

刘劲松, 刘维屏, 巩宏平, 等. 2010. 城市生活垃圾焚烧炉周边环境空气及土壤中二噁英来源研究 [J]. 环境科学学报, 30(10): 1950–1956
Liu J S, Liu W P, Gong H P, et al. 2010. Source identification for PCDD/Fs in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(10): 1950–1956

城市生活垃圾焚烧炉周边环境空气及土壤中二噁英来源研究

刘劲松^{1,2,*}, 刘维屏², 巩宏平¹, 朱国华¹, 冯元群¹, 潘荷芳¹, 付军¹, 马荻荻¹

1. 浙江省环境监测中心, 杭州 310012

2. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310013

收稿日期: 2010-01-13 修回日期: 2010-04-01 录用日期: 2010-05-28

摘要: 系统研究了某城市生活垃圾焚烧炉周边地区6个焚烧炉废气样品、14个环境空气样品和3个表层土壤样品中二噁英的组成及其含量, 并对其来源进行了解析。结果表明, 焚烧炉排放废气中二噁英含量较高, 周边地区环境空气及主导风向下风向污染物最大落地点附近土壤中的二噁英含量均处于较低水平, 且主导风向下游环境空气中二噁英含量与其它地点采集的样品中二噁英含量差别不明显, 但最大落地点表层土壤样品与背景点表层土壤样品中二噁英的组成及含量均有一定的变化。主成分分析结果表明, 最大落地点附近表层土壤样品中的二噁英可能受到了污染源废气排放的影响, 但环境空气中二噁英类污染物来源较为复杂, 具体原因还需进一步的深入研究。

关键词: 城市生活垃圾焚烧炉; 二噁英; 空气; 表土; 源解析

文章编号: 0253-2468(2010)10-1950-07 中图分类号: X705 文献标识码: A

Source identification for PCDD/Fs in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator

LIU Jinsong^{1,2,*}, LIU Weiping², GONG Hongping¹, ZHU Guohua¹, FENG Yuanqun¹, PAN Hefang¹, FU Jun¹, MA Didi¹

1. Zhejiang Environmental Monitoring Centre, Hangzhou 310012

2. Environmental and Resource College, Zhejiang University, Hangzhou 310013

Received 13 January 2010; received in revised form 1 April 2010; accepted 28 May 2010

Abstract: To investigate the sources of polychlorinated dibenz-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) around a municipal solid waste incinerator (MSWI), we measured PCDD/Fs concentrations and profiles in 6 MSWI stack gas samples, 14 ambient air samples and 3 surface soil samples around the MSWI. Although the PCDD/Fs concentration of the MSWI was relatively high, the concentration of PCDD/Fs in the ambient air around the MSWI and the surface soil at the maximum deposition point was low. No significant differences were observed between the concentration of PCDD/Fs in the ambient air samples downwind of the MSWI in the dominant wind direction and air samples from other sites. However, the concentrations and profiles of PCDD/Fs in surface soil samples at the maximum deposition point were different from the background soil sample. According to principal component analysis (PCA), the PCDD/Fs in surface soil samples at the maximum deposition point might be partly from the dioxin emission of MSWI, but the sources of dioxin in ambient air are more complicated and need to be further studied.

Keywords: municipal solid waste incinerator; PCDD/Fs; air; surface soil; source identification

1 引言(Introduction)

垃圾焚烧作为一种有效的城市生活垃圾处理手段已被广泛应用, 但随着焚烧技术的推广, 一些较为落后的垃圾焚烧技术所带来的二次污染问题

也逐渐引起人们的关注, 特别是二噁英的污染排放问题尤为突出。因此, 研究城市生活垃圾焚烧所引起的二噁英排放及其对周边地区的环境影响具有重要意义。

生活垃圾焚烧排放的二噁英最终汇入土壤, 因

基金项目: 浙江省科技重大专项基金(No. 2009C13004); 浙江省环保科技基金(No. 200802)

Supported by the Major Project of the Technological Funds of Zhejiang (No. 2009C13004) and the Environmental Technological Funds of Zhejiang (No. 200802)

作者简介: 刘劲松(1970—), 男, 高级工程师(博士); * 通讯作者(责任作者), E-mail: liu70923@163.com

Biography: LIU Jinsong (1970—), male, senior engineer (Ph. D.); * Corresponding author, E-mail: liu70923@163.com

