

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第2期

Vol.33 No.2

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究	郑丙辉, 罗锦洪, 付青, 秦延文, 胡林林 (337)
基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全浓度研究	罗锦洪, 郑丙辉, 付青, 黄民生 (342)
湿地水环境健康评价方法及案例分析	李玉凤, 刘红玉, 郝敬峰, 郑因, 曹晓 (346)
北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价	单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 张洪 (352)
漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别	徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 于伟东, 程燕平 (359)
黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用	安乐生, 赵全升, 叶思源, 刘贯群, 丁喜桂 (370)
沉积物扰动持续时间对悬浮物中磷形态数量分布的影响	李大鹏, 黄勇, 李勇, 潘杨 (379)
沉水植物生长期对沉积物和上覆水之间磷迁移的影响	王立志, 王国祥, 俞振飞, 周贝贝, 陈秋敏, 李振国 (385)
长寿湖表层沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	卢少勇, 许梦爽, 金相灿, 黄国忠, 胡文 (393)
洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究	张文斌, 余辉 (399)
降雨对农家堆肥氮磷流失的影响及其面源污染风险分析	彭莉, 王莉玮, 杨志敏, 陈玉成, 乔俊婧, 赵中金 (407)
浅水湖泊水动力过程对藻型湖区水体生物光学特性的影响	刘笑菡, 冯龙庆, 张运林, 赵林林, 朱梦圆, 时志强, 殷燕, 丁艳青 (412)
基于半分析模型的太湖春季水体漫衰减系数 K_d (490) 估算及其遥感反演	刘忠华, 李云梅, 李瑞云, 吕恒, 檀静, 郭宇龙 (421)
基于 QAA 算法的巢湖悬浮物浓度反演研究	张红, 黄家柱, 李云梅, 徐伟凡, 刘忠华, 徐昕 (429)
好氧/厌氧潜流湿地结构工艺优化	李锋民, 单时, 李媛媛, 李扬, 王震宇 (436)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响	别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 王震宇 (442)
Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究	蔡卫丹, 刘惠君, 方治国 (448)
羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究	白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈 (454)
天然菱铁矿改性及强化除砷研究	赵凯, 郭华明, 李媛, 任燕 (459)
零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究	廖娣劫, 杨琦, 李俊鎔 (469)
水体中氧氟沙星的光化学降解研究	邵萌, 杨桂朋, 张洪海 (476)
阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究	季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦, 高士祥 (481)
吡啶在紫外光辐射下的生物降解	方苗苗, 阎宁, 张永明 (488)
蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化	朱显峰, 秦仁炳, 余晨晨, 范书军 (495)
ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究	曹玉娟, 张杨, 夏军, 徐虹, 冯小海 (499)
丝状菌污泥致密过程的强化条件研究	李志华, 孙玮, 姬晓琴, 王晓昌 (505)
亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究	罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄兢, 肖勇, 曾光明, 汪理科 (511)
我国典型工程机械燃油消耗量及排放清单研究	李东玲, 吴烨, 周昱, 杜让, 傅立新 (518)
北京市 PM_{10} 自动监测网络优化研究	齐玲, 赵越, 谢绍东 (525)
道路绿化带对街道峡谷内污染物扩散的影响研究	徐伟嘉, 幸鸿, 余志 (532)
Fe^{II} (EDTA) 络合协同 RDB 去除 NO 废气效能及过程分析	陈浚, 杨宣, 於建明, 蒋轶锋, 陈建孟 (539)
UV-B 辐射对亚热带森林凋落叶氮、磷元素释放的影响	宋新章, 张慧玲, 江洪, 余树全 (545)
干热河谷林地燥红土固碳特征及“新固定”碳表观稳定性	唐国勇, 李昆, 孙永玉, 张春华 (551)
九龙江河口表层水体及沉积物中甲烷的分布和环境控制因素研究	郭莹莹, 陈坚, 尹希杰, 孙治雷, 邵长伟 (558)
秋季黄河口滨岸潮滩湿地系统 CH_4 通量特征及影响因素研究	姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 孙文广 (565)
我国典型非木浆造纸二噁英排放研究	王志芳, 丁琼, 王开祥, 吴昌敏, 曲云欢, 赵晓冬 (574)
典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布	邱孟德, 邓代永, 余乐洹, 孙国萍, 麦碧娴, 许玫英 (580)
电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征	王学彤, 李元成, 张媛, 缪绎, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (587)
北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险	彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 焦文涛, 陈卫平 (592)
上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价	柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 庄腾飞, 施振香, 卢小遮 (599)
海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价	尚林源, 孙然好, 王赵明, 汲玉河, 陈利顶 (606)
三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价	王业春, 雷波, 杨三明, 张晟 (612)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中细菌群落结构分析	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝健, 蔡明山, 许燕滨, 占星星 (618)
大庆聚驱后油藏内源微生物群落结构解析与分布特征研究	赵玲侠, 高配科, 曹美娜, 高梦黎, 李国强, 朱旭东, 马挺 (625)
不同碳源刺激对老化污染土壤中 PAHs 降解研究	尹春芹, 蒋新, 王芳, 王聪颖 (633)
应用电致化学发光分子探针技术对微小原甲藻的检测	朱霞, 甄毓, 米铁柱, 于志刚, 池振明, 路兴岚 (640)
软骨藻酸直接竞争 ELISA 方法的建立及优化	王茜, 程金平, 高利利, 董宇, 席磊 (647)
固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素	洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双 (652)
五氯酚对 HeLa 细胞毒性及 DNA 损伤的研究	金帮明, 王辅明, 熊力, 张晓峰, 刘堰 (658)
建筑陶瓷碳计量与优化模型研究	彭军霞, 赵宇波, 焦丽华, 曾路, 郑为民 (665)
《环境科学》征订启事 (447)	
《环境科学》征稿简则 (475)	
信息 (524, 586, 605, 624)	

