

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.07.2015020401

赵曦, 李娟, 陆克定, 等. 华南某垃圾焚烧厂排放 PCBs 和 PCNs 的固气分布、同系物分布及毒性当量特征[J]. 环境化学, 2015, 34(7): 1268-1274

ZHAO Xi, LI Juan, LU Keding, et al. Characterization of particle/gas partition, congener patterns, and TEQ of PCBs and PCNs released from a municipal solid waste incinerator (MSWI) in South China[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(7): 1268-1274

华南某垃圾焚烧厂排放 PCBs 和 PCNs 的固气分布、 同系物分布及毒性当量特征*

赵 曦^{1**} 李 娟¹ 陆克定² 黄晓英¹

(1. 深圳市环境科学研究院, 深圳, 518001; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 北京, 100871)

摘 要 以华南某城市生活垃圾焚烧厂一期(WI-A)和二期(WI-B)为研究对象, 采集了飞灰和烟气样品, 通过 GC/MS 对其中 PCBs 和 PCNs 的全部单体进行了测定, 分析了 PCBs 和 PCNs 的固气分布(飞灰和烟气中的总量比例)、同系物分布以及毒性当量特征. 结果表明, WI-A 和 WI-B 焚烧单位垃圾产生的 PCBs 和 PCNs 总量分别为 $0.397 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$ (湿基) 和 $0.363 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$ (湿基). 活性炭喷射量对 PCBs 的固气分布特征和去除率影响较大, 对 PCNs 则不明显. PCBs 同系物在烟气中以低氯取代单体为主, 在飞灰中以高氯取代单体为主. PCNs 同系物在烟气中以五氯单体为主, 在飞灰中以四氯、五氯单体为主. WI-A 和 WI-B 排放的烟气总 TEQ 分别为 $0.051 \text{ ng TEQ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ 和 $0.096 \text{ ng TEQ} \cdot \text{Nm}^{-3}$, WI-A 烟气 Co-PCBs 和 DI-PCNs 对总 TEQ 的贡献率分别为 3.2% 和 0.13%, WI-B 烟气 Co-PCBs 和 DI-PCNs 对总 TEQ 的贡献率分别为 5.3% 和 0.34%, 提示垃圾焚烧排放烟气中的 Co-PCBs 和 DI-PCNs 的毒性同样值得关注.

关键词 城市生活垃圾焚烧厂, 多氯联苯, 多氯萘, 固气分布, 同系物分布, 毒性当量.

Characterization of particle/gas partition, congener patterns, and TEQ of PCBs and PCNs released from a municipal solid waste incinerator (MSWI) in South China

ZHAO Xi^{1**} LI Juan¹ LU Keding² HUANG Xiaoying¹

(1. Shenzhen Academy of Environmental Sciences, Shenzhen, 518001, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing, 100871, China)

Abstract: Individual congeners of polychlorinated biphenyl (PCB) and polychlorinated naphthalene (PCN) were determined in the stack gas and fly ash from the two phases of a municipal solid waste incinerator (MSWI) in South China using GC/MS. In addition, the particle/gas partitioning, congener patterns, and toxic equivalents (TEQ) of PCBs and PCNs were characterized. The total PCBs and PCNs released from phase one (WI-A) and phase two (WI-B) were $0.397 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$ and $0.363 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$ of wet waste, respectively. The injection rate of activated carbon significantly affected the particle/gas partitioning and removal efficiency of PCBs, while not for that of PCNs. In stack gas samples, lower chlorinated congeners and penta-CNns dominated the profiles of PCB and PCN, respectively; while in fly ash samples, higher chlorinated congeners and tetra- to penta-CNns dominated instead. The total TEQ of stack gas from WI-A and WI-B were $0.051 \text{ ng} \cdot \text{Nm}^{-3}$ and $0.096 \text{ ng} \cdot \text{Nm}^{-3}$, respectively. The contributions of coplanar PCBs (Co-PCBs) and dioxin-like PCNs (DI-PCNs) to the total TEQ were 3.2% and 0.13% for WI-A, and 5.3% and 0.34% for WI-B,

2015 年 2 月 4 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(41375124); 深圳市人居环境委员会环境科研专项基金项目(SZGX2012118D-SCZJ)资助.

** 通讯联系人, E-mail: zhaoxi5257@ sina.com

respectively, implying that the toxicity of Co-PCBs and DI-PCNs released by MSWI deserves serious attention.

Keywords: MSW incinerator, PCBs, PCNs, particle/gas partition, congener patterns, TEQ.

