

生物质燃烧的二噁英排放特性^{*}

陈德翼^{1,2} 彭平安^{1,*,**} 胡建芳¹ 任 曼¹ 陈 佩^{1,2}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

摘 要 通过室内模拟燃烧5种生物质, 分别采集燃烧排放的烟气作为样品, 然后分析生物质和燃烧产物的二噁英含量, 得到玉米秸秆、稻草、松树、桉树、松针燃烧的二噁英排放因子分别为2.59、16.78、1.44、5.15、34.12 ng·kg⁻¹, 对应的I-TEQ浓度为0.26、1.04、0.10、0.31、1.49 ng·kg⁻¹. OCDD对浓度贡献最大, 所占百分比值分别为28.20%、21.82%、44.73%、64.09%、52.28%; 对总毒性当量浓度贡献最大的为2,3,4,7,8-PeCDF, 所占百分比值分别为44.62%、37.50%、44.00%、51.61%、40.94%. 5种生物质二噁英含量分别为5.01、21.28、3.55、9.10、81.32 ng·kg⁻¹, 比对应生物质燃烧的二噁英排放因子大; I-TEQ含量分别为0.014、0.62、0.013、0.13、1.29 ng·kg⁻¹, 比对应生物质燃烧的二噁英总毒性当量小. 生物质燃烧排放的二噁英一方面来源于原材料释放, 尤其是OCDD; 另一方面来源于二噁英合成, 尤其是低氯代二噁英(P₄₋₅CDD/Fs). 2,3,4,7,8-PeCDF与二噁英总浓度及总毒性当量浓度具有较好线性相关性, $R^2 > 0.91$, $P < 0.011$.

关键词 生物质, 燃烧, 二噁英, 排放特性.

二噁英是一类剧毒的持久性有机污染物, 对人类及动植物危害极大^[1-3]. 二噁英主要来源于人类的生产活动^[4-5], 燃烧是形成二噁英的主要途径, 含C、H、O、Cl的物质在合适条件下便可生成二噁英. 实验证明, 500℃—800℃是生成二噁英的最佳温度^[6], 某些催化剂如铜元素会加速二噁英生成^[7-8]. 生物质燃烧是二噁英的重要来源之一, 在我国尤其如此, 如秸秆还田、家用炊事可造成潜在二噁英污染. 人类利用生物质能历史悠久, 但对生物质燃烧排放二噁英的认识不多. 联合国环保署二噁英排放评估工具包中虽然有生物质燃烧的二噁英排放因子, 但众所周知, 二噁英排放因子影响因素众多, 生物质来源不同、燃烧的环境因素不同, 都可引起二噁英排放因子的差别, 不同地方排放因子的实测, 对正确评估二噁英排放, 仍然十分必要. 况且, 过去的二噁英排放研究, 多以实用为目的, 有关其来源进行的探讨, 如是来源于合成, 还是来源于燃烧物质本身等还很不够.

本论文通过室内模拟生物质燃烧, 采集燃烧后混匀的气体作为样品, 然后分析生物质和燃烧产物的二噁英含量, 获得生物质燃烧的二噁英排放因子, 进而研究二噁英排放的源谱特性.

1 材料与方法

1.1 实验材料

选择中国广大农村普遍使用的生物质——玉米秸秆、稻草、松树、桉树、松针作为研究材料. 这些生物质均取自珠江三角洲农村, 自然风干后备用. 研究材料预处理如下: 将采集到的材料用清水洗净, 自然晾干, 密封置于干燥器保存. 使用前在60℃下干燥24 h, 保证所有实验材料含湿量大致相同, 称取适量样品用于实验.

1.2 实验模型

1.2.1 模型介绍

在密闭空间(体积为47.2 m³, 示意图见图1)内, 由于内部压力变化较小, 气体扩散较慢, 燃烧排放的气体混匀后在短时间内浓度不变. 使用TSP大功率采样器(青岛崂山KC-1000)短时间内所采集气体的二噁英浓度与室内气体的二噁英初始浓度大体一致.

2010年8月15日收稿.

^{*} 国家自然科学基金委重点基金(40830745, 40803028)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: pinganp@gig.ac.cn

燃烧足量生物质,排放到空气中的二噁英量是空气中原始含量的若干倍,保证混匀气体中的二噁英绝大部分来源于生物质燃烧.扣除空气的二噁英原始含量后,得到生物质燃烧排放的二噁英量,进而得到生物质燃烧的二噁英排放因子——燃烧单位质量生物质排放的二噁英量.

1.2.2 模型验证

选取烟草燃烧和松针燃烧检验模型可行性.不同采样时间(20、30、40min)获得的烟草燃烧二噁英

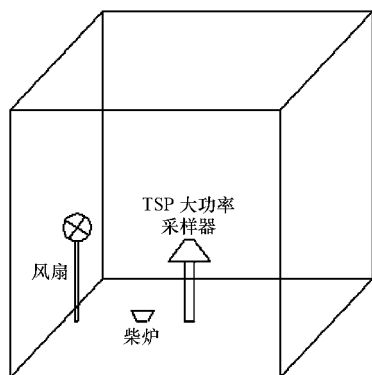


图1 密闭空间示意图

Fig.1 Schematic diagram of the close system

排放因子分别为1.10、1.25、1.06 pg TEQ·根⁻¹,平均为1.14 pg TEQ·根⁻¹,RSD = 8.81%,此结果与文献中香烟燃烧排放因子(0.43—2.9 pg·根⁻¹)^[9]吻合.固定采样时间(30min)对松针燃烧多次采样结果显示,平行样的17种2,3,7,8-二噁英同系物浓度RSD < 20%,与空气中二噁英原始含量之比为2—20倍不等,平均为14.93倍,表明二噁英主要来源于松针燃烧.因此本研究采用的模型可用于实际排放因子测定.

