

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第1期

Vol.35 No.1

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM_{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估 谢元博, 陈娟, 李巍 (1)

长白山 PM_{2.5} 中水溶性离子季节变化特征研究 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 戴冠华 (9)

青岛大气颗粒物数浓度变化及对能见度的影响 柯馨姝, 盛立芳, 孔君, 郝泽彤, 屈文军 (15)

重庆市大气二噁英污染水平及季节变化 张晓岭, 卢益, 朱明吉, 蹇川, 郭志顺, 邓力, 孙静, 张芹, 罗财红 (22)

西南地区再生铝冶炼行业二噁英大气排放 卢益, 张晓岭, 郭志顺, 蹇川, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (30)

西南地区新型干法水泥生产中的二噁英大气排放 张晓岭, 卢益, 蹇川, 郭志顺, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (35)

杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征 蒋欣慰, 孙鑫, 裴小强, 金漫彤, 李云龙, 沈学优 (41)

模拟不同排放源排放颗粒及多环芳烃的粒径分布研究 符海欢, 田娜, 商惠斌, 张彬, 叶素芬, 陈晓秋, 吴水平 (46)

川东北地区元素大气沉降通量及其季节变化 童晓宁, 周厚云, 游镇烽, 汤静, 刘厚均, 黄颖, 贺海波 (53)

重庆市铁山坪 2001 ~ 2010 年酸沉降变化 余德祥, 马萧萧, 谭炳全, 赵大为, 张冬保, 段雷 (60)

汉江上游金水河流域氮湿沉降 王金杰, 张克荣, 吴川, 张全发 (66)

麦秸及其烟尘中正构脂肪酸的组成 刘刚, 李久海, 吴丹, 徐慧 (73)

兰州市室内大气降尘环境磁学特征及其随高度变化研究 吴铎, 魏海涛, 赵瑞瑞, 张蕊, 刘建宝 (79)

中亚热带针阔混交林土壤-大气界面释汞通量研究 马明, 王定勇, 申源源, 孙荣国, 黄礼昕 (85)

水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO₂ 释放的影响 柯跃进, 胡学玉, 易卿, 余忠 (93)

黄海和东海海域溶解铋地球化学分布特征 吴晓丹, 宋金明, 吴斌, 李学刚 (100)

浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价 马迎群, 时瑶, 秦延文, 郑丙辉, 赵艳民, 张雷 (108)

POCIS 采样技术应用于九龙江流域水环境中雌激素的检测 张利鹏, 王新红, 李永玉, 吴玉玲, 张祖麟 (117)

降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义 陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 莫雪, 师阳 (123)

锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素 唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 张明泉, Frauke Barthold, Lutz Breuer, Hans-Georg Frede (131)

子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征 赵钰, 单保庆, 张文强, 王超 (143)

水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响 宋立芳, 王毅, 吴金水, 李勇, 李裕元, 孟岑, 李航, 张满意 (150)

黄东海表层沉积物中磷的分布特征 宋国栋, 刘素美, 张国玲 (157)

河流沉积物中有机磷提取剂 (NaOH-EDTA) 提取比例与机制研究 张文强, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (163)

沉积物短期扰动下 BAPP 再生和转化机制 武晓飞, 李大鹏, 汪明 (171)

三峡库区典型农村型消落带沉积物风险评价与重金属来源解析 敖亮, 雷波, 王业春, 周谐, 张晟 (179)

太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价 毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 曾庆飞, 谷先坤, 李旭光 (186)

滇池沉积物中主要污染物含量时间分异特征研究 王心宇, 周丰, 伊旋, 郭怀成 (194)

浓度层析荧光光谱局部匹配溢油鉴别技术 王春艳, 史晓凤, 李文东, 张金亮 (202)

光电 Fenton 技术处理污泥深度脱水液研究 王现丽, 王世峰, 吴俊峰, 濮文虹, 杨昌柱, 张敬东, 杨家宽 (208)

同步脱氮除磷颗粒污泥硝化反硝化特性试验研究 刘小英, 林慧, 马兆瑞, 王磊, 刘静伟, 郭超, 姜应和 (214)

垃圾填埋场渗滤液短程生物脱氮的长期稳定性实验研究 孙洪伟, 郭英, 彭永臻 (221)

油田区土壤石油烃组分残留特性研究 胡迪, 李川, 董倩倩, 李立明, 李广贺 (227)

水稻光合同化碳在土壤中的矿化和转化动态 谭立敏, 彭佩钦, 李科林, 李宝珍, 聂三安, 葛体达, 童成立, 吴金水 (233)

土地利用及退耕对喀斯特山区土壤活性有机碳的影响 廖洪凯, 李娟, 龙健, 张文娟, 刘云飞 (240)

水稻土团聚体 Cu²⁺ 吸附过程中铝的溶出及土壤溶液 pH 变化 许海波, 赵道远, 秦超, 李玉姣, 董长勋 (248)

Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响 刘娟娟, 梁东丽, 吴小龙, 屈广周, 钱勋 (254)

淹水时长对 3 种丛枝菌根 (AM) 真菌侵染 2 种湿地植物的影响 马雷猛, 王鹏腾, 王曙光 (263)