近年来,我国越来越多的城市选择垃圾焚烧的方式来处理城市生活垃圾.截至 2013 年年底,我国投入运行的生活垃圾焚烧发电厂有 168 座,总处理能力达到每日 15.5 万吨^[1].城市生活垃圾焚烧在对垃圾进行减量化的同时,也产生了烟气和灰渣等二次污染,其中含有多持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs),如多环芳烃(PAHs)、二噁英类(PCDD/Fs)、多氯联苯(PCBs)、多氯苯(PCBzs)、多氯酚(PCPhs)、多氯萘(PCNs)和多种溴代芳烃化合物等^[2].

PCBs 的 $\lg K_{ow}$ 值在 4.1—9.6 范围内,蒸汽压在 1.4×10^{-6} —4.9 Pa (25 ℃) 范围内^[3];PCNs 的 $\lg K_{ow}$ 值在 3.9—10.37 范围内,蒸汽压在 1.3×10^{-4} —2.1 Pa (25 ℃) 范围内^[4],两者均具有亲脂性和半挥发性.部分 PCBs 和 PCNs 的单体被报道有类二噁英毒性.PCBs 的 209 个单体中,有 12 个共平面 PCBs (Coplanar PCBs,简称 Co-PCBs)单体具有类二噁英毒性,包括 4 个非邻位取代 PCBs (编号 77、81、126 和 169) 和 8 个单邻位取代 PCBs (编号 105、114、118、123、156、157、167 和 189).PCNs 的 75 种单体中,有 23 个单体具有类二噁英毒性,被称作类二噁英 PCNs (dioxin-like PCNs,简称 DI-PCNs)^[5].

PCBs 和 PCNs 的环境污染问题已逐渐引起重视.2001 年,PCBs 被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》清单.2009 年 5 月,PCNs 也被纳入审查增列范围^[6].有研究表明韩国某垃圾焚烧烟气中 PCBs 的毒性当量甚至超过了该国垃圾焚烧烟气 PCDD/Fs 的排放标准 ($0.5\text{ ng TEQ}\cdot\text{Nm}^{-3}$)^[7],也有研究发现垃圾焚烧厂排放的 PCNs 对附近人群血清总 TEQ 的贡献值甚至高于 PCDD/Fs 和 PCBs^[8].垃圾焚烧厂排放的 PCBs 和 PCNs 对总 TEQ 的贡献值得广泛研究.

环境污染源解析是当前研究热点之一,而源解析依赖于源特征数据,例如张烃等人采用文献报道的 PCBs 排放特征数据对苏南城市群环境中 PCBs 的来源进行了分析^[9].诸多研究表明,垃圾焚烧烟气和灰渣中的部分 PCBs 和 PCNs 单体具有典型的同系物分布特征^[7,8,10-11].对垃圾焚烧厂排放的 PCBs 和 PCNs 的同系物分布特征进行研究,是源解析研究的一项前提工作.

对于垃圾焚烧厂烟气中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 等 POPs 的末端治理,国内外普遍采用的是活性炭粉末喷射和布袋除尘的组合工艺.活性炭粉末对气相的 POPs 具有吸附作用,而布袋除尘器则将吸附在活性炭粉末和飞灰颗粒上的颗粒相 POPs 截留下来.研究 PCBs 和 PCNs 等 POPs 在气相和颗粒相之间的分布规律,可以为工程治理提供理论基础.

本研究通过对垃圾焚烧厂 PCBs 和 PCNs 的固气分布、同系物分布以及毒性当量特征分析,为实现垃圾焚烧厂 PCBs 和 PCNs 的污染控制提供基础数据,也为环境中 PCBs 和 PCNs 污染源解析提供参考.

1 材料和方法

1.1 垃圾焚烧厂概况

本研究中的垃圾焚烧厂位于华南,分为一期(WI-A)和二期(WI-B).WI-A 和 WI-B 收运的垃圾来源于不同的片区,2014 年垃圾成分分析均值见表 1.

WI-A 的焚烧炉设计规模为 $675\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$,安装有 3 台 $225\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$ 的炉排炉垃圾焚烧锅炉和 1 台 12 MW 的汽轮发电机组.WI-B 的焚烧炉设计规模为 $1000\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$,安装有 4 台 $250\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$ 的炉排炉垃圾焚烧锅炉和 12 MW 及 6 MW 的汽轮发电机组各 1 台.WI-A 和 WI-B 的烟气处理设施均为炉内选择性非催化还原(Selective non-catalytic reduction, SNCR)脱硝、石灰半干法除酸、活性炭喷射和布袋除尘器,烟囱高度均为 80 m.WI-A 与 WI-B 烟气处理采用的活性炭比表面积均为 $950\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,细度 200 目以上的比例均 > 95%;布袋除尘器滤料均采用 PTFE 材质的针刺毡覆膜,对烟尘的处理效果良好,烟尘排放浓度均小于 $2.0\text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$.

