

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估	陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明 (789)
空气细菌真菌污染的分级评价构建方法	张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁 (795)
2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析	何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌 (801)
北京市夏季不同O ₃ 和PM _{2.5} 污染状况研究	王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪 (807)
2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性	王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶 (816)
上海典型持续性PM _{2.5} 重度污染的数值模拟	常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰 (825)
厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平	韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛 (834)
复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究	黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (847)
环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究	孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康 (854)
面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究	杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒 (862)
三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系	周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊 (873)
三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征	陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙 (884)
黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析	冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉 (893)
岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕 (900)
长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征	王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇 (910)
长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征	尹肃, 冯成洪, 李扬飏, 殷立峰, 沈珍瑶 (917)
巢湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价	熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿 (925)
三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价	王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良 (935)
海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估	童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军 (942)
三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征	何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰 (950)
三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响	梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇 (955)
不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究	周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃 (963)
富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征	贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩 (970)
间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响	汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东 (980)
非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究	张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博 (988)
紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响	王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹 (994)
类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子	顾怡冰, 马邕文, 万金泉, 王艳, 关泽宇 (1000)
富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响	李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛 (1008)
铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能	孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷 (1016)
富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性	方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇 (1023)
3种低分子量有机酸对紫色土吸附菲的影响	谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬 (1032)
HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究	蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞 (1039)
水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响	王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广伟, 汪印 (1048)
煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究	张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚 (1055)
硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究	周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉 (1061)
低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究	端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀朵, 赵乐军, 方乐琪 (1070)
游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响	孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航 (1075)
1株Arthrobacter arilaitensis菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用	何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义 (1082)
海洋菌株y3的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性	孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津 (1089)
几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例	师晨迪, 许明祥, 邱宇洁 (1098)
不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响	张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义 (1106)
绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响	周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐 (1114)
黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究	方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼 (1121)
黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征	张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽 (1128)
包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析	张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大 (1139)
砷污染土壤复合淋洗修复技术研究	陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝 (1147)
以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性	赵艳辉, 赵阳国, 郭亮 (1156)
废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究	王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东 (1163)
淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响	耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇 (1171)
《环境科学》征订启事 (1138)	
《环境科学》征稿简则 (1155)	
信息 (824, 853, 883)	

废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究

王天娇, 陈彤*, 詹明秀, 郭颖, 李晓东

(浙江大学能源工程学院能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 环境持久性自由基稳定性强, 在二噁英生成反应中发现其存在. 为了研究实际废弃物焚烧飞灰中持久性自由基的特性, 对 6 个不同焚烧厂布袋飞灰分别进行了持久性自由基、二噁英以及金属检测, 结果表明天津医疗废物焚烧飞灰、江西南昌生活垃圾焚烧飞灰和浙江兰溪生活垃圾焚烧产生的碳黑、炉渣都含有持久性自由基. 其中天津样品信号最强, 检测到羟基自由基、以碳原子为中心的自由基及半醌类自由基 3 种信号. 对比各个样品的二噁英毒性当量(以 I-TEQ 计)发现, 江西南昌飞灰样品的最高, 高达 $7.2294 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 而自由基信号最强的天津样品的二噁英毒性当量却仅有 $0.0928 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 自由基信号强弱与二噁英含量并未表现出明显的数值关系. 同时样品中持久性自由基自旋浓度随着金属质量分数比重的升高也呈现升高趋势, 以 Al、Fe、Zn 变化情况最为明显, 可见自由基信号强弱与金属存在一定的关联性. 此外, Zn 在天津样品中含量最高 (0.8137%), 是其他样品的数倍, 同时该样品含有较高浓度的以氧为中心的自由基, 可以推测金属 Zn 对持久性自由基的形成影响较大, 且易形成半衰期长的自由基类型.

关键词: 自由基; 电子顺磁共振; 二噁英; 焚烧飞灰; 金属; 数值分析; 废物处理

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2016)03-1163-08 **DOI:** 10.13227/j.hjks.2016.03.048

Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash

WANG Tian-jiao, CHEN Tong*, ZHAN Ming-xiu, GUO Ying, LI Xiao-dong

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Environmentally persistent free radicals (EPFRs) are relatively highly stable and found in the formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). Recent studies have concentrated on model dioxin formation reactions and there are few studies on actual waste incineration fly ash. In order to study EPFRs and the correlation with dioxins and heavy metals in waste incineration fly ash, the spins of EPFRs, concentration of PCDD/Fs and metals in samples from 6 different waste incinerators were detected. The medical waste incineration fly ash from Tianjin, municipal solid waste incineration fly ash from Jiangxi Province, black carbon and slag from municipal solid waste incinerator in Lanxi, Zhejiang Province, all contained EPFRs. Above all the signal in Tianjin sample was the strongest. Hydroxyl radicals, carbon-center radicals and semiquinone radicals were detected. Compared with other samples, Jiangxi fly ash had the highest toxic equivalent quantity (TEQ) of dioxins, up to $7.2294 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. However, the dioxin concentration in the Tianjin sample containing the strongest EPFR signals was only $0.0928 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. There was perhaps little direct numeric link between EPFRs and PCDD/Fs. But the spins of EPFRs in samples presented an increasing trend as the metal contents increased, especially with Al, Fe, Zn. The signal strength of radicals was purposed to be related to the metal contents. The concentration of Zn (0.8137%) in the Tianjin sample was the highest and this sample contained much more spins of oxygen-center radicals. We could presume the metal Zn had a greater effect on the formation of EPFRs, and was easier to induce the formation of radicals with a longer half-life period.

Key words: radicals; EPR; PCDD/Fs; waste incineration fly ash; metal; numerical analysis; waste treatment

环境持久性自由基 (environmentally persistent free radicals, EPFRs) 是一类稳定性强, 反应活性相对较低, 且带有一定环境污染性和毒性的化学基团. 研究表明这类持久性自由基可以在燃烧系统中的燃后区域及冷却区域生成, 也可以在某些有机物的热解过程中产生. 生成的自由基能够与颗粒物表面相结合加强其稳定从而增加其存在时间^[1-4]. 这些共振稳定自由基包括了半醌基团、苯氧基、环戊二烯基等. EPFRs 与氧的反应活性, 与其未成对电子的位置有

关, 可分为以氧原子为中心的和以碳原子为中心的自由基. EPFRs 的存在也较为普遍, 在大气颗粒物、土壤、污泥以及有机物分子反应中都已检测到.

有研究对五氯苯酚污染过的土壤进行探测^[5], 发现存在 EPFRs 的信号, 且浓度约为未被污染的土

收稿日期: 2015-08-10; 修订日期: 2015-10-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2011CB201500)

作者简介: 王天娇(1992~)女, 博士研究生, 主要研究方向为热能工程、废弃物处置, E-mail: wtjzju@163.com

* 通讯联系人, E-mail: chentong@zju.edu.cn

壤内的 30 倍,并且对含有五氯苯酚的土壤进行不同的温度处理,发现低温段的处理可以促进五氯苯酚向五氯苯酚类自由基的转变,从而在环境中存活更久^[6];卢超等^[7]对城市大气颗粒物表面进行检测分析,确定了颗粒物表面至少吸附有 1 种邻位半醌自由基,自由基更容易富集在细颗粒物上. 美国路易斯安那州立大学研究还发现邻苯二酚、对苯二酚、苯酚等前驱物小分子的热解中均存在 EPFRs^[8,9],这些基团可以通过自由基-自由基重组反应生成二噁英^[1].

除了前驱物分解和受有机物污染的土壤、颗粒物上有 EPFRs 的存在,在氯苯、氯酚类典型的二噁英前驱物与金属催化剂的催化生成二噁英反应中,也可以检测到相似的持久性自由基的产生.

2007 年 Lomnicki 等^[10]在 100 ~ 400℃ 温度下开展了氯代芳香烃类前驱物在含氧化铜的颗粒物表面的吸附实验,检测到了氯代苯氧基及半醌基团的存在;2008 年 Nganai 等^[11]模拟了不同温度下 2-氯酚在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (5.0% Fe_2O_3) 表面合成二噁英的过程,也发现与 CuO 做催化剂时相似的自由基图谱信号;还有研究表明其他金属催化剂如 $\text{Ni}(\text{II})\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{II})\text{O}$ 等也能够催化产生类似的持久性自由基,并且这些自由基是整个反应过程中的关键的中间过渡产物^[12,13]. Kiruri 等^[14]研究了苯酚、一氯苯酚 (2-monochlorophenol, 2-MCP) 和二氯苯 (dichlorobenzene, DCBz) 与不同含量的 CuO/SiO₂ (0.25%、0.50%、0.75%、1.0%、2.0% 和 5.0% CuO) 反应,生成的 EPFRs 的差异,发现 MCP 和苯酚

反应生成的自由基在 1.0% ~ 3.0% CuO 之间时生成率最高,0.75% ~ 1.0% CuO 时自由基强度最高,而 DCBz 反应生成自由基却是随 CuO 含量减少而线性增加. 因此推测,持久性自由基与二噁英的生成以及金属的存在可能存在一定的相关性.

