



胡艳军, 浙江工业大学教授, 能源与动力工程研究所所长, 博士生导师, 入选了浙江省高等学校中青年学科带头人、校首批青年英才培育计划等。担任浙江省生态与环境修复协会副会长, 浙江省环境科学学会理事、浙江省能源标准化委员会委员、《Waste Disposal & Sustainable Energy》期刊编委、《燃料化学学报》和《能源环境保护》青年编委等。主要从事减污降碳多源有机固废清洁热转化技术研究等工作, 包括: 有机固废热解气化、热转化过程污染物控制、固废基生物炭材料、热处置残余物资源转化利用等。先后主持了国家自然科学基金项目、省自然科学基金重点项目、省科技厅重点研发项目课题以及其它科技项目等 30 余项。在《Small》《Journal of Hazardous Materials》《Journal of Cleaner Production》《Waste Management》等环境领域高水平期刊发表 SCI 论文 40 余篇。以第 1 完成人获中国商业联合会科学技术进步奖一等奖、中国产学研合作促进会产学研合作创新成果优秀奖, 以主要完成人获天津市科技进步奖二等奖、上海市公路学会科学技术进步奖二等奖。多次被国内和国际学术会议邀请做特邀报告和专题报告。



移动扫码阅读

杨郭昊, 张本农, 胡艳军. 有机固废燃烧过程中细颗粒物表面环境持久性自由基生成的研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(3): 118-127.

YANG Guohao, ZHANG Bennong, HU Yanjun. Research progress on the generation of environmental persistent free radicals on the surface of fine particulates during the combustion of organic solid waste[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(3): 118-127.

有机固废燃烧过程中细颗粒物表面环境持久性 自由基生成的研究进展

杨郭昊, 张本农, 胡艳军*

(浙江工业大学 能源与动力工程研究所, 浙江 杭州 310023)

摘要: 环境持久性自由基 (Environment Persistent Free Radicals, EPFRs) 是一种半衰期较长、具有稳定性和持续性的新型环境污染物, 且具有严重的环境毒性效应。EPFRs 可通过有机固废燃烧产生的有机物附着在过渡金属氧化物表面分解形成, 目前国内外学者对燃烧过程中 EPFRs 的有关研究还处于起步阶段。为明晰燃烧体系中 EPFRs 的生成机制, 该综述系统总结了燃烧源细颗粒物表面 EPFRs 的相关研究, 简要叙述了 EPFRs 的种类及其检测分析方法, 重点归纳了燃烧源颗粒物表面 EPFRs 的分布特征、过渡金属氧化还原形成 EPFRs 的生成机理、氧含量和光照等外部因素对 EPFRs 形成的影响, 探讨了燃烧体系不同温度梯度区间下 EPFRs 的形成与演变过程, 并展望了未来相关研究方向, 提出多因素耦合作用下有机前驱体与过渡金属氧化物在燃烧源颗粒表面的竞争反应、协同作用行为是揭示 EPFRs 生成机理的重要工作, 也是从微观分子尺度认识 EPFRs 演变控制的核心内容, 以期有机固废燃烧过程 EPFRs 的生成控制提供方向和依据。

关键词: 燃烧; 环境持久性自由基; 颗粒物; 细过渡金属; 前驱体

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)03-0118-10

Research progress on the generation of environmental persistent free radicals on the surface of fine particulates during the combustion of organic solid waste

YANG Guohao, ZHANG Bennong, HU Yanjun*

(Institute of Thermal and Power Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Environmental persistent free radicals (EPFRs) are new environmental pollutants with long half-life, stability and persistence, and have serious environmental toxicity effects. EPFRs can be

收稿日期: 2023-01-13; 责任编辑: 蒋雯婷

DOI: 10.20078/j.eep.20230212

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52170141); 能源高效清洁利用全国重点实验室开放基金 (ZJUUCEU2021002)

作者简介: 杨郭昊 (1999—), 男, 浙江杭州人, 研究生, 主要研究方向为能源动力。E-mail: 2466157435@qq.com

通讯作者: 胡艳军 (1979—), 女, 辽宁沈阳人, 教授, 主要研究方向为有机固废清洁能源化利用。E-mail: huyanjun@zjut.edu.cn

formed in the process of organic solid waste combustion through the thermochemical decomposition of organic precursors on the surface of environmental media. At present, the research on EPFRs in combustion process is still at the initial stage. In order to clarify the generation mechanism of EPFRs in combustion system, this review systematically summarizes relevant studies on surface EPFRs of combustion source particulates, briefly describes the types of EPFRs and their detection and analysis methods. The distribution characteristics of surface EPFRs from combustion source particulate matter, the formation mechanism of EPFRs formed by transition metal redox, and the influence of external factors such as oxygen content and light on the formation of EPFRs are summarized. The formation and evolution of EPFRs under different temperature gradients are discussed, and the future research directions are prospected. It is proposed that the competitive reaction and synergistic behaviors between organic precursors and transition metal oxides on the particle surface of combustion source under multifactorial coupling are important to reveal the mechanism of EPFRs generation, as well as the core content of understanding the evolutionary control of EPFRs from the microscopic molecular scale, which is expected to provide direction and basis for controlling EPFRs formation in organic solid waste combustion process.