我国典型非木浆造纸二噁英排放研究

王志芳¹, 丁琼¹, 王开祥¹, 吴昌敏², 曲云欢¹, 赵晓冬³

(1. 环境保护部环境保护对外合作中心, 北京 100035; 2. 清华大学环境学院, 北京 100084; 3. 深圳华中信息技术有限公司, 深圳 518057)

摘要: 根据《中国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》, 制浆造纸行业是我国开展二噁英履约减排的六大重点行业之一, 需要在规定的时间内达到减排要求. 非木浆在我国原生纸浆生产和消费中一直占有重要比例, 其生产过程中广泛使用的元素氯漂白工艺被认为是造成制浆造纸行业二噁英产生的重要来源. 非木纤维制浆将在我国长期存在, 摸清该领域二噁英排放情况, 对于我国履约和实施二噁英的减排措施有重要意义. 通过对竹子、麦草、芦苇和蔗渣这4种非木纤维的典型制浆企业的漂白全过程开展二噁英排放情况的检测, 并结合各企业的浆水平衡数据, 得到我国应用氯化碱处理次氯酸盐(CEH)三段漂白典型工艺的草浆、苇浆、竹浆及蔗渣浆生产的外排水所含二噁英的浓度(以I-TEQ计, 下同)分别为: 41.8、72.7、7.46和19.7 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 尽管都在国家规定的新排放标准附近(30 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$), 但随着我国对制浆造纸行业吨耗水要求的日益严格和以上新标准的实施, 相关浓度很容易超标. 为了实现国内、国际环境管理的要求, 认为我国有必要尽快推动该行业研究并应用二噁英减排的最佳可行技术和最佳环境实践(best available techniques/best environmental practices, BAT/BEP). 同时, 结合监测数据, 还初步估算了非木浆元素氯漂白相关的二噁英排放因子, 可为联合国环境署补充相关因子提供有意义的参考.

关键词: 二噁英; 非木浆造纸; BAT/BEP; 环境污染; 检测

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)02-0574-06

Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China

WANG Zhi-fang¹, DING Qiong¹, WANG Kai-xiang¹, WU Chang-min², QU Yun-huan¹, ZHAO Xiao-dong³

(1. Foreign Economic Cooperation Office, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100035, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Shenzhen Huazhong Information Technology Co., Ltd., Shenzhen 518057, China)

Abstract: Based on the requirement of National Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (NIP), six industries including pulp and paper industry have been set as the priority key sectors to implement the best available technology and best environmental practice (BAT/BEP) within a specific time for UPOPs reduction. Non-wood pulping has always played important role in virgin pulp production in China, its elemental chlorinated bleaching process has been confirmed as main source of Dioxin emission for the sector. As the signature party of Stockholm Convention and long time existing country of non-wood pulping, identification of Dioxin emission situation is significant importance to China to commit the obligation of Stockholm Convention. The Dioxin concentrations in outflow water of bamboo, straw, reed, and bagasse pulping processes (chlorination alkaline extraction hypochlorite, CEH) are 41.8 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 72.7 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 7.46 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$, and 19.7 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively, which are all around the national waste water discharge standard (30 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$). But relevant data will easily exceed national standard while the limitation of unit water consumption for pulp making is decreased. So the application of best available techniques/best environmental practices (BAT/BEP) is very necessary to improve relevant mills up to the above standard, and proceed the sector meeting the national and international requirements for Dioxin emission. At the same time, the text calculates emission factors on bamboo, straw, reed and bagasse pulp making process through whole process monitoring, which will provide meaningful reference for increasing relevant factors in UNEP Toolkit.

Key words: dioxin; non-wood pulp-making; BAT/BEP; environmental pollution; monitoring

非木浆在我国原生纸浆生产和消费中一直占有重要比例, 尽管2009年由于行业结构调整和市场原因比例有所下降, 其总产量仍然占全部原生纸浆的43.31%, 消耗量占全部纸浆的15% (废纸浆消耗为62%). 2009年造纸行业废水排放占全部工业废水的18.76%, 其中非木浆企业的COD排放量占全行业的63%, 而在全部非木浆企业中有94%的非木浆的生产采用氯元素漂白工艺, 该工艺是公认的造纸

行业二噁英产生的主要来源, 因此非木浆制浆领域被认为是造纸行业二噁英产生的主要原因^[1~3].

