

不同垃圾焚烧设备中二噁英的排放特征和 I-TEQ 指示物的研究

高洪才^{1,2}, 倪余文¹, 张海军¹, 张青¹, 苏凡¹, 赵亮¹, 张宁¹, 张雪萍¹, 陈吉平¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:分析了国内3种不同类型的垃圾焚烧设备中二噁英化合物的排放特征, 不同 PCDD/F 单体与 I-TEQ 的相关性以及 23478-PeCDF 与 I-TEQ 的线性回归分析. 得到了不同类型的垃圾焚烧设备中二噁英同系物的统计学分布特征. 结果发现, 生活垃圾、医疗垃圾和危废焚烧炉中二噁英(PCDD/F)同系物分布虽有一定差异, 但变化不大, 与生活垃圾焚烧炉和危废焚烧炉相比, 医疗垃圾焚烧炉中二噁英同系物的分布稍有区别. 在3种焚烧炉的烟道气中体积分数最大的是 OCDD 和 1234678-HpCDF, 分别为 12.3%~23.0% 和 15.0%~19.7%; 而对 I-TEQ 贡献最大的则是 23478-PeCDF, 体积分数为 33.1%~34.5%, 远远高于其它的 PCDD/F 单体. 通过对不同的 PCDD/F 单体与 I-TEQ 的相关性分析发现: 23478-PeCDF 与 I-TEQ 的相关性最好, 相关系数 R^2 为 0.93~0.98; 而毒性最大的 2378-TCDD 与 I-TEQ 的相关性较差, R^2 为 0.29~0.49; 体积分数最大的 OCDD 与 I-TEQ 的相关性很差, R^2 为 0.03~0.12; 体积分数较大的 1234678-HpCDF 与 I-TEQ 也有较好的相关性, R^2 为 0.62~0.87, 但依然次于 23478-PeCDF. 通过 23478-PeCDF 与 I-TEQ 线性回归的结果发现: 即使 I-TEQ 的浓度范围为 5~6 个数量级, 23478-PeCDF 与 I-TEQ 也表现出很好的线性关系, 对于不同的垃圾焚烧设备, 回归曲线斜率为在 1.16~1.40 之间, 相关系数 R^2 在 0.94~0.97 之间.

关键词:垃圾焚烧; 二噁英; I-TEQ; 烟道气

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2009)05-1545-06

PCDD/F Emission Characteristics in Different Waste Incineration Facilities and Evaluation of 23478-PeCDF as I-TEQ Indicator of PCDD/F in Flue Gases

GAO Hong-cai^{1,2}, NI Yu-wen¹, ZHANG Hai-jun¹, ZHANG Qing¹, SU Fan¹, ZHAO Liang¹, ZHANG Ning¹, ZHANG Xue-ping¹, CHEN Ji-ping¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The emission characteristics of PCDD/F from different waste incineration facilities in China, the correlations of different PCDD/F isomers with I-TEQ and the linear regression analysis of 23478-PeCDF with I-TEQ were reported in this article. Statistical analysis of the homologue patterns of PCDD/F in different incineration facilities will provide valuable information in environmental survey to find the contamination sources. PCDD/F congener patterns were almost constant among municipal and hazardous waste incineration facilities with only very small variations, but those patterns in medical waste incineration facilities were slightly different from medical and hazardous waste incineration facilities. It was found that the major contributors to the toxic PCDD/F concentrations were OCDD and 1234678-HpCDF contributing for 12.3%-23.0% and 15.0%-19.7% respectively. However, the largest contributor to I-TEQ was 23478-PeCDF and 33.1%-34.5% of I-TEQ was the presence of this congener. Correlation analysis showed that: 23478-PeCDF posed the best the correlation relationship with I-TEQ, R^2 0.93-0.99. The most toxic 2378-TCDD only posed weak correlation with I-TEQ, R^2 0.29-0.49. The correlation coefficient between the most abundant OCDD and I-TEQ was only 0.03-0.12. However, another abundant congener 1234678-HpCDF posed better correlation with I-TEQ, R^2 0.62-0.87. Linear regression analysis showed that even I-TEQ fell into the concentration range of 5-6 orders of magnitudes, the linear relationship between 23478-PeCDF and I-TEQ was still excellent. The slopes of that lines, in different waste incineration facilities, were in the range of 1.16-1.40 and R^2 0.94-0.97.