Keywords: Incineration; Environmental persistent free radicals (EPFRs); Particulates; Transition metals; Precursors

0 引 言

环境持久性自由基 (Environment Persistent Free Radicals, EPFRs) 是一类具有顺磁稳定性、氧化性较强且带有毒性化学基团的新型有机污染物, 在环境中可诱发生物系统的细胞机体等癌变损伤^[1-2]。研究证实木材^[3-4]、煤炭^[5-6]、聚合有机类废弃物^[7-8]以及生活垃圾^[9-10]等各种有机固废燃烧产生的细颗粒物中存在 EPFRs。燃烧源细颗粒物排放对周边大气环境中的 EPFRs 污染问题引起了学者关注。Yang^[11]等和 Chen^[12-13]等分别采集了北京、西安等地煤和生活垃圾焚烧发电厂周边大气颗粒物, 分析发现其中 EPFRs 浓度比纯净大气高出 2~4 个数量级。深入探究燃烧源 EPFRs 生成的基础理论问题, 对燃烧工艺清洁排放和大气环境保护具有重要的现实意义。

随着我国人口增加、城市化发展及经济增长, 有机固废总产量呈爆发式增加。燃烧作为应用较广的有机固废处置技术, 能够实现有机固废的减量化及能源转化利用。截至 2020 年, 在我国城市大宗处置的有机固废中, 生活垃圾和市政污泥燃烧处理比分别达 51% 和 21%^[14]。这些有机固废燃烧约产生入炉物料量 0.5%~5% 的细颗粒物, 它们是燃烧过程中无机类和有机类污染物形成与分布的载体, 也是实现燃烧工艺清洁排放的难点和研究热点。随着大宗固废燃烧处置技术的推广, 燃烧源细颗粒物中新型有机污染物 EPFRs 的

成排放问题日益受到重视, 基于燃烧体系探索细颗粒物表面 EPFRs 的生成机理尤为重要。

燃烧体系中 EPFRs 的生成行为与细颗粒物的形成过程具有协同发展的关联性, 并最终发展为“有机自由基-金属离子-无机颗粒”的有机整体, 能够在环境中长时间稳定存在。个体焚烧颗粒物作为颗粒相最基本单元, 在尺寸大小、形貌分布、化学成分上的多尺度特性, 决定了 EPFRs 在细颗粒物中分布也具有多尺度特征^[15-17]。除了颗粒基质特性外, EPFRs 生成行为还受诸多因素影响^[18-21], 如过渡金属种类和浓度、环境温度、停留时间、环境含氧量及前驱体种类等, 这些影响因素也并非单一作用, 而是发生多元耦合交互作用。

本文系统总结了燃烧源颗粒物表面 EPFRs 的相关研究, 主要包括 EPFRs 的种类、检测分析方法、分布与排放特征及生成机理等方面的研究进展, 同时针对揭示燃烧体系中 EPFRs 生成机理等工作的未来研究发展和方向提出了展望。

1 EPFRs 概述

1.1 EPFRs 种类

环境介质中存在的 EPFRs 种类多样, 一般可由电子顺磁共振波谱 (EPR) 光谱图的波谱分裂因子 g 因子的值和信号相对强度峰之间的磁场强度距离 ΔH_{p-p} 确定其种类^[22]。 g 因子值可提供分子内部结构信息的重要特征参数, 基于电子顺磁共振波谱参数 g 因子数值, EPFRs 可分为三类^[23]: 以碳

原子为中心的自由基 ($g < 2.003$), 如芳烃类自由基; 以氧原子为中心的自由基 ($g > 2.004$), 如半醌类自由基; 以碳原子为中心的自由基和以氧原子为中心的自由基混合存在, 或是孤电子附近有含氧官能团的碳中心自由基 ($2.003 < g < 2.004$)。暴露于大气、干燥或水饱和空气中的自由基会形成二级自由基, 自由基按照生成机制也可分为原生自由基和次级自由基^[24]。尤其在研究燃烧源细颗粒物上的 EPFRs 时, 根据其所在的空间位置的不同, 也可将其分类为内部自由基和外部自由基^[25]。

1.2 EPFRs 检测分析方法

最为常见的 EPFRs 检测分析技术是电子顺磁共振光谱法 (EPR), 它是直接检测和分析含有未成对电子的顺磁性物质的现代分析方法, 由于 EPFRs 具有顺磁稳定性, 借助于该技术可以检测到持久性自由基团, 其中有机自由基、离子自由基、三重态分子、过渡金属离子等都能够通过 EPR 进行检测。通过 EPR 检测获得 EPFRs 的主要参数 g 值和超精细耦合参数 A 值, 可以获得 EPFRs 的种类及结构等重要信息。然而由于 g 值受一些杂质成分的干扰, 仅凭 g 值有时无法对自由基进行精准归属确定^[20]。对于常规的单一介质中的自由基, 由于电子自旋与核自旋发生耦合作用, 在 EPR 谱图上能够呈现精细分裂峰, 通过精细分裂峰, 可进一步推测电子周围的原子核分布情况, 从而对自由基种类进行精细归属^[6]。另外, 为了验证自由基归属分析的是否准确, 也能够通过密度泛函理论分子优化和理论计算, 得到各原子核的理论精细分裂常数 A 值, 将计算的 A 值输入拟合软件可得到该自由基的理论谱图。将计算得出的 EPR 谱图和实验谱图进行对照, 可验证所检测体系中自由基归属的准确性^[26]。

除了电子顺磁共振光谱技术, 也有研究利用待检测自由基与其它物质反应生成特定可检测的物质进行间接分析 EPFRs, 如通过荧光分光光度法、液相色谱法、化学发光法、电泳法等检测预处理获得的产物进行自由基定量分析, 但这些方法更多用于液相中的自由基测定。面对燃烧源细颗粒物中的 EPFRs, 间接法只能证明其存在但不能对其性质分析。前人也有针对溶剂萃取法进行了深入分析^[27], 评估了有关提取过程中 EPFRs 信号可能丢失和自由基特征变化的可能性, 并提出了更精确的提取方法。Truong^[28] 等从同一基质中提取