此,研究垃圾焚烧厂周边地区土壤中的二噁英含量及组成是探究其来源的一个重要途径。Floret 等(2007)利用因子分析对一座运行较久的垃圾焚烧炉周边地区土壤中二噁英类污染物的分布规律进行研究,发现二噁英类污染物的分布规律基本相似,说明其可能存在相同的来源。而 Schuhmacher 等(2006)对巴塞罗那地区一座生活垃圾焚烧炉周边土壤、蔬菜中二噁英类污染物进行了长期检测,发现焚烧炉污染物排放与当地环境质量的变化并无直接关系。Nadal 等(2002)则进一步研究了生活垃圾焚烧炉废气处理设施处理工艺优化前后附近土壤和蔬菜中二噁英类污染物的污染情况,发现该地区土壤和蔬菜中二噁英类污染物可能部分来源于垃圾焚烧,但废气处理工艺优化后环境中二噁英的污染状况并没有得到明显改变。这说明二噁英类物质在环境中难以降解,同时说明该地区的环境二噁英来源较为广泛,可能和周边地区其它二噁英污染源及大气气溶胶的长距离迁移有关。Xu 等(2009a; 2009b)研究了我国杭州地区一座循环流化床垃圾焚烧炉对周边地区环境的影响,发现土壤中的二噁英含量与焚烧炉排放有一定的关系,但总体影响较小。Li 等(2007)则对焚烧源周边地区环境空气中二噁英类污染物进行研究,发现广东贵屿电子垃圾拆解焚烧点附近环境空气中二噁英类污染物及多溴联苯类污染物污染严重,空气中二噁英类污染物毒性当量达到 $0.909 \sim 48.9 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,人体直接吸入量严重超过 WHO 规定的每日最大摄入标准($4 \text{ pg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$),而二噁英直接来源于电子垃圾的拆解焚烧。Cheng 等(2003)也研究了城市生活垃圾焚烧厂附近空气等介质中的二噁英,发现空气中二噁英含量明显高于周边地区。

基于此,本文利用主成分分析及同类物含量分布比例比较法来源解析方法,综合评价生活垃圾焚烧炉排放废气、周边地区环境空气和土壤中二噁英类污染物的含量、组成及分布规律,对二噁英类污染物在不同环境介质之间的内在联系进行系统研究,并探讨垃圾焚烧对周边地区的环境影响。旨在为环境管理部门有效开展垃圾焚烧处理提供技术支持。

2 实验部分(Experimental)

2.1 废气样品的采集与分析

本文中的二噁英排放源为两台设备较为陈旧

并已运行多年的中型炉排型城市生活垃圾焚烧炉,日处理量均为 200t,两台焚烧炉共用一高度为 60m 的烟囱。垃圾成分见表 1。焚烧炉二燃室焚烧温度变化范围为 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$,烟气在二燃室停留时间大于 2s。废气处理设施包括半干法脱硫塔、活性碳注入装置、布袋除尘器。两台焚烧炉废气排放总量为 $7.12 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,每台处理设施活性碳喷入量为 $6 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$,平均除尘效率为 99.85%。废气采样及分析流程按照美国 EPA 23 方法进行(Xu et al., 2009)。每个样品的烟气采样量为 3 m^3 左右,采集过程符合 GB16157-1996 中有关布点及等速采样的要求。样品采集之前,在滤筒中添加采样内标,每台焚烧炉各采集 3 个样品,计算其平均值(分别编号为废气-1 和废气-2)。

表 1 生活垃圾成分分析

Table 1 Component analysis of municipal solid waste

有机成分	无机成分	玻璃	金属	塑料	纸张	其它
52.6%	25.5%	2.43%	1.12%	6.74%	5.65%	5.96%

2.2 环境空气与土壤样品的采集与分析

垃圾处理设施建设在平原上,周边无较大的障碍物。依据采样期间气象条件及污染物排放规律,在排放源的东北、西北及东南方向各设置一个环境空气采样点(分别编号为空气-1、空气-2、空气-3),各采集点和污染源的距离大约为 2.5 km,每个点位连续采集 5 d,共采集 14 个有效空气样品。采样点位附近无其它明显的二噁英排放源。根据美国 EPA TO-9 方法,空气样品采集使用大流量采样器(HV1000,SIBITA),样品采集流量为 $700 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,采集时间约 23 h(Xu et al., 2009)。使用石英纤维滤膜和聚亚胺酯(PEF)吸附空气中的二噁英。采样内标现场添加在 PEF 上,所有样品采集后以铝箔密封避光低温保存。采样时段为初春季节,天气晴朗,气温较低,日平均风速较小,静风(风速几乎为零)频率较高,不利于污染物扩散。采样期间的风速、风向参见风频玫瑰图如图 1 所示。为了解焚烧源二噁英排放对当地土壤环境的影响,分别在污染源的西北和东南方向最大落地点附近(最大落地点是环境影响评价中根据点源污染物排放浓度、风量、风速、风向、大气稳定性等参数计算出的污染物对周边地区环境影响最大的地点,本文约为 2.5km)各采集一个未翻耕过的表层土壤样品(分别编号为土壤-1 和土壤-2),同时,在污染源东北方向距离污染源约 10 km 的地区采集一个未翻耕过的表层背景土壤样品。

(样品编号为土壤-3).

