

水泥窑除尘器捕集灰中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的分布特征

张婧, 倪余文, 张海军, 张雪萍, 张青, 陈吉平*

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要:应用同位素稀释、高分辨气相色谱-质谱联用技术测定了国内 3 种类型水泥窑(机械立窑、湿法旋窑和新型干法旋窑)以及生活垃圾焚烧炉和医疗垃圾焚烧炉的除尘器捕集灰中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的浓度和毒性当量, 比较了同族体和同类物的分布特征。结果表明, 水泥窑除尘器捕集灰中二 英及其类似物 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的总毒性当量(以 TEQ 计)分别在 4.0 ~ 62、0.069 ~ 3.9 和 0.47 ~ 2.8 ng·kg⁻¹ 之间, 远小于垃圾焚烧炉除尘器捕集灰。占优势的 PCDD/Fs 同族体都是 TCDFs, 相对较多的 2, 3, 7, 8 位氯取代二 英同类物有 OCDD、2, 3, 7, 8-TCDF、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF; 水泥窑除尘器捕集灰中 PCBs 同族体的分布特征与垃圾炉相似, 占优势的同族体都是四氯联苯, 含量较高的共平面 PCBs 同类物有 PCB77、PCB105、PCB118; 不同窑型水泥窑除尘器捕集灰中 PCNs 同族体分布特征相似, 占优势的同族体都是四氯萘, 没有检测到八氯萘的存在, 含量较高的二 英类毒性 PCNs 同类物是毒性最大的 PCN 66/67。

关键词:多氯代二苯并二 英和呋喃; 多氯联苯; 多氯萘; 水泥窑; 垃圾焚烧炉; 除尘器捕集灰; 分布

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0568-06

Patterns of PCDD/Fs, PCBs and PCNs Homologues in Fly Ash from Cement Kilns

ZHANG Jing, NI Yu-wen, ZHANG Hai-jun, ZHANG Xue-ping, ZHANG Qing, CHEN Ji-ping

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The concentrations and toxic equivalent (TEQ) values of PCDD/Fs, PCBs and PCNs in fly ash collected from three types of cement kilns (vertical shaft kiln, wet-process rotary kiln and dry-process rotary kiln) and two types of waste incinerators were determined, and the patterns of homologues and congeners were compared. The results showed that the total TEQ of PCDD/Fs, PCBs and PCNs in cement kiln fly ash, which were in the range of 4.0~62, 0.069~3.9 and 0.47~2.8 ng·kg⁻¹ respectively, were much lower than that of fly ash from waste incinerators. In cement kiln fly ash, the predominating PCDD/Fs homologues were TCDFs, and the chief 2, 3, 7, 8-PCDD/Fs congeners were OCDD, 2, 3, 7, 8-TCDF and 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF. The patterns of PCBs homologues in cement kiln fly ash were similar to those of waste incinerators in which TeCB were predominating homologues. PCB77, PCB105, PCB118 were at higher concentrations than other α -polar PCBs. Different types of cement kiln fly ash presented similar PCNs homologue patterns. The predominant homologues were TeCN, whereas OcCN were not detected. PCN 66/67 which has dioxin like toxicity was the most abundant congener in all fly ash.

Key words: PCDD/Fs; PCBs; PCNs; cement kilns; waste incinerators; fly ash; patterns

水泥窑根据窑型主要分为机械立窑、湿法旋窑和新型干法旋窑。在水泥生产过程中, 由于可能的氯源和前体化合物的存在, 会导致二 英及其类似物 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 等的产生^[1], 成为环境中二 英及其类似物不可忽视的排放源。近年来, 国外对于燃烧废弃物水泥窑的 POPs 排放研究日益增多^[2], 主要集中在烟气烟尘中 POPs 排放总量、排放因子和 PCDD/Fs 形成等方面^[1,2], 而对于除尘器捕集灰中 POPs 的研究较少^[3]。目前, 我国水泥窑的 POPs 排放情况尚缺乏调查数据, 尤其是水泥立窑, 是我国特有的水泥生产工艺, 并在我国水泥生产中占据较大的比重。由于水泥立窑技术相对落后, 有可能是二 英的重要排放源, UNEP 估计的水泥立窑排放因子(以 TEQ 计)为 5.0 $\mu\text{g}/\text{t}^4$, 是干法旋窑排放因子的 100 倍, 因此, 有必要提供我国水泥窑 POPs 排放的基础