太湖水质与水生生物健康的关联性初探 周笑白, 张宁红, 张咏, 牛志春, 刘雷, 于红霞 (271)

3 种典型污染物对水生生物的急性毒性效应及其水质基准比较 姜东生, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (279)

某制药废水对发光细菌急性毒性的评价研究 杜丽娜, 杨帆, 穆玉峰, 余若祯, 左剑恶, 高俊发, 余忻, 滕丽君, 汤薪瑶 (286)

异丙甲草胺与锌共存对斜生栅藻毒性手性差异影响 胡晓娜, 张淑娟, 陈彩东, 刘惠君 (292)

Biotic Ligand Model 的简化模型及预测性能评价 王万宾, 陈莎, 吴敏, 苏德丽, 赵婧 (299)

基于 USEtox 的焦化行业优先污染物筛选排序研究 郝天, 杜鹏飞, 杜斌, 曾思育 (304)

微囊藻毒素降解菌 *Paucibacter* sp. CH 菌的分离鉴定及其降解特性 游狄杰, 陈晓国, 向荟圯, 欧阳溱, 杨冰 (313)

硝酸盐抑制油田采出水中硫酸盐还原菌活性研究 杨德玉, 张颖, 史荣久, 韩斯琴, 李光哲, 李国桥, 赵劲毅 (319)

降解纤维素产甲烷的四菌复合系 吴俊妹, 马安周, 崔萌萌, 于清, 齐鸿雁, 庄绪亮, 庄国强 (327)

中国陆地生态系统土壤异养呼吸变异的影响因素 谢薇, 陈书涛, 胡正华 (334)

内蒙古羊草草原根呼吸和土壤微生物呼吸区分的研究 史晶晶, 耿元波 (341)

南京河流夏季水-气界面 N₂O 排放通量 韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 尹继福, 孙霞 (348)

杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响 肖启涛, 胡正华, James Deng, 肖薇, 刘寿东, 李旭辉 (356)

生物表面活性剂强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性研究 彭海利, 张植平, 李小明, 杨麒, 罗琨, 易欣 (365)

不同硅铝比 Fe-ZSM-5 催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究 卢仁杰, 张新艳, 郝郑平 (371)

硫酸铵和尿素对废物焚烧过程中多种途径生成氯苯类的抑制作用 严密, 祁志福, 李晓东, 胡艳军, 陈彤 (380)

县域尺度的京津冀都市圈 CO₂ 排放时空演变特征 汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (385)

保水剂性能及其农用安全性评价研究进展 李希, 刘玉荣, 郑袁明, 贺纪正 (394)

《环境科学》征订启事 (65) 《环境科学》征稿简则 (220) 信息 (226, 270, 298, 364)

西南地区再生铝冶炼行业二噁英大气排放

卢益, 张晓岭, 郭志顺, 蹇川, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹

(重庆市环境监测中心, 重庆 401147)

摘要: 采用现场监测方式调查了西南地区 5 家再生铝冶炼企业废气中 PCDD/Fs 排放情况. 结果表明, 5 家再生铝企业废气中 PCDD/Fs 浓度范围(以 TEQ 计, 下同)为 $0.015 \sim 0.16 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均为 $0.093 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; PCDD/Fs 排放因子范围为 $0.041 \sim 4.68 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$, 平均排放因子 $2.01 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$; 其中, 坩埚熔炼炉的 PCDD/Fs 排放因子最高. 各家再生铝冶炼企业废气中 17 种 PCDD/Fs 异构体分布特征差异明显. 另外, 仅安装了布袋除尘装置企业的废气中 $R_{\text{PCDF/PCDD}}$ 最低, 为 1.7; 而其他安装了水冷或水喷淋设施企业的废气中 $R_{\text{PCDF/PCDD}}$ 为 3.8~12.6(平均 7.7). 以上结果表明, 再生铝冶炼企业 PCDD/Fs 生成机制与废气处理装置类型关系密切. 本研究结果为我国制定再生铝行业排放标准和最佳可行性技术指导规范提供了技术支撑.

关键词: 西南地区; 再生铝; 二噁英; 大气排放; 排放因子

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)01-0030-05

Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Secondary Aluminum Metallurgy Industry in the Southwest Area, China

LU Yi, ZHANG Xiao-ling, GUO Zhi-shun, JIAN Chuan, ZHU Ming-ji, DENG Li, SUN Jing, ZHANG Qin

(Chongqing Environmental Monitoring Center, Chongqing 401147, China)

Abstract: Five secondary aluminum metallurgy enterprises in the southwest area of China were measured for emissions of PCDD/Fs. The results indicated that the emission levels of PCDD/Fs (as TEQ) were $0.015\text{-}0.16 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, and the average was $0.093 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ from secondary aluminum metallurgy enterprises. Emission factors of PCDD/Fs (as TEQ) from the five secondary aluminum metallurgy enterprises varied between 0.041 and $4.68 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ aluminum, and the average was $2.01 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ aluminum; among them, PCDD/Fs emission factors from the crucible smelting furnace was the highest. Congener distribution of PCDD/F in stack gas from the five secondary aluminum metallurgies was very different from each other. Moreover, the $R_{\text{PCDF/PCDD}}$ was the lowest in the enterprise which was installed only with bag filters; the $R_{\text{PCDF/PCDD}}$ were 3.8-12.6 (the average, 7.7) in the others which were installed with water scrubbers. The results above indicated that the mechanism of PCDD/Fs formation was related to the types of exhaust gas treatment device. The results of this study can provide technical support for the formulation of PCDD/Fs emission standards and the best available techniques in the secondary aluminum metallurgy industry.