1.2 样品采集

在 WI-A 和 WI-B 厂内各选择一台运行稳定的焚烧炉,在正常工况下,对每台焚烧炉的飞灰和烟气

分别采集 4 个样品.烟气样品收集点设在自布袋除尘器后进入烟囱前的烟气管道中.PCBs 和 PCNs 的采样均采用 Isostack Basic 型号 (TCR TECORA, 意大利) 的等动力烟气采样器, 根据环境保护行业标准 HJ 77.2-2008 进行烟气采样.飞灰样品收集点在布袋除尘器的集尘斗出口处.

表 1 WI-A 与 WI-B2014 年收运的垃圾成分(%)
Table 1 Compositions of MSW received by WI-A and WI-B in 2014 (%)

成分	WI-A	WI-B	成分	WI-A	WI-B
厨余类	44.97	47.54	纸类	22.57	13.7
橡塑类	12.34	14.22	纺织类	13.12	1.16
木竹类	2.1	1.36	灰土类	0	0
砖瓦陶瓷	0.44	1.55	玻璃类	0.7	4.4
金属类	0.79	0.63	综合类	2.97	5.17

1.3 样品预处理

烟气样品预处理:对石英滤膜和 XAD-2 树脂用二氯甲烷索氏抽提 48 h, 并加入 ¹³C 标记的 PCBs 和 PCNs 内标作为回收率指示物.抽提物浓缩后转换溶剂为正己烷, 经多层硅胶/氧化铝复合柱(从下至上分别为 6 cm 的中性氧化铝, 2 cm 的中性硅胶, 5 cm 的碱性硅胶, 2 cm 的中性硅胶, 8 cm 的酸性硅胶和 1 cm 的无水硫酸钠) 分离净化, 浓缩后加入五氯硝基苯 (PCNB) 作为定量内标并定容至 20 μL, 待测.

飞灰样品预处理:稀盐酸洗涤, 滤液用苯萃取, 滤渣用二氯甲烷索氏抽提 48 h, 并加入 ¹³C 标记的 PCBs 和 PCNs 内标(购自 Cambridge Isotope Laboratories Inc., 美国) 作为回收率指示物.合并抽提物和萃取液浓缩后转换溶剂为正己烷, 经多层硅胶/氧化铝复合柱(从下至上分别为 6 cm 的中性氧化铝, 2 cm 的中性硅胶, 5 cm 的碱性硅胶, 2 cm 的中性硅胶, 8 cm 的酸性硅胶和 1 cm 的无水硫酸钠) 分离净化, 浓缩后加入一定量的五氯硝基苯 (PCNB) 作为定量内标并定容至 20 μL, 待测.

1.4 样品分析

PCBs 采用 7890A/5975C 型号 (Agilent, 美国) GC/MS 仪器分析.色谱柱为 DB-5 MS (50 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Varian, CP-Sil 8 CB).升温程序:150 ℃ 保持 3 min, 之后以 4 ℃·min⁻¹ 的升温速率升至 290 ℃ (保持 10 min).载气为高纯氮, 载气流量 1.2 mL·min⁻¹.质谱分析条件:电离方式为 EI 源电子轰击, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 ℃, 倍增电压 2300 V.采用选择离子扫描模式 (SIM) 检测.

PCNs 采用 456-GC SICON TQ 型号 (Bruker, 美国) GC/MS 仪器分析.色谱柱为 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 升温程序为:80 ℃ 保持 0.5 min, 然后以 15 ℃·min⁻¹ 的升温速率升至 160 ℃, 再以 3 ℃·min⁻¹ 的升温速率升至 240 ℃, 最后以 6 ℃·min⁻¹ 的升温速率升至 280 ℃ 并保留 10 min, 载气为高纯氮, 载气流量 1.2 mL·min⁻¹.质谱分析条件:电离方式为 CI 源电子轰击, 电子能量 80 μA, 离子源温度 280 ℃.采用选择离子扫描模式 (SIM) 检测.

1.5 质量控制

所有测定样品中添加的 ¹³C 标记 PCBs 内标和 ¹³C 标记 PCNs 内标的回收率分别在 83.9%—92.1% 和 69.3%—94.3% 之间.实验过程中实验空白包括操作空白、试剂空白和运输空白, 各种空白实验的质谱定量检测均未检出所要测定各目标化合物单体或检出结果低于方法检出限, 符合准确定量的要求.

1.6 数据处理

PCBs 和 PCNs 各单体浓度均参照 HJ 77.2-2008 标准中的定量公式进行定量.均值和标准偏差的计算采用 Microsoft Office Excel 2003 软件.