数据, 以客观估算我国水泥窑的二 英排放。

水泥生产线除尘设备主要包括静电除尘器、布袋除尘器 2 种, 水泥生产过程中产生的 POPs 污染物一部分通过烟气尘排放到大气, 而大部分吸附在除尘器捕集灰上, 且除尘器捕集灰中的 POPs 污染物含量与其大气排放量具有一定的相关性^[2], 捕集灰中 POPs 污染物的含量对其大气排放具有一定的指示作用。本研究比较了国内 3 种类型水泥窑除尘器捕集灰中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的总量和同类物分布特征, 并与生活垃圾焚烧炉和医疗垃圾焚烧炉除

收稿日期: 2008-03-22; 修订日期: 2008-06-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577050)

作者简介: 张婧(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染分析, E-mail: jingzhang810@dicp.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

除尘器捕集灰进行了比较, 以期为我国水泥生产企业 POPs 的无意排放调查和有效实施 POPs 控制及减排技术提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集和前处理

分别准确称取干燥的除尘器捕集灰样品 1~2 g, 加入 ^{13}C 标记的 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 内标(由美国 Cambridge 同位素实验室提供)各 10 μL , 用甲苯索氏提取 24 h. 样品提取液经旋转蒸发浓缩后, 过硅胶柱(从下到上依次为: 10 g 无水硫酸钠, 0.9 g 硅胶, 4.5 g 44% 酸化硅胶, 0.9 g 硅胶, 3 g 硝酸银硅胶, 6 g 无水硫酸钠), 用 200 mL 正己烷淋洗, 淋洗液等分为 A、B 2 份, 分别过氧化铝柱(从下到上依次为: 5.4 g 无水硫酸钠, 10.25 g 氧化铝, 11 g 无水硫

酸钠), 用不同配比的正己烷和二氯甲烷溶剂淋洗和洗脱, 分别收集含有 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 组分的洗脱液^[5]. 将洗脱液旋转蒸发浓缩, 用高纯氮气吹干, 加入回收率内标各 10 μL , 密封后待测。

1.2 分析条件

采用同位素稀释、高分辨气相色谱 (Agilent 6890N, 美国) 和高分辨质谱 (Autospec, Micromass, 英国) 联用技术测定样品中的 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs, 仪器分析参数见表 2。

表 1 3 种类型水泥窑的运行条件

Table 1 Running parameters of three types of cement kilns

水泥窑窑型	除尘方式	生料投入量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$							熟料产量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	燃料消耗/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	除尘器入口温度/ $^{\circ}\text{C}$	除尘器出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	主窑温度/ $^{\circ}\text{C}$
		页岩	石灰石	大理石	沸石	陶土	萤石	煤					
干法旋窑	静电	19.3	119.0	/	/	/	/	/	100	11.0	200	160	1450
湿法旋窑	静电	/	/	13.8	9.2	3.0	/	/	17	4.0	120	100	1300
1号立窑	布袋	3.7	/	/	/	/	0.42	/	9.4	10	120	85	1500
2号立窑	布袋	/	25.5	/	/	/	2.1	3.0	2.8	21	109	79	1500
3号立窑	布袋	/	23.7	/	/	/	2.0	2.8	2.6	18	120	109	1450

表 2 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 分析的气相色谱和质谱条件

Table 2 GC/MS analytical conditions of PCDD/Fs, PCBs, PCNs

参数	PCDD/Fs	PCBs	PCNs
进样口温度/ $^{\circ}\text{C}$	280	280	280
气相色谱柱	Rtx-2330 (60 m \times 0.25 mm ID \times 0.10 μm df)	Rtx-5 ms (60 m \times 0.25 mm ID \times 0.25 μm df)	Rtx-5 ms (60 m \times 0.25 mm ID \times 0.25 μm df)
柱温程序	90 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 180 $^{\circ}\text{C}$, 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 300 $^{\circ}\text{C}$ (25 min)	90 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 180 $^{\circ}\text{C}$ (15 min), 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)	90 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 200 $^{\circ}\text{C}$, 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 300 $^{\circ}\text{C}$
载气	He	He	He
离子化方式	EI	EI	EI
离子源温度/ $^{\circ}\text{C}$	260	260	260
分辨率	≥ 10000	≥ 5000	≥ 5000
检测类型	SIM	SIM	SIM
电子能量/eV	37	37	37

1.3 质量保证与质量控制 (QA/QC)

