

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

PM_{2.5}污染对我国健康负担和经济损失的影响

李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕

PM_{2.5}

• 中风

PM_{2.5}控制目标
健康经济效益

• 冠心病

• 呼吸系统疾病

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年4月

第42卷 第4期
Vol.42 No.4

目次

京津冀及周边地区秋冬季大气污染物排放变化因素解析	唐倩, 郑博, 薛文博, 张强, 雷宇, 贺克斌 (1591)
珠江三角洲大气光化学氧化剂(O_3)与 $PM_{2.5}$ 复合超标污染特征及气象影响因素	颜丰华, 陈伟华, 常鸣, 王伟文, 刘永林, 钟部卿, 毛敬英, 杨士士, 王雪梅, 刘焯芳 (1600)
广州市臭氧污染溯源:基于拉格朗日光化学轨迹模型的案例分析	裴成磊, 牟江山, 张英南, 申恒青, 陈玉茹, 黄杰生, 丁浩然, 李成柳 (1615)
运城秋冬季大气细粒子化学组成特征及来源解析	赵清, 李杏茹, 王国选, 张兰, 杨阳, 刘永桥, 孙宁宁, 黄禹, 雷文凯, 刘新罡 (1626)
降雪后24 h内大气中多环芳烃的变化规律	范慧泽, 祝富杰, 胡鹏持, 马万里 (1636)
道路扬尘中 $PM_{2.5}$ 粒度乘数的测定方法及特征	李冬, 陈建华, 张月帆, 高忠阳, 高健, 张凯, 竹双 (1642)
铸造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	高爽, 李时蓓, 伯鑫, 李厚宇, 舒木水, 谈默, 屈加豹, 雷团团 (1649)
燃煤电厂和垃圾焚烧电厂燃烧产物中卤代多环芳烃的赋存特征和毒性风险	倪秀峰, 王儒威, 蔡飞旋, 蔡家伟 (1660)
兰州市春季微生物气溶胶浓度、粒径及细菌群落结构分布特性	赵炜, 李杰, 谢慧娜, 张莉红, 王亚娥 (1668)
大气污染排放格局优化方法及案例	李敏辉, 廖程浩, 常树诚, 张永波, 杨柳林, 曾武涛 (1679)
$PM_{2.5}$ 污染对我国健康负担和经济损失的影响	李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕 (1688)
基于多同位素的不同土地利用区域水体硝酸盐源解析	金赞芳, 胡晶, 吴爱静, 李光耀, 张文辽, 李非里 (1696)
新疆叶尔羌河流域地表水水化学特征及控制因素	张杰, 周金龙, 曾妍妍, 涂治, 纪媛媛, 孙英, 雷米 (1706)
漓江流域水体中重金属污染特征及健康风险评价	黄宏伟, 肖河, 王敦球, 席北斗, 孙晓杰, 李洁月, 李向奎 (1714)
近20年来鄱阳湖流域泛滥平原沉积物微量元素含量与污染变化	李括, 杨柯, 彭敏, 刘飞, 杨峥, 赵传冬, 成杭新 (1724)
汾河流域浅层地下水水化学和氢氧稳定同位素特征及其指示意义	刘鑫, 向伟, 司炳成 (1739)
会仙岩溶湿地地下水主要离子特征及成因分析	李军, 邹胜章, 赵一, 赵瑞科, 党志文, 潘民强, 朱丹尼, 周长松 (1750)
贵州威宁草海流域地下水水化学特征及无机碳通量估算	曹星星, 吴攀, 杨诗笛, 刘闪, 廖家豪 (1761)
辽宁典型海域表层海水中在用化学农药浓度水平与潜在生态风险	杜静, 胡超魁, 解怀君, 田甲申, 李爱, 谢晴, 吴金浩, 宋伦 (1772)
辽河流域土壤中微(中)塑料的丰度、特征及潜在来源	韩丽花, 徐笠, 李巧玲, 陆安祥, 殷敬伟, 田佳宇 (1781)
津冀辽地区典型湖库沉积物PAHs污染特征及来源解析	吴鹏, 鲁逸人, 李慧, 郑天娇子, 程云轩, 焦立新 (1791)
环太湖河流及湖体中有机磷酸酯的污染特征和风险评价	张文萍, 张振飞, 郭昌胜, 吕佳佩, 邓洋慧, 张恒, 徐建 (1801)
太湖表层水体典型抗生素时空分布和生态风险评价	丁剑楠, 刘舒娇, 邹杰明, 石溪哲, 邹华, 史红星 (1811)
淮河流域南四湖可挥发性有机物污染特征及风险评价	程云轩, 高秋生, 李捷, 李慧, 吴鹏, 焦立新 (1820)
三亚河沉积物PAHs和PCBs的分布、来源及风险评价	詹咏, 韦婷婷, 叶汇彬, 董滨, 张领军, 黄远东 (1830)
三峡库区非点源污染氮磷负荷时空变化及其来源解析	李明龙, 贾梦丹, 孙天成, 褚琳, 李朝霞 (1839)
反硝化细菌、硝酸钙和锆改性沸石联用对底泥中氮磷迁移转化的影响及硝态氮释放风险评估	辛慧敏, 李建伟, 詹艳慧 (1847)
锁磷剂联合好氧反硝化菌修复富营养化水体	李炳堂, 周志勤, Ravi Naidu, 胡智泉, 郭大滨, 陈嘉鑫 (1861)
太湖蓝藻胞内有机质的微生物降解	张巧颖, 孙伟, 杜瑛珣, 巩小丽 (1870)
青藏高原拉萨河流域附石藻类群落结构特征及其驱动因子分析	魏俊伟, 李鸿然, 汪兴中, 齐文华, 汪洋, 赵彬洁, 谭香, 张全发 (1879)
基于EEMs与UV-vis分析苏州汛期景观河道中DOM光谱特性与来源	何杰, 朱学惠, 魏彬, 李学艳, 汤如涛, 林欣, 周飞, 司壮壮 (1889)
老化前后轮胎磨损微粒与聚氯乙烯微粒对抗生素的吸附-解吸行为	范秀磊, 邹峰峰, 刘加强, 李莹, 刘强, 侯俊 (1901)
磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮	王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 赵元添, 杨娅, 陈永志, 马娟 (1913)
城市污水处理厂进水氨氧化菌对活性污泥系统的季节性影响	于莉芳, 汪宇, 滑思思, 李韧, 张兴秀, 惠晓飞 (1923)
基于粒径分化的厌氧氨氧化污泥性能与微生物多样性分析	王晓瞳, 杨宏 (1930)
ClO_2 消毒工艺对污水处理厂出水超级耐药基因的影响	程春燕, 李海北, 梁永兵, 师丹阳, 陈郑珊, 杨栋, 焦巧瑞, 邵一帆, 李君文, 金敏 (1939)
微塑料PES与2,4-DCP复合污染对厌氧污泥胞外聚合物与微生物群落的影响	林旭萌, 宿程远, 吴淑敏, 黄嫒, 邓雪, 林香凤, 黄尊, 魏佳林 (1946)
城镇污水处理厂污泥泥质监测及资源化风险评价	李娟, 李金香, 杨妍妍 (1956)
气候变暖对冻结期黑土碳氮循环关键过程及指标的影响	王子龙, 刘传兴, 姜秋香, 李世强, 柴迅 (1967)
沼液秸秆联用对滨海围垦田土壤重金属迁移及形态变化的影响	王伟, 周珺楠, 汤逸帆, 申建华, 韩建刚 (1979)
地块尺度城市土地质量地球化学调查方法:以雄安新区起步区为例	周亚龙, 郭志娟, 刘飞, 韩伟, 孔牧, 赵传冬, 刘爱涛, 彭敏, 王乔林, 王成文 (1989)
雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析	周亚龙, 杨志斌, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟 (2003)
地质背景农田土壤下不同水稻品种对Cd的累积特征及影响因素	代子雯, 方成, 孙斌, 魏志敏, 胡锋, 李辉信, 徐莉 (2016)
不同外源硒对镉污染土壤中小白菜生长及镉吸收的影响	刘杨, 齐明星, 王敏, 刘娜娜, Pornpimol Kleawsampanjai, 周菲, 翟辉, 王梦柯, 任蕊, 梁东丽 (2024)
影响不同农作物镉富集系数的土壤因素	陈洁, 王娟, 王怡雯, 姚启星, 苏德纯 (2031)
Cd胁迫下不同外源植物激素对水稻幼苗抗氧化系统及Cd吸收积累的影响	张盛楠, 黄益宗, 李颜, 保琼莉, 黄永春 (2040)
不同有机物料对水稻根表铁膜及砷镉吸收转运的影响	李开叶, 赵婷婷, 陈佳, 赵秀兰 (2047)
铜尾矿坝及其周边土壤真菌群落结构与功能多样性	陈建文, 张红, 李君剑, 刘勇 (2056)
微生物群落驱动AM真菌、生物炭及联合改良沙化土壤作用潜力	张哲超, 杨久扬, 郝百惠, 郝利君, 罗俊清, 李雪, 刁风伟, 张璟霞, 郭伟 (2066)
动物粪便施肥措施促进耐药基因在粪便-土壤-蔬菜之间的散播	张红娜, 董梦洁, 周玉法, 孙佳欣, 常美洁, 翟真真 (2080)
区域水生态文明建设绩效评价及障碍诊断模型的建立与应用	万炳彤, 鲍学英, 赵建昌, 李爱春 (2089)
《环境科学》征订启事(1738) 《环境科学》征稿简则(1790) 信息(1860, 1878, 1900)	

