

【环境与能源 / Environment and Energy】

垃圾焚烧炉飞灰和烟气中多氯化萘的分布特征

刘国卿^{1,2}, 刘德全³, 周志华³

1) 深圳大学核技术应用研究所, 深圳 518060; 2) 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

3) 深圳市环境监测中心站, 深圳 518049

摘要: 分析深圳市生活垃圾、医疗废弃物和危险废弃物焚烧炉排放飞灰及烟道气中多氯化萘 (polychlorinated naphthalene, PCN) 的污染特征. 结果发现, 垃圾焚烧炉排放飞灰和烟道气中 PCN 的质量分数为 0.18 ~ 3.30 ng/g (平均 0.73 ng/g; 干质量 (dry weight, dw)) 和质量浓度 0.33 ~ 1.70 ng/m³ (平均 0.87 ng/m³, dw). 医疗废弃物和工业废弃物焚烧炉中的 PCN 含量普遍高于生活垃圾焚烧炉, 飞灰和烟道气中排放的 PCN 主要以 3-氯取代化合物—5-氯取代化合物为主, 其中, CN23、CN28/CN43、CN35、CN38/CN40、CN46、CN61、CN57、CN62 和 CN59 是最主要的化合物.

关键词: 大气污染; 环境监测; 垃圾焚烧炉; 飞灰; 烟气; 多氯化萘; 来源解析

中图分类号: X 703.5

文献标志码: A

doi: 10.3724/SP.J.1249.2015.04398

Polychlorinated naphthalene distribution in fly-ash and flue gas from waste incinerator

Liu Guoqing^{1,2}, Liu Dequan^{3†}, and Zhou Zhihua³

1) Institute of Applied Nuclear Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China

2) Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China

3) Shenzhen Environmental Protection Monitoring Station, Shenzhen 518049, P. R. China

Abstract: We analyze the polychlorinated naphthalene (PCN) levels in fly ash and flue gas samples collected from hospital, industrial and municipal solid waste incinerator in Shenzhen. The ranges of PCNs in fly ash and stack gas are 0.18 ~ 3.30 ng/g (dry weight, dw; averaged 0.73 ng/g) and 0.33 ~ 1.70 ng/m³ (averaged 0.87 ng/m³, dw), respectively. The PCN levels in samples from medical waste incinerators (MWI) and industrial waste incinerators (IWI) are found to be higher than those in samples from municipal solid waste incinerators (MSWI). The homologue pattern of PCNs in fly ash and stack gas is dominated by TrCNs-PeCNs. Specific investigation on PCN congeners reveals that CN23, CN28/CN43, CN35, CN38/CN40, CN46, CN61, CN57, CN62 and CN59 are the most dominant compound in fly ash and flue gas samples.

Key words: air pollution; environmental monitoring; waste incinerator; flue gas; fly ash; polychlorinated naphthalene; source apportionment

Received: 2015-05-27; Accepted: 2015-06-04

Foundation: National Natural Science Foundation of China (41102217); Earmarked Found of the State Key Laboratory of Organic Geochemistry (OGL-201207)

† Corresponding author: Professor Liu Dequan. E-mail: dqnliu@tom.com

Citation: Liu Guoqing, Liu Dequan, Zhou Zhihua. Polychlorinated naphthalene distribution in fly-ash and flue gas from waste incinerator [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2015, 32(4): 398-403. (in Chinese)



<http://journal.szu.edu.cn>

多氯萘 (polychlorinated naphthalene, PCN) 是一类物化性质与多氯联苯 (polychlorinated biphenyl, PCB) 相似的工业化学品, 由于具有良好的热稳定性、电绝缘性和阻燃性等, 被广泛用于电容器和变压器绝缘油、阻燃剂和油漆添加剂中。目前, 环境中的 PCN 主要来自早期产品在使用过程中的遗弃、泄露和排放, 以及人类生产活动过程无意产生, 如水泥生产、金属冶炼、废弃物焚烧等热过程^[1-2]。

