

燃煤过程中持久性有机污染物排放研究进展

曹善勇¹, 李玉洲¹, 孙苗青¹, 陈令强², 徐劲松², 王刚¹, 陈相峰³, 赵凌曦^{3*}

(1. 华电莱州发电有限公司, 山东 烟台 261441; 2. 中国华电集团有限公司山东公司, 山东 济南 250014;

3. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 山东省分析测试中心, 山东 济南 250014)

摘要:燃煤过程中产生的持久性有机污染物(POPs)因环境持久性、生物蓄积性和毒性效应成为全球环境治理焦点。该文系统梳理了燃煤中多环芳烃(PAHs)、卤代多环芳烃(HPAHs)、多氯联苯(PCBs)及二噁英类(PCDD/Fs)等POPs的形成机制、排放特征、控制技术及其健康风险。研究表明,POPs生成受化学动力学路径(前驱物生成、卤代反应、表面催化合成)和燃烧条件、煤质特性、飞灰催化等多因素耦合调控,其排放强度由燃烧条件、煤质特性与末端治理技术的协同效应决定。不同燃烧设备POPs排放存在显著异质性,PAHs主要富集于细颗粒物上,HPAHs和PCBs排放受煤质与燃烧技术影响显著。当前,燃烧前处理、过程控制及后处理技术已实现部分POPs减排,但在新型污染物识别、跨介质迁移解析及全球治理框架完善仍需突破。人体通过吸入、饮食等途径暴露于POPs,可致呼吸、免疫和生殖系统疾病,部分区域健康风险超安全阈值。未来研究需聚焦新型污染物特性、优化协同减排技术体系,并完善多介质风险评估框架。

关键词:燃煤;持久性有机污染物;排放特征;减排技术

中图分类号:X51 文献标志码:A 文章编号:1002-4026(2026)01-0121-12

开放科学(资源服务)标志码(OSID):



Research progress on the emissions of persistent organic pollutants during coal combustion

CAO Shanyong¹, LI Yuzhou¹, SUN Miaoqing¹, CHEN Lingqiang², XU Jinsong²,
WANG Gang¹, CHEN Xiangfeng³, ZHAO Lingxi^{3*}

(1. Huadian Laizhou Power Generation Co., Ltd., Laizhou 261441, China; 2. Shandong Company, China Huadian Co., Ltd., Jinan 250014, China; 3. Shandong Analysis and Test Center, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China)

Abstract: Persistent organic pollutants (POPs) generated during coal combustion have become a global focus of environmental governance because of their environmental persistence, bioaccumulation potential, and toxic effects. This study systematically reviews the formation mechanisms, emission characteristics, control technologies, and health risks of

收稿日期:2025-05-08 修回日期:2025-06-26

基金项目:山东企业技术创新项目(2024537010000879, 2024537020000144)

作者简介:曹善勇(1987—),高级工程师。研究方向为热控专业。E-mail:esy2711@163.com

* 通信作者,赵凌曦,副研究员。研究方向为新型污染物分析及控制关键技术。E-mail:lingxi0716@163.com

coal-derived POPs, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), halogenated PAHs (HPAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and dioxins and furans. This study shows that POP formation is regulated by chemical kinetic pathways (precursor generation, halogenation, and surface-catalyzed synthesis) and the coupled effects of combustion conditions, coal properties, and fly ash catalysis. Their emission intensity is determined by the synergistic effects of combustion parameters, coal quality, and end-of-pipe control technologies. Remarkable heterogeneity exists in POP emissions from different combustion devices: PAHs are predominantly enriched in fine particles (particulate matter 2.5, PM_{2.5}), whereas emissions of HPAHs and PCBs are considerably influenced by coal chlorine content and combustion technologies. Current precombustion treatment, in-combustion control, and postcombustion technologies partially reduced POPs; however, breakthroughs are needed for identifying emerging pollutants, analyzing cross-media migration mechanisms, and improving global governance frameworks. Human exposure to POPs through inhalation and dietary intake may cause respiratory, immune, and reproductive system diseases, with health risks exceeding safety thresholds in some regions. Future research should focus on the characteristics of emerging pollutants, optimizing synergistic emission reduction technology systems, and improving multimedia risk assessment frameworks.

Key words : coal combustion; persistent organic pollutants; emission characteristics; reduction technologies

随着全球能源需求的持续增长,燃煤在电力生产、工业供热等领域占据重要地位^[1]。然而,燃煤过程中释放的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)因其环境持久性、生物蓄积性和毒性效应,已成为全球环境治理的严峻挑战。这类污染物主要包括多环芳烃(PAHs)、卤代多环芳烃(HPAHs)、多氯联苯(PCBs)和二噁英类(PCDD/Fs)等,其生成与煤的不完全燃烧、燃料氯元素赋存及飞灰催化作用密切相关^[2-3]。

我国作为煤炭消费大国,燃煤电厂和工业锅炉是 POPs 的重要排放源^[4-5]。近年来,相关研究已取得显著进展:在排放特征方面,已明确超临界机组排放的 16 种优控 PAHs 占比超 70%^[6],工业锅炉因燃烧不稳定导致氯代芳烃排放占比超 30%^[7-9],且细颗粒物(PM_{2.5})对高环 PAHs 的富集率超 70%^[10],显著增强其跨境迁移与呼吸暴露风险^[11];在形成机制上,揭示了低温燃烧使 PAHs 生成量增加^[12]、煤中氯质量分数>0.2%时 HPAHs 和 PCDD/Fs 呈指数增长^[13-14]、飞灰过渡金属催化氯代反应等关键路径^[15-19];在控制技术领域,富氧燃烧、活性炭吸附及低温等离子体耦合催化等技术已实现部分 POPs 减排^[20-22],生物修复技术的突破也为燃煤飞灰中 POPs 的原位治理提供了新思路^[23]。

虽然我国重点行业二噁英排放强度已显著下降,但 POPs 的全面控制仍面临多重瓶颈:其一,二次转化机制不明,挥发性有机物(VOCs)作为 POPs 前体,其臭氧生成潜势与二次有机气溶胶(SOA)贡献率缺乏量化模型,煤化工 VOCs 排放中氧挥发性有机物(OVOCs)占比 76.5%,是 SOA 生成的关键未控因子^[5];其二,多介质迁移规律缺失,POP在塌陷区水体-底泥-土壤系统中的界面行为及煤矸石复杂基质吸附机制尚未明晰^[24];其三,技术经济性失衡,现有催化材料对低温 POPs 降解效率不足且抗硫性弱^[18],吸附剂再生成本占运行费用 60%以上^[25];其四,全球治理协同缺位,跨国传输模型证实 POPs 跨境通量显著^[6],但统一监测网络与风险评估框架尚未建立^[26]。

