

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第2期

Vol.34 No.2

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

16 届亚运会期间广州城区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对霾天气的影响	陶俊, 柴发合, 高健, 曹军骥, 刘随心, 张仁健 (409)
北京地区秋季雾霾天 PM _{2.5} 污染与气溶胶光学特征分析	赵秀娟, 蒲维维, 孟伟, 马志强, 董璠, 何迪 (416)
上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究	王倩, 陈长虹, 王红丽, 周敏, 楼晟荣, 乔利平, 黄成, 李莉, 苏雷燕, 牟莹莹, 陈宜然, 陈明华 (424)
杭州市大气超细颗粒物浓度谱季节性特征	谢小芳, 孙在, 付志民, 杨文俊, 林建忠 (434)
保定市大气气溶胶中正构烷烃的污染水平及来源识别	李杏茹, 杜熙强, 王英锋, 王跃思 (441)
春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究	周变红, 张承中, 王格慧 (448)
华东区域高山背景点 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 背景值及污染特征	苏彬彬, 刘心东, 陶俊 (455)
基于电子鼻土壤与地下水污染修复现场 TVOC 和恶臭的评估	田秀英, 蔡强, 刘锐, 张永明 (462)
积融雪控制下土壤大气间汞交换通量特征	张刚, 王宁, 艾建超, 张蕾, 杨净, 刘子琪 (468)
靖海湾重金属污染及铅稳定同位素溯源研究	徐林波, 高勤峰, 董双林, 刘佳, 傅秀娟 (476)
正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变研究	欧杰, 王延华, 杨浩, 胡建芳, 陈霞, 邹军, 谢云 (484)
干旱区城市昌吉降雪及积雪中 PGEs 含量分布及其影响因素	刘玉燕, 刘浩峰, 张兰 (494)
降尘收集方法对降尘效率的影响	张正偲, 董治宝 (499)
海河流域水生生态功能一级二级分区	孙然好, 汲玉河, 尚林源, 张海萍, 陈利顶 (509)
长江中下游浅水湖泊水下辐照度漫射衰减特征研究	时志强, 张运林, 王明珠, 刘笑茵 (517)
内陆水体叶绿素反演模型普适性及其影响因素研究	黄昌春, 李云梅, 徐良将, 杨浩, 吕恒, 陈霞, 王延华 (525)
溶氧对富集培养的河口湿地表层沉积物氨氧化菌多样性及氨氧化速率的影响	邱昭政, 罗专溪, 赵艳玲, 颜昌宙 (532)
自然条件下盐城海滨湿地土壤水分/盐度空间分异及其与植被关系研究	张华兵, 刘红玉, 李玉凤, 安静, 薛星宇, 侯明行 (540)
淮河流域农业非点源污染空间特征解析及分类控制	周亮, 徐建刚, 孙东琪, 倪天华 (547)
高岚河不同降雨径流类型磷素输出特征	崔玉洁, 刘德富, 宋林旭, 陈玲, 肖尚斌, 向坤, 张涛 (555)
城市雨水径流水质演变过程监测与分析	董雯, 李怀恩, 李家科 (561)
复合人工湿地系统强化处理单元的运行特性与效果	任峰, 陆忆夏, 刘琴, 汤杨杨, 王世和, 高海鹰, 乔红杰, 王为进 (570)
给水管网中耐氯分枝杆菌的灭活特性及机制研究	郑琦, 陈超, 张晓健, 陆品品, 刘源源, 陈雨乔 (576)
1 株溶藻菌的部分生物学特性及溶鱼腥藻作用	李三华, 张奇亚 (583)
水生植物热解生物油中对肋骨藻抗氧化酶活性的影响	姚远, 李锋民, 李媛媛, 单时, 李杰, 王震宇 (589)
TiO ₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学	张轶, 黄若男, 王晓敏, 王齐, 丛燕青 (596)
皮革废水有机污染物生物降解特性研究	王勇, 李伟光, 杨力, 宿程远 (604)
链霉菌 FX645 对偶氮染料红 AR30 的降解机制研究	谢练武, 方继前, 郭亚平 (611)
一种负载型生物载体的制备及性能研究	杨基先, 曾红云, 周义, 邱珊, 马放, 王蕾, 肖大伟 (616)
基于污泥资源化利用的蛋白核小球藻 (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) 培养研究	嵇雯雯, 夏会龙, 方治国, 刘惠君 (622)
温和热处理对低有机质污泥厌氧消化性能的影响	陈汉龙, 严媛媛, 何群彪, 戴晓虎, 周琪 (629)
天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH ₄ 的影响	姚敦璠, 陈天虎, 王进, 周飞跃, 岳正波 (635)
蚀刻废液及其回收后生产的铜盐产品中 PCDD/Fs 含量水平及分布特征	青宪, 韩静磊, 温炎桑 (642)
基于特定场地污染概念模型的健康风险评估案例研究	钟茂生, 姜林, 姚珏君, 夏天翔, 朱笑盈, 韩丹, 张丽娜 (647)
区域地下水污染风险评价方法研究	杨彦, 于云江, 王宗庆, 李定龙, 孙宏伟 (653)
地下水有机污染源识别技术体系研究与示范	王晓红, 魏加华, 成志能, 刘培斌, 纪轶群, 张干 (662)
祁连山不同海拔土壤有机碳库及分解特征研究	朱凌宇, 潘剑君, 张威 (668)
黑土有机碳、氮及其活性对长期施肥的响应	骆坤, 胡荣桂, 张文菊, 周宝库, 徐明岗, 张敬业, 夏平 (676)
根茬连续还田对镉污染农田土壤中镉赋存形态和生物有效性的影响	张晶, 于玲玲, 辛木贞, 苏德纯 (685)
长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究	罗璐, 周萍, 童成立, 石辉, 吴金水, 黄铁平 (692)
外源 Cr(Ⅲ) 在我国 22 种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究	郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 刘书田, 姚秀荣 (698)
某林丹生产企业搬迁遗留场地土壤中六六六的残留特征	潘峰, 王利利, 赵浩, 尤奇中, 刘林 (705)
大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析	刘芳, 王书肖, 吴清茹, 林海 (712)
天津成人头发指甲中有机氟污染物的残留特征	姚丹, 张鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 王艳萍, 刘国卿 (718)
沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的测定	吴唯, 史江红, 陈庆彩, 张晖, 刘晓薇 (724)
动物饲料中砷、铜和锌调查及分析	姚丽贤, 黄连喜, 蒋宗勇, 何兆桓, 周昌敏, 李国良 (732)
氟虫双酰胺在水稻和稻田中的残留动态研究	王点点, 宋宁慧, 吴文铸, 由宗政, 何健, 石利利 (740)
2 株降解菲的植物内生细菌筛选及其降解特性	倪雪, 刘娟, 高彦征, 朱雪竹, 孙凯 (746)
嗜盐拟香味菌 Y6 降解硝基苯的特性研究	厉阗, 钱坤, 肖伟, 王进军, 邓新平 (753)
固定化条件对苯系物细胞传感器检测效果的影响	唐阔, 马安周, 于清, 邓雪梅, 吕迪, 庄国强 (760)
16S rDNA 克隆文库分析高含盐生物脱硫系统细菌多样性	刘卫国, 梁存珍, 杨金生, 王桂萍, 刘苗苗 (767)
氨氮浓度对 CANON 工艺功能微生物丰度和群落结构的影响	刘涛, 李冬, 曾辉平, 畅晓燕, 张杰 (773)
筒青霉 (<i>Penicillium simplicissimum</i>) 对木质纤维素的降解及相关酶活性特征	沈莹, 胡天觉, 曾光明, 黄丹莲, 尹璐, 刘杨, 吴娟娟, 刘晖 (781)
石油污染土壤微生物群落结构与分布特性研究	杨萌青, 李立明, 李川, 李广贺 (789)
土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响	王桂珍, 李兆君, 张树清, 马晓彤, 梁永超 (795)
生活垃圾填埋过程含水率变化研究	李睿, 刘建国, 薛玉伟, 张媛媛, 岳东北, 聂永丰 (804)
动物消化机制用于木质纤维素的厌氧消化	吴昊, 张盼月, 郭建斌, 吴永杰 (810)
《环境科学》征订启事 (447)	《环境科学》征稿简则 (493)
信息 (508, 588, 610, 731)	专辑征稿通知 (788)