对所有除尘器捕集灰样品进行加标回收率测定和试剂空白实验. 所有测定样品中添加的 16 种 ^{13}C 标记 2, 3, 7, 8-PCDD/Fs 内标、14 种 ^{13}C 标记共平面 PCBs 内标和 6 种 ^{13}C 标记 PCNs 内标的回收率分别在 39%~139%、30%~150% 和 22%~138% 之间, 且试剂空白未检测出 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs, 符合准确定量的要求。

2 结果与讨论

2.1 PCDD/Fs 分布

水泥窑和垃圾焚烧炉除尘器捕集灰中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 总浓度及毒性当量详见表 3, 其中 PCDD/Fs 和 PCBs 毒性当量 (TEQ) 的计算采用世界卫生组织推荐的毒性当量因子 (TEF)^[6], PCNs 毒性当量的计算采用文献[7]报道的 REF 值. 各水泥窑除

表3 PCDD/Fs、PCBs和PCNs总浓度及毒性当量

Table 3 Total concentrations and TEQ values of PCDD/Fs, PCBs, PCNs

参数	干法旋窑	湿法旋窑	1号机械立窑	2号机械立窑	3号机械立窑	医疗垃圾炉	生活垃圾炉
\sum PCDD/Fs/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$	7.347×10^3	4.490×10^2	4.179×10^3	1.250×10^3	1.062×10^3	2.990×10^5	3.105×10^4
\sum PCBs/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$	4.813×10^3	7.090×10^2	3.364×10^3	2.515×10^4	4.944×10^3	4.298×10^4	1.835×10^4
\sum PCNs/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.042×10^4	2.032×10^3	8.430×10^2	3.514×10^3	5.630×10^2	2.002×10^4	3.679×10^4
PCDD/Fs总毒性当量/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$	62	6.4	14	4.0	13	9.5×10^3	1.5×10^3
PCBs总毒性当量/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.9	6.9×10^{-2}	6.7×10^{-1}	9.6×10^{-1}	5.2×10^{-1}	2.9×10^2	45
PCNs总毒性当量/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.8	7.6×10^{-1}	9.0×10^{-1}	5.9×10^{-1}	4.7×10^{-1}	3.2×10^2	40
总毒性当量(W-TEQ)/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$	69	7.2	16	5.5	14	10.1×10^3	1.6×10^3
PCDD/Fs对总TEQ贡献率/%	90.2	88.5	90.0	72.1	93.0	94.0	94.6
PCBs对总TEQ贡献率/%	5.7	1.0	4.3	17.3	3.7	2.9	2.8
PCNs对总TEQ贡献率/%	4.1	10.5	5.7	10.6	3.3	3.1	2.6

尘器捕集灰中PCDD/Fs的总浓度范围在 4.490×10^2 ~ $7.347\times 10^3\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,远低于生活垃圾炉($3.105\times 10^4\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)和医疗垃圾炉($2.990\times 10^5\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)。其中,干法旋窑静电除尘器捕集灰的PCDD/Fs总浓度最高,湿法旋窑静电除尘器捕集灰最低,总体水泥窑捕集灰中的PCDD/Fs总毒性当量远低于垃圾炉。

图1显示了水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中PCDD/Fs同族体的分布。可以看出,不同窑型水泥窑的PCDD/Fs同族体分布特征存在差异。干法旋窑和湿法旋窑静电除尘器捕集灰中占优势的同族体为TCDFs和PeCDFs,远高于其它同族体的含量。机械立窑布袋除尘器捕集灰中占优势的同族体仅为TCDFs,而PeCDFs含量较低。另外,水泥窑与垃圾炉除尘器捕集灰的PCDD/Fs同族体分布特征也存在显著差异,垃圾炉中占优势的同族体除了TCDFs和PeCDFs外,还包括HxCDF和HpCDF。水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中2,3,7,8-PCDD/Fs、共平面PCBs和二英类毒性PCNs同类物浓度详见表4,可以看出,水泥窑除尘器捕集灰中浓度较大的2,3,7,8位氯取代二英同类物主要是OCDD、2,3,7,8-TCDF和1,2,3,4,6,7,8-HpCDF,而垃圾炉中浓度较大的同类物以TCDF为主,包括2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF和OCDF。

从总体上来说,水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中PCDF与PCDD的比值>1,这与已有的水泥窑和垃圾焚烧炉的研究结果一致^[8,9]。Abad等^[8]对燃烧可替代能源水泥窑烟气尘的研究结果显示,PCDF含量高于PCDD含量,占优势的同族体为TCDF和PeCDF。对垃圾焚烧过程中PCDD/Fs形成机制的研究^[8]也显示出焚烧炉捕集灰中PCDF含量高于PCDD含量,占优势的同族体是PeCDF、HxCDF和