1.3 燃烧条件

K型热电偶温度计测定生物质燃烧时火焰中心温度,记录测到的最高温度.青岛崂应3012H型烟气采样器观测生物质燃烧时室内氧含量变化.

1.4 样品采集

将样品置于柴炉(普通柴炉)中,采用底部点燃的方式燃烧,驱动风扇搅拌,使室内气体混合.待样品燃尽后,继续用风扇搅拌,直至15 min后(从样品点燃开始计时)开始采样,采样前2 min停止风扇搅拌,让室内气体自由平衡.采样30 min,采样结束后打开门窗,使室内与室外气体交换充分,同时尽快收集烟气样品(气相样品用PUF收集、颗粒相用石英膜收集)和底灰样品,均用铝箔密封,冷冻保存(-10℃).每次采样都必须采集室内空气空白和采样空白.每种生物质平行燃烧采样2次,取平均值.

1.5 样品分析

样品分析依据EPA1613B方法.所有样品均加入已知量的¹³C标记内标化合物,然后用甲苯索氏抽提24 h,将提取液浓缩后经酸性硅胶床、多段硅胶柱、氧化铝柱净化,氮吹浓缩待仪器分析^[10].

分析时采用HRGC-HRMS(MAT95XP高分辨气相色谱-质谱)联用技术,其中HRGC使用DB-5二氧化硅毛细管柱(60 m × 0.25 mm, I.D. 0.25 μm),无分流进样,载气为氦气.升温程序:120℃以40℃·min⁻¹的速率升到160℃;再以7.5℃·min⁻¹的速率升到220℃,保持16 min;以5℃·min⁻¹的速率升到235℃,保持7 min;以5℃·min⁻¹的速率升到320℃,保持8 min. HRMS采用EI⁺ SIM模式,质量分辨率≥10000,离子源温度:250℃,电子发射能量55 eV,灯丝电流0.8 mA.

PCDD/Fs的毒性当量浓度由 $I\text{-TEQ} = \sum (X_i \times I_i)$ 计算,其中I-TEQ为国际毒性当量, X_i 为PCDD/Fs同系物的浓度, I_i 为对应PCDD/Fs的国际毒性当量因子.

1.6 QA/QC

1.6.1 检出限

取CS1标准溶液进样1 μL测试,平行测定6次,其测定值标准偏差的3.6倍为仪器检出限.以此计算,检出限2,3,7,8-TCDF为0.1 pg·μL⁻¹,2,3,7,8-TCDD为0.2 pg·μL⁻¹,OCDD为0.8 pg·μL⁻¹.

1.6.2 实验空白

方法空白 方法空白用以监控样品实验室分析过程是否存在污染.每10个样品为一个批次,其中包含一个方法空白.操作过程与样品同步进行,同时分析.方法空白低于评价浓度的1/10.

采样空白 采样空白反映采样环境及运输过程中样品是否受到污染.每个种类生物质样品有一个采样空白.采样空白所有分析过程同样品分析.采样空白较小,可以忽略,若较大,应扣除采样空白.将300 mL正己烷置于敞口瓶中,与PUF、石英膜放置一起,待实验结束,将样品与正己烷一起运输至实验室保存.分析结果显示,采样空白很小,可以忽略.

1.6.3 样品回收率

所有样品的 PCDD/Fs 同系物回收率在 70%—110% 之间,满足 EPA1613 方法对回收率的要求,平行样间回收率 RSD < 10%.

2 结果与讨论

2.1 燃烧条件

实验在开放式燃烧条件下进行,对燃烧过程的温度、室内氧含量进行测定,以此反映燃烧状况.生物质燃烧火焰中心最高温度和室内氧含量变化情况见表 1.

表 1 生物质燃烧条件
Table 1 The conditions of biomass burning

	玉米秸秆		稻草		松树		桉树		松针	
温度/℃	630		621		720		785		652	
室内氧含量/%	起始	结束	起始	结束	起始	结束	起始	结束	起始	结束
	21	20.9	21	20.5	21	20.7	21	20.7	21	20.8

2.2 生物质燃烧的二噁英排放因子

表 2 列出了生物质燃烧的二噁英排放因子及其对应 I-TEQ 浓度.5 种生物质的排放因子分别为 2.59(秸秆)、16.78(稻草)、1.44(松树)、5.15(桉树)、34.12(松针) $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中松针燃烧的二噁英排放因子最大,稻草次之,松树最小. PCDFs/PCDDs 比值分别为 1.81、1.21、0.82、0.49、0.54,表明秸秆、稻草燃烧排放的 PCDFs > PCDDs,而松树、松针、桉树燃烧排放的 PCDDs > PCDFs. I-TEQ 总浓度分别为 0.26(秸秆)、1.04(稻草)、0.10(松树)、0.31(桉树)、1.49(松针) $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中松针燃烧排放的二噁英毒性当量浓度最大,稻草次之,松树最小. PCDFs/PCDDs 比值分别为 3.76、3.09、4.18、4.85、4.11,表明生物质燃烧排放的二噁英毒性分布 PCDFs > PCDDs.