Key words: southwest area; secondary aluminum metallurgy; dioxin; atmospheric emission; emission factor

二噁英是多氯代二苯并二噁英(PCDDs)及多氯代二苯并呋喃(PCDFs)的总称,是《斯德哥尔摩公约》中首批必须优先控制的 12 种持久性有机污染物(POPs)之一,具有致畸、致癌和致突变作用,被世界卫生组织列为剧毒物质,被国际癌症研究中心列为人类一级致癌物.

再生铝冶炼属于斯德哥尔摩公约列举的二噁英(PCDD/Fs)排放量较大的第二大类主要排放源之一^[1]. 美国、欧盟和日本等国的二噁英排放源调查结果也显示,再生铝冶炼行业因产量大、分布范围广,均成为各国最主要的 PCDD/Fs 排放源之一^[2-6].

我国再生铝工业是在 20 世纪 70 年代后期才形成雏形. 近年,随着循环经济、绿色产业理念的不断深入,我国再生铝工业得到快速发展. 2010 年时我国已成为世界第二大再生铝生产国,年产达 400

万 t,仅次于美国^[7]. 根据《中国再生有色金属产业“十一五”及中长期发展规划》:“到 2020 年,再生铝产量将达到 750 万 t,占铝消费量的 32%”^[8]. 但近年随着再生铝行业的快速发展,一些小型企业以牺牲环境为代价盲目发展. 其生产工艺粗放,研究与开发薄弱,资源利用水平不高,环境二次污染严重. 与之相对的是,我国针对再生铝行业的环境立法工作相对滞后,环保监管体系不够完善,还没有专门的产业技术指导文件和环保标准规范. 而关于我国再生铝行业污染物排放,特别是 PCDD/Fs 的排放的监测数据则几乎没有.

本研究于 2010~2011 年对我国西南地区再生

收稿日期:2013-04-25; 修订日期:2013-06-17

基金项目:重庆市科技创新能力建设项目(cstc2011pk-kyys20002); 环境保护公益性行业科研专项(201109001-06)

作者简介:卢益(1967~),女,高级工程师,主要研究方向为环境监测及管理,E-mail:893695575@qq.com

铝企业二噁英排放进行了监测分析,一是为我国 POPs 履约建立二噁英排放清单、采取最佳可行技术和最佳环境实践措施提供基础数据;二是为我国制定再生铝行业二噁英污染控制政策、措施提供实施依据。

1 材料与方法

1.1 目标企业信息

由于小型企业(<1 万 t)生产不规律,且大多不具备二噁英监测条件,故本次调查选取了 5 家规模较大的再生铝冶炼企业进行监测研究,企业详细信息

表 1 再生铝生产企业信息

Table 1 Information of secondary aluminum metallurgy enterprise

企业代号	原料种类	炉型	燃料	废气处理装置类型	产量/万 t·a ⁻¹
SAS-1	铝渣、铝灰	坩埚炉	天然气	水喷淋	1.86
SAS-2	铝废料、报废的铝制品等	反射炉	煤碳	旋风喷淋除尘器	3.05
SAS-3	铝废料、报废的铝制品等	反射炉	天然气	水冷却+布袋脉冲除尘	5.08
SAS-4	铝废料、报废的铝制品等	反射炉	天然气	布袋除尘	1.5
SAS-5	铝锭	反射炉	天然气	文丘里水膜除尘器,活性炭铺底	0.6

1.2 样品采集及分析

废气中 PCDD/Fs 排放监测和分析方法采用国家标准“环境空气和废气 PCDD/Fs 类的测定同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法”(HJ 77.2-2008),同时参考欧盟 EN 1948,采样点位和采样频次参考“固定源废气监测技术规范”(HJ/T 397-2007)和危险废物(含医疗废物)焚烧处置设施 PCDD/Fs 排放监测技术规范”(HJ/T 365-2007)。每个采样点位至少采集 3 个样品,连续采样,分别测定其排放浓度,以实测平均值作为报告结果。

1.3 质量保证/质量控制

实验室空白和全程空白都低于评价浓度的 1/10,符合方法要求。采样标和提取标回收率分别为 86.6%~121%和 45%~110%,均符合 HJ 77.2-2008 质控要求。

2 结果与讨论

2.1 PCDD/Fs 排放浓度

5 家再生铝企业废气中 PCDD/Fs 实测排放浓度范围为 0.095~1.9 ng·m⁻³,其毒性当量浓度范围(以 TEQ 计,下同)为 0.015~0.16 ng·m⁻³(表 2),均低于日本再生铝行业的二噁英排放标准(1.0 ng·m⁻³)^[9]。其中,SAS-3 和 SAS-5 的毒性当量浓度甚至低于加拿大的最新排放标准(0.1 ng·m⁻³)^[10];这可能与此两家企业的废气处理设施较为完善有关

