

# 重点行业二噁英 控制技术手册

III

ZHONGDIAN HANGYE ER'EYING  
KONGZHI JISHU SHOUCHE II

黄启飞 主编

杨子良 张信伟 聂志强 副主编

中国环境出版社

# 重点行业二噁英控制技术手册

II

黄启飞 主编

杨子良 张信伟 聂志强 副主编

中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

重点行业二噁英控制技术手册. 2/黄启飞主编. —北京:  
中国环境出版社, 2015.8

ISBN 978-7-5111-2478-4

I. ①重… II. ①黄… III. ①二噁英—有机污染  
物—污染防治—技术手册 IV. ①X5-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 170458 号

出版人 王新程  
责任编辑 李卫民  
责任校对 尹芳  
封面设计 宋瑞

---

出版发行 中国环境出版社  
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)  
网 址: <http://www.cesp.com.cn>  
电子邮箱: [bjgl@cesp.com.cn](mailto:bjgl@cesp.com.cn)  
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)  
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂  
经 销 各地新华书店  
版 次 2015 年 8 月第 1 版  
印 次 2015 年 8 月第 1 次印刷  
开 本 787×1092 1/16  
印 张 6.5  
字 数 84 千字  
定 价 14.00 元

---

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】  
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

## 本书编写组成员

主 编：黄启飞

副主编：杨子良 张信伟 聂志强

参 编（按汉语拼音排序）：

傅海辉 高新华 何 洁

杨玉飞 岳 波 朱雪梅

## 前 言

二噁英 (Dioxin) 是多氯代二苯并-对-二噁英 (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) 的总称, 它们是氯代三环芳烃类化合物。

二噁英是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《斯德哥尔摩公约》) 首批管控的持久性有机污染物 (POPs) 之一, 具有下列特性: (1) 环境持久性强: 能在环境中存留几十年甚至更长时间; (2) 生物累积性强: 对于鱼类的生物富集因子 (BCF) 为 3 000 ~ 50 000; (3) 人体滞留期长: 在成人体内半衰期为 7 ~ 12 年; (4) 生物危害性大: 对生物体具有不可逆的“三致”毒性, 即致畸、致癌、致突变性。根据《斯德哥尔摩公约》, 下列工业来源类别是主要排放源: (1) 废物焚烧炉, 包括城市生活垃圾、危险废物或医疗废物、下水道污泥焚烧炉; (2) 共处置危险废物的水泥窑; (3) 以元素氯或可生成元素氯的化学药品为漂白剂的纸浆生产; (4) 冶金工业中的热处理过程, 包括再生有色金属生产、铁矿石烧结、炼钢生产。

为摸清我国 POPs 底数, 原国家环境保护总局 (现环境保护部) 于 2006—2008 年开展了全国持久性有机污染物调查工作, 初步掌握了我国

国主要行业二噁英排放源现状；2009年、2010年继续组织开展了更新调查工作，掌握了二噁英排放源动态变化情况。2011年起实施了 POPs 统计报表制度，将 10 类二噁英排放源和含多氯联苯（PCBs）电力设施纳入国家统计制度体系，并每年进行统计汇总。

公开的资料显示：我国 2006 年 17 个调查的二噁英排放行业中共有 2.57 万台排放装置，二噁英排放总量约为 6.6 kg TEQ（千克毒性当量），其中铁矿石烧结、炼钢生产、再生有色金属生产、废弃物焚烧四个主要排放行业共有 0.67 万台排放装置，排放二噁英约 5.3 kg TEQ，占我国二噁英排放总量的 83%。

编写组在手册 I 中已经对当前我国二噁英相关环境保护工作概况进行了介绍，同时针对再生有色金属生产行业（包括铜、铝、铅、锌）和废弃物焚烧行业，介绍了行业发展现状和二噁英环境管理的法规标准，提出了二噁英控制的要求与推荐技术措施。本手册将对二噁英的基本信息和国际上相关管理要求与经验进行介绍，重点针对电弧炉炼钢和铁矿石烧结两个行业，介绍相关的法律、法规和标准，并根据上述行业的二噁英产生及排放特点，提出控制要求和技术推荐。

本手册共分 5 章，第一章介绍了二噁英的特性、危害和国际公约的管控要求；第二章根据已有的数据，介绍、推算了我国钢铁行业二噁英的排放情况，并介绍了钢铁行业二噁英的产生机理；第三章介绍了联合国环境规划署二噁英污染控制最佳可行技术（Best Available Techniques, BAT）和最佳环境实践（Best Environmental Practices, BEP）中针对钢铁行业的具体要求，并分析了其技术要求和适用性；第四章和