表 2 生物质燃烧的二噁英排放因子(单位: $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 2 Emissions concentration in dioxin of biomass burning (units: $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	玉米秸秆		稻草		松树		桉树		松针	
	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ
2,3,7,8-TCDF	0.16	0.016	0.46	0.046	0.079	0.0079	0.23	0.023	0.91	0.091
1,2,3,7,8-PeCDF	0.22	0.012	0.57	0.028	0.088	0.0044	0.22	0.011	1.18	0.059
2,3,4,7,8-PeCDF	0.22	0.12	0.78	0.39	0.087	0.044	0.32	0.16	1.21	0.61
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.25	0.025	0.87	0.087	0.098	0.0098	0.21	0.021	1.34	0.13
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.18	0.018	0.87	0.087	0.073	0.0073	0.20	0.020	1.24	0.12
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.16	0.016	1.02	0.10	0.048	0.0048	0.15	0.015	1.33	0.13
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.060	0.0061	0.15	0.015	0.013	0.0013	0.090	0.0093	0.20	0.020
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	N. D. ^a	N. D.	3.03	0.030	0.080	0.00080	0.040	0.00040	3.22	0.032
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.050	0.00051	0.24	0.0024	0.006	0.00010	0.030	0.00030	0.29	0.0029
OCDF	0.36	0.00036	1.22	0.0012	0.072	0.00010	0.19	0.0002	1.05	0.0011
2,3,7,8-TCDD	0.010	0.0081	0.050	0.047	N. D.	N. D.	0.010	0.0071	0.04	0.035
1,2,3,7,8-PeCDD	0.070	0.036	0.10	0.051	0.024	0.012	0.070	0.035	0.17	0.087
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.040	0.0038	0.46	0.046	0.026	0.0026	0.020	0.0021	0.42	0.042
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.050	0.0046	0.49	0.049	0.022	0.0022	0.030	0.0034	0.46	0.046
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.030	0.0026	0.33	0.033	0.012	0.0012	0.030	0.0027	0.34	0.034
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	N. D.	N. D.	2.48	0.025	0.064	0.00060	N. D.	N. D.	2.88	0.029
OCDD	0.73	0.00073	3.66	0.0037	0.64	0.00064	3.30	0.0033	17.84	0.018
Total-PCDD/Fs	2.59	0.26	16.78	1.04	1.44	0.10	5.15	0.31	34.12	1.49

续表 2

	玉米秸秆		稻草		松树		桉树		松针	
	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ
T ₄ CDF	0.16	0.016	0.46	0.046	0.079	0.0079	0.23	0.023	0.91	0.091
P ₅ CDFs	0.45	0.13	1.34	0.42	0.18	0.048	0.53	0.17	2.39	0.67
H ₆ CDFs	0.65	0.065	2.90	0.29	0.23	0.023	0.66	0.065	4.11	0.40
H ₇ CDFs	0.050	0.00051	3.27	0.032	0.09	0.00090	0.080	0.00070	3.51	0.035
O ₈ CDF	0.36	0.00036	1.22	0.0012	0.072	0.00010	0.19	0.00020	1.05	0.0011
Total-PCDFs	1.67	0.21	9.20	0.79	0.65	0.081	1.69	0.26	11.97	1.20
T ₄ CDD	0.010	0.0081	0.050	0.047	N. D.	N. D.	0.010	0.0071	0.04	0.035
P ₅ CDD	0.070	0.036	0.10	0.051	0.024	0.012	0.070	0.035	0.17	0.087
H ₆ CDDs	0.12	0.011	1.28	0.13	0.06	0.0060	0.080	0.0082	1.22	0.12
H ₇ CDD	N. D.	N. D.	2.48	0.025	0.064	0.00060	N. D.	N. D.	2.88	0.029
O ₈ CDD	0.73	0.00073	3.66	0.0037	0.642	0.00064	3.30	0.0033	17.84	0.018
Total-PCDDs	0.92	0.056	7.58	0.25	0.79	0.019	3.46	0.054	22.14	0.29
PCDFs/ PCDDs	1.81	3.76	1.21	3.09	0.82	4.18	0.49	4.85	0.54	4.11

a. N. D. 表示未检出 ,全文同.

据文献报道木材燃烧的二噁英排放因子为 0.2—1.06 ng I-TEQ•kg⁻¹ [9] ,如枫树和云杉燃烧的二噁英排放因子为 0.30 和 0.22 ngI-TEQ•kg⁻¹ [9] ;生物质燃烧的二噁英排放浓度为 52—891 pgTEQ•Nm⁻³ [11] ,估算的排放因子为 0.63—10.25 ngI-TEQ•kg⁻¹. 可见实验结果与文献报道处在同一数量级 ,但相对偏低 这与实验材料 燃烧条件和实验模型等有关.

2.3 生物质燃烧的二噁英排放特性

生物质燃烧排放量在前 5 位的同系物如表 3 所示. 生物质燃烧的二噁英同系物及同族体的浓度和毒性当量浓度百分含量见图 2. 由此可知 ,生物质燃烧排放的 OCDD 最多 ,但毒性当量贡献最大的为 2 3 4 7 8-PeCDF 接近 50% ,而 PCDDs 中为 1 2 3 7 8-PeCDD.

表 3 生物质燃烧排放二噁英的主要组成(同系物 ,%)

Table 3 The main composition of dioxins in biomass burning (congeners ,%)