息及工艺流程见表 1 和图 1。

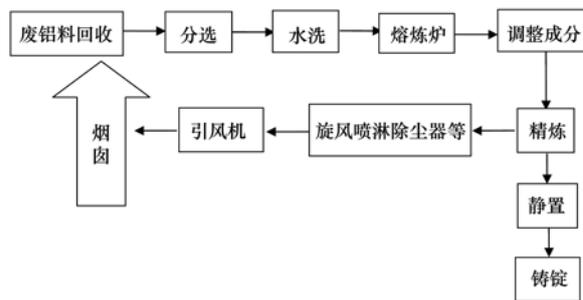


图 1 再生铝企业工艺流程示意

Fig. 1 Technical process of secondary aluminum metallurgies

(表 1)。但值得注意的是,由于冶炼废气与大量炉门空气混合排放,导致本次监测的所有企业废气中的氧含量都较高,均大于 20%,浓度稀释效应明显。另外,各企业 3 个废气样品中 PCDD/Fs 浓度的相对标准偏差变化较大(42%~94%,见表 2),这表明此次所调查的再生铝企业废气中二噁英的生成条件变化明显。这可能与其生产工艺粗放,工况稳定性差(温度和氧含量控制较差等)、原料成份复杂(油脂、油漆、塑料)和尾气处理装置简单,甚至简陋等有关。

目前,国内外关于再生铝企业二噁英排放情况的报道很少。国内仅有 Ba 等^[11]报道了大陆地区 10 家再生铝企业的二噁英排放浓度范围为 0.053~0.72 ng·m⁻³,平均浓度为 0.3 ng·m⁻³(表 2),明显高于本次调查结果(平均 0.093 ng·m⁻³);表 2 所列的其他研究结果^[5,12~17](0.72~21.5 ng·m⁻³)也都远高于本调查结果。但因报道中相关企业信息不详,无法进行更为全面的比较。

2.2 PCDD/Fs 排放因子

5 家再生铝企业废气中二噁英排放因子范围(以 TEQ/铝计,下同)为 0.041~4.68 μg·t⁻¹。其中,SAS-1 企业废气中 PCDD/Fs 的排放因子为 4.68 μg·t⁻¹,高于 UNEP(2005)发布的再生铝企业 3 级排放因子 3.5 μg·t⁻¹,远低于 2 级排放因子 35 μg·t⁻¹。原因可能主要有以下 3 点:一是坩埚炉熔

表 2 国内外再生铝冶炼行业二噁英排放浓度比较

Table 2 Comparison of dioxin emission levels and emission standards in global secondary aluminum metallurgies industry

企业	PCDD/Fs /ng·m ⁻³	RSD/%	TEQ /ng·m ⁻³	废气处理装置 (APCDs)	文献
SAS-1	1.3	46	0.12	水喷淋	
SAS-2	1.7	42	0.16	旋风喷淋除尘器	
SAS-3	0.095	57	0.015	水冷却 + 布袋脉冲除尘	本研究
SAS-4	1.9	94	0.15	布袋除尘	
SAS-5	0.16	55	0.019	文丘里水膜除尘器,活性炭铺底	
			0.053 ~ 0.72(0.3)		[11]
	7.94 ~ 22.8		0.72 ~ 2.35(1.50)	旋风和布袋	[12]
	210		2.97	布袋	[13]
其他研究结果	99.6		1.06	布袋	[14]
	28		3.3	布袋和旋风	[15]
	99.5		9.02		[16]
			21.5		[5]
			10		[17]

炼效率较低;二是铝灰渣中含铝量较低(25%左右),生产相同铝锭所产生的废气较多,造成以铝锭计的排放因子较高;三是废气处理装置较简单,只安装了水喷淋设施,而水喷淋反而有可能会增加废气中二噁英的含量^[12]。

SAS-2、SAS-3 和 SAS-4 再生铝企业虽然原料类型和炉型基本相似(表 1),但废气中排放因子也有较大差别(表 3)。其中 SAS-3 排放因子为 0.11 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$,显著低于 UNEP^[1]于 2005 年发布的再生铝行业 4 级排放因子 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$,属于再生铝行业中 PCDD/Fs 排放控制较好企业;SAS-2 和 SAS-4 排放因子则相对较高。造成这种差别的原因可能主要是因为再生铝企业的生产过程较粗放,如各企业燃料、冶炼温度控制、废杂铝的洁净程度和尾气处理装置等都存在较大差别。SAS-5 为精炼铝企业,其原料

基本为铝锭,因此其排放因子最低,为 0.041 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$,远低于 UNEP(2005)4 级排放因子(表 4)。上述 5 家再生铝企业大气 PCDD/Fs 的平均排放因子为 2.01 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$,该值低于 UNEP(2005)第 3 级排放因子,而远高于其第 4 级排放因子;稍低于 Ba 等^[11]的研究结果(2.65 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)。

表 3 再生铝冶炼 PCDD/Fs 排放因子

Table 3 PCDD/Fs emission factor in the secondary aluminum metallurgies

企业代号	排放浓度 /ng·m ⁻³	排放因子 /μg·t ⁻¹
SAS-1	0.12	4.68
SAS-2	0.16	1.36
SAS-3	0.015	0.11
SAS-4	0.15	3.93
SAS-5	0.019	0.041
平均值	0.093	2.01

