

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

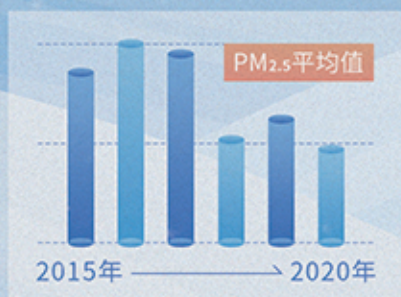
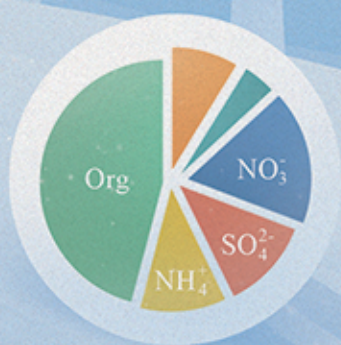
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

北京冬季奥运会历史同期大气PM_{2.5}污染特征分析

刘玥晨, 满睿琪, 裴彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意,
曾立民, 吴志军, 胡敏



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年8月

第43卷 第8期
Vol.43 No.8

目次

北京冬季奥运会历史同期大气 PM _{2.5} 污染特征分析·····	刘玥晨, 满睿琪, 袁彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意, 曾立民, 吴志军, 胡敏 (3895)
天津城区 2019 年 2~3 月气溶胶粒径分布特征观测分析·····	郝团, 蔡子颖, 刘敬乐, 王晓佳, 姚青 (3903)
长江中游地区 PM _{2.5} 重污染过程的典型天气环流分型及区域传输影响·····	王莹, 智协飞, 白永清, 董甫, 张玲 (3913)
滇中典型工矿城市大气干湿沉降重金属等元素特征及健康风险评价·····	范晨子, 刘永兵, 袁继海, 郭威, 孙冬阳, 刘成海 (3923)
典型工业城市夏季 VOCs 污染特征及反应活性·····	秦涛, 李丽明, 王信梧, 杨文, 王晓丽, 徐勃, 耿春梅 (3934)
大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源·····	朱轲欣, 刘立忠, 刘焕武, 罗静期, 高冉冉 (3944)
河南省 18 个城市大气污染物分布特征、区域来源和传输路径·····	刘光瑾, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 王克 (3953)
京津冀臭氧污染特征、气象影响及基于神经网络的预报效果评估·····	朱媛媛, 刘冰, 桂海林, 李健军, 汪巍 (3966)
2006~2020 年中国大气本底站 BC 气溶胶的时空分布特征·····	王红磊, 颜雪, 沈利娟, 柳竞先, 赵天良, 管小彬, 赵德龙 (3977)
钢铁生产行业二噁英污染特征变化及其排放因子·····	杨艳艳, 谢丹平, 付建平, 陈晓燕, 尹文华, 韩静磊, 张素坤, 张璐, 肖滔 (3990)
长江流域着生藻类群落结构的格局及其生态评价·····	胡愈忻, 曹亮, 屈仁超, 黄杰, 胡圣, 周正, 王英才, 张静 (3998)
基于蒙特卡罗模拟与 PMF 模型的黄河流域沉积物重金属污染评价及源解析·····	庞阔, 李敏, 刘璐, 杨璐, 赵洪军 (4008)
梯级拦河堰对典型山地城市河流重金属元素的滞留效应: 以重庆市梁滩河为例·····	王超, 贾伯阳, 潘成勇, 何文战, 叶秋, 罗杉山, 张夏武 (4018)
基于土壤流失的农业面源 TN 和 TP 排海系数估算·····	王有霄, 黄翀, 刘高焕, 赵忠贺, 李贺, 刘庆生 (4032)
河湟谷地不同时空尺度下土地利用及空间格局对水质的影响·····	李好好, 黄懿梅, 郭威, 侯宏洋, 范梦苑, 齐照平, 贾鹏辉, 郭庆波 (4042)
联合 PMF 模型与稳定同位素的地下水污染溯源·····	张涵, 杜昕宇, 高菲, 曾卓, 程思茜, 许懿 (4054)
江西锦江流域抗生素污染特征与生态风险评价·····	李佳乐, 王萌, 胡发旺, 董一慧, 孙占学, 王瑶, 卫承芳, 燕雯 (4064)
天津市地表水中新型优先污染物筛选与管控对策·····	吴颜岐, 宋帅, 史雅娟, 刘莹, 杨胜杰 (4074)
宁夏第三排水沟中药物和个人护理品 (PPCPs) 的污染特征与生态风险评估·····	李富娟, 高礼, 李凌云, 郑兰香, 马兰, 杨桂钦 (4087)
再生水河道浮游生物多样性季节变化分析: 以北运河为例·····	袁训超, 王敏, 郭道宇, 吴东丽 (4097)
太湖草、藻湖区沉积物 WSOM 组成和分子结构分析·····	杜瑛珣, 戴家如, 张巧颖, 刘静静, 黄秀琳, 安世林, 文帅龙 (4108)
太湖氧化亚氮 (N ₂ O) 排放特征及潜在驱动因素·····	刘朝荣, 朱俊羽, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 杨艳, 周永强 (4118)
海绵城市生物滞留带重金属污染特征及风险评价·····	雷晓玲, 邱丽娜, 魏泽军, 杨程, 何博 (4127)
玉米芯和稻草秸秆强化潜流人工湿地对低 C/N 污水的处理效果·····	胡曼利, 郝庆菊, 马容真, 陈柯沁, 罗师旭, 江长胜 (4136)
环境 pH 条件下 Fe ²⁺ 活化过二硫酸盐降解有机污染物的效能与影响因素·····	刘颖, 郭依玮, 乔俊莲, 孙远奎 (4146)
新疆沙雅县不同植物类型农田环境中典型农药残留及其风险评价·····	谢宣宣, 艾力江·努尔拉, 买合木提·巴拉提, 仲乃福, 李南鑫 (4154)
宁夏养鸡场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征·····	沈聪, 张俊华, 刘吉利, 韩新宁, 尚天浩, 代金霞 (4166)
宁夏石嘴山市农用地土壤硒的富集因素·····	王莹, 刘海燕, 王泽晶, 张晓东, 王登红 (4179)
地块尺度重金属污染风险耕地安全利用区划方法·····	王锐, 余京, 李瑜, 周蛟, 贾中民, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲 (4190)
姜湖贡米产地土壤重金属空间分布、源解析及生态风险评价·····	于林松, 万方, 范海印, 康桂玲, 刘辉, 王东平, 徐佳 (4199)
基于特定源风险评估模型的小麦籽粒铅超标风险预测·····	杨阳, 李艳玲, 牛硕, 陈卫平, 王天齐, 王美娥 (4212)
柳州地源性镉异常区稻米重金属累积效应与健康风险·····	朱亮亮, 王佛鹏, 唐乐斌, 肖乃川, 董心月, 韦美溜, 宋波 (4219)
不同玉米品种 Cd、Pb、Zn 和 As 积累与转运特性·····	任超, 肖建辉, 李竞天, 杜倩倩, 朱利文, 王浩, 朱瑞颖, 赵海洋 (4232)
橡胶草 (TKS) 对铅镉污染农田土壤的修复潜力·····	张恒, 熊明彪, 王乾鑫, 孙博文, 饶逸驰, 程章, 徐小逊, 杨占彪, 鲜骏仁, 朱雪梅, 杨绍平, 杨远祥 (4253)
3 种地被竹对重金属复合污染农田土壤的修复潜力·····	张颖, 赵欣, 张圣虎, 漆丹, 王博, 陈引, 陆建刚 (4262)
连续施肥对双季稻镉硅累积效应的影响·····	彭华, 邓凯, 石宇, 魏维, 柳赛花, 纪雄辉 (4271)
改性壳聚糖负载氧化硅调控水稻对砷吸收与转运的影响·····	杨嘉仪, 孙梦强, 肖羽堂, 韦行, 张建强, 陈志良 (4282)
不同整合剂和有机酸对苍耳修复镉复合污染土壤的影响·····	张雅睿, 黄益宗, 保琼莉, 魏祥东, 铁柏清, 张盛楠, 韩甘, 黄永春 (4292)
水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与酶活性变化的耦合关系·····	李明远, 张小婷, 刘汉斌, 魏世强 (4301)
外源 Fe 调控根系微生物群落结构和功能对水稻 Cd 积累的影响·····	郑沈, 黄道友, 李波, 马天池, 许超, 朱奇宏, 朱捍华, 张泉 (4313)
不同降水下覆盖与缓释肥减量对油菜土壤微生物群落结构的影响·····	冯军, 石超, Hafiz Athar Hussain, 刘永波, 刘天朋, 李永洪, 刘俊峰, 王龙昌 (4322)
基于高通量测序和代谢组学解析重金属污染对农田微生物群落组成和功能的影响·····	庞发虎, 李晓琦, 段莉阳, 陈彦, 姬明飞, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (4333)
汞矿区周边农田土壤微生物群落结构特征及其环境驱动因子·····	陈芬, 余高, 孙约兵, 张红丽, 田霞, 夏蓓 (4342)
岩溶湿地与稻田土壤团聚体细菌群落结构的比较·····	冷蒙, 靳振江, 肖筱怡, 熊丽媛, 李雪松 (4353)
戴云山土壤微生物碳源利用效率的海拔变异规律及影响因素·····	吕坤, 王晶晶, 吴国朋, 林思诺, 苏延桂, 黄刚 (4364)
长期秸秆还田对水稻根系碳矿化与激发效应的影响·····	刘峰, 王云秋, 张昀, 祝贞科, 吴金水, 葛体达, 李宇虹 (4372)
秸秆还田配施生物炭对关中平原夏玉米产量和土壤 N ₂ O 排放的影响·····	白金泽, 刘镇远, 宋佳杰, 李娜, 于琦, 郝嘉琪, 许宏伟, 程博豪, 王兴, 冯永忠 (4379)
聚苯乙烯纳米塑料对大蒜生长生理的影响·····	邱陈陈, 李国新, 李青松, 颜昌宙 (4387)
微塑料对土壤水分入渗和蒸发的影响·····	王志超, 张博文, 倪嘉轩, 杨文焕, 李卫平 (4394)
氢燃料电池汽车动力系统生命周期评价及关键参数对比·····	陈轶嵩, 兰利波, 郝卓, 付佩 (4402)
《环境科学》征订启事 (4211) 《环境科学》征稿简则 (4312) 信息 (3922, 4031, 4107)	

