有机膨润土上的分配作用, CBs 的辛醇-水分配系数越大, 膨润土的有机碳含量越高, 其吸附效果就越好. Sennour 等 [49] 在 28°C 时用比表面积为 $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的活性蒙脱石吸附氯苯, Langmuir 模型拟合所得最大吸附量为 174.8 mg g^{-1} , 单位比表面积上的吸附量为 0.7 mg m^{-2} . 肥料厂废物 (碳泥) 及钢铁厂废物 (高炉矿泥、灰尘、矿渣) 被用作吸附剂处理 2,4-D 和克百威 (Carbofuran), 其中碳泥制吸附剂的吸附量最大, 在 25°C、pH 7.5 时对 2,4-D 和克百威的吸附量分别为 212 mg g^{-1} 和 208 mg g^{-1} [50].

传统活性污泥处理包括初级沉淀、二级沉淀、活性污泥处理等过程. POPs 进入污水处理厂的初级处理阶段时会被吸附到悬浮固体上, 随后沉淀或二次挥发到大气中, 污泥吸附可去除 70% 的 PCBs, 32% 的七氯和 91% 以上的林丹; 化合物进入第二处理阶段可通过活性污泥吸附、气体吹脱和生物转化/生物降解去除, 活性污泥吸附能去除 63% 的七氯、18% 以上的林丹和 60% 以上的 Aroclor 1254 [51]. Aksu [52] 总结了 OCPs 的生物吸附过程, 活性污泥和 *Rhizopus arrhizus* 的活细胞和死细胞都可以吸附林丹和 2-氯联苯, 主要为细胞壁的作用, 是放热的物理吸附过程; 革兰氏阴性菌 *Escherichia coli* 和 *Zooglyphum ramigera* 与革兰氏阳性菌 *Bacillus megaterium* 和 *Bacillus subtilis* 的干细胞吸附林丹的作用力为疏水力和范德华力; 真菌 *R. oryzae* 细胞经热处理后吸附低浓度林丹的过程是带负电荷的林丹分子和带负电荷的真菌的细胞壁以氢离子作为连接桥配基形成物理键的过程; 真菌 *Mucor racemosus*, *Rhizopus arrhizus* 和 *Sporothrix*

*cyanescens*的死细胞可从水溶液中去除五氯硝基苯,细胞壁和其它细胞组分都对吸附过程有贡献;*Bacillus pumilus*可吸附 1, 2, 3, 4-dibenzop-dioxin(1, 2, 3, 4-TCDD)和多种 PCDFs,而且死细胞比活细胞有更好的吸附作用,这是因为除微生物自身的粘附作用外,胞外聚合物也参与了生物吸附过程。

POPs具有亲脂性和疏水性,Zhang等^[53]根据仿生原理,利用有机氯化物易在生物体脂肪内富集的现象,以微生物降解废物等产生的聚羟基丁酸酯(poly-3-hydroxybutyrate, PHB)制备了仿生吸附剂——HHBMA(bioimetic adsorbent from PHB),对氯苯和邻氯硝基苯有很好的吸附效果,在20℃条件下吸附36 h,富集倍数超过1000倍。HHBMA对有机氯污染物的吸附量与污染物的辛醇-水分配系数(K_{ow})有关, K_{ow} 增大则吸附量和富集倍数也增大^[53]。曲久辉课题组利用三油酸甘油酯制备类脂吸附剂去除水中痕量 POPs,醋酸纤维素固定三油酸甘油酯制成的球形复合吸附剂(用量为 10 g L^{-1})对浓度为 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ 的狄氏剂和艾氏剂吸附8 h时的去除率均在98%以上^[54];类脂-活性炭复合吸附剂(用量为 10 g L^{-1})对初始浓度为 $20 \mu\text{g L}^{-1}$ 的七氯和环氧七氯吸附48 h时的去除率分别为98.79%和98.08%^[55]。

4 POPs的生物降解

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 CO_2 和 H_2O 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^[56]。艾氏剂可由镰孢霉菌和青霉菌降解,狄氏剂可用芽孢杆菌和假单胞菌降解,白腐真菌可降解 DDT 等多种 POPs,七氯可选择芽孢杆菌、镰孢霉菌、小单孢菌、诺卡氏菌、曲霉菌、根霉菌和链球菌进行降解, γ -HCH 可由梭状芽孢杆菌和埃希氏菌降解^[56]。1970年,人们首次分离出以联苯作为惟一碳源和能源的微生物,此后,陆续分离出多个降解联苯的微生物,既有革兰氏阴性菌又有革兰氏阳性菌,包括 *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Achromobacter*, *Camamonas*, *Ralstonia*, *Acinetobacter*, *Rhodococcus* 和 *Bacillus*。1973年,人们第一次发现降解联苯的微生物也具有降解几种 PCB同系物的能力后,降解联苯的微生物对 PCBs的降解能力成为人们的研究重点^[57]。