Key words: waste incineration; PCDD/F; I-TEQ; flue gas

通过焚烧处理可以减小垃圾的体积, 并且可以使能量得到重新的回收利用, 因此垃圾的焚烧处理是现代生活中常用的垃圾处理方式^[1], 但在其焚烧过程中会有二噁英化合物(PCDD/F)的生成^[2]. 生活垃圾、医疗垃圾和危险废弃物焚烧是3种常见的垃圾的处理设备, 目前在国内均已有一定的规模. 其中医疗垃圾焚烧炉二噁英的排放水平通常要高于生活

垃圾焚烧炉^[3], 并且国内医疗垃圾焚烧炉二噁英排放水平超标的现象比较严重^[4]. 随着我国经济水平

收稿日期: 2008-07-09; 修订日期: 2008-10-12

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2008BAC32B03); 中国科学院知识创新工程领域前沿项目(K2007C1)

作者简介: 高洪才(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: gaohc@dicp.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

的提高,垃圾焚烧必将在国内得到进一步的发展.目前已经有1 000座垃圾发电厂确定在国内建设,有的引进国外成熟的技术,有的采用国产设备^[5].针对为数较多的垃圾焚烧设备,得到二噁英化合物同系物的分布统计学特征,对于寻找污染源具有指导意义^[6].

同时,传统的二噁英分析方法大多参照美国环境保护署的分析方法^[7]或者日本工业标准的分析方法^[8],面临着分析设备昂贵、分析程序繁琐、费时费力等缺点.通过寻找一种或几种化合物,作为二噁英 I-TEQ 的指示物,并且找到检测这些化合物的较简单的方法,可以在一定程度上解决这些问题.虽然距离实时或现场检测还有一定的距离,然而二噁英 I-TEQ指示物的研究已经取得一些进展^[9].

氯苯和氯酚类化合物是合成二噁英化合物的前驱体,这些化合物在一定程度上可以作为二噁英 I-TEQ的指示物.无论是总的氯酚含量,还是某些氯酚单体都与 I-TEQ 有一定的相关性;然而对于不同的设备,氯酚与 PCDD 和 PCDF 的相关性并不相同. Blumenstock 等^[10]的研究发现氯酚化合物与 PCDD 的相关性较好,然而 Tuppurainen 等^[11]的研究中却发现氯酚化合物与 PCDF 的相关性较好.一氯苯、12-二氯苯、123-三氯苯、1234-四氯苯、以及五氯苯和六氯苯也可以作为二噁英 I-TEQ 的指示物^[12].尽管在不同的垃圾焚烧设备中,氯苯化合物与 I-TEQ 相关性的差异较大^[13],但是其检测方法相对简单,许多在线检测设备选择此类化合物作为 I-TEQ 的标记物^[10,14].二噁英 I-TEQ 的另一类指示物是某些二噁英单体. Gullett 等^[15]的研究发现:1-3 氯代的二噁英与 I-TEQ 有一定的相关性,但同时也表现出垃圾焚烧设备的依赖性.23478-PeCDF 是最引人注目的二噁英 I-TEQ 指示物. Fiedler 等^[16]指出在生活垃圾焚烧炉、危废焚烧炉和钢铁工业中 23478-PeCDF 可以作为 I-TEQ 的指示物. Kato 等^[12]结合 9 个垃圾焚烧

炉的 61 组数据和日本环境署的 55 组数据分析了生活垃圾和危废焚烧炉中 23478-PeCDF 与 I-TEQ 的相关性^[12].在医疗垃圾焚烧炉中,还没有 23478-PeCDF 与二噁英 I-TEQ 相关性的报道.尽管对于烟道气的要求比较苛刻,但是一种基于 RP-HPLC 技术的在线检测 23478-PeCDF 和其他二噁英单体的分析仪器已经在实验中得到了证实,并且可以检测到 1pg 的某些 PCDD/F 单体^[17].基于抗体技术的免疫化学检测方法已有多年的发展,虽然还没有找到 23478-PeCDF 的特异性抗体,但是已经能够用于某些二噁英化合物的检测^[18].共振增强多光子离子化-时间飞行质谱 (REMPI-TOFMS)的出现和发展,更是为现场实时的检测此类标记物提供了便利的条件^[19].先进的化学计量学或者统计学方法,将有助于寻找结构更为简单、检测更为容易的 I-TEQ 指示物^[20].