EPFRs, 用极性溶剂二氯甲烷、乙醇胺等对 EPFRs 的提取效率较高, 而非极性溶剂甲苯等对有机自由基的提取率较低。

2 颗粒物表面 EPFRs 的分布

有机固废燃烧过程排放的污染物主要包括细颗粒物、含氯和含溴有机物和金属氧化物等^[29-30], 近年来一些研究也发现固废燃烧会产生半醌类自由基, 并稳定存在于颗粒物表面^[5, 9-10], 尤其烟气和飞灰中含有较高浓度的 EPFRs, 这些寿命较长的自由基进入大气, 经由细颗粒物带人体呼吸道, 造成人体细胞 DNA 氧化损伤。生物质燃烧、煤炭燃烧、冶金工业等热过程均能够产生 EPFRs, 图 1 是生物质燃烧飞灰的 EPR 光谱图^[31]。Wang^[5] 等比较了煤炭燃烧环境样本和实验室分析数据, 认为其烟尘和总悬浮颗粒物中的 EPFR 信号主要来自煤炭燃烧。Dellinger^[20] 报道了垃圾燃烧系统的火焰后区和冷却区是形成 EPFRs 的主要区域。Yang^[32] 等也发现生物质燃烧飞灰中存在清晰的 EPR 信号, EPFRs 的自旋浓度达到 1.14×10^{22} spins/g, 主要是以氧和碳为中心的自由基存在。然而, 由于飞灰和烟气等化学组分较复杂, 有时飞灰如不经过预处理会导致检测不到 EPFRs, 可能由于飞灰中包含的顺磁性金属干扰检测信号, 且硫酸盐阻碍了 EPFRs 的潜在形成位点, 不利于 EPFRs 的检测和定性定量分析。

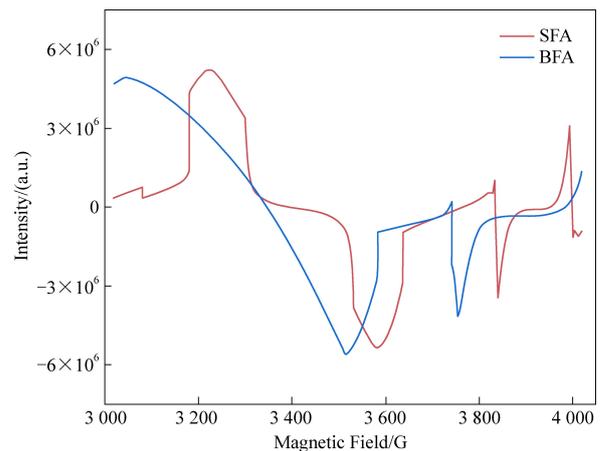


图 1 生物质焚烧飞灰的 EPR 光谱^[31]

Fig. 1 EPR spectra of EPFRs in incineration fly ash^[31]

为了减少顺磁性金属对 EPR 检测信号的影响, Zhao^[9] 等用混合有机溶剂充分萃取飞灰样品, 对溶剂提取样品和提取残留物分别进行 EPR 分析, 检测获得溶剂提取部分占飞灰整体 EPFRs 总量的 45%~73%, 被有机溶剂萃取的 EPFRs 自旋

密度与 Fe、Cu、Mn、Ti 和 Zn 的浓度呈正相关,而对于不可萃取样品中 EPFRs,自旋密度与金属浓度相关性相对不显著。溶剂萃取法很好的避免了焚烧飞灰中 EPFRs 的调谐问题。同时 Zhao 对中国多个垃圾焚烧炉收集的 11 个飞灰样本进行比对分析,发现可被萃取的 EPFRs 和提取残留物中的 EPFRs 有着完全不同的生成机制。最近的研究表明^[33-34]溶剂萃取获得的 EPFRs 主要是通过燃烧条件下芳香化合物在金属氧化物表面上的相互作用或化学吸附形成,相比之下,提取后残留物中 EPFRs 的生成行为与有机物燃烧过程中共价键热裂解过程密切相关。

Yang^[35]等在焚烧厂周边大气中采集了直径小于 1 mm 的颗粒物,检测出 EPFRs 且主要是半醌类自由基,这些自由基更易吸附在细颗粒物上。EPFRs 在含金属氧化物的颗粒物表面能够稳定存在,但当其存在环境发生变化,如含 EPFRs 的颗粒物沉降到水体或进入到生物体内,导致 EPFRs 进入液态基质或其固体形态发生变化,会诱导产生化学转化反应,产生高活性的 Reactive Oxygen Species(ROS)。通常大气颗粒物中 EPFRs 都来源于燃烧源,如工业焚烧和冶金过程等。在对大气颗粒物中 EPFRs 的研究中,还有研究^[3]指出二次有机气溶胶 Secondary Organic Aerosol(SOA)可能对大气 PM 中的 EPFRs 生成也有一定贡献。SOA 构成了 PM_{2.5}中的大部分有机组分,SOA 的主要成分是多功能单环或多环芳香族产物、呔喃、醛等,其中一些分子结构与 EPFRs 类似^[36]。另外,研究也表明异戊二烯衍生的 SOA^[37]和其他类型的 SOA 诱导氧化应激和炎症^[38],与 EPFRs 引起的反应类似。

3 燃烧源 EPFRs 的生成机理

3.1 过渡金属对 EPFRs 生成的影响

在有机组分热转化过程中共价键断裂对自由基生成至关重要^[39]。为了促使有机化合物中共价键断裂,需要一定量的热能、光能、电能或化学能。除了能量之外,过渡金属是促使自由基形成的关键成分^[22]。Vejerano^[40]等认为在 ZnO 颗粒物表面所形成的 EPFRs 半衰期相对较长,持续数天甚至数月;EPFRs 的半衰期通常与过渡金属的还原潜力呈正相关。研究人员还比较了不同类型的过渡金属氧化物表面上 EPFRs 生成的趋势,并提出了金属氧化物促进 EPFRs 生成的催化能力

取决于金属阳离子的氧化强度^[32]以及金属离子的氧化还原电位^[23]。Fang^[41]等针对过渡金属 Fe³⁺、Cu²⁺、Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 负载种类不同,研究了 EPFRs 的生成浓度变化。另外,过渡金属浓度和颗粒大小也会影响 EPFRs 的生成行为^[42-43]。在 SiO₂ 颗粒上负载不同浓度的 CuO 会影响 EPFRs 生成浓度^[44]。以单氯酚和苯酚作为芳香取代物,当 CuO 的自旋浓度在 1%~3% 时,EPFRs 的产量最高;当 CuO 的自旋浓度在 0.75%~1% 时,每个铜原子上自由基的数量最多。