第五章从行业发展、生产工艺、二噁英形成因素、推荐技术、典型案例等方面,分别介绍了电弧炉炼钢行业和铁矿石烧结行业的二噁英污染控制要求与技术。

本手册可供工程管理及技术人员和各级化学品及固体废物管理部门的工作人员参考,也可为相关行业的科研人员和教师提供参考。

本手册在编写过程中参考了前辈学者的著作以及相关领域的科研成果,特向这些学者致以深深的谢意。限于水平,本手册存在疏漏在所难免,敬请各位专家、同行和广大读者批评指正。

编者

2014 年 12 月

# 目 录

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 第一章 二噁英的特性和危害 .....              | 1  |
| 1.1 二噁英的鉴别信息 .....               | 2  |
| 1.2 二噁英的危害 .....                 | 3  |
| 1.3 二噁英的检测方法 .....               | 8  |
| 1.4 二噁英污染源与生成机制 .....            | 11 |
| 1.5 二噁英的国际管控 .....               | 16 |
| 第二章 我国钢铁行业二噁英排放情况 .....          | 18 |
| 2.1 二噁英排放源清单调查情况 .....           | 18 |
| 2.2 钢铁行业二噁英产生机理 .....            | 19 |
| 2.3 我国钢铁行业二噁英排放情况 .....          | 25 |
| 第三章 二噁英削减控制相关政策与导则 .....         | 28 |
| 3.1 我国二噁英削减控制相关政策和要求 .....       | 29 |
| 3.2 《二噁英削减控制 BAT/BEP 技术导则》 ..... | 41 |
| 第四章 电弧炉炼钢行业二噁英污染控制技术 .....       | 54 |
| 4.1 电弧炉炼钢行业在我国的发展概况 .....        | 54 |
| 4.2 电弧炉炼钢二噁英污染控制技术解析 .....       | 58 |
| 4.3 推荐的二噁英控制技术 .....             | 63 |
| 4.4 二噁英污染控制技术应用实例 .....          | 65 |

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 第五章 铁矿石烧结行业二噁英污染控制技术 .....   | 67 |
| 5.1 铁矿石烧结行业在我国的发展概况 .....    | 67 |
| 5.2 铁矿石烧结行业二噁英污染控制技术解析 ..... | 76 |
| 5.3 推荐的二噁英控制技术 .....         | 85 |
| 5.4 二噁英污染控制技术应用实例 .....      | 87 |
| 参考文献 .....                   | 90 |

# 第一章 二噁英的特性和危害

二噁英是二噁英类（Dioxins）持久性有机污染物的简称，包括多氯代二苯并-对-二噁英（PCDDs）和多氯代二苯并呋喃（PCDFs）两大类共 210 种化合物，本手册中简称二噁英或 PCDD/Fs。

二噁英（PCDD/Fs）是一类含氧的氯代三环芳烃类化合物，这些化合物具有类似的化学结构和物理化学性质，它们的母体结构如图 1-1 所示。

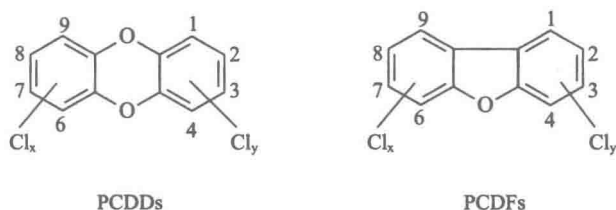


图 1-1 多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃

在二噁英中，氯原子取代了氢原子，氯原子的取代数目为 1~8，取代位置可以是图 1-1 中的位置 1 到位置 9 中任意一个或任意组合。根据氯原子取代数目和取代位置的不同，二噁英共有 210 种异构体，其中包括 75 种 PCDDs 和 135 种 PCDFs（表 1-1）。

表 1-1 二噁英异构体数目

| 序号 | 氯原子数目 | PCDDs |       | PCDFs |       |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|
|    |       | 同类物名称 | 异构体数目 | 同类物名称 | 异构体数目 |
| 1  | 1     | MoCDD | 2     | MoCDF | 4     |
| 2  | 2     | DiCDD | 10    | DiCDF | 16    |
| 3  | 3     | TrCDD | 14    | TrCDF | 28    |
| 4  | 4     | TCDD  | 22    | TCDF  | 38    |
| 5  | 5     | PeCDD | 14    | PeCDF | 28    |
| 6  | 6     | HxCDD | 10    | HxCDF | 16    |
| 7  | 7     | HpCDD | 2     | HpCDF | 4     |
| 8  | 8     | OCDD  | 1     | OCDF  | 1     |
| 合计 |       | PCDDs | 75    | PCDFs | 135   |

