

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第6期

Vol.33 No.6

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

我国湖泊富营养化效应区域差异性分析 曹金玲,许其功,席北斗,李小平,杨柳燕,江立文,魏自民,吴献花(1777)

基于“源”“汇”景观格局指数的海河流域总氮流失评价 孙然好,陈利顶,王伟,王赵明(1784)

云蒙湖流域土地利用变化对非点源氮污染负荷的影响 孟晓云,于兴修,泮雪芹(1789)

深圳市沿岸表层海水中全氟化合物的残留特征及其分布规律 陈清武,张鸿,柴之芳,沈金灿,杨波(1795)

典型电器工业区河涌沉积物中多环芳烃的分布、来源和潜在生态风险 邓代永,邱孟德,孙国萍,郭俊,张宏涛,张琴,许玫英(1801)

珠江下游河段沉积物中重金属含量及污染评价 谢文平,王少冰,朱新平,陈昆慈,潘德博,洪孝友,尹怡(1808)

扎龙湿地南山湖沉积岩芯重金属污染特征及来源判别 苏丹,臧淑英,叶华香,孙丽,贾晓丹,李苗(1816)

汕头湾沉积物磷的形态分布与季节变化特征研究 赵建刚,乔永民(1823)

氮磷比对东海浮游植物群落生长影响的微宇宙实验 黄伟,朱旭宇,曾江宁,寿鹿,陈全震,江志兵(1832)

春季福建北部海域浙闽沿岸流消亡期浮游桡足类种类组成及其分布 王彦国,林景宏,王春光,林茂(1839)

滩涂红树林种植-养殖耦合系统中多环芳烃含量水平分析 陈冠秋,李耀初,黄晋沐,南燕,林茂宏(1846)

四溴双酚 A 在 5 种巢湖鱼类体内的组织分布与生物浓缩因子研究 杨苏文,王圣瑞,闫振广,张普青(1852)

五氯酚对稀有鮑肌卵黄蛋白原及 p53 的诱导效应 熊力,马永鹏,张晓峥,金帮明,李伟,苏永良,毛思予,刘堰(1858)

全氟辛烷磺酸 (PFOS) 对斑马鱼卵黄蛋白原 mRNA 水平的影响 程艳,崔媛,党志超,谢文平,李海山,殷缓缓,陈会明(1865)

水溶性有机物电子转移能力与荧光峰强度的关系研究 陶亚,袁田,周顺桂,袁勇,庄莉,王辉亮(1871)

MIEX 中试实验对二级出水中有机物去除的 3DEEM 解析 杨建,高金华,常江(1878)

XDLVO 理论解析钙离子对腐殖酸反渗透膜污染的影响机制 姚淑娣,高欣玉,郭本华,包南,谢慧君,梁爽(1884)

栅藻 LX1 在水产养殖废水中的生长、脱氮除磷和油脂积累特性 马红芳,李鑫,胡洪管,于茵,巫寅虎(1891)

氯化铁用于反硝化同步化学生物絮凝工艺研究 王宏杰,董文艺,刘莉莎,韩贵超(1897)

合成氨废水短程反硝化特性研究 李妍,李泽兵,马家轩,王晓毅,赵白航,李军(1902)

基于新型反应器的好氧颗粒污泥的稳定性控制 李志华,杨帆,李胜,谢磊,王晓昌(1907)

采用非生长能量代谢参数表征颗粒污泥稳定性 李志华,吴军,李胜,谢磊,王晓昌(1913)

酸-碱预处理促进剩余污泥厌氧消化的研究 袁光环,周兴求,伍健东(1918)

小回流比条件下污泥浓度分区试验研究 史思,王素兰,李瑞,邢传宏(1923)

非离子表面活性剂对污泥调理脱水效果的影响 侯海攀,濮文虹,时亚飞,于文华,樊明明,刘欢,杨昌柱,李野,杨家宽(1930)

中国空气污染指数变化特征及影响因素分析 李小飞,张明军,王圣杰,赵爱芳,马潜(1936)

南京 3 类不同大气污染过程下气溶胶水溶性无机离子的特征研究 张秋晨,朱彬,苏继峰,王红磊(1944)

深圳市郊区大气中 PM_{2.5} 的特征分析 戴伟,高佳琪,曹罡,欧阳峰(1952)

餐饮业油烟的颗粒物分析 谭德生,邝元成,刘欣,戴飞鸿(1958)

Fe-MnO_x-CeO₂/ZrO₂ 低温催化还原 NO 性能研究 刘荣,杨志琴(1964)

自然型氨基酸及其钾盐的 CO₂ 吸收和再生特性 晏水平,陈竞翔,徐明亮,艾平,张衍林(1971)

耕作方式对紫色水稻土农田生态系统 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 张军科,江长胜,郝庆菊,唐其文,程炳红,李辉,陈璐豪(1979)

垄作覆膜条件下田间氨挥发及影响因素 上官宇先,师日鹏,李娜,韩坤,李会科,王林权(1987)

添加不同 N 源条件下典型除草剂对土壤呼吸和 N₂O 排放的影响 孙青,史淳星,石坤,言儒斌,蒋静艳,吴以中(1994)

某石墨阳极法氯碱生产场地二噁英污染特征分析 余立凤,魏文侠,田亚静,吴广龙,李培中,赵丹(2000)

脱硫石膏对酸化森林土壤短期修复效果的研究 罗遥,康荣华,余德祥,谭炳全,段雷(2006)

岩溶山地土壤氧化铁形态及其与成土环境的关系 张治伟,朱章雄,傅瓦利,文志林(2013)

废弃尾矿库 15 种植物对重金属 Pb、Zn 的积累和养分吸收 施翔,陈益泰,王树凤,李江川(2021)

铬胁迫对 3 种草本植物生长及铬积累的影响 王爱云,黄姗姗,钟国锋,徐刚标,刘志祥,申响保(2028)