水中微生物降解 HCH 的研究案例很多,包括纯培养微生物(*Clostridium rectum*, *Pandoraea* spp.)降解,混合本土微生物群降解,白腐真菌(*Phanerochaete chrysosporium*)降解,厌氧和好氧条件下的污泥降解等^[58]。Quintero等^[58]研究了液体培养和泥浆培养条件下 HCH 的厌氧降解情况,指出 HCH 在液体介质中的降解速度大于在土壤介质中;发现厌氧污泥的泥浆体系与 HCH 污染土壤的解毒过程相似, α -HCH 和 β -HCH 可在 20—40 d 内完全降解, γ -HCH 和 δ -HCH 完全降解则需要 102 d。许多好氧和厌氧微生物都可以降解有机氯化物^[57-62],但耗时长,如降解 90% 初始浓度为 $1-6 \text{ mg kg}^{-1}$ 的 1, 2-二氯苯至少需要 2—3 周的时间^[61],两株可降解 PCBs 的好氧菌株需要 202—230 h 才能降解 80%—90% 浓度为 132 mg L^{-1} 的 1, 4-二氯苯或浓度约为 80 mg L^{-1} 的 1, 2, 3-三氯苯和 1, 3, 5-三氯苯^[62]。Spain 和 Nishino^[63]的研究证明了 *Pseudomonas* sp 能以 1, 4-二氯苯作为惟一的碳源和能源生长,也能很好地降解氯苯和苯。Monferrián等^[64]从受污染水体中分离出菌株 *Acidovorax avenae*,能够在 2 d 内完全降解 1, 2-DCB,对 CB, 1, 3-DCB 和 1, 4-DCB 有相似的结果。Nishino等^[65]从受氯苯污染的地下水和土壤中分离出微生物,该微生物群可以在 7 d 内使 54% 的氯苯完全矿化。

有机污染物的降解速度在很大程度上取决于物质结构与微生物的降解酶特性。基于特定的污染物,筛选出能产生 1—3 种酶(漆酶、过氧化氢酶、络氨酸酶)的微生物,是实现有机污染物分解与降解的关键。酶与污染物发生耦合反应使之分解,反之,有机物可以使酶失去活性。微生物完成的各种脱氯反应主要包括氧化脱氯和还原脱氯,氧化或还原共代谢是有机氯化物微生物降解的第一步,大量的研究进一步证实了在氯代芳香烃的共代谢氧化中开环和脱氯是同时进行的。以多氯联苯 PCBs 为例,联苯上的氯原子取代 1—10 位的 H,根据氯原子取代数量和位置的不同,共形成 209 种同系物。多氯联苯的生物降解分为脱氯和开环降解两种顺序或交叉发生的机理。PCBs 的难降解性表现在溶解度、空间位阻和酶活,一般来说,氯原子数目越多,水溶性越差,生物降解性也越差。因此,实现持续的脱氯成为含氯有机物生物降解的重要前提,可采用还原、氧化、水解、硫醇裂解、脱氢卤化、水合、甲基转移等作用实现脱氯。在兼性或厌氧环境中,还原脱氯是多氯代有机物生物降解的第一步,产甲烷条件有利于氯乙烷和氯乙烯的生物转化。在厌氧条件下,许多好氧难降解的氯代芳香烃化合物也同样先经过还原脱氯反应,形成毒性较

小、更容易降解的部分脱氯中间产物,这些中间产物可以在其它微生物的协同作用下彻底矿化。一般而言,随着化合物氯代程度的增加,还原脱氯反应速率趋向更快^[66]。通过提供厌氧条件^[67]、电子供体(多为小分子有机酸)^[68]、还原条件^[69]、添加共代谢底物作为脱氯引物(halo-primers)^[70-71]以及添加优势微生物(Screened microorganisms)^[72-73]可强化生物脱氯过程。

5 吸附-微生物耦合降解 POPs

吸附法虽然将污染物从水体中分离出来,但其危害并未消除,处理不当仍会产生二次污染。生物法是目前废水处理中使用最广泛的一种,全世界总排水量约 65% 都是用生物法处理,城市污水生物法处理的水量更是高达 95%,但是生物降解受两个重要因素的影响,即化合物的水溶性和污染物的浓度。高水溶性的化合物比低水溶性的化合物更容易被微生物捕获,因此,PCB 系列分子中含氯较多的物种由于溶解性更低而更难被生物降解。一般而言,污染物浓度低不能充分利用降解酶的降解能力或者满足菌株生长的需要。另一方面,污染物浓度太高会给微生物带来很大的毒害作用。在低浓度范围内,降解速度随污染物浓度增加而线性增大,直至污染物浓度进一步增加而速度变成常数时为止^[74]。因此,将吸附法和微生物法耦合处理含 POPs 的废水可不断破坏平衡关系,实现新的动力学过程。