已有的研究多以模拟反应过程为主,对实际焚烧飞灰表面的持久性自由基存在情况、自由基性质以及与飞灰表面金属催化异相形成二噁英过程的相关性研究较少. 因此,本文以实际飞灰作为研究对象,检测其持久性自由基种类及强度、二噁英毒性当量和金属质量分数,并对自由基与二噁英及金属的关联性进行探讨,以便进一步研究持久性自由基与生活垃圾焚烧中二噁英生成的关系.

1 材料与方法

1.1 实验样品

本研究依托路易斯安那州立大学 (LSU) 化学系实验室的电子顺磁共振光谱仪技术,委托该实验室对国内 6 份样品进行持久性自由基的测定. 样品的种类以生活垃圾焚烧 (municipal solid waste incineration, MSWI) 飞灰为主,此外还包括医疗废物焚烧 (medical waste incineration, MWI) 飞灰,以及生活垃圾焚烧炉渣和生活垃圾焚烧炉中局部不完全燃烧产生的碳黑样品. 采样点为浙江慈溪、浙江兰溪、四川什邡、天津市和江西南昌. 根据采样点及飞灰种类的不同,样品分为 6 份,具体见表 1. 所有的样品都事先研磨至 100 目,分别进行自由基、二噁英和重金属检测.

表 1 实验样品信息

Table 1 Information of fly ash samples

样品编号	采样地点	样品种类	焚烧炉	处理量/ $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$	焚烧废物
S1	浙江慈溪	飞灰	流化床	500	生活垃圾
S2	天津	飞灰	回转窑	43.2	医疗废物
S3	江西南昌	飞灰	炉排炉	600	生活垃圾
S4	四川什邡	飞灰	炉排炉	500	生活垃圾
LX-C	浙江兰溪	碳黑	炉排炉	200	生活垃圾
LX-D	浙江兰溪	炉渣	炉排炉	200	生活垃圾

1.2 实验装置及方法

1.2.1 持久性自由基的检测

本实验采用冷冻干燥仪对飞灰样品进行预处理,之后进行自由基检测. 检测采用 Bruker 公司生产的电子顺磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR) 波谱仪 model EMX 10/2.7 spectrometer.

样品被置于 EPR 专用石英管内 (直径为 4 mm),

在室温下进行扫描检测. EPR 波谱参数设定如下:微波频率 9.5 GHz; 功率 2.0 mW; 中心磁场 $B = 0.345 \text{ T}$; 扫场宽度分别为 0.005、0.02 或者 0.1 T; 分辨率为 1 024 点,可获得 10^4 的放大系数; 调制频率为 100 kHz,时间常数 40 ms; 扫描时间 167 s.

同时用 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼作为标定物质,对信号场的位置以及自由基浓度进行标定. 实

验前对石英管进行空白实验检测,无 EPR 信号,即不会对样品自由基测试造成信号干扰。

1.2.2 二噁英检测

飞灰样品采用 USEPA1613 方法^[15]进行二噁英预处理,主要包括索氏提取、酸洗、过酸碱硅胶柱和氧化铝柱以及氮吹定容。采用 JMS800D 高分辨气相色谱质谱联用仪检测二噁英含量。详细方法参见文献[16]。

1.2.3 金属检测

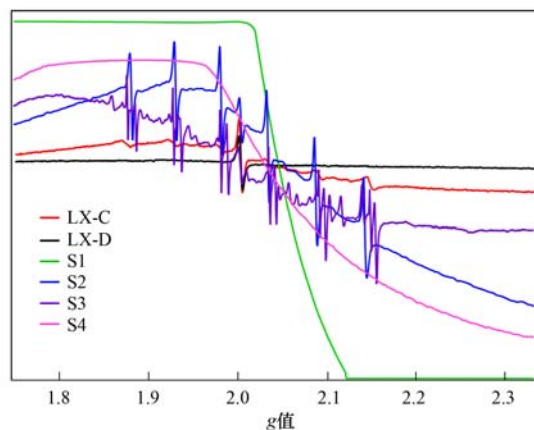
金属测量参照 USEPA3050 标准^[17]。将样品研磨至小于 150 μm 后取 0.5 g 采用 HNO_3 -HF- HClO_4 法进行消解,消解后金属元素含量采用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) Thermo Scientific X II 测定。