国内的垃圾焚烧设备的种类较复杂、技术各异,因此二噁英排放水平差异较大,目前还没有研究工作对其二噁英的排放做统计学的研究.同时医疗垃圾焚烧炉在国内已有相当的数量,但对其二噁英排放的研究也相对较少.基于本实验室积累的烟道气中二噁英排放量的数据,本研究对国内生活垃圾、医疗垃圾和危废焚烧炉这 3 种不同类型的设备进行了系统的分析:得到了二噁英同系物的统计学分布特征,不同二噁英单体与 I-TEQ 的相关性以及烟道气中 23478-PeCDF 的浓度与 I-TEQ 线性回归的结果.

1 材料与方法

垃圾焚烧炉烟道气中二噁英的采样、净化以及分析方法见文献[21,22].文中用到的来自于 41 个垃圾焚烧设备的 234 个样品的采样及分析工作均在本实验室完成.这些垃圾焚烧设备的操作参数及特点见表 1.在本研究的统计分析中,没有考虑各个垃圾焚烧炉具体的操作条件.医疗垃圾焚烧炉和危废焚烧炉的二噁英排放水平要比生活垃圾焚烧炉高.

表 1 实验中所考察的垃圾焚烧设备的特点
Table 1 Characteristics of the investigated waste incineration facilities

项目	医疗垃圾焚烧炉	危废焚烧炉	生活垃圾焚烧炉
焚烧炉数量/台	10	11	20
采样次数/次	53	67	114
焚烧炉类型(数量)	热解+立式旋窑(4) 旋窑(3) AB 炉+焚烧(3)	旋窑(5) 等离子电弧(6)	炉排炉(15) 流化床(5)
I-TEQ 范围/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	0.01~10	0.001~10	0.001~1.65
焚烧物料	医疗垃圾	化学及工业废弃物	生活垃圾
除尘方式	布袋除尘	布袋除尘	布袋除尘

大多数的生活垃圾焚烧炉二噁英的排放水平在 $1.0\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下,虽然距离欧盟等其它发达国家的排放标准 $0.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 还有一定的距离,但已满足目前我国规定的排放标准。

2 结果与讨论

2.1 PCDD/F 同系物的分布特征及不同单体对 I-TEQ 的贡献

在不同的垃圾焚烧设备中 PCDD/F 同系物的分布差异较小(图 1)。在危废焚烧炉和生活垃圾焚烧炉中,OCDD 是含量最丰富的一种单体,占体积分数的 $12.3\% \sim 23.0\%$; 1234678-HpCDD 和 2378-TeCDD 的含量次之。在医疗垃圾焚烧炉中, 1234678-HpCDF 的含量最丰富,占体积分数的 $15.0\% \sim 19.7\%$; 2378-TeCDD 和 OCDD 的含量次之。PCDF 的含量要高于 PCDD 的含量,可能是由于 PCDD 的形成速率较 PCDF 低^[23,24]。因此,有必要深入研究烟道气 PCDD/F 同系物分布的这种相似性是由热力学控制还是由动力学控制的。一些研究认为 PCDD/F 同系物分布的这种相似性是由热力学控制的^[25,26],而另外一些研究却认为 PCDD/F 的合成反应不是由热力学控制的^[27]。也有一些研究者提出了不同的反应模型用于预测 PCDD/F 同系物的分布,例如,氯化反应、脱氯反应和苯酚的聚合反应模型^[28-30]。然而,这些模型并不能得到满意的结果。PCDD/F 的形成是一

个极其复杂的过程,并且大多数的研究都认为这些反应机制彼此独立。PCDD/F 同系物分布的相似性表明在 PCDD/F 的形成过程中的变量很少,或者这些机制是彼此紧密联系的^[31]。因此,对于 PCDD/F 形成和分解机制的研究将有助于理解其同系物分布的相似性。得到二噁英化合物同系物的统计学分布特性,将对在环境调查中寻找污染源提供有价值的信息。