	秸秆	稻草	松树	桉树	松针
	OCDD (28.20)	OCDD (21.82)	OCDD (44.73)	OCDD (64.09)	OCDD (52.28)
浓度	OCDF (13.92)	1 2 3 4 6 7 8-HpCDF (18.07)	1 2 3 4 7 8-HxCDF (6.81)	2 3 4 7 8-PeCDF (6.16)	1 2 3 4 6 7 8-HpCDF (9.44)
	1 2 3 4 7 8-HxCDF (9.64)	1 2 3 4 6 7 8-HpCDD (14.81)	1 2 3 7 8-PeCDF (6.12)	2 3 7 8-TCDF (4.54)	1 2 3 4 7 8-HxCDF (3.94)
	1 2 3 7 8-PeCDF (8.63)	OCDF (7.29)	2 3 4 7 8-PeCDF (6.08)	1 2 3 7 8-PeCDF (4.21)	2 3 4 6 7 8-HxCDF (3.91)
	2 3 4 7 8-PeCDF (8.61)	2 3 4 6 7 8-HxCDF (6.06)	1 2 3 4 6 7 8-HpCDF (5.58)	1 2 3 4 7 8-HxCDF (4.14)	1 2 3 6 7 8-HxCDF (3.61)
	2 3 4 7 8-PeCDF (44.62)	2 3 4 7 8-PeCDF (37.50)	2 3 4 7 8-PeCDF (44.00)	2 3 4 7 8-PeCDF (51.61)	2 3 4 7 8-PeCDF (40.94)
I-TEQ 浓度	1 2 3 7 8-PeCDD (13.85)	2 3 4 6 7 8-HxCDF (9.62)	1 2 3 7 8-PeCDD (12.00)	1 2 3 7 8-PeCDD (11.29)	1 2 3 4 7 8-HxCDF (8.72)
	1 2 3 4 7 8-HxCDF (9.62)	1 2 3 6 7 8-HxCDF (8.37)	1 2 3 4 7 8-HxCDF (9.80)	2 3 7 8-TCDF (7.42)	2 3 4 6 7 8-HxCDF (8.72)
	1 2 3 6 7 8-HxCDF (6.92)	1 2 3 4 7 8-HxCDF (8.37)	2 3 7 8-TCDF (7.90)	1 2 3 4 7 8-HxCDF (6.77)	1 2 3 6 7 8-HxCDF (8.05)
	2 3 4 6 7 8-HxCDF (6.15)	1 2 3 7 8-PeCDD (4.90)	1 2 3 6 7 8-HxCDF (7.30)	1 2 3 6 7 8-HxCDF (6.45)	1 2 3 7 8-PeCDD (5.84)

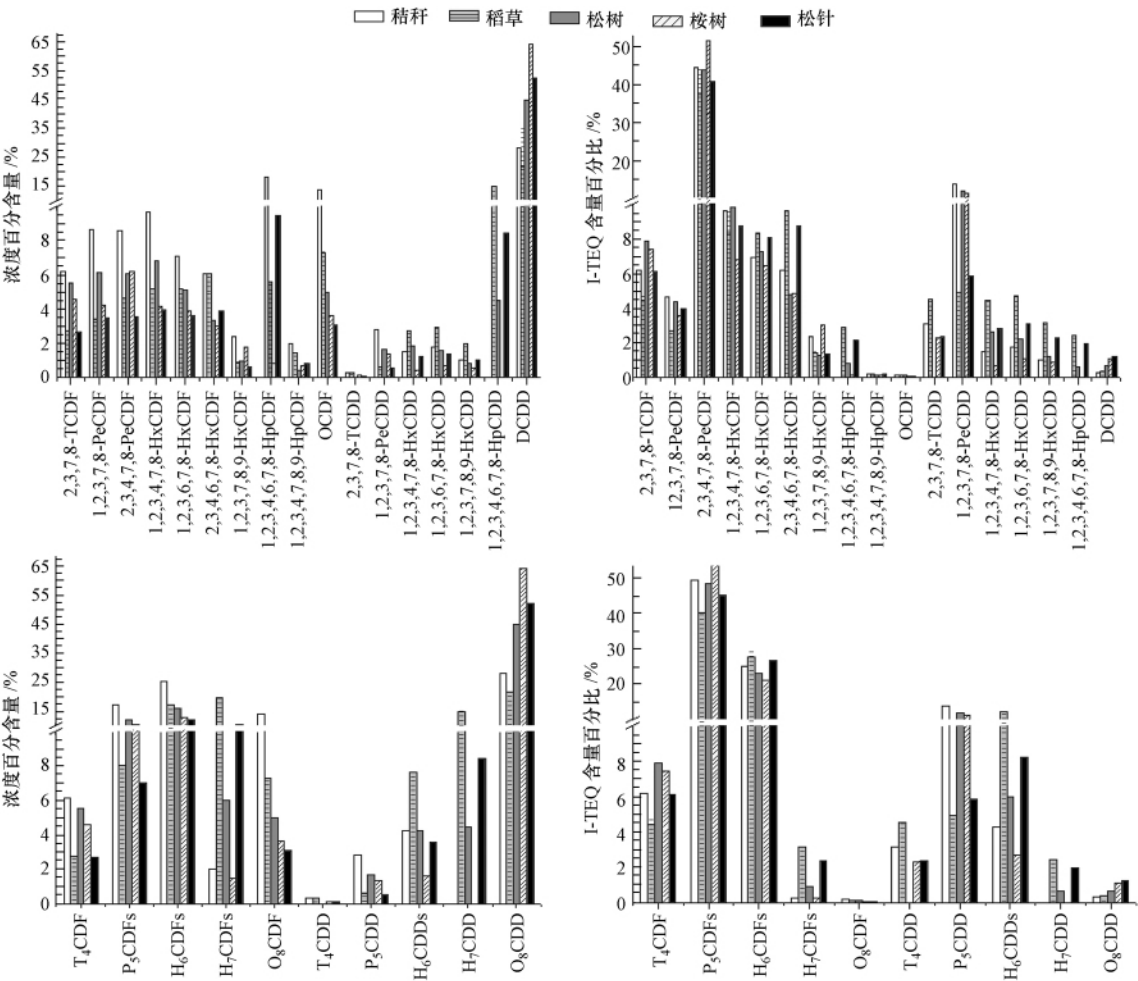


图2 生物质燃烧的二噁英同系物及同族体分布情况

Fig. 2 The distribution of congeners and homologues in biomass burning

生物质燃烧排放量在前 3 位的同族体如表 4 所示. 由此可知, 生物质燃烧倾向排放高氯化化合物, 而对总毒性当量贡献最大的为 P₅CDFs. 生物质燃烧同族体的毒性分布大致相同.