Lorbeer 等^[75]先利用颗粒活性炭吸附地下水中的氯苯,并通过微生物降解,氯苯在颗粒活性炭上的吸附量达到 450 mg g^{-1} ,氯苯被微生物完全矿化。对亲脂的 POPs 而言,活性炭、膨润土等常规吸附剂的吸附效果较差,可选择富集能力强的 PHBBMA 和类脂吸附剂等实现仿生改性的吸附剂。某些难降解废水通过生物法处理效率不高,主要有两个方面的原因,一是许多污染物(如 POPs)是环境外来化合物,自然界微生物由于缺乏与之降解相适应的酶系统而表现出难生物降解的性能,二是活性污泥中功能微生物数量不多,导致废水中某些主要污染成分降解效率较低。前者可利用长期驯化的方法实现微生物的遗传变异和质粒传递特性改变,使某些微生物产生降解或部分降解 POPs 的能力。后者可采用 PCR-DGGE 法筛选活性污泥中的功能微生物,对活性污泥中的功能微生物进行强化研究,通过向废水生物处理系统投加筛选所得的优势降解菌来提高处理效率^[76]。目前,许多学者已从土壤或水体底泥中获得并分离到了降解 POPs 的微生物。

在实际体系中的高效菌种要持续发挥作用必须满足下列条件:(1)投加后菌体具有的高活性不被破坏;(2)菌体可快速降解目标污染物;(3)在系统中(如曝气池)不仅要具有竞争性生存的能力,而且生物量还应具有一定的水平。工业废水或污水处理厂中所含的污染物是一个十分复杂的混合体系,单一菌种往往难以达到预期的效果,而且单一菌种体系一旦应用于实际废水处理,往往会因为复杂的废水成分以及微生物在不同环境下的诱变等而难以保持真正的纯种生长。另外,利用纯菌种来分解难降解有机物,可能会停留在某一个中间阶段,如果没有其它菌种继续分解残余的中间产物,废水处理则无法进行到底。通过合理组合的菌群来分解有机物,其效率比单一的纯菌种更好,固定化的高效菌群可以发挥不同种类微生物的协同代谢优势,实现多种难降解污染物的同时降解。PHBBMA 型仿生吸附剂的构想结合了微量有机物吸附技术与微生物的细胞固定化技术,以 PHAs 为基材,辅以环糊精、吐温、聚乙烯醇等有利于有机物溶解、扩散的添加剂,制备具有吸附功能的细胞固定化载体,可将所筛选到的优势微生物单独或混合包埋。投加到水体中后,过量吸附富集其中的微量有机污染物,不仅能够提高生物反应的动力,同时可提高优势菌的抗逆性和适应性,易于实现污染物与菌体的固液分离。

6 POPs 的控制过程

6.1 清洁生产为目标的源头控制

清洁生产(Cleaner production)的概念最早可追溯到 1976 年,欧共体在巴黎举行了“无废工艺和无废生产国际研讨会”,提出了“消除造成污染的根源”的思想。目前,仍有少量有机氯农药和二噁英排放到环境中,例如三氯杀螨醇和五氯酚/五氯酚钠产品中所含的未反应的原料 DDT 和 HCB^[11],精细化工行业产生的杂质二噁英以及垃圾、废物等焚烧产生的副产物二噁英^[16]。为从源头控制这些 POPs 的污染,应提倡清洁生产。通过改进设计、采用先进的工艺技术与设备、改善管理、综合利用等措施,使原料能完全反应,少产生甚至不产生杂质和副产物,避免其对环境的污染。

造纸工业制浆氯漂白过程中常产生二噁英等有机氯化物,采用改良工艺可以实现减排.用二氧化氯取代氯气 50% 以上时,制浆漂白废水中基本检不出二噁英;全无氯漂白 (O_2 、 H_2O_2 、 O_3 和酸漂白)可从根本上消除废水中有机氯化物;漂白废水系统封闭循环、采用先进的制浆方法可减少甚至消除废水污染^[77]. Taylor和 Lenoir^[78]对焚烧过程中低分子量的氯代碳烃化合物等在高温分解和燃烧的条件下生成更高分子量的化合物,甚至生成氯代芳香烃、二噁英等物质的过程和机理作了描述,由此提出,创新焚烧技术如控制焚烧温度、废物分类焚烧、烟气净化处理等可以减少二噁英的产生.清洁生产是阻断污染物进入环境的根本措施,而清洁生产的实施又是以技术创新为前提的.因此,技术创新是解决环境污染的关键因素.