尽管 PCDD/F 同系物分布在不同的垃圾焚烧设备中稍有差异,但不同的 PCDD/F 单体对 I-TEQ 的贡献率在不同的垃圾焚烧设备中却十分相似(图 2),并且从标准偏差可以看出:其变化相对于浓度的变化较小。不同的 PCDD/F 单体对 I-TEQ 的贡献率不仅与其浓度有关,而且与其 I-TEF 值有关。相同氯代数目的 PCDF 单体对 I-TEQ 的贡献要大于 PCDD 的贡献。其中,在 17 种有毒的 PCDD/F 单体中,23478-PeCDF 对 I-TEQ 的贡献具有绝对的优势,贡献率为 $32.4\% \sim 34.5\%$,远远高于其它的 PCDD/F 单体,并且其标准偏差最小。然而,虽然 I-TEF 值最大,但 2378-TCDD 对 I-TEQ 的贡献却较小,仅为 $7.3\% \sim 10.7\%$,这可能是由于 2378-TCDD 的浓度较低的原因(见图 1)。由于较高的 I-TEF 值(为 0.5), 12378-PeCDD 和 2378-TCDF 对 I-TEQ 的贡献也相对较大,分别为 $6.4\% \sim 9.2\%$ 和 $6.4\% \sim 13.9\%$ 。浓度最高的 OCDD 对 I-TEQ 的贡献却很小,仅为 $0.2\% \sim 0.6\%$,这可能是由于 OCDD 的 I-TEF 值(为 0.001)较小的

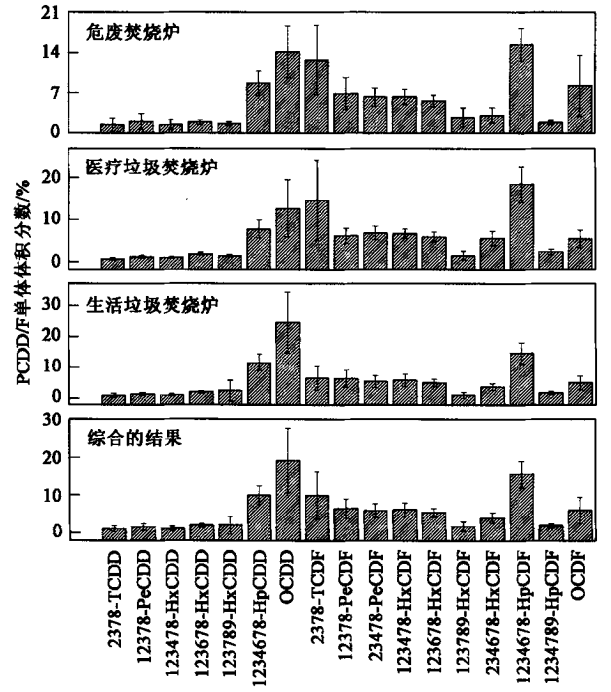


图 1 PCDD/F 同系物的分布

Fig. 1 Concentration fractions of PCDD/F congeners

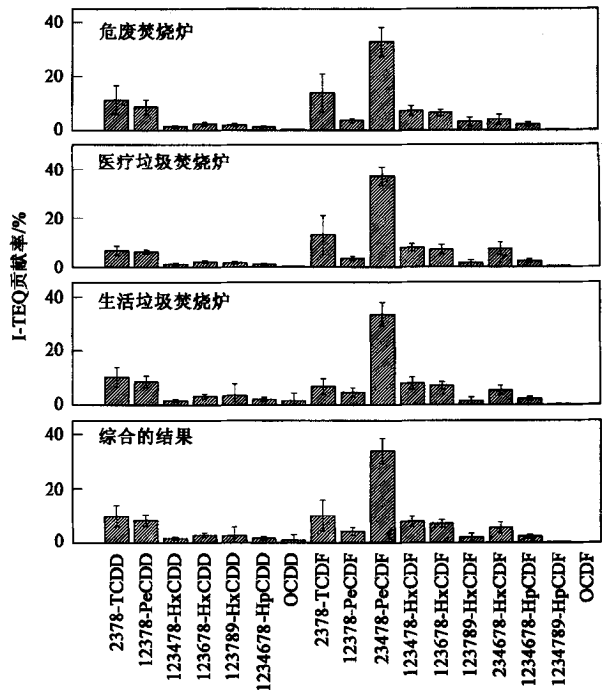


图 2 不同 PCDD/F 单体对 I-TEQ 的贡献

Fig. 2 I-TEQ contributions of PCDD/F congeners

原因.

