

环境中二噁英的浓度水平及其控制技术

段磊, 杨胜科, 王文科, 冯秀芳

(长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

[摘要] 根据近年来二噁英的污染现状, 对环境中二噁英的污染浓度水平、污染来源及途径进行了探讨, 结果表明: 近10年来, 二噁英污染浓度水平仍高于检出标准。造纸制浆、漂白垃圾焚烧后成为主要污染源。在人体危害方面, 深入到二噁英对人体基因和染色体有诱导致变作用。根据二噁英的来源和形成机理, 按前期预处理、过程控制和后期处理三个阶段, 论述了二噁英的污染控制技术, 同时提出了对二噁英污染控制措施。

[关键词] 二噁英; 浓度水平; 控制技术; 控制措施

[中图分类号] X592 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2006)02-0084-05

Dioxins Concentration in Environment and Its Control Technology

DUAN Lei, YANG Sheng-ke, WANG Wen-ke, FENG Xiu-fang

(School of Environmental Sciences and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract This paper represents the pollution concentration level, pollution origin and paths of dioxins according to its present status. It is found that the pollution concentration level still exceeds the checkout standard; the chief pollution source is pulp and paper, bleaching besides incineration of garbage; and that the dioxins can induce the gene and chromosome to vary. The paper also discusses the control technology of pollution and offers some control measures according to the dioxins' origin and formation, which consists of three stages: preprocessing, process control, and final processing.

Key words dioxins; concentration level; control technology; control measure

0 引言

二噁英(Dioxins)广泛存在于大气、水体、土壤等环境介质中, 对人类的生存产生了显著的影响, 严重危害人体健康和生态环境。二噁英是 UNEP 列出的 12 种 POPs 之一, 它是指含有二个氧键连接二个苯环的一类含氯有机化合物的总称, 其主要同系物有 PCDDs 和 PCDFs 等, 它们的化学结构相似, 性质也具有一定的相似性。在常温下为固体, 具有高熔点和高沸点。在水中的溶解度很低, 易溶

于有机溶剂。在酸、碱溶液中性质稳定。在人体中的半衰期大于 7 年, 并很难排出体外^[1]。

二噁英在人类赖以生存的环境中已存在了很长的时间, 但直到 20 年前, 发生了一系列的因二噁英危害人类的典型事件, 人们才对其毒害有了一定的认识。国际卫生组织于 1998 年建议二噁英的限量标准为每千克体重 $(1 \sim 4) \times 10^{-6}$ mg。特别是 1999 年比利时二噁英污染事件, 令全世界震惊, 引起各国的强烈关注和重视。由于其严重危害人体健康和生态环境, 越来越引起人们的关注。近年来不少环境科学工作者就二噁英的环境行为特征等

[收稿日期] 2005-08-30

[基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999043606)

[作者简介] 段磊(1978—), 男, 河南淮阳人, 博士研究生, 从事环境化学和生态环境研究。

方面做了大量的工作, 笔者重点就近 10 年来国内外对环境中的二噁英进行综述, 并提出相应的控制技术以及控制对策。

1 二噁英污染研究现状

1.1 环境中二噁英污染浓度水平状况

由于二噁英特殊的物理化学和生物学性质, 加之自然界也缺乏对他们的净化能力, 故在环境中得到了积累。由调查研究表明, 从空气、水体、土壤到动植物和人体, 从农田、牧场到海洋深处甚至北极, 都能检测到二噁英。

垃圾焚烧、汽车尾气和飞灰中常含有微量二噁英等有毒物质, 国内外学者在焚烧烟灰和空气中都检测到了二噁英类物质。德国曾测出焚烧炉废气中 TCDD 浓度为 $1.43 \times 10^{-8} \text{ g/m}^3$, 据估算焚化 1 kg 垃圾可产生 TCDD $0.5 \times 10^{-9} \sim 2.5 \times 10^{-7} \text{ g}$, 而其最具毒性的 2,3,7,8-TCDD 占全部 PCDD 的 5%^[1]。Watanabe 1998 年对城市内焚烧炉的调查表明, 1 641 个焚烧炉的烟灰中有 105 个超出允许释放水平^[2]。Schuhmacher 等人在 1996 年和 1997 年用 HRGC/HRMS 方法先后测定了城市固体废物焚烧炉附近收集的 24 个植物样品中 PCDDs 和 PCDFs 的浓度, 分析结果表明 24 个采样点中有 15 个点有所下降^[3]。蒋可应用同位素稀释高分辨色谱-质谱联用仪方法测定了焚烧炉排放的烟灰中 (PCDD/Fs)_{I-TEQ} 为 47.2 ng, 远远超过了美国 EPA 的排放标准^[4]。