6.2 POPs的监控和技术评价

目前对 POPs的研究主要集中在环境行为方面,概括为以下几个方面:环境浓度调查、环境介质中的迁移转化与归趋;分析方法的探索和发展; POPs的毒理和风险评价; POPs污染的控制削减原理以及其它相关的经济政策领域.比较缺乏工程技术实践及企业层面引导管理的落实.虽然 POPs环境行为的研究最多,但调查主要集中在东部部分河流、沿海和主要河流三角洲地区,涉及面窄,没有形成系统全面的调查结果, POPs的区域分布和时空分布情况不明.这种状况的改变,需要在全国范围内建立监测网络,有目的、有系统地设计研究课题,跟踪污染物的时空变化.

POPs的分析对象广,污染含量低, PCBs和二噁英又有多种异构体,要求分析手段必须灵敏准确、速度快、自动化程度高.和一般的污染物相比, POPs的采样和分析既费时又费钱,目前常用的方法有气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱法、超临界色谱法和毛细管电泳法等.这些方法对设备和人员的要求都很高,许多企业由于资金和技术的限制不能监测 POPs的排放.将 POPs的分析测试方法标准化和现代化以及监测数据的广泛获得成为控制与削减 POPs污染的前提.

POPs的毒理研究和风险评价缺少直接的数据,多为间接推断,结论的正确性需要时间上的检验. POPs的控制技术中,牛军峰等^[79]对水中 POPs的光化学降解过程进行了总结,夏传海等^[80]对二噁英的降解方法作了总结,光降解和生物降解都存在降解不彻底、降解效率低的缺点;热降解需要大型设备和苛刻的条件,易造成二次污染;化学处理相对于生物降解和光降解有较高的速率,比热降解更易控制和操作;多相催化加氢脱氯法有连续、快速、低废物排出和低成本的特点.然而,迄今尚未形成 POPs污染控制成熟的集成技术及其评价方法.

6.3 政策性控制策略

我国 POPs的专项管理刚刚起步,缺乏完善的法规制度.国家环保部于 1989年 4月通过了“水中优先控制污染物黑名单”,其中包括有毒化学污染物 14类 68种,有机污染物 58种.此后,我国于 1995年制定了《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》,管理对象是工业固体废物、城市生活垃圾和危险废物,为综合性的固体废物污染防治法律;1991年 1月 23日,国家环保部和能源部联合颁布了《防止多氯联苯电力装置及其废物污染环境的规定》,管理对象是以多氯联苯为基质的电力电容器、变压器及其它有关装置和由此产生的含多氯联苯的废物;2003年 12月 26日,国家环保部发布了《医疗废物集中处置技术规范(试行)》,专门规定了控制二噁英排放的技术措施和控制要求.另外,还有《医疗废物管理条例》《危险化学品管理条例》和《危险废物污染防治技术政策》等与环境相关的法规.

我国有关 POPs的标准系列中,有机氯农药主要集中在 DDT和 HCH,其它有机氯农药均未涉及, PCBs和二噁英类物质的标准很不全面,这些污染物的排放限值如表 2所示.此外,我国对农产品也颁布了安全质量标准,规定了 DDT和 HCH 为主的污染物的残留量,但对工业排放废水和污水处理厂出水中 POPs的含量没有制定相关标准.很长一段时间以来,我国环境保护工作得到了很大的进步,但是 POPs污染的控制仍处于起步阶段,法律法规和控制标准仍不健全.通过 POPs污染全过程的关注,客观评价环境污染现状与潜在的后续风险,建立健全法律法规,提出应对政策,研发基于不同需要的应急与有效技术,从清洁生产工艺、管理与监控、处理的水平等方面加强与企业结合的研究,实现国家安全层面的长效机制.