2 结果与分析

2.1 飞灰样品中持久性自由基的存在情况

EPR 图谱中, g 值是定性自由基种类的重要依据之一,可以由仪器内部计算后直接从图谱上反映得到, g 值的变化是样品中自由电子与其周围其他的电子自旋或者核自旋所形成的局部场的相互作用的结果,有助于分析电子云和体系配位结构,研究关心的有机自由基的 g 值一般在 2.003 0 左右^[1]。

实验所得的 6 个样品的 EPR 检测信号谱图,分别标记为 S1、S2、S3、S4、LX-C 和 LX-D。在 $B = 0.25 \text{ T}$ 扫描磁场宽度下,其 g 值和信号强度的变化如图 1 所示。可以发现,S1 和 S4 在 $g = 2.0$ 附近谱线平滑,不含有有机自由基信号。但对于 S1,检测到 g 值为 2.032 0 的 Fe^{3+} 信号;对于 S4,图谱表现为较宽的信号图形,也检测到 g 值为 2.052 0 的 Fe^{3+}



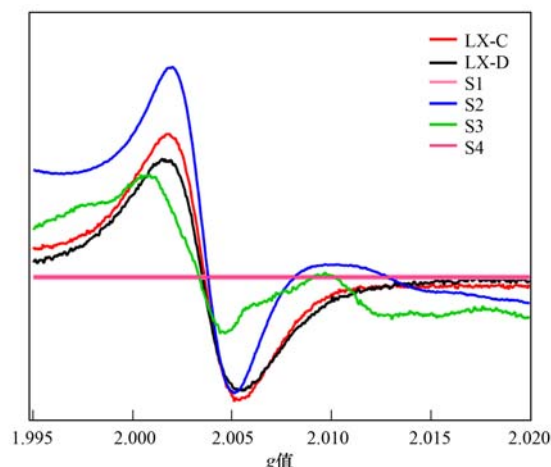
扫描宽度为 0.25 T,室温下

图 1 EPR 信号谱图

Fig. 1 EPR signal spectra

信号,由于产生顺磁效应的孤对电子容易受周边原子或原子核等影响,同为三价铁离子 g 值的差异可能由于具有不同的配位形式。

再选取自由基 g 值附近,以 0.01 T 扫描宽度进行进一步扫描,结果如图 2 所示。



扫描宽度为 0.01 T,室温下

图 2 EPR 信号谱图

Fig. 2 EPR signal spectra

EPR 图谱以强度值 0 为基准线,样品信号与基准线的交点处反映为该样品的 g 值。飞灰样品 S2 和 S3 含有有机自由基,S2 中的自由基特征为 $g = 2.0036$ 的信号,而 S3 中自由基特征体现为微弱的 $g = 2.0028$ 的信号。信号的峰形暗示不同种类自由基的叠加,通过 EPR 仪器自带的程序将细微毛糙变化的信号拟合成平滑齐整的信号(如图 3),可以发现 S2 中含有 3 种不同的有机自由基,其 g 值分别为 2.0004、2.0036 及 2.0072,这些自由基组成成分都是典型的以 F 为中心俘获电子型的基体,其对应基体分别对应为羟基自由基、以碳原子为中心的自由

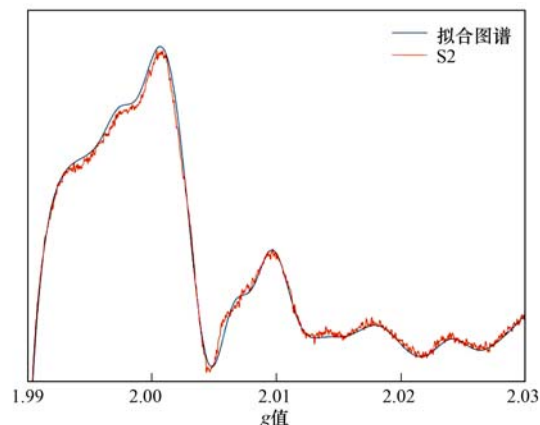


图 3 S2 的信号谱图以及对应的数学拟合模型谱图

Fig. 3 Signal spectrum and corresponding mathematic fitting model spectrum of Sample S2

基及半醌类自由基^[18].

从样品 S2 来看,自由基显著地向以碳为中心的自由基转变,如多环芳烃离域矩阵中转变. 此外,频谱缺乏对称性也表明在 S2 中还存在一些其他物质,虽然浓度较低,但与整体低浓度 F 自由基之间存在关联关系.