蚀刻废液及其回收后生产的铜盐产品中 PCDD/Fs 含量水平及分布特征

青宪¹, 韩静磊¹, 温炎桑²

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655; 2. 深圳市危险废物处理站有限公司, 深圳 518000)

摘要: 通过高分辨气相色谱-高分辨磁质谱联用仪 (HRGC-HRMS) 测定了蚀刻废液及其回收利用后生产的铜盐产品中 17 种 2,3,7,8 取代 PCDD/Fs 的浓度. 结果表明, 蚀刻废液中 PCDD/Fs 浓度范围为 0 ~ 3 460 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 616 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 毒性当量浓度 WHO-TEQ 范围为 0 ~ 246 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 42.9 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$; 铜盐产品中 PCDD/Fs 浓度范围为 1.08 ~ 24.6 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 8.83 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, 毒性当量浓度 WHO-TEQ 范围为 0.112 ~ 0.715 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 0.338 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$. 通过净化处理工艺可以除去蚀刻废液中大部分 PCDD/Fs. 在蚀刻废液生产的各级产品中, 工业级产品中 PCDD/Fs 浓度高于饲料级与电镀级产品. 各铜盐产品中 PCDD/Fs 具有相似的单体分布特征: ① PCDFs 的百分含量明显高于 PCDDs; ② 除硫酸铜类产品中的 2,3,7,8-TCDF 外, 单体的氯取代数越大, 百分比含量越高.

关键词: 蚀刻废液; 铜盐产品; 二噁英 (PCDD/Fs); 毒性当量浓度; 含量水平; 分布特征

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)02-0642-05

Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Spent Etching Solution and Its Copper Salt Recycling Products

QING Xian¹, HAN Jing-lei¹, WEN Yan-shen²

(1. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China; 2. Shenzhen Hazardous Waste Treatment Station Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: Concentrations of 17 PCDD/Fs congeners in spent etching solution and its copper salt recycling products were determined by the high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS). The PCDD/F concentrations and corresponding WHO-TEQ (toxic equivalent quantity) values were in the range of 0-3 460 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mean = 616 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$) and 0-246 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mean = 42.9 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$), respectively, in the spent etching solution, and 1.08-24.6 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mean = 8.83 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) and 0.112-0.715 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mean = 0.338 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$), respectively, in the copper salt products. The established purification treatment technique could remove most of the PCDD/Fs in the etching solution. Of the copper products, higher PCDD/F concentrations were detected in industrial products than in feed grade and plating grade products. Similar distribution characteristics were found for PCDD/Fs in all copper salt products as the followings: ① PCDFs were more abundant than PCDDs, ② high chlorinated congeners were more abundant than low chlorinated congeners, except for 2,3,7,8-TCDF in the copper sulfate products.

Key words: spent etching solution; copper salt products; polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs); toxic equivalent quantity (TEQ); concentration; characteristics

蚀刻废液主要产生于印制电路板 (printed circuit boards, PCB) 行业, 是一种金属含量较高的工业废水, 有酸性蚀刻废液与碱性蚀刻废液两种, 均属于危险废物^[1~3]. 由于其中蕴含大量的金属资源, 蚀刻废液的回收利用方面的研究获得了广泛的关注^[4~7], 其中利用蚀刻废液生产硫酸铜等铜盐类产品的生产工艺应用得比较广泛^[8~11].