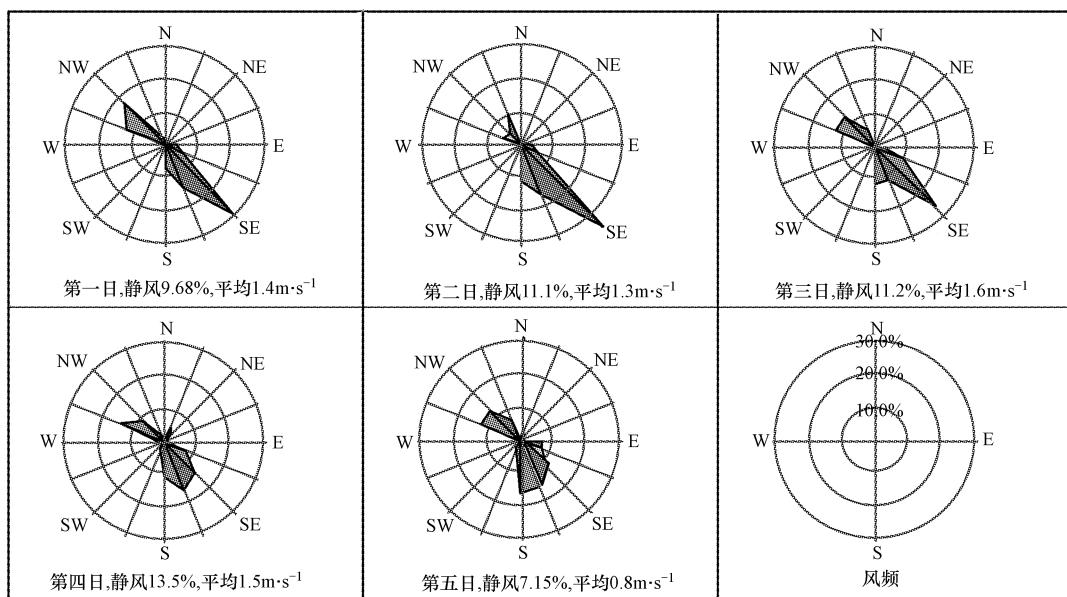


图 1 采样期间风频玫瑰图

Fig. 1 Wind rose during sampling time

2.3 样品的前处理及分析

滤筒与 XAD-2 树脂干燥后使用 300 mL 甲苯进行 20 h 索氏提取;空气样品及土壤样品利用加速溶剂萃取(Dionex, ASE300),在提取之前添加净化内标。废气、空气和土壤样品提取完成后使用相同的步骤处理:分别经过浓硫酸处理、多层硅胶和氧化铝净化、浓缩氮吹、添加进样内标、定容等步骤,最后使用高分辨气相色谱/高分辨质谱联机(Agilent 6890N/JMS 800D)分析(Xu *et al.*, 2009)。气相色谱分析条件:进样口温度 270°C;不分流进样 1 μL;DB-5MS 毛细管色谱柱(长 60 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm),程序升温模式:起始温度 100°C,保持 2 min, 25 °C · min⁻¹ 升至 200°C, 保持 0 min, 再以 3 °C · min⁻¹ 升到 280°C, 保持 5 min;载气为 He;流速为 1.4 mL · min⁻¹。质谱条件:离子源温度 250°C, EI 源(35 eV), 加速电压 8 kV, SIM 检测(VSIR 模式),分析过程中动态分辨率大于 10000。

整个分析过程严格遵循质量保证和质量控制(QA/QC)的要求,所有样品的净化内标回收率在 40% ~ 130%,采样内标的回收率在 70% ~ 130%。

3 结果(Results)

3.1 二噁英含量分析

表 2 显示了焚烧炉排放废气、周边地区环境空

气和土壤中二噁英含量的分析结果。由表 2 可知,两台生活垃圾焚烧炉废气中二噁英均值分别为 10.20 与 11.28 ng · m⁻³,标准偏差分别为 4.76 与 2.94 ng · m⁻³;国际毒性当量均值分别为 1.08 与 1.52 ng · m⁻³,标准偏差分别为 0.47 与 0.36 ng · m⁻³,检测结果均超出我国生活垃圾焚烧废气排放标准(GB12481-2001,《生活垃圾焚烧污染控制标准》,当废气中氧含量为 11% 时,生活垃圾焚烧炉排放废气中二噁英国际毒性当量标准值为 1.0 ng · m⁻³)。17 种毒性较大的二噁英同类物中,对毒性当量贡献最大的为 2,3,4,7,8-PentaCDF, 贡献值约占总毒性当量的 (52.9 ± 1.4)%, 其次为 1,2,3,7,8-PentaCDD, 贡献值为 (10.1 ± 7.0)%. 本研究中异构体组成分布规律同一般生活垃圾焚烧排放源规律相似(Kim *et al.*, 2001)。除五氯代二噁英、五氯代呋喃和七氯代呋喃外,污染源排放废气中二噁英不同异构体分布均随着氯取代数量的加大,从四氯代到八氯代二噁英及呋喃的含量均逐渐降低。