2 结果与讨论

2.1 总量特征

2.1.1 PCBs 的总量特征

由于垃圾成分、焚烧操作条件和烟气治理技术的不同, 文献报道的垃圾焚烧厂烟气和飞灰中的

PCBs 的含量差异较大,烟气 PCBs 质量浓度在 0.11—85 ng·Nm⁻³ 范围内^[12-13],飞灰 PCBs 质量浓度在 0.23—13.78 ng·g⁻¹ 范围内^[14].与之相比,WI-A 和 WI-B 烟气和飞灰中的 PCBs 的质量浓度均值(表 2)处于中等水平.

焚烧的垃圾同样含有 PCBs,文献报道的生活垃圾中总 PCBs 的质量浓度在 0.048—0.9 mg·t⁻¹(湿基)之间^[15-16],平均值为 0.474 mg·t⁻¹(湿基).对比文献报道的垃圾带入 PCBs 的量,WI-A 和 WI-B 排放的 PCBs 分别为垃圾带入的 PCBs 的 22%和 56%,两期焚烧厂均为 PCBs 的汇(sink).

2.1.2 PCNs 的总量特征

与 PCBs 类似,文献报道的垃圾焚烧厂烟气 PCNs 的质量浓度在 1.08—874 ng·Nm⁻³ 范围内^[16-17],不同厂之间差异较大.Helm 等人的报道 PCNs 值为 1.82 ng·g⁻¹^[18],与文献报道值相比,WI-A 和 WI-B 烟气中的 PCNs 的质量浓度均值(表 2)处于中等水平,飞灰中的 PCNs 的含量均值较低.

2.1.3 PCBs 和 PCNs 的总量

尽管 WI-A 与 WI-B 之间对比,无论是烟气还是飞灰中的 PCBs 和 PCNs 含量差异均较大,WI-A 处理单位垃圾的 PCBs 和 PCNs 产生量分别为 WI-B 的 38.3%和 303%.但是,若把处理单位垃圾的 PCBs 和 PCNs 产生量加和,WI-A 和 WI-B 焚烧单位垃圾产生的 PCBs 和 PCNs 总量基本相当,分别为 0.397 mg·t⁻¹(湿基)和 0.363 mg·t⁻¹(湿基).有研究表明,垃圾焚烧厂产生的 PCBs 和 PCNs 形成机理类似,均由从头(de novo)合成或由前驱物合成,两者之间也存在着转化关系^[19].因此,WI-A 和 WI-B 的 PCBs 和 PCNs 的整体生成水平相差不大.

表 2 垃圾焚烧烟气和飞灰中 PCBs 和 PCNs 的含量、排放量及固气相比值

Table 2 Concentrations, mass flow and solid phase to gas phase ratio of PCBs and PCNs in stack gas and fly ash

		烟气中含量/ (ng·Nm ⁻³)	飞灰中含量/ (ng·g ⁻¹)	处理单位垃圾 烟气中排放量/ (mg·t ⁻¹)	处理单位垃圾 飞灰中排放量/ (mg·t ⁻¹)	处理单位垃圾 总排放量/ (mg·t ⁻¹)	去除率/%	固气相比值
PCBs	WI-A	20.0±1.5	0.524±0.014	0.0895	0.0126	0.102	12.4	0.14
	WI-B	1.34±0.05	6.90±0.32	0.00562	0.261	0.266	97.9	46.4
PCNs	WI-A	64.9±6.8	0.190±0.014	0.290	0.00458	0.295	1.55	0.02
	WI-B	16.8±1.0	0.712±0.021	0.0705	0.0270	0.0974	27.6	0.38

2.2 固气分布特征

2.2.1 PCBs 的固气分布特征

由表 2 可见,WI-B 产生的 PCBs 的固气相比值为 46.4,远高于 WI-A 的 0.14;WI-B 对 PCBs 的去除率为 97.9%,也远高于 WI-A 的 12.4%.首先,这种与 WI-A 与 WI-B 之间 PCBs 同系物的分布特征差异有关,图 1(a)显示 WI-B 排放的 PCBs 氯取代数越高的单体就越倾向于分布在颗粒相中,图 2(a)显示 WI-B 产生的 PCBs 高氯代单体比例高于 WI-A.Kaupp 等人的研究表明,垃圾焚烧产生的 PCBs 的单体在颗粒物与烟气之间的分配系数与其正辛醇/空气分配系数 K_{OA} 值呈正相关,K_{OA} 值越高的单体越容易被吸附在飞灰颗粒上.而 PCBs 单体的氯取代数越高,则 K_{OA} 值越高^[20].其次,活性炭吸附对 PCBs 的去除起着关键作用,Chi 等人的研究表明,活性炭喷射量为 100 mg·Nm⁻³ 时,PCBs 的去除率可达 99.7%^[21].Chang 等研究表明,活性炭喷射量对去除率的影响较大,当活性炭喷射量增加 15%后,去除率可由 93.1%提高至 96.6%^[22].WI-A 的活性炭喷射量为 48.8 mg·Nm⁻³,仅为 WI-B 的 67.4%.由于飞灰中包含了布袋除尘器截留的活性炭,活性炭较强的吸附能力提高了 PCBs 的去除率,使得 WI-B 产生的绝大部分 PCBs 均被吸附在飞灰(含活性炭)中.