然而, 研究表明, 当以盐酸和氧化剂氯酸盐为主要成分的酸性蚀刻液与线路板上的基材、油墨等有机物接触时, 极易产生一些严重损害环境和健康的有毒有害物质, 包括重金属类污染物以及二噁英等持久性有机污染物^[12]. 其中二噁英等持久性有机污染物由于其难以降解的理化特性将跟随工艺流程进

入蚀刻废液的回收利用产品中. 饲料级硫酸铜与碱式氯化铜作为主要回收产品将不可避免受到一定程度污染. 当这些产品作为饲料添加剂加入到动物饲料当中, 则可能将有毒有害物质带入人类食物链, 对相应人群造成健康风险. 已有研究表明动物饲料和饲料添加剂正是食物链中二噁英污染的主要来源^[13~15]. 历史上已发生过多起由二噁英等持久性有机污染物所导致的污染事件, 许多都是由于饲料被污染所导致的, 造成了巨大的经济损失与社会影

收稿日期: 2012-05-10; 修订日期: 2012-08-08

作者简介: 青宪 (1981 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为痕量持久性有机污染物在环境中的迁移与转化, E-mail: qingxian@scies.org

响^[16]. 许多发达国家, 尤其是欧洲国家都颁布了严格的条例限制各类食物与饲料中 PCDD/Fs 的毒性当量浓度^[17].

目前, 有不少关于蚀刻废液及饲料级硫酸铜等铜盐产品中重金属含量测定的报道^[18,19], 而对二噁英等有机污染物的报道主要集中在受蚀刻废液污染的场地及周边地区的环境介质与生物体中^[20~23], 对蚀刻废液本身及其回收工艺中各种中间产品的二噁英含量却鲜有报道. 本研究通过高分辨气相色谱-高分辨磁质谱联用仪(HRGC-HRMS)测定了蚀刻废液及其回收利用后生产的不同级别铜盐产品中 17 种 2,3,7,8 位取代 PCDD/Fs 的浓度及毒性当量水平, 并初步探讨了蚀刻废液与铜盐产品中 PCDD/Fs 的单体分布特征.

1 材料与方法

1.1 材料试剂

实验中用到的材料有: 二氯甲烷、正己烷、甲苯、甲醇、丙酮和正十四烷(农残级, J. T. Baker, 美国); 硅胶(70~230 目, Merck, 德国); 弗罗里硅酸镁(Fluka, 美国); 碱性氧化铝(Fluka, 美国).

含 15 个¹³C 标记的 2,3,7,8-氯取代 PCDD/Fs 的混合标准溶液(即同位素稀释剂); 含¹³C-1,2,3,4-TCDD 和¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDD 的进样内标; CS1~CS5 校正标准溶液; 仪器参考标样全氟煤油(PFK); GC 保留时间窗口定义标准溶液; PCDD/Fs 标准溶液; 以上试剂均购自 CIL, 美国.

1.2 生产工艺简介与样品采集

生产工艺路线与样品均由深圳市危险废物有限公司提供. 根据酸、碱蚀刻废液合成产品前是否经过净化工艺, 分为两条生产线, 如图 1 所示. 图 1(a) 为包含净化工艺的生产线, 即酸、碱蚀刻废液在混合发生合成反应前, 先通过净化工艺, 除去其中的杂质. 所生产铜盐产品为高纯度的饲料级与电镀级. 图 1(b) 中的生产路线中不包含净化工艺, 所以其产品纯度低, 为工业级. 本研究中采集的样品包括: a. 酸性蚀刻废液、b. 碱性蚀刻废液、c. 净化后酸性蚀刻废液、d. 净化后碱性蚀刻废液、e. 碱式氯化铜母液、f. 净化后蚀刻废液生产碱式氯化铜母液、g. 饲料级碱式氯化铜、h. 饲料级硫酸铜、i. 电镀级硫酸铜、j. 工业级碱式氯化铜、k. 工业级硫酸铜, 合计 11 个样品.