由于原料来源地域性强、得浆率低和环境污染大等问题, 全球采用非木纤维生产纸浆的国家大多

收稿日期: 2011-04-01; 修订日期: 2011-08-01

基金项目: 中加合作项目

作者简介: 王志芳(1975~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境公约履约管理及政策, E-mail: wang_zhifang@mepfeco.org.cn

集中于东南亚的发展中国家,其中我国的生产和使用量最大,因此二噁英排放问题更加典型和值得关注,但国际对该领域二噁英的排放研究尚未系统开展.已有针对我国非木浆漂白领域二噁英排放的专门性研究^[4],由于是在实验室情况下开展,对行业情况的展现相对有限.同时,我国在纸浆漂白工艺方面,没有针对原材料的不同做严格区分,导致非木浆和木浆这 2 个领域漂白应用的典型工艺大同小异^[5-13],对非木浆制浆漂白的二噁英排放也只能根据联合国环境署(UNEP)提供的文献^[14]中木浆的排放因子大致估算.

考虑到我国造纸行业需要摆脱长期依赖进口的发展战略,和非木浆在制浆造纸行业平衡原料供应的作用,非木材制浆在我国将长期存在,因此需要对相关领域开展专门研究,以确定典型非木材纤维制浆的二噁英排放情况,得出我国典型工艺下的排放因子,填补 UNEP 工具包中有关非木浆制浆领域的空白,推动行业二噁英乃至其他污染物的减排,促进行业的可持续发展.本研究通过分别对生产竹浆、草浆、苇浆和蔗渣浆这 4 个典型企业的漂白全过程,开展二噁英检测和分析,初步得出我国四类非木材质浆生产过程中应用 CEH 三段漂白的典型工艺后二噁英的排放水平,并计算出相关的排放因子,以期为我国在该领域开展最佳技术和最佳环境实践(best available techniques/best environmental practices, BAT/BEP)的研究和推广应用的必要性提供了宝贵的信息支持^[15],同时也为联合国环境署补充相关因子提供了有意义的参考.

1 材料与方法

本次监测按照典型制浆原料、碱法制浆工艺、符合产业政策和行业发展趋势的生产规模和排放处理、完善的碱回收处理装置等条件,选择了包括麦草[单段次氯酸盐和氯化、碱处理、次氯酸盐(CEH)三段漂白工艺]、芦苇、竹子、蔗渣这 4 种原料的 CEH 三段漂白工艺的五家典型制浆企业,对制浆漂白全过程二噁英产生情况开展实际监测.

1.1 样品采样点设计

根据 UNEP 的研究,制浆造纸行业引起人们关注的主要在于下面 2 个方面:①采用传统元素氯进行纸浆漂白过程中会形成二噁英而随漂白废水排放;②二噁英可能残留在最终的纸产品中.我国很多制浆企业在使用自产浆料生产纸产品时,为了达到产品性能的要求往往添加其他来源的纸浆和其他

化学品来加以平衡,因此本次样品监测中,对纸产品二噁英数据只用于参考,不作为最终分析的依据,重点关注在漂白过程可能产生二噁英的浆水样品上.

对其中的芦苇制浆和蔗渣制浆企业的采样点分布情况,确定如图 1 所示.采用 CEH 漂白的麦草制浆企业的采样点分布, S1 ~ S11 与芦苇制浆和蔗渣制浆分布一致,然后在废水排放处增加废水 S12,在污水处理厂增加一污泥样品 S13.

对竹浆制浆企业的采样点分布如图 2 所示.

对一家采用单段次氯酸盐漂白企业的采样点分布确定情况如图 3 所示.

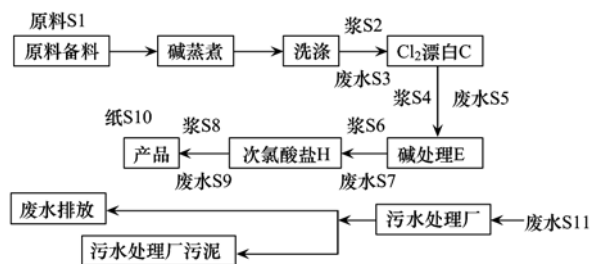


图 1 芦苇制浆、蔗渣制浆以及麦草制浆企业采样点分布

Fig. 1 Distribution map of sampling spots on reed, bagasse and straw pulp making mills

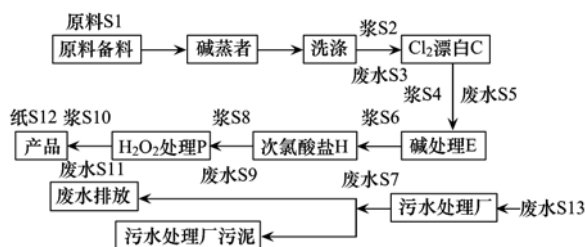


图 2 竹浆制浆企业采样点分布

Fig. 2 Distribution map of sampling spots for bamboo pulp making mill

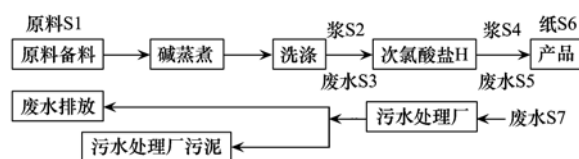


图 3 单段次氯酸盐漂白的草浆企业采样点分布

Fig. 3 Distribution map of sampling spots for straw pulp making mill on single stage bleaching