钢铁生产行业二噁英污染特征变化及其排放因子

杨艳艳, 谢丹平, 付建平*, 陈晓燕, 尹文华*, 韩静磊, 张素坤, 张璐, 肖滔

(生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要: 对我国某省多家钢铁生产企业烧结工序和电炉工序排放烟气中二噁英(PCDD/Fs)污染水平、排放特征及其排放因子进行了初步研究. 结果表明, 烧结工序 PCDD/Fs 毒性当量浓度(以 I-TEQ 计, 下同)为 0.003 ~ 0.557 ng·m⁻³, 均值为 0.165 ng·m⁻³; 电炉工序 PCDD/Fs 毒性当量浓度为 0.006 ~ 0.057 ng·m⁻³, 均值为 0.025 ng·m⁻³. PCDD/Fs 毒性当量浓度水平总体较低, 较 2005 ~ 2019 年研究报道结果下降 1 ~ 2 个数量级. 2005 ~ 2020 年, 钢铁生产行业排放 PCDD/Fs 毒性当量浓度水平先升高后降低, 尤其是新的标准限值实施以及对烟尘等常规污染物进行超低排放控制后, 呈现大幅下降. 指纹谱图特征显示, 所有烟气样品 17 种 PCDD/Fs 中最大浓度贡献单体为 2,3,7,8-TCDF, 与已有研究中以高氯代 PCDFs 和 PCDDs 为主不同, 且低氯代 PCDFs 占比有所增加, 表明 PCDD/Fs 生成主要来源有所变化. 烧结工序和电炉工序 PCDD/Fs 同类物指纹分布特征相似, 呈现典型的高温热过程特征, 两个工序生产过程中 PCDD/Fs 的生成机制可能均为“从头合成”. 钢铁生产企业烧结工序 PCDD/Fs 废气排放因子(以 I-TEQ 计, 下同)为 0.003 ~ 0.5 μg·t⁻¹, 排放因子平均值为 (0.18 ± 0.22) μg·t⁻¹; 电炉工序 PCDD/Fs 废气排放因子为 0.04 ~ 0.5 μg·t⁻¹, 排放因子平均值为 (0.27 ± 0.23) μg·t⁻¹; 低于 UNEP 于 2013 发布的“二噁英和呋喃排放识别和量化标准工具包”以及 2004 年我国二噁英排放清单中的排放因子, 建议对我国钢铁生产行业 PCDD/Fs 排放状况开展调查, 更新排放因子.

关键词: 钢铁生产行业; 二噁英; 污染水平; 排放特征; 排放因子

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)08-3990-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202110197

Pollution Characteristics and Emission Factors of PCDD/Fs from Iron and Steel Industry

YANG Yan-yan, XIE Dan-ping, FU Jian-ping*, CHEN Xiao-yan, YIN Wen-hua*, HAN Jing-lei, ZHANG Su-kun, ZHANG Lu, XIAO Tao

(South China Institute of Environment Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510655, China)

Abstract: The pollution level, emission characteristics, and emission factors of PCDD/Fs from a number of steel plants were investigated in a particular province of China. The results showed that the concentration of PCDD/Fs was at a low level and decreased by 1-2 orders of magnitude compared with that in 2005-2019. In detail, the concentrations of PCDD/Fs ranged from 0.003-0.557 ng·m⁻³ (I-TEQ), and the mean value was 0.165 ng·m⁻³ for the sintering process. Moreover, the concentrations of PCDD/Fs ranged from 0.006 to 0.057 ng·m⁻³, and the mean value was 0.025 ng·m⁻³ for the electric furnace process. In addition, the concentration of PCDD/Fs in the iron and steel industry from 2005 to 2020 increased first and then decreased, especially after the implementation of the new emission standard and the ultra-low emission control of conventional pollutants such as smoke, showing a significant decline. The results of fingerprint analysis showed that 2,3,7,8-TCDF was the largest congener contributing to the mass concentration, and lower chlorinated PCDFs were increased. This result differed from those of previous studies in which highly chlorinated PCDFs and PCDDs dominated, indicating that the generation source of PCDD/Fs had changed. The congener and isomer profiles of PCDD/Fs in flue gas from the sintering process were similar to those in the flue gas from the electric furnace process. Additionally, showing the characteristics of the typical high-temperature thermal process, the de novo synthesis may be the dominant mechanism of formation of PCDD/Fs in the sintering process and electric furnace process. The emission factor was 0.003-0.5 μg·t⁻¹ (I-TEQ), and the average emission factor was (0.18 ± 0.22) μg·t⁻¹ for the sintering process. The emission factor was 0.04-0.5 μg·t⁻¹, and the average emission factor was (0.27 ± 0.23) μg·t⁻¹ for the electric furnace process. These values were far lower than those of the standard toolkit for identification and quantification of dioxin and furan emissions released by UNEP in 2013 and the emission factors in the dioxin emission inventory of China in 2004. It is suggested that the emission factors of PCDD/Fs in the iron and steel industry of China should be studied and updated.

Key words: iron and steel industry; PCDD/Fs; pollution levels; pollution characteristics; emission factors

钢铁工业是我国国民经济的重要支柱产业,是实现绿色低碳发展的重要领域^[1]. 据中国钢铁协会统计, 2019 年中国钢铁产量位居全球第一, 为 9.96 亿 t, 占全球钢铁产量的 53.31%, 2020 年首次突破 10 亿 t. 随着产量的不断攀升^[2], 钢铁生产行业的大气污染问题日益严重, 其主要生产过程如烧结(球团)和炼铁炼钢等排放的大气污染物种类繁多、成分复杂, 且排放量大, 主要包括二氧化硫、氮氧化物和二噁英等^[3~6]. 文献^[7]规定了烟尘等污染物超低排放限值, 但对二噁英尚无涉及. 随着烟尘、二氧化

硫和氮氧化物等污染物得到有效控制, 二噁英污染的控制和减排问题则凸显出来.