废弃物焚烧处理由于具有资源化、减量化和无害化的优点, 已逐渐成为中国城市垃圾处理的主要方式之一。然而, 废弃物焚烧过程中不可避免地会产生大量的污染物, 如粉尘、酸性气体和重金属等, 也包括大量的持久性有机污染物 (persistent organic pollutant, POP), 如多环芳烃、多氯联苯、多氯萘以及二恶英/呋喃等。近年来, 人们对废弃物焚烧所产生多环芳烃、多氯联苯和二恶英的研究取得了很大的进展^[3-4], 然而有关废弃物焚烧排放 PCN 的报道却甚少^[5-7]。深圳市是我国最早实施垃圾焚烧发电试点城市, 目前已建和在建的大型垃圾发电厂共 10 座, 是我国垃圾焚烧发电厂最为密集的地区。PCN 的源成分谱特征是进行污染物来源解析的重要基础数据。本研究对深圳市不同垃圾焚烧炉飞灰和烟气进行采样分析, 以期获得废弃物焚烧过程中排放的 PCN 污染特征, 为环境中 POP 污染物的来源判识提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

选择深圳市不同类型废弃物焚烧炉 (表 1), 分别收集除尘器捕集的飞灰样品, 利用意大利 Tecora 烟气采样器采集烟道气样品。利用石英纤维滤膜 (孔径为 85 mm) 采集烟道气颗粒物样品, 利用 XAD-2 树脂采集收集气相样品, 采样完成后, 取出滤膜和 XAD-2 树脂, 放入干净的棕色玻璃瓶, 用聚四氟乙烯塞盖紧两端, 并用锡纸包裹玻璃筒, 带回实验室冷冻保存, 待分析。石英滤膜在采样之前于 500 °C 烘焙 5 h, 密封备用; XAD-2 树脂在使用前分别用丙酮-二氯甲烷混合溶剂 (体积比为 1:1) 提取 24 h, 真空干燥。

表 1 焚烧炉及烟气样品采集信息表

Table 1 Detailed information of waste incinerators and fly ash sample

焚烧炉名称	焚烧对象	焚烧炉类型	处理能力 / (t·d ⁻¹)
MSWI-YT	生活垃圾	多极炉排炉	450
MSWI-NS	生活垃圾	多极炉排炉	800
MSWI-BA	生活垃圾	多极炉排炉	1 200
MSWI-YN	生活垃圾	流化床	675
MSWI-DM	生活垃圾	马丁炉排炉	675
IWI-LS	工业垃圾	热解炉	50
IWI-WF	工业垃圾	热解炉	30
HWI-YS	医疗垃圾	回转窑	15

1.2 样品分析

称取约 10 g 飞灰样品, 加入回收率指示物 (2, 4, 5, 6-tetrachloro-m-xylene, TCmX)、PCB209、¹³C-反式氯丹; 然后用二氯甲烷索氏抽提。烟道气样品 (滤膜 + XAD-2 树脂) 加入回收率指示物, 以二氯甲烷为溶剂, 超声萃取 2 次, 每次溶剂用量为 100 mL, 超声 30 min。样品提取物经多层硅胶-氧化铝复合柱 (分离柱内径 10 mm, 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, 后旋转蒸发氮吹浓缩至约 40 μL, 加入五氯硝基苯 (pentachloronitrobenzene, PCNB) 内标物, 待测。

PCN 分析通过 Agilent 7890 GC-MSD 完成, 采样用电子俘获负离子化源 (electron capture negative ionization, ECNI) 和选择离子扫描模式 (selected ion monitoring, SIM) 检测。色谱柱为 DB-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 色谱升温程序为: 80 °C 下保留 30 s, 然后以 15 °C/min 升至 160 °C, 再以 3 °C/min 的速率升至 240 °C, 最后以 6 °C/min 的速率升至 280 °C 并保留 10 min, 载气为高纯氮, 柱流速为 1.2 mL/min, 反应气为甲烷。采用 Halo-wax1014 定量, 用单体的质量分数对结果进行校正。

1.3 质量控制与质量保证

实验过程中的质量控制和质量保证体系参照文献 [8-9]。实验空白包括溶剂空白、流程空白和样品空白, 各种空白试验均未检出所要测定的目标化

<http://journal.szu.edu.cn>

合物; TCmX、PCB209 和 ^{13}C -反式氯丹的回收率范围分别为 $(76.0 \pm 11.0)\%$ 、 $(85.0 \pm 7.10)\%$ 和 $(81.8 \pm 12.5)\%$, 样品结果未经回收率校正。

