

生活垃圾焚烧飞灰中的二噁英分布及指示异构体的识别

王伟, 高兴保

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:对我国 4 座生活垃圾焚烧炉飞灰样品中的二噁英分析结果表明,二噁英的毒性当量范围为 0.34 ~ 3.80 ng/g.二噁英异构体的分布具有相似性,其中 1,2,3,7,8-PeCDD 和 2,3,4,7,8-PeCDF 共占毒性当量的 33.6% ~ 40.5%.结合对某生活垃圾焚烧炉长期监测结果,同一焚烧炉不同时期飞灰样品的二噁英毒性当量与 1,2,3,7,8-PeCDD 和 2,3,4,7,8-PeCDF 贡献值具有很好的线性相关性(r 分别为 0.996 3 和 0.997 4),1,2,3,7,8-PeCDD 和 2,3,4,7,8-PeCDF 可作为指示异构体用于焚烧飞灰中二噁英毒性的快速测定,尤其适用于同一焚烧炉的长期监测,指示因子分别为 4.466 4 和 3.164 6;不同焚烧炉飞灰的二噁英毒性当量与 2,3,4,7,8-PeCDF 有很好的线性相关性($r = 0.984 9$),2,3,4,7,8-PeCDF 可作为不同焚烧炉飞灰中二噁英检测的指示异构体,指示因子为 3.419 4.

关键词:生活垃圾;焚烧;飞灰;二噁英;指示异构体

中图分类号:X132 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2007)02-0445-04

PCDD/Fs Distribution in MSWI Fly Ash and Identification of the Indicated Isomer

WANG Wei, GAO Xing-bao

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Four municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash samples were analyzed for PCDD/Fs. The toxicity equivalent quotient (TEQ) was 0.34 ~ 3.80 ng/g. The congeners distribution presented great comparability to each other as 1,2,3,7,8-PeCDD and 2,3,4,7,8-PeCDF contributed about 33.6% ~ 40.5% of total TEQ. Combination with the published PCDD/Fs results of the long-term monitoring in MSWI fly ash in Shanghai, it was found that total TEQ had good correlation with 1,2,3,7,8-PeCDD and 2,3,4,7,8-PeCDF contribution ($r = 0.996 3$ and $0.997 4$ respectively), so they could be considered as indicator isomers for the rapid determination of TEQ evaluation, especially in long-term monitoring of one incinerator. The indicator factors were 4.466 4 and 3.164 6 respectively. The analysis of the PCDD/Fs results from different incinerators also showed good correlation with 2,3,4,7,8-PeCDF contribution ($r = 0.984 9$) and it could be considered as indicator isomer for TEQ evaluation of MSWI fly ash samples. The indicator factor was 3.419 4.

Key words: municipal solid waste; incineration; fly ash; PCDD/Fs; indicated isomer

焚烧是一种对垃圾无害化程度高、减量化效果好、可部分回收能量的处理方式,尤其适用于经济较发达、填埋处置选址困难的城市.焚烧技术的最主要问题是可能造成二次污染,尤其是焚烧过程产生的二噁英在近 20 a 内受到普遍的关注.二噁英广义包括 75 种多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)和 135 种二苯并呋喃(PCDFs),但由于只有 2,3,7,8-位置上有氯取代时,二噁英才具有毒性,所以有毒的为 7 种 PCDDs 和 10 种 PCDFs.二噁英被广泛认为是目前已知的最毒的物质,具有三致效应,并由于半挥发性和持久性,易于在环境中进行长距离迁移和在生物体中积累,从而产生更加严重的环境危害.在各种二噁英的人为排放源中,垃圾焚烧源占有较大的比重,垃圾焚烧过程产生的二噁英主要通过尾气、飞灰和底灰释放到环境中.垃圾焚烧过程中尾气、飞灰和底灰对二噁英排放的贡献顺序为:飞灰 > 尾气 > 底灰,飞