二噁英(polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, PCDD/Fs)是一类具有急性致死毒性、

收稿日期: 2021-10-26; 修订日期: 2022-12-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1801602); 广东省省级环保专项(PM-zx443-201703-132); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项资金自由探索项目(PM-zx703-202112-338)

作者简介: 杨艳艳(1987~), 女, 硕士研究生, 助理研究员, 主要研究方向为环境中二噁英等有机污染物监测, E-mail: yangyanyan@scies.org

* 通信作者, E-mail: fujianping@scies.org; yinwenhua@scies.org

高致癌、致畸、致突变、内分泌干扰及生殖和发育毒性的持久性有机污染物 (POPs)^[8~12], 为“斯德哥尔摩公约”中首批控制对象^[13]. 中国 2004 年二噁英排放清单表明, 钢铁行业的二噁英年排放总量 (以 I-TEQ 计) 为 2.65 kg, 约占全国二噁英排放总量的 26%, 是我国最大的二噁英排放行业, 被列为需优先控制的重点源. 有研究显示, 我国钢铁行业二噁英排放主要集中在烧结和电炉炼钢过程, 占整个行业排放总量的 98% 以上^[14,15]. 我国对钢铁生产行业二噁英污染控制起步较晚, 2012 年发布的钢铁新标准才将二噁英纳入, 然而钢铁行业二噁英排放数据资料存在大量空白, 排放因子的相关研究严重滞后. 因此, 本研究对我国某省多家钢铁生产企业烧结和电炉工序进行烟气样品采集, 分析不同生产工序 PCDD/Fs 的含量、组成和分布规律, 并计算 PCDD/Fs 排放因子, 探讨近年来钢铁生产行业二噁英污染特征变化, 以期对钢铁生产行业 PCDD/Fs 污染防治对策的制定提供依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究采集了 7 家钢铁企业 8 条生产线 (包括 4 个铁矿石烧结炉和 4 个电炉) 排放烟气样品, 采样时间集中于 2020 年 9 月. 烟气样品采集参照 HJ 77.2-2008^[16], 采样仪器为烟气采样器 (MEGA, APIS, 意大利), 分别用玻璃纤维滤筒、XAD-2 树脂和棕色玻璃瓶收集颗粒相、气相和液相二噁英样品, 采样前在 XAD-2 树脂中添加采样内标 (EPA 23 SSS), 每个样品采集 2 h, 采样量大于 2 m³, 连续采集 3 个样品, 求算术平均值得到烟气中 PCDD/Fs 排放浓度. 7 家钢铁生产企业现场采样情况如表 1 所示.

表 1 钢铁生产企业现场采样情况

Table 1 Sampling conditions of steel enterprises

企业编号	生产工序	样品数量 (个)	烟气处理工艺
A	铁矿石烧结	3	静电除尘+脱硫
B	铁矿石烧结	3	静电除尘+脱硫
C	铁矿石烧结	3	静电除尘+脱硫
D	铁矿石烧结	3	静电除尘+脱硫
	电炉炼钢	3	布袋除尘
E	电炉炼钢	3	布袋除尘
F	电炉炼钢	3	布袋除尘
G	电炉炼钢	3	布袋除尘

1.2 样品处理与仪器分析

将采集的烟气样品滤筒和树脂用甲苯连续抽提 24 h, 冷凝水用二氯甲烷萃取 3 次后与抽提液合并浓缩后经多段层析柱净化^[17], 洗脱液浓缩后转移至进样瓶中, 加入¹³C 标记的进样内标, 待仪器分析. 利

用高分辨气相色谱-高分辨双聚焦磁质谱联用仪 (Trace 1310 GC/DFS) 分析, 载气流速为 1.0 mL·min⁻¹, 色谱柱为 DB-5 (0.25 mm×0.25 μm×60 m), 进样量为 1 μL, 不分流. 色谱柱升温程序: 初始温度为 90℃, 保持 2 min, 然后以 18℃·min⁻¹ 的速率升至 220℃, 再以 1.4℃·min⁻¹ 升至 260℃, 最后 4℃·min⁻¹ 升至 305℃, 保持 4 min, 进样口温度为 250℃. 质谱条件: 电离能 45 eV; 离子化电流 900 μA; EI 源温度 280℃; 分辨率≥10 000.

1.3 质量保证与质量控制

采用¹³C 同位素内标稀释定量法对烟气样品中 PCDD/Fs 进行定量, 运输空白和操作空白检出结果均低于方法检出限, 所有样品的采样内标回收率在 95%~126%, 提取内标回收率在 44%~132%, 均符合质控要求.

1.4 排放因子计算

PCDD/Fs 废气排放因子采用下式计算:

$$EF_{\text{废气}} = (C \times V) / (I \times 1\,000) \quad (1)$$

式中, $EF_{\text{废气}}$ 为废气排放因子, 即生产 1 t 产品时通过废气排放 PCDD/Fs 的量 (以 I-TEQ 计, μg·t⁻¹); C 为排放废气中 PCDD/Fs 的毒性当量浓度 (以 I-TEQ 计, ng·m⁻³), V 为标准状态下排放废气的流量 (m³·h⁻¹); I 为设施的平均生产效率 (t·h⁻¹).

2 结果与讨论

2.1 钢铁生产行业 PCDD/Fs 排放水平

本研究中 7 家钢铁企业 8 条生产线排放烟气中 PCDD/Fs 浓度分布如表 2 所示, 所有烟气样品中 PCDD/Fs 浓度变化范围为 0.035~4.90 ng·m⁻³, 均值为 0.813 ng·m⁻³; PCDD/Fs 毒性当量浓度 (以 I-TEQ 计, 下同) 变化范围为 0.003~0.557 ng·m⁻³, 均值为 0.095 ng·m⁻³. 监测结果显示, 本研究中钢铁生产企业排放烟气中 PCDD/Fs 浓度水平总体较低, 且远低于我国现行标准限值 (0.5 ng·m⁻³)^[18,19]. 其中烧结工序 PCDD/Fs 毒性当量浓度变化范围为 0.003~0.557 ng·m⁻³, 均值为 0.165 ng·m⁻³; 电炉工序 PCDD/Fs 毒性当量浓度变化范围为 0.006~0.057 ng·m⁻³, 均值为 0.025 ng·m⁻³, 烧结工序排放烟气中 PCDD/Fs 平均毒性当量浓度远高于电炉工序. 在钢铁工业生产过程中, 长流程烧结工序是主要的 PCDD/Fs 产生来源, 但短流程电炉炼钢工序也会产生大量 PCDD/Fs, 这是因为电炉冶炼过程中废钢预热温度和 PCDD/Fs 形成温度相近, 前驱体合成及热分解反应便促使了烟气中 PCDD/Fs 的形成, 同时废钢中微量铜、镍等氧化物可作为催化剂, 促进 PCDD/Fs 的生成. 随着我

固废钢资源的不断增加和实现碳达峰碳中和的目标,未来加大电炉钢占比已成必然选择,电炉炼钢排放 PCDD/Fs 问题也将不容忽视.值得注意的是,钢铁企业 B 烧结工序 PCDD/Fs 排放浓度远高于其他 3 家钢铁企业烧结工序,且超出了标准限值 ($0.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$),进一步调查分析发现,其排放尾气

烟尘浓度相对较高,而烟气中大部分二噁英主要集中在颗粒相,故颗粒物排放的控制也是控制二噁英的关键;并且该企业烧结原料中铁矿石、除尘灰、污泥及焦化返料等含氯水平相对较高,加上较高的含氧量(约 17%),为 PCDD/Fs 的“从头合成”提供了有利条件^[20].