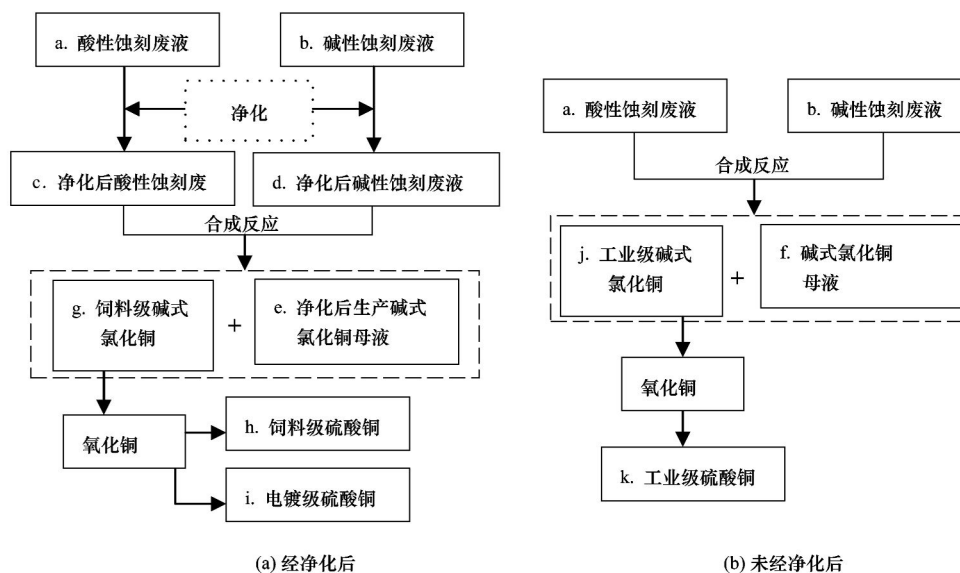


图 1 蚀刻废液回收利用生产工艺路线示意

Fig. 1 Flow chart of recycling techniques for the spent etching solution

1.3 样品前处理

液体样品与固体样品中 PCDD/Fs 分别采用液-液萃取与索氏抽提的方法提取. 提取前每个样品添加一定量¹³C 标记的 2,3,7,8-氯取代 PCDD/Fs 的混合标准溶液. 经旋转蒸发浓缩后依次通过酸/碱性混合硅胶柱(40 g 40% 硫酸硅胶, 3 g 中性硅胶, 4

g 1.2% 氢氧化钠硅胶, 3 g 中性硅胶)与氧化铝-弗罗里硅酸镁柱(1 g 碱性氧化铝, 1 g 弗罗里硅酸镁)进行净化^[24]. 将洗脱液浓缩并转移至进样品, -20℃ 保存. 仪器分析前添加定量的进样内标.

1.4 仪器分析

分析仪器为高分辨气相色谱-高分辨双聚焦磁

质谱联用仪 (HP6890GC/AutoSpec Premier, HRMS, Waters)。

仪器条件:载气流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 色谱柱为 DB-5 ($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 进样量为 $1 \mu\text{L}$, 不分流进样。色谱柱升温程序: 初始温度为 140°C , 保持 2 min , 然后以 $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 220°C , $1.4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 260°C , 最后 $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 310°C , 保持 4 min 。进样口温度为 280°C 。质谱条件: 电离能: 35 eV ; 离子化电流: $600 \mu\text{A}$; EI 源温度: 300°C ; 分辨率 $> 10\,000$ 。

1.5 质量保证和质量控制(QA/QC)

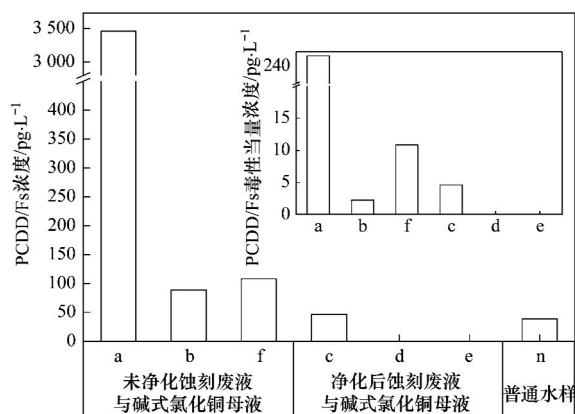
分析样品的同时, 进行方法空白与空白加标实验, 实际样品中 PCDD/Fs 的浓度已扣除空白。样品检测限定义为 3 倍信噪比。所有样品中 ^{13}C 标记的 2,3,7,8-氯取代 PCDD/Fs 的回收率为 $45\% \sim 105\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 PCDD/Fs 的浓度及生产工艺的影响

本研究采用世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 在 2005 年修订的毒性当量因子 (toxic equivalency factors, TEFs) 计算 PCDD/Fs 的毒性当量浓度 (toxic equivalent quantity, TEQ) [25]。如图 2 所示, 酸性蚀刻废液 (a) 中 PCDD/Fs 浓度为 $3\,460 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 毒性当量浓度 WHO-TEQ 为 $246 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 净化后其浓度降至 $46.2 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 毒性当量浓度 WHO-TEQ 降为 $4.62 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$; 碱性蚀刻废液 (b) 的浓度为 $88.7 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 毒性当量浓度 WHO-TEQ 为 $2.24 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 远低于酸性蚀刻废液, 其净化处理后的溶液中未检出 PCDD/Fs。由此可见, 净化处理工艺可以去除蚀刻废液中绝大部分的 PCDD/Fs, 对酸性和碱性蚀刻废液中的 PCDD/Fs 去除率分别达到 98.7% 和 100% 。从图 2 中可看出, 未经净化的酸性蚀刻废液中 PCDD/Fs 浓度是普通江水的 40 倍左右, 而净化处理后的浓度可降低至与普通水样相当 [26]。造成这种结果的原因可能有两个: 一是净化工艺对去除 PCDD/Fs 有非常明显的效果; 二是酸性蚀刻废液基质比碱性蚀刻废液复杂, 而且其中 PCDD/Fs 浓度过高, 超过工艺的最大净化能力。

碱式氯化铜母液是生产碱式氯化铜产品时, 结晶过程中分离出的残余饱和溶液。如图 2 所示, 未经处理的蚀刻废液生产碱式氯化铜母液 (e) 中 PCDD/Fs 浓度为 $108 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 毒性当量浓度 WHO-TEQ 为 $10.8 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。说明蚀刻废液中的 PCDD/Fs



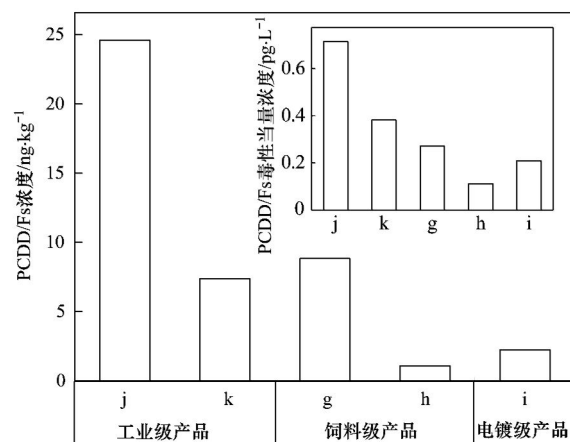
a. 酸性蚀刻废液; b. 碱性蚀刻废液; c. 净化处理后酸性蚀刻废液; d. 净化处理后碱性蚀刻废液; e. 碱式氯化铜母液; f. 净化后生产的碱式氯化铜母液; n. 普通水样 [26]