因此,本文系统综述燃煤源 POPs 的形成机制、排放特征、控制技术与健康风险(图 1),重点解析燃烧条件-煤质特性耦合效应、细颗粒物载体调控机制、多污染物协同控制技术优化路径及区域联防

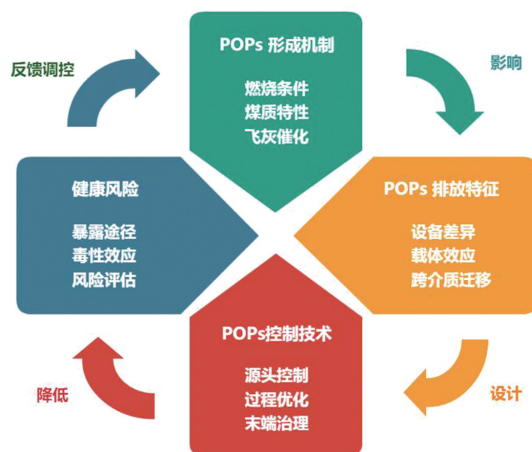


图 1 燃煤 POPs 形成-排放-控制-健康风险流程图

联控体系构建策略,以期为突破“末端治理成本高、源头控制难度大”的双重困境提供科学依据。

1 燃煤 POPs 的形成机制

燃煤过程中 POPs 的生成是一个受化学动力学路径和多因素耦合调控的复杂过程,其形成机制与影响因素的解析是揭示 POPs 排放规律、开发高效控制技术的核心基础。

1.1 化学动力学路径

POP_s 的生成涉及复杂的自由基链式反应,其路径可分为 3 个阶段:

(1) 前驱物生成阶段

煤热解过程是 POP_s 前驱物生成的关键环节,其反应路径随温度变化呈现阶段性特征。多阶段反应模型表明热解产物主要源于煤有机质的热解挥发行为^[27]。煤加热过程中挥发分的演变可划分为 3 个阶段^[28]: 在低于 300 °C 时,仅释放物理结合水及少量一氧化碳、二氧化碳;300~600 °C 为初次热解阶段,所有脂肪族和芳香族挥发分在此区间释放,脂肪族桥键和链发生断裂,低阶煤在此阶段产生大量脂肪族和芳香族碎片,图 2 展示了低阶煤的热解机理;600~900 °C 为二次热解阶段,仅检测到水、一氧化碳、二氧化碳和甲烷^[29]。煤热解过程中,高分子有机物在 300~600 °C 下裂解为苯、酚类等小分子化合物前驱体^[30]。

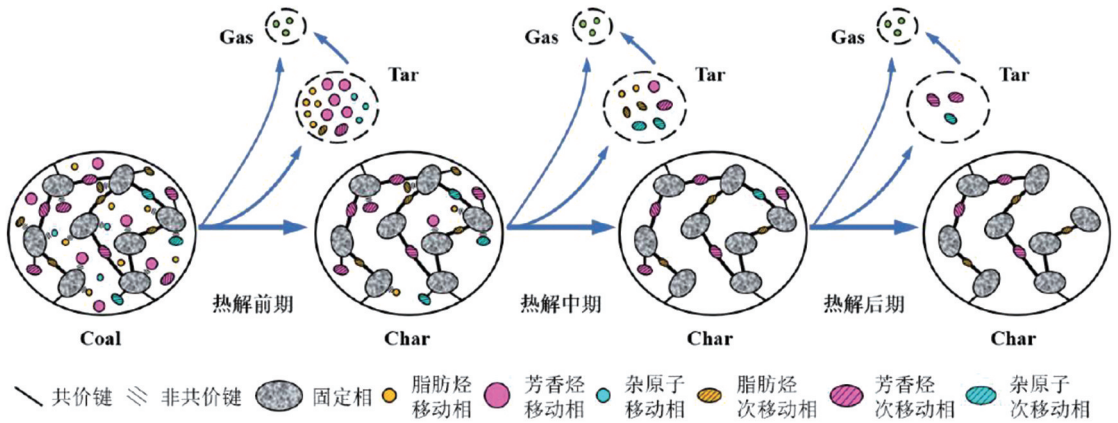


图 2 低阶煤热解机理图^[29]

Fig.2 Schematic of the low rank coal pyrolysis mechanism^[29]

(2) 卤代反应阶段

煤中氯元素在燃烧过程中以 HCl 或 Cl₂ 形式释放,通过亲电取代或自由基加成反应与 PAHs 结合生成卤代物^[13]。研究表明反应温度显著影响卤代路径^[31-33]: 在 200~600 °C 条件下,Cl₂ 作为亲电试剂攻击 PAHs 的芳环结构生成氯代 PAHs;而在 >600 °C 的缺氧环境中,HCl 解离产生的 Cl 自由基与 PAHs 双键发生加成反应,形成高毒性的氯代自由基中间体。此外,燃烧气氛中 Cl⁻ 浓度超过 300 mg/L 时,氯代反应速率可提升 1~2 倍,导致 2-氯萘、9-氯菲等衍生物排放浓度显著增加^[14]。

(3) 表面催化合成阶段

燃煤飞灰颗粒或燃烧设备金属表面的多相催化反应是 POP_s 生成的另一重要路径,其核心机制涉及过渡金属氧化物(如 Fe₂O₃、CuO)和碱金属盐(如 KCl、NaCl)的协同作用。表面催化合成阶段的反应路径具有显著的温度依赖性:在 600~800 °C 区间,金属氧化物表面的酸性位点优先催化 PAHs 的氯代反应;而在 800~1 000 °C 高温区,飞灰中的金属单质(如 Fe⁰)可通过自由基链式反应促进 PAHs 的环化和缩合,形成 PCBs 等大分子 POP_s^[16,18]。此外,飞灰的孔隙结构可通过物理吸附富集反应物,延长其与催化剂的接触时间,进一步加速反应^[17]。

1.2 多因素耦合作用机制

在实际的燃煤过程中,燃烧条件、煤质特性和飞灰的催化作用等因素并不是孤立存在的,而是相互作用、

共同影响 POPs 的生成。

(1) 燃烧条件的动态调控

燃烧温度对 POPs 生成呈双向调控:600~900 °C 时,芳香族前驱物环化缩合主导,促进 2~3 环 PAHs 生成;而>1 000 °C 时,部分高环 PAHs(如苯并[a]芘)热解,但高温加剧碳氢化合物不完全燃烧,导致前驱物增多^[12]。氧含量存在阈值效应:当氧浓度低于化学计量比 15% 时,缺氧环境促进碳烟形成,为 PAHs 和 PCDD/Fs 提供碳基前体;氧浓度高于 25% 时,强氧化氛围抑制部分 POPs 生成路径^[34-35]。此外,烟气在低温段对停留时间敏感,停留超 1 s 时,飞灰表面催化缩合显著提升 PCDD/Fs 生成^[36]。