到目前为止,二噁英还没有技术上的用途,除了科研目的外,人类从来没有进行过二噁英的有意生产。环境中的二噁英主要来源于人类生产过程中释放的副产物,例如废弃物焚烧、有机氯化学品生产、金属冶炼、纸浆氯气漂白等过程都会产生二噁英。二噁英广泛分布于全球环境介质中,其化学性质稳定,难以生物降解,已证实此类化合物可在食物链中富集。

## 1.1 二噁英的鉴别信息

二噁英在常温下为无色至白色的固体,极难溶于水,对热、酸、碱、氧化剂都相当稳定,土壤中的半衰期约为 12 年,成人体内半衰期多在 7~12 年,生物降解也比较困难,因此它们在环境中能长期存在。在太阳光的照射下,环境中的二噁英能发生光化学反应,光化学降解的半衰期约为 8.3 天,是环境中二噁英降解的重要途径。

以下以 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 为例,列出它们的鉴别信息。

2,3,7,8-TCDD 的鉴别信息:

英文名称: 2,3,7,8-TCDD

中文化学命名: 2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英

英文化学命名: 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin

CAS 登记号: 1746-01-6

RTECS: HP3500000

2,3,7,8-TCDF 的鉴别信息:

英文名称: 2,3,7,8-TCDF

中文化学命名: 2,3,7,8-四氯二苯并呋喃

英文化学命名: 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran

CAS 登记号: 51207-31-9

RTECS: HP5295200

## 1.2 二噁英的危害

二噁英被称为“世纪之毒”，可以通过皮肤、呼吸道和消化道三种途径进入人体。总体来说，二噁英具有显著的毒性和内分泌干扰作用，对人类能产生许多负面影响，包括免疫系统和酶的紊乱以及氯痤疮的产生。暴露在含有二噁英的环境中，会引起忧郁、失眠、头痛、失聪等病症，还可能导致染色体损伤、心力衰竭等，甚至导致不可逆的致畸、致癌、致突变性。此外，它还有生殖毒性、免疫毒性及内分泌毒性，动物实验表明：二噁英对动物会产生不同的影响，其中包括畸形幼体及死胎的增加，暴露于这些物质的鱼类会在短期内死亡。有专家认为，人类暴露在含二噁英的环境中可能导致男性因精子数量明显减少而丧失生育能力，女性青春期提前，孕妇自发性流产，胎儿生长不良，哺乳期婴儿发育迟缓、免疫功能低下等。

随着研究的深入,人们发现二噁英类物质的毒性相差很大,其中氯原子数目低于 3 个的二噁英毒性极低甚至不具有毒性,而含有 4~8 个氯原子的同类物毒性较大。在 PCDD/Fs 的多种异构体当中,2,3,7,8 位置上被氯原子取代的 PCDD/Fs 毒性较强,其中 2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英(2,3,7,8-TCDD)是目前已知毒性最强的化合物,其毒性以半数致死量( $LD_{50}$ )表示,对豚鼠半致死剂量仅为每千克体重  $0.6\text{ }\mu\text{g}$ (是氰化钾对豚鼠的半致死剂量的 1.3 万倍)。

二噁英具有强致癌效应,可引发生物体多系统多部位恶性肿瘤,其中 2,3,7,8-TCDD 的致癌性最强。相关实验和案例发现,对四种动物(鱼、大鼠、小鼠、仓鼠)进行的 19 次毒性研究实验结果均呈阳性;对啮齿类动物进行的多次 2,3,7,8-TCDD 染毒实验,结果引发了多部位的肿瘤;小鼠的最低致肝癌剂量甚至低达  $10\text{ ng/kg}$ ,因此世界卫生组织(WHO)的分支机构国际癌症研究机构(IARC)在 1997 年 2 月 14 日的报告中将 2,3,7,8-TCDD 列为一级致癌物。

由于环境中的二噁英主要以混合物的形式存在,在对二噁英的毒性进行评价时,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)。为此引入毒性当量因子(Toxic Equivalency Factor, TEF)的概念,即将某 PCDD/Fs 的毒性与 2,3,7,8-TCDD 的毒性相比得到的系数。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,样品的毒性大小就等于样品中各同类物 TEQ 的总和。

值得注意的是,在对 PCDD、PCDF 以及 PCBs 的复杂混合物进行风险评价时,不同的组织机构出于管理目的开发出了不同的毒性当量因子(TEFs)。作为全球第一份应用方案的国际毒性当量因子(I-TEFs)(NATO/CCMS 1988)仅仅包含 17 种 2,3,7,8-位取代的 PCDD 或 PCDF 同系物。表 1-2 汇总了目前常用的 TEFs。