图 2 蚀刻废液与碱式氯化铜母液中 PCDD/Fs 浓度与毒性当量浓度示意

Fig. 2 Concentrations and WHO-TEQ values of PCDD/Fs in spent etching solutions and mother solution of tribasic copper chloride

在沿着生产工艺路线传递过程中, 有一部分残留在母液当中, 另一部分则在结晶时转移入产品中。而净化后蚀刻废液生产碱式氯化铜母液 (f) 中未检出 PCDD/Fs, 则可能是经过净化后, 蚀刻废液原料中 PCDD/Fs 浓度已降到非常低的缘故。

图 3 比较了各铜盐产品中 PCDD/Fs 的浓度水平。其中, 工业级碱式氯化铜 ($24.6 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$) $>$ 饲料级碱式氯化铜 ($8.82 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$) $>$ 工业级硫酸铜 ($7.40 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$) $>$ 电镀级硫酸铜 ($2.24 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$) $>$ 饲料级硫酸铜 ($1.08 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)。由此可知, 工业级产品中 PCDD/Fs 的浓度水平高于饲料级与电镀级产



j. 工业级碱式氯化铜; k. 工业级硫酸铜; g. 饲料级碱式氯化铜; h. 饲料级硫酸铜; i. 电镀级硫酸铜

图 3 铜盐产品中 PCDD/Fs 的浓度与毒性当量浓度示意

Fig. 3 Concentrations and WHO-TEQ values of PCDD/Fs in copper salt products

品;而在同一生产工艺路线中上游产品(碱式氯化铜)中 PCDD/Fs 的浓度高于下游产品(硫酸铜)。因此,产品中 PCDD/Fs 浓度与生产工艺密切相关。

饲料级碱式氯化铜与硫酸铜可用作矿物源性饲料添加剂,如果其中 PCDD/Fs 毒性当量浓度过高,将通过食物链对人群健康造成危害。目前欧盟对该类矿物源性饲料原料设定的二噁英毒性当量浓度 WHO-TEQ 的限量标准为 $1.0 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ [27]。本研究测得的饲料级碱式氯化铜与硫酸铜的毒性当量浓度 WHO-TEQ 为 $0.272 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $0.112 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$,均低于欧盟限量标准。

2.2 PCDD/Fs 单体分布特征

对蚀刻废液、净化后酸性蚀刻废液和碱式氯化铜母液中 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 单体百分比含量进行了分析,如图 4 所示。净化后酸性蚀刻废液中和碱式氯化铜母液中单体 2,3,7,8-TCDF 的百分含量为 100%,其余单体均未检出。酸性蚀刻废液与碱性蚀刻废液中 PCDFs 的百分比含量明显高于 PCDDs。这两种蚀刻废液中单体百分含量随氯取代数的增多而提高,其中,氯取代数最高的 OCDF,也是百分含量最高的单体,分别占 31.6% 和 33.2%。2,3,7,8-TCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD 和 1,2,3,7,8,9-HxCDD 的百分比含量都极小,而 1,2,3,7,8-PeCDD 在两种废液中均未检出。

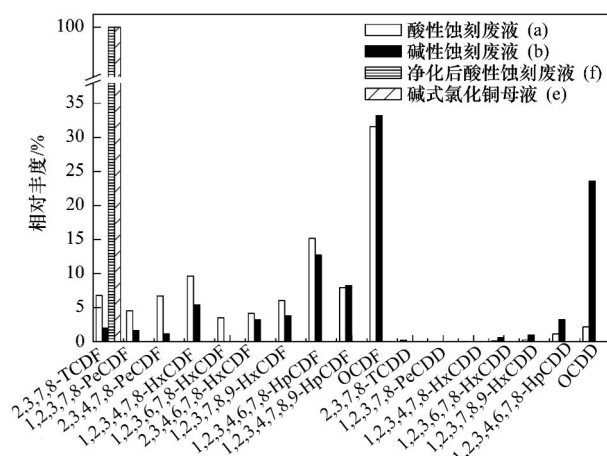


图 4 蚀刻废液与碱式氯化铜母液中 PCDD/Fs 单体分布特征

Fig. 4 Abundance of PCDD/F congeners in spent etching solutions and mother solution of tribasic copper chloride

由于生产中的 PCDD/Fs 均来自于蚀刻废液,并通过生产工艺路线逐级传递下来,所以蚀刻废液原料与铜盐产品中的单体分布特征具有一定的相关性,同时也具有自己的特征。图 5 列出了 5 种铜盐产品中 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 单体百分比含量。与蚀刻废液单体分布特征相似的是,OCDF 同样也是

工业级碱式氯化铜与饲料级碱式氯化铜中百分比含量最高的单体,百分含量分别为 47.0% 和 40.9%;而硫酸铜产品中百分比含量最高的单体却是 OCDD,其在工业级、饲料级和电镀级硫酸铜中的百分比含量分别是 26.5%、28.2% 和 30.9%。2378-TCDF 在饲料级硫酸铜与电镀级硫酸铜中的含量仅次于 OCDD,分别为 24.6% 和 16.4%。