灰的贡献占焚烧源二噁英排放的 58% ~ 88%^[1].而我国一直缺少这方面的基础数据,本研究对华东地区 3 座和深圳市 1 座生活垃圾焚烧炉的飞灰进行取样分析,并结合国内研究者已发布的研究结果,研究我国垃圾焚烧飞灰的二噁英毒性当量和各异构体的分布规律,并分析毒性当量和各异构体毒性贡献值之间的关系,识别垃圾焚烧飞灰中的指示异构体,为飞灰中的二噁英检测(尤其适用于焚烧飞灰二噁英的长期监测)提供一种快速测定的指示异构体法.

1 材料与方法

1.1 飞灰样品

收稿日期:2006-03-06;修订日期:2006-04-04

基金项目:国家自然科学基金项目(20277024);国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA644010)

作者简介:王伟(1960 ~),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为危险废物处理处置技术和固体废物资源化处理技术,
E-mail: solid@tsinghua.edu.cn

飞灰样品取自 4 台生活垃圾焚烧厂布袋除尘器灰斗(分别用 A、B、C、D 表示),这 4 台垃圾焚烧炉均采用炉排炉焚烧工艺和半干法吸附-布袋除尘器尾气净化工艺.取样期间焚烧厂已稳定运行,飞灰样品取样后置于干燥处,避免吸湿和碳化.

1.2 二噁英检测方法

取 10 ~ 50 g 的飞灰样品,用 2 mol/L 的盐酸处理至中性.过滤盐酸处理液,用高纯水冲洗至中性,甲醇冲去水分,然后用甲苯进行索氏提取 24 h,滤液用二氯甲烷萃取 3 次;萃取液和索氏提取液浓缩后合并,用旋转蒸发器浓缩去除甲苯后,溶剂转换为正己烷.在分取的溶液中添加¹³C 标记的 17 种净化内标,转移至分液漏斗.用浓硫酸处理 2 次,水洗至中性,溶液经无水硫酸钠过滤后浓缩.浓缩液再经多层硅胶柱净化和活性炭硅胶柱净化.净化后样品溶液用 99.999% 的高纯氮气吹扫,溶剂转换为癸烷,并加入进样内标,采用高分辨气相色谱/质谱联用仪(HRGC-HRMS,JMS-700)进行分析^[2].

二噁英的分析结果用浓度表示,采用世界卫生组织(WHO)公布的适用于人和野生动物的毒性当量因子(toxicity equivalency factors, TEF)^[3],计算出各飞灰样品的毒性当量(toxicity equivalent quotient, TEQ).

2 结果与讨论

2.1 飞灰中二噁英的毒性当量

A、B、C、D 4 台垃圾焚烧炉飞灰的二噁英浓度及毒性当量如表 1 所示.二噁英毒性当量的范围为 0.34 ~ 3.80 ng/g.按照焚烧飞灰产率为垃圾的 3% 计算,则生活垃圾焚烧向飞灰排放的二噁英为每 t 生活垃圾 10 ~ 110 μg,低于 UNEP 确定的 Class 3 垃圾焚烧炉每 t 生活垃圾 200 μg 的默认排放因子^[1],但高于日本 1997 年制定的每 t 生活垃圾 5 μg 的焚烧炉二噁英总排放因子的持续减排目标^[4].冯军会等^[5]对上海某生活垃圾焚烧炉的长期监测表明,二噁英毒性当量为 0.74 ~ 4.46 ng/g,与本研究结果相当.

实验测得 A、B、C、D 4 种飞灰热灼减重(600℃, 4 h)为 2.2% ~ 4.3%.热灼减重代表飞灰中易挥发盐和有机物含量(一部分为未燃尽碳),可见飞灰中的未燃尽碳含量较低,一方面体现出我国焚烧炉的运行工况稳定,焚烧完全;另一方面,不易吸附烟气中的二噁英,在布袋除尘器出口处,部分二噁英仍分布在气相中,从而进入环境大气.为了更好地控制垃圾焚烧源向大气排放二噁英,活性炭吸附等可行技

术应尽快全面实施.