湘西花垣矿区主要植物种类及优势植物重金属蓄积特征 杨胜香,田启建,梁士楚,周耀渝,邹慧成(2038)

增施 CO₂ 对 C3 和 C4 植物根际氯氰菊酯残留浓度的影响 慕楠,刁晓君,王曙光,王鹏腾,李攀峰(2046)

生物强化去除吡啶的特性及微生物种群动态变化分析 乔琳,赵宏,王建龙(2052)

A/O MBR 处理生活污水效率与菌群多样性的关系 邝斌宇,史青, Montcho Leon Monthero,丁嫄,温东辉(2061)

石油污染土壤生物修复过程中氮循环功能基因的动态检测 吴彬彬,卢滇楠,刘铮(2068)

武汉市儿童多途径铅暴露风险评估 郝汉舟,陈同斌,吴基良,雷梅,田辉,祖文普,钟学斌(2075)

电子鼻预处理装置的开发及适用性研究 卜凡阳,文晓刚,万梅,刘锐,陈吕军,张永明(2083)

ToxTell 生物传感器在 Cu²⁺、Cd²⁺ 冲击活性污泥系统分析中的应用 王学江,王鑫,刘免,吴真,杨连珍,夏四清(2090)

环境样品免疫检测基质效应分析与控制 盛建武,何苗,施汉昌(2095)

热等离子体熔融固化模拟医疗废物的研究 张璐,严建华,杜长明,陆胜勇,李晓东(2104)

城市生活垃圾组分低温干燥特性及模型研究 吴亚娟,刘红梅,陆胜勇,严建华,李晓东(2110)

厌氧-准好氧联合型生物反应器填埋场产气规律的研究 韩智勇,刘丹,李启彬(2118)

处理垃圾渗滤液的 Fe/C 空气阴极 MFC 性能研究 唐玉兰,彭漫,于燕,何亚婷,傅金祥,赵玉华(2125)

基于冗余分析的典型喀斯特山区土壤-石漠化关系研究 龙健,廖洪凯,李娟,陈彩云(2131)

北京市能源消费与经济增长关系的协整检验分析 陈操操,张妍,刘春兰,王海华,李铮(2139)

《环境科学》征稿简则(1877) 《环境科学》征订启事(1890) 信息(1822,1857,1896,2138)

某石墨阳极法氯碱生产场地二噁英污染特征分析

余立风¹, 魏文侠^{2*}, 田亚静¹, 吴广龙¹, 李培中², 赵丹³

(1. 环境保护部环境保护对外合作中心, 北京 100035; 2. 轻工业环境保护研究所, 北京 100089; 3. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要: 为了解石墨阳极法氯碱生产场地二噁英类物质污染场地环境特征, 对某氯碱生产场址进行了土壤和地下水采样及检测分析。结果表明, 土壤样品中二噁英毒性当量值超过美国 EPA 区域筛选值 (RSL) 的超标点主要集中在场地内氯氢气处理车间、电解槽车间、石棉堆放区、污水处理厂和油库区, 毒性当量在 1.482 ~ 1357.459 ng·kg⁻¹ 之间; 地下水样品二噁英浓度限值未超过我国饮用水标准值。结合场地二噁英污染浓度指纹特征以及二噁英异构体含量及其毒性当量因子, 该场地内优先控制的污染物为 2,3,7,8-TCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、OCDD 和 2,3,7,8-TCDD。研究结果表明, 采用石墨阳极法生产氯碱行业的场地二噁英类物质污染程度比较严重, 需要开展针对该类型场地的环境监管工作。

关键词: 石墨阳极; 氯碱; 二噁英; 毒性当量; 污染场地

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)06-2000-06

Analysis of Characteristics of Dioxin Contamination in the Chlor-alkali Site that Uses Graphite Anode for Production

YU Li-feng¹, WEI Wen-xia², TIAN Ya-jing¹, WU Guang-long¹, LI Pei-zhong², ZHAO Dan³

(1. Foreign Economic Cooperation Office, Ministry of Environment, Beijing 100035, China; 2. Environmental Protection Institute of Light Industry, Beijing 100089, China; 3. Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: In order to find out the characteristics of dioxin contamination, we sampled and analyzed the soil and groundwater on a chlor-alkali factory site that uses graphite anode for production. The results show that the toxic equivalent quantity (TEQ) of dioxins in soil samples exceeds the U. S. EPA region screening value (RSL), with the chlorine hydrogen processing workshop, the electric tank workshop, the asbestos stack area, the sewage treatment plant and the oil depot were affected. The dioxin concentration limit of the groundwater sample doesn't exceed the drinking water standard of China. Considering the fingerprints characteristics of dioxin-contaminated concentration, dioxin isomers content and TEQ, the priority pollutants for control on this site are 2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, OCDD and 2,3,7,8-TCDD. The results show that dioxin pollution is very serious in the chlor-alkali plant that uses graphite anode for production, and the environmental supervision is imperative.

Key words: graphite anode; chlor-alkali; dioxins; toxic equivalent; contaminated sites

2001年,我国作为首批签约国签署《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,其中持久性有机污染物(POPs)废物环境无害化处理及其污染场地治理是我国履行 POPs 公约的重要内容^[1]。履约计划实施过程中,对可能产生污染场地的 UP-POPs 排放源初步识别时发现,大量生产含氯化学品、使用石墨电极生产氯碱的场地是潜在的 UP-POPs 污染场地^[2,3]。国内外均从多处采用石墨阳极生产氯碱的化工厂废渣、生产厂区土壤和排污口附近底泥中检测出高浓度二噁英类物质^[4-11]。

二噁英类包括多氯二苯并二噁英(PCDDs)和多氯二苯并呋喃(PCDFs)。二噁英是无色无味的脂溶性物质,具有极强稳定性和难降解性,主要体现在其高熔点、高 K_{ow} 值和长半衰期。自然界的微生物和水解作用对二噁英的分子结构影响较小,环境中的