2.2 不同的 PCDD/F 单体与 I-TEQ 的相关性分析

在总共 210 种 PCDD/F 单体中,只有 17 种在 2378-位同时被氯原子取代的 PCDD/F 被认为具有生物毒性.不同的 PCDD/F 单体与 I-TEQ 的相关系数见表 2.这 17 种化合物的国际毒性当量因子(I-TEF)并不相同,将毒性最大的 2378-TeCDD 的 I-TEF 规定为 1.0,其它化合物的 I-TEF 值均相对于 2378-TCDD 而言,一般在 0.001~0.5 之间.由于浓度和 I-TEF 值的差异,这 17 种有毒的 PCDD/F 单体与 I-TEQ 的相关性并不相同.23478-PeCDF 与 I-TEQ 的相关性最好,相关系数 R^2 为 0.93~0.98,这可能是由于不仅 23478-PeCDF 的浓度较大,而且 I-TEF 值也较大为 0.5.同时 23478-PeCDF 对 I-TEQ 贡献率的标准偏差也是最小,表明 23478-PeCDF 对 I-TEQ 的贡献是最稳定的,其原因尚不明确.深入了解 PCDD/F 同系物分布特征的原因将有助于解决这一问题.但虽然已有不同的模型用于预测焚烧设备中 PCDD/F 同系物的分布,至今还没有得到满意的结果.毒性最大的 2378-TCDD 与 I-TEQ 的相关性较差, R^2 为 0.29~0.49,虽然其 I-TEF 值最大,但其浓度较小.体积分数最大的 OCDD 与 I-TEQ 的相关性则很弱, R^2 为 0.03~0.12,这可能是由于其 I-TEF 很小的原因仅为 0.001.体积分数较大的 1234678-HpCDF 与 I-TEQ 也有较好的相关性, R^2 为 0.62~0.87,但依然不如 23478-PeCDF 好.12378-PeCDD 在医疗垃圾和危废焚烧炉中也表现出了较强的相关性, R^2 分别为 0.87 和 0.90;而在生活垃圾焚烧炉中的相关性则较差, R^2 为 0.58.对 I-TEQ 贡献较大的 2378-TCDF 在不同的垃圾焚烧设备中的相关性具有明显的不同.对于医疗垃圾焚烧设备 R^2 为 0.18;而对于危废和生活垃圾焚烧炉的相关性则较好, R^2 分别为 0.81 和 0.80.所以 12378-PeCDD 和 2378-TCDF 与 I-TEQ 的相关性表现出了对垃圾焚烧设备的依赖性.

2.3 23478-PeCDF 与 I-TEQ 线性回归的结果

通过线性回归的方法,可以简单明了地显示二噁英指示物与 I-TEQ 的关系.在为数众多的 I-TEQ 指示物中 23478-PeCDF 是最引人注目的一种.生活垃圾、医疗垃圾和危废焚烧炉是目前国内普遍采用的垃圾焚烧设备.对此化合物的浓度和二噁英的 I-TEQ 值进行线性回归分析的结果见图 3.在危废焚烧炉、医疗垃圾焚烧炉和生活垃圾焚烧炉中,I-TEQ 的浓度范围分别为 5、5 和 4 个数量级.对于不同的垃圾焚烧设备,回归直线的斜率稍有差异,但都在

表 2 不同垃圾焚烧炉中 PCDD/F 单体的浓度与 I-TEQ 的相关系数 (R^2)

Table 2 Correlation coefficients of PCDD/F concentrations with I-TEQ values (R^2)				
PCDD/F 单体	医疗垃圾焚烧炉	危废焚烧炉	生活垃圾焚烧炉	综合结果
2378-TCDD	0.49	0.43	0.29	0.45
12378-PeCDD	0.87	0.90	0.58	0.72
123478-HxCDD	0.60	0.86	0.23	0.33
123678-HxCDD	0.74	0.80	0.84	0.75
123789-HxCDD	0.62	0.86	0.82	0.76
1234678-HpCDD	0.68	0.61	0.82	0.66
OCDD	0.12	0.08	0.03	0.04
2378-TCDF	0.18	0.81	0.80	0.53
12378-PeCDF	0.45	0.78	0.30	0.44
23478-PeCDF	0.94	0.96	0.97	0.96
123478-HxCDF	0.86	0.95	0.88	0.83
123678-HxCDF	0.74	0.92	0.96	0.82
123789-HxCDF	0.12	0.79	0.76	0.36
234678-HxCDF	0.66	0.04	0.12	0.38
1234678-HpCDF	0.72	0.70	0.87	0.62
1234789-HpCDF	0.66	0.68	0.71	0.52
OCDF	0.61	0.15	0.47	0.39