表 2 我国有关 POPs的标准中 DDT、HCH、PCBs和二噁英的排放限值

Table 2 The discharging standards of DDT, HCH, PCBs and dioxins in some conditions

标准	DDT 排放限值	HCH 排放限值	PCBs排放限值	二噁英排放限值	监测方法
《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85)	$1 \mu\text{g L}^{-1}$	$5 \mu\text{g L}^{-1}$	— ^a	—	GC法 (GB5750)
《生活饮用水水源水质标准》(CJ3020-93)	$1 \mu\text{g L}^{-1}$	$5 \mu\text{g L}^{-1}$	—	—	GC法 (GB5750)
《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)	0.001 mg L^{-1}	—	$2.0 \times 10^{-6} \text{ mg L}^{-1}$ ^b	—	GC法
《海水水质标准》(GB3097-1997)	$0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ (I类) $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (II-IV类)	$0.001-0.005 \mu\text{g L}^{-1}$	—	—	GC法 (HY003 4-91)
《地下水质量标准》(GB/T14848-93)	ND— $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ^c	$\leq 0.005-5.0 \mu\text{g L}^{-1}$	—	—	GC法 (GB5750)
《渔业质量标准》(GB11607-89)	0.001 mg L^{-1}	0.002 mg L^{-1}	—	—	GC法 (GB7492-87)
《海洋沉积物质量》(GB18668-2002)	0.02 mg kg^{-1} (I类) 0.05 mg kg^{-1} (II类) 0.10 mg kg^{-1} (III类)	0.5 mg kg^{-1} (I类) 1.0 mg kg^{-1} (II类) 1.5 mg kg^{-1} (III类)	0.02 mg kg^{-1} (I类) 0.20 mg kg^{-1} (II类) 0.60 mg kg^{-1} (III类)	—	GC法 (GB17378 5-1998)
《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)	0.05 mg kg^{-1} (一级) ^d 0.5 mg kg^{-1} (二级) 1.0 mg kg^{-1} (三级)	0.05 mg kg^{-1} (一级) ^e 0.5 mg kg^{-1} (二级) 1.0 mg kg^{-1} (三级)	—	—	GC法 (GB/T14550-93)
《含多氯联苯废物污染控制标准》(GB13015-91)	—	—	50 mg kg^{-1}	—	GC法 (GB13015-1991)
《危险废物焚烧污染控制标准》(GB18484-2001)	—	—	—	$0.5 \text{ TEQ ng m}^{-3}$	GC-MS法
《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB18485-2001)	—	—	—	$1.0 \text{ TEQ ng m}^{-3}$	GC-MS法

注: a 无标准; b. $\sum \text{PCB-1016} + \text{PCB-1221} + \text{PCB-1232} + \text{PCB-1242} + \text{PCB-1248} + \text{PCB-1254} + \text{PCB-1260}$; c ND表示未检出; d 4种衍生物总量; e 4种异构体总量。

7 结语

POPs污染的普遍性及其在我国水体中不同程度的检出,其潜在的环境效应及其对我国人体健康与社会经济发展的影响尚无法评估,但毫无疑问,作为新兴的环境问题,有关 POPs的生态环境观到了值得深刻认识的阶段。大部分情况下,水、大气和土壤环境中不会存在独立的 POPs成分,而是与背景污染物共生。针对水体中 POPs的污染,往往表现为成分的不确定性与极端低剂量的存在,使溶液性质表现为复杂多相与热力学稳定的特点,其污染控制同时受到热力学和动力学方面的影响。已经证明, POPs易于被污泥、微生物细胞及仿生吸附剂等有效吸附与富集,实现相浓度的提高;另一方面, POPs是可以被微生物所降解的,只是时间与效率成为约束。将吸附过程与生物降解过程进行适度的结合可望获得在热力学和动力学方面共同提高的效果。如利用仿生吸附剂等提高 POPs的浓度,并通过固定化功能微生物实现强化生物降解的过程,使污染物能快速、彻底地改变毒性,这种称之为仿生吸附-功能微生物强化耦联技术将有可能被证明为可行的实用技术。吸附过程与化学过程的结合如吸附-湿式催化氧化或还原、吸附-

超临界催化氧化或还原等针对不同的介质与浓度可能也是有效的.除此之外, POPs污染物的削减与控制还应包括以清洁生产为目标的源头减排和过程管理的其它技术,需要政府、科学工作者及企业方面的共同努力.