二噁英很难自然降解消除^[12,13]。二噁英属于极强毒性物质,其高度脂溶性的特点使其极易透过细胞膜进入细胞浆,在胞浆内作为配体与转录因子芳香烃受体(aryl hydrocarbon receptor, AHR)结合后,以与固醇类激素的相似作用机制发挥毒性作用,改变机体的代谢功能^[14]。EPA、WHO 和联合国粮食及农业组织(JECFA)一致认为根据目前人类二噁英类暴露实际背景值,二噁英类致癌毒性对人体健康危害的风险更大^[15-17]。

氯碱工业作为我国基础原材料工业,广泛应用

收稿日期: 2011-07-27; 修订日期: 2011-11-18

基金项目: 北京自然科学基金项目(8112014); 北京市科技计划项目(Z101109003810001); 环保公益性行业科研专项(201009015)

作者简介: 余立风(1971~),男,硕士,主要研究方向为持久性有机污染物污染防治和管理。

* 通讯联系人, E-mail: liepi_wwx@163.com

于农业、石油、化工、纺织等多个部门。1930 年我国开始使用石墨阳极法生产氯碱,2004 年全面淘汰该方法^[18,19]。该生产工艺历史时间长,使用企业多达上百家,广泛分布于我国多个省市自治区。随着城市化进程加快,许多企业面临搬迁转产,原生产企业场地土地功能逐步改变,针对石墨阳极法二噁英类潜在污染场地开展调查也成为当下环境管理及土地再利用的迫切需求。

目前,我国还没有开展针对氯碱行业,特别是石墨阳极法氯碱生产场地的二噁英类污染状况调查。本研究在对我国某石墨阳极法生产烧碱潜在二噁英污染场地调查基础上,分析该类型场地二噁英污染的成因,探讨场地污染特征,以期为我国石墨阳极法氯碱生产场地风险管理、污染控制决策以及后续污染修复治理提供科学依据;也为我国履行 POPs 公约,消除 POPs 污染场地环境健康风险提供技术支持。

1 现场调查

1.1 场地概况

某烧碱厂始建于 1956 年,建厂初期就开始采用石墨阳极法生产工艺,1992 年淘汰该工艺后,在原场址上又进行过金属阳极法和离子膜法的烧碱生产活动。目前,该场地已完全停产且没有任何扰动。该场地石墨法烧碱生产历史悠久,加上早期生产缺乏相关的环境管理和污染防治措施,场地潜在污染问题十分突出。该厂所处区域目前属于居住和商业混合地段,厂址面临全面搬迁和再次开发利用。

1.2 样品采集与检测分析

由于该场地主要从事石墨阳极法烧碱的生产活动,场地内主要的潜在污染源为生产过程中使用的石墨阳极、石棉绒、盐泥、底泥等,结合石墨阳极法生产工艺和现场实地调查,同时考虑二噁英类污染物的毒性、迁移能力等基本特征,初步判断场地内的潜在污染区域为电解车间、污水处理厂的下水口处和固废堆放处。在调查场地内共布设 7 个土壤采样点,分布位于厂区油库、PVC 合成车间、煤场及锅炉区、电解槽车间、污水处理厂、氯氢气处理车间和石棉堆放区,依据现场情况进行采样,采样深度 0.5、1.0 和 1.5 m 不等;同时在煤场电站锅炉处进行了地下水采样及检测分析。

利用金属铁铲进行采样,采集土壤样品数量 13 个,地下水样品 1 个。具体情况见表 1。

土壤样品采用直口玻璃瓶存放,聚四氟乙烯瓶盖进行密封。地下水采集使用棕色样品瓶(20 L),

加入 0.1 g·L⁻¹浓度的氯化钠抑制微生物生长。使用蓝冰保证样品在 4℃左右低温保存。

表 1 场地采样信息表

采样地点	采样深度/m	颜色	岩性
油库	0.5	褐黄	细砂
	1.0	褐黄	细砂
PVC 合成车间	0.7	黄褐色	细砂土
	1.2	黄褐色	细砂土
煤场电站锅炉	0.8	红褐色	黏土
	1.3	深红色	黏粉土
电解槽车间外	0.5	灰褐色	白泥细粉砂
	1	灰褐色	白泥细粉砂
电解槽附近	0.5	黑色	杂填土
污水处理处	处理池底泥	黄褐色	砂土
氯、氢气处理车间	0.5	深褐色	粉质砂土
石棉堆放区	0.6	黑灰色	淤泥
污水处理厂	0.5	深褐色	粉土

对所有样品进行 PCDDs/PCDFs 各种异构体的实验室检测。采用环境保护部土壤和沉积物二噁英类测定方法^[20]和水质二噁英类的测定方法^[21],进行土壤和地下水样品的定性和定量分析。

环境中 PCDDs/PCDFs 主要以混合物的形式存在,在对 PCDDs/PCDFs 毒性进行评价时,国际上常把各同类物折算成相当于 2,3,7,8-TCDD 的量来表示,称为毒性当量(toxic equivalent quantity, TEQ)。将某 PCDDs/PCDFs 的毒性与 2,3,7,8-TCDD 的毒性相比得到的系数称为毒性当量因子(toxic equivalency factor, TEF)。样品中某 PCDDs 或 PCDFs 的质量浓度或质量分数与其毒性当量因子 TEF 的乘积,即为其毒性当量(TEQ)质量浓度或质量分数。而样品的毒性大小就等于样品中各同类物 TEQ 的总和^[22,23],表达式为:

$$TEQ = \sum_{i=1}^n (c_i \times TEF_i)$$

2 场地调查污染特征分析

2.1 场地 PCDDs/PCDFs 污染特征分析

我国目前还没有针对 PCDDs/PCDFs 类物质污染土壤修复筛选值,因此本次调查,采用美国 EPA 区域筛选值(RSLs)进行场地污染检测结果分析^[24],RSLs 区域筛选值是美国新的最有影响力的筛选值,是美国 EPA 橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)于 2009 与第 3 区、第 6 区和第 9 区联合开发的一种新程序。它主要针对土