同时在沉积物、土壤和食品等也检测出了二噁英类有机物, 在这方面的研究国内外均取得了很大的进展, 资料也比较丰富。Engwall 等人用生物分析法检测二噁英类化合物, 用来分析瑞典污水沉积物中二噁英水平^[5]。Rappe 等人从美国阿肯萨斯州抽取鲑鱼食品, 分析了 8 种成分中的 PCDDs 和 PCDFs, 结果含有 73 pg/g 干重或 370 pg/g 脂肪的 2,3,7,8-TCDD^[6]。Domingo 等人从西班牙卡特鲁尼亚的当地市场和超市中抽取食物样品, 分析了 PCDD/Fs 的浓度, 结果表明, 只包括鱼、水产品、肉、牛奶、蛋和脂肪等时, (PCDD/Fs)_{I-TEQ} 的饮食摄入量则为 117 pg/d, 这一数值与其他国家和地区的报道相类似^[7]。郑明辉等从洞庭湖地区采集湖相沉积物, 测得沉积物中 PCDDs 类物质平均为 $1.16 \times 10^5 \text{ pg/g}$, PCDFs 类物质平均为 4.22×10^3

pg/g, 以 I-TEQ 表示二噁英类化合物 (PCDD/Fs)_{I-TEQ} 为 273.6 pg/g^[8]。徐盈从湖北省鸭儿湖地区采集环境样品, 测得 (PCDD/Fs)_{I-TEQ} 为 1 090 ng/kg, 推断环境样品中二噁英类化合物可能来源于附近化工厂有机氯生产排放的污水^[9]。

国内外研究学者在人体母乳中同样检出了二噁英类化合物, 由此说明, 母乳已经受到二噁英类化合物的污染。如 Hooper 等人 1997 年测定了居住在哈萨克斯坦南部国家农场 64 名妇女的母乳样品 (其中 41 名是初产妇), 其中 TCDD 的浓度较高 (208 pg/g)^[10]。Gladden 从 Kyiv 和工业城 Dniprodzerzhinsk 抽取 200 名妇女的母乳样品, 分析其中的 7 种 PCDDs 和 10 种 PCDFs, 用 I-TEQ 来表达, PCDDs 为 5.1 ~ 7.6 pg/g 脂肪, PCDFs 为 3.6 ~ 5.2 pg/g 脂肪^[11]。郑明辉等在中国洞庭湖区采集 33 名育婴期妇女母乳样品 (婴儿出生均小于 2 周), 二噁英类化合物 (PCDD/Fs)_{I-TEQ} 为 0.17 pg/g 脂肪, 低于世界上大多数国家母乳中的含量^[12]。

1.2 二噁英的污染来源及途径

根据二噁英的来源和排放量统计数据, 二噁英主要来源于城市生活垃圾焚烧、造纸制浆、漂白和有机氯杀虫剂等, 其中城市生活垃圾焚烧产生的二噁英量占 85% 以上^[7], 造纸制浆漂白是另一个大的污染源^[13]。目前国内对垃圾焚烧炉结构和工艺进行了改进, 降低了垃圾焚烧生成二噁英的量, 草浆造纸、漂白成为最大的二噁英污染源。郑明辉等曾对中国北方 5 家以稻草、麦草、芦苇为原料的造纸厂漂白工段的纸浆进行过分析测试, 其中二噁英 (PCDD/Fs)_{I-TEQ} 为 34 ~ 44 pg/g 干浆, 与工业化国家漂白纸浆治理前二噁英含量大致相当^[14]。张庆华等对中国南方某大型造纸厂排放废水中 PCDDs 和 PCDFs 含量进行了研究, 并且预测中国造纸行业废水每年排放的二噁英 (PCDD/Fs)_{I-TEQ} 为 20 g^[15]。