2 结果与讨论

2.1 飞灰和烟道气中 PCN 的含量水平

废弃物焚烧炉飞灰和烟道气中 PCN 含量分布见图 1 和图 2。垃圾焚烧炉飞灰中 PCN 的质量分数为 $0.18 \sim 3.30 \text{ ng/g}$ (平均为 0.73 ng/g , 干质量, dry weight, dw), 垃圾焚烧炉烟气中 PCN 的质量浓度

为 $0.33 \sim 1.70 \text{ ng/m}^3$ (平均为 0.87 ng/m^3 , dw)。根据 Noma 等^[10] 总结的 PCN 单体的 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) 相对效率因子, 计算获得烟气和飞灰的 PCN 毒性当量 (toxic equivalent, TEQ), 烟气质量分数为 $0.001 \sim 0.193 \text{ pg/g}$ (平均为 0.033 pg/g , dw), 飞灰质量浓度为 $0.002 \sim 0.123 \text{ pg/m}^3$ (平均为 0.047 pg/m^3 , dw)。由图 1 和图 2 可见, 不同垃圾焚烧炉飞灰和烟气中 PCN 质量浓度和质量分数差异不明显, 总体而言, 医疗废弃物和工业废弃物焚烧炉中 PCN 含量略高于生活垃圾焚烧炉, 其中, 烟气样品中 PCN 质量分数最高的

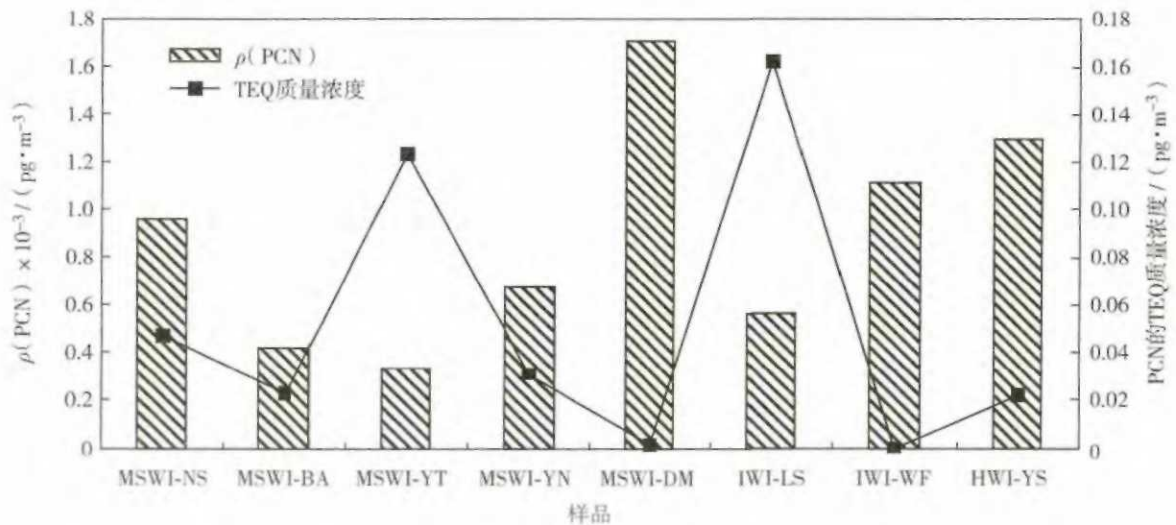


图 1 焚烧炉烟气样品中的 PCN 质量浓度及其 TEQ 质量浓度

Fig. 1 PCN mass concentrations and TEQ equivalent in stack gas samples from investigated waste incinerators