壤、空气和地表水。现在美国各大区环保局基本均引用该筛选值或其中的部分参数,原有的初步修复目标值 (preliminary remediation goals) 基本上均被取代。其中 PCDDs/PCDFs 类物质土壤污染区域筛选值为 $4.5 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。地下水样品采用我国生活饮用水标准 (GB 5749-2006)^[25], 其中 PCDDs/PCDFs 类浓度限值 $30 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

土壤样品检测结果对比分析发现,毒性当量值超过美国 EPA 区域筛选值 (RSL) 的采样点主要集

中的油库区、电解槽车间、污水处理厂、氯氢气处理车间和石棉堆放区。具体情况见图 1, 毒性当量在 $1.482 \sim 1357.459 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。其中氯氢气处理车间和电解车间周围浅层土壤中的二噁英毒性当量最高, 其次是废旧石棉堆放区、污水厂周围土壤和电解车间 0.5 m 以下土壤, 油库区周围土壤中二噁英浓度相对较低, 但也都高于美国 EPA 区域筛选值 RSLs。只有 PVC 合成车间和煤场锅炉区周围土壤中二噁英的毒性当量未超过标准值。

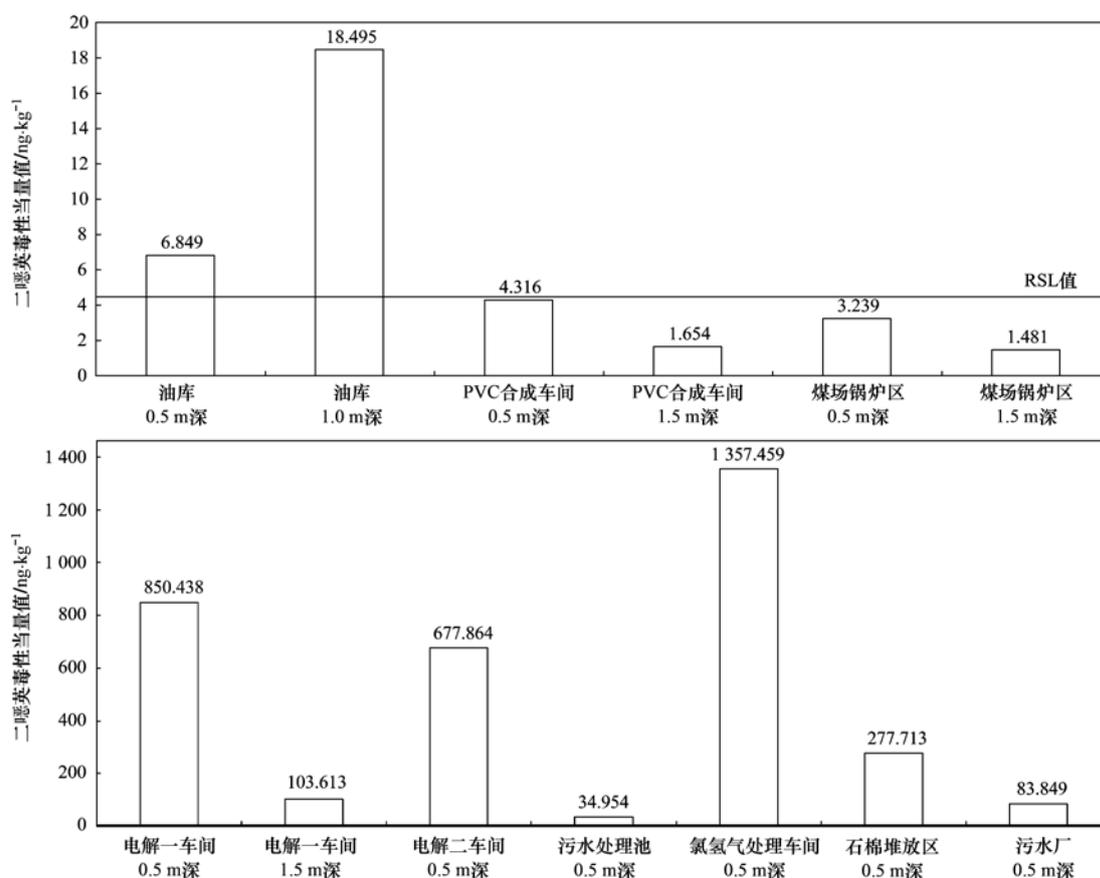


图 1 某石墨法氯碱生产场地土壤 PCDDs/PCDFs 毒性当量值分布

Fig. 1 Dioxin toxic equivalent quantity in one graphite method chlor-alkali production site

检测水样 PCDDs/PCDFs 总毒性当量为 $6.13 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 依据我国生活饮用水标准 (GB 5749-2006), 生活饮用水水质参考指标及限值要求, PCDDs/PCDFs (2, 3, 7, 8-TCDD) 浓度限值 $30 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可见, 此次检测水样中 PCDDs/PCDFs 浓度限值未超过国家标准值。

2.2 场地 PCDDs/PCDFs 污染浓度指纹特征分析

从场区内 PCDDs/PCDFs 的纵向分布情况看, 油库区表层土壤中 PCDDs/PCDFs 浓度比 0.5 m 以下土壤中低, 其余区域, 包括 PVC 生产车间、煤场电站

锅炉区以及电解区表层土壤中 PCDDs/PCDFs 浓度均高于 0.5 m 以下土壤。且不同深度 PCDD/F 的浓度指纹特征基本相同, 表明 PCDD/F 可能从表层往下迁移, 而污染历史和迁移速度可能决定了不同区域 PCDD/F 在表层和深层土壤中分布的差异 (见图 2)。