1.16~1.40 之间,相关系数在 0.94~0.97 之间.虽然回归直线的参数稍有差异,但其他研究者也得到了类似的结果.在 Fiedler 等^[16]的研究中,对于钢铁工业、生活垃圾焚烧炉和化学废弃物焚烧炉,回归直线的斜率分别为 0.87、1.74 和 1.21.在 Kato 等^[12]的研究中,对于生活垃圾焚烧炉和工业废弃物焚烧炉综合的结果,得到的回归直线的斜率为 1.4.可以看出,在垃圾焚烧设备中,线性回归参数较一致,而钢铁工业的区别则较大.这也许是由于在钢铁工业中,二噁英的形成机制以及催化剂的种类和含量与垃圾焚烧设备中并不相同^[32].对于钢铁工业中二噁英合成和分解的研究,相对于垃圾焚烧而言,依然较少.据笔者所知,至今还没有医疗垃圾焚烧炉 23478-PeCDF 与 I-TEQ 相关性的报道.本研究中,对于医疗垃圾焚烧炉线性回归的结果为:回归直线斜率 1.16,相关系数 R^2 为 0.94,与其它的垃圾焚烧设备较为接近.并且本研究中对于所有数据综合的结果,I-TEQ 的浓度范围为 6 个数量级,回归曲线的斜率为 1.37,相关系数 R^2 为 0.95.如此好的相关性可能是由于 23478-PeCDF 对 I-TEQ 贡献率最大和其标准偏差最小.对其它二噁英化合物与 I-TEQ 进行线性回归分析所得结果都不如 23478-PeCDF 好.因此,在较大的 I-TEQ 浓度范围内,23478-PeCDF 是一种较好的 I-TEQ 指示物,可以在国内的生活垃圾、医疗垃圾和危废焚烧炉中使用,并且几乎不依赖于垃圾焚设备