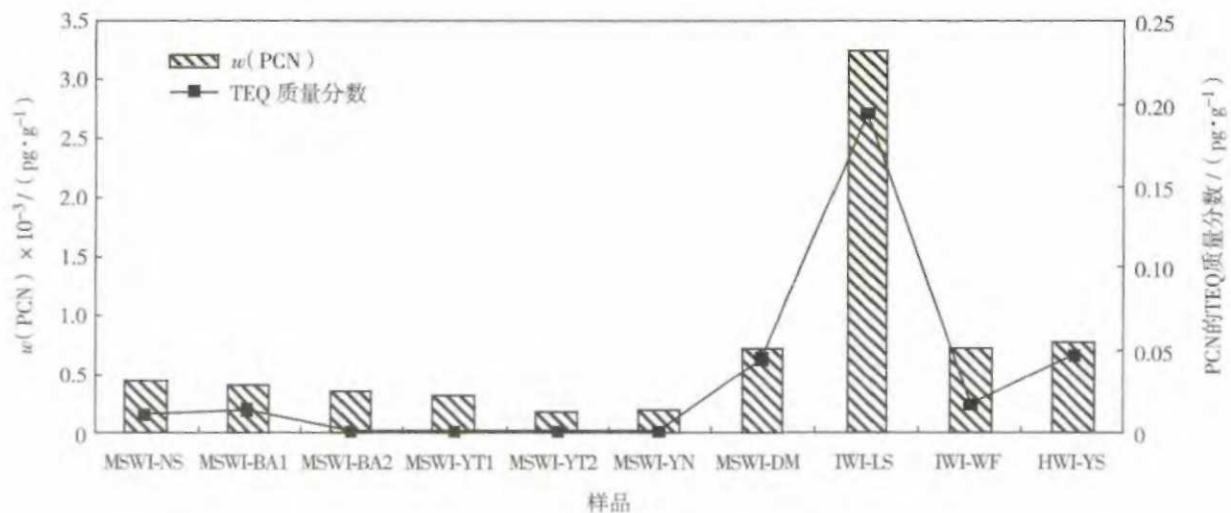


图 2 焚烧炉飞灰样品中的 PCN 质量分数及其 TEQ 质量分数

Fig. 2 PCNs mass fractions and TEQ equivalent in fly ash samples from investigated waste incinerators

为生活垃圾焚烧炉 MSWI-DM, 而飞灰样品中质量浓度最高的是工业垃圾焚烧炉 IWI-LS. Abad 等^[6] 研究分析了西班牙垃圾焚烧炉排放的 PCN 水平, 其 1-氯取代 PCN—8-氯取代 PCN 总的质量浓度为 1.08 ~ 21.36 ng/m³, 4-氯取代 PCN—8-氯取代 PCN 总的质量浓度为 0.33 ~ 5.72 ng/m³, PCN 质量浓度水平与深圳市垃圾焚烧炉相当. 相比而言, 深圳市废弃物焚烧炉排放的 PCN 质量浓度远低于我国北方地区的垃圾焚烧炉. 如 Hu 等^[7] 采集分析了北方地区 9 家垃圾焚烧厂 27 个烟气样品, PCN (1-氯取代 PCN—8-氯取代 PCN) 的质量浓度为 97.6 ~ 874 ng/m³; Tian 等^[11] 报道了北方某焚烧炉烟气中 PCN (1-氯取代 PCN—8-氯取代 PCN) 的质量浓度为 68.04 ~ 1 404.34 ng/m³. 本研究未曾分析 1-氯取代 PCN—2-氯取代 PCN 化合物, 因为这是北方一些垃

圾焚烧炉排放 PCN 的主要化合物, 约占 PCN 排放总量的 90%^[7]. 另外, 由于南北方垃圾组成的差异以及垃圾焚烧方式的不同所致 PCN 排放的差异, 具体原因尚待进一步分析研究.

2.2 不同氯代 PCN 的分布特征

图 3 为废弃物焚烧炉飞灰和烟道气中不同氯代间的 PCN 分布特征. 由图 3 可见, 飞灰和烟道气中 PCN 的组分特征相似, 且均以 3-氯代 PCN—5-氯代 PCN 化合物为主. Hu 等^[7] 研究分析了我国北方地区废弃物焚烧炉烟气中 PCN 的分布特征, 其 PCN 同系物主要以 1-氯代 PCN—4-氯代 PCN 化合物为主, 有别于本研究结果. 究其原因, 是因为本研究未分析 1-氯代的 PCN—2-氯代的 PCN. 研究表明, 不同的炉型如炉排炉或循环流化床, 其多氯萘的分布也有所不同^[12-13], 但本研究未发现明显差异.