油库区、PVC 生产车间、煤场电站锅炉区、电解区、污水处理厂土壤和污泥中的 PCDDs/PCDFs 均以 OCDD 为主, 占总 PCDDs/PCDFs 含量的比例在 60% ~ 92% 之间, 电解区土壤含有一定浓度的 PCDF。氯

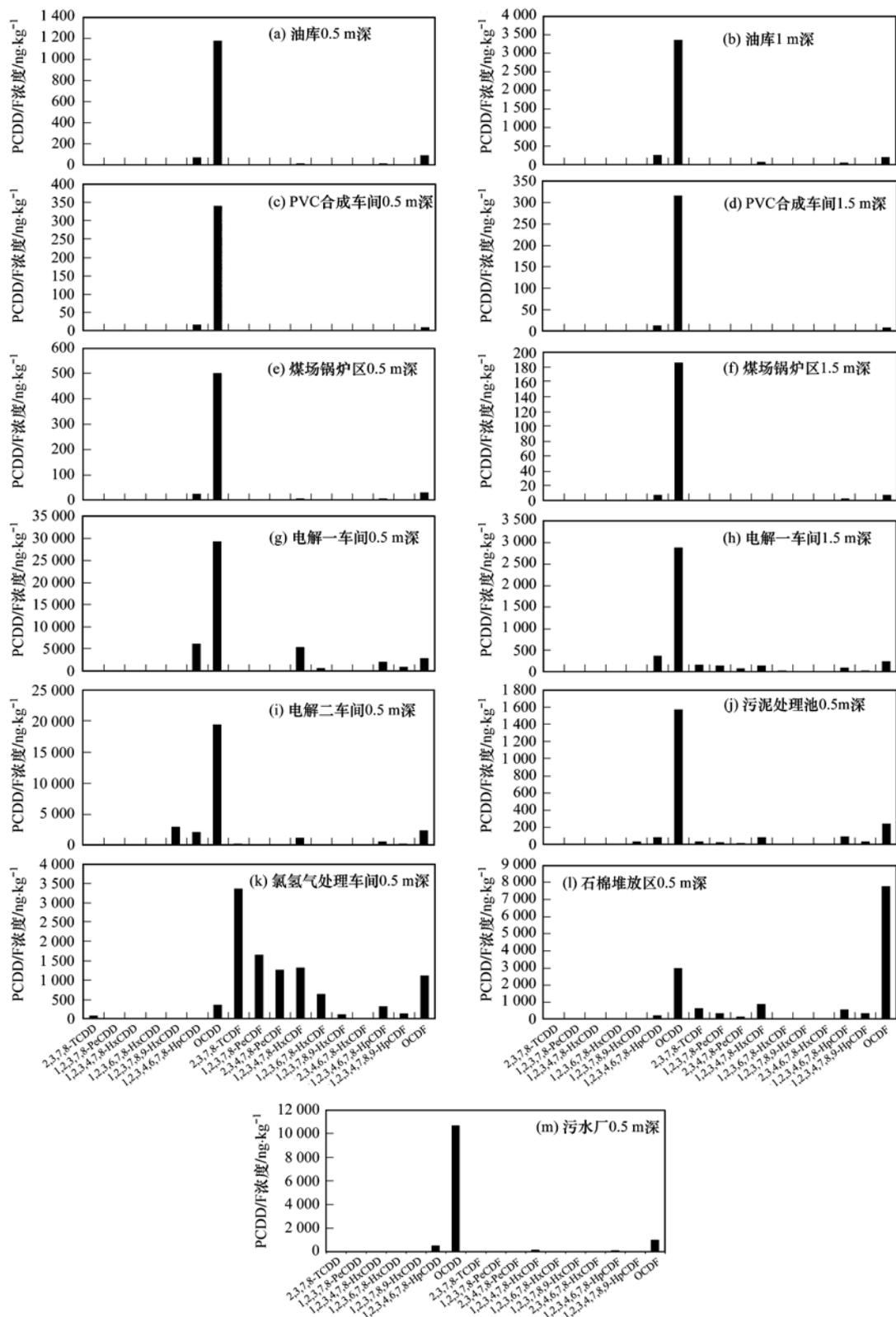


图2 某石墨法氯碱生产场地不同采样点土壤 PCDDs/PCDFs 浓度指纹

Fig. 2 Dioxin concentration fingerprint in one graphite method chlor-alkali production site

氯氢气处理区土壤中 PCDDs/PCDFs 以 2,3,7,8-TCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF 和

1,2,3,4,7,8-HxCDF 等 PCDF 为主, 占总 PCDDs/PCDFs 含量的 73%。石棉堆放区土壤中 PCDDs/PCDFs 主要以

OCDF 为主,其次是 OCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDF、2,3,7,8-TCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 等,PCDF 含量占总 PCDDs/PCDFs 含量的 76%。

油库区、PVC 车间、锅炉区、电解区、污水处理厂土壤和污泥中 PCDDs/PCDFs 的浓度指纹都呈现出 OCDD 占优势的特征,且表层和深层土壤中 PCDD/F 的浓度指纹特征很相似。OCDD 同其他 PCDD/F 相比,具有更强的亲脂性,可能通过强烈吸附在颗粒物上,随大气沉降或雨水落到地面,进入土壤中,或进入水环境,经过沉积物的再悬浮过程而随颗粒迁移,并最终进入到底泥中。

氯气氢气处理区和石棉堆放区土壤中各 PCDDs/PCDFs 异构体的浓度和其它区域土壤明显不同,且主要以 PCDF 为主,表明该区域类土壤中的 PCDDs/PCDFs 可能主要是来自于石墨阳极法生产烧碱的电解过程。