基于单原子还原的过渡金属介导形成 EPFRs 通常涉及以下三个步骤。第一步,是芳香分子或其降解的中间产物在过渡金属氧化物或过渡金属离子上的物理吸附。对于亲水性化合物,羟基或氯取代基与过渡金属氧化物表面相互作用。对于一些非极性芳香化合物,如多环芳烃(PAHs),金属离子改性矿物的吸附伴随着活性位点的阳离子- π 相互作用^[23]。第二步,是前体分子或其降解副产物的化学吸附,形成化学键和消除水、氯化氢^[45]。这些化学吸附和自由基的形成,已通过测量苯酚在 Al₂O₃ 上的振动电子能量损失光谱(EELS)已得到证实^[46]。第三步,是有机化合物和过渡金属之间的电子转移,最终形成稳定 EPFRs。显然,有机化合物和过渡金属之间的电子转移是形成 EPFRs 的关键步骤。另外也有研究提到,过渡金属充当电子接受位点,负电荷从富含电子的氧原子转移到金属阳离子,这导致化学物质氧化,形成中间基或自由基^[47]。使用 X 射线吸收 XANES 光谱^[48]、X 射线光电子能谱技术(XPS)、密度泛函理论(DFT)计算或还原金属的捕获检测均证明了 EPFRs 形成过程中过渡金属的还原特性。然而,在单晶 ZnO 和苯酚的研究中^[49],EPFRs 的形成伴随着从 ZnO 表面向苯酚的电子转移,苯酚的吸附不会使 Zn 离子形成金属 Zn,这个结论已通过紫外光电子能谱(UPS)分析获得证明,这种给电子能力归因于 ZnO 的能带弯曲,是其固有的半导体性质。Wu^[50]等对金属氧化物 PbO 展开分析,研究表明非过渡金属氧化物上也可形成 EPFRs。

3.2 EPFRs 生成的前驱物

在热化学反应环境下固废的有机组分在金属氧化物等介质表面能够形成 EPFRs,这些分子被认为是形成 EPFRs 的有机前驱体。Liao 等^[34]在研究生物质热解过程时发现,在初始裂解阶段,有

机组分弱连接键断裂会导致自由基的形成,随着热处理时间延长,会产生大量自由基聚积在颗粒物表面。近年来研究人员还注意到固废基生物炭也被检测出 EPR 信号^[51],在相同热化学反应条件下木质素制备的生物炭中 EPFRs 强度是纤维素的 5 倍,生成的 EPFRs 与前驱体的有机结构有着高度相关性。EPFRs 常见的前驱体分子一般包括芳香类化合物和含氯芳烃,如图 2 所示^[52-53]。

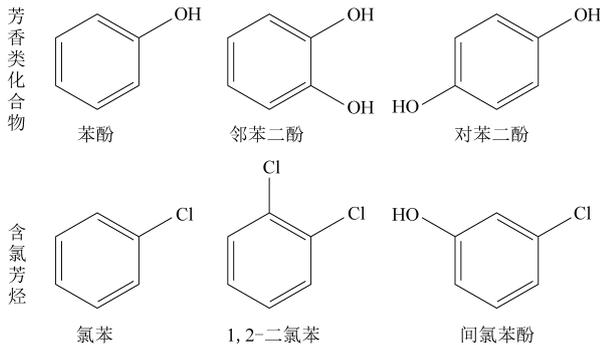


图 2 常见的前驱体分子芳香类化合物以及含氯芳烃

Fig. 2 Common precursor molecular aromatic compounds and chlorinated aromatic hydrocarbons

Valavanidis^[54]等研究了塑料燃烧过程产生的细颗粒物及其残渣,发现 PAHs 是 EPFRs 的前驱体。最近研究还提出了由芳香结构形成 EPFRs 的反应路径,其反应过程中间组分包含苯和 PAHs。基于 DFT 计算表明,苯环结构向过渡金属提供电子^[55],有助于以碳为中心的 EPFRs 形成,同时,PAHs 可能首先被氧化为酚类或醌类,导致半醌型 EPFRs 形成^[5]。苯环上的氢原子不太可能与过渡金属发生反应,因为这样的反应会干扰并削弱苯的芳香结构。然而,苯酚上取代的羟基和氯官能团可以通过消除 H₂O 或 HCl,在固体表面上形成化学吸附物质,这对 EPFRs 的形成至关重要。因此,从促进 EPFRs 形成的角度分析,芳香族前体需要容易供体的质子,如苯酚中的质子^[48],或含有电负性原子,如氯^[56]。

经 DFT 计算表明,铜氧化物与 2-氯苯酚形成 EPFRs 时羟基上氢原子与氧原子的解离可形成氯苯基,DFT 计算分析也验证,没有可供氢原子的苯会在 5 nmCu₂O 纳米颗粒表面上产生一种 g 因子为 2.003 的特征有机自由基^[55],该信号属于氧化苯的苯氧基。然而因为会破坏苯环的芳香性,形成苯氧基自由基的可能性是很小的,并且使用 X 射线光电子谱测量苯氧基持久性自由基形成过程也检测不到任何数据上的变化。尽管如此,D'Arienzo 注意到 Cu₂O 纳米颗粒还原为 CuO,可通过

Cu 共振强度降低,预测 EPFRs 的发生,了解前体性质与 EPFRs 之间的一般关系,将大大有助于预测其在环境中的行为。

3.3 燃烧工况对 EPFRs 生成影响

尽管 EPFRs 表现出相对持久的稳定性,但其共振结构和寿命也受到外部因素的影响,包括氧含量、温度、湿度和光照等。氧含量是控制 EPFRs 形成和稳定性的一个非常重要的参数。氧可以直接与环戊二烯基^[57]或过渡金属^[58]在颗粒表面上形成的一些不太持久的 EPFRs。研究人员 Nwosu 等^[48]比较了 EPFRs 的 g 因子和氧的关联机制,在真空系统中采用负载 Fe₂O₃ 的粘土样品对苯酚进行充分吸附,与空气环境实验对照发现真空环境中氧化还原形成的 EPFRs 表现出更强的 EPR 信号和更高的稳定性。另外,大气环境中氧的存在也能够促使以氧为中心的 EPFRs 衰减,从而降低颗粒物表面 EPFRs 浓度,或者促使以氧为中心的 EPFRs 向以碳为中心的 EPFRs 转化,这从 g 因子和信号宽度(ΔHp-p)降低也能得以观察^[59]。