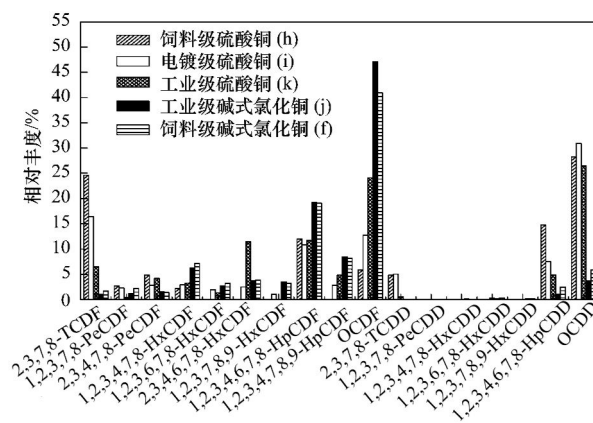


图 5 铜盐产品中 PCDD/Fs 单体分布特征

Fig. 5 Abundance of PCDD/F congeners in copper salt products

3 结论

(1) 蚀刻废液(包括净化后蚀刻废液)中 PCDD/Fs 浓度范围为 $0 \sim 3460 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$,以酸性蚀刻废液的浓度最高。经过净化工艺处理可以大幅降低废液中 PCDD/Fs 的浓度,碱式氯化铜母液和净化后酸性蚀刻废液中仅检测出单体 2,3,7,8-TCDF;铜盐产品中 PCDD/Fs 的浓度范围为 $1.08 \sim 24.6 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中工业级产品中的浓度高于饲料级与电镀级产品;生产工艺上游碱式氯化铜产品的浓度高于下游的硫酸铜产品。

(2) 所有样品中 PCDFs 单体百分含量均明显高于 PCDDs。除硫酸铜类产品中的 2,3,7,8-TCDF 单体外,大部分样品中单体的氯含量越高,百分含量越高。

(3) 目前,回收蚀刻废液生产饲料级硫酸铜的工艺应用较普遍,为了避免其通过食物链对人体健康造成危害,应加强对其中二噁英等有毒有害物质的监管。

参考文献:

- [1] Lam C W, Lim S R, Schoenung J M. Environmental and risk screening for prioritizing pollution prevention opportunities in the U. S. printed wiring board manufacturing industry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1-2): 315-322.
- [2] Huang K, Guo J, Xu Z M. Recycling of waste printed circuit boards: a review of current technologies and treatment status in

- China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2-3): 399-408.
- [3] 黄文平. 印制电路板蚀刻废液利用企业环保准入条件研究[J]. *环境科学与管理*, 2011, **36**(5): 5-8.
- [4] Lee M S, Ahn J G, Ahn J W. Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2003, **70**(1-3): 23-29.
- [5] 王红燕, 崔兆杰, 姚雅伟. 用盐酸/正丁胺/硫酸铜法浸出废线路板中的铜[J]. *环境科学*, 2010, **31**(12): 3099-3103.
- [6] Kang H N, Lee J Y, Kim J Y. Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, **110**(1-4): 120-127.
- [7] Liu H M, Wu C C, Lin Y H, *et al.* Recovery of indium from etching wastewater using supercritical carbon dioxide extraction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(2-3): 744-748.
- [8] Huang Z Y, Xie F C, Ma Y. Ultrasonic recovery of copper and iron through the simultaneous utilization of printed circuit boards (PCB) spent acid etching solution and PCB waste sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(1): 155-161.
- [9] 杨葵华, 杜利成. 从蚀刻电路板废液中制取硫酸铜的工艺研究[J]. *绵阳师范学院学报*, 2007, **26**(5): 43-46.
- [10] 巨佳, 王吉坤. 废蚀刻液研究现状与展望[J]. *云南化工*, 2009, **36**(6): 40-42.
- [11] 温炎燊, 陈昌铭, 陈志传. 利用含铜蚀刻废液生产碱式碳酸铜[J]. *化工环保*, 2004, **24**(2): 131-134.
- [12] 陈昌铭, 李丹阳, 温炎燊, 等. 从印制线路板蚀刻废液中去除二噁英的方法及用途[P]. 中国专利: CN 201010567599, 2011-06-01.
- [13] Kim M, Kim S, Yun S J, *et al.* Evaluation of PCDD/Fs characterization in animal feed and feed additives [J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(3): 381-386.
- [14] Kim M, Kim D G, Choi S W, *et al.* Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) from a refinery process for zinc oxide used in feed additives; a source of dioxin contamination in Chilean pork [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(9): 1225-1229.
- [15] Parera J, Abalos M, Pérez-Vendrell A M, *et al.* Occurrence and bioaccumulation study of PCDD and PCDF from mineral feed additives[J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(1): S252-S260.
- [16] 李莎莎, 李翠枝. 二噁英污染事件初步文献调查[J]. *畜牧与饲料科学*, 2011, **32**(4): 23-28.
- [17] Van Overmeire I, Clark G C, Brown D J, *et al.* Trace contamination with dioxin-like chemicals; evaluation of bioassay-based TEQ determination for hazard assessment and regulatory responses[J]. *Environmental Science & Policy*, 2001, **4**(6): 345-357.
- [18] 丁教, 舒红英. 饲料级硫酸铜中重金属的测定[J]. *江西化工*, 1999, (1): 24-25.
- [19] 贾涛. 原子荧光测定硫酸铜中砷含量的方法条件研究[J]. *饲料广角*, 2011, (1): 41-42, 47.
- [20] Leung A O W, Luksemburg W J, Wong A S, *et al.* Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(8): 2730-2737.
- [21] Wu K S, Xu X J, Liu J X, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in umbilical cord blood and relevant factors in neonates from Guiyu, China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(2): 813-819.
- [22] 王学彤, 王飞, 贾金盼, 等. 电子废物拆解区河流沉积物中多溴二苯醚的污染水平、分布及来源[J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 1088-1093.
- [23] 王学彤, 李元成, 张媛, 等. 电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征[J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 587-591.
- [24] 张漫漫, 张素坤, 李艳静, 等. 检测沉积物中多氯代二苯并对二噁英和多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs)的前处理方法优化[J]. *环境化学*, 2011, **30**(3): 723-724.
- [25] Van den Berg M, Birnbaum L S, Denison M, *et al.* The 2005 world health organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, **93**(2): 223-241.
- [26] Liu Y L, Peng P A, Li X M, *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in water and suspended particulate matter from the Xijiang River, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(1): 40-47.
- [27] The European Parliament and of the Council. COMMISSION REGULATION (EU) No 420/2011 of 29 April 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs[R]. *Official Journal of the European Union*, 2011, L111, 3-6.