(2) 煤质特性的本征作用

煤中挥发分直接影响前提释放:高挥发分煤热解释放大量轻质烃类,其苯并[a]蒽排放因子较贫煤高 50%~70%^[37]。氯元素(尤其是有机氯)是卤代 POPs 的关键卤素源,当 Cl 质量分数>0.2% 时,HPAHs 和 PCDD/Fs 生成量随 Cl 质量分数呈指数增长^[14]。硫分具有双重效应:SO₂ 竞争飞灰表面 Cu²⁺ 活性位点,抑制 PCDD/Fs 从头合成;含硫自由基(如 HS·)促进 PAHs 氯代,导致 HPAHs 生成增加^[38-40]。煤灰中微量元素(如 Cu、Fe)作为催化剂降低 POPs 合成活化能,当飞灰中 CuO 质量分数从 1% 升至 5% 时,PCDD/Fs 生成速率提升约 20%^[19]。

(3) 飞灰催化的结构-活性关联

飞灰中的金属成分(如 Fe、Cu)与孔隙结构协同影响 POPs 生成。金属氧化物提供活性位点促进卤代反应与自由基链式反应,碱金属盐增强飞灰表面酸性,协同加速催化^[15,18]。高比表面积飞灰(>100 m²/g)通过微孔富集 Cl-PAHs 中间体,使氯代反应速率提升 3 倍^[18-19]。实验表明,飞灰中总有机碳(TOC)、氯含量与催化金属的综合作用显著影响 POPs 生成,如高 TOC 飞灰可通过提供碳源促进 PAHs 二次合成^[14]。

2 燃煤 POPs 的排放特征

燃煤过程中 POPs 的排放特征受燃烧设备类型、煤质特性及燃烧条件的协同调控,呈现显著的异质性与组分差异。

2.1 不同燃烧设备的排放异质性

燃煤电厂、工业锅炉与民用燃烧源因燃烧工况差异,POPs 排放浓度与组分呈现显著分化。超临界机组凭借高效燃烧特性,16 种优先控制 PAHs 占比达 70% 以上,其 PAHs 排放总质量浓度较亚临界 300 MW 机组低 40%~50%^[6,20]。流化床锅炉(CFB)因低温燃烧和高固体颗粒返混,二噁英类生成量较煤粉炉低 15%~20%,但其炉内脱硫添加的石灰石可能促进卤代多环芳烃生成,导致 Cl-PAHs 排放增加 10%~20%^[41]。

工业锅炉中,链条炉排锅炉因燃烧稳定性差,PAHs 排放质量浓度达 43.4 μg/m³(中国台湾燃煤锅炉数据),且氯代芳烃占比超 30%^[10]。图 3 显示了不同环数的 PAHs 在气相与颗粒物上分布的情况。民用蜂窝煤燃烧因低温不完全燃烧,其 PAHs 毒性当量(TEQ)达电厂排放的 10~20 倍,且 PM_{2.5} 携带的 POPs 可直接穿透肺泡屏障^[11]。焦化厂熄焦工序因煤焦油中多氯联苯前驱物残留,PCBs 排放量显著高于 PCDD/Fs,其中 3-5 氯代同系物占比超 60%^[42]。

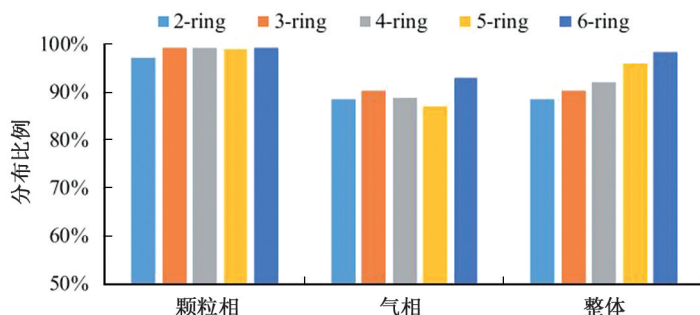


图 3 不同环数 PAHs 的分布情况^[10]

Fig.3 Distribution of PAHs with different ring numbers^[10]

不同区域燃煤设备的排放特征存在显著差异。例如,蒙古国乌兰巴托冬季 PM_{2.5} 中 PAHs 质量浓度显著

高于北京和首尔,甲基化烷基 PAHs 和含硫 PAHs 占比突出,反映出居民散烧煤与劣质燃料的主导贡献^[43]。中国呼和浩特在新冠封控期间,PM_{2.5}中 PAHs 质量浓度下降 37.6%,其中燃煤源贡献从 45.2%降至 28.7%,印证了集中供暖与散煤燃烧的排放差异^[44]。

2.2 典型污染物赋存特征

(1) PAHs 的粒径分布与气相-颗粒相分配

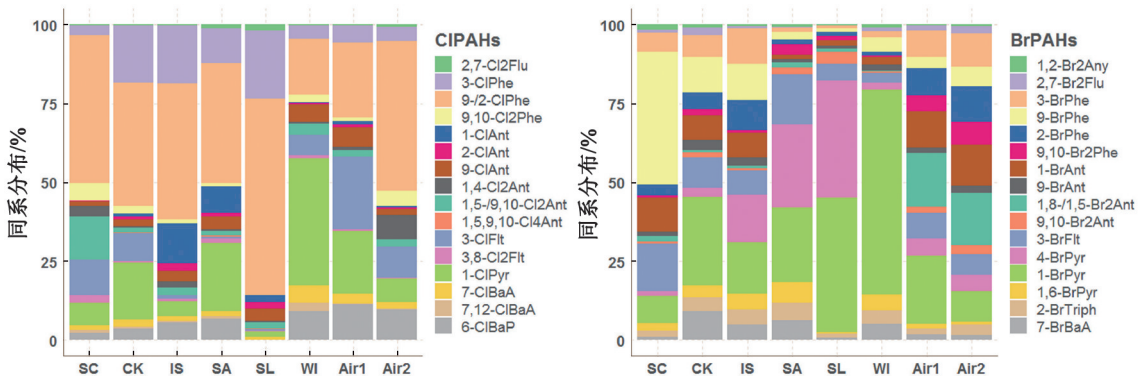
燃煤电厂 PAHs 排放质量浓度受燃烧温度显著影响。研究表明,煤电厂平均 PAHs 质量浓度为 28.4 μg/m³,燃煤锅炉则达 43.4 μg/m³,其中气相中 2~3 环低环 PAHs 占比超 50%,而 5~6 环高环 PAHs 在 PM_{2.5}等细颗粒物上的富集比例达 70%以上^[10]。