在碳黑样品 LX-C 和炉渣样品 LX-D 内也检测到 g 值为 2.003 6~2.003 7且峰宽为 7×10^{-4} T 的自由基信号,这些信号与 S2 多种不同物质的混合信号很相似,其中包含有机自由基. 除此信号之外,图 1 中还检测到 6 个超精细分裂的信号,表示样品中含有 Mn^{2+} ^[19,20].

除了确定样品中存在的自由基 g 值外,对谱线峰-峰宽度 ΔH_{p-p} 和反应谱线强度的自旋浓度值 ($spins \cdot g^{-1}$)也有研究. 谱线宽度 ΔH_{p-p} 反映了体系的弛豫特性,而自旋浓度值反映为 EPR 吸收波谱曲线下包围的面积 A ,通常可以采用与标准样品相比较的方式进行定量测量. 当样品检测仪器参数相同,波谱谱型相同线宽相同时,也可直接由峰-峰高度来衡量. 本研究将未放置于环境中且及时检测持久性自由基的实验结果与放置环境中 80d 后的检测实验结果进行了对比,来探究样品内自由基可能存在的衰亡现象, g 值、线宽和自旋浓度变化结果如表 2 所示.

表 2 样品在暴露环境中 80 d 处理前后, g 值、线宽和自旋浓度的情况

Table 2 The g values, ΔH_{p-p} and spins of samples detected immediately and after 80 days in exposure environment

样品	g 值		ΔH_{p-p}		自旋浓度/ $spins \cdot g^{-1}$	
	即时检测	80 d 后检测	即时检测	80 d 后检测	即时检测	80 d 后检测
S2	2.003 6	2.003 5	5.32	5.45	8.89×10^{16}	1.59×10^{17}
S3	2.002 8	2.002 3	7.14	7.15	3.21×10^{16}	5.93×10^{16}
LX-C	2.003 7	2.003 6	6.34	6.08	6.74×10^{16}	1.13×10^{17}
LX-D	2.003 6	2.003 0	6.81	5.27	6.69×10^{16}	1.70×10^{17}

持久性自由基伴有较长的半衰期,能够长时间存在于自然环境中. 实验中样品置于环境 80 d 后,仍然可以测到持久性自由基的信号. 然而所有样品中单位有机自由基的自旋数均有增加,但究其原因只是样品中水分流失所造成的假象. S2 样品中的碳原子为中心的自由基浓度最大,且根据衰减浓度表格对比,其对应的半衰期也相对较长,而自由基 g 值的变化则表明,样品中一些自由基成分发生部分衰败,这其中较为明显的是样品 LX-D,其表征 g 值的数值从 2.003 6降到了 2.003 0,并且峰宽也由近 7×10^{-4} T 降至 5×10^{-4} T. 但具体是哪一种衰败以及衰败的原因尚不清楚,仍需要进一步深入研究.

2.2 飞灰样品中二噁英的分析

对样品进行二噁英分析,分析了二噁英的含量及毒性当量情况(见图 4)、17 种有毒二噁英含量(见图 5)和对 I-TEQ 贡献率分布(见图 6).

6 个样品中,飞灰中(即 S1, S2, S3, S4)的二噁英含量范围为 $1.053 0 \sim 142.604 6 ng \cdot g^{-1}$,远高于碳黑(LX-C)中 $0.026 2 ng \cdot g^{-1}$ 和炉渣(LX-D)中 $0.005 6 ng \cdot g^{-1}$ 含量,对应的毒性当量(以 I-TEQ 计,下同)情况同样一致,飞灰样品的范围为 $0.084 9 \sim 7.229 4 ng \cdot g^{-1}$,碳黑中则为 $0.001 4 ng \cdot g^{-1}$,炉渣中为 $0.000 1 ng \cdot g^{-1}$. 可以看出,不同的垃圾种类和焚烧炉生成的二噁英毒性当量不同,其中样品 S3 二噁英

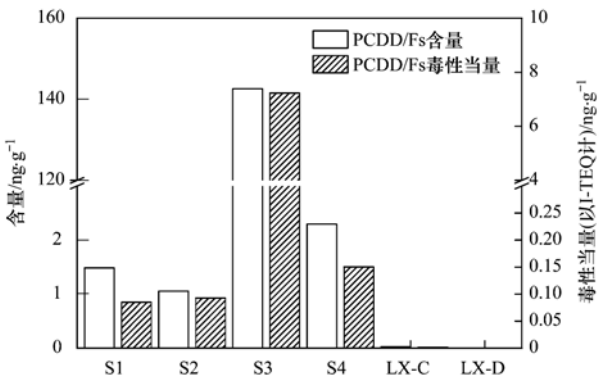


图 4 样品中二噁英含量及毒性当量

Fig. 4 Total concentrations and toxic equivalent of PCDD/Fs in the samples

最高. 并且,飞灰中的二噁英较高,而碳黑、炉渣中含有的二噁英却相当低.