燃煤电厂和垃圾焚烧电厂燃烧产物中卤代多环芳烃的赋存特征和毒性风险

倪秀峰¹, 王儒威^{2,3,*}, 蔡飞旋², 蔡家伟²

(1. 浙江大学环境与资源工程学院, 杭州 310058; 2. 暨南大学环境学院, 广州 511443; 3. 中国矿业大学煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 徐州 221116)

摘要: 研究了燃煤电厂和垃圾焚烧电厂燃烧产物中卤代多环芳烃 (HPAHs) 的赋存特征、生成机制和毒性效应。结果表明, 燃煤电厂和垃圾电厂飞灰中氯代 PAHs (Cl-PAHs) 的含量为 $1.06 \sim 1.67 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.76 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 溴代 PAHs (Br-PAHs) 的含量为 $26.4 \sim 44.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $6.31 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 垃圾电厂飞灰中 Cl-PAHs 的含量明显高于燃煤电厂, 主要是因为生活垃圾中含有大量的聚氯乙烯为代表的塑料。来自煤粉炉的飞灰中 Br-PAHs 和 Cl-PAHs 的含量明显低于循环流化床燃煤飞灰, 主要是因为煤粉炉具有更高的燃烧温度和燃烧效率。燃煤电厂飞灰中主要为 7-BrBaA 和 9-ClPhe; 垃圾电厂除尘器飞灰中 Br-PAHs 主要为 9-BrPhe 和 2-ClAnt。7-BrBaA 和 9,10-Br₂Ant 在燃煤电厂除尘器飞灰的含量远高于其在底灰和脱硫石膏的含量, 但摩尔质量相对较小的 2-BrFle 在飞灰、底灰和脱硫石膏中的含量相近。垃圾电厂除尘器飞灰经过半干法脱酸后 Br-PAHs 的含量减少 50% 以上, 但是经过螯合剂稳固化作用之后飞灰中 Br-PAHs 的含量明显升高。Pearson 相关分析结果表明, 燃煤电厂不同燃烧产物的 HPAHs 生成机制相同, 而垃圾焚烧电厂不同产物中 HPAHs 具有不同的生成机制, 飞灰螯合化过程导致 HPAHs 的二次生成。垃圾电厂除尘器飞灰中 HPAHs 的 TEQs 值 ($10.0 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 与燃煤电厂相近 ($8.87 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。对于垃圾电厂不同燃烧产物, 脱酸工艺能够显著去除 7-BrBaA 从而降低飞灰的 TEQ 值, 而飞灰螯合化后 TEQ 值达到螯合前的 5.4 倍。燃煤电厂的飞灰因年产量较大, 且总 HPAHs 的 TEQs 值相对较高, 对其处理和资源化利用应考虑 HPAHs 带来的生态风险。

关键词: 燃煤电厂 (CFPP); 垃圾焚烧电厂 (WIPP); 燃烧产物; 脱酸工艺; 卤代多环芳烃 (HPAHs)

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)04-1660-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202007298

Emission Characteristics and Toxicity Effects of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal-Fired and Waste Incineration Power Plants

NI Xiu-feng¹, WANG Ru-wei^{2,3,*}, CAI Fei-xuan², CAI Jia-wei²

(1. College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 511443, China; 3. Key Laboratory of Coal Processing & Efficient Utilization, Ministry of Education, University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Coal-fired power plants (CFPPs) and waste incineration power plants (WIPPs) represent a large portion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) sources in the environment, among which halogenated PAHs (HPAHs) are more toxic to the human body compared with their corresponding parent PAHs. In the current work, we investigated the occurrence, formation mechanism, and toxicity effects of HPAHs in the coal and waste combustion products from three CFPPs and one WIPP. The results indicate that the contents of chlorinated PAHs (Cl-PAHs) in the fly ash from the CFPPs and WIPP were $1.06 \sim 1.67 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $2.76 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, and the contents of brominated PAHs (Br-PAHs) in the fly ash from the CFPPs and WIPP were $26.4 \sim 44.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $6.31 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The HPAH contents in the fly ash from the WIPP were significantly higher than those from the CFPPs primarily due to the abundant plastics in the domestic waste, represented by polyvinyl chloride, resulting in the formation of Cl-PAHs during combustion. The HPAH contents in the fly ash from the pulverized coal-fired (PC) boiler were significantly higher than those from the circulating fluidized bed (CFB) boiler mostly due to the higher combustion temperature operated in the PC boiler. The HPAHs in the fly ash from coal combustion were predominantly 7-BrBaA and 9-ClPhe, and those from domestic combustion were predominantly 9-BrPhe and 2-ClAnt. In addition, the contents of 7-BrBaA and 9,10-Br₂Ant in the coal combustion fly ash were significantly higher than those in domestic waste combustion fly ash, whereas 2-BrFle exhibited a contrasting profile. The content of Br-PAHs in the fly ash treated by semi-dry deacidification was twice that in dust removal fly ash but significantly increased in the chelating agent stabilization fly ash. The Pearson correlation analysis indicated that the formation mechanism of Cl-PAHs and Br-PAHs were the same but a secondary formation of HPAHs during the chelating agent stabilization of the fly ash was deduced. The TEQ values of the HPAHs in the fly ash ($8.87 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) from the WIPP were similar to those in the fly ash from the CFPPs ($10.0 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), which were significantly reduced in the fly ash treated by semi-dry deacidification due to the removal of 7-BrBaA. Moreover, the TEQ

收稿日期: 2020-07-30; 修订日期: 2020-09-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41773099); 国家重点研发计划项目 (2016YFC0201600)

作者简介: 倪秀峰 (1995 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气多环芳烃的环境地球化学, E-mail: nxiufeng@163.com

* 通信作者, E-mail: wangruwei@jnu.edu.cn

values of the HPAHs in the fly ash increased 5.4 times after the chelating agent stabilization. The ecological risk should be considered for the CFPP fly ash due to their massive amount of discharge and high TEQ values.

Key words: coal-fired power plant (CFPP); waste incineration power plant (WIPP); combustion products; de-acidification process; halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAHs)

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类环境中普遍存在的有机污染物,其主要来源是以垃圾焚烧和燃煤为代表的能源和化工生产过程中有机物质不完全燃烧所排放^[1~3]. 近年来,欧洲、日本和美国等发达国家或地区的 PAHs 排放量在逐渐下降^[4~6]. 但是,自 20 世纪 90 年代初,全球 PAHs 排放总趋势保持恒定,原因之一是以中国和印度为代表的发展中国家 PAHs 排放量不断增加^[7,8]. 中国卫生统计数据已经证实,我国大气 PAHs 污染日趋加重的近 30 年间,肺癌的发生率也呈倍数增长^[9]. 有学者曾对大气 PAHs 污染带来的肺癌风险进行评估,结果表明我国因室外大气 PAHs 污染造成的增量终生肺癌风险平均值为 1.6%,在极端高风险地区该值高达 44%^[10].