EPFRs 的生成需要一定的能量,温度是传递热能的直接指标,是有机固废热化学转化过程影响产物特征的关键因素,也显著影响并控制着 EPFRs 的生成规律。Zhang^[31]等研究温度对污泥热化学处理生成 EPFRs 的影响,如图 3 所示不同温度下生物炭中 EPFRs 的 g 因子随温度升高而逐渐降低,由 2.004 1 降至 2.002 9。尤其在 200 °C 时 EPFRs 主要是以氧为中心的自由基,而在 300 °C 和 400 °C 时主要是以碳为中心和以氧为中心的自由基的混合物。在热处置过程中低温工况下,提高温度有利于生成 EPFRs;而在高温工况下则产生抑制效果。另外,为探讨大气环境温度对 PM_{2.5} 表面 EPFRs 和 PAHs 的变化关系,He^[60]等将 PM_{2.5} 样品置于开放系统研究了不同温度下 PAHs 和 EPFRs 的浓度依变关系。在 5~20 °C 时,两种物质保持稳定并且在低温下不会相互转化;然而在 25~40 °C,PAHs 浓度随环境温度的升高而降低,EPFRs 浓度随温度升高而升高。

燃烧系统发生的温度梯度对细颗粒物表面 EPFRs 的生成影响也不可忽视。Cormier 和 Lomnicki^[61]采用 Dellinger 和 Taylor 的燃烧分区理论,将固废燃烧体系中有机污染物形成与演变过程分为 5 个区域(如图 4),研究表明,每个区域形成的燃烧副产物的种类和含量差别较大。火焰区的原

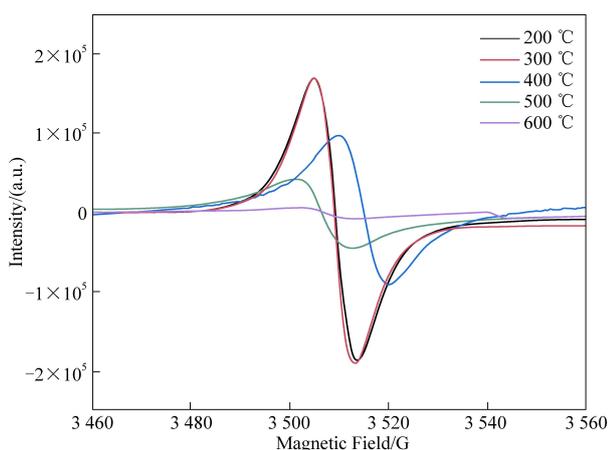


图3 200~600 °C对污泥热化学处理的EPR光谱图

Fig. 3 EPR spectra of thermochemical treatment of sludge at 200~600 °C

子或小分子随着温度降低在火焰后区中重组形成碳氢化合物(HC)、氯化碳氢化合物(CHCs)和溴化碳氢化合物(BHCs)等。其中,火焰后区和表面催化冷却区是燃烧细颗粒物表面形成有机污染物的主要区域,在这里烟尘中100 μm以下细颗粒物表面易发生有机物催化反应等^[57, 62],尤其是200 °C到600 °C冷却区,烟气中的气相物质与颗粒表面之间的反应时间约为几秒,而沉积在反应器壁上的颗粒的反应时间长达数小时^[61]。该低温区域更有利于细颗粒物表面形成共振稳定且具有芳香结构的EPFRs^[57, 62]。此外,燃烧环境中含氧量和颗粒物含碳量对EPFRs生成影响也有一定影响^[23]。

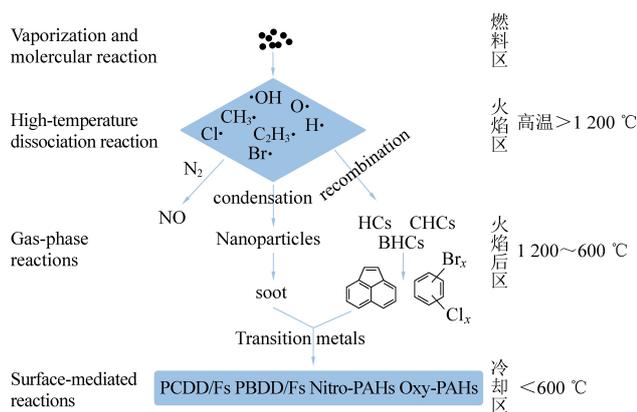


图4 燃烧反应系统不同温度区域的有机热化学反应

Fig. 4 Thermal chemical reaction of different temperature areas of combustion system

此外,水分含量是控制EPFRs形成的另一个决定性环境因素,水分会对颗粒物表面EPFRs的形成产生抑制作用。目前研究报道以下几种解释:(1)金属氧化物与水分子反应很容易表面水

合^[63],使阳离子表面被水分子覆盖,这将减少有机组分与颗粒表面之间的直接相互作用,从而减少EPFRs的产生;(2)颗粒表面存在水可能会导致·OH与前驱体的竞争,例如与芳烃争夺Lewis acid位点^[53];(3)参与还原反应的过渡金属不稳定或可溶于水,这会破坏电子共享系统,降低电子转移反应速率,导致EPFRs生成率显著衰减^[58]。