6 个样品中基本上以呋喃 PCDF 为主,浓度高于 PCDD,是 PCDD 的 140~276 倍. 二噁英的生成以高氯代为主,毒性当量贡献率最大的是 23478PeCDF,均在 23% 以上,最高达到 45%,这主要是由于 23478PeCDF 的毒性当量因子高达 0.5. 在二噁英浓度最高 $142.604 6 ng \cdot g^{-1}$ 的样品 S3 中,1234678HpCDF、OCDD 和 1234678HpCDD 高氯代化合物生成量最高,分别为 34.041 2、31.064 1 和 19.009 1 $ng \cdot g^{-1}$. 二噁英含量很低的碳黑、炉渣中

Fig. 7 Contents of heavy metals in the samples

得到 10 种常见金属在飞灰中所占的质量分数. 在 6 个样品中不同金属质量分数在各样品的分布各异. 炉渣样品中的金属总质量分数较高, 总体来说, Al 的平均质量分数最高, 其次 Ca、Fe、Mg 较多. Cu、Fe、Ni 这 3 种金属元素对飞灰表面催化形成二噁英的影响较大^[10,12,23]. 相较于其他样品, S1 和 S4 含有较高质量分数的 Cu (0.044 7% 和 0.031 7%), 同时也检测到明显的 Fe (0.912 7% 和 4.708 0%). 此外 S2 中存在有很高含量的 Zn (0.813 7%), 是其他样品的数倍.

2.4 持久性自由基与二噁英、金属质量分数关系探究

如表 3 所示, 6 个样品中只有样品 S2、S3、LX-C 以及 LX-D 含有有机自由基, S1、S4 样品在自由基检测中检测到三价铁离子的信号, 在重金属检测中也同样检测到了 Fe 含量. 由于 EPR 产生信号需要存在未成对电子, 某些金属存在的价态或配位形式并不存在孤对电子, 未能表现出顺磁特性, 因此可

能在金属含量检测中发现存在的金属元素, 无法在自由基检测中看到相关信号. 在检测到有机自由基信号的样品中, LX-C、LX-D 和 S2 信号类似, 自旋浓度呈现出 S2 > LX-C > LX-D 的特征, S3 中的自由基信号是最为微弱的. 然而对比样品中二噁英含量及毒性当量分布 (如图 8), 这 4 个存在有机自由基的样品却差异较大, 作为有机自由基信号最为明显的样品 S2 并没有体现出最高的二噁英总量, 相反, 自由基强度信号微弱的 S3 却表现出远高于其他 5 份样品的二噁英总量和毒性当量. 信号类似的 S2、LX-C、LX-D, 二噁英毒性当量情况各有差异, 趋势则是 S2 > LX-C > LX-D, 表现出了与自由基强度相似的情况. 而对于没有检测到有机自由基的样品 S1 和 S4, 它们的二噁英含量及毒性当量与检测到有机自由基的样品 S2 在数量值上却并没有明显差异. 而对于二噁英含量很低的生活垃圾焚烧炉碳黑样品 LX-C 与炉渣样品 LX-D 却检测到了一定强度的持久性自由基信号.

表 3 样品中持久性自由基与二噁英及金属的比较分析

Table 3 Comparison of EPFRs, PCDD/Fs and heavy metals in the samples

样品	自由基 g 值	自旋浓度 / $\text{spins} \cdot \text{g}^{-1}$	ΔH_{pp}	二噁英含量 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	二噁英毒性当量 (以 I-TEQ 计) / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	金属质量分数 /%
S1	/	/	/	1.484 6	0.084 9	22.738 2
S2	2.003 6	8.89×10^{16}	5.32	1.053 0	0.092 8	44.865 3
S3	2.002 8	3.21×10^{16}	7.14	142.604 6	7.229 4	32.327 1
S4	/	/	/	2.295 0	0.150 3	32.966 5
LX-C	2.003 7	6.74×10^{16}	6.34	0.026 2	0.001 4	44.641 2
LX-D	2.003 6	6.69×10^{16}	6.81	0.005 6	0.000 1	53.991 2

考虑到样品自由基检测中, 呈现的强度信号和图谱很多都是多种信号混合而成的, 情况颇为复杂, 并且本研究不同样品存在一定差异, 所以单纯的从强度数量上, 自由基与二噁英并未表现出明显的关系.

