

持久性有机污染物和环境持久性自由基的生成机理和协同阻滞研究 持久性有机污染物 (POPs) 是一类具有高毒性、持久性、远距离传输性和生物累积性的环境污染物,二恶英类 POPs 可在工业生产中无意生成并释放进入环境。环境持久性自由基 (EPFRs) 是一类新型环境污染物,寿命比瞬时自由基长,具有潜在毒性,在工业烟气和飞灰中被检测到。POPs 和 EPFRs 具有相似的来源和协同产生的共性特征,源头控制 POPs 和 EPFRs 的生成与排放是减少环境污染和人体暴露最有效的方法,认识 POPs 和 EPFRs 的生成和阻滞机理是实现其源头减排的根本。近日国科大杭州高等研究院和中国科学院生态环境研究中心的郑明辉教授团队研究了铜/钙化合物对多环芳烃 (PAHs) 生成 POPs 和 EPFRs 的协同促进/抑制机理,研究成果以“Synergetic promoting/inhibiting mechanisms of copper/calcium compounds in the formation of persistent organic pollutants and environmentally persistent free radicals from anthracene”为题,发表在《Chemical Engineering Journal》上。全文链接: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136102>。

该研究以工业热过程中普遍产生和释放的蒽为典型 PAHs 前驱物,以铜化合物为催化剂,以钙化合物为阻滞剂,揭示了热反应过程中 POPs 和 EPFRs 的生成机理(图 1)。通过高分辨气相色谱-高分辨质谱联用对多种 POPs 同类物进行了定性定量分析,发现 CuCl_2 能促进蒽生成多种 POPs。 CuCl_2 在热反应中先被还原成 CuCl ,最后被氧化成 CuO 。经电子顺磁共振结合气相色谱飞行时间质谱仪的鉴定,发现 CuCl_2 能促进 EPFRs 的生成,且生成的自由基类型主要为蒽酮类、蒽氧类和蒽醌类。添加 CaO 能同时抑制 POPs 和 EPFRs 的生成,抑制率可分别达 90% 和 80% 以上。 CaO 作为阻滞剂一方面吸收了反应过程中的氯源,生成了 CaClOH ,阻止了氯原子在芳烃上的取代反应;另一方面抑制了自由基中间体的生成,从而阻断了后续 POPs 的生成。

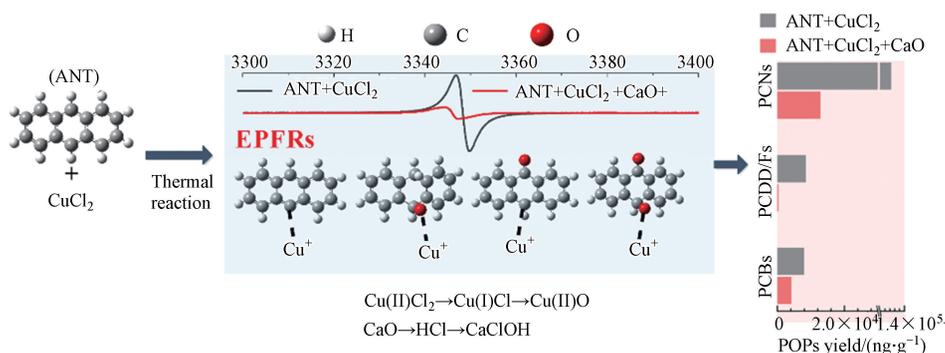


图 1 铜/钙化合物对多种 POPs 和 EPFRs 的协同促进/抑制机理

总结而言,本研究揭示了关键 PAHs 前驱物在工业热过程中生成 POPs 的自由基机理,从分子层面深入理解了 EPFRs 和 POPs 的生成,并通过阻滞剂的添加实现了多种 POPs 和 EPFRs 的协同控制,为工业活动中 EPFRs 和 POPs 的协同控制提供理论和技术支持,有助于工业生产的可持续发展。

这项工作得到了国家自然科学基金重点项目 (21936007) 和中国科学院创新交叉团队 (JCTD-2019-03) 和中国博士后基金 (2021 M703408) 的资助。论文第一作者为国科大杭州高等研究院博士后林炳丞,通讯作者为刘国瑞教授。