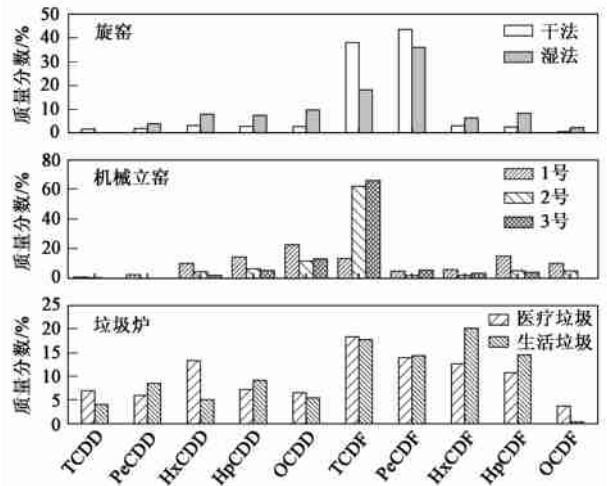


图1 水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中PCDD/Fs同族体的分布

Fig. 1 Homologue profiles of PCDD/Fs in fly ash from cement kilns and waste incinerators

HpCDF, 形成机制以DE NOVO为主。Karstensen^[2]对2000多个水泥窑的测量数据进行了评价,指出在水泥窑热处理(燃烧)过程中,任何有机物质存在的情况下加入氯都可能导致多氯二苯-P-二英(PCDD)和多氯二苯并呋喃(PCDF)的产生。虽然水泥窑热处理过程中PCDD/Fs的形成机制尚不完善,但Karstensen从研究结果推断,在氯和前体化合物存在下,温度在200~400℃之间,PCDD/Fs可能在水泥窑预热器或预热器之后及尾气污染控制装置中通过DE NOVO机制再合成^[2]。

2.2 PCBs分布

从表3可以看出,水泥窑除尘器捕集灰样品中2号机械立窑布袋除尘器捕集灰中PCBs的总浓度最高,达到 $2.515\times 10^4\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,甚至高于生活垃圾炉除尘器捕集灰中PCBs的总量,但PCBs总毒性当量(以TEQ计,下同)仅为 $0.96\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,远低于生活垃圾炉除尘器捕集灰($45\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)和干法旋窑静电

除尘器捕集灰 ($3.9 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$), 与另外 2 个机械立窑相当. 同样, 水泥窑捕集灰中的 PCBs 总毒性当量远低于垃圾炉.

图 2 给出了水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中 PCBs 同族体的分布, 可以看出, 水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中 PCBs 同族体的分布特征相似, 占优势的同族体都是四氯联苯, 并且随着氯原子取代数目

的增加, 相应的同族体含量逐渐减小, 八氯联苯至十氯联苯几乎没有. 干法旋窑和湿法旋窑静电除尘器捕集灰中 PCBs 的同族体分布特征基本一致, 四氯联苯的含量 > 40%. 机械立窑布袋除尘器捕集灰中占优势的同族体还包括三氯联苯, 其中 1 号机械立窑的三氯联苯含量 > 70%, 八氯联苯至十氯联苯则未检出. 对于共平面 PCBs 同类物的分布, 表 4 的数据

表 4 水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中 2, 3, 7, 8-PCDD/Fs、共平面 PCBs 和二英类毒性 PCNs 同类物浓度

Table 4 Concentrations of 2, 3, 7, 8-PCDD/Fs, Co-PCBs, PCNs in fly ash from cement kilns and waste incinerators