2.2.2 PCNs 的固气分布特征

与 PCBs 主要分布至飞灰不同,WI-A 和 WI-B 的 PCNs 主要存留在烟气中,不易被飞灰颗粒和活性炭吸附.图 1(b)显示,PCNs 不同氯取代数单体在飞灰中的比例均未超过 50%.

PCNs 与 PCBs 之间的这种差异可能与理化性质的差异有关.目前鲜有关于垃圾焚烧烟气 PCNs 的固气分布特征和去除率的报道,相关文献主要集中在对 PCDD/Fs 的研究上.Lu 等人的研究表明,垃圾焚烧烟气 PCDD/Fs 的去除率受烟气温度影响较大,在活性炭喷射量为 50 mg·Nm⁻³ 的前提下,烟气温度由

150 ℃ 上升至 200 ℃ ,PCDD/Fs 的去除率可由 98.2%降至 61.6%^[23].

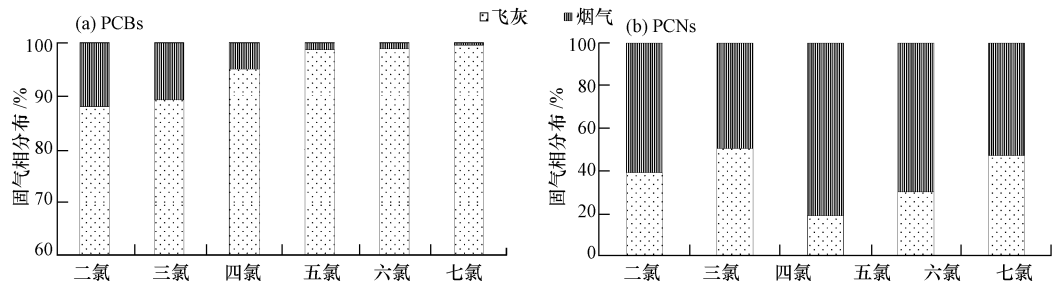


图 1 WI-B 的 PCBs(a) 和 PCNs(b) 同系物中不同氯取代数单体在飞灰和烟气中的分布谱图
Fig.1 Particle/gas partition profiles of different PCB(a) and PCNs(b) congeners from WI-B

值得注意的是,PCDD/Fs 各单体的沸点在 421.2—446.5 ℃ 范围内,PCBs 各单体的沸点在 285—456 ℃ 范围内^[3],PCNs 各单体的沸点在 259—365 ℃ 范围内^[24],而采样期间 WI-A 和 WI-B 的采样点烟气温度的在 200—210 ℃ 范围内.虽然目前缺乏 PCNs、PCBs 和 PCDD/Fs 在 200—210 ℃ 范围内的饱和蒸汽压和 K_{OA} 值数据,但是从 PCNs 的沸点更为靠近采样点烟气温度可以初步判断,烟气温度偏高使得 PCNs 不易被飞灰颗粒和活性炭吸附.

2.3 同系物分布特征

2.3.1 PCBs 的同系物分布特征

由图 2(a)可见,WI-A 与 WI-B 烟气和飞灰的 PCBs 同系物分布特征差异较大.WI-A 和 WI-B 的烟气中 PCBs 同系物分别以二氯、三氯单体和三氯、四氯单体为主,飞灰中 PCBs 同系物分别以三氯、四氯单体和七氯单体为主.Chang 等对 9 座垃圾焚烧厂烟气和飞灰的 PCBs 同系物分布特征进行了研究,不同垃圾焚烧厂 PCBs 同系物分布特征差异较大^[22],不过本研究中的 WI-A 和 WI-B 的 PCBs 同系物分布特征分别与该文报道的 I7 和 I3 两家垃圾焚烧厂的结果非常相似.各垃圾焚烧厂排放的 PCBs 同系物具有各自的分布特征,可以为垃圾焚烧厂周边环境中 PCBs 的源解析提供基础数据.