表 1-2 常用的 TEFs 汇总

| 同系物                              | I-TEF | WHO <sub>1998</sub> -TEF | WHO <sub>2005</sub> -TEF |
|----------------------------------|-------|--------------------------|--------------------------|
| PCDDs                            |       |                          |                          |
| 2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD       | 1     | 1                        | 1                        |
| 1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DD     | 0.5   | 1                        | 1                        |
| 1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DD   | 0.1   | 0.1                      | 0.1                      |
| 1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DD   | 0.1   | 0.1                      | 0.1                      |
| 1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> DD   | 0.1   | 0.1                      | 0.1                      |
| 1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DD | 0.01  | 0.01                     | 0.01                     |
| Cl <sub>8</sub> DD               | 0.001 | 0.000 1                  | 0.000 3                  |
| PCDFs                            |       |                          |                          |
| 2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DF       | 0.1   | 0.1                      | 0.1                      |
| 1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DF     | 0.05  | 0.05                     | 0.03                     |
| 2,3,4,7,8-Cl <sub>5</sub> DF     | 0.5   | 0.5                      | 0.3                      |
| 1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DF   | 0.1   | 0.1                      | 0.1                      |
| 1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DF   | 0.1   | 0.1                      | 0.1                      |
| 1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> DF   | 0.1   | 0.1                      | 0.1                      |
| 2,3,4,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DF   | 0.1   | 0.1                      | 0.1                      |
| 1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DF | 0.01  | 0.01                     | 0.01                     |
| 1,2,3,4,7,8,9-Cl <sub>7</sub> DF | 0.01  | 0.01                     | 0.01                     |
| Cl <sub>8</sub> DF               | 0.001 | 0.000 1                  | 0.000 3                  |

注：本表来自联合国环境规划署（UNEP）发布的《多氯代二苯并-对-二噁英（PCDDs）、多氯代二苯并呋喃（PCDFs）及其他无意产生 POPs 排放的识别和量化标准工具包》。

二噁英还具有长距离迁移能力，能依靠大气环流长距离迁移，有研究团队在北极等人迹罕至地区的环境中也检测出了二噁英。二噁英有较低的蒸汽压，可从土壤、固体废物表层挥发并凝结在气溶胶上，参加大气的长程传输，迁移距离可达到洲际水平。

二噁英可存积于空气、土壤、食物（肉制品、乳制品、鱼、蛋、蔬菜等）中，二噁英具有亲脂性，生物累积效应很强，可通过食物链在人类身体中累积，很难去除。人体可以通过食品、空气和饮水等途径接触到二噁英，其中食品（特别是肉类）是人类受危害的主要来源，人体接触的二噁英 90% 来自膳食方面。

鉴于二噁英对人体健康和生态环境的严重威胁，一些国家、地区和国际组织制定了二噁英的每日可耐受摄入量（Tolerable Daily Intake, TDI）。1998 年世界卫生组织欧洲环境与健康中心和国际化学品安全规划署（WHO-ECEH/IPCS）重新审议了 2,3,7,8-TCDD 的 TDI，并提议将二噁英的 TDI 设定为 1~4 pgTEQ/kg。一些国家根据最新的研究进展，也相继制定或修订了 2,3,7,8-TCDD 或二噁英的 TDI。美国环保局（USEPA）对 2,3,7,8-TCDD 设定的 TDI 值为 0.006 pgTEQ/kg，荷兰、德国对二噁英设定的 TDI 值为 1 pgTEQ/kg，日本对二噁英设定的 TDI 值为 4 pgTEQ/kg，加拿大对二噁英设定的 TDI 值为 10 pgTEQ/kg。

二噁英污染事件通常都会造成严重的影响。1968 年在日本及 20 世纪 70 年代在台湾中部地区发生的食用油中毒事件，即是由多氯联苯产生的二噁英所造成的，这两起中毒事件牵涉数千人，其中死亡人数超过 50 人，死者的胃、肺、肝、脑及淋巴系统发现恶性肿瘤。1976 年 7 月 10 日，意大利赛弗索市的霍夫曼·拉罗其化工厂泄漏了约 20 磅（约 9 kg）的有毒二噁英气体，波及周围 4 500 英亩<sup>①</sup>范围，使 1 000 多居民被迫逃离，许多儿童因此罹患使身体畸形的斑疹。近年来，世界范围内又曝出多起“二噁英事件”。