同类物	干法旋窑		湿法旋窑		1号机械立窑		2号机械立窑		3号机械立窑		医疗垃圾炉		生活垃圾炉	
	浓度 / $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	TEQ 贡献率 /%	浓度 / $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	TEQ 贡献率 /%	浓度 / $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	TEQ 贡献率 /%	浓度 / $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	TEQ 贡献率 /%	浓度 / $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	TEQ 贡献率 /%	浓度 / $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	TEQ 贡献率 /%	浓度 / $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$	TEQ 贡献率 /%
2, 3, 7, 8-TCDD	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	1.584×10^3	16.69	75.82	4.98
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	10.84	8.76	1.82	14.20	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	679	3.58	190.4	6.26
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	4.04	0.65	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	794.5	0.84	190.1	1.25
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	15.79	2.55	3.39	5.29	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	1.531×10^3	1.61	337.8	2.22
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	13.73	2.22	2.44	3.81	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	5.664	0.01	4.12	0.03
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	92.2	1.49	14.62	2.28	8.66	0.62	8.62	2.13	5.33	0.41	8.936×10^3	0.94	1.225×10^3	0.81
OCDD	200.4	0.32	43.56	0.68	178.83	1.27	77.69	1.92	24.73	0.19	1.804×10^4	0.19	1.440×10^3	0.09
2, 3, 7, 8-TCDF	140.9	22.78	19.93	31.07	61.16	43.53	13.35	33.00	63.21	49.13	1.194×10^4	12.58	2.612×10^3	17.17
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	61.24	4.95	6.18	4.82	8.63	3.07	nd	0.00	8.98	3.49	3.486×10^3	1.84	517	1.70
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	43.62	35.26	1.58	12.32	11.93	42.44	4.79	59.17	10.2	39.62	6.597×10^3	34.76	1.196×10^3	39.32
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	49.12	7.94	4.85	7.56	11.26	8.01	nd	0.00	7.85	6.10	1.101×10^4	11.61	1.614×10^3	10.61
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	33.42	5.40	4.23	6.60	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	4.872×10^3	5.13	787.1	5.17
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	4.37	0.71	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	6.126×10^3	6.46	1.039×10^3	6.83
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	31.2	5.04	4.79	7.47	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	1.760×10^3	1.85	351.3	2.31
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	104.2	1.68	22.6	3.52	14.81	1.05	15.2	3.76	12.86	1.00	1.485×10^4	1.57	1.562×10^3	1.03
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	10.95	0.18	1.52	0.24	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	2.062×10^3	0.22	263.8	0.17
OCDF	38.62	0.06	10.48	0.16	nd	0.00	nd	0.00	6.9	0.05	1.244×10^4	0.13	690	0.05
合计	854.6		142		295.3		119.7		140		1.067×10^5		1.410×10^4	
PCB77	238.6	0.61	8.89	1.29	29.42	0.44	848.3	8.85	66.07	1.27	3.113×10^3	0.11	701.8	0.16
PCB 81	67.26	0.17	1.635	0.24	4.675	0.07	788.4	8.22	16.04	0.31	1.633×10^3	0.06	216.1	0.05
PCB 126	37.82	96.57	0.458	66.45	6.3	94.73	6.734	70.22	4.644	89.47	2.716×10^3	95.26	424.6	94.98
PCB 169	5.021	1.28	1.755	25.43	2.589	3.89	2.234	2.33	1.925	3.71	1.112×10^3	3.90	176.9	3.96
PCB105	80.94	0.21	11.01	1.60	10.75	0.16	302.4	3.15	48.83	0.94	1.325×10^3	0.05	373.9	0.08
PCB 114	13.63	0.17	0.915	0.66	1.179	0.09	30.78	1.60	4.186	0.40	676.5	0.12	87.4	0.10
PCB118	132.5	0.34	16.88	2.45	15.58	0.23	401.9	4.19	124.05	2.39	1.570×10^3	0.06	336.5	0.08
PCB123	25.02	0.06	1.127	0.16	0.001	0.00	22.1	0.23	12.33	0.24	384.4	0.01	89.3	0.02
PCB 156	33.78	0.43	2.661	1.93	2.23	0.17	12.87	0.67	9.053	0.87	1.493×10^3	0.26	289.3	0.32
PCB157	10.33	0.13	0.282	0.20	2.117	0.16	3.882	0.20	2.909	0.28	716	0.13	188.7	0.21
PCB 167	20.97	0.01	2.001	0.03	1.828	0.00	6.401	0.01	3.266	0.01	400.5	0.00	107.9	0.00
PCB189	8.775	0.02	1.322	0.19	1.283	0.02	31.4	0.33	0.865	0.02	1.288×10^3	0.05	204.4	0.05
合计	674.7		48.94		77.96		2457		294.16		1.643×10^4		3.197×10^3	
PCN 48	155.7	0.11	12.17	0.03	20.55	0.04	26.3	0.08	9.01	0.03	3.257×10^3	0.02	675.9	0.03
PCN 54	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	7.86	0.00	3.32	0.00
PCN 63	31.24	2.51	23.38	6.19	13.83	3.07	14.5	4.90	nd	0.00	1.121×10^4	7.06	1.353×10^3	6.82
PCN 66/67	596	95.89	116	61.38	160.3	71.18	81.48	55.05	69.43	58.84	5.234×10^4	65.86	6.242×10^3	62.91
PCN 68	83.91	6.75	32.69	8.65	22.94	5.09	22.32	7.54	14.43	6.11	1.283×10^4	8.07	2.238×10^3	11.28
PCN 69	34.79	2.80	24.29	6.42	15.51	3.44	15.76	5.32	10.25	4.34	8.826×10^3	5.55	1.567×10^3	7.90
PCN 71	nd	0.00	19.31	0.02	6.29	0.00	12.11	0.01	nd	0.00	2.868×10^3	0.01	556.7	0.01
PCN 73	53.18	6.42	43.57	17.29	51.64	17.19	53.33	27.03	48.23	30.66	1.423×10^4	13.43	1.462×10^3	11.05
合计	954.82		271.41		291.06		225.8		151.35		1.055×10^5		1.410×10^4	