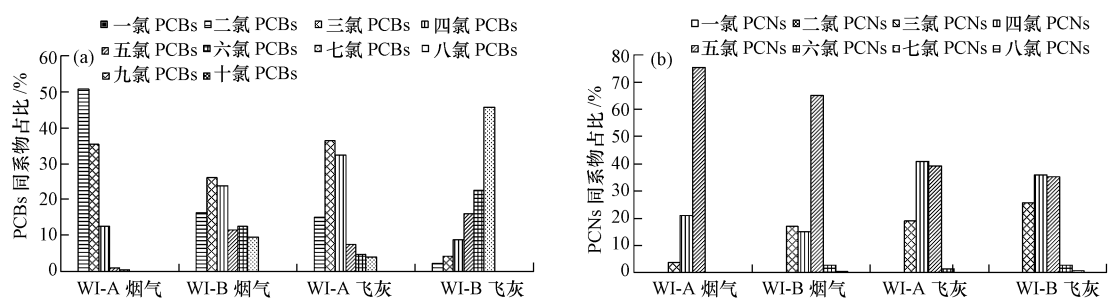


图 2 烟气和飞灰样品中的 PCBs(a) 和 PCNs(b) 同系物分布谱图
Fig.2 Congener profiles of PCBs(a) and PCNs(b) in stack gas and fly ash samples

2.3.2 PCNs 的同系物分布特征

图 2(b)显示了 WI-A 和 WI-B 烟气和飞灰中 PCNs 的同系物谱图.WI-A 与 WI-B 之间 PCNs 同系物分布特征呈现相似的格局.WI-A 和 WI-B 的烟气中 PCNs 同系物均以五氯单体为主,飞灰中 PCNs 同系物均以四氯、五氯单体为主,与相关文献报道一致^[11,17].PCNs 同系物分布的典型格局,同样可以为环境中 PCNs 的源解析提供基础数据.

2.4 烟气 PCBs 和 PCNs 的类二噁英毒性特征

2.4.1 烟气 PCBs 的类二噁英毒性特征

图 3(a)显示了 WI-A 和 WI-B 的飞灰和烟气中 Co-PCBs 的同系物分布谱图.WI-A 烟气中 Co-PCBs 以 PCB77 为主,而 WI-B 烟气中 Co-PCBs 以 PCB156、PCB126、PCB77 和 PCB118 为主,WI-A 飞灰中 Co-PCBs 以 PCB114 和 PCB118 为主,WI-B 飞灰中 Co-PCBs 以 PCB189 为主.这一结果与相关文献的报道较为接近,文献报道的垃圾焚烧烟气和飞灰中邻位取代 PCBs 中浓度最高的为 PCB77 和 PCB126,单邻

位取代 PCBs 中浓度最高的为 PCB118^[14-15,22,25].

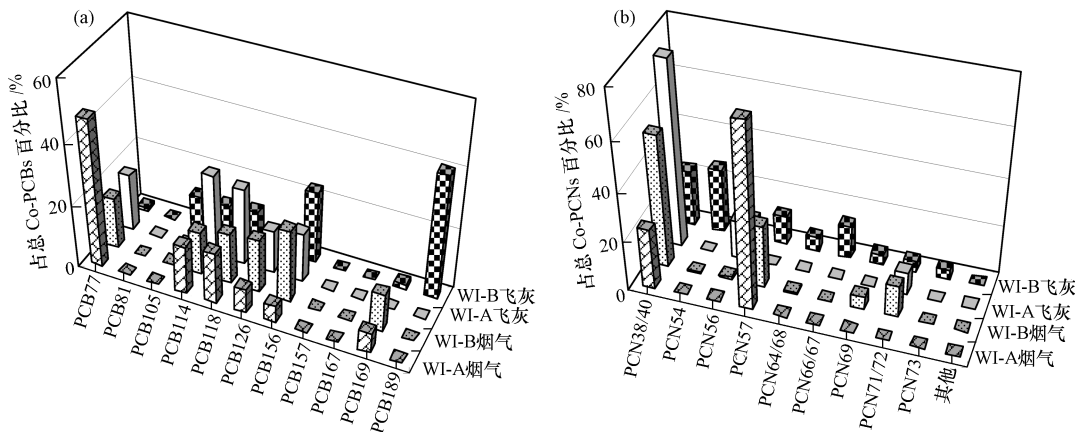


图 3 烟气和飞灰样品中的 Co-PCBs (a) 和 DI-PCNs (b) 同系物分布谱图
Fig.3 Congener profiles of Co-PCBs (a) and DI-PCNs (b) in stack gas and fly ash samples

2.4.2 烟气 PCNs 的类二噁英毒性特征

图 3(b) 显示了 WI-A 和 WI-B 的飞灰和烟气中 DI-PCNs 的同系物分布谱图.各样品中 PCN38/40 均是含量相对较高的单体,PCN57 和 PCN54 则分别是 WI-A 烟气和 WI-B 飞灰中相对含量最高的单体.不过该结果与相关文献报道不同.Park 等和 Takasuga 等的研究表明,烟气和灰渣中的 PCNs 中,浓度最高的单体为 PCN73、PCN66 和 PCN67^[8,26].