污染源东北方向、西北方向和东南方向采样点环境空气中二噁英浓度均值分别为 5.38、7.35 和 5.78 pg · m⁻³,标准偏差分别为 2.14、2.41 和 2.91 pg · m⁻³;国际毒性当量均值分别为 0.168、0.217 和 0.196 pg · m⁻³,标准偏差分别为 0.069、0.070 和 0.111 pg · m⁻³,低于我国 0.6 pg · m⁻³ 参考控制标准

表2 废气、环境空气及表土样品中二噁英的分析结果

Table 2 Analytical results of PCDD/Fs in flue gas, ambient air and surface soil samples

异构体	二噁英含量							
	废气-1/ (ng·m ⁻³)	废气-2/ (ng·m ⁻³)	空气-1/ (pg·m ⁻³)	空气-2/ (pg·m ⁻³)	空气-3/ (pg·m ⁻³)	土壤-1/ (pg·g ⁻¹)	土壤-2/ (pg·g ⁻¹)	土壤-3/ (pg·g ⁻¹)
四氯代二噁英	1.01 ± 0.369	1.02 ± 0.394	0.470 ± 0.302	0.635 ± 0.204	0.414 ± 0.259	1.32	0.934	1.25
五氯代二噁英	0.689 ± 0.269	0.897 ± 0.201	0.219 ± 0.158	0.318 ± 0.193	0.198 ± 0.139	0.855	0.516	0.980
六氯代二噁英	0.899 ± 0.322	0.950 ± 0.103	0.242 ± 0.155	0.330 ± 0.167	0.211 ± 0.137	0.750	0.941	1.12
七氯代二噁英	0.709 ± 0.313	0.421 ± 0.002	0.195 ± 0.103	0.272 ± 0.095	0.184 ± 0.104	0.635	0.647	1.65
八氯代二噁英	0.369 ± 0.131	0.104 ± 0.013	0.270 ± 0.145	0.356 ± 0.119	0.258 ± 0.116	1.54	1.26	3.76
四氯代呋喃	1.92 ± 0.839	1.93 ± 0.848	1.23 ± 0.388	2.00 ± 0.624	1.55 ± 0.894	3.23	2.95	1.55
五氯代呋喃	1.72 ± 0.740	2.25 ± 0.701	0.675 ± 0.252	1.07 ± 0.363	0.899 ± 0.543	1.43	1.74	1.42
六氯代呋喃	1.06 ± 0.610	1.84 ± 0.295	0.438 ± 0.217	0.761 ± 0.341	0.611 ± 0.377	1.12	1.29	1.05
七氯代呋喃	1.71 ± 1.16	1.81 ± 0.404	1.08 ± 0.420	1.05 ± 0.549	0.858 ± 0.516	0.717	0.896	0.921
八氯代呋喃	0.116 ± 0.029	0.048 ± 0.004	0.563 ± 0.374	0.568 ± 0.145	0.595 ± 0.288	<1.0	<1.0	<1.0
Σ PCDDs	3.68 ± 1.40	3.40 ± 0.703	1.40 ± 0.794	1.91 ± 0.676	1.27 ± 0.742	5.10	4.30	8.76
Σ PCDFs	6.52 ± 3.37	7.89 ± 2.24	3.98 ± 1.37	5.44 ± 1.75	4.51 ± 2.28	6.50	6.87	4.94
Σ PCDFs/Σ PCDDs	1.70 ± 0.296	2.30 ± 0.170	3.23 ± 1.09	2.88 ± 0.305	3.70 ± 0.978	1.27	1.60	0.56
Σ PCDD/Fs	10.2 ± 4.76	11.3 ± 2.94	5.38 ± 2.14	7.35 ± 2.41	5.78 ± 2.91	11.6	11.1	13.7
2,3,7,8-TetraCDD	0.019 ± 0.008	0.020 ± 0.010	0.007 ± 0.003	0.013 ± 0.003	0.009 ± 0.004	<0.1	<0.1	<0.1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0.093 ± 0.037	0.134 ± 0.044	0.022 ± 0.009	0.028 ± 0.009	0.026 ± 0.019	<0.2	<0.2	<0.2
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0.037 ± 0.023	0.057 ± 0.007	0.009 ± 0.005	0.015 ± 0.003	0.008 ± 0.005	<0.3	<0.3	<0.3
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0.163 ± 0.062	0.141 ± 0.034	0.033 ± 0.015	0.038 ± 0.015	0.029 ± 0.020	<0.3	<0.3	<0.3
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0.236 ± 0.051	0.121 ± 0.061	0.051 ± 0.022	0.042 ± 0.023	0.044 ± 0.033	<0.3	<0.3	<0.3
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.615 ± 0.233	0.314 ± 0.024	0.159 ± 0.072	0.186 ± 0.046	0.148 ± 0.084	<0.8	<0.8	0.921
OctaCDD	0.369 ± 0.131	0.104 ± 0.013	0.270 ± 0.145	0.356 ± 0.119	0.258 ± 0.116	1.54	1.26	3.76
2,3,7,8-TetraCDF	0.128 ± 0.050	0.120 ± 0.062	0.075 ± 0.025	0.097 ± 0.022	0.102 ± 0.051	0.246	0.225	0.150
1,2,3,7,8-PentaCDF	0.243 ± 0.092	0.307 ± 0.111	0.092 ± 0.039	0.121 ± 0.038	0.121 ± 0.068	0.209	0.219	0.205
2,3,4,7,8-PentaCDF	0.507 ± 0.211	0.676 ± 0.168	0.176 ± 0.076	0.217 ± 0.075	0.199 ± 0.120	0.215	0.271	0.214
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0.182 ± 0.140	0.395 ± 0.058	0.070 ± 0.046	0.128 ± 0.067	0.110 ± 0.069	<0.3	<0.3	<0.3
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0.392 ± 0.145	0.559 ± 0.164	0.153 ± 0.074	0.176 ± 0.058	0.179 ± 0.108	<0.3	<0.3	<0.3
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0.063 ± 0.029	0.069 ± 0.005	0.034 ± 0.013	0.043 ± 0.011	0.042 ± 0.024	<0.3	<0.3	<0.3
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0.170 ± 0.119	0.277 ± 0.008	0.067 ± 0.041	0.127 ± 0.075	0.086 ± 0.056	<0.3	<0.3	<0.3
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.770 ± 0.625	0.904 ± 0.114	0.406 ± 0.227	0.453 ± 0.316	0.510 ± 0.219	<0.8	<0.8	<0.8
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.290 ± 0.191	0.243 ± 0.100	0.221 ± 0.117	0.182 ± 0.125	0.142 ± 0.100	<0.8	<0.8	<0.8
OctaCDF	0.116 ± 0.029	0.048 ± 0.004	0.563 ± 0.374	0.568 ± 0.145	0.595 ± 0.288	<1.0	<1.0	<1.0
毒性当量(I-TEQ)	0.486 ± 0.198	0.629 ± 0.162	0.168 ± 0.069	0.217 ± 0.070	0.196 ± 0.111	0.214	0.241	0.145
11%含氧量折算后毒性当量(I-TEQ)	1.08 ± 0.470	1.52 ± 0.358						