对含有持久性自由基信号的样品 S2、S3、LX-C、LX-D, 再进行自由基自旋浓度与金属质量分数比较分析. 这类持久性自由基大多是二噁英生成过程中产生的副产物或过渡产物, 金属在二噁英生成过程中起到了主要的催化作用, 并且生成的自由基也多附着在金属催化剂物质表面. 样品中重金属的成分较为复杂多元, 既存在潜在催化作用的金属也有与二噁英生成关系不明显的成分. 研究选择了 Al、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn 这几种含量较为突出的金属元素, 与自由基情况各自进行对比分析, 结果如表 4 所示.

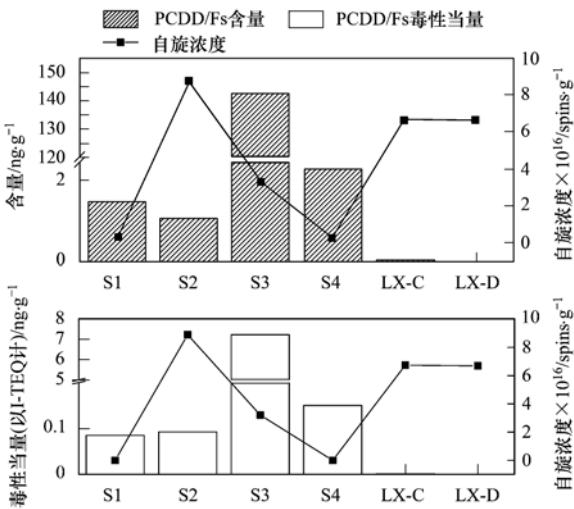


图 8 持久性自由基自旋浓度与二噁英含量及毒性当量关系

Fig. 8 Correlation of EPFRs and content as well as toxic equivalent of PCDD/Fs

随着样品自旋浓度的增高,Ca、Mg、Cu 的质量分数变化趋势相似,都是减小稍许后略有增多,总体来说变化幅度并不大,不超过 50%。而 Al、Fe、Zn 的含量变化则较为明显。Al 含量整体呈现上升趋势,考虑到 Al 的质量分数最高,因此也反映出了金属总质量分数的相似变化;Fe 作为氯

苯、氯酚等前驱物合成二噁英的反应中的常见催化剂,其含量的增多也伴随了自由基一定程度的自旋浓度升高;Zn 在样品 S2 中的质量分数最高,而 S2 也含有较高浓度的以氧为中心的自由基,可以推断,金属 Zn 易催化形成半衰期长的自由基类型。

表 4 自由基自旋浓度与 Al、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn 金属元素质量分数的关系

Table 4 Correlation of EPFRs and contents of Al, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn						
自由基自旋浓度 $\times 10^{16}/\text{spins}\cdot\text{g}^{-1}$	Al/%	Ca/%	Mg/%	Fe/%	Cu/%	Zn/%
3.21	19.124 3	8.021 3	4.500 2	0.375 1	0.012 0	0.125 2
6.69	36.218 1	7.100 5	2.811 9	7.512 1	0.006 2	0.006 3
6.74	33.104 5	6.122 9	2.620 0	2.623 2	0.006 0	0.014 1
8.89	32.250 6	7.510 8	3.190 1	0.561 2	0.012 5	0.813 7

此外,对二噁英毒性当量最高且含有有机自由基的样品 S3 进行热解吸洗脱实验,对热解后的产物进行分析,还发现 S3 中含有较高浓度的氯苯。根据文献[10~14]模拟二噁英生成实验中自由基的检测结果,可以推测 S3 中有机自由基的产生与氯苯前驱物合成二噁英的过程存在关联,具体仍需进一步的实验分析。

通过以上持久性自由基、二噁英毒性当量以及金属质量分数三者之间的联系和对比,可知,实际焚烧飞灰中,持久性自由基与金属有更为直接的联系,而持久性自由基与二噁英的关联则较为不明显。但是考虑到实际焚烧飞灰中的有机污染物受环境影响较大,需从更精细的角度,摒除外界影响因素,进行实验研究持久性自由基团和持久性有机污染物的生成机制,揭示持久性自由基团与持久性有机污染物生成机制上可能存在的联系,为进一步控制废弃物焚烧过程中持久性有机污染物的排放提供基础数据。

3 结论

(1)不同焚烧源的飞灰样品中,持久性自由基的存在和种类各有不同,部分样品中可探测得到有机类持久性自由基信号,多表现为以碳原子为中心的自由基及半醌类自由基信号;所检测到的自由基半衰期较长,能够稳定存在于自然环境中,部分自由基发生衰败,但衰败的原因需要进一步深入研究。