表 1 垃圾焚烧飞灰样品中的二噁英浓度

Table 1 PCDD/Fs concentration in MSWI fly ash

PCDD/Fs	TEF	浓度/ng·g ⁻¹			
		A	B	C	D
2,3,7,8-TeCDD	1	0.026	0.02	0.15	0.14
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.099	0.18	0.5	0.8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.09	0.16	0.36	0.98
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.15	0.48	0.59	2.2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.14	0.32	0.48	1.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1	3.5	3.9	22
OCDD	0.000 1	2.3	5.9	7.2	54
PCDDs TEQ		0.173	0.332	0.833	1.623
2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.076	0.16	0.85	0.8
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.25	0.2	2	2.3
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.15	0.42	1.4	1.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.23	0.3	1.7	2.9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.21	0.36	1.6	2.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.013	0.04	0.2	0.26
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.18	0.52	1.8	3.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.79	1.3	3.3	11
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.056	0.18	0.83	1.4
OCDD	0.000 1	0.16	0.4	2	5
PCDFs TEQ		0.167	0.373	1.457	2.176
总 TEQ		0.34	0.70	2.23	3.80

2.2 飞灰中二噁英异构体的分布

A、B、C、D 4 台垃圾焚烧炉飞灰及同一焚烧炉 2 次测定(E1、E2)的二噁英异构体分布(以毒性当量计)如图 1 所示,不同焚烧炉异构体分布具有相似性,且 1,2,3,7,8-PeCDD 和 2,3,4,7,8-PeCDF 的毒性当量贡献值均较大(共占 33.6% ~ 40.5%).

2.3 飞灰中的指示异构体及其与毒性当量的相关关系

由于飞灰中的二噁英分布具有相似性,飞灰的毒性当量与其中的几种异构体存在较好的线性相关性,这些异构体可称为焚烧飞灰中二噁英的指示异构体,指示异构体可用于快速测定飞灰样品的二噁英检测(尤其适用于同一焚烧炉飞灰的二噁英监测).如表 2 所示,同一焚烧炉不同时期的飞灰样品,其毒性当量与 1,2,3,7,8-PeCDD、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF 和 1,2,3,7,8,9-HxCDF 均存在很好的相关性($r > 0.99$).如表 3 所示,不同垃圾焚烧炉的飞灰样品,其毒性当量与 1,2,3,7,8,9-HxCDF 和 2,3,4,7,8-PeCDF 存在较好的相关关系($r = 0.978 7$ 和 $r = 0.981 8$).但由于 1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF 和 1,2,3,7,8,9-HxCDF 对毒性当量的贡献值很低,作为指示异构体,易产生较大偏差,所以本研