表 2 烟气中二噁英含量分布 ($n=3$)/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 2 Concentrations of PCDD/Fs in flue gas/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	企业编号							
	A(烧结)	B(烧结)	C(烧结)	D(烧结)	D(电炉)	E(电炉)	F(电炉)	G(电炉)
2,3,7,8-TCDF	0.0009	0.60	0.045	0.18	0.010	0.078	0.020	0.015
1,2,3,7,8-PeCDF	0.001	0.42	0.018	0.07	0.006	0.055	0.018	0.020
2,3,4,7,8-PeCDF	0.001	0.56	0.028	0.07	0.003	0.049	0.016	0.019
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.001	0.38	0.011	0.03	0.001	0.023	0.011	0.020
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.000 5	0.37	0.011	0.03	0.002	0.023	0.009	0.017
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.001	0.44	0.013	0.02	0.002	0.023	0.006	0.014
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.000 45	0.02	0.001	0.002	0.000 5	0.000 5	0.000 5	0.000 5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.005	0.82	0.012	0.03	0.004	0.050	0.013	0.039
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.001	0.11	0.002	0.005	0.000 5	0.010	0.000 5	0.003
OCDF	0.006	0.22	0.006	0.01	0.002	0.023	0.007	0.034
2,3,7,8-TCDD	0.001	0.018	0.002	0.004	0.001	0.007	0.001	0.001
1,2,3,7,8-PeCDD	0.001	0.062	0.003	0.005	0.001	0.012	0.003	0.005
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.001	0.038	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.001	0.053	0.002	0.001	0.001	0.007	0.001	0.002
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.001	0.042	0.001	0.001	0.001	0.007	0.001	0.001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.002	0.30	0.005	0.01	0.002	0.048	0.006	0.011
OCDD	0.01	0.45	0.010	0.05	0.010	0.060	0.010	0.020
$\sum$ PCDFs	0.018	3.94	0.15	0.45	0.031	0.33	0.101	0.18
$\sum$ PCDDs	0.017	0.96	0.02	0.07	0.017	0.14	0.023	0.04
$\sum$ PCDD/Fs	0.035	4.90	0.17	0.52	0.048	0.48	0.12	0.22
PCDFs/PCDDs(无量纲)	1.05	4.09	6.20	6.25	1.83	2.32	4.37	4.43
PCDD/Fs 毒性当量浓度(以 I-TEQ 计)	0.003	0.557	0.026	0.071	0.006	0.057	0.017	0.021

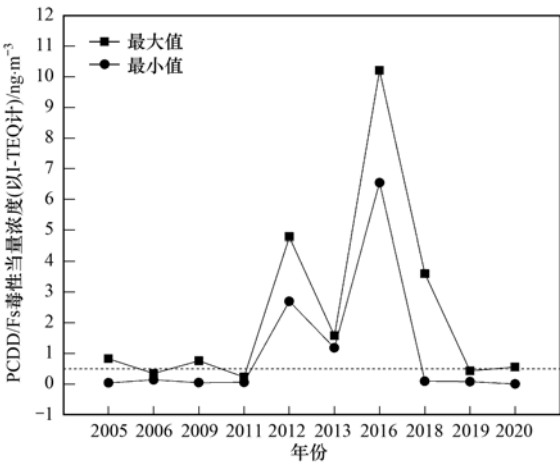
2.2 钢铁生产行业 PCDD/Fs 污染特征变化

2.2.1 钢铁生产行业 PCDD/Fs 排放浓度变化趋势

由表 3 可以看出,本研究中烧结工序和电炉工序排放 PCDD/Fs 毒性当量浓度与已有研究报道相比,均呈现出明显的降低趋势,较 2005 ~ 2019 年下降 1 ~ 2 个数量级.

对表 3 中钢铁生产企业排放 PCDD/Fs 毒性当量浓度变化趋势进行分析,如图 1 所示.可以看出,2005 ~ 2020 年,钢铁生产行业排放 PCDD/Fs 毒性当量浓度水平总体呈现出先升高后降低的趋势,可能是由于随着我国钢铁产量的不断增加,排放 PCDD/Fs 毒性当量浓度随之增加,但 2012 年我国钢铁工业系列排放标准^[18,19,32,33]发布实施后,对 PCDD/Fs 减排起到了一定的积极作用,导致排放 PCDD/Fs 毒性当量浓度水平开始呈现下降趋势;同时随着科学技术的不断发展和环境监管的日趋加严,企业运行管理水平和环保意识也在不断提升,烟气 PCDD/Fs 净化处理系统及其工艺不断改善,对排

放烟气中 PCDD/Fs 起到了很好的控制作用.此外,



虚线对应数值为 $0.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (以 I-TEQ 计),表示我国钢铁生产行业排放 PCDD/Fs 现行标准限值

图 1 钢铁生产行业 2005 ~ 2020 年排放 PCDD/Fs 毒性当量浓度水平变化趋势

Fig. 1 Trend of PCDD/Fs emission concentrations in iron and steel industry from 2005 to 2020

2016 年国家大力推动钢铁行业落后产能企业淘汰, 从而进一步降低了行业排放 PCDD/Fs 毒性当量浓度水平. 值得注意的是, 2019 ~ 2020 年与以往相比, 呈现出较大的下降幅度, 推测其原因, 可能是文献 [7] 发布后, 通过对烟尘等常规污染物的严格控制, 大大促进了 PCDD/Fs 的协同减排, 但由于钢铁生产行业烟气排放量大, 且钢铁产量一直在不断增加, PCDD/Fs 污染排放问题仍需关注.

表 3 钢铁企业排放烟气中 PCDD/Fs 水平
Table 3 Emission level of dioxins in the flue gas of steel enterprises

企业编号/区域	生产工序	PCDD/Fs 毒性当量浓度 (以 I-TEQ 计)/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	调查年份	文献
A	铁矿石烧结	0.003	2020	本研究
B	铁矿石烧结	0.557		
C	铁矿石烧结	0.026		
D	铁矿石烧结	0.071		
	电炉炼钢	0.006		
E	电炉炼钢	0.057		
F	电炉炼钢	0.017		
G	电炉炼钢	0.021		
舞钢公司	铁矿石烧结	0.083 ~ 0.44	2019	[21]
中国大陆	铁矿石烧结	0.098 ~ 3.6	2018	[22]
中国大陆	铁矿石烧结	6.55 ~ 10.21	2016	[23]
珠江三角洲	铁矿石烧结	1.18 ~ 1.58	2013	[24]
中国大陆	铁矿石烧结	2.70 ~ 4.79	2012	[25]
中国大陆	铁矿石烧结	0.01 ~ 0.48	2012	[26]
中国大陆	铁矿石烧结	0.06 ~ 0.23	2011	[27]
舞钢公司	电炉炼钢	0.0019 ~ 0.19	2019	[21]
中国大陆	电炉炼钢	0.18	2012	[26]
中国大陆	电炉炼钢	0.05 ~ 0.25	2009	[28]
中国台湾	电炉炼钢	0.148 ~ 0.757	2009	[29]
中国台湾	电炉炼钢	0.14, 0.35	2006	[30]
中国台湾	电炉炼钢	0.041 ~ 0.83	2005	[31]

2.2.2 钢铁生产行业 PCDD/Fs 同类物分布特征变化

采集的钢铁生产企业烧结工序和电炉工序排放烟气样品中 17 种 PCDD/Fs 单体浓度分布如图 2 所示. 可以看出, 所有烟气样品中 PCDD/Fs 单体浓度分布特征均表现为 PCDFs 浓度显著高于 PCDDs. 烧结工序和电炉工序 17 种氯代异构体中 PCDFs 分别占总 PCDD/Fs 的质量分数为 81.2% 和 73.3%, 表明钢铁生产行业烧结工序和电炉工序烟气中 PCDD/Fs 均以 PCDFs 为主, 呈现出典型的高温热过程特征, 与国内外学者调查结果相似^[31,34~36]. 烧结工序排放烟气中 PCDD/Fs 浓度主要贡献单体为 2,3,7,8-TCDF (15.3%)、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (15.0%)、2,3,4,7,8-PeCDF (11.9%) 和 1,2,3,7,8-PeCDF (9.22%), 与王凤炜等^[22]报道的以 2,3,7,8-TCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、2,3,4,7,8-PeCDF 和 OCDF 为主不同, 与尹文华等^[37]和 Chiu 等^[38]报道的以 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 等高氯代单体为主也不同, 与巩宏平等^[36]报道的以 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、2,3,7,8-TCDF 和 2,3,4,7,8-PeCDF 为主相似, 但不同的是本研究最大贡献单体为 2,3,7,8-

TCDF. 电炉工序排放烟气中 PCDD/Fs 浓度主要贡献单体为 2,3,7,8-TCDF (13.9%)、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (12.0%)、OCDD (11.3%) 和 1,2,3,7,8-PeCDF (11.2%), 与邹川^[26]和陆勇等^[28]报道的电炉炼钢排放烟气中 PCDD/Fs 以 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F 和 OCDD 等高氯代单体不同. 有报道指出^[39], 电弧炉炼钢在废料预热阶段以高氯代单体为主, 在冶炼阶段以低氯代单体为主, 这表明本研究电炉工序中生成 PCDD/Fs 的阶段主要为冶炼阶段. 烧结工序和电炉工序排放烟气样品中 17 种 PCDD/Fs 单体浓度分布特征总体一致, 随着氯取代数的增加, PCDFs 同类物浓度呈先降低后增加趋势, PCDDs 同类物浓度呈增加趋势; 不同的是 OCDD 在电炉工序中的浓度贡献率相对烧结工序较高. 有研究显示^[40], 低氧气氛下更促进 PCDDs 的增长, 尤其是 TCDD, 富氧气氛下更促进 PCDFs 的增长, 以 TCDF 为主; 而本研究中烟气含氧量相对较高 (17% ~ 21%), 促进了低氯代 PCDFs 的生成.