卤代多环芳烃 (halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons, HPAHs) 是一个或多个氢原子被氯或溴原子取代的 PAHs 衍生物. HPAHs 与剧毒有机氯化物 (如二苯并呋喃、联苯和多氯二苯并对二噁英) 的结构相似,且具有类似二噁英的生物毒性^[11]. 环境中 HPAHs 主要来自于垃圾焚烧、汽车尾气排放和电子垃圾拆解^[12]. HPAHs 的辛醇-水分配系数比对应的母体 PAHs 更大,因而比对应的母体 PAHs 更亲脂,也更容易在生物体内蓄积,可能具有更大的生物放大作用. 因此,HPAHs 的人体暴露带来的癌症风险可能会比对应的母体 PAHs 更高. 虽然前人针对环境中 HPAHs 的赋存状态、源解析和健康风险等方面进行过研究^[13~15],但与母体 PAHs、二噁英和多氯联苯等致癌性半挥发有机污染物相比,HPAHs 的排放特征的研究非常有限.

前人研究表明,垃圾焚烧电厂燃烧产物中

HPAHs 的赋存特征受到炉温和锅炉类型等因素的影响,飞灰中以 1-ClPy 和 6-ClBaP 为主,且小于在底灰中的含量;不同类型锅炉燃烧产物中 Cl-PAHs 的含量也不同,且与母体 PAHs 之间相关性显著^[16~19],但燃烧产物中 Br-PAHs 的含量与母体 PAHs 之间无显著相关,这表明垃圾焚烧过程中 Cl-PAHs 可能来自于母体 PAHs 的氯化作用. 有研究发现,垃圾焚烧电厂排放烟气中 Cl-PAHs 的含量远高于其在大气中的含量,并且 HPAHs 的组成与城市母体大气中 PAHs 的组成特征相似,主要来自于垃圾焚烧. 鉴于未来很长时期内我国仍将以煤炭作为主要能源,以及城市垃圾用来燃烧发电的快速发展^[20~22],针对电厂燃煤和垃圾焚烧过程排放 PAHs 及其衍生物的研究具有重要的科学和现实意义. 本文对采自安徽省不同类型燃煤电厂和垃圾焚烧电厂的燃烧产物中 HPAHs 的含量、组成、生成机制和毒性效应进行研究,以期为工业锅炉燃煤和生活垃圾焚烧过程排放毒害有机污染物的预测和控制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究电厂概况

2018 年安徽省发电量为 2726 亿 kW·h,其中火力发电占比约 92% (即 2519 亿 kW·h). 平均每日消耗原煤 48.63 万 t. 2017 年安徽省工业废气和烟尘的总排放量分别为 31 440 亿 m³ 和 222 100 t,其中合肥占比为 6.6% (2 070 亿 m³) 和 8.6% (13 600 t),淮南占比为 8.4% (2 640 亿 m³) 和 6.4% (15 000 t)^[23]. 因此,选取研究对象为合肥和淮南的 3 家燃煤电厂及 1 家垃圾焚烧电厂. 相关信息见表 1.

表 1 本实验采样的电厂信息¹⁾
Table 1 Basic information of sampling power plants

参数	煤电 1	煤电 2	煤电 3	垃圾电厂
燃料	煤	煤	煤	生活垃圾
锅炉类型	煤粉炉	循环流化床	循环流化床	循环流化床
燃烧量/t·a ⁻¹	5 388 000	411 500	161 500	730 000
机组容量/MW	1 200	15	9	25
大气污染控制设施	SCR + ESPs + WFGD + WESP	SNCR + IFSC + FFs	SNCR + IFSC + FFs	SNCR + FFs + SDA + FACF + CAS

1) SCR (selective catalytic reduction): 选择性催化还原脱硝; ESPs (electrostatic precipitators): 静电除尘器; WFGD (wet flue-gas desulfurization): 湿式脱硫塔; WESP (wet electrostatic precipitators): 湿式除尘器; SNCR (selective non-catalytic reduction): 选择性非催化还原; IFSC (in-furnace spraying calcium): 炉内喷钙脱硫; FFs (fabric filter): 袋式除尘器; SDA (semidry absorber): 半干法烟气脱硫; FACF (fixed activated carbon filter): 固定式活性炭过滤器; CAS (chelating agent stabilization): 螯合剂稳固化

1.2 样品采集

样品采自配有湿法脱硫和静电除尘装置的燃煤锅炉. 燃煤锅炉机组见图 1: 原煤采自炉前传送带; 底灰采自锅炉底部出灰口; 飞灰采自静电除尘器粗灰出口(A)和细灰出口(B); 石灰浆及脱硫产物(废渣、石膏和废液)采自湿法脱硫塔. 采样时间为每次 2 h 左右, 固体样品每次采集量为 1 kg 左右, 于聚氯乙烯袋中密封保存, 液体样品每次采集量约 5 kg, 于聚乙烯瓶中储存.

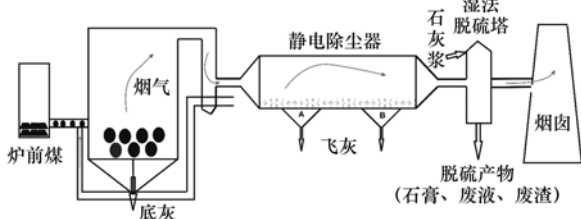


图 1 燃煤锅炉机组采样点示意
Fig. 1 Schematic diagram of boiler generator set

1.3 样品前处理

称取固体样品 5 g, 使用 30 mL 正己烷和二氯甲烷的混合液(3:1, 体积比)超声萃取 3 次(萃取时间分别为 30、20 和 10 min). 将 3 次超声萃取液共 90 mL 倒入鸡心瓶, 再经旋转蒸发将萃取液浓缩至 2 mL. 然后将浓缩后的萃取液转移至已经用 10 mL 正己烷活化后的纯化柱(Mega BE-C18, Agilent Technologies Inc), 并用 20 mL 正己烷和二氯甲烷(7:3, 体积比)的混合液冲洗纯化柱. 最后将收集到的洗脱液再次旋转蒸发, 并转移到细胞瓶, 用氮吹将

洗脱液定容至 1 mL. 定容后贴标签并封口. 将内标(*p*-terphenyl-*d*₁₄ 和 2-fluoro-1,1-biphenyl)在仪器分析前加入细胞瓶.

1.4 仪器分析

采用气相色谱-质谱联用仪(Shimadzu GC-MS-QP 2010)测定 8 种 HPAHs. 每 10 个样品需进行加标空白和实验室空白样品. 目标物在空白样品中的平均浓度小于 5 ng·mL⁻¹ 的最低校准浓度. 样品的替代标准回收率分别为 phenanthrene-*d*₁₀: (91 ± 28)%; naphthalene-*d*₈: (65 ± 22)%; chrysene-*d*₁₂: (67 ± 27)%; acenaphthene-*d*₁₀: (82 ± 31)%; perylene-*d*₁₂: (93 ± 30)%. 本文所有测量相关结果均未替代标准回收率或校正程序空白. 本研究的 8 种 HPAHs 的相关信息见表 1.

1.5 燃烧产物中 HPAHs 的毒性当量(TEQ)

目前关于 HPAHs 毒性当量因子的数据较缺乏, 仅有受到 HPAHs 影响后 YCM3 酵母细胞中芳香烃受体(AhR)的活性数据. 而相对于 YCM3 细胞, BaP 的效应值是 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin 的 1/60, 因此, 本研究各类燃烧产物中 HPAHs 的 TEQs 用下式计算:

$$TEQ = \sum (REP_{BaP} \times c_i) / 60$$

式中, *c_i* 表示 HPAHs 单体的平均浓度, REP_{BaP} 表示 HPAHs 单体相对于 Benzo[*a*]pyrene 的相对效应值(relative potency values, 表 2)^[24,25]. 由于目前部分 HPAHs 值的数据不全, 故燃烧产物实际毒性应大于计算值.