PAHs 的环数分布与粒径呈现强相关性:PM_{2.5}和超细颗粒物(PM₁)对高环 PAHs 的富集能力显著高于粗颗粒。实测数据显示,PM_{1~2.5}中 PAHs 质量浓度占总排放量的 70%以上,使其更易通过大气远距离传输并被人体吸入^[6]。长江干流监测显示,PM_{2.5}中 PAHs 质量浓度从上游至下游递增,下游溶解态 PAHs 占比达 76.96%,反映出工业排放与大气老化的协同影响^[45]。中国北方典型城市长期监测(2017—2022 年)发现,冬季 PM_{2.5}中 PAHs 质量浓度较夏季高 42%,与供暖季散煤燃烧强度正相关^[46]。

(2) HPAHs 的氯/溴代衍生物分布

HPAHs 作为一类特殊的持久性环境污染物,其分子结构中带有一个或多个卤素原子取代基团,可视为 PAHs 的卤代衍生物,以 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 为主^[47],其毒性显著高于母体 PAHs。二次铜冶炼厂排放的 Cl-PAHs 质量浓度为 5.8~271 ng/m³,Br-PAHs 为 0.59~52.4 ng/m³,其中 9-氯菲/2-氯菲为主要同系物,其 TEQ 质量浓度在某些工况下超过 PCBs 和多氯萘(PCNs)^[48]。如图 4 所示,工业排放烟气中 Cl-PAHs 的同系物分布以 3~4 环为主,而 Br-PAHs 更易在 5~6 环结构中富集,这种分布差异与卤代反应温度密切相关^[49]。

毒性研究表明,Cl-PAHs 的芳烃受体(AhR)活性较母体 PAHs 高 1~3 个数量级^[50]。与 PAHs 相比,相同质量浓度下 HPAHs 的细胞毒性效应提升 2~5 倍,其联合暴露可使 TEQ 值提升 20%~50%^[26,51]。



注:SC—再生铜冶炼行业;CK—水泥窑协同处置固体废物行业;IS—铁矿石烧结行业;SA—再生铝冶炼行业;SL—再生铅冶炼行业;Air1—北京供暖期空气样本;Air2—北京非供暖期空气样本。

图 4 多工业排放烟气样品中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的同系物分布^[48]

Fig.4 Homologous distributions of Cl-PAHs and Br-PAHs in flue gas samples from multiple industries^[48]

(3) PCBs 的区域排放差异与毒性对比

燃煤电厂 PCBs 排放具有显著空间异质性:中国东部沿海高硫煤产区的排放因子高于中西部低硫煤产区,该差异与区域能源结构及脱硫技术应用率相关^[24]。深圳某垃圾焚烧厂烟气中 PCBs 质量浓度达 0.80~19.96 ng/m³,以 3~5 氯代同系物为主,其 TEQ 值为 0.01~0.549 ng/m³,超过生活垃圾焚烧标准的 2 倍^[42,51]。

PCBs 的长距离传输与生物累积性加剧健康风险:水稻根系对土壤中 PCBs 的富集系数达 5~8,长期食用污染区粮食的居民血液中 PCBs 质量浓度超标率超 30%,儿童神经发育迟滞风险增加 20%~40%^[11,51]。毒性对比显示,PCBs 的慢性致癌风险指数(CRI)在东北工业区是 PAHs 的 1.5~3 倍^[6,26]。

2.3 多介质迁移与环境归趋

燃煤排放的 POPs 通过大气沉降、地表径流等途径进入土壤、水体等介质,形成跨介质污染网络。大气中 PAHs 的长距离传输能力与其环数相关:2~3 环 PAHs 的气相迁移距离可达数百公里,而 5~6 环 PAHs 易吸附于颗粒物并快速沉降,在排放源周边 10 km 范围内的土壤中富集^[11]。研究显示,某燃煤电厂周边 5 km 土壤中 PAHs 质量分数达 20~50 mg/kg,其中苯并[a]芘占比超 15%,显著高于背景值^[6]。

水体中 PCBs 的生物富集系数 (BCF) 可达 $10^3 \sim 10^4$ L/kg,鱼体内 PCBs 质量浓度较水体高 2~3 个数量级^[11]。沉积物作为 POPs 的“汇”,其有机碳含量与 PCBs 吸附量呈显著正相关,当沉积物有机碳质量分数 >3% 时,PCBs 的赋存质量分数可超过 500 ng/g^[51]。如图 5 所示,淮南煤热解产生的烷基酚、烷基萘等前驱物在水中可转化为 HPAHs,其转化效率受氯含量和光照条件调控,进一步增加多介质暴露风险^[37]。近期研究发现,渤海湾沉积物中 PCBs 的空间分布呈现“近岸高、远海低”特征,且与黄河入海口输沙携带的燃煤飞灰残留具有同源性^[52]。

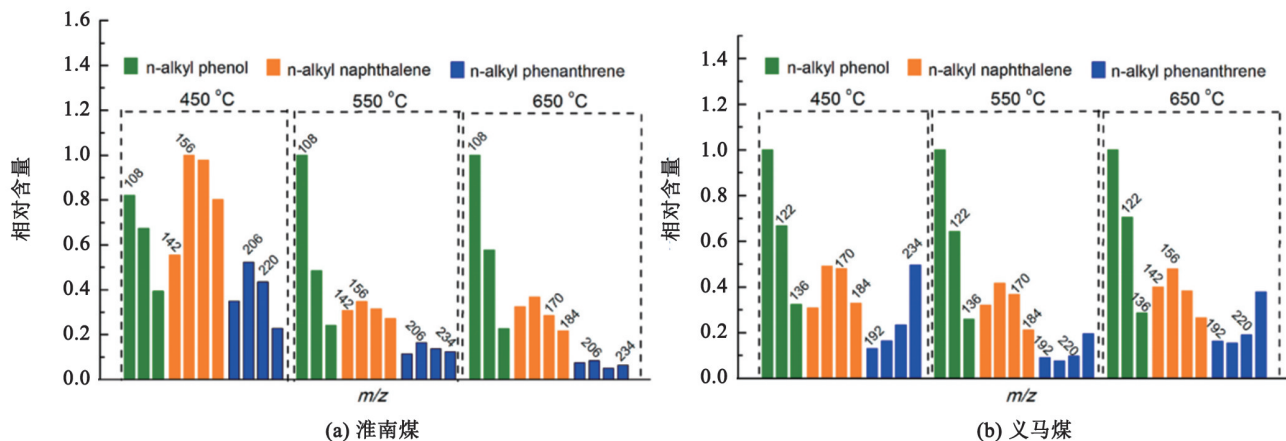


图 5 淮南煤和义马煤在 450、550 和 650 °C 下热解过程中 3 种芳烃的相对含量^[37]

Fig.5 Relative contents of three aromatic hydrocarbons during the Huainan and Yima coal pyrolysis at 450 °C, 550 °C, and 650 °C^[37]

3 燃煤 POPs 的控制技术

燃煤 POPs 的协同控制需贯穿燃烧全流程,当前控制体系已形成“源头削减—过程优化—末端治理—介质修复”的技术链条,结合多介质污染特性开发针对性技术,在减少排放的同时阻断其跨环境介质的迁移路径。