如图 3 所示, 所有烟气样品中 PCDD/Fs 单体毒性当量浓度分布特征表现为 PCDFs 的 TEQ 值显著高于 PCDDs, 烧结工序和电炉工序排放烟气中 PCDFs 分别占 PCDD/Fs 毒性当量浓度的 88.1% 和

76.5%。烧结工序排放烟气中 PCDD/Fs 主要毒性贡献单体为 2,3,4,7,8- PeCDF (50.1%)、2,3,7,8-TCDF (12.9%) 和 2,3,4,6,7,8-HxCDF (7.07%), 电炉工序排放烟气中 PCDD/Fs 主要毒性贡献单体为 2,3,4,7,8- PeCDF (43.1%)、2,3,7,8- TCDF (12.2%) 和 1,2,3,7,8-PeCDD (10.4%)。两个工序排放烟气中 PCDD/Fs 最大毒性贡献单体均为 2,3,4,7,8-PeCDF, 其次是 2,3,7,8-TCDF, 与典型的铁矿石烧结和电炉炼钢过程中 PCDD/Fs 同类物毒性当量浓度分布特征相似^[29,41]。

总体来看, 本研究中钢铁生产企业排放烟气中 PCDFs 浓度显著高于 PCDDs, 且 PCDFs 随着 Cl 原子取代数目的增加, 同系物浓度呈下降趋势, 而 PCDDs 则相反; 烧结工序和电炉工序 PCDD/Fs 同类物指纹分布特征相似, 均呈现出以 PCDFs 占主导, 表明烧结工序和电炉工序生产过程中 PCDD/Fs 的生成机制相似, 可能均为“从头合成”^[42]。与已有研究报道相比, 本研究钢铁生产企业 PCDD/Fs 同类物分布特征呈现出比较明显的变化, 即低氯代 PCDFs 占比有明显增加趋势, 且最大浓度贡献单体为 2,3,7,8-TCDF, 不同于已有研究中以高氯代 PCDFs 为主, 且最大浓度贡献单位为 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 表明 PCDD/Fs 生成主要来源有所不同; PCDD/Fs 异构体毒性当量浓度分布特征未出现较大变化。

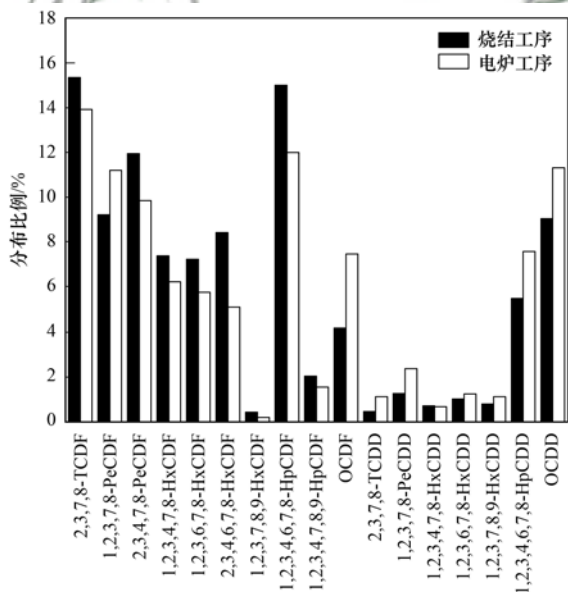


图2 烟气中 17 种 PCDD/Fs 单体浓度分布比例

Fig. 2 Content distribution of PCDD/Fs congeners in flue gas

2.3 钢铁生产行业 PCDD/Fs 排放因子

根据采集的 7 家钢铁生产企业烧结工序和电炉工序排放烟气 PCDD/Fs 毒性当量浓度、年生产量和工况等数据, 对烧结工序和电炉工序 PCDD/Fs

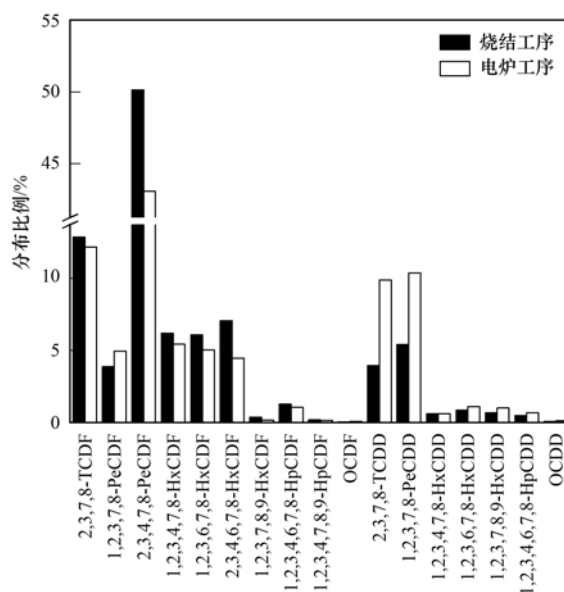


图3 烟气中 17 种 PCDD/Fs 单体毒性当量浓度分布比例

Fig. 3 Content distribution of PCDD/Fs congeners (1-TEQ) in flue gas

废气排放因子进行了计算, 结果如表 4 所示。烧结工序 PCDD/Fs 废气排放因子 (以 1-TEQ 计, 下同) 在 $0.003 \sim 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ 范围之间, 排放因子平均值为 $(0.18 \pm 0.22) \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$; 其中烧结机规模 180 m^2 以下的废气 PCDD/Fs 排放因子为 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$, 180 m^2 以上的废气排放因子为 $0.003 \sim 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ 。电炉工序 PCDD/Fs 废气排放因子为 $0.04 \sim 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$, 排放因子平均值为 $(0.27 \pm 0.23) \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$; 其中, 30 t 以下炼钢炉 PCDD/Fs 废气排放因子为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$, $30 \sim 50 \text{ t}$ (含) 炼钢炉 PCDD/Fs 废气排放因子为 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$, 50 t 以上炼钢炉 PCDD/Fs 废气排放因子为 $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ 。数据显示, 除钢铁企业 B 烧结工序废气排放因子略高于联合国环境规划署 (UNEP)^[43] 于 2013 年发布的铁矿石烧结第 3 级排放因子 $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$, 其他企业烧结工序废气 PCDD/Fs 排放因子均显著低于而 UNEP 铁矿石烧结第 3 级排放因子和 2004 年我国 PCDD/Fs 排放清单中烧结工序大气排放因子 $(5 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1})$ ^[13]。与国内其它铁矿石烧结废气 PCDD/Fs 排放因子研究相比^[25,44], 相对较低, 但高于河北某钢铁厂烧结废气 PCDD/Fs 排放因子^[45]。此外, 钢铁企业 C 和钢铁企业 D 烧结规模及烟气处理工艺均相同, 但废气排放因子差别较大, 分析其原因可能是由于二者烧结燃料、回用废料比例、工况控制及生产效率等相差较大所致。所有企业电炉工序废气排放因子均远低于 UNEP 电弧炉第 2 级排放因子 $(3 \mu\text{g} \cdot \text{t}^{-1})$, 其中钢铁企业 E 和钢铁企业 F 电炉工序废气 PCDD/Fs 排放因子高于赵羚杰^[44] 的调查结果。综合来看,