表 4 生物质燃烧排放二噁英的主要组成(同族体)

Table 4 The main composition of dioxins in biomass burning (homologue)

		同族体	含量 / %	同族体	含量 / %	同族体	含量 / %
浓度	玉米秸秆	O ₈ CDD	28.20	H ₆ CDFs	25.16	P ₅ CDFs	17.24
	稻草	O ₈ CDD	21.82	H ₇ CDFs	19.51	H ₆ CDFs	17.29
	松树	O ₈ CDD	44.73	H ₆ CDFs	16.21	P ₅ CDFs	12.19
	桉树	O ₈ CDD	64.09	H ₆ CDFs	12.84	P ₅ CDFs	10.37
	松针	O ₈ CDD	52.28	H ₆ CDFs	12.05	H ₇ CDFs	10.29
I-TEQ 浓度	玉米秸秆	P ₅ CDFs	49.23	H ₆ CDFs	25.04	P ₅ CDD	13.85
	稻草	P ₅ CDFs	40.19	H ₆ CDFs	27.79	H ₆ CDDs	12.31
	松树	P ₅ CDFs	48.40	H ₆ CDFs	23.20	P ₅ CDD	12.00
	桉树	P ₅ CDFs	55.16	H ₆ CDFs	21.06	P ₅ CDDs	11.29
	松针	P ₅ CDFs	44.90	H ₆ CDFs	26.85	H ₆ CDDs	8.19

2.4 生物质及其燃烧排放二噁英的相关性

生物质的二噁英含量及 I-TEQ 含量见表 5, 生物质中二噁英同系物及同族体分布见图 3.

表 5 生物质中二噁英的含量($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 5 The concentrations of dioxins in biomass ($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	玉米秸秆		稻草		松树		桉树		松针	
	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ	浓度	I-TEQ
2 3 7 8-TCDF	N. D.	N. D.	0.65	0.065	0.067	0.0067	0.14	0.014	0.72	0.072
1 2 3 7 8-PeCDF	N. D.	N. D.	0.15	0.0077	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.11	0.056
2 3 4 7 8-PeCDF	N. D.	N. D.	0.41	0.2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.8	0.4
1 2 3 4 7 8-HxCDF	N. D.	N. D.	0.46	0.046	N. D.	N. D.	0.14	0.014	0.93	0.093
1 2 3 6 7 8-HxCDF	N. D.	N. D.	0.69	0.069	N. D.	N. D.	0.14	0.014	1.05	0.1
2 3 4 6 7 8-HxCDF	N. D.	N. D.	0.38	0.038	N. D.	N. D.	0.25	0.025	0.34	0.034
1 2 3 7 8 9-HxCDF	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.16	0.016
1 2 3 4 6 7 8-HpCDF	0.43	0.0043	0.76	0.0076	N. D.	N. D.	0.3	0.0022	5.84	0.058
1 2 3 4 7 8 9 - HpCDF	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.51	0.0051
OCDF	N. D.	N. D.	0.7	0.0007	0.3	0.0003	N. D.	N. D.	2.33	0.0023
2 3 7 8-TCDD	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.05	0.046
1 2 3 7 8-PeCDD	N. D.	N. D.	0.23	0.11	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.25	0.13
1 2 3 4 7 8-HxCDD	N. D.	N. D.	0.16	0.016	N. D.	N. D.	0.19	0.019	0.44	0.044
1 2 3 6 7 8-HxCDD	N. D.	N. D.	0.19	0.019	N. D.	N. D.	0.16	0.016	0.62	0.062
1 2 3 7 8 9-HxCDD	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.15	0.015	0.53	0.053
1 2 3 4 6 7 8-HpCDD	0.57	0.0057	2.65	0.026	0.3	0.003	N. D.	N. D.	5.26	0.053
OCDD	4.01	0.004	13.85	0.014	2.88	0.0029	7.63	0.0076	60.38	0.06
Total-PCDD/Fs	5.01	0.014	21.28	0.62	3.55	0.013	9.10	0.13	81.32	1.28
T ₄ CDF	N. D.	N. D.	0.65	0.065	0.067	0.0067	0.14	0.014	0.72	0.072
P ₅ CDFs	N. D.	N. D.	0.56	0.21	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.91	0.46
H ₆ CDFs	N. D.	N. D.	1.53	0.15	N. D.	N. D.	0.53	0.053	2.48	0.25
H ₇ CDFs	0.43	0.0043	0.76	0.0076	N. D.	N. D.	0.3	0.003	6.35	0.063
O ₈ CDF	N. D.	N. D.	0.7	0.0007	0.3	0.0003	N. D.	N. D.	2.33	0.0023
Total-PCDFs	0.43	0.0043	4.2	0.44	0.37	0.007	0.97	0.07	13.79	0.84
T ₄ CDD	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.046	0.046
P ₅ CDD	N. D.	N. D.	0.23	0.11	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.25	0.13
H ₆ CDDs	N. D.	N. D.	0.35	0.035	N. D.	N. D.	0.5	0.05	1.59	0.16
H ₇ CDD	0.57	0.0057	2.65	0.026	0.3	0.003	N. D.	N. D.	5.26	0.053
O ₈ CDD	4.01	0.004	13.85	0.014	2.88	0.0029	7.63	0.0076	60.38	0.06
Total-PCDDs	4.58	0.0097	17.08	0.19	3.18	0.0059	8.13	0.058	67.52	0.44
PCDFs/PCDDs	0.094	0.44	0.25	2.36	0.12	1.19	0.12	1.22	0.20	1.91