表 4 UNEP 发布的再生铝冶炼废气中 PCDD/Fs 排放因子^[1]

Table 4 PCDD/Fs emission factor in the secondary aluminum metallurgies by UNEP

项目	排放因子/μg·t ⁻¹
Class1 原料为废杂铝,入炉前基本不进行清洗,无除尘设施或简单除尘	100
Class 2 入炉前,废铝净化,有燃后区和布袋除尘	35
Class 3 入炉前废杂铝进行预处理,有石灰注射和布袋除尘	3.5
Class 4 最佳的 PCDD/F 控制措施,如二燃室、有石灰注射、布袋和活性炭	0.5

2.3 PCDD/Fs 异构体分布特征

5 家再生铝企业废气中二噁英异构体分布特征见图 2。从中可知,SAS-1、SAS-2、SAS-4 和 SAS-5 废气中,1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 为含量最丰富的异构体,分别占 17 种异构体总量的 29.10%、17.19%、18.00% 和 13.41%;但含量次之的异构体则各不同,SAS-1 和 SAS-4 分别为 OCDF(11.75%)和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD(14.87%);

SAS-2 和 SAS-5 都为 2,3,7,8-TCDF,其含量分别为 13.35% 和 16.36%。只有 SAS-3 废气中 17 种 PCDD/Fs 是以 2,3,7,8-TCDF 为主,含量达到了 44.03%,含量次之的异构体为 2,3,4,7,8-PeCDF(10.86%)和 1,2,3,7,8-PeCDF(10.50%),这一结果与 Buekens 等^[18]的研究结果相似,较为少见。总之,5 家再生铝企业废气中二噁英的异构体分布特征各不相同,这一点与 Li 等^[12]的研究结果相似,4

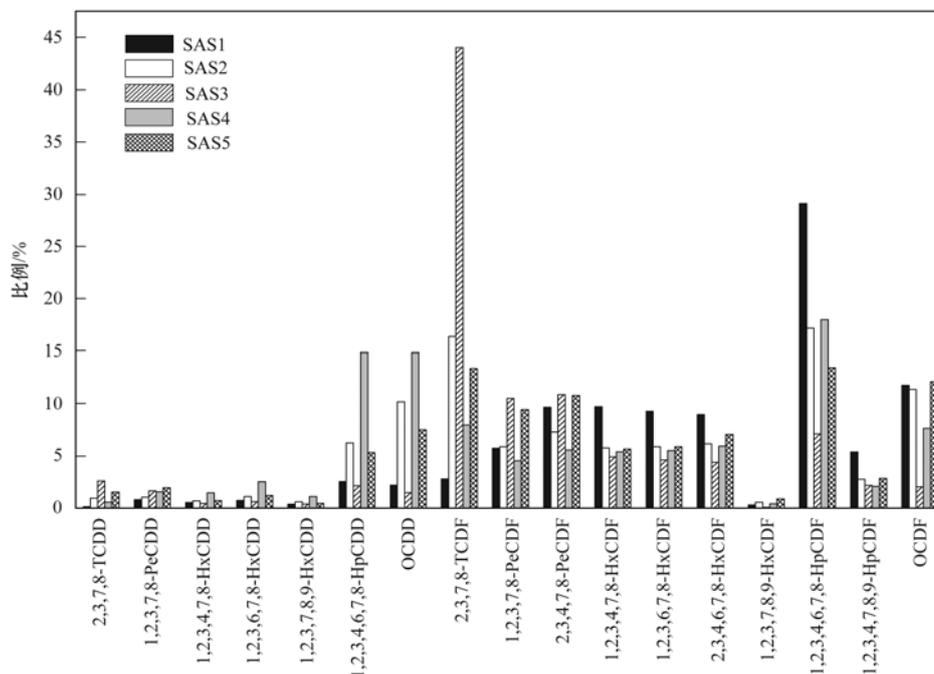


图2 再生铝冶炼废气中二噁英异构体分布特征

Fig. 2 Congener distribution of PCDD/F in stack gas from the secondary aluminum metallurgies

家再生铝企业废气中的二噁英异构体分布特征无统一规律,这可能与其原料组成差异大,生产过程粗放、尾气处理设施各异等有关。

PCDFs 与 PCDDs 的比值($R_{PCDF/PCDD}$)常被用来判断烟气中 PCDD/Fs 的生成机制^[11,19~21]。本研究中 $R_{PCDF/PCDD}$ 范围为 1.7~12.6, 平均为 6.44 ± 4.5 。尽管,5 家企业废气中 $R_{PCDF/PCDD}$ 均大于 1, 但差异较大。其中,安装了水喷淋或水冷设施的 SAS-1、SAS-2、SAS-3 和 SAS-5 废气中的 $R_{PCDF/PCDD}$ 分别为 12.6、3.8、9.7 和 4.6, 均远大于 1; 而仅安装了布袋除尘器的 SAS-4 废气中的 $R_{PCDF/PCDD}$ 最小, 为 1.7。以上结果显示,水喷淋或水冷却设施可能会使再生铝冶炼废气中 PCDFs 的比例增加,即有助于 PCDD/Fs 以从头合成机制生成; 尽管本研究中再生铝企业废气中二噁英的生成途径可能都是以从头合成为主^[22~25], 但以此机制生成的 PCDD/Fs 所占总量的比例则与废气处理设施类型关系密切。