表 4 钢铁生产行业排放废气 PCDD/Fs 排放因子

Table 4 Emission factors of PCDD/Fs in flue gas at steel industries

企业编号/区域	生产工序	规模/分类	排放因子(以 I-TEQ 计) / $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	调查年份	文献
A	铁矿石烧结	550 m^2	0.003	2020	本研究
B	铁矿石烧结	360 m^2	0.5		
C	铁矿石烧结	150 m^2	0.05		
D	铁矿石烧结	150 m^2	0.2		
	电炉炼钢	75 t	0.04		
E	电炉炼钢	50 t	0.5		
F	电炉炼钢	50 t	0.4		
G	电炉炼钢	10 t	0.1		
联合国环境 规划署(UNEP)	铁矿石烧结	①掺杂废料,较高回用率	20	2013	[43]
		②较低回流比,控制良好	5		
		③污控设施先进	0.3		
	电弧炉	①污控设备简陋	10		
		②袋式除尘	3		
中国河北	铁矿石烧结	/	0.044 ~ 0.081	2017	[45]
中国大陆	铁矿石烧结	① $\geq 200 \text{ m}^2$	0.7	2016	[44]
		②100 ~ 200 m^2	0.85		
		③ $< 100 \text{ m}^2$	1		
	电炉炼钢	① $\geq 50 \text{ t}$	0.187		
		② $< 50 \text{ t}$	0.198		
中国大陆	铁矿石烧结	60 ~ 320 m^2	3.27 ~ 4.30	2012	[25]
中国台湾	电炉炼钢	/	1.33 ~ 7.61	2009	[29]
中国大陆	铁矿石烧结	/	5	2008	[13]
中国台湾	电炉炼钢	/	0.52 ~ 3.2	2005	[31]

本研究中钢铁生产企业烧结工序和电炉工序废气 PCDD/Fs 排放因子处于较低水平,说明我国钢铁生产行业 PCDD/Fs 排放因子有待更新,建立最新的钢铁生产行业 PCDD/Fs 排放清单具有一定的迫切性。

3 结论

(1) 7 家钢铁生产企业烧结工序和电炉工序排放烟气中 PCDD/Fs 毒性当量浓度变化范围为 0.003 ~ 0.557 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,均值为 0.095 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其中烧结工序 PCDD/Fs 毒性当量浓度变化范围为 0.003 ~ 0.557 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,均值为 0.165 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$;电炉工序 PCDD/Fs 毒性当量浓度变化范围为 0.006 ~ 0.057 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,均值为 0.025 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。本研究中钢铁生产企业排放 PCDD/Fs 毒性当量浓度水平较低,与已有研究报道相比,呈现出明显的降低趋势,较 2005 ~ 2019 年降低 1 ~ 2 个数量级,且 2019 ~ 2020 年呈现大幅下降趋势,但钢铁生产行业烟气排放量大,PCDD/Fs 污染排放问题仍需关注。

(2) 总体来看,与已有研究相比,所有烟气样品中 PCDD/Fs 同类物分布特征呈现出比较明显的变化,即最大浓度贡献单体为 2,3,7,8-TCDF,不同于以往研究中以高氯代 PCDFs 为主,且低氯代 PCDFs 占比有所增加,表明 PCDD/Fs 生成主要来源有所不同。对比 4 个烧结炉和 4 个电炉烟气中 17 种 PCDD/

Fs 单体浓度分布,发现烧结工序和电炉工序 PCDD/Fs 同类物指纹分布特征相似,均以 PCDFs 占主导,呈现典型的高温热过程特征,且 PCDFs 随着 Cl 原子取代数目的增加,同系物浓度呈下降趋势,PCDFs 以 TCDF、PeCDFs 和 HxCDFs 为主,两个工序生产过程中 PCDD/Fs 的生成机制可能均为“从头合成”。

(3) 基于实测数据获取了钢铁生产行业烧结工序 PCDD/Fs 废气排放因子为 0.003 ~ 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$,排放因子平均值为 (0.18 ± 0.22) $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$;其中烧结机规模 180 m^2 以下的废气 PCDD/Fs 排放因子为 0.05 ~ 0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$,180 m^2 以上的废气排放因子为 0.003 ~ 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。电炉工序 PCDD/Fs 废气排放因子为 0.04 ~ 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$,排放因子平均值为 (0.27 ± 0.23) $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$;其中,30 t 以下炼钢炉 PCDD/Fs 废气排放因子为 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$,30 ~ 50 t (含)炼钢炉 PCDD/Fs 废气排放因子为 0.4 ~ 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$,50 t 以上炼钢炉 PCDD/Fs 废气排放因子为 0.04 $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$,排放因子水平较低。

参考文献:

[1] 工业和信息化部. 关于推动钢铁工业高质量发展的指导意见(征求意见稿)[EB/OL]. https://www.miit.gov.cn/jgsj/ycls/gzdt/art/2020/art_8fc2875eb24744f591bfd946c126561f.html, 2020-12-31.

[2] World Steel Association (WSA). Steel Statistical Yearbook 1990-2019 (World Steel Association, 1990-2019)[EB/OL]. <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2019/2019->

- Steel-Statistical-Yearbook-published. html, 2019-12-05.
- [3] 汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 等. 中国钢铁行业大气环境影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(7): 2981-2994.
Tang L, Xue X D, Bo X, *et al.* Contribution of emissions from the iron and steel industry to air quality in China [J]. Environmental Science, 2020, **41**(7): 2981-2994.
- [4] 温杰, 杨佳美, 李蒲, 等. 我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 4885-4891.
Wen J, Yang J M, Li P, *et al.* Chemical source profiles of PM emitted from the main processes of the iron and steel industry in China[J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 4885-4891.
- [5] 汤铃, 贾敏, 伯鑫, 等. 中国钢铁行业排放清单及大气环境影响研究[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(4): 1493-1506.
Tang L, Jia M, Bo X, *et al.* High resolution emission inventory and atmospheric environmental impact research in Chinese iron and steel industry[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(4): 1493-1506.
- [6] 刘飞, 薛志钢, 续鹏, 等. 钢铁行业典型烧结机污染物排放特征对比研究[J]. 环境科学研究, 2020, **33**(4): 849-858.
Liu F, Xue Z G, Xu P, *et al.* Comparative study on pollutant emission characteristics of typical sintering machines in iron and steel industry[J]. Research of Environmental Science, 2020, **33**(4): 849-858.
- [7] 生态环境部, 国家发展和改革委员会, 工业和信息化部, 等. 关于推进实施钢铁行业超低排放的意见[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk03/201904/t20190429_701463.html, 2019-04-28.
- [8] Schecter A, Birnbaum L, Ryan J J, *et al.* Dioxins: an overview [J]. Environmental Research, 2006, **101**(3): 419-428.
- [9] Bannasch P, Becher H, Bertazz P A, *et al.* Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans [M]. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer (IARC), 1997.
- [10] 黄文, 张素坤, 杜国勇, 等. 医疗废物焚烧炉周边环境介质中二噁英的浓度、同系物分布与来源分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3238-3243.
Huang W, Zhang S K, Du G Y, *et al.* Concentration, profile distribution and source identification of PCDD/Fs in environmental medium around a HSWI [J]. Environmental Science, 2013, **34**(8): 3238-3243.
- [11] Yang Q T, Yang L L, Shen J, *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) emissions from electric Arc furnaces for steelmaking [J]. Emerging Contaminants, 2020, **6**: 330-336.
- [12] Zhou T, Bo X, Qu J B, *et al.* Characteristics of PCDD/Fs and metals in surface soil around an iron and steel plant in North China Plain[J]. Chemosphere, 2019, **216**: 413-418.
- [13] 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. 10-34.
- [14] 张苏, 董慧芹, 王文利. 钢铁行业二恶英减排技术分析[J]. 能源与环境, 2015, (6): 70-71, 73.
- [15] 徐帅玺, 林晓青, 陈彤, 等. 钢铁行业不同物料的二噁英生成分布及机理探讨[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(7): 2818-2824.
Xu S X, Lin X Q, Chen T, *et al.* PCDD/F formation and distribution of various materials from steel industry [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(7): 2818-2824.
- [16] HJ 77.2-2008, 环境空气和废气 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].
HJ 77.2-2008, Ambient air and waste gas determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) [S].
- [17] 张素坤, 宁慧平, 任明忠, 等. 一段法纯化环境基质萃取液中二恶英类物质的方法及装置[P]. 中国专利: CN 102539548A, 2012-07-04.
- [18] GB 28662-2012, 钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准[S].
GB 28662-2012, Emission standard of air pollutants for sintering and pelletizing of iron and steel industry [S].
- [19] GB 28664-2012, 炼钢工业大气污染物排放标准[S].
GB 28664-2012, Emission standard of air pollutants for steel smelt industry [S].
- [20] 苍大强, 魏汝飞, 张玲玲, 等. 钢铁工业烧结过程二噁英的产生机理与减排研究进展[J]. 钢铁, 2014, **49**(8): 1-8.
Cang D Q, Wei R F, Zhang L L, *et al.* Formation mechanism and emission reduction of PCDD/Fs in iron ore sintering [J]. Iron and Steel, 2014, **49**(8): 1-8.
- [21] 田梦, 曹彦涛, 宋进轩. 烧结及炼钢生产过程二噁英类污染物控制技术及其排放现状[J]. 宽厚板, 2020, **26**(4): 31-33.
Tian M, Cao Y T, Song J X. Control technology and emission status of dioxin-like pollutants in sintering and steelmaking [J]. Wide and Heavy Plate, 2020, **26**(4): 31-33.
- [22] 王凤炜, 付建英, 林晓青, 等. 钢铁冶炼行业二噁英排放特性和厂区内大气中二噁英分布规律[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(4): 1404-1409.
Wang F W, Fu J Y, Lin X Q, *et al.* The emission characteristics of dioxins from steel industry and distribution of dioxins in the atmosphere of plant [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(4): 1404-1409.
- [23] 白昭, 王瑶, 马文鹏. 烧结炼铁过程中二噁英排放浓度及同类物分布研究[J]. 广东化工, 2016, **43**(2): 57-58.
Bai Z, Wang Y, Ma W P. The concentration and distribution research on the congeners of dioxins during the sintering process of steel industry [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, **43**(2): 57-58.
- [24] 杨艳艳, 韩静磊, 青宪, 等. 珠江三角洲典型行业排放废气中 PCDD/Fs 污染水平[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(S1): 186-190.
Yang Y Y, Han J L, Qing X, *et al.* PCDD/Fs pollutions in exhaust gases from typical industries of the Pearl River Delta [J]. China Environmental Science, 2013, **33**(S1): 186-190.
- [25] Tian B, Huang J, Wang B, *et al.* Emission characterization of unintentionally produced persistent organic pollutants from iron ore sintering process in China [J]. Chemosphere, 2012, **89**(4): 409-415.
- [26] 邹川. 典型行业 PCDD/Fs 排放特征及其控制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
Zou C. Study on emission characteristics and control of PCDD/Fs from typical industries [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [27] Lv P, Zheng M H, Liu G R, *et al.* Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from Chinese iron foundries [J]. Chemosphere, 2011, **82**(5): 759-763.
- [28] 陆勇, 田洪海, 周志广, 等. 电弧炉炼钢过程中二噁英类的排放浓度和同类物分布[J]. 环境科学研究, 2009, **22**(3): 304-308.
Lu Y, Tian H H, Zhou Z G, *et al.* Concentrations and congener profiles of dioxins in stack gas and fly ash samples from an electric arc furnace [J]. Research of Environmental Sciences, 2009, **22**(3): 304-308.