由表 5 可知 ,生物质中二噁英含量分别为 5.01(玉米秸秆)、21.28(稻草)、3.55(松树)、9.10(桉树)、81.32(松针) $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,这比对应生物质燃烧排放的二噁英浓度大 ,说明生物质燃烧排放的二噁英浓度小于自身二噁英含量. 生物质中二噁英总毒性当量含量分别为 0.014(玉米秸秆)、0.62(稻草)、0.013(松树)、0.13(桉树)、1.28(松针) $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,这比对应生物质燃烧排放的二噁英总毒性当量浓度小 ,说明生物质燃烧后排放的二噁英毒性当量变大; 生物质中二噁英含量的 PCDFs/PCDDs 分别为 0.094、0.25、0.12、0.12、0.20 ,说明 PCDDs 贡献较 PCDFs 大; 燃烧后排放的二噁英浓度 PCDFs/PCDDs 分别为 1.81、1.21、0.82、0.49、0.54 ,说明燃烧后 PCDFs 贡献增大 ,尤其是玉米秸秆和稻草燃烧后 PCDFs 的贡献大于 PCDDs. 生物质中二噁英毒性当量的 PCDFs/PCDDs 分别为 0.44、2.36、1.19、1.22、1.91 ,说明 PCDFs 对毒性当量的贡献较 PCDDs 大(除玉米秸秆外) ; 燃烧后排放的二噁英毒性当量浓度 PCDFs/PCDDs 分别为 3.76、3.09、4.18、4.85、4.11 ,说明燃烧后 PCDFs 对毒性当量浓度贡献增大(除松树外) . 原材料中低氯代二噁英(P₄₋₅CDD/Fs) 含量分别为 N. D. 、1.44、0.067、0.14、2.93 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,高氯代二噁英(P₆₋₈CDD/Fs) 含量分别为 5.01、19.84、3.48、8.96、78.38 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$; 而燃烧排放的低氯代二噁英浓度分别为 0.68、1.96、0.28、0.85、3.51 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,高氯代二噁英浓度分别为 1.91、14.82、1.17、4.29、

30.61 ng·kg⁻¹,说明燃烧排放的低氯代二噁英浓度增大,而高氯代二噁英浓度减小;原材料中低氯代二噁英(P₄₋₅CDD/Fs)的毒性当量分别为N.D.、0.38、0.0067、0.014、0.70 ngI-TEQ·kg⁻¹,高氯代二噁英(P₆₋₈CDD/Fs)毒性当量分别为0.014、0.24、0.0062、0.11、0.59 ngI-TEQ·kg⁻¹;燃烧排放的低氯代二噁英毒性当量浓度分别为0.19、0.56、0.07、0.24、0.88 ngI-TEQ·kg⁻¹,高氯代二噁英毒性当量浓度分别为0.078、0.48、0.031、0.078、0.61 ngI-TEQ·kg⁻¹;说明燃烧排放的二噁英毒性当量浓度增大,由以上分析可知生物质燃烧排放的二噁英一方面来源于原材料中二噁英释放,尤其是OCDD;另一方面来源于二噁英合成,尤其是低氯代二噁英。目前尚不能肯定哪一种是主要来源,如用同位素实验,可以解决此问题。

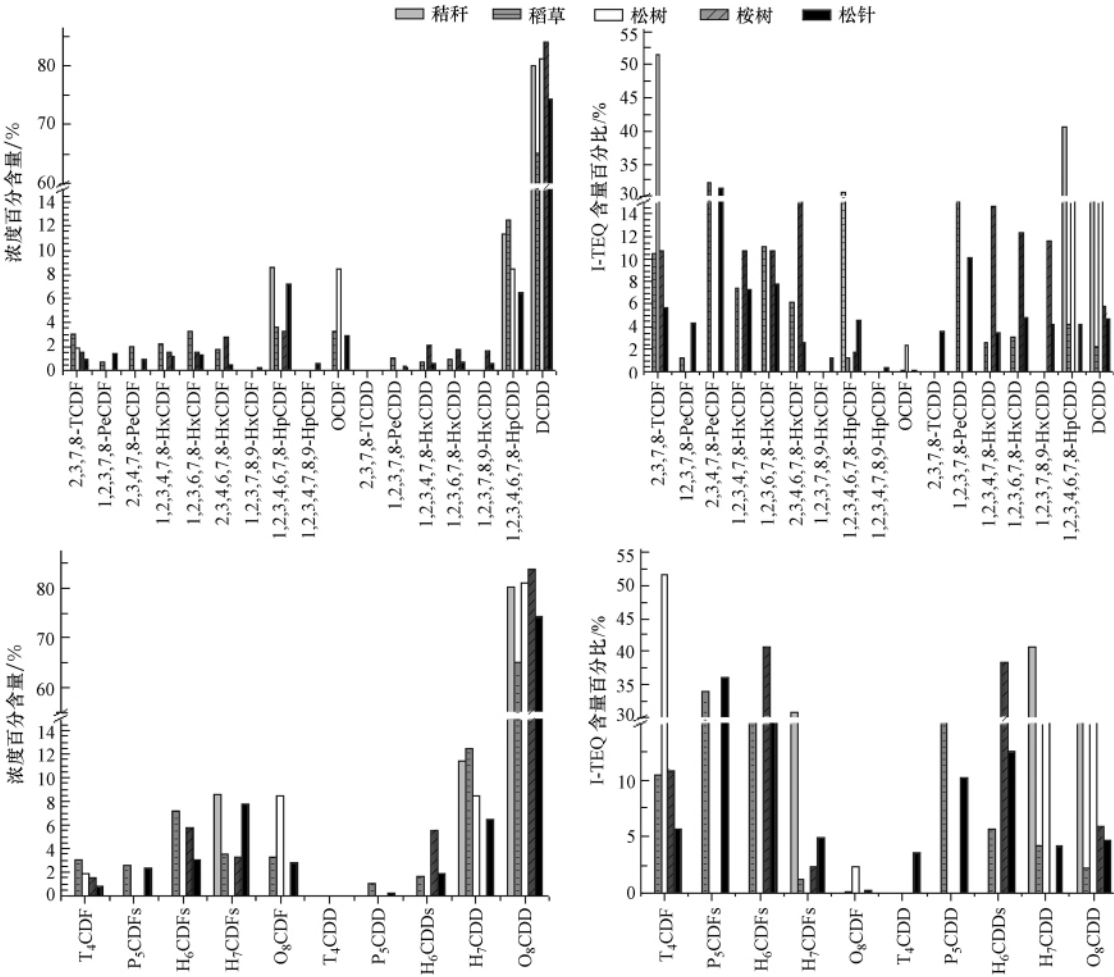


图3 原材料中二噁英同系物及同族体的分布

Fig.3 The distribution of congeners and homologues in biomass

2.5 Cl/S/Cu 对生物质燃烧生成二噁英的影响

Cl 是构成二噁英不可或缺的元素,Cl 含量越大越有机会与 C、H、O 结合生成二噁英。Cu 的存在会促进二噁英生成^[8],然而 S 的存在会抑制二噁英的生成^[12]。用氧瓶燃烧法制备样品,然后用离子色谱(戴安 ICS900)测定样品中 Cl、S 含量,用原子吸收(美国 PE-3100)测定 Cu 含量,所得结果见表 6。