3 结论

(1) 5 家再生铝企业废气中 PCDD/Fs 排放浓度相对较低, 其中排放浓度均低于日本再生铝行业的二噁英排放标准 ($1.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)。但所有企业废气中的氧含量都较高 ($> 20\%$), 可能存在浓度稀释效应。另外, 其平均排放因子远高于其第 UNEP (2005) 的 4 级排放因子。

(2) 企业间和企业内废气中 PCDD/Fs 排放浓度变化较大, 这主要与再生铝企业的生产过程较粗放有关, 如各企业燃料、冶炼温度控制、废杂铝的洁净程度和尾气处理装置等都存在较大差别。

(3) 各企业废气中 17 种 PCDD/Fs 异构体分布特征均存在明显差异。尽管 $R_{PCDF/PCDD}$ 均大于 1, 但 $R_{PCDF/PCDD}$ 变化范围较大 (1.7~12.6), 其中水喷淋或水冷却设施可能会使再生铝冶炼废气中 PCDFs 的比例增加。

参考文献:

- [1] UNEP Chemicals, Standardized Toolkit for Identification and Quantification of PCDD/PCDF and Furan Releases (2nd ed.) [R]. Geneva; UNEP Chemicals, 2005.
- [2] US EPA. An Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the U. S. for the Years 1987, 1995, and 2000 (Final Report) [R]. EPA/600/P-03/002F, Washington, DC, U. S. Environmental Protection Agency, November 2006. <http://cfpub.epa.gov/ncea/CFM/recordisplay.cfm?deid=159286>.
- [3] Ulrich Q, Michael F, Günter B. The European Dioxin Emission Inventory Stage II, Volume 3, Assessment of Dioxin Emissions until 2005 [R]. Germany: European Commission, 2000.
- [4] 张晓岭, 卢益, 罗财红. 欧美等发达国家二噁英的减排历程及措施 [J]. 三峡环境与生态, 2013, 35(1): 32-36.
- [5] Fiedler H. National PCDD/PCDF release inventories under the Stockholm Convention on persistent organic pollutants [J]. Chemosphere, 2007, 67(9): S96-S108.
- [6] Zhu J X, Hirai Y, Yu G, et al. Levels of polychlorinated

- dibenzo-p*-dioxins and dibenzofurans in China and chemometric analysis of potential emission sources[J]. *Chemosphere*, 2008, **70**(4): 703-711.
- [7] 中华人民共和国工业和信息化部. 铝工业“十二五”发展专项规划[EB/OL]. <http://www.miit.gov.cn/n11293472/n11293832/n11293907/n11368223/14447635.html>, 2011-12-04.
- [8] 中国有色金属工业协会再生有色金属分会. 中国再生有色金属产业“十一五”及2020年中长期发展规划[EB/OL]. <http://www.doc88.com/p-073800801908.html>, 2012-02-15.
- [9] Ministry for the Environment. Dioxin and Furan Emissions to Air from Secondary Metallurgical Processes in New Zealand[R]. Wellington, New Zealand: Ministry for the Environment, 2004.
- [10] CCME (Canadian Council of Ministers for the Environment). Canada-Wide Standards for Dioxins and Furans: Steel Manufacturing Electric Arc Furnaces[S]. Ontario, Canada: Ministry for the Environment, 2003.
- [11] Ba T, Zheng M H, Zhang B, *et al.* Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China[J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(9): 1173-1178.
- [12] Li H W, Lee W J, Huang K L, *et al.* Effect of raw materials on emissions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from the stack flue gases of secondary aluminum smelters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **147**(3): 776-784.
- [13] Aittola J P, Paasivirta J, Vattulainen A, *et al.* Formation of chloroaromatics at a metal reclamation plant and efficiency of stack filter in their removal from emission[J]. *Chemosphere*, 1996, **32**(1): 99-108.
- [14] Lee W S, Chang-Chien G P, Wang L C, *et al.* Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(19): 4937-4944.
- [15] Lee W S, Chang-Chien G P, Wang L C, *et al.* Emission of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from stack gases of electric arc furnaces and secondary aluminum smelters[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005, **55**(2): 219-226.
- [16] Chen C M. The emission inventory of PCDD/PCDF in Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2004, **54**(10): 1413-1420.
- [17] Elisabeth S. Determination of Requirements to Limit Emissions of Dioxins and Furans: Report from the Working Group of the Subcommittee Air, Technology of the Federal Government, Federal States Immission Control Committee[R]. Germany: Umweltbundesamt, 1996.
- [18] Buekens A, Cornelis E, Huang H, *et al.* Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes[J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(9-11): 1021-1024.
- [19] Lin L F, Lee W J, Li H W, *et al.* Characterization and inventory of PCDD/F emissions from coal-fired power plants and other sources in Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(9): 1642-1649.
- [20] Ni Y W, Zhang H J, Fan S, *et al.* Emissions of PCDD/Fs from municipal solid waste incinerators in China[J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(9): 1153-1158.
- [21] Zhang G, Hai J, Cheng J. Characterization and mass balance of dioxin from a large-scale municipal solid waste incinerator in China[J]. *Waste Management*, 2012, **32**(6): 1156-1162.
- [22] Anderson D R, Fisher R. Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(3): 371-381.
- [23] Stieglitz L, Bautz H, Roth W, *et al.* Investigation of precursor reactions in the de-novo-synthesis of PCDD/PCDF on fly ash[J]. *Chemosphere*, 1997, **34**(5-7): 1083-1090.
- [24] Everaert K, Baeyens J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(3): 439-448.
- [25] US EPA. The Inventory of Sources of Dioxin in the United States (External Review Draft 2005)[R]. Washington D C, U. S. Environmental Protection Agency, March 2005. EPA/600/p-03/002a.

CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} Related Health Risks and Impaired Values of Beijing Residents in a Consecutive High-Level Exposure During Heavy Haze Days	XIE Yuan-bo, CHEN Juan, LI Wei (1)
Seasonal Variation of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} at Changbai Mountain	ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (9)
Variation of Atmospheric Particle Number Concentrations in Qingdao and Its Impact on Visibility	KE Xin-shu, SHENG Li-fang, KONG Jun, <i>et al.</i> (15)
Concentrations of PCDD/Fs in the Atmosphere of Chongqing City and Its Seasonal Variation	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, ZHU Ming-ji, <i>et al.</i> (22)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Secondary Aluminum Metallurgy Industry in the Southwest Area, China	LU Yi, ZHANG Xiao-ling, GUO Zhi-shun, <i>et al.</i> (30)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Modern Dry Processing Cement Kilns with Preheating in the Southwest Area, China	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, JIAN Chuan, <i>et al.</i> (35)
Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou	JIANG Xin-wei, SUN Xin, PEI Xiao-qiang, <i>et al.</i> (41)
Size Distribution of Particle and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particle Emissions from Simulated Emission Sources	FU Hai-huan, TIAN Na, SHANG Hui-bin, <i>et al.</i> (46)
Atmospheric Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Elements in Northeast of Sichuan, Central China	TONG Xiao-ning, ZHOU Hou-yun, YOU Chen-feng, <i>et al.</i> (53)
Trend in Acid Deposition at Tieshanping, Chongqing During 2001-2010	YU De-xiang, MA Xiao-xiao, TAN Bing-quan, <i>et al.</i> (60)
Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen of the Jinshui Watershed in the Upper Hanjiang River	WANG Jin-jie, ZHANG Ke-rong, WU Chuan, <i>et al.</i> (66)
Chemical Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Wheat Straw and Its Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, <i>et al.</i> (73)
Magnetic Properties of Indoor Dustfall at Different Heights in Lanzhou	WU Duo, WEI Hai-tao, ZHAO Rui-rui, <i>et al.</i> (79)
Mercury Fluxes from Conifer-Broadleaf Forested Field in Central Subtropical Forest Zone	MA Ming, WANG Ding-yong, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (85)
Impacts of Rice Straw Biochar on Organic Carbon and CO ₂ Release in Arable Soil	KE Yue-jin, HU Xue-yu, YI Qing, <i>et al.</i> (93)
Geochemical Distribution of Dissolved Bismuth in the Yellow Sea and East China Sea	WU Xiao-dan, SONG Jin-ming, WU Bin, <i>et al.</i> (100)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Upper Reaches of Hunhe River (Qingyuan Section), Northeast China	MA Ying-qun, SHI Yao, QIN Yan-wen, <i>et al.</i> (108)
Determination of Estrogenic Compounds in Water of Jiulong River Using Polar Organic Chemical Integrative Sampler	ZHANG Li-peng, WANG Xin-hong, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (117)
Variation Characteristics and Environmental Significant of Trace Elements Under Rainfall Condition in Karst Groundwater	CHEN Xue-bin, YANG Ping-heng, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (123)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Xilin River Basin and the Possible Controls	TANG Xi-wen, WU Jin-kui, XUE Li-yang, <i>et al.</i> (131)
Forms and Spatial Distribution Characteristics of Nitrogen in Ziya River Basin	ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (143)
Impact of Rice Agriculture on Nitrogen and Phosphorus Exports in Streams in Hilly Red Soil Earth Region of Central Subtropics	SONG Li-fang, WANG Yi, WU Jun-shui, <i>et al.</i> (150)
Study on Distribution of Phosphorus in Surface Sediments of the Yellow Sea and the East China Sea	SONG Guo-dong, LIU Su-mei, ZHANG Guo-ling (157)
Characterization and Optimization of the NaOH-EDTA Extracts for Solution ³¹ P-NMR Analysis of Organic Phosphorus in River Sediments	ZHANG Wen-qiang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (163)
Regeneration and Transformation of BAPP in Suspended Solids Under Short-term Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng, WANG Ming (171)
Sediment Risk Assessment and Heavy Metal Source Analysis in Typical Country Water Level Fluctuated Zone (WLFZ) of the Three Gorges	AO Liang, LEI Bo, WANG Ye-chun, <i>et al.</i> (179)
Pollution Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Different Eastern Dredging Regions of Lake Taihu	MAO Zhi-gang, GU Xiao-hong, LU Xiao-ming, <i>et al.</i> (186)
Study on the Stages of Major Sediments in Dianchi Lake	WANG Xin-yu, ZHOU Feng, YI Xuan, <i>et al.</i> (194)
Oil Spill Identification Using Partial Surface Fitting Method Based on Concentration-Synchronous-Matrix-Fluorescence Spectra	WANG Chun-yan, SHI Xiao-feng, LI Wen-dong, <i>et al.</i> (202)