1) nd: 未检出

显示,水泥窑除尘器捕集灰中共平面 PCBs 总浓度与垃圾炉除尘器捕集灰相差较大.旋窑和机械立窑除尘器捕集灰中含量较高的共平面 PCBs 同类物都是 PCB77、PCB105、PCB118,虽然毒性最大的 PCB126 浓度普遍较低,但其对 PCBs 总毒性当量的贡献率均大于 60%.医疗垃圾炉和生活垃圾炉除尘器捕集灰中浓度较高的共平面 PCBs 同类物除了 PCB77、PCB105、PCB118 以外,PCB126 浓度也较高.虽然已报道的对于燃烧过程释放的 PCBs 分布特征研究有着相似的结果^[10,11],占优势的同族体以三氯联苯和四氯联苯为主,但目前 PCBs 的形成机制尚不明确,曾有研究推断热处理(燃烧)过程中 PCBs 的形成机制与 PCDD/Fs 相似,以 DE NOVO 机制为主^[12].

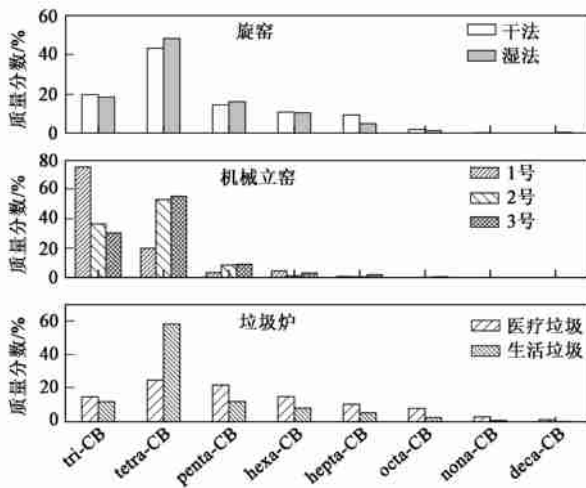


图2 水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中 PCBs 同族体的分布
Fig. 2 Homologue profiles of PCBs in fly ash from cement kilns and waste incinerators

2.3 PCNs 分布

水泥窑捕集灰中 PCNs 总浓度范围在 $5.630 \times 10^2 \sim 1.042 \times 10^4 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,小于垃圾炉捕集灰.其中干法旋窑捕集灰中的 PCNs 总浓度最高,3号机械立窑捕集灰最低.PCNs 同族体的分布特征见图3.旋窑和立窑除尘器捕集灰中 PCNs 同族体分布特征相似,占优势的同族体都是四氯萘,远高于其它同族体的含量.其中湿法旋窑除尘器捕集灰中六氯萘含量也很丰富($> 30\%$).同时水泥窑除尘器捕集灰中都没有检测到八氯萘的存在.医疗垃圾炉和生活垃圾炉除尘器捕集灰中 PCNs 同族体分布特征相似,与水泥窑不同,占优势的同族体是四氯萘和六氯萘,而且六氯萘含量高于水泥窑捕集灰,八氯萘含量较少.