表 2 本研究的 8 种 HPAHs 的信息

Table 2 Information of eight HPAHs in this study

名称	缩写	相对分子质量	环数	分子式	相对效应值 ^[24,25]
2-氯蒽(2-chloroanthracene)	2-ClAnt	212.7	2	C ₁₄ H ₉ Cl	0.10
9-氯菲(9-chlorophenanthrene)	9-ClPhe	212.7	2	C ₁₄ H ₉ Cl	0.03
2-溴茚(2-bromofluorene)	2-BrFle/2-BrFlu	245.1	2	C ₁₃ H ₉ Cl	0.02
9,10-二氯蒽(9,10-dichloroanthracene)	9,10-Cl ₂ Ant	247.1	2	C ₁₄ H ₈ Cl	0.20
9-溴蒽(9-bromoanthracene)	9-BrAnt	257.1	2	C ₁₄ H ₉ Br	0.01
9-溴菲(9-bromophenanthrene)	9-BrPhe	257.1	2	C ₁₄ H ₉ Br	0.02
7-溴苯并[<i>a</i>]蒽(7-bromobenz[<i>a</i>]anthracene)	7-BrBaA	307.2	3	C ₁₈ H ₉ Br	0.84
9,10-二溴蒽(9,10-dibromoanthracene)	9,10-Br ₂ Ant	336.0	2	C ₁₄ H ₉ Br ₂	— ¹⁾

1) “—”表示文献中没有相关数据

1.6 数据处理与分析

本研究使用 SPSS 25.0 进行 Pearson 相关分析检验 HPAHs 之间的关系. 使用主成分分析(PCA)分析比较燃烧产物中的 HPAHs 和不同种类 HPAHs 的来源. 本文中的图表在 Sigmaplot 12.5 和 Excel 2017 中制作完成.

2 结果与讨论

2.1 燃煤产物中 HPAHs 的含量和组成特征

图 2 所示为煤电厂和垃圾电厂除尘器飞灰中 HPAHs 的含量和组成. 飞灰中 Cl-PAHs 的含量分别为煤电厂 1: 1.06 ng·g⁻¹, 煤电厂 2: 1.67 ng·g⁻¹,

煤电厂 3: $1.56 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 垃圾电厂: $2.76 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 飞灰中 Br-PAHs 的含量分别为煤电厂 1: $43.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 煤电厂 2: $44.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 煤电厂 3: $26.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 垃圾电厂: $6.31 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 垃圾电厂除尘器飞灰中 Cl-PAHs 的含量明显高于燃煤电厂飞灰中的含量 ($P < 0.05$), 该情况与 Br-PAHs 相反, 主要是因为生活垃圾中含有大量的聚氯乙烯为代表的塑料, 其燃烧过程会生成 Cl-PAHs^[26]. 不同燃煤电厂飞灰中 Cl-PAHs 含量差异不显著 ($P > 0.05$), 但煤电厂 1 飞灰中 Br-PAHs 和 Cl-PAHs 的含量明显低于其余 2 个燃煤电厂, 这主要是因为煤电厂 1 的锅炉为煤粉炉, 该类型锅炉燃烧温度约为 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$; 而煤电厂 2 和煤电厂 3 为循环流化床炉, 该类型锅炉燃烧温度约为 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$. 较高的燃烧温度导致燃煤产物中 HPAHs 的含量相对较低^[27,28].

燃煤电厂飞灰中 HPAHs 的组成特征相似, 其中 Br-PAHs 均主要为 9-BrAnt, 占总 Br-PAHs 总含量比值(质量分数)为 $45.2\% \sim 96.5\%$, 其次为 9-BrPhe ($0.6\% \sim 34.6\%$)、9,10-Br₂Ant ($0.2\% \sim 21.7\%$)、2-BrFle ($1.9\% \sim 13.0\%$) 和 7-BrBaA ($0.2\% \sim 9.7\%$); 燃煤飞灰中 Cl-PAHs 均主要为 9-ClPhe, 占总 Cl-PAHs 总含量比值为 $49.19\% \sim 66.48\%$, 其次为 2-ClAnt ($22.3\% \sim 47.0\%$) 和 9,10-Cl₂Ant ($2.5\% \sim 11.2\%$). 与燃煤电厂飞灰中 HPAHs 的组成特征不同, 垃圾电厂除尘器飞灰中 Br-PAHs 主要为 9-

BrAnt (47.8%), 其次为 9,10-Br₂Ant (29.1%)、2-BrFle (14.7%)、9-BrPhe (4.7%) 和 7-BrBaA (3.8%); 另外, 垃圾电厂除尘器飞灰中 Cl-PAHs 主要为 2-ClAnt (51.39%), 其次为 9,10-Cl₂Ant (34.60%) 和 9-ClPhe (14.01%).

如图 3 所示, 燃煤电厂底灰和脱硫石膏中 Br-PAHs 的组成与飞灰中明显不同: 9-BrPhe 虽然在飞灰中占比较大, 但在燃煤底灰和脱硫石膏中的含量相对较低(分别为: $0.11 \sim 0.81 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$); 与 9-BrPhe 的分布特征相似, 9,10-Br₂Ant 在燃煤电厂除尘器飞灰中的含量约为其在底灰和脱硫石膏中含量的 $7.4 \sim 26.4$ 倍, 但摩尔质量相对较小的 2-BrFle 却在飞灰、底灰和脱硫石膏中的含量相近. 此二者的差异可能源于高分子量 Br-PAHs 更容易在静电除尘过程受到高压电场作用发生电离并吸附于飞灰中^[29,30]. 燃煤电厂底灰和脱硫石膏中 Cl-PAHs 均以 9-ClPhe 为主要化合物, 其相对比例为底灰: $22.9\% \sim 44.2\%$, 脱硫石膏: 56.6% , 这一点与其在燃煤飞灰中的分布特征相似, 但燃煤底灰和脱硫石膏中的 9,10-Cl₂Phe 的相对含量占比均明显小于其在飞灰中的相对含量(图 2 和图 3).

如图 4 所示, 垃圾电厂底灰中 Br-PAHs 的含量 ($25.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 明显高于其在除尘器飞灰中的含量 ($6.31 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 其原因可能是循环流化床锅炉反复

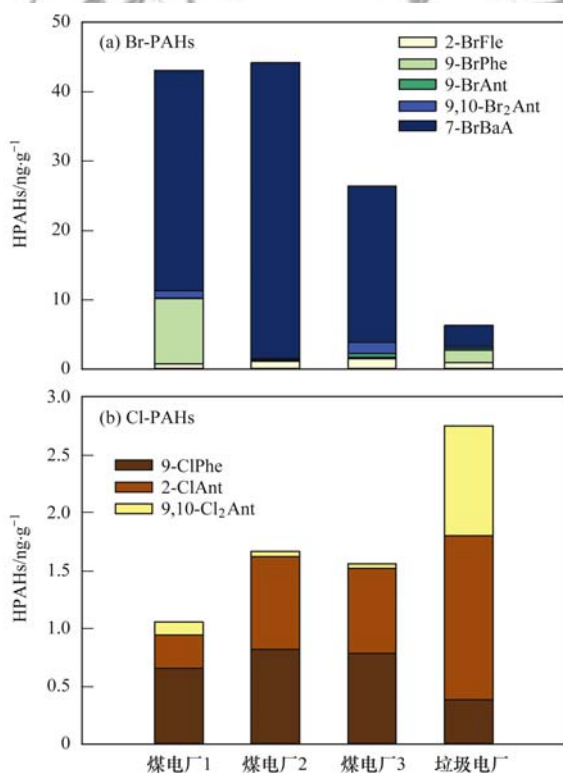


图 2 不同飞灰中 HPAHs 单体的含量

Fig. 2 Contents of individual HPAHs in different fly ash samples

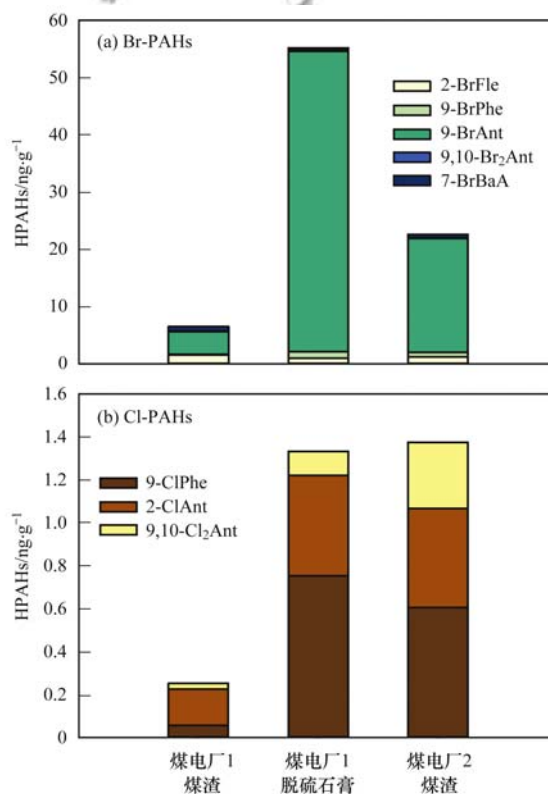


图 3 燃煤电厂各燃烧产物中 HPAHs 单体的含量

Fig. 3 Contents of individual HPAHs in combustion products of coal fired power plants