由表 6 可知,稻草 Cl 含量最大,其次为松针,其它大致相同;松针 S 含量最大,其次为稻草,松树、桉树接近;松针 Cu 含量最大,其次为玉米秸秆,松树最小。若 Cl 为二噁英合成主要因素,则稻草生成的二噁英最多;若 S 为二噁英合成主要抑制因素,则桉树、松树燃烧合成二噁英受到的抑制作用最小,松针燃烧合成二噁英受到的抑制作用最大;若 Cu 为二噁英合成的主要因素,则松针燃烧合成二噁英受到的催化作用最大,其次为玉米秸秆燃烧,最后是松树燃烧。研究认为在生物质燃烧过程中 Cl 起到主要作用,首先 Cu 含量较低;其次在开放式燃烧过程中 S 的抑制作用可能不明显;第三,在开放式燃烧过程中,反应处于富氧环境,有利于 Cl 与 C、H、O 合成二噁英。结合 2.4 节,便可解释生物质燃烧的二噁英排放因子依次为松针、稻草、桉树、玉米秸秆、松树。

表 6 生物质中 Cl S ,Cu 的含量(mg•g⁻¹)
Table 6 The content of Cl S ,Cu in biomass (mg•g⁻¹)

	Cl	S	Cu
玉米秸秆	0.57	0.62	1.20 × 10 ⁻⁵
稻草	1.44	0.83	5.90 × 10 ⁻⁶
松树	0.50	0.12	2.70 × 10 ⁻⁷
桉树	0.51	0.08	1.51 × 10 ⁻⁶
松针	0.78	0.92	1.37 × 10 ⁻⁵

2.6 2 3 4 7 8-PeCDF 与二噁英的相关性

以 2 3 4 7 8-PeCDF 为横坐标 ,PCDD/Fs、PCDFs 及 PCDDs 的浓度或 I-TEQ 浓度为纵坐标作图 ,用一元线性方程拟合 ,结果见图 4. 拟合方程分别为 ,浓度: $Y_{PCDD/Fs} = 29.35X_1 - 3.34$, $Y_{PCDFs} = 10.97X_1 - 0.70$, $Y_{PCDDs} = 18.37X_1 - 2.64$; I-TEQ 浓度: $Y_{PCDD/Fs} = 2.56X_2 - 0.038$, $Y_{PCDFs} = 2.03X_2 - 0.029$, $Y_{PCDDs} = 0.53X_2 - 0.0056$. 各拟合曲线的 R^2 值为: 0.98、0.97、0.91、0.99、0.99、0.94. 又用数据统计软件 SPSS 对方程进行显著性分析 ,各方程的 P 值分别为 0.000、0.003、0.011、0.000、0.000、0.006($P < 0.05$) ,表明所有方程都存在显著相关性. 对常数项进行显著性检验 P 值分别为 0.150、0.436、0.310、0.462、0.259、0.843($P > 0.05$) ,表明常数项不显著. 因此 2 3 4 7 8-PeCDF 与 PCDD/Fs、PCDFs 及 PCDDs 间存在显著一元线性关系 ,可以用 2 3 4 7 8-PeCDF 的浓度及 I-TEQ 浓度反映 PCDD/Fs 的浓度及 I-TEQ 浓度.

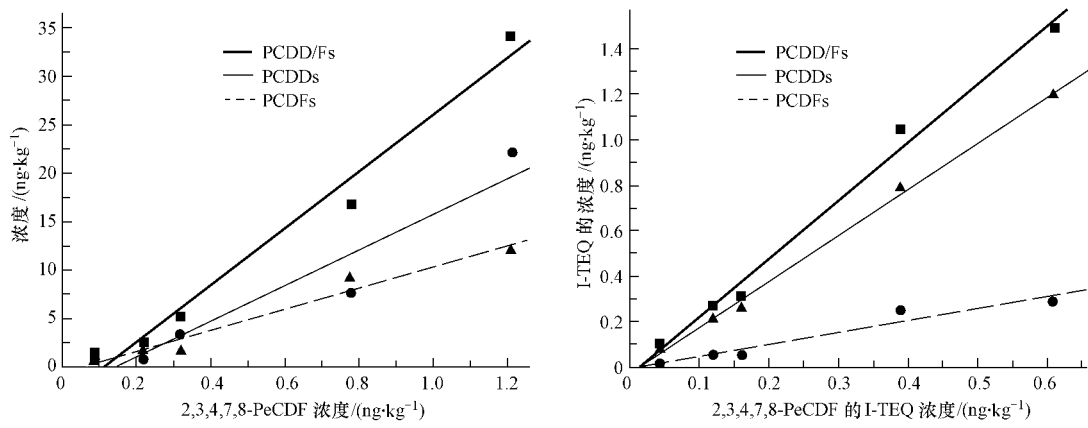


图 4 2 3 4 7 8-PeCDF 与 PCDD/Fs、PCDFs 及 PCDDs 间的线性关系
Fig. 4 Linear relationship between 2 3 4 7 8-PeCDF and PCDD/Fs , PCDFs , PCDDs