1.2 样品采集

本研究采样原料、产品和浆都看作固体样品,采集过程中采用多点、分时取样的方式,固体样品取样量控制在每个样品 500 g 左右,样品装入玻璃容器中避光、低温保存;废水样品采用滤膜和砂芯去除细小

纤维,树脂富集废水中二噁英类,负压方式控制废水流速,废水样品采用 40 g XAD2 树脂富集,废水体积在 20~40 L 左右,树脂内加入 13C 标记的采样内标。

为了避免废水中的木质素对过滤造成严重影响,在确定了废水采样体积之后利用硫酸溶液调节废水的 pH 值,使之达到 pH 3.5 以下以将废水中的木质素沉淀。静置 8~10 h 后,过滤膜。滤膜作为样品的一部分带回实验室分析,过滤后的废水溶液重新利用氢氧化钠溶液调节 pH 值到 6~7 后,利用 XAD2 进行过滤。样品采集完成后,将滤膜和 XAD2 树脂贴好标签,锡箔纸包裹后冷藏并迅速运到实验室保存。

1.3 样品分析

样品采用同位素稀释高分辨气相色谱/高分辨质谱法进行测定。原料、产品、污泥和纸浆的分析方法依据见文献[16],废水的分析方法依据参见文献[17]。

EPA-1613 13C 标记内标混合溶液,EPA-1613 13C 标记进样内标混合溶液,均购于美国剑桥同位素实验室(CIL, USA)。实验所用有机溶剂均为农残级,正己烷、二氯甲烷、甲苯和丙酮购于 Fisher(Fair Lawn, NJ, USA)或 Tedia(Fairfield, USA)。壬烷购于 Sigma(St. Louis, USA)。

二噁英的测定采用高分辨气相色谱/高分辨质谱(AutoSpec Ultima, Waters)联用方法。质谱的电离方式为电子轰击(EI),电子能量为 37 eV,采集方式为选择离子检测模式(SIR),源温为 250℃,载气(He)流速为 1.2 mL·min⁻¹,分辨率 $R \geq 10\,000$ 。色谱柱为 RTX5MS(0.25 mm ID×0.25 μm film,柱长 60 m)。无分流进样,进样量为 1 L。气相色谱柱程序

升温:120℃(1 min)~220℃(15 min,43℃·min⁻¹),220~250℃(2.3℃·min⁻¹),250~260℃(0.9℃·min⁻¹),260~310℃(20 min,20℃·min⁻¹)。

1.4 样品分析方法的质量保证与质量控制

为保证数据的可靠性,在采样及分析过程中分别添加实验空白、仪器空白、标准参考物和运输空白等 QA/QC 过程,保证样品分析质量。

实验过程中平行分析现场空白、运输空白和实验室空白,结果表明空白样品均低于检测限。实际样品中的二噁英,除个别样品中的个别单体外,均符合 US EPA 1613 的要求。实际固体样品中二噁英的检测限为 0.001~0.020 pg·g⁻¹,废水样品检测限为 0.008~0.126 pg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 典型企业实测结果

考虑到各个企业纸产品生产的浆料往往由自产浆料和外购浆料共同组成,同时污泥由制浆残余物和生活污水沉淀等共同组成,测试结果不能准确反映制浆过程二噁英产生的情况,因此相关分析只针对原料和车间排口的污水制浆的实测情况,具体监测结果如图 4 所示。从中可以看出,芦苇浆和麦草浆企业在各阶段采集的样品中二噁英的含量比较高,其中固体样品含量最高的为麦草浆企业的 S4(浆),浓度(以 I-TEQ 计,下同)达到了 33.1 pg·g⁻¹,废水浓度最高的为芦苇浆企业的 S11(废水),浓度达到 261.2 pg·L⁻¹。其中对于固体样品浓度单位为 pg·g⁻¹,水样浓度单位为 pg·L⁻¹。对于麦草浆(单段),S6 为纸产品。

2.2 实测结果讨论

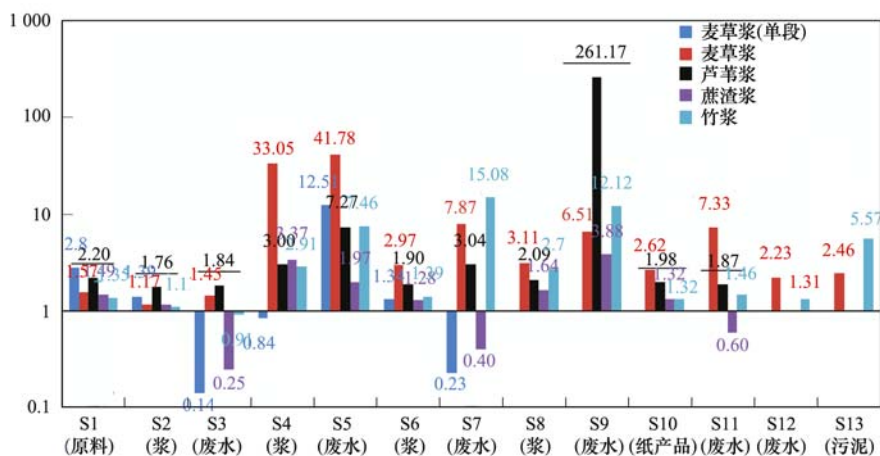


图 4 不同工艺流程不同制浆企业二噁英类物质的基线状态

Fig. 4 Dioxin baseline data for different bleaching processes and different mills

现场调研过程中发现,在采用 CEH 及其改良工艺进行漂白的过程中,为了减少漂白过程的用水量,实现清洁生产,所有企业均采用逆流洗涤的方式对漂白过程中的纸浆进行洗涤,因此其各段水是存在回用过程的,即:H 段的排水将被回用到 E 段,而 E 段的排水将被回用到 C 段,甚至 C 段的外排水还被回用到前段的备料阶段(图 5).