注:Σ PCDDs 为四至八氯代二噁英总量之和;Σ PCDFs 为四至八氯代呋喃总量之和;Σ PCDD/Fs 为四至八氯代二噁英和呋喃的总量之和。由于不同焚烧炉焚烧情况不同,为方便管理,在《生活垃圾焚烧污染控制标准》中规定所有排放废气样品的测试结果均需经过换算至 11% 含氧量,但环境空气和土壤则不需要换算。

限值(环境保护部 2008(82)号文,《关于进一步加强生物质发电项目环境影响评价管理工作的通知》)。此结果与台湾新竹地区城市生活垃圾焚烧排放源附近($0.058 \sim 0.127 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$)(Cheng et al., 2003)、北京市区($0.268 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$)(Li et al., 2008)大气环境中二噁英检测浓度相近,低于华东地区一垃圾焚烧炉排放源附近($0.059 \sim 3.03 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$)(Xu

et al., 2009)、广州市区($0.104 \sim 0.769 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$)(Yu et al., 2006)环境空气中二噁英浓度,但所有检测结果均高于国外一些乡村背景点检测浓度(Abad et al., 2007; Coutinho et al., 2007)。17 种毒性较大的同类物中对毒性当量贡献最大的是 2,3,4,7,8-PentaCDF, 贡献值约占总毒性当量的($50.5 \pm 2.8\%$),其次为 1,2,3,7,8-PentaCDD, 贡献值占总

量的($6.55 \pm 1.10\%$) ,与污染源废气分析结果类似.环境空气中二噁英不同氯取代异构体的分布规律与废气基本类似,但八氯代二噁英的含量不降反升,这说明环境空气中的二噁英来源较广,除焚烧排放源外,可能还受到其它排放源的影响.另外,由不同检测地点采集的空气样品中二噁英国际毒性当量浓度分布规律可知,西北和东南两个主导风向的下风向采集的空气样品中二噁英毒性当量仅略高于东北方向,说明焚烧源排放废气中的二噁英通过扩散迁移对当地的环境空气贡献率较小,环境空气中的二噁英来源较为复杂.