Treatment of Sludge Liquor Produced in Deep Dehydration by Photoelectro-Fenton Process	WANG Xian-li, WANG Shi-feng, WU Jun-feng, <i>et al.</i> (208)
Characteristics of Nitrification and Denitrification for Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal by Granular Sludge	LIU Xiao-ying, LIN Hui, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (214)
Study on Long-Term Stability of Biological Nitrogen Removal via Nitrite from Real Landfill Leachate	SUN Hong-wei, GUO Ying, PENG Yong-zhen (221)
Compositions and Residual Properties of Petroleum Hydrocarbon in Contaminated Soil of the Oilfields	HU Di, LI Chuan, DONG Qian-qian, <i>et al.</i> (227)
Dynamics of the Mineralization and Transformation of Rice Photosynthesized Carbon in Paddy Soils - a Batch Incubation Experiment	TAN Li-min, PENG Pei-qin, LI Ke-lin, <i>et al.</i> (233)
Effects of Land Use and Abandonment on Soil Labile Organic Carbon in the Karst Region of Southwest China	LIAO Hong-kai, LI Juan, LONG Jian, <i>et al.</i> (240)
Aluminum Dissolution and Changes of pH in Soil Solution During Sorption of Copper by Aggregates of Paddy Soil	XU Hai-bo, ZHAO Dao-yuan, QIN Chao, <i>et al.</i> (248)
Effect of Cr(VI) Anions on the Cu(II) Adsorption Behavior of Two Kinds of Clay Minerals in Single and Binary Solution	LIU Juan-juan, LIANG Dong-li, WU Xiao-long, <i>et al.</i> (254)
Effect of Flooding Time Length on Mycorrhizal Colonization of Three AM Fungi in Two Wetland Plants	MA Lei-meng, WANG Peng-teng, WANG Shu-guang (263)
Preliminary Study on the Relationship Between the Water Quality and the Aquatic Biological Health Status of Taihu Lake	ZHOU Xiao-bai, ZHANG Ning-hong, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (271)
Acute Toxicity of Three Typical Pollutants to Aquatic Organisms and Their Water Quality Criteria	JIANG Dong-sheng, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (279)
Evaluation of the Acute Toxicity of Pharmaceutical Wastewater to Luminescent Bacteria	DU Li-na, YANG Fan, MU Yu-feng, <i>et al.</i> (286)
Influence of the Coexistence of Zn ²⁺ on the Enantioselective Toxicity of Metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	HU Xiao-na, ZHANG Shu-xian, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (292)
Simplification of Biotic Ligand Model and Evaluation of Predicted Results	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (299)
Priority Pollutants Ranking and Screening of Coke Industry based on USEtox Model	HAO Tian, DU Peng-fei, DU Bin, <i>et al.</i> (304)
Isolation, Identification and Characterization of a Microcystin-degrading Bacterium <i>Paucibacter</i> sp. Strain CH	YOU Di-jie, CHEN Xiao-guo, XIANG Hui-yi, <i>et al.</i> (313)
Inhibition of the Activity of Sulfate-reducing Bacteria in Produced Water from Oil Reservoir by Nitrate	YANG De-yu, ZHANG Ying, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (319)
Bioconversion of Cellulose to Methane by a Consortium Consisting of Four Microbial Strains	WU Jun-mei, MA An-zhou, CUI Meng-meng, <i>et al.</i> (327)
Factors Influencing the Variability in Soil Heterotrophic Respiration from Terrestrial Ecosystem in China	XIE Wei, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua (334)
Study on the Distinguishing of Root Respiration from Soil Microbial Respiration in a <i>Leymus chinensis</i> Steppe in Inner Mongolia, China	SHI Jing-jing, GENG Yuan-bo (341)
Nitrous Oxide Flux at the Water-Air Interface of the Rivers in Nanjing During Summer	HAN Yang, ZHENG You-fei, WU Rong-jun, <i>et al.</i> (348)
Effects of Antiseptic on the Analysis of Greenhouse Gases Concentrations in Lake Water	XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, James Deng, <i>et al.</i> (356)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cell Enhanced by Biosurfactant	PENG Hai-li, ZHANG Zhi-ping, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (365)
Fe-ZSM-5 Catalysts with Different Silica-Alumina Ratios for N ₂ O Catalytic Decomposition	LU Ren-jie, ZHANG Xin-yan, HAO Zheng-ping (371)
Inhibition of Chlorobenzene Formation via Various Routes During Waste Incineration by Ammonium Sulfate and Urea	YAN Mi, QI Zhi-fu, LI Xiao-dong, <i>et al.</i> (380)
County Scale Characteristics of CO ₂ Emission's Spatial-Temporal Evolution in the Beijing-Tianjin-Hebei Metropolitan Region	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i> (385)
Characterization and Soil Environmental Safety Assessment of Super Absorbent Polymers in Agricultural Application	LI Xi, LIU Yu-rong, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (394)

《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)

2014年1月15日 35卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 1 Jan. 15, 2014

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