通过分析二噁英形成物源和环境中的存在形式, 归纳其对环境的污染途径主要为 3 种:

(1) 动物产品作为食物发生污染, 是二噁英在生物链中传递的主要途径。

(2) 工业油脂污染, 主要利用动物脂肪、肉骨等提炼加工生产工业油脂或与植物油混合生产出工业油脂, 进而加工饲料。在这些工艺流程中, 可能合成出二噁英, 残留量也较高。

(3) 环境污染, 二噁英在生产过程的中间环节

都有可能产生,通过工业废水、废气污染土壤、水和空气,然后通过食物链进入动物体内,主要蓄积在脂肪、肝脏、脾和肌肉等。

二噁英对人体的污染主要通过食物链,作为食物链的最顶端,人体的污染是相当严重的,人体脂肪组织、血液和母乳常常受到二噁英类化合物的污染。另一个污染途径是通过母婴传递,胎儿通过胎盘从母体获得,而婴儿通过母乳受到污染。在美国,一个婴儿每天的获取量是成人平均水平的近 20 倍,所以婴儿在第 1 年中将得到一生总量的 $10\%^{[16]}$ 。二噁英代谢比较慢不易排出体外,当人类和其他动物食用被污染的食品后,形成二次污染,当长期食用被二噁英污染的食品,便造成危害。

1.3 二噁英对人体的危害

20 世纪 50 年代,人类首次发现从事杀虫剂生产的工人出现了一系列的健康问题,从而发现了二噁英类化合物的危害^[17]。二噁英类化合物作为持久性有机物,具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性以及亲脂性,难以排出体外,在人体中的半衰期平均为 7 年。因此,当在人体内蓄积超出安全阈值时,人体机能和组织产生病态,导致肝脏损伤、生殖发育毒性、致癌和免疫抑制等生物毒性效应。

经过大量动物实验和对因职业原因暴露于二噁英的人群进行流行病学调查, Huff 认为 2、3、7、8-TCDD 对人类呼吸系统、造血系统、结缔组织和软组织、肝脏和胸腺等几乎所有肿瘤有关^[18]。日本和台湾 1968 年米糠油事件造成的共同暴露诱发癌症、新生儿质量减轻、头盖骨非正常钙化以及许多免疫毒性反应,除此之外还发生皮肤病变、肝损伤、神经系统损害以及细胞、体液免疫异常和抗体反应抑制等症状。美国孕妇若每月食用 2~3 条五大湖严重污染的鱼,其新生儿出生时反应迟钝、反射减弱,继之出现智力和活动能力缺陷等^[19]。EPA 1994 年的再评估对此作了较明确的评价,指出长期低剂量二噁英暴露能导致雄性个体生殖器官萎缩、畸形、结构异常、精液减少且质量变差,甚至出现雌性化行为;雌性个体卵巢功能下降甚至消失,生产能力下降、流产、死胎或畸胎等;婴儿发育迟缓,出现智力和行为能力缺陷及性别发育异常等^[20]。Pokrovskii 认为 2、3、7、8-TCDD 是可能的人类免疫缺损病毒——爱滋病病毒 HIV-1 的感染激活剂,它与受体形成的复合物能与 HIV-1 病

毒染色体结合而激活病毒基因转录,以 10^{-9} mol/LTCDD 培养处理被 HIV-1 感染的 MT-4 细胞,能使逆转录酶活性增加 3~6 倍,病毒蛋白增加 4~8 倍,感染风险显著加大^[21]。刘燕群等用常规的细胞培养方法,揭示了二噁英对人体肝癌细胞株(HepG2)中 P53 基因和 P38MAPK 基因有诱导作用,在肺腺癌细胞株(SPC-A1)中对 P38MAPK 基因有诱导作用^[22]。