污染源西北方向和东南方向最大落地点及背景采样点土壤样品中二噁英含量分别是11.6、11.2和 $13.7 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$,国际毒性当量分别是0.214、0.241和 $0.145 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$.与文献(Cai et al., 2008)报道的二噁英国际毒性当量值相比,焚烧源周边最大落地点环境土壤中的二噁英处于较低的水平,并低于杭州市城市生活垃圾焚烧厂周边农业土壤中的二噁英测定结果($1.22 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$)(Yan et al., 2008),但高于背景土壤点样品中二噁英国际毒性当量值.17种毒性较大的异构体中对毒性当量贡献最大的均为2,3,4,7,8-PentaCDF,贡献值分别占总毒性当量的50.2%、56.2%和73.8%.两个最大落地点土壤样品中二噁英不同异构体分布规律与废气和环境空气有所不同,在5种不同氯取代二噁英异构体中,含量分布规律不明显,但八氯代二噁英含量均最高,占总二噁英含量的30%左右;而对于不同氯取代呋喃,则随着氯取代数量的加大,呋喃的含量均逐渐降低,但氯取代呋喃的总量大于氯取代二噁英总量.背景点土壤样品中,除五氯代二噁英外,随着氯取代数量的加大,二噁英含量逐渐增高、呋喃含量则逐渐降低,其中,八氯代二噁英含量最高,占总二噁英含量的42.9%,但氯取代呋喃的总量低于氯取代二噁英的总量.由此可以看出,最大落地点附近的土壤样品可能受到被调查焚烧排放源的影响,使得土壤中二噁英分布规律与背景点表层土壤不同.

3.2 二噁英来源解析

为进一步了解当地环境空气及土壤中二噁英的可能来源,本文对不同地点采集的样品中二噁英类污染物进行了比较.由表2可知,环境空气和土壤中多氯代二苯并呋喃(PCDFs)总量基本上是多氯代二苯并二噁英(PCDDs)总量的2倍左右,但背景点土壤中PCDDs含量却高于PCDFs的含量.根据

Wagrowski 和 Hites 的理论,当环境某介质二噁英检测结果中以PCDFs含量为主时,意味着该环境介质中二噁英有其特征源,但当以PCDDs为主时,则很难进行溯源(Wagrowski et al., 2000).由此可知,该地区的环境空气与土壤中的二噁英基本上受某一种或某一类主要源的影响.

为了解污染源废气对周边地区环境影响,本文利用两种方法研究了污染源排放废气、环境空气及土壤中二噁英类污染物的内在联系,从而了解周边地区环境中的二噁英是否来源于污染源焚烧炉的排放.方法一采用文献(Fiedler et al., 1996)方法对除OCDD和OCDF之外的其余15种二噁英同类物的内在联系进行了比较,比例模式如式(1)所示,如同类物分析结果低于检测限,则以检测限的一半计算,分子式中分子表示15种毒性较强的二噁英类同类物含量,分母表示某种二噁英类同类物相对应的具有相同氯取代数目的不同二噁英或呋喃异构体含量之和);方法二采用主成分分析方法(PCA)对不同样品之间二噁英类异构体相似度进行分析,分析结果分别见图2和图3.

$$\frac{2,3,7,8-\text{TCDD}}{\text{Cl}_4\text{DDs}}, \dots, \frac{1,2,3,4,7,8,9-\text{HpCDD}}{\text{Cl}_7\text{DDs}} \quad (1)$$

$$\frac{2,3,7,8-\text{TCDF}}{\text{Cl}_4\text{DFs}}, \dots, \frac{1,2,3,4,7,8,9-\text{HpCDF}}{\text{Cl}_7\text{DFs}}$$

由图2可知,由于土壤样品中部分同类物含量低于检出限,使得曲线走势略有变化,但从总体变化趋势来看,污染源废气样品、环境空气和最大落地点表层土壤样品中15种不同二噁英类同类物相对于其对应的异构体总量比例分布曲线走势非常接近,意味着3种介质样品中的二噁英存在内在联系,污染源排放废气中的二噁英对环境空气和土壤存在一定的影响.