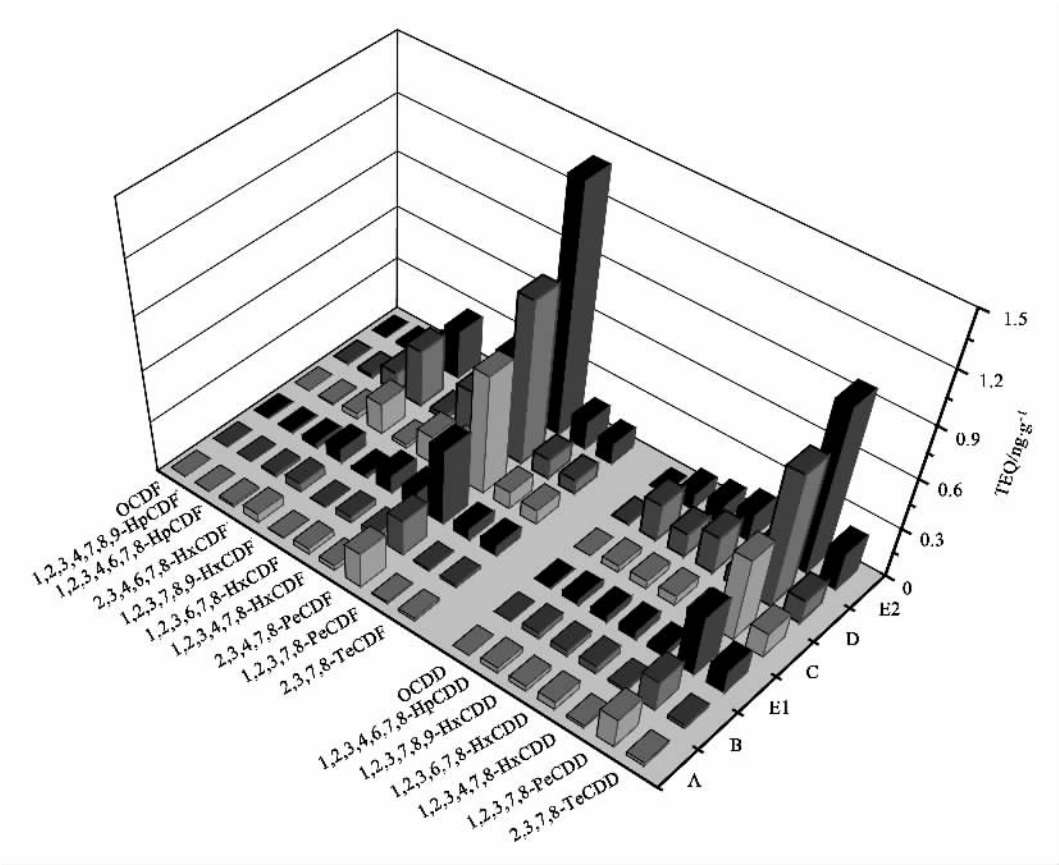


图 1 垃圾焚烧飞灰中二噁英异构体的分布(E1, E2 源自文献[5])

Fig.1 PCDD/Fs congener distribution in MSWI fly ash

表 2 同一垃圾焚烧炉不同时期飞灰二噁英毒性当量与各异构体的线性相关系数(r)¹⁾

Table 2 Correlation coefficient between the contribution of each PCDD/Fs congener and the total TEQ in fly ash from one MSWI

PCDDs 异构体	r	PCDFs 异构体	r
2,3,7,8-TeCDD	0.874 2	2,3,7,8-TeCDF	0.864 8
1,2,3,7,8-PeCDD	0.996 3	1,2,3,7,8-PeCDF	0.977 8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.945 8	2,3,4,7,8-PeCDF	0.997 4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.893 1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.995 3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.931 8	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.997 9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.849 8	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.992 8
OCDD	0.847 7	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.954 4
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.966 9
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.953 2
		OCDF	0.877 6

1)样本数为 7,截距=0,数据源自文献[5]

究选取 1,2,3,7,8-PeCDD 和 2,3,4,7,8-PeCDF 作为同一生活垃圾焚烧炉飞灰中二噁英毒性当量的指示异构体,2,3,4,7,8-PeCDF 作为不同生活垃圾焚烧炉飞灰中二噁英毒性当量的指示异构体。

同一焚烧炉飞灰毒性当量和 1,2,3,7,8-PeCDD、2,3,4,7,8-PeCDF 的相关关系为:

表 3 不同垃圾焚烧炉飞灰二噁英毒性当量与各异构体的线性相关系数(r)¹⁾

Table 3 Correlation coefficient between the contribution of each PCDD/Fs congener and the total TEQ in fly ash from different MSWIs