2.3 与国内外相关场地 PCDDs/PCDFs 污染对比分析

资料显示,中国某氯碱厂石墨电极废渣中 PCDDs/PCDFs 浓度高达 $378.85 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,毒性当量值为 $21.65 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,排污口附近底泥中 PCDDs/PCDFs 浓度也达到 $13.845 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,其 PCDDs/PCDFs 毒性当量达 $0.42 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,且底泥中 PCDDs/PCDFs 的浓度指纹与电极废渣具有明显的相似性,PCDDs/PCDFs 各组异构体浓度指纹的特征均表现为以四至八氯代的二苯并呋喃(PCDFs)为主,表明 PCDDs/PCDFs 可能随电极废渣进入到了氯碱工业废水中,最终在底泥中沉积^[4]。德国某使用石墨电极的前氯碱厂的倾倒场地的调查结果显示,PCDD/F 毒性当量达 $319 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。污泥样本中污染物毒性当量接近 $4000 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,其它样本毒性当量从 $0.15 \sim 23.1 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[25]。此外,瑞典某氯碱厂石墨电极污泥中 PCDDs/PCDFs 浓度也达 $305 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,其 3 km 附近的沉积物中 PCDDs/PCDFs 的浓度为 $0.66 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。各种 PCDF 的含量范围为:OCDF > 1,2,3,7,8-PeCDF > 2,3,7,8-TCDF > 1,2,3,4,7,8-HeCDF > 2,3,4,7,8-PeCDF,PCDD 含量在 1% 以下^[26]。美国佐治亚州海岸某氯碱厂 PCDD 和 PCDF 的浓度分别为 $6 \sim 17 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.87 \sim 82.3 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,2,3,7,8-PCDFs 占了总 PCDD/F 含量的 94% ~ 98%。各类 PCDF 的含量顺序为: HxCDF > OCDF > PnCDF > HpCDF > TeCDF^[27]。

可见,本研究中该氯碱厂场地内 PCDDs/PCDFs 污染状况和国内外相关场地的污染状况相似;

PCDDs/PCDFs 异构体的浓度指纹和国外同类场地的特征不完全一致,但部分样点土壤中 PCDDs/PCDFs 表现出 PCDF 占优势的特征,与国外同类场地类似,由此表明石墨阳极法烧碱生产是氯碱厂 PCDDs/PCDFs 污染的重要来源之一,在环境监管方面需要引起高度重视。

3 结论

(1) 该类型场地 PCDDs/PCDFs 主要污染区域集中在氯氢气处理车间、电解槽车间、石棉堆放区、污水处理厂和油库区,可见,石墨阳极法氯碱生产行业存在二噁英类场地污染,其污染地点和污染程度与氯碱生产工艺过程以及固废处理方式密切相关。

(2) 重点污染区域检出值呈非规则性变化,可见 PCDDs/PCDFs 物质水平迁移性相对较弱。从不同深度剖面样品分析来看,PCDDs/PCDFs 物质主要赋存在表层土壤中,垂直向下迁移呈逐步递减和变缓的趋势。

(3) 结果表明,采用石墨阳极法生产氯碱行业场地中,二噁英类物质污染程度比较严重,需要开展针对该类型场地的环境监管工作。

致谢:感谢中国科学院大连化学物理研究所对本研究的支持。中国石油化学协会邹志晶教授、轻工业环境保护研究所王海见等在采样和实验方面提供帮助,在此一并致谢!

参考文献:

- [1] 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《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.
- [2] 郑明辉, 孙阳昭, 刘文彬. 中国二噁英类持久性有机污染物排放清单研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [3] 余刚, 杨小玲, 黄俊. 中国二噁英类持久性有机污染物减排控制 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [4] 徐盈, 张庆华, 吴文忠, 等. 我国某厂石墨电极废渣中二噁英的指纹特征 [J]. 科学通报, 2000, 45(6): 578-582.
- [5] 程金平, 赵文昌, 吴澄, 等. 氯碱厂颗粒物中持久性有毒污染物污染特征 [J]. 同济大学学报(自然科学版), 2008, 36(3): 366-369.
- [6] Jin G Z, Lee S J, Park H, *et al.* Characteristics and emission factors of PCDD/Fs in various industrial wastes in South Korea [J]. Chemosphere, 2009, 75(9): 1226-1231.
- [7] Brzuzy L P, Hites R A. Estimating the atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from soils [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(8): 2090-2098.
- [8] Fattore E, Benfenati E, Mariani G, *et al.* Patterns and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments

- from the Venice Lagoon, Italy [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(2): 1777-1784.
- [9] Office of Superfund Remediation and Technology Innovation. Washington DC, US. Environmental Protection Agency [R]. OSWER 9200.3-54.
- [10] Zheng M H, Bao Z C, Wang K O, *et al.* Levels of PCDDs and PCDFs in the bleached pulp from Chinese pulp and paper industry [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997, **59**(1): 90-93.
- [11] Zhu J X, Hirai Y, Sakai S I, *et al.* Potential source and emission analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in China [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(1): S72-S77.
- [12] Macdonald R W, Ikonomou M G, Paton D W. Historical inputs of PCDDs, PCDFs and PCBs to a British Columbia interior lake: The effect of environmental controls on pulp mill emissions [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(3): 331-337.
- [13] Macdonald R W, Ikonomou M G, Paton D W. Historical inputs of PCDDs, PCDFs and PCBs to a British Columbia interior lake: The effect of environmental controls on pulp mill emissions [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(3): 331-337.
- [14] EPA. Dioxin-Toxicology [EB/OL]. <http://www.clu-in.org/contaminantfocus/default.focus/sec/Dioxins>, 2010.
- [15] Keenan R E, Paustenbach D J, Wenning R J, *et al.* Pathology reevaluation of the Kociba *et al.* (1978) bioassay of 2, 3, 7, 8-TCDD: implications for risk assessment [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 1991, **34**(3): 279-296.
- [16] Calabrese E J, Stanek E J, Barnes R. Methodology to estimate the amount and particle size of soil ingested by children: implications for exposure assessment at waste sites [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1996, **24**(3): 264-268.
- [17] Greene J F, Hays S, Paustenbach D. Basis for a proposed reference dose (RfD) for dioxin of 1-10 pg/kg-day: a weight of evidence evaluation of the human and animal studies [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews*, 2003, **6**(2): 115-159.
- [18] 薛祖源. 我国氯碱行业生产发展评析 [J]. *中国氯碱*, 2007, **12**(12): 1-6.
- [19] 张爱华. 我国氯碱工业的现状和发展 [J]. *石油化工技术经济*, 2004, **20**(2): 40-49.
- [20] 环境保护部. 土壤和沉积物 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]. HJ77.4-2008.
- [21] 环境保护部. 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]. HJ77.1-2008.
- [22] EPA. Health Risks from Dioxin and Related Compounds [EB/OL]. <http://www.ejnet.org/dioxin/nas2006.pdf>, 2006.
- [23] Evaluation of the EPA Reassessment. The National Academies. Van den Berg *et al.* WHO's website on dioxin TEFs, available [EB/OL]. http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/, 2006.
- [24] EPA. Review of State Soil Cleanup Levels for Dioxin [EB/OL]. <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=217926>, 2009.
- [25] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准 [S].
- [26] Rappe C, Glas B, Kjeller L O, *et al.* Levels of PCDDs and PCDFs in products and effluent from the Swedish pulp and paper industry and chloralkali process [J]. *Chemosphere*, 1990, **20**(10-12): 1701-1706.
- [27] Kannan K, Watanabe I, Giesy J P. Congener profile of polychlorinated/brominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soil and sediments collected at a former chlor-alkali plant [J]. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1998, **67**(1-2): 135-146.