图3显示了以不同介质样品为变量的主成分分析结果.由图3可知,不同介质样品中的二噁英可以用主变量(PC1,45.8%)和次变量(PC2,32.5%)来解释78.3%的变化.其中,污染源废气样品与最大落地点土壤样品的相似度较大(B簇),与环境空气样品的相似度次之(A簇),而与背景点表层土壤样品相似度最差(C簇).说明最大落地点附近的表层土壤样品可能受到了污染源废气排放一定的影响.环境空气样品中二噁英类污染物由于受气温、气压、风速、大气气溶胶干湿沉降等条件的影响.同时,还可能受其它排放源(如居民生活、大气扬尘等)的影响,因此,与污染源废气二噁英组成相似度

相对较弱。另外,还考虑到不同方向采集的环境空气样品中二噁英浓度变化不明显,说明环境空气样

品中的二噁英来源较为复杂,需要结合其他源解析模式进一步进行研究。

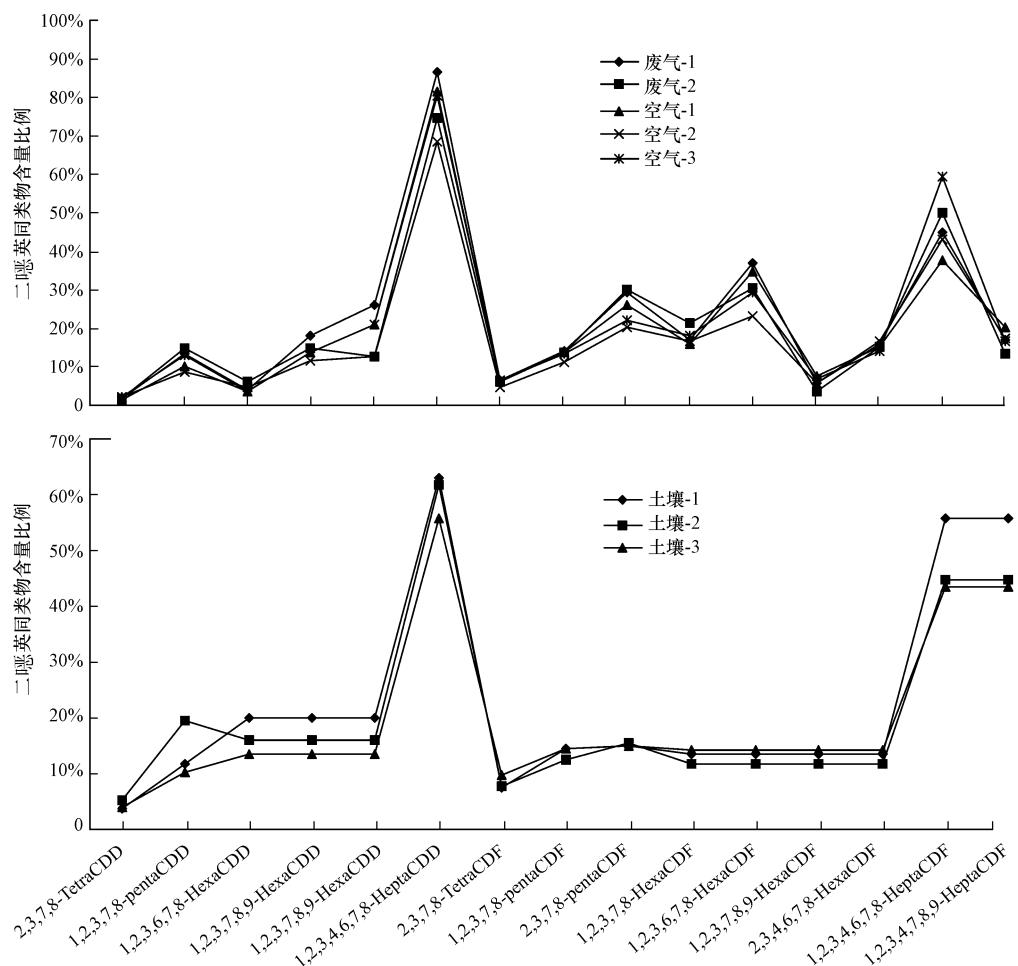


图2 15种不同二噁英同类物占对应的异构体总量分布比例关系图

Fig. 2 Relationship of ratios of 15 congeners to the corresponding isomer of Σ PCDD/Fs

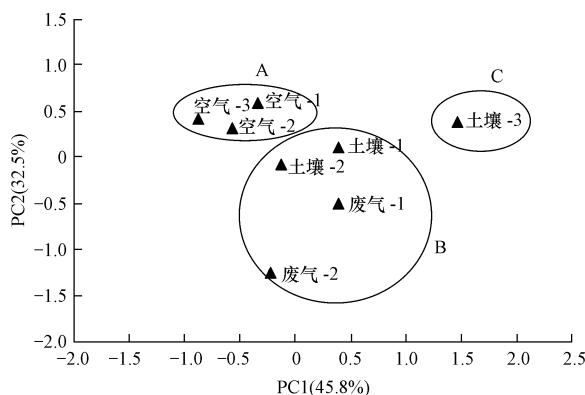


图3 废气、环境空气与土壤样品二噁英相关性分析

Fig. 3 Correlation of PCDD/F profiles in stack gas, ambient air and soil

4 结论(Conclusions)