2 二噁英的污染控制技术

根据二噁英的来源和形成机理,对其进行污染控制,可归纳为前期预处理、过程控制和后期处理。

前期处理减少二噁英形成物源,过程控制破坏二噁英形成条件,后期净化降低其环境含量,3 个过程相辅相成以达到事半功倍的效果。

2.1 前期预处理

在城市垃圾进入焚烧炉之前,采取垃圾分选技术,分选出垃圾中铁、铜、镍等过渡金属,切断垃圾焚烧过程中的催化介质,减少含氯有机物的量,从源头减少垃圾焚烧生成二噁英的来源。工业副产品主要产生于化工、造纸制浆工业和冶金行业。在生产过程中原料或填充物含有机氯化物,在适宜的条件下产生二噁英类化学物质,故应改进生产工艺,采用含氯原料的替代物等。如在制浆造纸工业中低硬度蒸煮或少氯、无氯漂白技术,并开发生物漂白技术及利用转基因技术开发新的原料^[19]。

2.2 过程控制

过程控制主要是控制二噁英生成条件。根据二噁英形成机理可知,具备氯源的存在、合适的温度和催化介质条件就会产生二噁英类物质。因此在过程控制阶段,添加脱氯剂抑制 HCl 或 Cl_2 的生成。加入硫或氮类物质使之与金属催化剂形成稳定的惰性化合物,从而减弱或消除催化介质的活性。如将煤与垃圾混合燃烧利用煤中硫与金属生成稳定的硫酸盐来降低金属的催化活性。在垃圾焚烧过程中添加脱氯剂实现炉内低温脱氯,将大部分气相中的氯转移到固相残渣中,从而减少二噁英的炉内生成和炉后再合成。炉内加钙脱氯与碳酸钙质量、钙氯比以及反应温度有关,文献报道, CaO 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 可以将 $60\%\sim 80\%$ 的 HCl 固定为 CaCl_2 ^[23]。

2.3 后期处理

对二噁英的后期处理就是采用物理方法降低对环境的排放, 实施化学措施对已产生的二噁英进行降解或分解使其变为无害物质。

由垃圾焚烧产生的二噁英进行后期处理, 物理措施主要表现在:

(1) 在低温状态下提高除尘器的效率, 采用急冷的方法降低洗涤烟气温度的, 可以抑制二噁英的再生成, 同时又能除去 HCl 、 SO_2 、烟尘等污染物。

(2) 用布袋除尘器去除亚细粒子灰尘吸附在其上的二噁英。

(3) 采用活性炭在常温时对二噁英等平面构造的芳香族碳氢化合物有吸附性, 除尘前喷洒雾状活性炭粉末, 能够去除二噁英^[24]。

化学措施主要有催化剂分解和微生物降解等。

近年来有人用高级氧化法处理工业废水, 即在含二噁英的溶液中加入 0.3% 的双氧水, 其光解速度可提高 4 倍^[23]。日本名古屋国家工业研究院利用二氧化钛加紫外光催化分解二噁英, 研究结果表明, 将该技术应用在烟气除尘系统上, 运转时无需将烟道气冷却, 二噁英去除率高达 98.6%。Ski-modaira 在所设计的设备中将含有二噁英的焚烧炉飞灰在低于 250 °C 的环境里, 与 O_3 、半导体催化剂拌匀, 在紫外线照射下, 二噁英被分解而不会重新生成。

二噁英的微生物降解有好氧细菌降解、厌氧细菌还原脱氯和白腐真菌降解等。如日本高知大学开发成功用锯屑高效净化被二噁英等有害物质污染的土壤, 使用栽培香菇的锯屑与污染土壤混合, 用高压处理, 1 日内可使 90% 的污染物质分解^[25]。郑明辉等人的实验证实, 脱氯不是二噁英在有机溶剂中降解的唯一途径, 二噁英在 CCl_4 中的紫外光解以 C—O 键断裂为主, 生成氯代苯类化合物^[26]; 在中压汞灯照射下, PCDDs 在氯仿中的半衰期小于 5 min^[27]。