3.1 燃烧前源头控制

洗煤与配煤技术通过去除煤中杂质实现源头减排。洗煤工艺可脱除 40%~60% 的灰分与硫分,降低飞灰催化活性,同时使 PAHs 前体物含量减少 30%~40%^[53]。郑州市居民排放清查显示,洗煤技术结合配煤优化(高硫煤与低硫煤按 1:4 混合)可使居民燃煤源 VOCs 排放降低 42%,其中苯系物减排效率达 58%,该技术对 HPAHs 前体物的抑制效果与煤质 Cl 质量分数呈负相关(Cl 质量分数每降低 0.1%,HPAHs 生成量下降 23%)^[54]。配煤技术通过调节挥发分与氯含量优化燃烧特性,例如将高氯煤(Cl 质量分数 >0.2%)与低氯煤按 1:3 比例混合,可使 HPAHs 生成量降低 50% 以上^[14]。此外,添加钙基固硫剂(如 CaCO_3)可将燃烧过程中 HCl 生成量减少 50%,进而抑制 PCDD/Fs 排放 30%~50%^[53]。

3.2 燃烧过程优化调控

燃烧过程调控通过改善热力学条件与化学反应路径抑制 POPs 生成。富氧燃烧(O_2 质量分数 >28%)使炉温升至 1 300 °C,PAHs 生成量减少 70%~80%^[49]。分级配风设计将烟气在高温区(>1 200 °C)停留时间延长至 2 s 以上,促进前驱物完全氧化分解,使二噁英类生成量下降 40%^[36]。呼和浩特新冠封控期间的应

急调控显示,临时强化分级配风可使居民散烧煤 PAHs 排放瞬时降低 63%,其中苯并[a]芘减排效率达 71%,该技术对低温燃烧源的调控效果优于工业锅炉^[44]。

添加抑制剂(如 Fe_3O_4 纳米颗粒)可通过捕获 Cl 自由基抑制卤代反应,实验显示该方法使 Cl-PAHs 排放降低 40%~60%^[19]。新型过渡金属复合氧化物(Mn-Ce-Co/TiO_2) 催化剂可在 800~1 000 °C 下促进 PAHs 的环化缩合路径向完全氧化路径转变,使 PCBs 生成量减少 30%~40%^[16]。燃烧过程控制技术通过精准调控温度场和化学氛围,从根本上减少 POPs 的生成前驱物,为后续末端治理减轻负荷。

3.3 末端协同治理

末端治理技术在减少烟气排放的同时,需兼顾 POPs 在其他介质中的赋存风险。活性炭喷射联合布袋除尘对气相 POPs 的去除效率达 85%~95%,但再生成本较高;新型 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 吸附材料通过外加磁场回收,能耗降低 30%~40%,且对水体中 PCBs 的吸附容量达 120 mg/g^[25],图 6 展示了吸附去除的相关研究。低温等离子体耦合 Mn-Ce/ TiO_2 催化剂在 200 °C 下将 PCDD/Fs 降解为 CO_2 和 HCl,脱除率>95%^[22]。工业锅炉末端治理数据显示,活性炭纤维与低温等离子体联用技术对 VOCs(含氯代芳烃)的综合去除率达 92%,较单一技术提升 37%,且对 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 的协同去除效率达 88%^[54]。

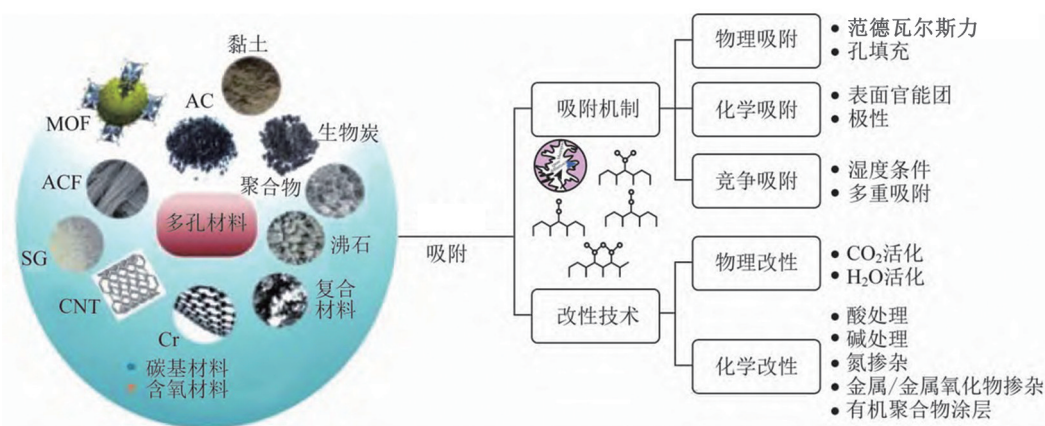


图6 吸附去除研究^[25]

Fig.6 Study on adsorption removal^[25]

湿法烟气脱硫(WFGD)装置对 PAHs 的去除效率达 50%~90%,其洗涤废水经活性炭—膜过滤联用处理后,POP s 质量浓度可降至 0.1 $\mu\text{g/L}$ 以下^[21]。选择性催化还原(SCR)脱硝装置在降低 NO_x 排放的同时,对 HPAHs 的协同去除效率达 30%~50%,主要通过催化剂表面的氧化还原反应实现卤代物的降解^[18]。末端治理技术通过高效去除烟气中的 POPs,显著降低其向大气、土壤和水体的迁移通量,是当前污染控制的关键环节。

3.4 跨介质协同修复

针对已进入环境介质的 POPs,需开发联动修复技术。在大气—土壤界面,采用生物炭改良剂(添加质量分数 5%)可使土壤中 PAHs 的生物可利用性降低 60%,同时抑制植物根系富集(富集系数 BCF 从 5 降至 2)^[11]。南阳盆地农田土壤修复案例显示,生物炭与异化铁还原菌联合应用可使土壤中 PAHs 的降解率达 78%,该技术对燃煤飞灰污染的农田修复效果显著^[55]。磁性纳米零价铁可通过磁分离回收,对沉积物中 PCBs 的脱氯效率达 80%,且不会造成二次污染^[51],该技术在三峡库区应用时,使底泥中 PCBs 质量浓度在 6 个月内下降 65%^[52]。

对于受污染水体,微生物—植物联合修复技术利用沉水植物(如狐尾藻)的根系分泌物促进微生物群落代谢,使 PAHs 的降解率达 70%~80%。电动修复—生物降解联用技术将土壤中 PCBs 去除效率提升至 85%,较单一技术提高 3 倍。电动修复技术在处理燃煤灰渣污染的土壤时,配合添加柠檬酸(0.1 mol/L)可使重金属与 POPs 的协同去除效率达 89%,较传统电动修复提升 27%^[55]。跨介质修复技术通过整合物理、化学和