- [29] Wang J B, Hung C H, Hung C H, *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran emissions from an industrial park clustered with metallurgical industries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(2-3): 800-807.
- [30] Chang M B, Huang H C, Tsai S S, *et al.* Evaluation of the emission characteristics of PCDD/Fs from electric arc furnaces [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(11): 1761-1773.
- [31] Lee W S, Chang-Chien G P, Wang L C, *et al.* Emissions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from stack gases of electric arc furnaces and secondary aluminum smelters [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005, **55**(2): 219-226.
- [32] GB 28663-2012, 炼铁工业大气污染物排放标准[S].
GB 28663-2012, Emission standard of air pollutants for iron smelt industry[S].
- [33] GB 28665-2012, 轧钢工业大气污染物排放标准[S].
GB 28665-2012, Emission standard of air pollutants for steel rolling industry[S].
- [34] Anderson D R, Fisher R. Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(3): 371-381.
- [35] 谢馨. 南京市钢铁行业烧结机二噁英排放调查研究[J]. *环境科学与管理*, 2014, **39**(8): 130-133.
Xie X. Investigation on dioxin emission from sintering machines-a case study in iron and steel industry of Nanjing [J]. *Environmental Science and Management*, 2014, **39**(8): 130-133.
- [36] 巩宏平, 田洪海, 周志广, 等. 钢铁企业排放的烟气及厂区土壤中二噁英类污染研究[J]. *环境保护科学*, 2007, **33**(5): 8-10.
Gong H P, Tian H H, Zhou Z G, *et al.* Preliminary study on the dioxin pollutants in site soil and flue gas emitted by iron and steel in plant[J]. *Environmental Protection Science*, 2007, **33**(5): 8-10.
- [37] 尹文华, 彭江波, 龙世康, 等. 烧结和球团 PCDD/Fs 的污染特征与健康风险评价[J]. *烧结球团*, 2021, **46**(1): 1-7.
Yin W H, Peng J B, Long S K, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of PCDD/Fs of sintering and pelletizing[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2021, **46**(1): 1-7.
- [38] Chiu J C, Shen Y H, Li H W, *et al.* Emissions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from an electric arc furnace, secondary aluminum smelter, crematory and joss paper incinerators [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2011, **11**(1): 13-20.
- [39] 杨秋婷. 电弧炉炼钢过程中氯代和溴代二噁英的排放特征研究[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2021.
Yang Q T. Study on emission profile of PCDD/Fs and PBDD/Fs in the electric arc furnace steelmaking process [D]. Beijing: Central Iron & Steel Research Institute, 2021.
- [40] 王天娇. 生活垃圾焚烧过程中二噁英及其关联物氯苯的特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
Wang T J. Characteristics of PCDD/Fs related to chlorobenzenes in municipal solid waste incineration [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [41] 王梦京, 吴素榛, 高新华, 等. 铁矿石烧结行业二噁英类形成机制与排放水平[J]. *环境化学*, 2014, **33**(10): 1723-1732.
Wang M J, Wu S S, Gao X H, *et al.* Formation mechanism and emission profiles of PCDD/Fs in iron ore sintering [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(10): 1723-1732.
- [42] Huang H, Buekens A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes [J]. *Chemosphere*, 1995, **31**(9): 4099-4117.
- [43] United Nations Environment Programme (UNEP). Toolkit for identification and quantification of releases of dioxins, furans and other unintentional POPs [EB/OL]. <http://toolkit.pops.int/Publish/Downloads/UNEP-POPS-TOOLKIT-2012-En.pdf>, 2013-01-18.
- [44] 赵羚杰. 中国钢铁行业大气污染物排放清单及减排成本研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
Zhao L J. Study on air pollutant emissions of iron and steel plants in China and the cost of emission reduction [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [45] 孙博飞, 伯鑫, 张尚宣, 等. 钢厂烧结机烟气排放对土壤二噁英浓度的影响[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(11): 4222-4229.
Sun B F, Bo X, Zhang S X, *et al.* Effect of exhaust gas from sintering machines on the concentration of dioxin in soil around a steel plant [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(11): 4222-4229.