为了更好地了解燃烧过程颗粒尺寸大小对EPFRs形成的影响,Vejerano^[3]等开展了对工程纳米材料(Engineered Nanomaterials, ENM)尺度的颗粒物研究,重点探索了有机固废与ENM在燃烧过程中EPFRs的生成来源以及ENM基质特性变化对EPFRs生成的影响,发现尺寸较小的粒子更有可能促进纳米粒子表面之间的电荷转移,并且与较大尺寸的纳米粒子相比,颗粒尺寸小其表面能更高,即使在较低的温度下,ENM也能产生更高浓度的EPFRs。Borrowman^[58]等探索了臭氧与PAHs的非均相氧化形成EPFRs的反应路径,将PAHs溶解在一种对臭氧惰性的有机油中,使机油粘附在EPR玻璃管壁上,臭氧以恒定的气体流速通过管道,经过原位检测发现当PAHs充分接触臭氧时,环境中能产生更高浓度的自由基,但对于燃烧源和非均相氧化机制作用下EPFRs的产生源还不清楚。Zhao^[9]等通过原位光照实验,将焚烧炉飞灰样品放入EPR管中并固定到谐振器中,使用氙灯作为光源每3 min收集一次EPR信号,观察到EPFRs浓度短时间内会快速增加,继而又趋于稳定。也有研究指出在光照射下微塑料上形成EPFRs^[64],这主要是因为光辐射是降解有机成分的通用能源,一方面光为EPFRs的形成提供能量。在光照射下,过渡金属可能促进ROS的生成,如·OH和·O²⁻,同时促进了自由基阳离子向EPFRs的转化。光照能有效降解生物质,增强了有机组分与过渡金属进行电子转移的可能性,使EPFRs在颗粒物表面生成。另一方面,直接进行光照射也可促进EPFRs的衰变^[65],将产生的EPFRs置于光辐射环境与黑暗环境同时对照实验,在黑暗中约110 h后,EPFRs浓度衰减到无法被检测,而在光照射下,相同的过程仅在14 h内完成。Li等^[66]研究发现,在紫外线照射下,甚至在黑暗中,邻苯二酚可以在赤铁矿上形成EPFRs。因此,应特别研究能参与电子转移的具有半导体性质颗粒物和光敏有机化合物在光辐射下对EPFRs生成的影响。

4 展 望

有关热化学转化过程环境介质中 EPFRs 生成机理的研究报道^[62, 67-68]大多数是以典型过渡金属氧化物与芳香类、含氯芳烃类有机物在热处理过程的反应路径分析为主。然而,一些研究也表明 EPFRs 可以由不含取代基的芳香分子形成, EPFRs 也可以在含有氧化石墨烯的非均相细颗粒物表面形成,这些结论与电子在金属颗粒物表面和有机分子之间转移的流行概念相反。由于固废化学组分及其燃烧反应的复杂性,现有的研究结论仍不足以阐释燃烧源 EPFRs 的生成机理,缺少基于复杂热氛围开展的多因素耦合交互作用规律、生成与分布的多尺度定量特征等研究。特别地,面向大宗有机固废燃烧体系的 EPFRs 生成机理研究尚处于空白阶段。细颗粒物中 EPFRs 生成问题的深入系统研究,是一项具有重要科学意义和现实价值的工作。结合当前生态与环境领域有关 EPFRs 生成的研究动态,以细颗粒物作为 EPFRs 生成的载体,探究细颗粒基质特性与 EPFRs 表面催化生成具有紧密关系,掌握这两者的关联特征是开展 EPFRs 生成机理的关键问题。另外,燃烧细颗粒物表面产生 EPFRs 的关键条件是过渡金属和有机前驱物,多因素耦合作用下前驱物与过渡金属在细颗粒表面的竞争、协同反应行为是阐明 EPFRs 生成机理的基本理论,也是从微观分子尺度认识 EPFRs 生成与演变机理的核心内容。燃烧系统的降温冷却区是细颗粒物特性趋于稳定的重要阶段,在烟道冷却区有机化合物可在细颗粒物表面形成稳定的化学键。因此,重点关注燃烧火焰后区和冷却区中 EPFRs 生成规律,对于深入认识燃烧行为对典型有机固废产生 EPFRs 的影响至关重要。

面向大宗有机固废燃烧体系细颗粒物,以其表面 EPFRs 为研究对象,考虑多相燃烧过程中细颗粒物的复杂基质特性、多种过渡金属与有机前驱物热交互反应行为以及宏观焚烧工况参数等,结合实验测量方法、理论分析和数值模拟,从多因素耦合影响角度,在理论方面,揭示细颗粒物中 EPFRs 分布机制和生成机理;在技术方面,提出 EPFRs 生成的抑制途径及预测模型,为更准确地掌握燃烧体系关键有机污染物的产生源及其污染控制奠定研究基础,也为燃烧源细颗粒物环境健康风险评估提供新的基础数据支持。

参考文献 (References):

- [1] DUGAS T R, LOMNICKI S, CORMIER S A, et al. Addressing emerging risks: Scientific and regulatory challenges associated with environmentally persistent free radicals [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(6): 573.
- [2] REED J R, CAWLEY G F, ARDOIN T G, et al. Environmentally persistent free radicals inhibit cytochrome P450 activity in rat liver microsomes [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2014, 277(2): 200-209.
- [3] VEJERANO E P, RAO G, KHACHATRYAN L, et al. Environmentally persistent free radicals: Insights on a new class of pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2468-2481.
- [4] ODINGA E S, WAIGI M G, GUDDA F O, et al. Occurrence, formation, environmental fate and risks of environmentally persistent free radicals in biochars [J]. *Environment International*, 2020, 134: 105-172.
- [5] WANG P, PAN B, LI H, et al. The overlooked occurrence of environmentally persistent free radicals in an area with low-rank coal burning, Xuanwei, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1054-1061.
- [6] TIAN L, KOSHLAND C P, YANO J, et al. Carbon-centered free radicals in particulate matter emissions from wood and coal combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2523-2526.
- [7] VALAVANIDIS A, ILIOPOULOS N, GOTSIS G, et al. Persistent free radicals, heavy metals and PAHs generated in particulate soot emissions and residue ash from controlled combustion of common types of plastic [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1-3): 277-284.
- [8] RUAN X, SUN Y, DU W, et al. Formation, characteristics, and applications of environmentally persistent free radicals in biochars: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 457-468.
- [9] ZHAO S, GAO P, MIAO D, et al. Formation and evolution of solvent-extracted and nonextractable environmentally persistent free radicals in fly ash of municipal solid waste incinerators [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(17): 10120-10130.
- [10] 郭颖. 固废处置中持久性自由基/二恶英的排放特性及检测研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 23-31.
GUO Ying. Study on emission characteristics and detection of PCDD/Fs and environment persistent free radicals during solid waste disposal [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 23-31.
- [11] YANG L, LIU G, ZHENG M, et al. Highly elevated levels and particle-size distributions of environmentally persistent free radicals in haze-associated atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 7936-7944.
- [12] CHEN Q, SUN H, WANG J, et al. Long-life type—The dominant fraction of EPFRs in combustion sources and ambient fine