(2)样品中持久性自由基的检测浓度与二噁英含量,二者关系并不明显。二噁英含量较高的样品飞灰中并未表现出高于其他样品的自由基信号,而二噁英浓度远低于其他飞灰样品的碳黑、炉渣样品中,也发现了持久性自由基的信号。因此不能简单

地从浓度上来考量持久性自由基与二噁英的关系。

(3)实际焚烧飞灰检测分析中,金属与持久性自由基有更为直接的联系。随着持久性自由基自旋浓度的增高,存在一定催化作用的金属 Al、Fe、Zn 含量变化最为明显。结合持久性自由基的检测浓度和飞灰中各类金属的检测结果,金属 Zn 对持久性自由基的形成影响较大,且易形成半衰期长的自由基类型。

参考文献:

[1] 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.

[2] 杨颖,孙振亚. 一类新的环境有害物质——环境持久性自由基(EPFRs)的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2012, **31**(3): 287-290.

[3] Cormier S A, Lomnicki S, Backes W, *et al.* Origin and health impacts of emissions of toxic by-products and fine particles from combustion and thermal treatment of hazardous wastes and materials [J]. Environmental Health Perspectives, 2006, **114**(6): 810-817.

[4] Fahmy B, Ding L R, You D H, *et al.* In vitro and in vivo assessment of pulmonary risk associated with exposure to combustion generated fine particles [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2010, **29**(2): 173-182.

[5] Dela Cruz A L N, Gehling W, Lomnicki S, *et al.* Detection of environmentally persistent free radicals at a superfund wood treating site[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(15): 6356-6365.

[6] Dela Cruz A L N, Cook R L, Lomnicki S M, *et al.* Effect of low temperature thermal treatment on soils contaminated with pentachlorophenol and environmentally persistent free radicals [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(11): 5971-5978.

[7] 卢超,郑祥民,周立旻,等. 城市大气颗粒物表面半醌自由基的测定及特征分析[J]. 环境化学, 2013, **32**(1): 1-6.

- [8] Lomnicki S, Truong H, Dellinger B. Mechanisms of product formation from the pyrolytic thermal degradation of catechol[J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(4): 629-633.
- [9] Truong H, Lomnicki S, Dellinger B. Mechanisms of molecular product and persistent radical formation from the pyrolysis of hydroquinone[J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(1): 107-113.
- [10] 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.
- [11] Nganai S, Lomnicki S, Dellinger B. Ferric oxide mediated formation of PCDD/Fs from 2-monochlorophenol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **43**(2): 368-373.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Method 1613, Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS[S].
- [16] 陈彤. 城市生活垃圾焚烧过程中二噁英的形成机理及控制技术[D]. 杭州: 浙江大学, 2006. 40-51.
- [17] Method 3050B, Acid digestion of sediments, sludges and soils [S].
- [18] Valavanidis A, Fiotakis K, Bakeas E, *et al.* Electron paramagnetic resonance study of the generation of reactive oxygen species catalysed by transition metals and quinoid redox cycling by inhalable ambient particulate matter [J]. *Redox Report*, 2005, **10**(1): 37-51.
- [19] 徐元植. 实用电子磁共振波谱学-基本原理和实际应用[M]. 北京: 科学出版社, 2008. 249-251.
- [20] 卢景雾. 现代电子顺磁共振波谱学及其应用[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2012. 79-81.
- [21] Halonen I, Tarhanen J, Ruokojärvi P, *et al.* Effect of catalysts and chlorine source on the formation of organic chlorinated compounds[J]. *Chemosphere*, 1995, **30**(7): 1261-1273.
- [22] Stieglitz L, Zwick G, Beck J, *et al.* On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators [J]. *Chemosphere*, 1989, **18**(1-6): 1219-1226.
- [23] 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*, 2010, **45**(2): 589-594.

CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration	CHEN Xiao-tong, JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789)
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801)
Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807)
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816)
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825)
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834)
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847)
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay	KONG Xiu-jun, ZHANG Peng, YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854)
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873)
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900)
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910)
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China	XIONG Chun-hui, ZHANG Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925)
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935)
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942)
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950)
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955)
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970)
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980)
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988)
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994)
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000)
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008)
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016)
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023)
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032)
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039)
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048)
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055)
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061)
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070)
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075)
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i>	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082)
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089)
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098)
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106)
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114)
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121)
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128)
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139)
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147)
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156)
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163)
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