CONTENTS

Regional Heterogeneity of Lake Eutrophication Effects in China	CAO Jin-ling, XU Qi-gong, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (1777)
Correlating Landscape Pattern with Total Nitrogen Concentration Using a Location-weighted Sink-source Landscape Index in the Haihe River Basin, China	SUN Ran-hao, CHEN Li-ding, WANG Wei, <i>et al.</i> (1784)
Impact of the Land-use Change on the Non-point Source Nitrogen Load in Yunneng Lake Watershed	MENG Xiao-yun, YU Xing-xiu, PAN Xue-qin (1789)
Residue Characteristics and Distributions of Perfluorinated Compounds in Surface Seawater Along Shenzhen Coastline	CHEN Qing-wu, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i> (1795)
Distribution and Potential Ecological Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments from Typical Electronics Industrial Zone	DENG Dai-yong, QIU Meng-de, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (1801)
Residues and Potential Ecological Risk Assessment of Metal in Sediments from Lower Reaches and Estuary of Pearl River	XIE Wen-ping, WANG Shao-bing, ZHU Xin-ping, <i>et al.</i> (1808)
Character and Sources Identification of Heavy Metals Contamination in Sediment from the Core Sediment in Nanshan Lake, the Zhalong Wetland	SU Dan, ZANG Shu-ying, YE Hua-xiang, <i>et al.</i> (1816)
Distribution Characteristics of Phosphorus Forms in Surface Sediments of the Shantou Bay in China	ZHAO Jian-gang, QIAO Yong-min (1823)
Microcosm Experiments on the Influence of Different N/P Ratios on Phytoplankton Community Growth in the East China Sea	HUANG Wei, ZHU Xu-yu, ZENG Jiang-ning, <i>et al.</i> (1832)
Species Composition and Distribution Characteristics of Pelagic Copepods in the Northern Sea of Fujian During Withdraw of Zhe-Min Coastal Current	WANG Yan-guo, LIN Jing-hong, WANG Chun-guang, <i>et al.</i> (1839)
PAHs Concentrations in Aquatic Products and Food Safety Evaluation in the Coupled Mangrove Planting-Aquaculture Ecological System	CHEN Guan-qiu, LI Yao-chu, HUANG Jin-mu, <i>et al.</i> (1846)
Tissue Distribution and Bioconcentration Factors of Tetrabromobisphenol A in Five Fishes in Lake Chaohu	YANG Su-wen, WANG Sheng-rui, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (1852)
Induction Effects of Pentachlorophenol on Vitellogenin and p53 in Chinese Rare Minnow (<i>Gobiocypris rarus</i>)	XIONG Li, MA Yong-peng, ZHANG Xiao-zheng, <i>et al.</i> (1858)
Effects of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Exposure on Vitellogenin mRNA Level in Zebrafish (<i>Brachydanio rerio</i>)	CHENG Yan, CUI Yuan, DANG Zhi-chao, <i>et al.</i> (1865)
Relationship Between Electron Transfer Capacity and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter	TAO Ya, YUAN Tian, ZHOU Shun-gui, <i>et al.</i> (1871)
Characterization of the Change in DOM During Municipal Secondary Effluent Treatment with Magnetic Ion Exchange Resin by 3DEEM	YANG Jian, GAO Jin-hua, CHANG Jiang (1878)
Reverse Osmosis Membrane Fouling by Humic Acid Using XDLVO Approach; Effect of Calcium Ions	YAO Shu-di, GAO Xin-yu, GUO Ben-hua, <i>et al.</i> (1884)
Growth, Removal of Nitrogen and Phosphorus, and Lipid Accumulation Property of <i>Scenedesmus</i> sp. LX1 in Aquaculture Wastewater	MA Hong-fang, LI Xin, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (1891)
Iron Chloride for Simultaneous Denitrification and Chemical-Biological Flocculation Process	WANG Hong-jie, DONG Wen-yi, LIU Li-sha, <i>et al.</i> (1897)
Characteristic Research of Shortcut Denitrification in Synthetic Ammonia Industrial Wastewater Treatment Process	LI Yan, LI Ze-bing, MA Jia-xuan, <i>et al.</i> (1902)
Stability Control of Aerobic Granules Using an Innovative Reactor	LI Zhi-hua, YANG Fan, LI Sheng, <i>et al.</i> (1907)
Description of the Stability of Granules Using Nongrowth-related Parameters	LI Zhi-hua, WU Jun, LI Sheng, <i>et al.</i> (1913)
Enhancement of Anaerobic Digestion of Excess Sludge by Acid-Alkali Pretreatment	YUAN Guang-huan, ZHOU Xing-qiu, WU Jian-dong (1918)
Pilot Validation of Sludge Concentration Partition at Small Reflux Ratio Condition	SHI Si, WANG Su-lan, LI Rui, <i>et al.</i> (1923)
Influence of Non-ionic Surfactants on Sludge Dewaterability	HOU Hai-pan, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (1930)
Variation Characteristics and Influencing Factors of Air Pollution Index in China	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i> (1936)