回炉的燃烧方式导致 Br-PAHs 向底灰富集^[28]. 飞灰经过半干法脱酸, Br-PAHs 的含量减少 50% 以上, 主要是因为 Br-PAHs 在物质交换作用过程中迁移至脱硫石膏中 ($17.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 但是飞灰经过螯合剂稳固化作用之后, Br-PAHs 的含量加倍, 且 9,10-Br₂Ant 含量明显升高; 此外, 飞灰和螯合化飞灰中 9-BrPhe 和 2-BrFle 的总占比在脱酸后较高, 分别达到 43.1% 和 59.1%. 飞灰经过活性炭吸附之后, 其含量水平与脱硫石膏相当 ($19.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$).

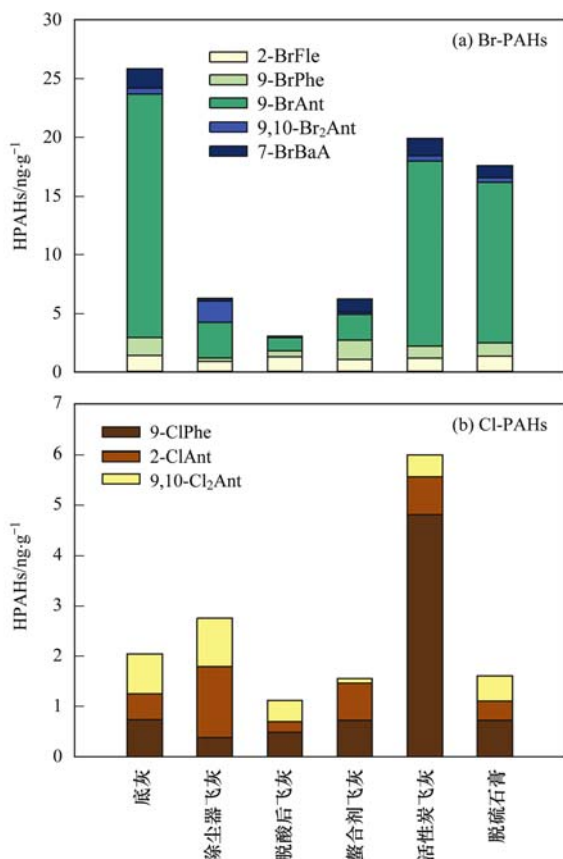


图 4 垃圾焚烧电厂各燃烧产物中 HPAHs 单体的含量

Fig. 4 Contents of individual HPAHs in combustion products of waste incineration power plants

垃圾电厂不同燃烧产物中 Cl-PAHs 的分布特征表明, 活性炭飞灰中 Cl-PAHs 的含量 ($6.01 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 是除尘器飞灰 ($2.76 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 2.2 倍, 且活性炭飞灰中 Cl-PAHs 的含量远大于脱酸飞灰和脱硫石膏 (图 4), 这说明活性炭吸附作用是导致脱酸后 Cl-PAHs 含量下降的重要因素. 垃圾电厂不同燃烧产物中 Cl-PAHs 的组成特征表明, 除尘器飞灰 Cl-PAHs 以 2-ClAnt 为主, 9-ClPhe 则在脱酸飞灰和底灰中的含量更高; 此外, 9,10-Cl₂Ant 在各燃烧产物中的相对含量占比均较低 (5.8%~39.0%).

2.2 燃烧产物中 HPAHs 的生成机制

利用 Pearson 相关分析对垃圾电厂飞灰中 HPAHs 的相关性进行分析, 发现 Cl-PAHs 单体之间

和 Br-PAHs 单体之间相关性显著, 但 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 之间的相关性不显著, 这表明垃圾电厂 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的生成机制可能不一致. 垃圾电厂飞灰相关矩阵的 3 个特征值为 $\lambda_1 = 3.520$ 、 $\lambda_2 = 1.673$ 和 $\lambda_3 = 1.213$, 3 个成分对方差的贡献分别为 44.0%、20.9% 和 15.2%, 其中 PC1 的特点是因子变量于 2-BrFle、7-BrBaA 和 9-BrPhe 等母体 PAHs 不为 Ant 的 HPAHs 浓度出现较高的正载荷; PC2 在 7-BrBaA、9-BrPhe、9-ClPhe 和 2-ClAnt 等载荷较高, 这与螯合后飞灰增加 HPAHs 的类别相对应, 所以 PC2 表征以螯合剂为主的添加物对垃圾电厂的贡献; PC3 在 9-BrAnt 和 9,10-Cl₂Ant 等对光化学敏感的卤化蒽浓度上存在较高的载荷^[31]. 所以 PC1 可以被解释为非光化学过程产生 HPAHs, 这再次证明垃圾电厂燃烧产物中 HPAHs 具有不同的生成机制.

图 5 所示为煤电厂 3 除尘器飞灰中 HPAHs 的 PCA 源解析结果. 燃煤飞灰相关矩阵特征值 $\lambda = 6.752$, 该成分对方差的贡献为 84.4%, 矩阵特征值其特征化合物为全部 8 种 HPAHs (其中 2-BrFle、7-BrBaA、9,10-Br₂Ant、9,10-Cl₂Ant、9-BrPhe 和 9-ClPhe), 这证明燃煤电厂飞灰中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 生成机制一致.

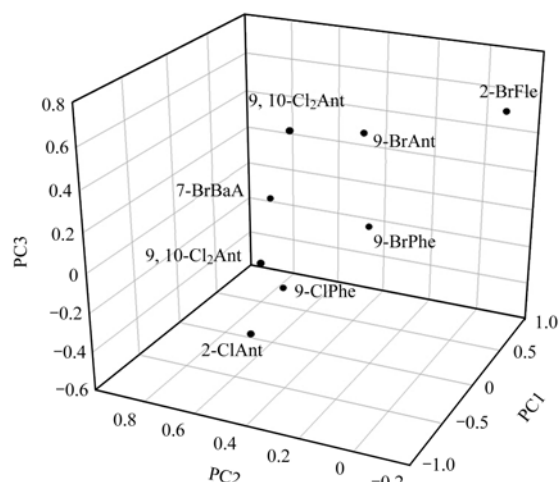


图 5 煤电厂 3 的三维因子载荷

Fig. 5 PCA results of coal power plant 3

对燃煤产物的 HPAHs 的相关性分析表明, 不同燃煤产物中 HPAHs 单体间的相关性显著. 特征值 $\lambda_1 = 5.865$ 的 PC1 主成分对方差的贡献为 97.8%, 各燃烧产物在 PC1 上载荷都很高, 表明各燃煤电厂不同燃烧产物中 HPAHs 的生成机制一致. 对垃圾电厂各燃烧产物进行主成分分析, 通过计算公因子方差, 提取主成分, 降维数据, 得到特征值 $\lambda_1 = 5.465$ 和 $\lambda_2 = 0.835$. 提取 PC1 和 PC2, 解释超过 90% 的主成分. 选取相关系数大于 0.1 的数据进行主成分分析, 发现 PC1 对所有燃烧产物解读较好, 但 PC2 对

飞灰中 HPAHs 有更好的解释. 结合 2.1 节的结论, 认为垃圾电厂不同燃烧产物的 HPAHs 生成机制相同, 而飞灰螯合化过程导致 HPAHs 的二次生成.