PCDDs 异构体	r	PCDFs 异构体	r
2,3,7,8-TeCDD	0.398 4	2,3,7,8-TeCDF	0.623 8
1,2,3,7,8-PeCDD	0.794 4	1,2,3,7,8-PeCDF	0.886 8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.863 0	2,3,4,7,8-PeCDF	0.984 9
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.661 7	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.611 2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.801 2	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.920 4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	—	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.981 8
OCDD	—	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.267 2
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	—
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	—
		OCDF	—

1)数据为 A, B, C, D, E1 和 E2,截距=0,“—”代表不相关

总 TEQ = 4.466 4 × 1,2,3,7,8-PeCDD ($r = 0.996 3$)

总 TEQ = 3.164 6 × 2,3,4,7,8-PeCDF ($r = 0.997 4$)

其中 4.466 4 和 3.164 6 称为 1,2,3,7,8-PeCDD 和 2,3,4,7,8-PeCDF 的指示因子。

对于不同垃圾焚烧炉,飞灰毒性当量和 2,3,4,7,8-PeCDF 的相关关系为:

$$\text{总 TEQ} = 3.419\,4 \times 1,2,3,7,8\text{-PeCDF} \\ (r = 0.984\,9)$$

其中 3.419 4 称为 2,3,4,7,8-PeCDF 的指示因子.

日本 258 组飞灰样品的统计结果表明,二噁英的毒性当量与 2,3,4,7,8-PeCDF 的当量的线性相关系数为 0.963,2,3,4,7,8-PeCDF 的指示因子为 2.39^[6].我国目前对飞灰及其它环境介质中的二噁英检测数据较为缺乏,但随着数据的积累,建立环境介质(烟气、飞灰、底灰、大气、土壤、水体、沉积物、血液等)中的二噁英毒性当量与指示异构体的相关关系,将为二噁英的指示异构体快速检测法提供充足的数据库.

3 结论

(1) 我国垃圾焚烧飞灰的二噁英毒性当量范围为 0.34 ~ 3.80 ng/g.二噁英各异构体的分布具有相似性,其中 1,2,3,7,8-PeCDD 和 2,3,4,7,8-PeCDF 共占毒性当量的 33.6% ~ 40.5% .

(2) 对于同一焚烧炉,不同时期二噁英的监测结果表明,飞灰的二噁英毒性当量与 1,2,3,7,8-PeCDD 和 2,3,4,7,8-PeCDF 有很好的线

性相关性.1,2,3,7,8-PeCDD 和 2,3,4,7,8-PeCDF 可作为指示异构体,应用于二噁英的快速检测.对于不同的焚烧炉,飞灰中二噁英的毒性当量与 2,3,4,7,8-PeCDF 有很好的线性相关性,2,3,4,7,8-PeCDF 可作为指示异构体.

参考文献:

[1] UNEP Chemicals. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases (2nd edition)[R]. Geneva, Switzerland: United Nations Environment Programme, 2005. 41 ~ 46.

[2] 金宜英,田洪海,聂永丰,等. 3 个城市生活垃圾焚烧炉飞灰中二噁英类分析[J]. 环境科学, 2003, **24**(3): 21 ~ 25.

[3] Van den Berg, Birnbaum M, Bosveld L, *et al.* Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife [J]. Environmental Health Perspectives, 1998, **106**: 775 ~ 792.

[4] Weber R, Takasuga K, Nagai K, *et al.* Dechlorination and destruction of PCDD, PCDF and PCB on selected fly ash from municipal waste incineration[J]. Chemosphere, 2002, **46**: 1255 ~ 1262.

[5] 冯军会,何晶晶,章骅,等. 二噁英类化合物在生活垃圾焚烧飞灰中的分布[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(6): 737 ~ 741.

[6] Shibayama M, Hayashi A, Inoue T, *et al.* Rapid determination for TEQ Evaluation of Dioxins/Furans (PCDD/DFs) and Coplanar Polychlorinated Biphenyls (Coplanar PCBs) by Use of Indicator isomer[J]. Journal of Environmental Chemistry, 2003, **13**: 17 ~ 29.