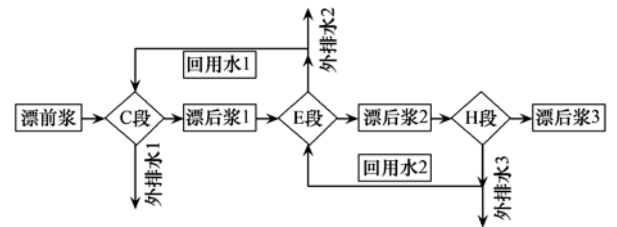


图 5 漂白过程中各段水洗涤及回用流程
Fig. 5 Water flow map for washing and reusing
in the process of bleaching

考虑到现有造纸厂的漂白废水最终排放管线设置复杂,并且在实际运行过程中并未对各段废水的排放单独设置计量仪表,因此无法获得准确的各段外排水量的信息.为了解决这一问题,最终采用理论浆水平衡,确定各生产工艺下的理论排水量计算综合漂白废水的二噁英排放浓度.

对于制浆造纸工艺而言,在设计过程中浆水平衡是其开展各项物料计算的依据,对于特定的工艺其浆水平衡基本差别不大,可能根据制浆原料的不同、洗浆浓缩设备的效率不同、漂白过程的浆损不同略有出入.

借用浆水平衡计算,四家 CEH 漂白企业的二噁英排放情况如表 1 所示.对于芦苇浆企业,可得到成品浆(漂后浆 3)的二噁英总量(以 I-TEQ 计,下同)为 4 232 ng;外排水二噁英(漂后洗涤水 1、2、3 各一部分)的总量为 $152.7 + 30.4 + 2\,872.8 = 3\,055.9$ ng;对应外排水的二噁英浓度为: $3\,055.9 / (21 + 10$

表 1 不同制浆生产企业制浆漂白二噁英排放量计算数据

Table 1 Calculating data of dioxin release for different pulp making lines

材质	采样点编号	检测浓度 ¹⁾	浆料绝干量 /kg	浆料水量 /m ³	产生废水量 /m ³	浆料总量(以 I-TEQ 计)/ng	废水总量(以 I-TEQ 计)/ng
芦苇浆	漂前浆/S2	1.76	967	9.67		1 718	
	漂前洗涤水/S3	1.84			97.0		178
	漂后浆 1/S4	3.00	947	7.93	65.2	2 903	
	漂后洗涤水 1/S5	7.27			21.0(外排)		153
	漂后浆 2/S6	1.90	909	8.25	62.4	1 751	
	漂后洗涤水 2/S7	3.04			10.0(外排)		30.4
	漂后浆 3/S8	2.09	900	9	61.0	4 232	
	漂后洗涤水 3/S9	261.2			11.0(外排)		2 873
麦草浆	漂前浆/S2	1.17	967	24.2		1 168	
	漂前洗涤水/S3	1.45			72.5		105
	漂后浆 1/S4	33.05	947	7.93		31 639	
	漂后洗涤水 1/S5	41.79			62.5		2 612
	漂后浆 2/S6	2.97	909	8.25		2 762	
	漂后洗涤水 2/S7	7.87			62.4		491
	漂后浆 3/S8	3.11	900	9.00		2 856	
	漂后洗涤水 3/S9	6.51			61.0		397
蔗渣浆	漂前浆/S2	1.16	967	9.67		1 145	
	漂前洗涤水/S3	2.52			97.0		244
	漂后浆 1/S4	3.37	947	7.93		3 349	
	漂后洗涤水 1/S5	19.71			62.5		1 232
	漂后浆 2/S6	1.28	909	8.25		1 200	
	漂后洗涤水 2/S7	3.98			62.4		248
	漂后浆 3/S8	1.64	900	9.00		1 823	
	漂后洗涤水 3/S9	38.8			61.0		2 367
竹浆	漂前浆/S2	1.10	9667	24.2		1 083.4	
	漂前洗涤水/S3	0.91			72.5		66.0
	漂后浆 1/S4	2.91	947	7.93		2 816.1	
	漂后洗涤水 1/S5	7.46			62.5		466.3
	漂后浆 2/S6	1.39	909	8.25		1 388.9	
	漂后洗涤水 2/S7	15.08			62.4		940.1
	漂后浆 3/S8	2.70	900	9.00		2 535.5	
	漂后洗涤水 3/S9	12.12			61.0		739.4
	漂后浆 4/S10	1.32	900	9.00		1 198.4	
	漂后洗涤水 4/S11	1.46			60.0		87.3

1) 检测浓度单位(以 I-TEQ 计),固体: $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$; 液体: $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$

+ 11) = 72.76 ng·m⁻³ = 72.76 pg·L⁻¹.