2.4.3 烟气 PCBs 和 PCNs 对总 TEQ 的贡献

采用深圳市疾病预防控制中心同步对 WI-A 和 WI-B 烟气 PCDD/Fs 的 17 种单体监测结果,以及世界卫生组织 2005 年公布的 PCDD/Fs 和 Co-PCBs 的毒性当量因子^[5]和 Falandysz 等人建议的 DI-PCNs 的毒性当量因子^[27],计算出 WI-A 和 WI-B 烟气总 TEQ 分别为 0.051 ngTEQ·Nm⁻³和 0.096 ngTEQ·Nm⁻³,其中,WI-A 烟气 Co-PCBs 和 DI-PCNs 对总 TEQ 的贡献率分别为 3.2%和 0.13%,WI-B 烟气 Co-PCBs 和 DI-PCNs 对总 TEQ 的贡献率分别为 5.3%和 0.34%.目前鲜有关于 DI-PCNs 对总 TEQ 的贡献率的报道,而本研究关于 Co-PCBs 对总 TEQ 的贡献率的结果与相关研究的结果基本相当(表 3).垃圾焚烧排放烟气中的 Co-PCBs 和 DI-PCNs 的毒性同样值得关注.

表 3 烟气 Co-PCBs 对总 TEQ 的贡献率对比

Table 3 Contributions of Co-PCBs to total TEQ

	WI-A	WI-B	Shin 等的 报道 ^[10]	Chang 等的 报道 ^[12]	Luthardt 等的 报道 ^[28]	Jansson 等的 报道 ^[29]
PCBs 对总 TEQ 的贡献/%	3.2	5.3	0.9—7.4	0.9—24	0—16	1.3—2.2

PCB126 是 WI-A 和 WI-B 烟气 PCBs 的同系物中对 TEQ 贡献最大的单体,其次是 PCB169,主要原因是 PCB126 和 PCB169 是 PCBs 同系物中 TEF 最高的单体,其 TEF 分别为 0.1 和 0.03.PCN69 是 WI-B 烟气中 PCNs 的同系物中对 TEQ 贡献最大的单体,主要原因是 PCN69 的 TEF 和烟气含量相对较高.

3 结论

- (1) WI-A 和 WI-B 焚烧单位垃圾产生的 PCBs 和 PCNs 总量基本相当,分别为 0.397 mg·t⁻¹(湿基)和 0.363 mg·t⁻¹(湿基),WI-A 产生的 PCNs 偏多,WI-B 产生的 PCBs 偏多.WI-A 和 WI-B 均为 PCBs 的汇,排放的 PCBs 分别为垃圾带入的 PCBs 的 22%和 56%.
- (2) WI-A 和 WI-B 的 PCBs 固气分布特征差异较大.WI-B 产生的 PCBs 在飞灰和烟气中的分配比远高于其对 PCBs 的去除率为 97.9%,都远高于 WI-A.WI-A 对 PCBs 的去除率偏低可能与其活性炭喷射量偏低有直接关系.WI-A 和 WI-B 的 PCNs 固气分布特征差别不大,且去除率较低,与烟气温度偏高有关.

(3) PCBs 同系物在烟气中以低氯取代单体为主,在飞灰中以高氯取代单体为主。PCNs 同系物在烟气中以五氯单体为主,在飞灰中以四氯、五氯单体为主。

(4) WI-A 和 WI-B 排放的烟气总 TEQ 分别为 $0.051 \text{ ngTEQ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ 和 $0.096 \text{ ngTEQ} \cdot \text{Nm}^{-3}$, 其中 Co-PCBs 和 DI-PCNs 对总 TEQ 的贡献率分别为 3.2%—5.3% 和 0.13%—0.34%, 提示垃圾焚烧排放烟气中的 Co-PCBs 和 DI-PCNs 的毒性同样值得关注。PCB126 是 WI-A 和 WI-B 烟气 PCBs 的同系物中对 TEQ 贡献最大的单体, PCN69 是 WI-B 烟气中 PCNs 的同系物中对 TEQ 贡献最大的单体。