3 二噁英的污染控制措施

3.1 调查并控制二噁英的污染源

调查分析二噁英的主要污染源, 查明二噁英的污染途径, 采取相应措施从源头控制二噁英的产生。其中重要的一条就是加强垃圾管理, 对垃圾进行分类, 主要分为可再生和不可再生两类。同时在

进行焚烧处理时, 一定分检出重金属和含氯有机垃圾, 对不可再生的含氯有机废料采用填埋处理。控制危险垃圾排放量, 改进焚烧炉的结构和焚烧工艺, 实现垃圾处理的规模化、资源化、经济化和清洁化。在工业生产时, 设法控制和改进含二噁英副产品的生产, 防止对环境的污染。

3.2 研究开发新技术

(1) 研究开发智能垃圾分类系统, 自动对垃圾进行分捡, 减少工人对有毒有害污染物的接触。对现有的垃圾处理工艺和方法进行改造和深研, 完善生产过程中控制二噁英产生条件的技术, 如氯元素的去除和稳定、催化介质活性的抑制等。

(2) 在二噁英后处理阶段, 采用新的催化剂和探索最佳反应条件, 提高二噁英去除率。

(3) 微生物降解技术主要在特效菌种和基体的选择, 使该方法简便、高效、经济。

(4) 利用纳米技术、声波技术和超临界技术等, 使这些技术不但适用于二噁英, 同时适用于其他持久性有机物。

(5) 在工业生产方面, 主要探索新技术、新工艺和新原料。新技术和新工艺侧重于减少或消除二噁英类副产品, 新原料则是替代现在产生二噁英类化学物质的原料, 从物源上控制二噁英类的产生。

3.3 建立二噁英污染状况检测和评价机制

尽快在全国范围内建立监测、检测机构, 采用先进的监测、检测手段和方法, 加强标准物质的研建和标准方法的确定, 对环境和人体二噁英含量进行有效的常规检测, 同时开展环境和人体二噁英风险评价, 建立风险评价指标体系和评价方法。建立有效的信息交换机制, 实行资源共享, 提高整体的科研水平, 消除技术差距, 以便针对具体地区、具体环境样品采用先进的监测、检测手段和方法, 从而对二噁英类物质的污染进行合理的评价。

3.4 加强环保宣传和建立健全相关法律法规

利用目前先进的传媒体系, 加强环境保护和食品卫生的宣传, 及时向社会公布有关环境知识和信息, 增加人们的环境意识和防范意识, 使社会公众都来参与控制二噁英污染的工作, 全方位控制二噁英类物质对环境的污染和人类的危害。有关部门应参考二噁英类物质污染的相关数据、国外的相关防治法规, 结合中国的实际情况, 制定相应的法律法规, 使有关二噁英的防治方法、标准、机制和措施以法律法规的形式确定下来, 成为防治二噁英的有效依据。

[参 考 文 献]