参 考 文 献

- [1] White R, Jobling S, Hoare S A, et al. Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic [J]. *Endocrinology*, 1994, 135: 175-182
- [2] Decision 18/32 of the UNEP Governing Council Persistent organic pollutants [R]. Geneva, Switzerland, 1995
- [3] Zhu J, Hirai Y, Sakai S, et al. Potential source and emission analysis of polychlorinated dibenzop-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in China [J]. *Chemosphere*, 2008, 73: S72-S77
- [4] Zheng G J, Leung A O W, Jiao L P, et al. Polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans pollution in China: Sources, environmental levels and potential human health impacts [J]. *Environment International*, 2008, 34: 1050-1061
- [5] 曹启民, 王华, 张黎明, 等. 中国持久性有机污染物污染现状及治理技术进展 [J]. *中国农学通报*, 2006, 22(2): 361-365
- [6] Xing G H, Chan J K Y, Leung A O W, et al. Environmental impact and human exposure to PCBs in Guiyu, an electronic waste recycling site in China [J]. *Environment International*, 2009, 35: 76-82
- [7] 邢颖, 吕永龙, 史雅娟, 等. 我国二噁英和多氯联苯的研究现状及对策分析 [J]. *环境保护科学*, 2006, 32(5): 33-35
- [8] 华小梅, 单正军. 我国农药的生产、使用状况及其污染环境因子分析 [J]. *环境科学进展*, 1996, 4(2): 33-45
- [9] Yang R, Yao T, Xu B, et al. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in conifer needles in the southeast Tibetan Plateau [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153(1): 92-100
- [10] Zhang G, Parker A, House A, et al. Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River delta, south China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(17): 3671-3677
- [11] 国家环保部化学品登记中心. 关于针对某些持久性有机污染物执行国际行动的具体法律约束力的国际性文书 (POPs) 公约介绍 [EB]. [2010-5-20]. <http://chemep.org.cn/Chinese/pops.htm>
- [12] 任仁. 《斯德哥尔摩公约》禁用的 12 种持久性有机污染物 [J]. *大学化学*, 2003, 18(3): 37-41
- [13] Xing Y, Lu Y L, Dawson R W, et al. A spatial-temporal assessment of pollution from PCBs in China [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(6): 731-739
- [14] 包志成. 五氯酚及其钠盐中二噁英的分析 [J]. *环境化学*, 1995, 14: 317-321
- [15] 金重阳, 郑玉峰, 黄相国, 等. 国内持久性有机污染物的污染现状与对策建议 [J]. *环境保护科学*, 2002, 28(11): 30-31
- [16] 黄俊, 余刚, 钱易. 我国的持久性有机污染物问题与研究对策 [J]. *环境保护*, 2001, 11: 3-6
- [17] 薛祖源. 我国氯碱行业生产发展评析 [J]. *中国氯碱*, 2007, (12): 1-6
- [18] 徐盈, 张庆华, 吴文忠, 等. 我国某厂石墨电极废渣中二噁英的指纹特征 [J]. *科学通报*, 2000, 45(6): 578-583
- [19] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2009 [OL]. 2010-5-23
- [20] 中华人民共和国国家统计局. 中华人民共和国 2009 年国民经济和社会发展统计公报 [OL]. 2010-05-21
- [21] 世界银行. 世界发展指标 2008 [OL]
- [22] Gao J, Liu L, Liu X, et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides lindane, *p,p'*-DDT, and heptachlor epoxide in surface water of China [J]. *Environment International*, 2008, 34: 1097-1103
- [23] Zhou R B, Zhu L Z, Chen Y Y, et al. Concentrations and characteristics of organochlorine pesticides in aquatic biota from Qiantang River in China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151: 190-199
- [24] Zhou J L, Hong H, Zhang Z, et al. Multiphase distribution of organochlorine pollutants in Xiamen Harbour, China [J]. *Water Research*, 2000, 34(7): 2132-2150
- [25] 杨清书, 麦碧娴, 傅家谟, 等. 珠江干流河口水体有机氯农药的研究 [J]. *中国环境科学*, 2005, 25(6): 47-51
- [26] 杨清书, 麦碧娴, 罗孝俊, 等. 珠江澳门水域水柱多环芳烃初步研究 [J]. *环境科学研究*, 2004, 17(3): 28-33
- [27] 皇冠星, 孙继朝, 汪珊, 等. 珠江三角洲地下水有机氯农药分布特征的初探 [J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(4): 1471-1475
- [28] USEPA (United States Environmental Protection Agency). National recommended water quality criteria: EPA-822-R-02-047 [EB/OL]. [2005-5-25]. <http://www.epa.gov/ost/pc/revcom.pdf>
- [29] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, et al. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from M injiang River estuary, southeast China [J]. *Chemosphere*, 2003, 52(9): 1423-1430
- [30] 张祖麟, 陈伟琪, 哈里德, 等. 九龙江口水体中有机氯农药分布特征及归宿 [J]. *环境科学*, 2001, 22(3): 88-92
- [31] 夏凡, 胡雄星, 韩中豪, 等. 黄浦江表层水体中有机氯农药的分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2006, 19(2): 11-15
- [32] 张菲娜, 祁士华, 苏秋克, 等. 福建兴化湾水体有机氯农药污染状况 [J]. *地质科技情报*, 2006, 25(4): 86-91
- [33] 胡雄星, 夏德祥, 韩中豪, 等. 苏州河水及沉积物中有机氯农药的分布和归宿 [J]. *中国环境科学*, 2005, 25(1): 124-128
- [34] 杨梅, 张俊鹏, 蒲俊兵, 等. 重庆典型岩溶区地下水有机氯农药污染初步研究 [J]. *中国岩溶*, 2009, 28(2): 144-148
- [35] 万译文, 康天放, 周忠亮, 等. 北京官厅水库中有机氯类农药的分布和来源 [J]. *生态与农村环境学报*, 2009, 25(1): 53256-68