1)两台生活垃圾焚烧炉排放废气中二噁英国际毒性当量均值分别为 1.08 与 $1.52\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,标准偏差分别为 0.47 与 $0.36\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,检测结果均超出我国生活垃圾焚烧废气排放标准。其中,对毒性当量贡献最大的均是 $2,3,4,7,8\text{-PentaCDF}$,约占总毒性当量的 $(52.9 \pm 1.4)\%$,其次为 $1,2,3,7,8\text{-PentaCDD}$,贡献值占总量的 $(10.1 \pm 7.0)\%$ 。

2)环境空气中二噁英国际毒性当量均值分别为 0.168 、 0.217 和 $0.196\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,低于我国控推荐限制标准($0.6\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$),但主导风向下游环境空气中二噁英浓度相对其它地区浓度变化不明显。对毒性当量贡献最大的同样是 $2,3,4,7,8\text{-PentaCDF}$,约

占总毒性当量的($50.5 \pm 2.8\%$)%，其次为1,2,3,7,8-PentaCDD，贡献值占总量的($6.6 \pm 1.1\%$)%。

3) 污染源西北方向和东南方向最大落地点、以及背景采样点土壤样品中二噁英国际毒性当量值分别是 0.214 、 0.241 和 $0.145 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，焚烧源周边环境土壤中的二噁英含量处于较低的水平。最大落地点表层土壤样品与背景点表层土壤样品二噁英的组成及含量都有一定的变化。

4) 不同来源解析方法结果显示，最大落地点附近的表层土壤样品中二噁英可能受到了污染源废气排放的影响，但环境空气中二噁英类污染物来源较为复杂，需要结合其他源解析方法进一步进行研究。

责任作者简介：刘劲松(1970—)，男，浙江省环境监测中心高级工程师，博士，主要从事持久性有机污染物环境科学的研究。

参考文献(References)：

- Abad E, Martínez K, Gustems L, et al. 2007. Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air of Catalonia (Spain) [J]. Chemosphere, 67: 1709—1714
- Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, et al. 2008. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review [J]. Science of the Total Environment, 389: 209—224
- Chen P S, Hsu M S, Ma E, et al. 2003. Levels of PCDD/FS in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Hsinchu [J]. Chemosphere, 52: 1389—1396
- Coutinho M, Pereira M, Bonego C. 2007. Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal [J]. Chemosphere, 67: 1715—1721
- Fiedler H, Lau C, Kjeller L O, et al. 1996. Patterns and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans found in soil and sediment samples in Southern Mississippi [J]. Chemosphere, 32: 421—432
- Floret N, Lucot E, Badot P M, et al. 2007. A municipal solid waste incinerator as the single dominant point source of PCDD/FS in an area of increased non-Hodgkin's lymphoma incidence [J]. Chemosphere, 68: 1419—1426
- Kim S C, Jeon S H, Jung I R, et al. 2001. Formation and Emission Status of PCDDs/PCDFs in municipal solid waste incinerators in Korea [J]. Chemosphere, 43: 701—707
- Li H R, Yu L P, Sheng G Y, et al. 2007. Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China [J]. Environmental Science and Technology, 41: 5641—5646
- Li M Y, Jiang G B, Wang Y W, et al. 2008. Concentrations, profiles and gas particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 42: 2037—2047
- Nadal M, Agramunt M C, Schuhmacher M, et al. 2002. PCDD/PCDF congener profiles in soil and herbage samples collected in the vicinity of a municipal waste incinerator before and after pronounced reductions of PCDD/PCDF emissions from the facility [J]. Chemosphere, 49: 153—159
- Schuhmacher M, Domingo J L. 2006. Long-term study of environmental levels of dioxins and furans in the vicinity of a municipal solid waste incinerator [J]. Environmental International, 32: 397—404
- Wagrowski D M, Hites R A. 2000. Insights into the global distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans [J]. Environmental Science and Technology, 24: 2952—2958
- Xu M X, Yan J H, Lu S Y, et al. 2009. Concentrations, profiles, and sources of atmospheric PCDD/FS near a municipal solid waste incinerator in Eastern China [J]. Environmental Science and Technology, 43: 1023—1029
- Xu M X, Yan J H, Lu S Y, et al. 2009. Agricultural soil monitoring of PCDD/FS in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Eastern China: Temporal variations and possible sources [J]. Journal of Hazardous Materials, 30: 628—634
- Yan J H, Xu M X, Lu S Y, et al. 2008. PCDD/F concentrations of agricultural soil in the vicinity of fluidized bed incinerators of co-firing MSW with coal in Hangzhou, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 151: 522—530
- Yu L P, Mai B X, Meng X Z, et al. 2006. Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 40: 96—108