CONTENTS

Characterization of Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Hazy Weather During 16 th Asian Games in Guangzhou	TAO Jun, CHAI Fa-he, GAO Jian, <i>et al.</i>	(409)
PM _{2.5} Pollution and Aerosol Optical Properties in Fog and Haze Days During Autumn and Winter in Beijing Area	ZHAO Xiu-juan, PU Wei-wei, MENG Wei, <i>et al.</i>	(416)
Forming Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources Apportionment of VOCs in Autumn of Shanghai, China	WANG Qian, CHEN Chang-hong, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(424)
Study on Number Concentration Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles in Hangzhou	XIE Xiao-fang, SUN Zai, FU Zhi-min, <i>et al.</i>	(434)
Pollution Characteristics and Source Identification of Atmospheric Particulate Matters <i>n</i> -Alkanes in Baoding City	LI Xing-ru, DU Xi-qiang, WANG Ying-feng, <i>et al.</i>	(441)
Study on Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in Xi'an City During the Spring Festival	ZHOU Bian-hong, ZHANG Cheng-zhong, WANG Ge-hui	(448)
Characteristics of PM ₁₀ and PM _{2.5} Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin, LIU Xin-dong, TAO Jun	(455)
Assessment of TVOC and Odor in the Remediation Site of Contaminated Soil and Groundwater Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, LIU Rui, <i>et al.</i>	(462)
Characteristics of Mercury Exchange Flux Between Soil and Atmosphere Under the Snow Retention and Snow Melting Control	ZHANG Gang, WANG Ning, AI Jian-chao, <i>et al.</i>	(468)
Study on Heavy Metal Contaminations and the Sources of Pb Pollution in Jinghai Bay Using the Stable Isotope Technique	XU Lin-bo, GAO Qin-feng, DONG Shuang-lin, <i>et al.</i>	(476)
Eco-environmental Evolution Inferred from <i>n</i> -Alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ Records in the Sediments of Shijiu Lake	OU Jie, WANG Yan-hua, YANG Hao, <i>et al.</i>	(484)
Distribution of PGEs Contents and Its Factors in Snowfall and Snow Cover over the Arid Region in Changji City	LIU Yu-yan, LIU Hao-feng, ZHANG Lan	(494)
Effect of Dust Deposition Collection Methods on Collection Efficiency	ZHANG Zheng-cai, DONG Zhi-bao	(499)
Regionalization of the Freshwater Eco-regions in the Haihe River Basin of China	SUN Ran-hao, JI Yu-he, SHANG Lin-yuan, <i>et al.</i>	(509)
Characteristics of Diffuse Attenuation Coefficient of Underwater Irradiance in the Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	SHI Zhi-qiang, ZHANG Yun-lin, WANG Ming-zhu, <i>et al.</i>	(517)
Study on Influencing Factors and Universality of Chlorophyll- <i>a</i> Retrieval Model in Inland Water Body	HUANG Chang-chun, LI Yun-mei, XU Liang-jiang, <i>et al.</i>	(525)
Effect of Dissolved Oxygen on Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Enrichment Culture from Estuarine Wetland Surface Sediments and Ammonia-oxidizing Rate	QIU Zhao-zheng, LUO Zhuan-xi, ZHAO Yan-ling, <i>et al.</i>	(532)
Spatial Variation of Soil Moisture/Salinity and the Relationship with Vegetation Under Natural Conditions in Yancheng Coastal Wetland	ZHANG Hua-bing, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i>	(540)
Spatial Heterogeneity and Classified Control of Agricultural Non-Point Source Pollution in Huaihe River Basin	ZHOU Liang, XU Jian-gang, SUN Dong-qi, <i>et al.</i>	(547)
Phosphorus Output Characteristics Under Different Rainfall-Runoffs in Gaolan River	CUI Yu-jie, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i>	(555)
Monitoring and Analysis on Evolution Process of Rainfall Runoff Water Quality in Urban Area	DONG Wen, LI Huai-en, LI Jia-ke	(561)
Characteristics and Contribution of the Strengthening Units of Composite Constructed Wetland for Treating Urban Sewage	REN Feng, LU Yi-xia, LIU Qin, <i>et al.</i>	(570)
Inactivation of <i>Mycobacteria mucogenicum</i> in Drinking Water: Chlorine Resistance and Mechanism Analysis	ZHENG Qi, CHEN Chao, ZHANG Xiao-jian, <i>et al.</i>	(576)
Partial Biological Characteristics and Algicidal Activity of an Algicidal Bacterium	LI San-hua, ZHANG Qi-ya	(583)
Effects of Macrophytes Pyrolysis Bio-oil on <i>Skeletonema costatum</i> Antioxidant Enzyme Activities	YAO Yuan, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(589)
Mechanism and Kinetics of Phenol Degradation by TiO ₂ Photocatalytic Combined Technologies	ZHANG Yi, HUANG Ruo-nan, WANG Xiao-min, <i>et al.</i>	(596)
Biodegradation Characteristics of Organic Pollutants Contained in Tannery Wastewater	WANG Yong, LI Wei-guang, YANG Li, <i>et al.</i>	(604)
Microbial Degradation Mechanism of Disperse Azo Dye Red 30 by <i>Streptomyces</i> sp. FX645	XIE Lian-wu, FANG Ji-qian, GUO Ya-ping	(611)
Study on Preparation and Performance of a Biological Carrier with Tourmaline	YANG Ji-xian, ZENG Hong-yun, ZHOU Yi, <i>et al.</i>	(616)