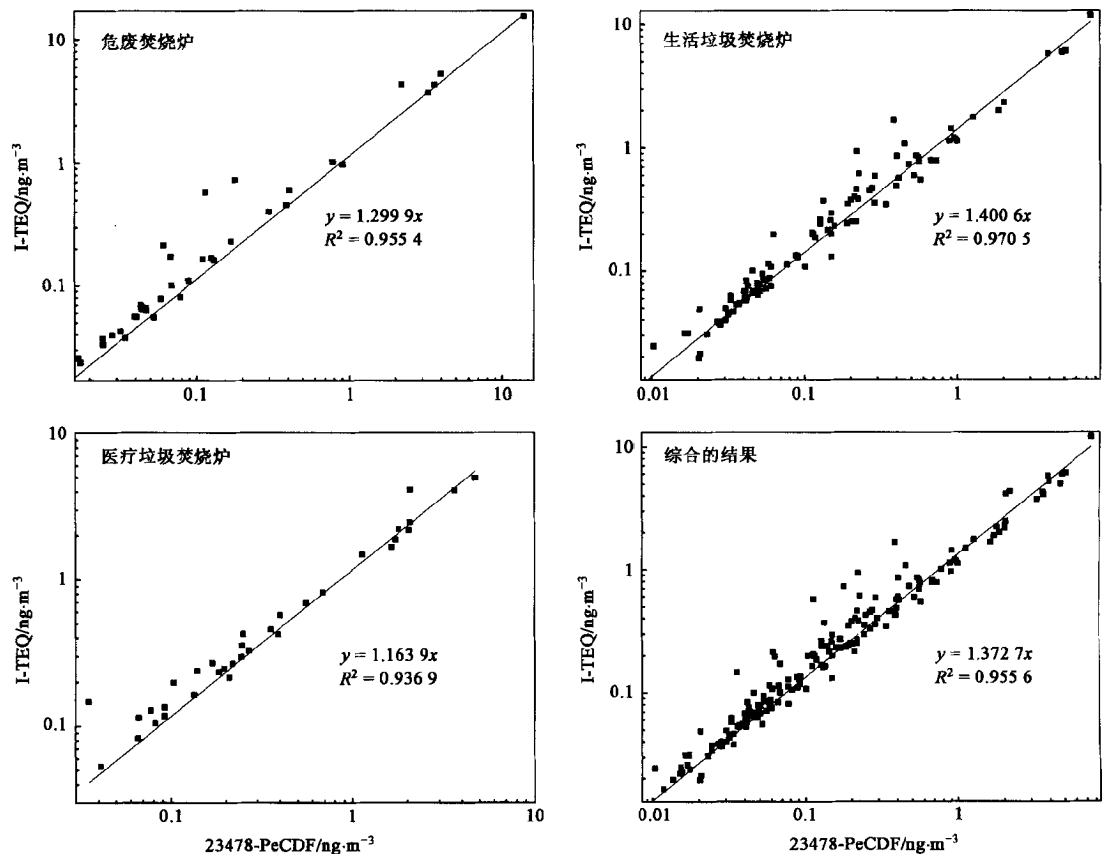


图 3 23478-PeCDF 的浓度与 I-TEQ 的线性回归曲线

Fig.3 Linear relationship between 23478-PeCDF concentrations and I-TEQ

的类型和具体的过程操作条件.虽然使用 RP-HPLC 技术可以实现 23478-PeCDF 的在线检测,但是更加简洁而灵敏的检测方法,例如免疫化学的分析方法,则需要进一步的发展.同时,通过采用其它的计量学或者统计学方法^[20],结构简单并且容易测量的 I-TEQ 标记物仍需要进一步的寻找.

3 结论

(1)对国内生活垃圾、医疗垃圾和危废 3 种不同类型的垃圾焚烧设备中二噁英的同系物的分布进行了系统的分析,得到了不同垃圾焚烧设备中二噁英同系物的分布特征,不同二噁英单体与 I-TEQ 的相关性以及 23478-PeCDF 与 I-TEQ 线性回归分析.在不同的垃圾焚烧设备中,二噁英同系物的分布稍有差异,但变化不大.在 3 种垃圾焚烧设备中体积分数最大的为 OCDD 和 1234678-HpCDF;而对 I-TEQ 贡献最大的则为 23478-PeCDF.

(2)相关性分析的结构表明:在不同的 PCDD/F 单体中,23478-PeCDF 与 I-TEQ 的相关性最好,相关

系数 R^2 为 0.93 ~ 0.98;而毒性当量因子最大的 2378-TCDD 与 I-TEQ 的相关性较差, R^2 为 0.29 ~ 0.49;体积分数最大的 OCDD 与 I-TEQ 的相关性却很差, R^2 为 0.03 ~ 0.12;体积分数较大的 1234678-HpCDF 与 I-TEQ 也有较好的相关性, R^2 为 0.62 ~ 0.87,但依然次于 23478-PeCDF.

(3)23478-PeCDF 与 I-TEQ 线性回归的结果表明:即使 I-TEQ 的浓度范围为 5 ~ 6 个数量级,23478-PeCDF 与 I-TEQ 的线性关系依然很好,对于不同的垃圾焚烧设备,回归曲线斜率在 1.16 ~ 1.40 之间,相关系数 R^2 在 0.94 ~ 0.97 之间.

参考文献:

[1] Song G J, Kim S H, Seo Y C, et al. Dechlorination and destruction of PCDDs/PCDFs in fly ashes from municipal solid waste incinerators by low temperature thermal treatment[J]. Chemosphere, 2008, 71(2): 248-257.

[2] Olie K, Vermeulen P L, Hutzinger O. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands[J]. Chemosphere, 1977, 6(8):455-459.