- particles in Xi'an [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 219: 117059.
- [13] CHEN Q, SUN H, MU Z, et al. Characteristics of environmentally persistent free radicals in PM_{2.5}: Concentrations, species and sources in Xi'an, Northwestern China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 18-26.
- [14] 马淑达. 城市污水处理厂污泥与生活垃圾协同焚烧处置技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021: 1-6.
- MA Shuda. Study on Co-combustion technology of municipal sewage sludge and municipal solid waste [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021: 1-6.
- [15] WIINIKKA H, GEBART R, BOMAN C, et al. Influence of fuel ash composition on high temperature aerosol formation in fixed bed combustion of woody biomass pellets [J]. *Fuel*, 2007, 86(1-2): 181-193.
- [16] VAN LITH S C, JENSEN P A, FRANSEN F J, et al. Release to the gas phase of inorganic elements during wood combustion. Part 2: Influence of fuel composition[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(3): 1598-1609.
- [17] NIU Y, LIU X, WANG S, et al. A numerical investigation of the effect of flue gas recirculation on the evolution of ultra-fine ash particles during pulverized coal char combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2017, 184: 1-10.
- [18] SUN C, DING D, CHEN T, et al. Ecological risk analysis of the solid residues collected from the thermal disposal process of hyperaccumulator *Pteris vittata* including heavy metals and environmentally persistent free radicals [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(28): 29234-29245.
- [19] KIJÓ Kleczkowska A, ŚRODA K, KOSOWSKA Golachowska M, et al. Combustion of pelleted sewage sludge with reference to coal and biomass[J]. *Fuel*, 2016, 170: 141-160.
- [20] DELLINGER B, LOMNICKI S, KHACHATRYAN L, et al. Formation and stabilization of persistent free radicals[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(1): 521-528.
- [21] BORROWMAN C K, ZHOU S, BURROW T E, et al. Formation of environmentally persistent free radicals from the heterogeneous reaction of ozone and polycyclic aromatic compounds [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(1): 205-212.
- [22] LOMNICKI S, TRUONG H, VEJERANO E, et al. Copper oxide-based model of persistent free radical formation on combustion-derived particulate matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 4982-4988.
- [23] JIA H, ZHAO S, SHI Y, et al. Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of environmentally persistent free radicals on modified montmorillonite: The role of surface metal ions and polycyclic aromatic hydrocarbon molecular properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5725-5733.
- [24] MASKOS Z, DELLINGER B. Formation of the secondary radicals from the aging of tobacco smoke [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(1): 382-388.
- [25] GEHLING W, KHACHATRYAN L, DELLINGER B. Hydroxyl radical generation from environmentally persistent free radicals (EPFRs) in PM_{2.5} [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(8): 4266-4272.
- [26] 杨莉莉, 郑明辉, 许杨, 等. 环境持久性自由基的污染特征与生成机理[J]. *中国科学: 化学*, 2018, 48(10): 1226-1235.
- YANG Lili, ZHENG Minghui, XU Yang, et al. Pollution characteristics and formation mechanism of environmentally persistent free radicals[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, 48(10): 1226-1235.
- [27] GUO C, RICHMOND BRYANT J. A critical review of environmentally persistent free radical (EPFR) solvent extraction methodology and retrieval efficiency[J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131353.
- [28] TRUONG H, LOMNICKI S, DELLINGER B. Potential for misidentification of environmentally persistent free radicals as molecular pollutants in particulate matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(6): 1933-1939.
- [29] LANZINGER S, SCHNEIDER A, BREITNER S, et al. Associations between ultrafine and fine particles and mortality in five central European cities—Results from the UFIREG study [J]. *Environment International*, 2016, 88: 44-52.
- [30] TISSARI J, HYTÖNEN K, SIPPULA O, et al. The effects of operating conditions on emissions from masonry heaters and sauna stoves[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33(3): 513-520.
- [31] HU Y, ZHANG B, GUO Q, et al. Characterization into environmentally persistent free radicals formed in incineration fly ash and pyrolysis biochar of sewage sludge and biomass[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 373: 133666.
- [32] YANG L, LIU G, ZHENG M, et al. Pivotal roles of metal oxides in the formation of environmentally persistent free radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12329-12336.
- [33] WANG W, LIU Z, LI Y, et al. Heterogeneous formation of EPFRs from aromatic adsorbates on the carbonaceous particulate matter [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 602: 154316.
- [34] LIAO S, PAN B, LI H, et al. Detecting free radicals in biochars and determining their ability to inhibit the germination and growth of corn, wheat and rice seedlings [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8581-8587.
- [35] YANG L, LIU G, ZHENG M, et al. Highly elevated levels and particle-size distributions of environmentally persistent free radicals in haze-associated atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 7936-7944.
- [36] NOZIERE B, KALBERER M, CLAEYS M, et al. The molecular identification of organic compounds in the atmosphere: State of the art and challenges[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 3919-3983.