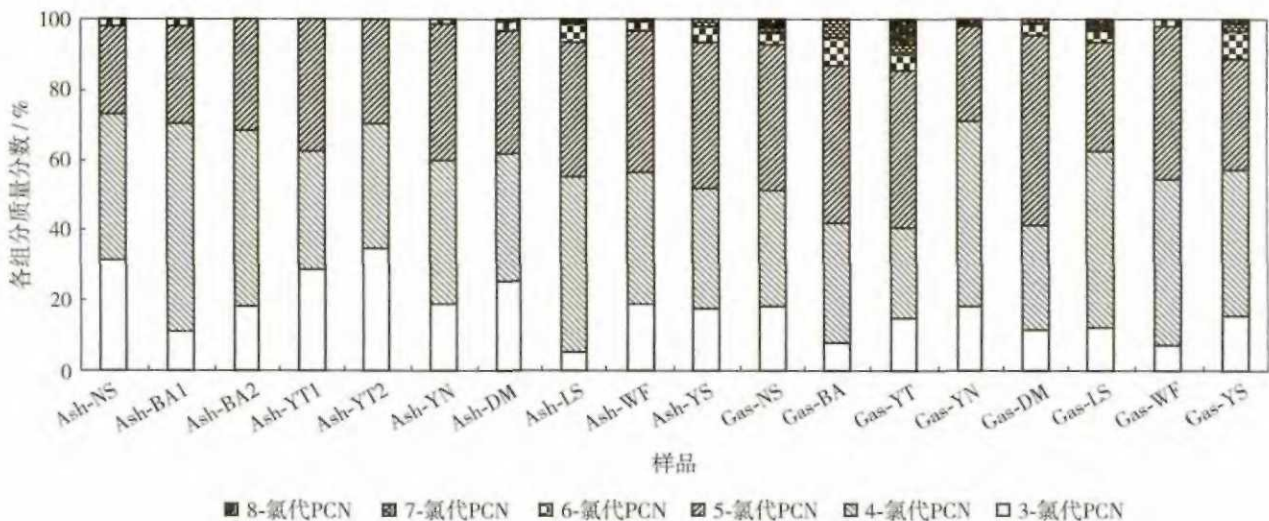


图 3 废弃物焚烧飞灰和烟道气中不同氯代间的 PCN 分布特征

Fig. 3 Homologue profiles of PCNs in stack gas and fly ash samples from investigated waste incinerators

2.3 PCN 同类物的分布特征

PCN 的源成分谱特征是进行污染物来源解析的重要基础数据. 早在 20 世纪 80 年代以前就已停止生产 PCN, 目前环境中的 PCN 多源于废弃物焚烧等热处理过程. Jarnberg 等^[14] 发现 CN52/CN60、CN66/CN67 和 CN73 在飞灰样品中质量分数较其他单体有所增加; 同时还发现一些单体 (如 CN39、CN44、CN48、CN54、CN60 和 CN70) 在飞灰中含量较工业品 PCN 高出很多, 可以作为燃烧来源的指示物. Schneider 等^[15] 将飞灰的组成与工业用 Halowax 系列比较发现 CN44、CN45/CN36、CN39、

CN38/CN48、CN51、CN54、CN66/CN67 和 CN73 并不存在于 PCN 工业品 Halowax 里, 可以作为焚烧源的指示物. 图 4 为垃圾焚烧炉排放飞灰和烟气中 PCN 单体的质量分数. 由图 4 可见, 不论是飞灰和烟气样品, CN23 单体均是质量分数/质量浓度最高的同类物, 其余相对质量分数/质量浓度较高的同类物单体有 CN28/CN43、CN35、CN38/40、CN46、CN61、CN57、CN62 和 CN59. 有别于 Liu 等^[16-17] 的研究结果, 作为焚烧特征来源的同类物单体 CN52/CN60、CN66/CN67 和 CN73 在本研究中的质量分数并不高.