对于麦草浆企业,可得到成品浆(漂后浆3)所含的二噁英总量为2 856 ng;外排水(漂后洗涤水1)所含二噁英的总量为2 612 ng;外排水(漂后洗涤水1)所含二噁英的浓度为41.79 pg·L⁻¹.

对于蔗渣浆企业,可得到成品浆(漂后浆3)所含的二噁英总量为1 823 ng;外排水(漂后洗涤水1)所含二噁英的总量为1 232 ng;外排水(漂后洗涤水1)所含二噁英的浓度为19.71 pg·L⁻¹.

对于竹浆企业,可得到成品浆(漂后浆4)所含的二噁英总量为1 198 ng;外排水(漂后洗涤水1)所含二噁英的总量为466 ng;外排水(漂后洗涤水1)所含二噁英的浓度为7.46 pg·L⁻¹.

按照浆水平衡的原则和以上各企业的数据情况,计算得到典型非木浆企业二噁英排放数据如表2所示.

可以看出,二噁英的排放浓度都接近国家规定

的新排放标准 30 pg·L⁻¹^[18].但由于新的排放标准对企业的耗水量也进行了严格的限制,规定对制浆企业单位产品排水量应<50 m³.而目前调查的企业其制浆线的吨水耗水量均在60 m³以上,假定二噁英的排放总量不减少,在排水量下降的情况下,除上述竹浆企业外,其他几个二噁英的排放浓度必将进一步提升,并超过规定标准^[19].

几个示范企业基线状态排放因子与 UNEP 排放因子的对比如表3.

表2 典型非木浆企业二噁英排放数据

Table 2 Dioxin release data for typical non-wood pulp making mills		
企业类型	外排水所含二噁英总量 (以吨风干浆计)/ng	外排水所含二噁英 浓度 ¹⁾ /pg·L ⁻¹
单段次氯酸盐草浆	10 840	125
CEH 三段草浆	2 612	41.8
CEH 三段苇浆	3 056	72.7
CEH 三段竹浆	466	7.46
CEH 三段蔗渣浆	1 232	19.7

1)《制浆造纸工业水污染排放标准(GB 3544-2008)》为30 pg·L⁻¹

表3 示范企业的基线状态汇总对比表(排放因子)¹⁾

Table 3 Comparison of baseline data for demo mills

	TEQ 平衡	要点	原料引入	残留浆中	废水排出
示范企业基线排放因子	单段次氯酸盐草浆	麦草,H 单段漂	8.40	1.89	10.84
	CEH 三段苇浆	苇浆,CEpH	5.49	4.23	3.06
	CEH 三段草浆	麦草,CEH	4.72	2.86	2.61
	CEH 三段蔗渣浆	蔗渣,CEpH	3.42	1.82	1.23
	CEH 三段竹浆	竹浆,CEHP	3.10	1.20	0.47
UNEP 工具包提供的排放因子	ECF,TCF	硫酸盐浆		0.50	
	ECF,TCF	亚硫酸盐浆		0.10	
	ECF,TCF	木浆			0.03~0.04
前期 BAT/BEP 实践项目提供的排放因子	苇浆(某苇浆企业)	氧脱木素 无元素氯漂白工艺(D ₀ E ₀ D ₁)		0.67	0.01

1)单位浓度(以1-TEQ/风干浆计)为μg·t⁻¹

从表3可以看出,相对于工具包中木浆对应的BAT/BEP所能实现的最佳控制水平以及前期BAT/BEP实践项目提供的参考来比较,还有减排空间.从以上结果不难看出,无论从国内、国际的环境管理要求下,我国典型非木浆企业在现有工艺条件下实现2011年确定二噁英的达标排放是困难的,因此开展二噁英减排BAT/BEP的研究和推广应用工作非常必要^[20~25].

3 结论

通过对国内竹浆、草浆、苇浆和蔗浆这4种典型非木浆漂白工艺的全程二噁英监测并计算相关的排放因子,表明在目前国际及国内的环境管理要求下,我国典型非木浆企业的在不同阶段的二噁英排放差别比较大.总体来说,在现有的工艺条件下,针对

新标准,二噁英的做到稳定达标排放具有一定难度,因此需要相关企业实施相应的BAT/BEP减排措施,以确保我国履行斯德哥尔摩公约国家行动的顺利开展.

致谢:本研究在采样和样品分析过程中,得到了中国造纸协会、中国科学院生态环境研究中心、中国科学院大连化学物理研究所的帮助和支持,在此表示感谢.

参考文献:

[1] 中国造纸协会. 中国造纸工业2009年度报告[R]. 北京:中国造纸协会,2010. 27-31.
[2] 詹怀宇. 我国造纸用非木材纤维和废纸原料供应与利用[J]. 中国造纸,2010, 29(8): 56-64.
[3] Andelin J, Niblock R W, Curlin J W, et al. Technologies for reducing dioxin in the manufacture of bleached wood pulp [R].