2.3 燃烧产物中 HPAHs 的 TEQs

图 6 所示为电厂燃烧产物中 HPAHs 的 TEQs, 虽然不同燃煤电厂飞灰中 HPAHs 的含量相似, 但是其 TEQs 值具有明显的差异性 ($P < 0.05$), 分别为 煤电厂 1: $8.87 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 煤电厂 2: $10.9 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 煤电厂 3: $15.0 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (表 3). 垃圾电厂除尘器飞灰中 HPAHs 含量虽然明显低于燃煤电厂, 但其 TEQs 值 ($10.0 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 与燃煤电厂相近, 主要原因是具有较大相对效应值的 7-BrBaA (0.84) 对燃煤电厂和垃圾电厂的 TEQs 值贡献较大, 其在燃煤电厂和垃圾电厂飞灰 TEQs 值的占比为 13.2%~56.7% 和 33.7%. 此外, 9-BrAnt 对燃煤电厂飞灰 TEQs 值贡献较大, 9,10-Cl₂Ant 贡献较小, 这一情况与垃圾电厂除尘器飞灰相反. 对于垃

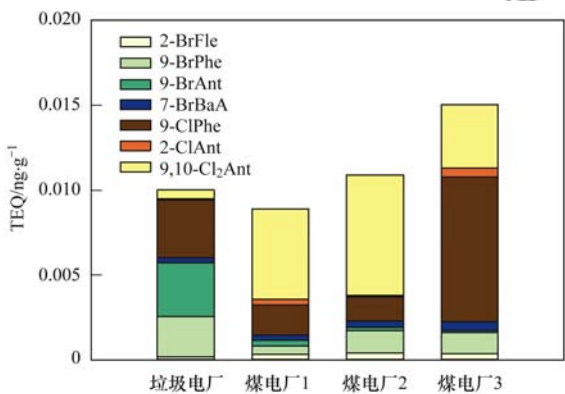


图 6 电厂飞灰的 HPAHs 毒性当量值
Fig. 6 TEQ values of individual HPAHs in fly ash from different power plants

圾电厂不同燃烧产物, 脱酸工艺能够显著去除 7-BrBaA 从而降低飞灰的 TEQs 值, 而飞灰螯合化后虽然 9,10-Cl₂Ant 的含量显著降低, 但 7-BrBaA 的含量显著升高, TEQs 值达到螯合前的 5.4 倍. 活性炭吸附和氢氧化钙脱硫作用显著去除飞灰中的 7-BrBaA 和 9-BrBaA, 从而降低 TEQs 值 (图 7).

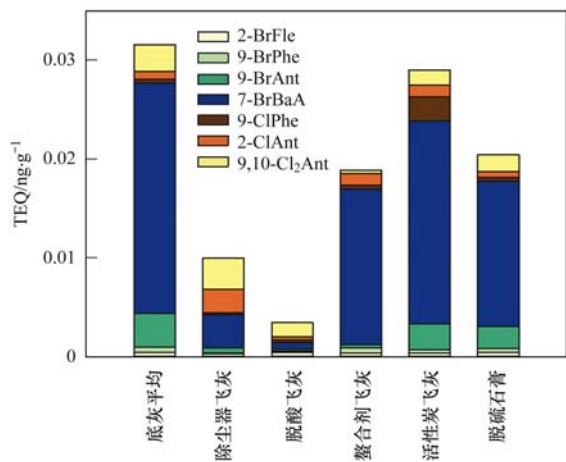


图 7 垃圾焚烧电厂燃烧产物中 HPAHs 毒性当量
Fig. 7 TEQ values of individual HPAHs in combustion products from waste incineration power plants

2.4 不同燃煤产物 HPAHs 的排放量

表 3 为燃煤电厂和垃圾电厂燃烧产物的年生产量、HPAHs 的含量和 HPAHs 的年排放量. 从中可知, 垃圾电厂飞灰脱酸后和螯合化后 HPAHs 的总含量与脱硫石膏中 HPAHs 的含量相当, 活性炭对 Br-PAHs 吸附作用不强, 因而其处理的飞灰中 HPAHs 的含量水平不高. 燃煤电厂的飞灰因年产量较大, 且总 HPAHs 的 TEQs 值相对较高, 对其处理和资源化利用应考虑 HPAHs 带来的生态风险.

表 3 燃烧产物中 HPAHs 的含量、TEQs 和年排放量

Table 3 HPAHs concentrations in combustion products and their annual discharge amounts

电厂	产物	HPAHs 含量 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	TEQs $\times 10^{-3}$ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	年产量/ $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	年排放量/ $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$
煤电厂 1	飞灰	44.2	8.87	2 000 000	88 320 000
	底灰	6.85	12.7	500	3 430
	脱硫石膏	56.5	13.8	27	1 530
煤电厂 2	飞灰	45.8	10.9	53 700	2 460 000
	底灰	24.0	13.4	16	380
煤电厂 3	飞灰	27.9	15.0	72 000	2 010 900
	脱酸飞灰	4.17	3.47	22 200	92 500
垃圾电厂	螯合飞灰	7.76	18.9	29 000	225 000
	活性炭	25.9	29.0	350	9 080
	脱硫石膏	19.3	20.5	7 414	142 500

3 结论

(1) 垃圾电厂除尘器飞灰中 Cl-PAHs 的含量明显高于燃煤电厂飞灰中的含量 ($P < 0.05$), 主要是

因为生活垃圾中含有大量的聚氯乙烯为代表的塑料燃烧过程生成 Cl-PAHs; 煤电厂 1 飞灰中 Br-PAHs 和 Cl-PAHs 的含量明显低于其余 2 个燃煤电厂, 主要是因为煤粉炉燃烧温度和燃烧效率更高.

(2)燃煤电厂飞灰中 HPAHs 的组成主要为 7-BrBaA 和 9-ClPhe,垃圾电厂除尘器飞灰中 Br-PAHs 主要为 9-BrPhe 和 2-ClAnt;燃煤电厂底灰和脱硫石膏中 Br-PAHs 的组成与飞灰中明显不同,燃煤电厂底灰和脱硫石膏中 Cl-PAHs 均以 9-ClPhe 为主要化合物,这一点与其在燃煤飞灰中的分布特征相似,但燃煤底灰和脱硫石膏中的 9,10-Cl₂Phe 的相对含量占比均明显小于其在飞灰中的相对含量。

(3)垃圾电厂底灰中 Br-PAHs 的含量明显高于除尘器飞灰,但是经过螯合剂稳固化作用之后,Br-PAHs 的含量加倍;飞灰经过活性炭吸附之后,其含量水平与脱硫石膏相当;活性炭飞灰中 Cl-PAHs 的含量是除尘器飞灰的约 2 倍,且活性炭飞灰中 Cl-PAHs 的含量远大于脱酸飞灰和脱硫石膏。

(4)垃圾电厂飞灰中 HPAHs 的相关性分析表明,Cl-PAHs 单体之间和 Br-PAHs 单体之间相关性显著,但 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 之间的相关性不显著。主成分分析结果显示 PC1 载荷较高的 PAHs 为 2-BrFlu、7-BrBaA 和 9-BrPhe 等母体 PAHs 不为 Ant 的 HPAHs,它们被解释为非光化学过程产生 HPAHs,证明垃圾电厂燃烧产物中 HPAHs 具有不同的生成机制。

(5)垃圾电厂除尘器飞灰中 HPAHs 的 TEQs 值与燃煤电厂相近,主要源于 7-BrBaA 的贡献;9-BrAnt 对燃煤电厂飞灰 TEQs 值贡献较大,9,10-Cl₂Ant 贡献较小,这一情况与垃圾电厂除尘器飞灰相反。脱酸工艺能够显著降低飞灰的 TEQs 值,而飞灰螯合化后 TEQs 值达到螯合前的 5.4 倍;活性炭吸附和氢氧化钙脱硫作用能够显著降低其 TEQs 值。

致谢:感谢北京大学深圳研究生院和中国科技大学地球和空间科学学院对本研究的支持。倪宏刚研究小组在卤代多环芳烃测试方面提供帮助,魏勇、王继忠和袁晶晶等在采样和实验方面提供帮助,在此一并致谢!