3 结论

- (1) 玉米秸秆、稻草、松树、桉树、松针燃烧的二噁英排放因子为 2.59、16.78、1.44、5.15、34.12 ng•kg⁻¹; 对应的 I-TEQ 浓度为 0.26、1.04、0.10、0.31、1.49 ng•kg⁻¹.
- (2) 生物质燃烧后秸秆、稻草排放的 PCDFs > PCDDs(浓度) ,松树、松针、桉树燃烧排放的 PCDDs > PCDFs; 二噁英毒性当量贡献 PCDFs > PCDDs.
- (3) OCDD 对总浓度贡献最大 ,对总毒性当量浓度贡献最大的为 2 3 4 7 8-PeCDF; 生物质燃烧排放高氯代二噁英最多 ,低氯代二噁英对毒性当量贡献最大; 生物质燃烧排放二噁英同族体的毒性分布大致相同.
- (4) 玉米秸秆、稻草、松树、桉树、松针的二噁英含量为 5.01、21.28、3.55、9.10、81.32 ng•kg⁻¹ ,对应的 I-TEQ 含量为 0.014、0.62、0.013、0.13、1.28 ng•kg⁻¹.
- (5) 燃烧前生物质中 PCDFs/PCDDs < 1 ,PCDDs 贡献较 PCDFs 大; 二噁英毒性当量 PCDFs/PCDDs > 1 ,PCDFs 贡献较 PCDDs 大(除玉米秸秆外) .
- (6) 生物质燃烧排放的二噁英一方面来源于原材料释放 ,尤其是 OCDD; 另一方面来源于二噁英合

成,尤其是低氯代二噁英.

(7) 2,3,4,7,8-PeCDF 与 PCDD/Fs、PCDFs 及 PCDDs 间存在显著一元线性关系,可以用 2,3,4,7,8-PeCDF 的浓度及 I-TEQ 浓度反映 PCDD/Fs 的浓度及 I-TEQ 浓度.

参 考 文 献

- [1] 彭亚拉,靳敏,杨昌举. 二噁英对环境的污染及对人类的危害[J]. 环境与健康,2000,(1):42-44
- [2] 栾金水,陈颖,王琳. 二噁英污染及其对人体危害[J]. 粮食与油脂,2001,(4):32-33
- [3] José G Dórea. Persistent, bioaccumulative and toxic substances in fish: Human health considerations [J]. Science of the Total Environment, 2008, 400: 93-114
- [4] 蒋李萍,林鹿,邱玉桂. 环境中二噁英类物质的来源与降解途径[J]. 环境科学与技术,2004,27(1):94-96
- [5] Prashant S Kulkarni, João G. Crespo, Carlos A M Afonso. Dioxins sources and current remediation technologies — A review [J]. Environment International, 2008, 34: 139-153
- [6] 李蕾,潘秀艳,胡文清. 垃圾焚烧过程中二噁英的生成与减量化[J]. 北方环境,2004,29(4):24-26
- [7] Ryu Jae-Yong, Mulholland James A, Chu Byoung. Chlorination of dibenzofuran and dibenzo-*p*-dioxin vapor by copper (II) chloride. Chemosphere 2003, 51: 1031-1039
- [8] Thomasa Valerie M, McCreight Colin M. Relation of chlorine, copper and sulphur to dioxin emission factors [J]. Journal of Hazardous Materials 2008, 151: 164-170
- [9] US EPA, An inventory of sources and environmental releases of dioxin-like compounds in the United States for the years 1987, 1995, and 2000 [R]. National Centre for Environmental Assessment, Washington, DC
- [10] 任曼,彭平安,张素坤,等. 高分辨气相色谱/高分辨质谱联用测定大气降尘中的二噁英[J]. 分析化学,2006,34(1):16-20
- [11] Launhardt T, Thoma H. Investigation on organic pollutants from a domestic heating system using various solid biofuels [J]. Chemosphere, 2000, 40: 1149-1157
- [12] Chang Moo Been, Cheng Yao Chiang, Chi Kai Hsien. Reducing PCDD/F formation by adding sulfur as inhibitor in waste incineration processes [J]. Science of the Total Environment, 2006, 366: 456-465

THE EMISSION CHARACTERISTICS OF DIOXINS IN BIOMASS BURNING

CHEN Deyi^{1,2} PENG Ping'an¹ HU Jianfang¹ REN Man¹ CHEN Pei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

ABSTRACT

In this paper, open fire burning of five kinds of biomass were simulated indoor. Their smokes were collected as samples, and the level of dioxins in biomass and combustion products was analyzed. The emission factors of corn stalks, straw, pine, eucalyptus, pine needle are 2.59, 16.78, 1.44, 5.15, 34.12 ng·kg⁻¹, their corresponding I-TEQ concentration are 0.26, 1.04, 0.10, 0.31, 1.49 ng·kg⁻¹. The largest contribution to the concentration is OCDD, the percentage is 28.20%, 21.82%, 44.73%, 64.09%, 52.28%; the largest contribution to the total toxic equivalent concentration is 2,3,4,7,8-PeCDF, the percentage is 44.62%, 37.50%, 44.00%, 51.61%, 40.94%. The contents of dioxins in the five biomass are 5.01, 21.28, 3.55, 9.10, 81.32 ng·kg⁻¹, which are large when compared with the emission factor of dioxins in biomass burning. I-TEQ contents are 0.014, 0.62, 0.013, 0.13, 1.29 ng·kg⁻¹, which are small when compared with the emission factor of dioxins total toxic equivalent in biomass burning. The dioxins in biomass burning came from the raw materials, particular OCDD, as well as from the formation, especially the low-chlorinated dioxins (P₄₋₅CDD/Fs). The 2,3,4,7,8-PeCDF has a good linear relationship with the total concentration or the total toxic equivalent concentration, with $R^2 > 0.91$, $P < 0.011$.

Keywords: biomass, combustion, dioxin, emission characteristic.