- Washington, DC: U. S. Congress, Office of Technology Assessment, 1989. 41-55.
- [4] Zheng M H, Bao Z C, Zhan B, *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in paper making from a pulp mill in China [J]. *Chemosphere*, 2001, **6**(44): 1335-1337.
- [5] 聂勋载. 再谈“合理利用非木材纤维”任重而道远 [J]. *江苏造纸*, 2010, **6**(2): 4-10.
- [6] 胡宗渊. 正确理解和认真贯彻合理利用非木材纤维的原料政策促进我国造纸工业持续健康发展 [J]. *上海造纸*, 2008, **39**(3): 1-6.
- [7] Hultholm T, Li Y, Korpela M S, 等. 非木材纤维在造纸中的应用 [J]. *国际造纸*, 2008, **27**(6): 1-4.
- [8] 胡宗渊. 调整我国造纸原料结构合理利用非木材纤维资源 [J]. *上海造纸*, 2006, **36**(2): 3-6.
- [9] 曹朴芳, 曹振雷, 邝仕均. 我国造纸工业原料结构调整战略研究(上) [J]. *中国造纸*, 2003, **22**(5): 55-63.
- [10] 邝仕均. 国际造纸工业纤维资源概述 [J]. *造纸信息*, 2002, (6): 11-17.
- [11] 施英乔, 符芳蓉, 丁来保. 二噁英达标排放迫在眉睫 [J]. *中国纸业*, 2010, **31**(7): 55-59.
- [12] 卓志国, 张安龙. 制浆造纸工业二噁英类持久性有机污染物控制和减排研究 [J]. *湖南造纸*, 2008, (3): 33-35.
- [13] 杨玲, 曾觉群, 王梦溪. 制浆造纸行业二噁英问题的探讨 [J]. *环境保护科学*, 2006, **32**(6): 41-43.
- [14] 联合国环境规划署化学品处. 二噁英和呋喃排放识别和量化标准工具包 [R]. (第二版). 瑞士日内瓦: 联合国环境规划署, 2005. 124-130.
- [15] 国家履行斯德哥尔摩公约工作协调组办公室. 中华人民共和国履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》国家实施计划 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008. 49, 101-102.
- [16] HJ 77. 3-2008, 固体废物二噁英类的测定同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法 [S].
- [17] HJ 77. 1-2008, 水质二噁英类的测定同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法 [S].
- [18] GB 3544-2008, 制浆造纸工业水污染排放标准 [S].
- [19] 万金泉. 以废水排放新标准促进造纸工业环境保护的新发展 [J]. *中华纸业*, 2008, **19**(15): 7-12.
- [20] 孙跟德. 改善硫酸盐木浆白度稳定性的无元素氯漂白 [J]. *国际造纸*, 2006, **25**(3): 23-25.
- [21] 李兵云, 詹怀宇, 徐莉莉, 等. 蔗渣浆 ECF 和 TCF 漂白流程的比较 [J]. *造纸科学与技术*, 2005, **24**(2): 1-2.
- [22] 詹怀宇, 李兵云, 李建军. 非木浆 OQP 漂白及其与 CEH 漂白的比较 [J]. *中国造纸*, 2003, **22**(10): 8-11.
- [23] 黄文荣, 陈中豪. ECF 和 TCF 漂白是造纸工业可持续发展的方向 [J]. *中国造纸*, 2003, **22**(8): 40.
- [24] 庞业娟. 硫酸盐竹浆 TCF 全无元素氯漂白 [J]. *广西轻工业*, 2003, (2): 23-24.
- [25] Wane M G, Bruhn T, Blom C, 等. 草浆的改良漂白 [J]. *国际造纸*, 2000, **19**(6): 10-16.