- [36] 襄薇, 赵忠宪. 白洋淀水体、底泥及鲫鱼体内 DDT、BHC 污染状况研究 [J]. 环境科学学报, 1998, 18 (3): 3082312
- [37] 王泰, 张祖麟, 黄俊, 等. 海河与渤海湾水体中溶解态多氯联苯和有机氯农药污染状况调查 [J]. 环境科学, 2007, 28 (4): 7302735
- [38] 金重阳, 刘辉, 荆志严. 活性炭纤维处理含多氯联苯废水的研究 [J]. 环境保护科学, 1997, 23 (3): 627
- [39] Pavoni B, Dusi A, Giacometti A, et al. Assessment of organic chlorinated compound removal from aqueous matrices by adsorption on activated carbon [J]. Water Research, 2006, 40: 357123579
- [40] Aksu Z, Kabasakal E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 35: 2232240
- [41] Oliveira L C A, Ribeiro R A, Fabris J D, et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water [J]. Carbon, 2002, 40: 21772183
- [42] 张小璇, 任源, 贺明和, 等. 污水处理厂尾水中有机氯化物的活性炭吸附深度处理 [J]. 环境科学学报, 2009, 29 (3): 5482554
- [43] 张小璇, 任源, 韦朝海, 等. 焦化废水生物处理尾水中残余有机污染物的活性炭吸附及其机理 [J]. 环境科学学报, 2007, 27 (7): 111321120
- [44] 舒月红, 贾晓珊. CTMAB 膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理)) 吸附动力学与热力学 [J]. 环境科学学报, 2005, 25 (11): 153021536
- [45] 朱利中, 陈宝梁, 罗瑜. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机理研究 [J]. 环境科学学报, 2000, 20 (1): 21225
- [46] 郭照冰, 郑寿荣, 郑正, 等. MF1 型沸石吸附分离水体中混合硝基氯苯的研究 [J]. 环境科学学报, 2005, 25 (6): 7732778
- [47] 郭伟群, 任世建. 用粉煤灰吸附硝基氯苯废水的方法 [J]. 中国氯碱, 2002, (9): 41242
- [48] 杨旭, 俞飞. 树脂吸附法处理硝化废水 [J]. 污染防治技术, 2007, 20 (3): 921278
- [49] Semour R, Miane G, Benghalen A, et al. Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite [J]. Applied Clay Science, 2009, 43: 5032506
- [50] Gupta V K, Ali I, Suhas, et al. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 333 (1): 14226
- [51] Katsoyannis A, Samara C. Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: fate and mass balance [J]. Environmental Research, 2005, 97: 2452257
- [52] Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 99721026
- [53] Zhang X, Wei C, He Q, et al. Enrichment of chlorobenzene and o-nitrochlorobenzene on bimimetic adsorbent prepared by poly(2,3,2-hydroxybutyrate) (PHB) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177: 5082515
- [54] 刘会娟, 代瑞华, 曲久辉, 等. 一种去除亲脂性有机物的新型吸附剂制备及其性能表征 [J]. 中国科学 (B 辑化学), 2005, 35 (3): 2472251
- [55] 茹加, 刘会娟, 曲久辉等. 类脂复合吸附剂去除水中微量七氯和环氧七氯的研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26 (11): 175721762
- [56] 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): 49255
- [57] Piper D H. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2005, 67 (2): 1702191
- [58] Quintero J C, Moreira M T, Feijoo G, et al. Anaerobic degradation of hexachlorocyclohexane isomers in liquid and solid slurry systems [J]. Chemosphere, 2005, 61: 5282536
- [59] Janssen D B, Oppenbicht J E, Poekels G J. Microbial dehalogenation [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2001, 12 (3): 2542258
- [60] Adrian L, Griesch H. Microbial transformation of chlorinated benzenes under anaerobic conditions [J]. Research in Microbiology, 2002, 153 (3): 1312137
- [61] Guerin T F. Ex situ bioremediation of chlorobenzenes in soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154 (1/3): 9220
- [62] Adebusoye S A, Picardal F W, Ibri M O, et al. Aerobic degradation of di- and trichlorobenzenes by two bacteria isolated from polluted tropical soils [J]. Chemosphere, 2007, 66 (10): 193921946
- [63] Spain J C, Nishino S F. Degradation of 1,2-dichlorobenzene by a *Pseudomonas* sp. [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1987, 53 (5): 101021019
- [64] Monferri M V, Echenique J R, Wunderlin D A. Degradation of chlorobenzenes by a strain of *Acidovorax avenae* isolated from a polluted aquifer [J]. Chemosphere, 2005, 61: 982106
- [65] Nishino S F, Spain J C, Beldner L A, et al. Chlorobenzene degradation by bacteria isolated from contaminated groundwater [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1992, 58 (5): 171921726
- [66] Monasch B, Richnow H H, Vietz A, et al. Stable isotope fractionation caused by glycol radical enzymes during bacterial degradation of aromatic compounds [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2004, 70 (5): 293522940
- [67] Tiedje J M, Quensen J F, Chee-Sanford J, et al. Microbial reductive dechlorination of PCBs [J]. Biodegradation, 1993, 4 (4): 2312240
- [68] Nies L, Vogel T M. Effects of organic substrates on dechlorination of aroclor 1242 in anaerobic sediments [J]. Applied Environmental Microbiology, 1990, 56 (9): 261222617
- [69] Brown T M, Sheldon T A, Burgess N M, et al. Reduction of PCB contamination in an arctic coastal environment: a first step in assessing ecosystem recovery after the removal of a point source [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43 (20): 763527642