1999 年 3 月，比利时部分养殖场发生肉鸡生长异常、蛋鸡下蛋少等现象，经检验发现鸡肉、鸡蛋中二噁英含量严重超标，这起事件的源头就是鸡饲料被二噁英污染。受其影响，鸡肉、鸡蛋，甚至部分猪肉、牛肉、牛奶等大量食品被迫下架，全比利时上演了一场食品安全危机。

2004 年 12 月，正在参加乌克兰总统竞选的尤先科二噁英中毒，一度成了政治事件，其血液中二噁英的含量是背景值的 1 000 倍。

2008 年 12 月，葡萄牙检疫部门在从爱尔兰进口的猪肉中检测出二噁英。

2011 年 1 月，同样是因为饲料被二噁英污染，德国下萨克森邦关闭了近 5 000

---

① 1 英亩≈0.004 km<sup>2</sup>。

家农场，销毁了约 10 万颗鸡蛋。有消息称，有疑似被污染的鸡蛋被出口至荷兰等国家。

2014 年 12 月，荷属库拉索兽医局在一次例行检查中发现某屠宰场送检的猪肉样品中含二噁英。

我国台湾省 1983 年在台南湾里地区发生了因露天焚烧废电线电缆造成的二噁英污染事件。在检验台南湾里燃烧废电线电缆所产生的飞灰与燃烧之残渣时，发现飞灰里含有二噁英中毒性最强的 2,3,7,8-TCDD，每立方米空气中含量平均达 0.013  $\mu\text{g}$ ；在残渣中平均达 0.31 mg/kg。

在我国大陆地区，人们对二噁英的了解更多来自于“反垃圾焚烧”的抗议活动，包括北京、深圳、广州、杭州在内的众多深受“垃圾围城”之困的大中城市均将焚烧作为处理生活垃圾的主要出路，然而，一些民众、部分环保组织或出于“邻避效应”或出于对企业环保工作的不信任等原因，不断抗议生活垃圾焚烧项目的上马，其中主要的一条理由就是生活垃圾焚烧会产生二噁英。

2009 年，北京市昌平区阿苏卫生活垃圾焚烧发电厂项目建设环境影响评价公示在当地引起强烈反响，附近的人们以各种形式表达对建设垃圾焚烧发电厂的反对和抗议。此后，阿苏卫生活垃圾焚烧发电厂在 2013 年被移出了北京市发改委重点建设项目的名单。

2009 年 11 月 23 日，数百名广东番禺民众排队领取信访号码，抗议垃圾焚烧项目。12 月 10 日，番禺区委书记谭应华表示，因环评阶段遭大部分周边居民反对，广州番禺会江村垃圾焚烧项目已经停止，垃圾焚烧厂的选址需要重新论证。

2014 年，杭州余杭区中泰乡九峰村将规划建造垃圾焚烧发电厂，引发杭州城区居民、中泰乡辖下村等村民的担忧，从 5 月 9 日起，不断有城区居民和中泰乡村民到规划建造垃圾焚烧发电厂的九峰村聚集，并封堵路经当地的省道和高

速公路。随后余杭区政府作出退让，称如果没有得到公众“理解支持”，该项目不会开工。

此外，在欧洲相继发生多次二噁英污染饲料的事件后，我国海关和检验检疫部门也加强了对进口饲料及添加剂中二噁英的检测。在 2012 年，宁波检验检疫局在一批来自美国的主要用于猪、牛、鸡等畜禽饲养的饲料添加剂中检出了二噁英，并对该批货物进行了退货处理。2013 年，厦门检验检疫局在从我国台湾地区进口的虾苗饲料中检出二噁英。2013 年，青岛检验检疫局从一批来自西班牙的矿物源性饲料添加剂中检出二噁英，其含量为 2.46 ng/kg，超出了《2013 年度进口饲料及饲料添加剂安全风险监控技术要求表》规定的判定标准。

### 1.3 二噁英的检测方法

二噁英在环境中的含量极低，种类又多，其检测是环境检测的难点，对采样、前处理及分析过程的要求非常严格（图 1-2 和图 1-3）：要求采样要具有代表性，前处理及分析过程要保证较高的分离度、灵敏度、准确度、可重复性和回收率。目前应用比较广泛的二噁英检测方法是色谱法和生物法。

色谱法是目前国际上普遍认可的二噁英类物质检测标准方法，色谱法检测二噁英需用到的技术是高分辨气相色谱与高分辨质谱联用技术（HRGC-HRMS）。色谱法检测二噁英的优点是可以分离检测并准确定量样品中二噁英的成分，结果的可靠性好；缺点是所用仪器比较昂贵，样品前处理相对烦琐，对实验环境要求严格，检测费用相对较高（图 1-3）。