参考文献:

- [1] Tang T G, Cheng Z N, Xu B Q, *et al.* Triple isotopes ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$, and $\Delta^{14}\text{C}$) compositions and source apportionment of atmospheric naphthalene: a key surrogate of intermediate-volatility organic compounds (IVOCs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(9): 5409-5418.
- [2] Wang S Q, Wang W J, Wu C C, *et al.* Low tar level does not reduce human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental tobacco smoke [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(2): 1075-1081.
- [3] 薛国艳,王格慧,吴灿,等. 长三角背景点夏季大气 PM_{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 554-563.
Xue G Y, Wang G H, Wu C, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of *n*-alkanes and PAHs in summertime PM_{2.5} at background site of Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 554-563.
- [4] Boitsov S, Klungsøyr J, Jensen H K B. Background concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in deep core sediments from the Norwegian Sea and the Barents Sea: a proposed update of the OSPAR Commission background values for these sea areas [J]. *Chemosphere*, 2020, **251**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126344.
- [5] Herzig R, Lohmann N, Meier R. Temporal change of the accumulation of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lichens in Switzerland between 1995 and 2014 [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(11): 10562-10575.
- [6] Martinez-Swatson K, Mihály E, Lange C, *et al.* Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in Greenland using historical moss herbarium specimens shows a decrease in pollution during the 20th century [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2020, **11**, doi: 10.3389/fpls.2020.01085.
- [7] Zhao Y, Wang L, Luo J M, *et al.* Deep learning prediction of polycyclic aromatic hydrocarbons in the high Arctic [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **53**(22): 13228-13245.
- [8] Shen H Z, Huang Y, Wang R, *et al.* Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(12): 6415-6424.
- [9] Lelieveld J, Evans J S, Fnais M, *et al.* The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale [J]. *Nature*, 2015, **525**(7569): 367-371.
- [10] Zhang Y X, Tao S, Shen H Z, *et al.* Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, **106**(50): 21063-21067.
- [11] Vuong Q T, Thang P Q, Nguyen T N T, *et al.* Seasonal variation and gas/particle partitioning of atmospheric halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and the effects of meteorological conditions in Ulsan, South Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **263**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114592.
- [12] Romanak K A, Wang S R, Stubbings W A, *et al.* Analysis of brominated and chlorinated flame retardants, organophosphate esters, and polycyclic aromatic hydrocarbons in silicone wristbands used as personal passive samplers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, **1588**: 41-47.
- [13] Jin R, Bu D, Liu G R, *et al.* New classes of organic pollutants in the remote continental environment-Chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons on the Tibetan Plateau [J]. *Environment International*, 2020, **137**, doi: 10.1016/j.envint.2020.105574.
- [14] 孙建林,常文静,陈正侠,等. 深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(5): 1513-1522.
Sun J L, Chang W J, Chen Z X, *et al.* Pollution of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matters of Shenzhen [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(5): 1513-1522.
- [15] 罗云,张保琴,任晓倩,等. 氯代多环芳烃的污染现状及毒性研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2017, **12**(3): 120-134.
Luo Y, Zhang B Q, Ren X Q, *et al.* Advances in the researches on the occurrence and toxicity of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, **12**(3): 120-134.

- [16] 吴海霞, 岳波, 孟棒棒, 等. 温度和含水率对村镇垃圾焚烧烟气中有机物排放的影响[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(1): 305-311.
Wu H X, Yue B, Meng B B, *et al.* The influence of temperature and moisture content on the release of organic pollutants in flue gas of rural solid waste (RSW) incineration [J]. China Environmental Science, 2020, **40**(1): 305-311.
- [17] Xu Y, Yang L L, Zheng M H, *et al.* Chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons from metallurgical plants[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(13): 7334-7342.
- [18] Saber A N, Zhang H F, Cervantes-Avilés P, *et al.* Emerging concerns of VOCs and SVOCs in coking wastewater treatment processes: distribution profile, emission characteristics, and health risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2020, **265**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114960.
- [19] Yang L L, Zheng M H, Zhao Y Y, *et al.* Unintentional persistent organic pollutants in cement kilns co-processing solid wastes[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **182**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109373.
- [20] 阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 等. 超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 126-134.
Ruan R H, Tan H Z, Duan Y F, *et al.* Particle removal characteristics of an ultra-low emission coal-fired power plant [J]. Environmental Science, 2019, **40**(1): 126-134.
- [21] 马仕君, 周传斌, 杨光, 等. 城市生活垃圾填埋场的物质存量特征及其环境影响: 以粤港澳大湾区为例[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5593-5603.
Ma S J, Zhou C B, Yang G, *et al.* Characteristics and environmental impacts of materials stored in municipal solid waste landfills: a case study of the Guangdong-Hong Kong-Macao greater bay area[J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5593-5603.
- [22] 袁晶晶, 宣春年, 王儒威, 等. 淮南燃煤电厂烟气中颗粒相和气相中多环芳烃的赋存特征[J]. 环境化学, 2018, **37**(6): 1382-1390.
Yuan J J, Da C N, Wang R W, *et al.* Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀-and gaseous phases of flue gases emitted from Huainan coal-fired power plant[J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(6): 1382-1390.
- [23] 安徽省统计局. 安徽统计年鉴 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019.
- [24] Ohura T, Sawada K I, Amagai T, *et al.* Discovery of novel halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matters: occurrence, photostability, and AhR activity [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(7): 2269-2275.
- [25] Horii Y, Ok G, Ohura T, *et al.* Occurrence and profiles of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in waste incinerators [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(6): 1904-1909.
- [26] Jin R, Zheng M H, Lammel G, *et al.* Chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, formation mechanisms, and occurrence in the environment[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2020, **76**, doi: 10.1016/j.pecs.2019.100803.
- [27] Wang R W, Yousaf B, Sun R Y, *et al.* Emission characterization and $\delta^{13}\text{C}$ values of parent PAHs and nitro-PAHs in size-segregated particulate matters from coal-fired power plants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **318**: 487-496.
- [28] Wang R W, Liu G J, Sun R Y, *et al.* Emission characteristics for gaseous-and size-segregated particulate PAHs in coal combustion flue gas from circulating fluidized bed (CFB) boiler [J]. Environmental Pollution, 2018, **238**: 581-589.
- [29] Wang R W, Liu G J, Zhang J M. Variations of emission characterization of PAHs emitted from different utility boilers of coal-fired power plants and risk assessment related to atmospheric PAHs[J]. Science of the Total Environment, 2015, **538**: 180-190.
- [30] Wu B B, Bai X X, Liu W, *et al.* Variation characteristics of final size-segregated PM emissions from ultralow emission coal-fired power plants in China[J]. Environmental Pollution, 2020, **259**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113886.
- [31] Jin R, Liu G R, Zheng M H, *et al.* Secondary copper smelters as sources of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(14): 7945-7953.