Characteristics of Aerosol Water-Soluble Inorganic Ions in Three Types Air-Pollution Incidents of Nanjing City	ZHANG Qiu-chen, ZHU Bin, SU Ji-feng, <i>et al.</i> (1944)
Characterization of Atmospheric PM _{2.5} in the Suburb of Shenzhen	DAI Wei, GAO Jia-qi, CAO Gang, <i>et al.</i> (1952)
Analysis on Oil Fume Particles in Catering Industry Cooking Emission	TAN De-sheng, KUANG Yuan-cheng, LIU Xin, <i>et al.</i> (1958)
Low-Temperature Catalytic Reduction of NO over Fe-MnO _x -CeO ₂ /ZrO ₂ Catalyst	LIU Rong, YANG Zhi-qin (1964)
CO ₂ Absorption and Regeneration Performance of a Natural Amino Acid and Its Potassium Salt	YAN Shui-ping, CHEN Jing-ao, XU Ming-liang, <i>et al.</i> (1971)
Effects of Tillage-Cropping Systems on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Agro-Ecosystems in a Purple Paddy Soil	ZHANG Jun-ke, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (1979)
Factors Influencing Ammonia Volatilization in a Winter Wheat Field with Plastic Film Mulched Ridges and Unmulched Furrows	SHANGGUAN Yu-xian, SHI Ri-peng, LI Na, <i>et al.</i> (1987)
Effects of Typical Herbicides on Soil Respiration and N ₂ O Emissions from Soil Added with Different Nitrogen Fertilizers	SUN Qing, SHI Chun-xing, SHI Kun, <i>et al.</i> (1994)
Analysis of Characteristics of Dioxin Contamination in the Chlor-alkali Site that Uses Graphite Anode for Production	YU Li-feng, WEI Wen-xia, TIAN Ya-jing, <i>et al.</i> (2000)
Effect of Flue Gas Desulfurization Gypsum Application on Remediation of Acidified Forest Soil	LUO Yao, KANG Rong-hua, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2006)
Morphology of Soil Iron Oxides and Its Correlation with Soil-Forming Process and Forming Conditions in a Karst Mountain	ZHANG Zhi-wei, ZHU Zhang-xiong, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2013)
Pb, Zn Accumulation and Nutrient Uptake of 15 Plant Species Grown in Abandoned Mine Tailings	SHI Xiang, CHEN Yi-tai, WANG Shu-feng, <i>et al.</i> (2021)
Effect of Cr(VI) Stress on Growth of Three Herbaceous Plants and Their Cr Uptake	WANG Ai-yun, HUANG Shan-shan, ZHONG Guo-feng, <i>et al.</i> (2028)
Bioaccumulation of Heavy Metals by the Dominant Plants Growing in Huayuan Manganese and Lead/Zinc Mineland, Xiangxi	YANG Sheng-xiang, TIAN Qi-jian, LIANG Shi-chu, <i>et al.</i> (2038)
Effect of CO ₂ Fertilization on Residual Concentration of Cypermethrin in Rhizosphere of C3 and C4 Plant	MU Nan, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang, <i>et al.</i> (2046)
Bioaugmented Removal of Pyridine and the Microbial Community Dynamic Analysis	QIAO Lin, ZHAO Hong, WANG Jian-long (2052)
Relationship Between Sewage Treatment Efficiency and Bacterial Community Diversity in an A/O MBR	KUANG Bin-yu, SHI Qing, Montcho Leon Monthero, <i>et al.</i> (2061)
Dynamic Changes in Functional Genes for Nitrogen Cycle During Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soil	WU Bin-bin, LU Dian-nan, LIU Zheng (2068)
Risk Assessment of Lead Exposure from Different Intake Pathways for Children in Wuhan City	HAO Han-zhou, CHEN Tong-bin, WU Ji-liang, <i>et al.</i> (2075)
Implementation of a Pretreatment Device for an Electronic Nose	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (2083)
Copper and Cadmium Toxicities to Activated Sludge Investigated with ToxTell Biosensor	WANG Xue-jiang, WANG Xin, LIU Mian, <i>et al.</i> (2090)
Matrix Effect and Control of Immunoassay for Environmental Samples	SHENG Jian-wu, HE Miao, SHI Han-chang (2095)
Study on Vitrification of Simulated Medical Wastes by Thermal Plasma	ZHANG Lu, YAN Jian-hua, DU Chang-ming, <i>et al.</i> (2104)
Study on the Low Temperature Drying of Components of Municipal Solid Waste and Its Model Analysis	WU Ya-juan, LIU Hong-mei, LU Sheng-yong, <i>et al.</i> (2110)
Aerogenesis Evolution of the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin (2118)
Performance of Microbial Fuel Cells with Fe/C Catalyst Carbon Felt Air-Cathode for Treating Landfill Leachate	TANG Yu-lan, PENG Man, YU Yan, <i>et al.</i> (2125)
Relationships Between Soil and Rocky Desertification in Typical Karst Mountain Area Based on Redundancy Analysis	LONG Jian, LIAO Hong-kai, LI Juan, <i>et al.</i> (2131)
Energy Consumption and GDP Growth in Beijing: Cointegration and Causality Analysis	CHEN Cao-cao, ZHANG Yan, LIU Chun-lan, <i>et al.</i> (2139)

《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6月15日 33卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 6 Jun. 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