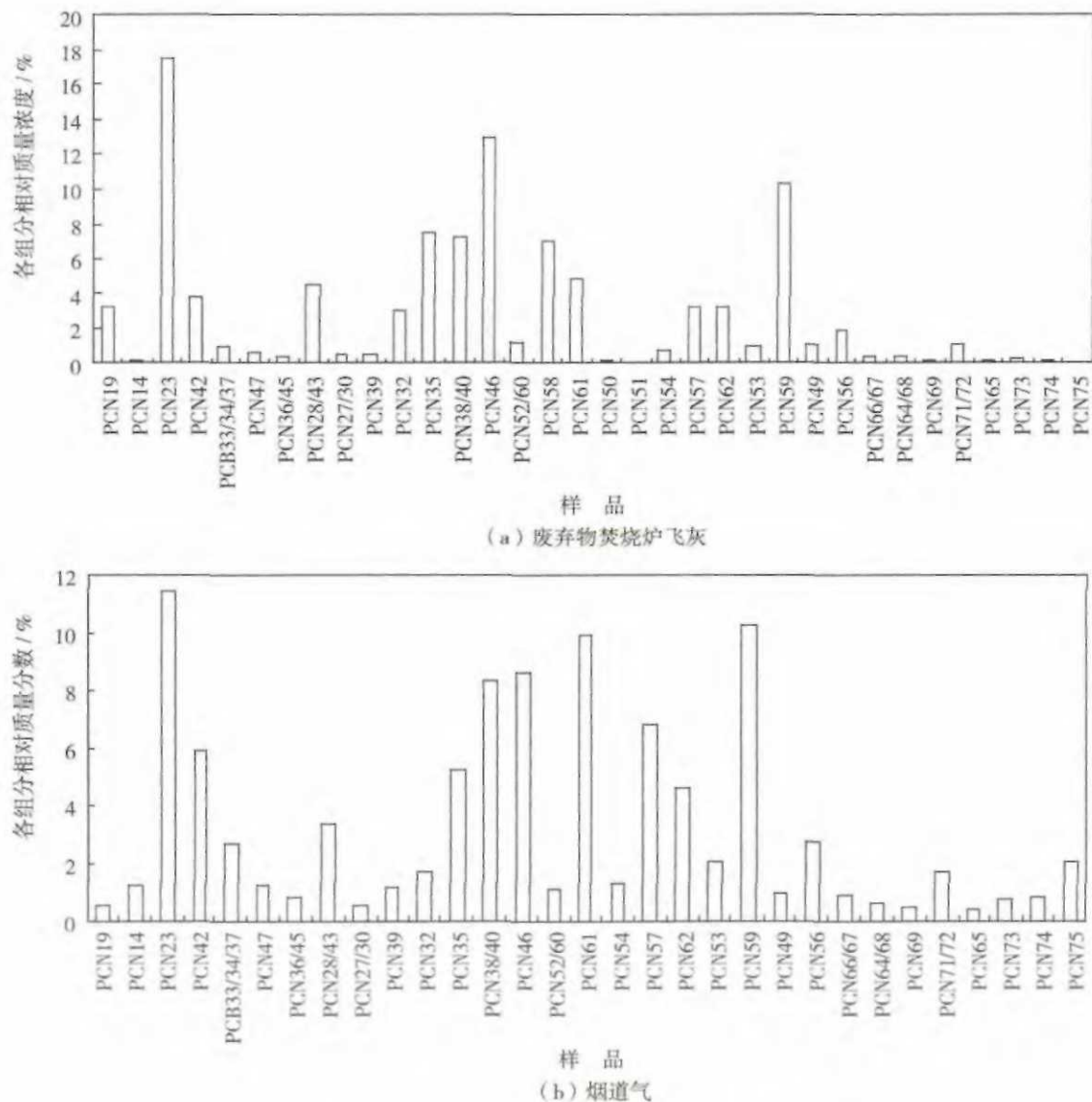


图 4 废弃物焚烧炉飞灰和烟道气中 PCN 单体的相对含量

Fig. 4 Relative contents of individual PCN homolog in stack gas and fly ash from investigated waste incinerators

结 语

废弃物焚烧是环境中 PCN 的重要来源之一,本研究对深圳市废弃物焚烧炉排放 PCN 的含量水平及污染特征进行了分析,研究结果可为环境中 PCN 的污染来源判识提供参考。

1) 深圳市垃圾焚烧炉排放飞灰和烟气中 PCN 的质量浓度范围分别为 $0.18 \sim 3.30 \text{ ng/g}$ (平均 0.73 ng/g , dw) 和 $0.33 \sim 1.70 \text{ ng/m}^3$ (平均 0.87 ng/m^3 , dw), 深圳市垃圾焚烧炉排放的 PCN 污染水平较内地其他地区低。