表4中的数据显示了各除尘器捕集灰中二英类毒性 PCNs 同类物的浓度,具有二英类毒性的 PCNs 都是在 2,3,6 和 7 取代位置有 3 个或 4 个氯取

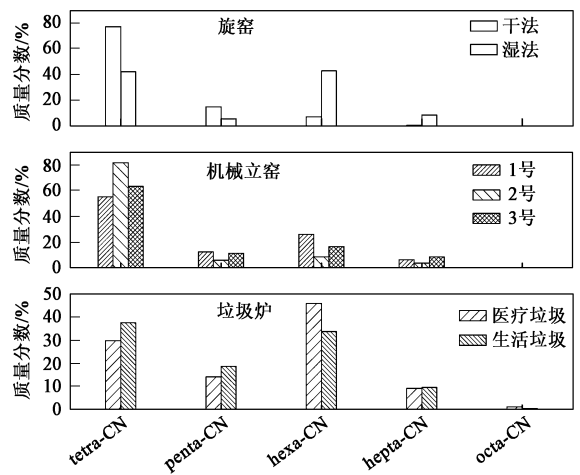


图3 水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中 PCNs 同族体的分布
Fig. 3 Homologue profiles of PCNs in fly ash from cement kilns and waste incinerators

代的同类物^[13],其毒性与单邻位取代 PCBs 类似.各除尘器捕集灰中浓度较高的同类物有 PCN 66/67、PCN68、PCN69 和 PCN73,其中毒性最大的 PCN 66/67 的浓度远高于其它同类物的浓度.可以看出,除尘器捕集灰中占优势的同族体以 β 位取代同类物为主.以上的分布特征与国外的研究结果类似^[5,14-16],在焚烧过程中产生的烟气和捕集灰中 PCNs 同族体以四氯萘至六氯萘为主,同类物则以 β 位取代同类物为主.而 PCNs 的另一主要来源,Halowax 系列工业品中占优势的同族体以 α 位取代同类物为主^[5,14].大量研究证实,人工合成的 PCNs 与焚烧过程产生的 PCNs 分布特征的差异对于 PCNs 的溯源研究具有参考价值^[5].

2.4 二英及其类似物的排放

综合水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中具有二英类毒性化合物的浓度以及总毒性当量浓度(表3,表4),可以看出水泥窑除尘器捕集灰中 PCDD/Fs 总毒性当量在 $4.0 \sim 62 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内,干法旋窑的 PCDD/Fs 总毒性当量最大,其次为机械立窑,湿法旋窑最低.对毒性当量贡献率较大的 2,3,7,8 位氯取代二英同类物为 2,3,7,8-TCDF 和 2,3,4,7,8-PeCDF. PCBs 总毒性当量范围为 $0.069 \sim 3.9 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$,同样是干法旋窑的 PCBs 总毒性当量最大,其次为机械立窑,湿法旋窑最低.对毒性当量贡献率最大的共平面 PCBs 同类物为 PCB126. PCNs 总毒性当量在 $0.47 \sim 2.8 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,各水泥窑总毒性当量排序与 PCDD/Fs 和 PCBs 相同.对毒性当量贡献率较大的二英类毒性 PCNs 同类物有 PCN66/67、PCN68、PCN69 和 PCN73.从总体上来说,各水泥窑除

除尘器捕集灰中二 英及其类似物的总毒性当量在 $5.5 \sim 69 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内, 对总毒性当量贡献率最大的为 PCDD/Fs, 远远高出 PCBs 和 PCNs, 这与相关研究结果类似^[10].

从以上分析结果可以发现, 本次调查研究的水泥窑除尘器捕集灰中, 干法旋窑静电除尘器捕集灰中的 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 总毒性当量均最大, 而湿法旋窑静电除尘器捕集灰最小. 结合表 1 中水泥窑的运行条件可以看出, 这种差异产生的原因可能与除尘器温度有关, 干法旋窑静电除尘器入口温度已达到 $200 \text{ }^\circ\text{C}$. 在美国和德国的研究中, 都确认了在二 英排放浓度和静电除尘器温度之间存在一个正相关的关系^[2], 调查表明, 减少排放的关键是在于控制除尘器入口的温度. 另外, 本次调查的 3 个机械立窑布袋除尘器捕集灰产生的二 英及其类似物总毒性当量范围为 $5.5 \sim 14 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而英国和德国的一些水泥窑除尘器捕集灰调查结果分别在 $0.001 \sim 30 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1 \sim 40 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内^[2], 排放水平相差不多. 美国 EPA 也指出, 燃烧危险废物的水泥窑除尘器捕集灰平均排放浓度约 $35 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, 不燃烧危险废物的水泥窑平均排放浓度约 $0.03 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可见, 本次调查研究的不燃烧危险废物的水泥窑排放浓度已远远超出该水平. 总的来说, 水泥行业无意排放的二 英类化合物会释放到环境中, 并在环境中积累, 我国已把水泥窑 POPs 排放与控制列为履行斯德哥尔摩公约的重要任务之一.