Study on the <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivation Technology Based on the Excess Sludge Utilization	JI Wen-wen, XIA Hui-long, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i>	(622)
Effects of Mild Thermal Pretreatment on Anaerobic Digestibility of Sludge with Low Organic Content	CHEN Han-long, YAN Yuan-yuan, HE Qun-biao, <i>et al.</i>	(629)
Effect of Natural and Hydrothermal Synthetic Goethite on the Release of Methane in the Anaerobic Decomposition Process of Organic Matter	YAO Dun-fan, CHEN Tian-hu, WANG Jin, <i>et al.</i>	(635)
Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Spent Etching Solution and Its Copper Salt Recycling Products	QING Xian, HAN Jing-lei, WEN Yan-shen	(642)
Case Study on Health Risk Assessment Based on Site-Specific Conceptual Model	ZHONG Mao-sheng, JIANG Lin, YAO Jue-jun, <i>et al.</i>	(647)
Study on the Risk Assessment Method of Regional Groundwater Pollution	YANG Yan, YU Yun-jiang, WANG Zong-qing, <i>et al.</i>	(653)
Groundwater Organic Pollution Source Identification Technology System Research and Application	WANG Xiao-hong, WEI Jia-hua, CHENG Zhi-neng, <i>et al.</i>	(662)
Study on Soil Organic Carbon Pools and Turnover Characteristics Along an Elevation Gradient in Qilian Mountain	ZHU Ling-yu, PAN Jian-jun, ZHANG Wei	(668)
Response of Black Soil Organic Carbon, Nitrogen and Its Availability to Long-term Fertilization	LUO Kun, HU Rong-gui, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i>	(676)
Phytoavailability and Chemical Speciation of Cadmium in Different Cd-Contaminated Soils with Crop Root Return	ZHANG Jing, YU Ling-ling, XIN Shu-zhen, <i>et al.</i>	(685)
Study on Mechanism of SOM Stabilization of Paddy Soils Under Long-term Fertilizations	LUO Lu, ZHOU Ping, TONG Cheng-li, <i>et al.</i>	(692)
Aging Process of Cr(III) in 22 Typical Soils of China and Influence Factors Analysis	ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-zheng, <i>et al.</i>	(698)
Residual Characteristics of HCHs in Soils of a Former Lindane Production Enterprise	PAN Feng, WANG Li-li, ZHAO Hao, <i>et al.</i>	(705)
Evaluation and Source Analysis of the Mercury Pollution in Soils and Vegetables Around a Large-scale Zinc Smelting Plant	LIU Fang, WANG Shu-xiao, WU Qing-ru, <i>et al.</i>	(712)
Residue of Organic Fluorine Pollutants in Hair and Nails Collected from Tianjin	YAO Dan, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i>	(718)
Analysis of Estrogens, Nonylphenol, 4-tert-Octylphenol and Bisphenol A in the Sediments	WU Wei, SHI Jiang-hong, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i>	(724)
Investigation of As, Cu and Zn Species and Concentrations in Animal Feeds	YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, JIANG Zong-yong, <i>et al.</i>	(732)
Residue Dynamics of Flubendiamide in Paddy Field	WANG Dian-dian, SONG Ning-hui, WU Wen-zhu, <i>et al.</i>	(740)
Isolation of Two Endophytic Phenanthrene-Degrading Strains and Their Degradation Capacity	NI Xue, LIU Juan, GAO Yan-zheng, <i>et al.</i>	(746)
Biodegradation of Nitrobenzene by a Halophilic <i>Myroides odoratimimus</i> Strain Y6	LI Tian, QIAN Kun, XIAO Wei, <i>et al.</i>	(753)
Effect of Immobilization on Biosensor for Benzene Derivates Detection	TANG Kuo, MA An-zhou, YU Qing, <i>et al.</i>	(760)
Investigation of Bacterial Diversity in the Biological Desulfurization Reactor for Treating High Salinity Wastewater by the 16S rDNA Cloning Method	LIU Wei-guo, LIANG Cun-zhen, YANG Jin-sheng, <i>et al.</i>	(767)
Assessment of the Effect of Influent NH ₄ ⁺ -N Concentration on the Abundance and Community Structure of Functional Bacteria in CANON Process	LIU Tao, LI Dong, ZENG Hui-ping, <i>et al.</i>	(773)
Biodegradation of Lignocellulose by <i>Penicillium simplicissimum</i> and Characters of Lignocellulolytic Enzymes	SHEN Ying, HU Tian-jue, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i>	(781)
Microbial Community Structure and Distribution Characteristics in Oil Contaminated Soil	YANG Meng-qing, LI Li-ming, LI Chuan, <i>et al.</i>	(789)
Degradation of Oxytetracycline in Chicken Feces Aerobic-Composting and Its Effects on Their Related Parameters	WANG Gui-zhen, LI Zhao-jun, ZHANG Shu-qing, <i>et al.</i>	(795)
Research of Moisture Content Variation in MSW Landfill	LI Rui, LIU Jian-guo, XUE Yu-wei, <i>et al.</i>	(804)
Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass with Animal Digestion Mechanisms	WU Hao, ZHANG Pan-yue, GUO Jian-ben, <i>et al.</i>	(810)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年2月15日 34卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 2 Feb. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in-Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行