2) 深圳市垃圾焚烧炉飞灰和烟气中的 PCN 主要以 3-氯化物—5-氯化物为主,其对 PCN 总量的贡献为 $85.2\% \sim 98.4\%$,其中, CN23、CN28/CN43、CN35、CN38/CN40、CN46、CN61、CN57、CN62 和 CN59 是最主要的化合物。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41102217); 有机地球化学国家重点实验室开放基金资助项目 (OGL-201207)

作者简介: 刘国卿 (1977—), 男 (汉族), 广东省梅州市人, 深圳大学教授。E-mail: liugq@szu.edu.cn

引文: 刘国卿, 刘德全, 周志华. 垃圾焚烧炉飞灰和烟气中多氯化萘的分布特征 [J]. 深圳大学学报理工版, 2015, 32(4): 398-403.

参考文献 / References:

- [1] Guo Li, Ba Te, Zheng Minghui. Study of sources and distribution characteristics of polychlorinated naphthalenes [J]. *Process in Chemistry*, 2009, 21(2/3): 377-388. (in Chinese)
郭 丽, 巴 特, 郑明辉. 多氯萘的研究 [J]. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 377-388.
- [2] Guo Li. Studies on some sources of polychlorinated naphthalenes and its distributions in typical areas in China [D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2008. (in Chinese)
郭 丽. 我国多氯萘的典型污染源解析及区域分布研究 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2008.
- [3] Cheng Hefa, Hu Yuanan. Curbing dioxin emissions from municipal solid waste incineration in China re-thinking about management policies and practices [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2809-2814.
- [4] Jansson S, Lundin L, Grabic R. Characterisation and fingerprinting of PCBs in flue gas and ash from waste incineration and in technical mixtures [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(3): 509-515.
- [5] Falandysz J. Polychlorinated naphthalenes: an environmental update [J]. *Environmental Pollution*, 1998, 101(1): 77-90.
- [6] 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(1): 109-120.
- [7] Hu Jicheng, Zheng Minghui, Liu Wenbing, et al. Characterization of polychlorinated naphthalenes in stack gas emissions from waste incinerators [J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2013, 20(5): 2905-2911.
- [8] Wang Yan, Cheng Zhineng, Li Jun, et al. Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the surface soils of the Pearl River Delta, South China Distribution, sources, and air-soil exchange [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 170: 1-7.
- [9] Liu Guoqing, Liu Dequan, Li Zhigang, et al. Source and distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls in Shenzhen [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Technology*, 2014, 31(4): 421-427. (in Chinese)
刘国卿, 刘德全, 李志刚, 等. 深圳市大气多氯联苯的分布特征与来源 [J]. *深圳大学学报理工版*, 2014, 31(4): 421-427.
- [10] Noma Y, Yamamoto T, Sakai S I. Congener-specific composition of polychlorinated naphthalenes, coplanar PCBs, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in the halowax series [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(6): 1675-1680.
- [11] Tian Zhenyu, Li Haifeng, Xie Huiting, et al. Concentration and distribution of PCNs in ambient soil of a municipal solid waste incinerator [J]. *Science of the Total Environment*, 2014(491/492): 75-79.
- [12] Iino F, Tsuchiya K, Imagawa T, et al. An isomer prediction model for PCNs, PCDD/Fs, and PCBs from municipal waste incinerators [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(15): 3175-3181.
- [13] Weber R, Iino F, Imagawa T, et al. Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in de novo synthesis from PAH: mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators [J]. *Chemosphere*, 2001, 44(6): 1429-1438.
- [14] Jarnberg U, Asplund L, de Wit C, et al. Distribution of polychlorinated naphthalene congeners in environmental and source-related samples [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997, 32(3): 232-245.
- [15] Schneider M, Stieglitz L, Will R, et al. Formation of polychlorinated naphthalenes on fly ash [J]. *Chemosphere*, 1998, 37(9/10/11/12): 2055-2070.
- [16] Liu Guoqing, Lv (Lyu) Pu, Jiang Xiaoxu, et al. Identification and preliminary evaluation of polychlorinated naphthalene emissions from hot dip galvanizing plants [J]. *Chemosphere*, 2015(118): 112-116.
- [17] Liu Guorui, Cai Zongwei, Zheng Minghui. Sources of unintentionally produced polychlorinated naphthalenes [J]. *Chemosphere*, 2014(94): 1-12.

【中文责编: 晨 兮; 英文责编: 新 谷】