CONTENTS

Characteristics of PM _{2.5} Pollution in Beijing During the Historical Period of the 2022 Olympic Winter Games	LIU Yue-chen, MAN Rui-qi, QIU Yan-ting, <i>et al.</i> (3895)
Observation Analyses of Aerosol Size Distribution Properties from February to March, 2019 in Tianjin Urban Area	HAO Jian, CAI Zi-ying, LIU Jing-le, <i>et al.</i> (3903)
Analysis of Typical Weather Circulation Patterns of Heavy PM _{2.5} Pollution and the Transport Pattern in the Yangtze River Middle Basin	WANG Ying, ZHI Xie-fei, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (3913)
Characteristics of Heavy Metals and Other Elements in Atmospheric Dry and Wet Deposition and Health Risk Assessment of a Typical Industrial and Mining City in Central Yunnan	FAN Chen-zi, LIU Yong-bing, YUAN Ji-hai, <i>et al.</i> (3923)
Characteristics and Reactivity of VOCs in a Typical Industrial City in Summer	QIN Tao, LI Li-ming, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (3934)
Chemical Reaction Activity and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Summer in Dalian	ZHU Ke-xin, LIU Li-zhong, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (3944)
One-year Simulation of Air Pollution in Central China, Characteristics, Distribution, Inner Region Cross-transmission, and Pathway Research in 18 Cities	LIU Guang-jin, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i> (3953)
Characteristics of Ozone Pollution, Meteorological Impact, and Evaluation of Forecasting Results Based on a Neural Network Model in Beijing-Tianjin-Hebei Region	ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (3966)
Temporal and Spatial Variations in Black Carbon Aerosol in Different Atmospheric Background Stations in China from 2006 to 2020	WANG Hong-lei, YAN Xue, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (3977)
Pollution Characteristics and Emission Factors of PCDD/Fs from Iron and Steel Industry	YANG Yan-yan, XIE Dan-ping, FU Jian-ping, <i>et al.</i> (3990)
Community Composition and Assessment of the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae in the Yangtze River Basin	HU Yu-xin, CAO Liang, QU Ren-chao, <i>et al.</i> (3998)
Evaluation and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Sediments of the Yellow River Basin Based on Monte Carlo Simulation and PMF Model	PANG Kuo, LI Min, LIU Lu, <i>et al.</i> (4008)
Retention Effect of Heavy Metals in Rivers of a Typical Mountainous City by Cascade Weirs; A Case Study of Liangtan River in Chongqing	WANG Chao, JIA Bo-yang, PAN Cheng-yong, <i>et al.</i> (4018)
Estimation of Agricultural Non-point Source TN and TP Export Coefficients Based on Soil Loss	WANG You-xiao, HUANG Chong, LIU Gao-huan, <i>et al.</i> (4032)
Influence of Land Use and Land Cover Patterns on Water Quality at Different Spatio-temporal Scales in Hehuang Valley	LI Hao-hao, HUANG Yi-mei, GUO Wei, <i>et al.</i> (4042)
Groundwater Pollution Source Identification by Combination of PMF Model and Stable Isotope Technology	ZHANG Han, DU Xin-yu, GAO Fei, <i>et al.</i> (4054)
Antibiotic Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment in Jinjiang River Basin, Jiangxi Province	LI Jia-le, WANG Meng, HU Fa-wang, <i>et al.</i> (4064)
Screening and Control Measures for New Priority Pollutants in Surface Water of Tianjin	WU Yan-qi, SONG Shuai, SHI Ya-juan, <i>et al.</i> (4074)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Third Drain of Ningxia	LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i> (4087)
Analysis of the Seasonal Changes in Planktonic Microbial Diversity in Urban River Supplied with Reclaimed Water: A Case Study of the North Canal River	YUAN Xun-chao, WANG Min, GUO Xiao-yu, <i>et al.</i> (4097)
Spectroscopic and Molecular Characterization of Water Soluble Organic Matter from Sediments in the Macrophyte-dominated and Algae-dominated Zones of Taihu Lake	DU Ying-xun, DAI Jia-ru, ZHANG Qiao-ying, <i>et al.</i> (4108)
Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) from Lake Taihu and the Corresponding Potential Driving Factors	LIU Chao-rong, ZHU Jun-yu, LI Yu-yang, <i>et al.</i> (4118)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Bioretention Systems of Sponge Cities	LEI Xiao-ling, QIU Li-na, WEI Ze-jun, <i>et al.</i> (4127)
Treatment Effect of Corncob and Rice Straw Enhanced Subsurface Flow Constructed Wetland on Low C/N Ratio Wastewater	HU Man-li, HAO Qing-ju, MA Rong-zhen, <i>et al.</i> (4136)
Investigation of the Performance of Organic Contaminant Degradation by Fe ²⁺ /PDS Under Environmentally Relevant pH Conditions	LIU Ying, GUO Yi-wei, QIAO Jun-lian, <i>et al.</i> (4146)
Typical Pesticide Residues and Their Risk Assessment in Farmland Environment of Different Plant Types in Shayu County, Xinjiang	XIE Xuan-xuan, NUERLA Ailijiang, BALATI Maihemuti, <i>et al.</i> (4154)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Poultry Farm in Ningxia	SHEN Cong, ZHANG Jun-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (4166)
Enrichment Factors of Soil-Se in the Farmland in Shizuishan City, Ningxia	WANG Ying, LIU Hai-yan, WANG Ze-jing, <i>et al.</i> (4179)
Zoning and Safe Utilization Method of Heavy Metal Contaminated Cultivated Land at Block Scale	WANG Rui, YU Jing, LI Yu, <i>et al.</i> (4190)
Spatial Distribution, Source Apportionment, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Jianghugongmi Producing Area, Shandong Province	YU Lin-song, WAN Fang, FAN Hai-yin, <i>et al.</i> (4199)
Assessing the Lead Accumulation Risks of Wheat Grain by Developing a Source-Specific Accumulation Risk Assessment Model	YANG Yang, LI Yan-ling, NIU Shuo, <i>et al.</i> (4212)
Accumulation Effects and Health Risks of Heavy Metals in Rice in Location-based Cadmium Anomaly Area in Liuzhou	ZHU Liang-liang, WANG Fu-peng, TANG Le-bin, <i>et al.</i> (4219)
Accumulation and Transport Characteristics of Cd, Pb, Zn, and As in Different Maize Varieties	REN Chao, XIAO Jian-hui, LI Jing-tian, <i>et al.</i> (4232)
Remediation Potential of <i>Taraxacum kok-saghyz</i> Rodin on Lead and Cadmium Contaminated Farmland Soil	ZHANG Heng, XIONG Ming-biao, WANG Qian-xin, <i>et al.</i> (4253)
Remediation Potential of Three Dwarf Bamboos on Farmland Soils Contaminated with Mixed Heavy Metals	ZHANG Ying, ZHAO Xin, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (4262)
Impacts of Uptake and Accumulation of Cd on Double Rice-Paddy Soil by Silicon Fertilizer Continuous Application	PENG Hua, DENG Kai, SHI Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effect of Modified Chitosan Loaded with Silica on Arsenic Uptake and Transport in Rice	YANG Jia-yi, SUN Meng-qiang, XIAO Yu-tang, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Chelating Agents and Organic Acids on Remediation of Cadmium and Arsenic Complex Contaminated Soil Using <i>Xanthium sibiricum</i>	ZHANG Ya-rui, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i> (4292)
Effects of Water Management on the Transformation of Iron Oxide Forms in Paddy Soils and Its Coupling with Changes in Cadmium Activity	LI Ming-yuan, ZHANG Xiao-ting, LIU Han-yi, <i>et al.</i> (4301)
Effects of Iron Intensity-regulated Root Microbial Community Structure and Function on Cadmium Accumulation in Rice	ZHENG Shen, HUANG Dao-you, LI Bo, <i>et al.</i> (4313)
Effects of Mulching and Slow-release Fertilizer Application Reduction on Soil Microbial Community Structure in Rapeseed Field Under Two Different Rainfall Conditions	FENG Jun, SHI Chao, Hafiz Athar Hussain, <i>et al.</i> (4322)
High-Throughput Sequencing Combined with Metabonomics to Analyze the Effect of Heavy Metal Contamination on Farmland Soil Microbial Community and Function	PANG Fa-hu, LI Xiao-qi, DUAN Li-yang, <i>et al.</i> (4333)
Characteristics of Microbial Community Structure in the Surrounding Farmlands of a Mercury Mining Area and Its Environmental Driving Factors	CHEN Fen, YU Gao, SUN Yue-bing, <i>et al.</i> (4342)
Comparison of Bacterial Community Structure in Soil Aggregates Between Natural Karst Wetland and Paddy Field	LENG Meng, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i> (4353)
Elevational Pattern and Control Factors of Soil Microbial Carbon Use Efficiency in the Daiyun Mountain	LÜ Kun, WANG Jing-jing, WU Guo-peng, <i>et al.</i> (4364)
Effect of Long-term Straw Returning on the Mineralization and Priming Effect of Rice Root-carbon	LIU Feng, WANG Yun-qiu, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (4372)
Effects of Straw Returning and Biochar Application on Summer Maize Yield and Soil N ₂ O Emission in Guanzhong Plain	BAI Jin-ze, LIU Zhen-yuan, SONG Jia-jie, <i>et al.</i> (4379)
Effects of Polystyrene Nanoplastics (PS-NPs) on the Physiology of <i>Allium sativum</i> L.	QIU Chen-chen, LI Guo-xin, LI Qing-song, <i>et al.</i> (4387)
Effect of Microplastics on Soil Water Infiltration and Evaporation	WANG Zhi-chao, ZHANG Bo-wen, NI Jia-xuan, <i>et al.</i> (4394)
Life Cycle Assessment and Key Parameter Comparison of Hydrogen Fuel Cell Vehicles Power Systems	CHEN Yi-song, LAN Li-bo, HAO Zhuo, <i>et al.</i> (4402)