3 结论

(1) 水泥窑除尘器捕集灰中二 英及其类似物 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的总毒性当量(以 TEQ 计)分别在 $4.0 \sim 62$ 、 $0.069 \sim 3.9$ 和 $0.47 \sim 2.8 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 远小于垃圾炉除尘器捕集灰.

(2) 不同窑型水泥窑之间以及与垃圾焚烧炉之间的 PCDD/Fs 同族体分布特征存在差异, 水泥窑除尘器捕集灰中高氯代二苯并呋喃含量很小, 占优势的同族体都是 TCDFs, 相对较多的 2, 3, 7, 8 位氯取代二 英同类物有 OCDD、2, 3, 7, 8-TCDF 和 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF.

(3) 水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中 PCBs 同族体的分布特征相似, 占优势的同族体都是四氯联苯, 并且随着氯原子取代数目的增加, 相应的同族体含量逐渐减小, 水泥窑除尘器捕集灰中含量较高的共平面 PCBs 同类物有 PCB77、PCB105、PCB118, 毒性最大的 PCB126 浓度普遍较低.

(4) 水泥窑除尘器捕集灰中 PCNs 同族体分布特征相似, 占优势的同族体都是四氯萘, 没有检测到八氯萘的存在, 而垃圾焚烧炉除尘器捕集灰中占优势的同族体是四氯萘和六氯萘, 水泥窑和垃圾炉除尘器捕集灰中含量最高的都是毒性最大的 PCN 66/67.

参考文献:

- [1] Esterban A, Karell M, Josep C, *et al.* Polychlorinated dibenz

-dioxin/polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 4734-4738.
- [2] Karstensen K H. Formation, release and control of dioxins in cement kilns [J]. *Chemosphere*, 2008, **70**: 543-560.
- [3] Chen C M. The emission inventory of PCDD/PCDF in Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2004, **54**: 1413-1420.
- [4] UNEP. Standardized toolkit for identification and quantification of dioxin and furan releases[M]. (2nd edition). Switzerland: Geneva, 2005.
- [5] Noma Y, Yamamoto T, Sakai S. Congener-specific composition of polychlorinated naphthalenes, coplanar PCBs, dibenz

-dioxins, and dibenzofurans in the Halowax series [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 1960-1969.
- [6] Vanden B M, Birnbaum L, Bosveld B T C, *et al.* Toxic Equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife [J]. *Environ Health Perspect*, 1998, **106**: 775-792.
- [7] Plassche E, Schwegler A. Polychlorinated Naphthalenes [M]. The Netherlands: Ministry of VROM/DGM, 2002: 8-9.
- [8] Abad E, Martiinez K, Caixach J, *et al.* Polychlorinated dibenz

-dioxin/polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 4734-4738.
- [9] Everaert K, Baeyens J. The formation and emissions of dioxins in large scale thermal processes [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**: 439-448.
- [10] Takasuga T, Inoue T, Ohi E, *et al.* Formation of polychlorinated naphthalenes, dibenz

-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and organochlorine pesticides in thermal processes and their occurrence in ambient air [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2004, **46**: 419-431.
- [11] Lee G M, Coleman P, Jones J L, *et al.* Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM₁₀ from the domestic burning of coal and wood in the U. K. [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 1436-1447.
- [12] Lemieux P M, Lee C W, Ryan J V, *et al.* Bench-scale studies on the simultaneous formation of PCBs and PCDD/Fs from combustion systems [J]. *Waste Management*, 2001, **21**: 419-425.
- [13] Lundgren K, Tysklind M, Ishaq R, *et al.* Flux estimates and sedimentation of polychlorinated naphthalenes in the northern part of the Baltic Sea [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **126**: 93-105.
- [14] Falandysz J. Polychlorinated naphthalenes: an environmental update [J]. *Environmental Pollution*, 1998, **101**: 77-90.
- [15] Schneider M, Stieglitz L, Will R, *et al.* Formation of polychlorinated naphthalenes on fly ash [J]. *Pergamon*, 1998, **37**: 2055-2070.
- [16] Paula H, Anteny F B. Current combustion-related source contribute to polychlorinated naphthalene and dioxin-like polychlorinated biphenyl levels and profiles in air in Toronto, Canada [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 1075-1082.