- [1] 金相灿, 程振华, 徐南妮, 等. 有机化合物污染化学——有毒有机污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [2] Watana B, Kitamura K, Nagahashi M. Effects of Dioxins on Human Health; a Review[J]. J Epidemiol, 1999, 9(1): 1-13.
- [3] Schuhmacher M, Domingo J L, Llobt J M, et al. Temporal Variation of PCDD/F Concentrations in Vegetation Samples Collected in the Vicinity of a Municipal Waste Incinerator (1996-1997)[J]. Sci Total-Environ, 1998, 218(2/3): 175-183.
- [4] 蒋 可, 李灵军, 陈宇东. 多氯联苯焚烧处置时烟灰中二噁英[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 68-71.
- [5] Engwall M, Brunstrom B, Naf C, et al. Levels of Dioxin Like Compounds in Sewage Sludge Determined with a Bioassay on ETOD Induction in Chicken Embryo Liver Cultures[J]. Chemosphere, 1999, 38(10): 2327-2343.
- [6] Rappe C, Bergek S, Fiedler H, et al. PCDD and PCDF Contamination in Catfish Feed from Arkansas, USA[J]. Chemosphere, 1998, 36(3): 2705-2720.
- [7] Domingo J L, Schuhmacher M, Granero S, et al. PCDDs and PCDFs in Food Samples from Catalonia, Spain: An Assessment of Dietary Intake[J]. Chemosphere, 1999, 38(15): 3517-3528.
- [8] Zheng M H, Bao Z C, Wang K Q, et al. Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Dibenzofurans in Lake Sediments from Chinese Schistosomiasis Areas[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1997(59): 653-656.
- [9] 徐 盈. 利用 EROD 生物测试法快速筛选二噁英类化合物[J]. 中国环境科学, 1996, 16(4): 279-284.
- [10] Hoopes Chuvakova T, Kazbekova G, et al. Analysis of Breast Milk to Assess Exposure to Chlorinated Contaminants in Kazakhstan: Source of 2, 3, 7, 8-TCDD Exposures in Agriculture Region of Southern Kazakhstan[J]. Environ Health-Perspect, 1999, 107(6): 447-457.
- [11] Gladen B C, Schechter A J, Papke O, et al. Polychlorinated Dibenzop-Dioxins, Poly-Chlorinated Dibenzofurans and Coplanar Polychlorinated Biphenyls in Breast Milk Two Cities in Ukraine[J]. J Toxicol Environ Health, 1999, 58(3): 119-127.
- [12] Zheng M H, Yang L C, Zhang B. Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Dibenzofurans in Breast Milk from Chinese Schistosomiasis Areas[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2003(70): 189-192.
- [13] Johnson J. Incinerators Targeted by EPA[J]. Environ Sci Technol, 1994(29): 33A-35A.
- [14] Zheng M H, Bao Z C, Wang K Q, et al. Levels of PCDDs and PCDFs in the Bleached Pulp from Chinese Pulp and Paper Industry[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1997(59): 90-93.
- [15] Zhang Q H, Xu Y, Wu W Z, et al. PCDDs and PCDFs in the Wastewater from Chinese Pulp and Paper Industry[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2000(64): 368-371.
- [16] 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]. 环境保护, 2000(1): 42-44.
- [17] 许延利, 刘秉钺, 项学敏, 等. 二噁英对人类健康的危害及造纸工业的对策[J]. 中国造纸学报, 2004, 19(2): 176-180.
- [18] Huff J. Dioxins and Mammalian Carcinogenesis[C] // Schechter. Dioxins Health. New York, 1994.
- [19] 陈学诚, 陈昱昕, 郭金峰, 等. 二噁英的毒性、健康风险及对策[J]. 河北科技大学学报, 2003, 23(4): 50-55.
- [20] USEPA office of Health and Environmental Assessment. Office of Research and Development, Health Assessmental Document for 2, 3, 7, 8-TCDD and Related Compounds, vol. III: External Review Draft[R]. Washington: US Government Printing Office, 1994.
- [21] Pokrouskii A G, Tsyrllov. 2, 3, 7, 8-TCDD in as Possible Activator of HIV-Infection; I(Toxical, Environ, Food, Exposure re-Risk) [J]. Organohalogen Compd, 1990: 203-206.
- [22] 刘燕群, 周宜开, 徐顺清, 等. 二噁英对 HepG2 和 SPC-A1 细胞 P53 和 P38MAPK 基因表达的影响[J]. 环境与职业医学, 2005, 22(1): 8-10.
- [23] 冯 斌, 吴颖海, 李 锋, 等. 城市垃圾焚烧与二噁英[J]. 能源研究与利用, 2000(4): 8-13.
- [24] 张记市, 王 华, 谢 刚, 等. 垃圾焚烧二噁英污染物的控制技术[J]. 环境保护, 2003(1): 20-21.
- [25] 刘 明. 环境中的二噁英污染及其控制[J]. 污染防治技术, 2002, 15(2): 51-53.
- [26] Zheng M H, Bao Z C, Xu X B, et al. Mechanism of Photodegradation of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins in Carbon Tetrachloride[J]. Chemosphere, 1996, 32: 603-607.
- [27] 包志成, 郑明辉. PCDDs 在氯仿溶液中的紫外光解[J]. 环境化学, 1995, 14(3): 190-195.