CONTENTS

Contributors to Air Pollutant Emission Changes in Autumn and Winter in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	TANG Qian, ZHENG Bo, XUE Wen-bo, <i>et al.</i> (1591)
Characteristics and Meteorological Factors of Complex Nonattainment Pollution of Atmospheric Photochemical Oxidant (O_x) and $PM_{2.5}$ in the Pearl River Delta Region, China	YAN Feng-hua, CHEN Wei-hua, CHANG Ming, <i>et al.</i> (1600)
Source Apportionment of Ozone Pollution in Guangzhou; Case Study with the Application of Lagrangian Photochemical Trajectory Model	PEI Cheng-lei, MU Jiang-shan, ZHANG Ying-nan, <i>et al.</i> (1615)
Chemical Composition and Source Analysis of $PM_{2.5}$ in Yuncheng, Shanxi Province in Autumn and Winter	ZHAO Qing, LI Xing-ru, WANG Guo-xuan, <i>et al.</i> (1626)
Temporal Trend of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere Within 24 Hours After Snowfall	FAN Hui-ze, ZHU Fu-jie, HU Peng-tuan, <i>et al.</i> (1636)
Determination Method and Characteristics of Particle Size Multiplier of $PM_{2.5}$ in Road Dust	LI Dong, CHEN Jian-hua, ZHANG Yue-fan, <i>et al.</i> (1642)
Source Profiles and Impact of VOCs Based on Production Processes in Foundry Industries	GAO Shuang, LI Shi-bei, BO Xin, <i>et al.</i> (1649)
Emission Characteristics and Toxicity Effects of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal-Fired and Waste Incineration Power Plants	NI Xiu-feng, WANG Ru-wei, CAI Fei-xuan, <i>et al.</i> (1660)
Concentration and Particle Size Distribution Characteristics of Microbial Aerosol and Bacterial Community Structure During Spring in Lanzhou City, China	ZHAO Wei, LI Jie, XIE Hui-na, <i>et al.</i> (1668)
Optimization Method and Case Study of Air Pollution Emission Spatial Pattern	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, CHANG Shu-cheng, <i>et al.</i> (1679)
Influence of $PM_{2.5}$ Pollution on Health Burden and Economic Loss in China	LI Yong, LIAO Qin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1688)
Identify the Nitrate Sources in Different Land Use Areas Based on Multiple Isotopes	JIN Zan-fang, HU Jing, WU Ai-jing, <i>et al.</i> (1696)
Hydrochemical Characteristic and Their Controlling Factors in the Yarkant River Basin of Xinjiang	ZHANG Jie, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i> (1706)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Water of Lijiang River Basin	HUANG Hong-wei, XIAO He, WANG Dun-qiu, <i>et al.</i> (1714)
Changes in Concentrations and Pollution Levels of Trace Elements of Floodplain Sediments of Poyang Lake Basin in Recent Twenty Years	LI Kuo, YANG Ke, PENG Min, <i>et al.</i> (1724)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Shallow Groundwater of the Fenhe River Basin and Indicative Significance	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (1739)
Major Ionic Characteristics and Factors of Karst Groundwater at Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (1750)
Hydrochemistry Characteristics and Estimation of the Dissolved Inorganic Carbon Flux in the Caohai Lake Wetland Catchment of Guizhou Province	CAO Xing-xing, WU Pan, YANG Shi-di, <i>et al.</i> (1761)
Concentration Levels and Potential Ecological Risks of Current Use Pesticides in the Surface Seawater of Typical Liaoning Sea Areas	DU Jing, HU Chao-kui, XIE Hua-jun, <i>et al.</i> (1772)
Levels, Characteristics, and Potential Source of Micro(meso)plastic Pollution of Soil in Liaohe River Basin	HAN Li-hua, XU Li, LI Qiao-ling, <i>et al.</i> (1781)
PAHs Pollution Characteristics and Source Analysis of Typical Lake and Reservoir Sediments in Jin-Ji-Liao Area	WU Peng, LU Yi-ren, LI Hui, <i>et al.</i> (1791)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Rivers and Water Body Around Taihu Lake	ZHANG Wen-ping, ZHANG Zhen-fei, GUO Chang-sheng, <i>et al.</i> (1801)
Spatiotemporal Distributions and Ecological Risk Assessments of Typical Antibiotics in Surface Water of Taihu Lake	DING Jian-nan, LIU Shu-jiao, ZOU Jie-ming, <i>et al.</i> (1811)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Pollution and Risk Assessment of Nansi Lake in Huaihe River Basin	CHENG Yun-xuan, GAO Qiu-sheng, LI Jie, <i>et al.</i> (1820)
Distribution, Source, and Ecological Risk Evaluation of the PAHs and PCBs in the Sediments from Sanya River	ZHAN Yong, WEI Ting-ting, YE Hui-bin, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Change and Source Apportionment of Non-point Source Nitrogen and Phosphorus Pollution Loads in the Three Gorges Reservoir Area	LI Ming-long, JIA Meng-dan, SUN Tian-cheng, <i>et al.</i> (1839)
Effect of the Combined Use of Denitrifying Bacteria, Calcium Nitrate, and Zirconium-Modified Zeolite on the Mobilization of Nitrogen and Phosphorus in Sediments and Evaluation of Its Nitrate-Nitrogen Releasing Risk	XIN Hui-min, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (1847)
Combined Remediation of Eutrophic Water by Phoslock® and Aerobic Denitrifying Bacteria	LI Bing-tang, ZHOU Zhi-qin, Ravi Naidu, <i>et al.</i> (1861)
Biodegradation of Algae-derived Organic Matter (I-DOM) from Lake Taihu	ZHANG Qiao-ying, SUN Wei, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1870)
Structure Characteristics and Driving Variables of Epilithic Algae Community in Lhasa River Basin of Qinghai-Tibet Plateau	WEI Jun-wei, LI Hong-ran, WANG Xing-zhong, <i>et al.</i> (1879)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter from Landscape River During Flood Season in Suzhou Based on EEMs and UV-vis	HE Jie, ZHU Xue-hui, WEI Bin, <i>et al.</i> (1889)
Adsorption and Desorption Behaviors of Antibiotics on TWP and PVC Particles Before and After Aging	FAN Xiu-lei, ZOU Ye-feng, LIU Jia-qiang, <i>et al.</i> (1901)
Synthesis of Magnetic Iron Modifying Biochar for Ammonia Nitrogen Removal from Water	WANG Fang-jun, SANG Qian-qian, DENG Ying, <i>et al.</i> (1913)
Seasonal Effects of Influent Ammonia Oxidizing Bacteria of Municipal Wastewater Treatment Plants on Activated Sludge System	YU Li-fang, WANG Yu, HUA Si-si, <i>et al.</i> (1923)
Analysis of Performance and Microbial Diversity of ANAMMOX Sludge Based on Particle Size Differentiation	WANG Xiao-tong, YANG Hong (1930)
Effects of Chlorine Dioxide Disinfection on the Profile of the Super Antibiotic Resistance Genes in a Wastewater Treatment Plant	CHENG Chun-yan, LI Hai-bei, LIANG Yong-bing, <i>et al.</i> (1939)
Effects of PES and 2,4-DCP on the Extracellular Polymeric Substances and Microbial Community of Anaerobic Granular Sludge	LIN Xu-meng, SU Cheng-yuan, WU Shu-min, <i>et al.</i> (1946)
Characteristics of Sludge and Associated Risk Assessment of Urban Sewage Treatment Plants	LI Juan, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan (1956)
Effects of Climate Warming on the Key Process and Index of Black Soil Carbon and Nitrogen Cycle During Freezing Period	WANG Zi-long, LIU Chuan-xing, JIANG Qiu-xiang, <i>et al.</i> (1967)
Effects of Combined Application of Biogas Slurry and Straw on the Migration and Fractions of Soil Heavy Metals in Rice-wheat Rotation System in Coastal Reclamation Areas	WANG Wei, ZHOU Jun-nan, TANG Yi-fan, <i>et al.</i> (1979)
Geochemical Survey Method of Land Quality in Land Parcel Scale City: A Case Study of the Initial Area of the Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, GUO Zhi-juan, LIU Fei, <i>et al.</i> (1989)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, YANG Zhi-bin, WANG Qiao-lin, <i>et al.</i> (2003)
Cadmium Accumulation Characteristics and Impacting Factors of Different Rice Varieties Under Paddy Soils with High Geological Backgrounds	DAI Zi-wen, FANG Cheng, SUN Bin, <i>et al.</i> (2016)
Effects of Different Exogenous Selenium Species Application on Growth and Cadmium Uptake of Pak Choi in Cadmium Contaminated Soil	LIU Yang, QI Ming-xing, WANG Min, <i>et al.</i> (2024)
Influencing Factors of Cadmium Bioaccumulation Factor in Crops	CHEN Jie, WANG Juan, WANG Yi-wen, <i>et al.</i> (2031)
Effects of Different Exogenous Plant Hormones on the Antioxidant System and Cd Absorption and Accumulation of Rice Seedlings Under Cd Stress	ZHANG Sheng-nan, HUANG Yi-zong, LI Yan, <i>et al.</i> (2040)
Effects of Different Organic Materials on Absorption and Translocation of Arsenic and Cadmium in Rice	LI Kai-ye, ZHAO Ting-ting, CHEN Jia, <i>et al.</i> (2047)
Soil Fungal Community Structure and Functional Diversity in a Copper Tailing Dam and Its Surrounding Areas	CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (2056)
Potential of Arbuscular Mycorrhizal Fungi, Biochar, and Combined Amendment on Sandy Soil Improvement Driven by Microbial Community	ZHANG Zhe-chao, YANG Jiu-yang, HAO Bai-hui, <i>et al.</i> (2066)
Animal Manure Fertilization Promotes Antibiotic Resistance Gene Dissemination Among Manure, Soil, and Vegetables	ZHANG Hong-na, DONG Meng-jie, ZHOU Yu-fa, <i>et al.</i> (2080)
Establishment and Application of Performance Evaluation and Obstacle Diagnosis Model for Regional Water Ecological Civilization Construction	WAN Bing-tong, BAO Xue-ying, ZHAO Jian-chang, <i>et al.</i> (2089)