- [3] Tuppurainen K, Halonen I, Ruokojarvi P, *et al.* Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review[J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(7): 1493-1511.
- [4] 刘劲松, 许行义, 高亮, 等. 我国部分医疗垃圾焚烧炉二噁英污染评价及排放量分析[A]. 见: 持久性有机污染物论坛 2006 暨第一届持久性有机污染物全国学术研讨会论文[C]. 2006.
- [5] 彭献永, 顾念祖. 我国城市生活垃圾处理的现状和对策[J]. *工业锅炉*, 2006, **3**: 6-11.
- [6] Zhu H X, Hirai Y, Yu G, *et al.* Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in China and chemometric analysis of potential emission sources[J]. *Chemosphere*, 2008, **70**(4): 703-711.
- [7] USEPA Method 1613B-1994, Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS [S].
- [8] JIS K 0311-1999, Method for determination of tetra-through octachlorodibenzo-p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and polychlorinatedbiphenyls in stationary source emissions [S].
- [9] Lavric E D, Konnov A A, De Ruyck J. Surrogate compounds for dioxins in incineration. A review [J]. *Waste Manage*, 2005, **25**(7): 755-765.
- [10] Blumenstock M, Zimmermann R, Schramm K W, *et al.* Identification of surrogate compounds for the emission of PCDD/F (I-TEQ value) and evaluation of their on-line realtime detectability in flue gases of waste incineration plants by REMPI-TOFMS mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2001, **42**(5-7): 507-518.
- [11] Tuppurainen K A, Ruokojarvi P H, Asikainen A H, *et al.* Chlorophenols, as precursors of PCDD/Fs in incineration processes: Correlations, PLS modeling, and reaction mechanisms [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(23): 4958-4962.
- [12] Kato M, Urano K. Convenient substitute indices to toxic equivalent quantity for controlling and monitoring dioxins in stack gas from waste incineration facilities [J]. *Waste Manage*, 2001, **21**(1): 55-62.
- [13] Öberg T, Bergström J G T. Hexachlorobenzene as an indicator of dioxin production from combustion [J]. *Chemosphere*, 1985, **14**(8): 1081-1086.
- [14] Kato M, Urano K. A measuring method of chlorobenzenes as a convenient substitute index of dioxins in stack gas from waste incineration facilities [J]. *Waste Manage*, 2001, **21**(1): 63-68.
- [15] Gullett B K, Wikstrom E. Mono- to tri-chlorinated dibenzodioxin (CDD) and dibenzofuran (CDF) congeners/homologues as indicators of CDD and CDF emissions from municipal waste and waste/coal combustion [J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(9-11): 1015-1019.
- [16] Fiedler H, Lau C, Eduljee G. Statistical analysis of patterns of PCDDs and PCDFs in stack emission samples and identification of a marker congener [J]. *Waste Manage Res*, 2000, **18**(3): 283-292.
- [17] Mohr K, Nonn C, Kolenda J, *et al.* Innovations in continuous measuring methods for the determination of PCDD/PCDF in stack gas of incinerators and thermal processes [J]. *Chemosphere*, 1998, **37**(9-12): 2409-2424.
- [18] Harrison R O, Eduljee G H. Immunochemical analysis for dioxins—progress and prospects [J]. *Sci Total Environ*, 1999, **239**(1-3): 1-18.
- [19] Zimmermann R, Heger H J, Blumenstock M, *et al.* On-line measurement of chlorobenzene in waste incineration flue gas as a surrogate for the emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (I-TEQ) using mobile resonance laser ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 1999, **13**(5): 307-314.
- [20] Oberg T. Indicator parameters for PCDD/PCDF from electric arc furnaces [J]. *Chemometrics Intell Lab Syst*, 2004, **73**(1): 29-35.
- [21] Ni Y W, Zhang Z P, Zhang Q, *et al.* Distribution patterns of PCDD/Fs in chlorinated chemicals [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(6): 779-784.
- [22] Zhang H J, Ni Y W, Chen J P, *et al.* Influence of variation in the operating conditions on PCDD/F distribution in a full-scale MSW incinerator [J]. *Chemosphere*, 2008, **70**(4): 721-730.
- [23] Wikstrom E, Ryan S, Touati A, *et al.* Key parameters for de novo formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(9): 1962-1970.
- [24] Bacher R, Swerev M, Ballschmiter K. Profile and pattern of monochloro-through octachlorodibenzodioxins and-dibenzofurans in chimney deposits from wood burning [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, **26**(8): 1649-1655.
- [25] Unsworth J F, Dorans H. Thermodynamic data for dioxins from molecular modelling computations: Prediction of equilibrium isomer composition [J]. *Chemosphere*, 1993, **27**(1-3): 351-358.
- [26] Wehrmeier A, Lenoir D, Schramm K W, *et al.* Patterns of isomers of chlorinated dibenzo-p-dioxins as tool for elucidation of thermal formation mechanisms [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(13): 2775-2801.
- [27] Addink R, Govers H A J, Olie K. Isomer distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans formed during de novo synthesis on incinerator fly ash [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(13): 1888-1893.
- [28] Iino F, Tsuchiya K, Imagawa T, *et al.* An isomer prediction model for PCNs, PCDD/Fs, and PCBs from municipal waste incinerators [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(15): 3175-3181.
- [29] Iino F, Imagawa T, Gullett B K. Dechlorination controlled polychlorinated dibenzofuran isomer patterns from municipal waste incinerators [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(15): 3143-3147.
- [30] Ryu J Y, Mulholland J A, Oh J E, *et al.* Prediction of polychlorinated dibenzofuran congener distribution from gas-phase phenol condensation pathways [J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(11): 1447-1455.
- [31] Tuppurainen K, Asikainen A, Ruokojarvi P, *et al.* Perspectives on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during municipal solid waste (MSW) incineration and other combustion processes [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2003, **36**(9): 652-658.
- [32] Oberg T. Low-temperature formation and degradation of chlorinated benzenes, PCDD and PCDF in dust from steel production [J]. *Sci Total Environ*, 2007, **382**(1): 153-158.