参 考 文 献

- [1] 中国环境保护产业协会城市生活垃圾处理委员会. 我国城市生活垃圾处理行业 2013 年发展综述[J]. 中国环保产业, 2014, 12: 17-24
- [2] Oh J, Gullett B, Ryan S, et al. Mechanistic relationships among PCDDs/Fs, PCNs, PAHs, CIPhs, and CIBzs in municipal waste incineration[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41: 4705-4710
- [3] 曹先仲, 陈花果, 申松梅, 等. 多氯联苯的性质及其对环境的危害[J]. 中国科技论文在线, 2008, 3(5): 375-381
- [4] 刘芷彤, 刘国瑞, 郑明辉, 等. 多氯萘的来源及环境污染特征研究[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(3): 279-290
- [5] Van den Berg M, Birnbaum L S, Denison M, et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds[J]. Toxicol Sci, 2006, 93: 223-241
- [6] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(2): 99-123
- [7] Ikononou M G, Sather P, Oh J E, et al. PCB levels and congener patterns from Korean municipal waste incinerator stack emissions[J]. Chemosphere, 2002, 49: 205-216
- [8] Park H, Kang J H, Baek S Y, et al. Relative importance of polychlorinated naphthalenes compared to dioxins, and polychlorinated biphenyls in human serum from Korea: Contribution to TEQs and potential sources[J]. Environ Pollut, 2010, 158: 1420-1427
- [9] 张煜, 陈社军, 李楠, 等. 苏南城市群河流表层沉积物中二噁英和共平面多氯联苯的浓度水平、来源和生态风险[J]. 环境化学, 2014, 33(9): 1445-1455
- [10] Shin S, Kim K, You J, et al. Concentration and congener patterns of polychlorinated biphenyls in industrial and municipal waste incinerator flue gas, Korea[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, A133: 53-59
- [11] Hu J, Zheng M, Liu W, et al. Characterization of polychlorinated naphthalenes in stack gas emissions from waste incinerators[J]. Environ Sci Pollut Res, 2013, 20: 2905-2911
- [12] Chang Y S, Kong S B, Ikononou M G. PCBs contributions to the total TEQ released from Korean municipal and industrial waste incinerators[J]. Chemosphere, 1999, 39: 2629-2640
- [13] Phan D N C, Jansson S, Marklund S. Effects of regional differences in waste composition on the thermal formation of polychlorinated aromatics during incineration[J]. Chemosphere, 2013, 93(8): 1586-1592
- [14] Shin K J, Chang Y S. Characterization of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly ash produced from Korean municipal solid waste incinerators[J]. Chemosphere, 1999, 38(11): 2655-2666
- [15] Sakai S, Hayakawa K, Takatsuki H, et al. Dioxin-like PCBs released from waste incineration and their deposition flux[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35: 3601-3607
- [16] Ishikawa Y, Noma Y, Yamamoto T, et al. PCB decomposition and formation in thermal treatment plant equipment[J]. Chemosphere, 2007, 67: 1383-1393
- [17] Abad E, Caixach J, Rivera J. Dioxin like compounds from municipal waste incinerator emissions: Assessment of the presence of polychlorinated naphthalenes[J]. Chemosphere, 1999, 38: 109-120
- [18] Helm P A, Bidleman T F. Current combustion-related sources contribute to polychlorinated naphthalene and dioxin-like polychlorinated biphenyl levels and profiles in air in Toronto, Canada[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 1075-1082
- [19] Liu G R, Cai Z W, Zheng M H. Sources of unintentionally produced polychlorinated naphthalenes[J]. Chemosphere, 2014, 94: 1-12
- [20] Kaupp H, McLachlan M S. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, and PAHs[J]. Chemosphere, 1999, 38(14): 3411-3421
- [21] Chi K H, Chang S H, Huang C H, et al. Partitioning and removal of dioxin-like congeners in flue gases treated with activated carbon adsorption[J]. Chemosphere, 2006, 64: 1489-1498
- [22] Chang M B, Lin J J, Chang S H. Characterization of dioxin emissions from two municipal solid waste incinerators in Taiwan[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 279-286
- [23] Lu S Y, Ji Y, Buekens A, et al. Activated carbon treatment of municipal solid waste incineration flue gas[J]. Waste Management & Research, 2013, 31(2): 169-177
- [24] 郭丽, 巴特, 郑明辉. 多氯萘的研究[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 377-388
- [25] Kim K S, Hirai Y, Kato M, et al. Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor) [J]. Chemosphere, 2004, 55: 539-553
- [26] Takasuga T, Inoue T, Ohi E, et al. Formation of polychlorinated naphthalenes, dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and organochlorine pesticides in thermal processes and their occurrence in ambient air[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2004, 46: 419-431
- [27] Falandysz J. Chloronaphthalenes as food-chain contaminants: A review[J]. Food Additives & Contaminants, 2003, 20: 995-1014
- [28] Luthardt P, Mayer J, Fuchs J. Total TEQ emissions (PCDD/Fand PCB) from industrial sources[J]. Chemosphere, 2002, 46: 1303-1308
- [29] Jansson S, Andersson P L. Relationships between congener distribution patterns of PCDDs, PCDFs, PCNs, PCBs, PCBzs and PCPhs formed during flue gas cooling[J]. Science of The Total Environment, 2012, 416: 269-275