CONTENTS

Safety Value of Contaminant in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	ZHENG Bing-hui, LUO Jin-hong, FU Qing, <i>et al.</i> (337)
Safety Concentration of Genotoxic Carcinogens in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	LUO Jin-hong, ZHENG Bing-hui, FU Qing, <i>et al.</i> (342)
A Quantitative Method and Case Analysis for Assessing Water Health	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (346)
Temporal and Spatial Variation of Nitrogen and Phosphorus and Eutrophication Assessment in Downstream River Network Areas of North Canal River Watershed ...	SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (352)
Spatiotemporal Variation Analysis and Identification of Water Pollution Sources in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, TANG Fang-fang, <i>et al.</i> (359)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta	AN Le-sheng, ZHAO Quan-sheng, YE Si-yuan, <i>et al.</i> (370)
Impacts of Sediment Disturbance Time on the Distribution of Phosphorus Forms in Suspended Solids	LI Da-peng, HUANG Yong, LI Yong, <i>et al.</i> (379)
Influence of Submerged Macrophytes on Phosphorus Transference Between Sediment and Overlying Water in the Growth Period	WANG Li-zhi, WANG Guo-xiang, YU Zhen-fei, <i>et al.</i> (385)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments of Lake Changshouhu in Chongqing, China	LU Shao-yong, XU Meng-shuang, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (393)
Vertical Distribution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Lake Hongze	ZHANG Wen-bin, YU Hui (399)
Effects of Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Loss from Courtyard Compost and Its Risk of Nonpoint Source Pollution	PENG Li, WANG Li-wei, YANG Zhi-min, <i>et al.</i> (407)
Effects of Hydrodynamic Process on Bio-optical Properties in Algal-Dominated Lake Region of Shallow Lake	LIU Xiao-han, FENG Long-qing, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (412)
Estimation and Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient $K_d(490)$ in Lake Taihu in Spring Based on Semi-analytical Model	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, LI Rui-yun, <i>et al.</i> (421)
Monitoring the Total Suspended Matter of Lake Chaohu Based on Quasi-Analytical Algorithm	ZHANG Hong, HUANG Jia-zhu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (429)
Optimization of Aerobic/Anaerobic Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Feng-min, SHAN Shi, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (436)
Effects of Allelochemical Dibutyl Phthalate on <i>Gymnodinium breve</i> Reactive Oxygen Species	BIE Cong-cong, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (442)
Toxicity Effects of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -Metolachlor on Two Algae	CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo (448)
Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals	BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, <i>et al.</i> (454)
Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic	ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, <i>et al.</i> (459)
Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron	LIAO Di-jie, YANG Qi, LEE Chun-chi (469)
Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution	SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai (476)
Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution	JI Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, <i>et al.</i> (481)
Biodegradation of Pyridine Under UV Irradiation	FANG Miao-miao, YAN Ning, ZHANG Yong-ming (488)
Optimization on Decoloration Conditions of Anthraquinone Dyes by Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	ZHU Xian-feng, QIN Ren-bing, YU Chen-chen, <i>et al.</i> (495)
Biosorption of Chromium(VI) by Waste Biomass of ϵ -Poly-L-lysine Fermentation	CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, <i>et al.</i> (499)
Investigation on Enhanced Conditions for the Densification of Filamentous Sludge	LI Zhi-hua, SUN Wei, JI Xiao-qin, <i>et al.</i> (505)
Effect of Temperature on the Response Characteristics of Shortcut Nitrification Granular Sludge	LUO Yuan-ling, YANG Zhao-hui, XU Zheng-yong, <i>et al.</i> (511)
Fuel Consumption and Emission Inventory of Typical Construction Equipments in China	LI Dong-ling, WU Ye, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (518)
Optimization of PM ₁₀ Monitoring Network in Beijing	QI Ling, ZHAO Yue, XIE Shao-dong (525)
Effect of Greenbelt on Pollutant Dispersion in Street Canyon	XU Wei-jia, XING Hong, YU Zhi (532)
Investigation of Effect and Process of Nitric Oxide Removal in Rotating Drum Biofilter Coupled with Absorption by Fe ^{II} (EDTA)	CHEN Jun, YANG Xuan, YU Jian-ming, <i>et al.</i> (539)
Effect of UV-B Radiation on Release of Nitrogen and Phosphorus from Leaf Litter in Subtropical Region in China	SONG Xin-zhang, ZHANG Hui-ling, JIANG Hong, <i>et al.</i> (545)
Characteristics of Carbon Sequestration and Apparent Stability of New Sequestered Carbon in Forested Torrid Red Soil at Dry-Hot Valley	TANG Guo-yong, LI Kun, SUN Yong-yu, <i>et al.</i> (551)
Spatial Distribution of Methane in Surface Water and Sediment of Jiulongjiang Estuary and the Effect Environment factors of It	GUO Ying-ying, CHEN Jian, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (558)
Methane Fluxes and Controlling Factors in the Intertidal Zone of the Yellow River Estuary in Autumn	JIANG Huan-huan, SUN Zhi-gao, WANG Ling-ling, <i>et al.</i> (565)
Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China	WANG Zhi-fang, DING Qiong, WANG Kai-xiang, <i>et al.</i> (574)
Horizontal and Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediment from a Typical Electrical Equipment Industrial Area	QIU Meng-de, DENG Dai-yong, YU Le-huan, <i>et al.</i> (580)
Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (587)
Characterization and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Green Space Soils of Educational Areas in Beijing	PENG Chi, WANG Mei-e, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (592)
Spatial Variability and Evaluation of Soil Heavy Metal Contamination in the Urban-transect of Shanghai	LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, <i>et al.</i> (599)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of Rivers in Northern Area of Haihe River Basin, China	SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, WANG Zhao-ming, <i>et al.</i> (606)
Concentrations and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals at Different Water-level Altitudes in the Draw-down Areas of the Three Gorges Reservoir	WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, <i>et al.</i> (612)
Analysis of Community Structure on Sludge Aerobic/anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (618)
Research on Population Structure and Distribution Characteristic of Indigenous Microorganism in Post-polymer-Flooding Oil Reservoir	ZHAO Ling-xia, GAO Pei-ke, CAO Mei-na, <i>et al.</i> (625)
Study on Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Different Additional Carbon Sources in Aged Contaminated Soil	YIN Chun-qin, JIANG Xin, WANG Fang, <i>et al.</i> (633)
Detection of <i>Prorocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller with the Electrochemiluminescence-Molecular Probe	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (640)
Development of Direct Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Domoic Acid	WANG Qian, CHENG Jin-ping, GAO Li-li, <i>et al.</i> (647)
Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography	HONG Lei-jie, SHI Lu, ZHANG Ya-lei, <i>et al.</i> (652)
Effects of Pentachlorophenol on DNA Damage and Cytotoxicity of HeLa Cells	JIN Bang-ming, WANG Fu-ming, XIONG Li, <i>et al.</i> (658)
Modeling of Carbon Dioxide Measurement and Optimization on Building Ceramic Industry	PENG Jun-xia, ZHAO Yu-bo, JIAO Li-hua, <i>et al.</i> (665)

《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)

2012年2月15日 33卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 2 Feb. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人