生物方法,针对 POPs 在不同介质中的赋存特性进行精准治理,是解决历史遗留污染的重要手段。

4 健康风险评估与防控

燃煤 POPs 通过多介质迁移形成复杂的暴露网络,其健康风险评估需整合环境归趋数据、生物毒性效应及人群暴露模式。当前研究已揭示 POPs 在土壤—植物—人体、水体—生物—人体等链条中的富集规律,为构建多介质风险防控体系提供了理论基础。

4.1 暴露途径与多介质迁移

人体暴露于燃煤排放的 POPs 主要通过吸入大气中的污染物、摄入受污染的食物和水以及皮肤接触等途径。其中,吸入是主要的暴露途径,尤其是对于生活在燃煤电厂附近或使用燃煤设备的人群^[56]。例如,在一些研究中,通过计算吸入暴露量来评估人体对 PAHs 的暴露风险,燃煤源 PAHs 通过肺泡吸收进入血液循环,其代谢产物可与 DNA 形成加合物,诱发肺癌^[50]。

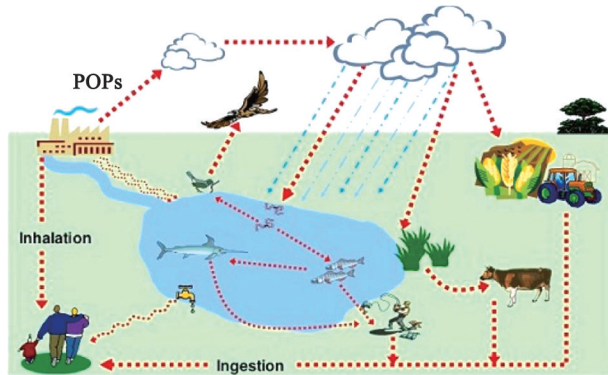


图7 持久性有机污染物在生态系统中的迁移^[57]

Fig.7 Migration of persistent organic pollutants in the environment^[57]

图7显示了除了通过吸入暴露,POP_s还通过生物富集摄入人体^[57]。生物土壤中 PCBs 通过水稻根系富集,经食物链传递使人体血液中 PCBs 质量浓度超标率超 30%^[46]。水体中 PAHs 的生物富集系数可达 $10^3 \sim 10^4$ L/kg,鱼体内 PCBs 浓度较水体 2~3 个数量级^[11]。流域尺度迁移模型(WASP-POP_s)可模拟 PCBs 在水体—沉积物—生物间的分配过程,预测其生物富集风险^[52]。迁移模型显示,燃煤电厂排放的 POP_s 在 24 h 内可通过大气传输影响周边 500 km 范围内的人群暴露,而地表径流可将污染物带入下游水体,形成跨区域健康风险^[6]。

4.2 健康效应与风险评估

POP_s 的多器官毒性通过多介质暴露途径显现。PAHs 代谢产物与 DNA 形成加合物,导致肺癌发病率升高 2.5~4 倍^[50]。PCBs 通过干扰甲状腺激素受体,使儿童神经发育迟滞风险增加 20%~40%^[51]。HPAHs 的芳烃受体(AhR)活性较母体 PAHs 高 1~3 个数量级,其联合暴露可使 TEQ 值提升 50%^[50]。

风险评估采用 TEQ 与 CRI 双体系;中国北方典型城市长期大气监测(2017—2022 年)显示,冬季燃煤源 PAHs 导致的 CRI 较夏季高 58%,其中苯并[a]芘的 TEQ 贡献从 32%升至 47%,与供暖季散煤燃烧强度正相关^[58]。东北工业区居民因 POP_s 暴露导致的终身致癌风险(ILCR)为 $2.3 \times 10^{-5} \sim 6.7 \times 10^{-5}$,超过可接受阈值(1×10^{-6})1~2 个数量级,其中土壤—饮食暴露的贡献率达 45%^[6,26]。

4.3 区域联防联控体系构建

基于多介质迁移规律构建防控网络。源解析技术通过异构烷烃比值和 $\delta^{13}\text{C}$ -PAHs 同位素指纹,区分燃煤源与其他污染源的贡献比例。迁移预测模型结合大气轨迹与流域传输,实现 POP_s 跨介质暴露预警,例如预测显示某流域水体 30% 的 PCBs 来自上游燃煤电厂大气沉降^[6]。长江干流生态风险研究提出“气候—污染—健康”联动预警模型,预测极端降水事件可使燃煤灰渣淋溶导致的下游人群暴露风险临时升高 2~3 倍,

需纳入区域应急防控体系^[45]。

公众参与是风险防控的重要环节。通过科普教育提升居民对燃煤 POPs 危害的认知,推广清洁炊事能源替代民用蜂窝煤,可使室内 PAHs 暴露水平降低 80%以上^[11]。郑州市高分辨率排放清查显示,基于居民收入分层的差异化防控策略(如为低收入群体提供清洁炉具补贴)可使社区 PAHs 暴露风险降低 62%,较统一管控措施效率提升 40%^[54]。另外,建立社区尺度的健康监测点,结合生物标志物检测与环境监测数据,实现 POPs 风险的早期预警与干预。

健康预警基于生物标志物(尿中 1-羟基芘)和基因组学数据,构建区域特异性风险矩阵,当尿中 1-羟基芘质量浓度 $>1.0 \mu\text{g/L}$ 时,提示呼吸系统疾病风险显著升高^[50]。区域联防联控体系通过整合污染源解析、迁移预测和健康预警,实现从污染识别到风险防控的全链条管理,为跨行政区域的 POPs 协同控制提供技术支撑。

这些技术创新为实现“双碳”目标与环境污染治理的协同推进提供了关键支撑,推动 POPs 防控从单一介质治理向多介质协同控制的转变。

5 总结与展望

燃煤过程中 POPs 的排放控制是环境科学、能源工程与公共健康领域的交叉前沿课题。本文系统揭示了 POPs 的形成机制及排放特征,当前控制技术已形成“源头削减—过程优化—末端治理—介质修复”的全链条体系,健康风险评估显示,部分区域人群因 POPs 暴露导致的终身致癌风险超过可接受阈值。未来要实现构建清洁低碳能源系统的目标,需要跨学科协同创新、政策法规强力驱动及公众环保意识的全面提升。唯有通过多方利益相关者的共同努力,才能有效遏制 POPs 污染的蔓延,守护人类与地球生命的共同未来。

(1) 进一步深入研究排放机制:尽管对燃煤过程中 POPs 的排放特征已有一定了解,但对于一些复杂的形成机制仍需深入研究,如 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的生成途径、不同燃烧条件下的转化机制等。未来需要采用更先进的实验技术和理论方法,深入探究其形成过程,为减排提供更准确的理论依据。