- [37] LIN Y H, ARASHIRO M, CLAPP P W, et al. Gene expression profiling in human lung cells exposed to isoprene-derived secondary organic aerosol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 8166–8175.
- [38] TUET W Y, CHEN Y, FOK S, et al. Inflammatory responses to secondary organic aerosols (SOA) generated from biogenic and anthropogenic precursors[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(18): 11423–11440.
- [39] ANDREOZZI L, CASTELVETRO V, CIARDELLI G, et al. Free radical generation upon plasma treatment of cotton fibers and their initiation efficiency in surface-graft polymerization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 289(2): 455–465.
- [40] VEJERANO E, LOMNICKI S, DELLINGER B. Lifetime of combustion-generated environmentally persistent free radicals on Zn(II)O and other transition metal oxides[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(10): 2803–2806.
- [41] FANG G, GAO J, LIU C, et al. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: Implications to organic contaminant degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1902–1910.
- [42] OUYANG D, YAN J, QIAN L, et al. Degradation of 1, 4-dioxane by biochar supported nano magnetite particles activating persulfate[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 609–617.
- [43] DUGAS T R, LOMNICKI S, CORMIER S A, et al. Addressing emerging risks: Scientific and regulatory challenges associated with environmentally persistent free radicals[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(6): 573.
- [44] KIRURI L W, KHACHATRYAN L, DELLINGER B, et al. Effect of copper oxide concentration on the formation and persistency of environmentally persistent free radicals (EPFRs) in particulates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2212–2217.
- [45] ALDERMAN S L, FARQUAR G R, POLIAKOFF E D, et al. An infrared and X-ray spectroscopic study of the reactions of 2-chlorophenol, 1, 2-dichlorobenzene, and chlorobenzene with model CuO/silica fly ash surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7396–7401.
- [46] PATTERSON M C, KEILBART N D, KIRURI L W, et al. EPFR formation from phenol adsorption on Al₂O₃ and TiO₂: EPR and EELS studies[J]. *Chemical Physics*, 2013, 422: 277–282.
- [47] PATTERSON M C, THIBODEAUX C A, KIZILKAYA O, et al. Elect-ronic signatures of a model pollutant - particle system: Chemisorbed phenol on TiO₂ (110) [J]. *Langmuir*, 2015, 31(13): 3869–3875.
- [48] NWOSU U G, ROY A, DELA CRUZ A L N, et al. Formation of environmentally persistent free radical (EPFR) in iron (III) cation-exchanged smectite clay[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2016, 18(1): 42–50.
- [49] THIBODEAUX C A, POLIAKOFF E D, KIZILKAYA O, et al. Probing environmentally significant surface radicals: Crystallographic and temperature dependent adsorption of phenol on ZnO[J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 638: 56–60.
- [50] WU J, LIU Y, ZHANG J, et al. A density functional theory calculation for revealing environmentally persistent free radicals generated on PbO particulate [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126910.
- [51] QIN Y, LI G, GAO Y, et al. Persistent free radicals in carbon-based materials on transformation of refractory organic contaminants (ROCs) in water: A critical review[J]. *Water Research*, 2018, 137: 130–143.
- [52] BÄHRLE C, CUSTODIS V, JESCHKE G, et al. In situ observation of radicals and molecular products during lignin pyrolysis[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(7): 2022–2029.
- [53] JIA H, NULAJI G, GAO H, et al. Formation and stabilization of environmentally persistent free radicals induced by the interaction of anthracene with Fe(III)-modified clays[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(12): 6310–6319.
- [54] VALAVANIDIS A, ILIOPOULOS N, GOTSIS G, et al. Persistent free radicals, heavy metals and PAHs generated in particulate soot emissions and residue ash from controlled combustion of common types of plastic[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1–3): 277–284.
- [55] D'ARIENZO M, GAMBA L, MORAZZONI F, et al. Experimental and theoretical investigation on the catalytic generation of environmentally persistent free radicals from benzene [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(17): 9381–9393.
- [56] PATTERSON M C, DITUSA M F, MCFERRIN C A, et al. Formation of environmentally persistent free radicals (EPFRs) on ZnO at room temperature: Implications for the fundamental model of EPFR generation [J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 670: 5–10.
- [57] VEJERANO E, LOMNICKI S, DELLINGER B. Formation and stabilization of combustion-generated environmentally persistent free radicals on an Fe(III)₂O₃/silica surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(2): 589–594.
- [58] BORROWMAN C K, ZHOU S, BURROW T E, et al. Formation of environmentally persistent free radicals from the heterogeneous reaction of ozone and polycyclic aromatic compounds [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(1): 205–212.
- [59] JIA H, ZHAO S, NULAJI G, et al. Environmentally persistent free radicals in soils of past coking sites: Distribution and stabilization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 6000–6008.
- [60] HE F, LU J, LI Z, et al. Characteristics of environmentally persistent free radicals in PM_{2.5} and the influence of air pollutants in Shihezi, Northwestern China[J]. *Toxics*, 2022, 10(7): 341.
- [61] CORMIER S A, LOMNICKI S, BACKES W, et al. Origin and health impacts of emissions of toxic by-products and fine parti-

- cles from combustion and thermal treatment of hazardous wastes and materials[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(6): 810-817.
- [62] VEJERANO E, LOMNICKI S M, DELLINGER B. Formation and stabilization of combustion-generated, environmentally persistent radicals on Ni(II)O supported on a silica surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17): 9406-9411.
- [63] TAMAMURA S, SATO T, OTA Y, et al. Decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) on mineral surface under controlled relative humidity[J]. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 2006, 80(2): 185-191.
- [64] ZHU K, JIA H, ZHAO S, et al. Formation of environmentally persistent free radicals on microplastics under light irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8177-8186.
- [65] JIA H, ZHAO S, SHI Y, et al. Mechanisms for light-driven evolution of environmentally persistent free radicals and photolytic degradation of PAHs on Fe(III)-montmorillonite surface[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 92-98.
- [66] LI H, GUO H, PAN B, et al. Catechol degradation on hematite/silica-gas interface as affected by gas composition and the formation of environmentally persistent free radicals[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1-9.
- [67] PAN B, LI H, LANG D, et al. Environmentally persistent free radicals: Occurrence, formation mechanisms and implications[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 320-331.
- [68] LIN H, BAOLIANG C. Generation mechanism and fate behaviors of environmental persistent free radicals[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(9): 1008.