- [70] Dort H M, Smullen L A, May R J et al Priming microbial meta2dechlorination of polychlorinated biphenyls that have persisted in Housatonic River sediments for decades [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(11): 330023307
- [71] Cho Y C, Ostrofsky E B, Sokol R C, et al Enhancement of microbial PCB dechlorination by chlorobenzoates, chlorophenols and chlorobenzenes [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2002, 42(1): 51258
- [72] Fennell D E, Nijenhuis J, Wilson S F, et al Dehalococoides ethenogenes strain 195 reductively dechlorinates diverse chlorinated aromatic pollutants [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(7): 207522081
- [73] May H D, Miller G S, Kjellenup B V, et al Dehalorespiration with oychlorinated biphenyls by an anaerobic ultramicrobacterium [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(7): 208922094
- [74] Borja J, Taleon D M, Auresenja J, et al Polychlorinated biphenyls and their biodegradation [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 199922013
- [75] Lorbeer H, Starke S, Gozan M, et al Bioremediation of chlorobenzene2contaminated groundwater on granular activated carbon barriers [J]. Water, Air, and Soil Pollution Focus, 2002, 3: 1832193
- [76] 周盛, 韦朝海. 活性污泥中功能性优势未培养微生物的强化与检测研究进展 [J]. 化工进展, 2008, 27(8): 120421209.
- [77] 曹艳娜, 张安龙. 造纸废水中有机氯化物毒性的研究进展 [J]. 西南造纸, 2006, 35(5): 18220
- [78] Taylor P H, Lenoir D. Chloroaromatic formation in incineration processes [J]. The Science of the Total Environment, 2001, 269: 1224
- [79] 牛军峰, 余刚, 刘希涛. 水相中 POPs光化学降解研究进展 [J]. 化学进展, 2005, 17(5): 9382948
- [80] 夏传海, 徐杰, 吴文忠, 等. 二噁英降解方法的研究 [J]. 化学进展, 2004, 16(1): 1232130

POLLUTION CONTROL OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN WATER SYSTEM: ADSORPTION/ENRICHMENT, BIODEGRADATION AND PROCESS ANALYSIS

*WEI Chaohai*¹ *ZHANG Xiaoxuan*^{1,3} *REN Yuan*¹ *HU Yun*¹ *WU Haizhen*²

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. College of Biological Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;

3. College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu, 241000, China)

ABSTRACT

Definition, sources and production of POPs in China were introduced in this paper. POPs from chlor2alkali industry, organochlorine industry and garbage incinerator are believed to be the main pollutant sources in the future. Due to the POPs application and discharge, POPs were detected widely in the rivers flowing through the industrialized areas in China, and their concentrations are at $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ level. Adsorption technology, especially biota and bionic adsorbents with high enrichment factors, can be used to separate trace POPs in water effectively. The biodegradation of POPs is feasible thermodynamically, and more efficient microorganisms were isolated constantly. Thus, the coupling of adsorption/enrichment and functional microorganism immobilization can be an effective method to control POPs. Furthermore, the monitoring, source control and policy implementation were discussed to estimate the control of POPs. The treatment of POPs should combine the science, technology and industrial process.

Keywords environmental chemistry, water pollution control, persistent organic pollutants (POPs), adsorption/enrichment, biodegradation, process analysis