(2) 优化减排技术与协同控制策略:目前的减排措施在一定程度上能够降低 POPs 的排放,但仍面临低温催化效率不足、吸附剂再生成本高等瓶颈,需要进一步优化和创新。例如,开发更高效的燃烧前处理技术、改进燃烧过程控制参数、提高燃烧后处理设备的协同去除效率等。同时,研究不同污染物减排措施之间的协同效应,实现多污染物的协同控制,也是未来的研究方向之一。

(3) 加强健康风险评估与管理:随着对 POPs 健康影响认识的不断加深,需要加强对燃煤排放 POPs 的健康风险评估,尤其是针对长期低剂量暴露的风险评估。建立更完善的健康风险评估模型,考虑多种污染物的联合暴露效应,为制定合理的环境质量标准和健康保护措施提供科学依据。同时,加强环境监测和管理,减少人群暴露风险,保障公众健康。

参考文献:

- [1] PETROVIĆ M, FIKET Ž. Environmental damage caused by coal combustion residue disposal: A critical review of risk assessment methodologies[J]. Chemosphere, 2022, 299: 134410. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134410.
- [2] 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): 93-102. DOI: 10.13198/j.res.2005.03.95.liuzht.022.
- [3] 刘惠永, 孙志宽, 孙俊民, 等. 燃煤排放正构烷烃类有机化合物的特征与形成演化机理研究[J]. 热能动力工程, 2003, 18(1): 35-38.
- [4] WU X L, LIU W B, GAO H F, et al. Coordinated effects of air pollution control devices on PAH emissions in coal-fired power plants and industrial boilers[J]. Science of the Total Environment, 2021, 756: 144063. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144063.

- [5] XU J Y, LYU Y, ZHUO J K, et al. Formation and emission characteristics of VOCs from a coal-fired power plant[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 35: 256-264. DOI: 10.1016/j.cjche.2021.02.015.
- [6] WANG R W, YOUSAF B, SUN R Y, et al. Emission characterization and $\delta^{13}\text{C}$ values of parent PAHs and nitro-PAHs in size-segregated particulate matters from coal-fired power plants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 487-496. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.07.030.
- [7] MASTRAL A M, CALLÉN M S, GARCÍA T. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter associated to particulate matter emitted from atmospheric fluidized bed coal combustion[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(18): 3177-3184. DOI: 10.1021/es990241a.
- [8] HAYASHI J, KAWAKAMI T, TANIGUCHI T, et al. Control of molecular composition of tar by secondary reaction in fluidized-bed pyrolysis of a subbituminous coal[J]. Energy & Fuels, 1993, 7(1): 57-66. DOI: 10.1021/ef00037a011.
- [9] WORNAT M J, SAROFIM A F, LONGWELL J P. Changes in the degree of substitution of polycyclic aromatic compounds from pyrolysis of a high-volatile bituminous coal[J]. Energy & Fuels, 1987, 1(5): 431-437. DOI: 10.1021/ef00005a010.
- [10] LU C M, DAT N D, LIEN C K, et al. Characteristics of fine particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from coal combustion processes[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(10): 10247-10254. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b02201.
- [11] JIN R, LIU G R, JIANG XX, et al. Profiles, sources and potential exposures of parent, chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in haze associated atmosphere[J]. Science of The Total Environment, 2017, 593: 390-398. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.134.
- [12] PERGAL M M, TEŠIĆ Ž L, POPOVIĆ A R. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Temperature driven formation and behavior during coal combustion in a coal-fired power plant[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(10): 6273-6278. DOI: 10.1021/ef401467z.
- [13] ZHOU C, XI W, YANG L, et al. Chlorine emission characteristics and control status of coal-fired units[J]. Energy Reports, 2022, 8: 51-58. DOI: 10.1016/j.egy.2021.11.129.
- [14] 倪秀峰, 王儒威, 蔡飞旋, 等. 燃煤电厂和垃圾焚烧电厂燃烧产物中卤代多环芳烃的赋存特征和毒性风险[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1660-1667. DOI: 10.13227/j.hjkk.202007298.
- [15] JAKUBEK T, KASPERA W, LEGUTKO P, et al. How to efficiently promote transition metal oxides by alkali towards catalytic soot oxidation[J]. Topics in Catalysis, 2016, 59(10): 1083-1089. DOI: 10.1007/s11244-016-0595-x.
- [16] JIA H Q, XING Y, ZHANG L G, et al. Progress of catalytic oxidation of typical chlorinated volatile organic compounds (CVOCs): A review[J]. Science of The Total Environment, 2023, 865: 161063. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.161063.
- [17] SONG Z J, YU S X, LIU H, et al. Carbon/chlorinate deposition on $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalyst in chlorobenzene combustion: The effect of SCR flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133552. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133552.
- [18] LIN F W, XIANG L, ZHANG Z M, et al. Comprehensive review on catalytic degradation of Cl-VOCs under the practical application conditions[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2022, 52(3): 311-355. DOI: 10.1080/10643389.2020.1818490.
- [19] 孟柯, 杨甲甲, 樊芸, 等. 烟气中氯代芳构化合物催化氧化的研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(10): 3434-3447. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2023042402.
- [20] WU Y J, XU Z Y, HUANG X L, et al. A typical 300 MW ultralow emission coal-fired power plant: Source, distribution, emission, and control of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Fuel, 2022, 326: 125052. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125052.
- [21] XU Y, HU J L, YING Q, et al. Current and future emissions of primary pollutants from coal-fired power plants in Shaanxi, China [J]. Science of The Total Environment, 2017, 595: 505-514. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.267.
- [22] CANLI O, GÜZEL B, ÖKTEM OLGUN E, et al. Evaluation of hexabromocyclododecane (HBCD), polybrominated dibenzo-p-dioxins/furans (PBDD/Fs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) outflows during the destruction of HBCD wastes in a hazardous waste incinerator[J]. Science of The Total Environment, 2024, 927: 172317. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.172317.
- [23] ZHONG H, LYU HH, WANG Z Q, et al. Application of dissimilatory iron-reducing bacteria for the remediation of soil and water polluted with chlorinated organic compounds: Progress, mechanisms, and directions [J]. Chemosphere, 2024, 352: 141505.

DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141505.

- [24] HUANG Y J, LIN B S, LEE C L, et al. Enrichment behavior of contemporary PAHs and legacy PCBs at the sea-surface microlayer in harbor water[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125647. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125647.
- [25] 赵梓舒, 左欣, 赵丹, 等. VOCs 末端治理技术进展及在燃煤电站烟气净化的应用思考[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(2): 54-66. DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.VOCs21122001.
- [26] BOSTROM CE, GERDE P, HANBERG A, et al. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110 (suppl 3): 451-489. <http://ehpnet1.niehs.nih.gov/docs/2002/suppl-3/451-489bostrom/abstract.html>.
- [27] CHRISTIANSEN J V, FELDTTHUS A, CARLSEN L. Flash pyrolysis of coals. Temperature-dependent product distribution[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995, 32: 51-63. DOI: 10.1016/0165-2370(94)00826-M.
- [28] LI X, MATUSCHEK G, HERRERA M, et al. Investigation of pyrolysis of Chinese coals using thermal analysis/mass spectrometry[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 71(2): 601-612. DOI: 10.1023/A:1022820329954.
- [29] 陈逸峰. 典型低阶煤热解过程有机结构演化及含氮组分反应机理[D]. 武汉: 华中科技大学, 2023. DOI: 10.27157/d.cnki.ghzku.2023.004976.
- [30] 曹景沛, 姚乃瑜, 庞新博, 等. 煤热解研究进展及其发展历程[J]. *化工进展*, 2024, 43(7): 3620-3636. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2024-0753.
- [31] OHURA T, FUJIMA S, AMAGAI T, et al. Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Seasonal levels, gas-particle partitioning, and origin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3296-3302. DOI: 10.1021/es703068n.
- [32] YAN J H, YOU X F, LI X D, et al. Performance of PAHs emission from bituminous coal combustion[J]. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 2004, 5(12): 1554-1564. DOI: 10.1631/jzus.2004.1554.
- [33] 武小琳. 典型热过程中 POPs 排放特征及生成机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
- [34] BABUSHOK V I, TSANG W. Gas-phase mechanism for dioxin formation[J]. *Chemosphere*, 2003, 51(10): 1023-1029. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00716-6.
- [35] 魏新鲜, 钱枫, 孙晓, 等. 燃烧条件对燃煤过程多环芳烃生成特征的影响[J]. *现代化工*, 2017, 37(2): 90-94. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.020.
- [36] PANDELOVA M, LENOIR D, SCHRAMM K W. Correlation between PCDD/F, PCB and PCBz in coal/waste combustion. Influence of various inhibitors[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(7): 1196-1205. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.07.068.
- [37] JIA L Y, WENG J J, WANG Y, et al. Online analysis of volatile products from bituminous coal pyrolysis with synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(2): 694-701. DOI: 10.1021/ef301670y.
- [38] MASTRAL A M, CALLÉN M S, GARCIA T. Toxic organic emissions from coal combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 67(1): 1-10. DOI: 10.1016/S0378-3820(00)00088-6.
- [39] LEDESMA E B, KALISH M A, NELSON P F, et al. Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar[J]. *Fuel*, 2000, 79(14): 1801-1814. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00044-2.
- [40] 赵焯赫, 李珊, 吴鹏, 等. 韩家湾煤及其热解半焦中多环芳烃分布特征研究[J]. *煤炭转化*, 2023, 46(2): 1-9. DOI: 10.19726/j.cnki.ebcc.202302001.
- [41] 李津津, 陈扉然, 马修卫, 等. 燃煤有机污染物排放及其控制技术展望[J]. *化工进展*, 2019, 38(12): 5539-5547. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-0380.
- [42] CHEN T, LI X D, YAN J H, et al. Polychlorinated biphenyls emission from a medical waste incinerator in China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 1339-1343. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.147.
- [43] KIM M S, LEE S, PARK M, et al. Region-specific characterization and ecotoxicity assessment of PAH compounds in winter PM_{2.5} from three capital cities in Northeast Asia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 494: 138536. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2025.138536.
- [44] JI K L, SUN B, ZHOU H J, et al. Impacts of COVID-19 lockdown on PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Hohhot,

- Northern China: Characteristics, sources, and source-specific health risks[J]. *Environmental Health*, 2025, 24(1): 5. DOI: 10.1186/s12940-025-01161-y.
- [45] CHEN H R, SHANG NN, ZHAO C, et al. Factors influencing particle-water partition and ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River mainstream[J]. *Environmental Pollution*, 2025, 379: 126523. DOI: 10.1016/j.envpol.2025.126523.
- [46] DUAN X L, LI J K, LI Y J, et al. Accumulation of typical persistent organic pollutants and heavy metals in bioretention facilities: Distribution, risk assessment, and microbial community impact[J]. *Environmental Research*, 2024, 252: 119107. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119107.
- [47] XIE J Q, TAO L, WU Q, et al. Environmental profile, distributions and potential sources of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126164. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126164.
- [48] JIN R, LIU G R, ZHENG M H, et al. Secondary copper smelters as sources of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 7945-7953. DOI: 10.1021/acs.est.7b02031.
- [49] JIN R, ZHENG M H, LAMMEL G, et al. Chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, formation mechanisms, and occurrence in the environment[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 76: 100803. DOI: 10.1016/j.pecs.2019.100803.
- [50] HUANG C, XU X, WANG D H, et al. The aryl hydrocarbon receptor (AhR) activity and DNA-damaging effects of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (Cl-PAHs)[J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 640-647. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.087.
- [51] GUO L, ZHANG X Y, LUO D Y, et al. Population-level effects of polychlorinated biphenyl (PCB) exposure on highly vulnerable Indo-Pacific humpback dolphins from their largest habitat[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 286: 117544. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117544.
- [52] JIANG S, WAN MM, LIN K, et al. Spatiotemporal distribution, source analysis and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Bohai Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 198: 115780. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115780.
- [53] 官贞珍, 潘卫国, 郭瑞堂, 等. 国内外燃煤电厂二恶英排放及控制[J]. *燃烧科学与技术*, 2020, 26(5): 423-429.
- [54] SU F C, LI Y, XU Q X, et al. High resolution residential emission inventory and relationships between urban residential emissions and incomes in megacity Zhengzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2025, 380: 126553. DOI: 10.1016/j.envpol.2025.126553.
- [55] HE W C, FEI X W, GUO H, et al. Ecological risk assessment and source identification of potential toxic elements in farmland soil of Nanyang basin, China[J]. *Toxics*, 2025, 13(5): 342. DOI: 10.3390/toxics13050342.
- [56] 赵楚轩, 欧阳成政, 李英明, 等. 卤代多环芳烃研究进展: 来源、毒性、环境概况和分析方法[J]. *分析测试学报*, 2024, 43(8): 1154-1165. DOI: 10.12452/j.fxcsxb.24052774.
- [57] IGHALO J O, YAP P S, IWUOZOR K O, et al. Adsorption of persistent organic pollutants (POPs) from the aqueous environment by nano-adsorbents: A review[J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113123. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113123.
- [58] WU K Q, YAO YY, MENG Y H, et al. Long-term atmosphere surveillance (2016—2021) of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and health risk assessment in Yangtze River Delta, China[J]. *Exposure and Health*, 2024, 16(2): 489-502. DOI: 10.1007/s12403-023-00572-x.

