

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.09.001

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*

张 焯^{1 2 3} 陈社军^{1 **} 李 楠³ 刘爱民³ 张利飞³ 史殿龙³
郑 森³ 赵 虎³ 齐 丽³ 麦碧娴¹ 黄业茹³ 董 亮³

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学重点实验室, 广州, 510640;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049; 3. 国家环境保护二噁英污染控制重点实验室, 国家环境分析测试中心, 北京, 100029)

摘 要 对 25 个苏南城市群河流表层沉积物中二噁英及 17 个样品中共平面多氯联苯的监测表明, PCDD/Fs 和 dl-PCBs 中位值分别为 6.61 ng WHO₁₉₉₈ TEQ·kg⁻¹ 和 1.43 ng WHO₁₉₉₈ TEQ·kg⁻¹, 均处于我国和亚洲河流表层沉积物的中等水平. PCDD/Fs 和 dl-PCBs 含量水平与经济发展水平和工业规模呈现正相关. 开发区新建企业是 PCDD/Fs 的新排放源之一. 统计分析表明, 南通 PCDD/Fs 的排放以燃煤和农药五氯酚的使用为主, 无锡来源于农业活动和少量工业污染源, 苏州则受到目前工业排放源的影响. 3 个城市的 PCBs 主要来源于历史上 PCBs 工业品的使用. 96% 的采样点总毒性当量浓度 (TEQ) 超过加拿大沉积物质量指导值 (ISQGs), 88% 的采样点超过美国 EPA ISQGs, 表明苏南城市群表层沉积物 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 具有一定生态风险.

关键词 苏南城市群, 表层沉积物, 二噁英类, 来源, 生态风险.

Occurrence, sources and ecological risks of PCDD/Fs and dl-PCBs in surface sediments from rivers in city cluster in South Jiangsu Province, China

ZHANG Ting^{1 2 3} CHEN Shejun^{1 **} LI Nan³ LIU Aimin³ ZHANG Lifei³ SHI Dianlong³
ZHENG Sen³ ZHAO Hu³ QI Li³ MAI Bixian¹ HUANG Yeru³ DONG Liang³

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;

3. State Environmental Protection Key Laboratory for Dioxin Pollution Control, National Research Center for Environmental Analysis and Measurement (CNEAC), Beijing, 100029, China)

Abstract: Twenty five surface sediments from rivers in a city cluster in south Jiangsu Province, China, were analyzed for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), among which 17 sediments were analyzed for co-planar PCBs (dl-PCBs) as well. The results showed that the median concentrations of PCDD/Fs and dl-PCBs were 6.61 ng WHO₁₉₉₈ TEQ·kg⁻¹ and 1.43 ng WHO₁₉₉₈ TEQ·kg⁻¹, respectively. A positive correlation was found for the PCDD/Fs and dl-PCBs concentrations with the level and size of industrializations. Emerging plants in the industrial zones were found to be the major emission sources of PCDD/Fs. Statistical analysis indicated that the primary PCDD/Fs sources were coal burning and the use of pentachlorophenyl products in Nantong, mixed sources of agricultural activities and industrial emission in Wuxi, and multiple industrial emission sources in Suzhou. The main dl-PCBs source in this

2014 年 1 月 2 日收稿.

* 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (2009CB421602); 环境保护公益性科研专项 (201109001) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 020-85290146; E-mail: chenshejun@gig.ac.cn

region is the historical use of technical PCBs products. In Hangzhou-Beijing Grand Canal and Yangtze River dl-PCBs may have originated from the vessel coatings. Risk assessment showed that 96% and 88% sites have total toxic equivalent quantities (TEQs) beyond the interim sediment quality guidelines (ISQGs) suggested by Canadian Environmental Council and USEPA, respectively, implying a potential ecological risks from PCDD/Fs and dl-PCBs in this region.

Keywords: city cluster in southern Jiangsu Province, surface sediment, dioxins, sources, ecological risks.

多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃(简称二噁英类,PCDD/Fs)是含氯和含碳物质在 300 °C—500 °C 条件下产生的一类含氯持久性有机污染物(POPs),共有 210 种单体.危险废物焚烧、生活垃圾焚烧、再生有色金属生产和铁矿石烧结等是二噁英类产生的主要工业源^[1].有机氯农药(如五氯酚)生产等过程也会产生二噁英类^[2].多氯联苯(PCBs)是 1929 年由美国孟山都公司开始商业化生产的人工合成含氯化合物,理论上共有 209 种单体.PCBs 被广泛用于变压器和电容器的冷却和绝缘液体,并用作油漆和水泥的塑化剂等.上世纪 70 年代起,全球各国陆续禁止了 PCBs 的生产和使用^[3].研究表明,17 种 2,3,7,8 位氯取代二噁英类单体(2,3,7,8-PCDD/Fs)和 12 种共平面 PCBs(dl-PCBs)单体具有较高的生物毒性^[4],联合国环境规划署(UNEP)和世界卫生组织(WHO)分别对 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 给出了毒性当量因子(TEF)值,WHO 同时给出了 12 种 dl-PCBs 的 TEF 值.

长三角地区是我国工业化发展最快的地区之一,也是世界六大城市群之一.近二十年来,电子、纺织、精细化工、制药等加工行业成为本地区工业生产的特色.同时,长三角地区也是中国人口密度最高的地区之一.对长三角地区环境中 POPs 污染特征和来源进行研究,可以认识经济快速发展与环境 POPs 污染的联系,也可进一步了解环境中 POPs 的迁移和转化机理.长三角地区河流沉积物中 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 虽然已有一些报道,如长江入海口海湾^[5]和太湖^[6]等,但对城市地区河流沉积物中该类物质鲜有报道.本研究选择苏南城市群(包括南通、无锡和苏州三市)作为研究区域,该地区河流纵横,并有长江和京杭大运河两大重要水路,吸纳了工业生产和生活的排污.因此研究河流表层沉积物可以反映本区域环境中 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的整体污染状况、来源和潜在生态风险.

另外南通、无锡和苏州三市虽然工业结构类似,但工业园区规模、特色产业和城镇化进程方面仍然存在差异.如 2009 年苏州、无锡和南通的 GDP 分别为 7740、4990、2870 亿元^[7],苏州和无锡高科技产业以电子为主,机械、化工、医药行业比较发达,但苏州的企业数量和规模都大于无锡,南通因紧邻长江,物流行业发展比较快^[8].因此,苏南地区环境 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 污染特征和工业化水平、工业结构间的关联性也值得研究.

因此本研究以苏南城市群为代表,通过对该地区河流表层沉积物中 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的污染现状、来源和潜在生态风险研究,揭示我国经济高速发展地区环境中这两类 POPs 污染特征,探讨其与当地工业化水平、工业结构和规模之间的联系.

1 材料与方 法

1.1 样品采集

2009 年 10 月至 11 月,在流经苏州、无锡和南通的河流(包括长江南通段、京杭大运河)采集了 25 个河流表层沉积物样品,采样点位见图 1.采样使用抓斗式采样器,采集深度为 0—5 cm.采样后使用干净的不锈钢勺将样品转移至预先清洗的不锈钢容器中,密封后放入便携式保温箱并加冰保存运至实验室.样品在实验室保存在 -20 °C 冰柜中直至分析.

1.2 样品前处理

样品前处理和仪器分析依据国标方法《HJ 77.4—2008 沉积物二噁英类同位素稀释高分辨气相色谱/高分辨质谱法》,为满足 dl-PCBs 的分析要求对方法略作改动,概述如下.

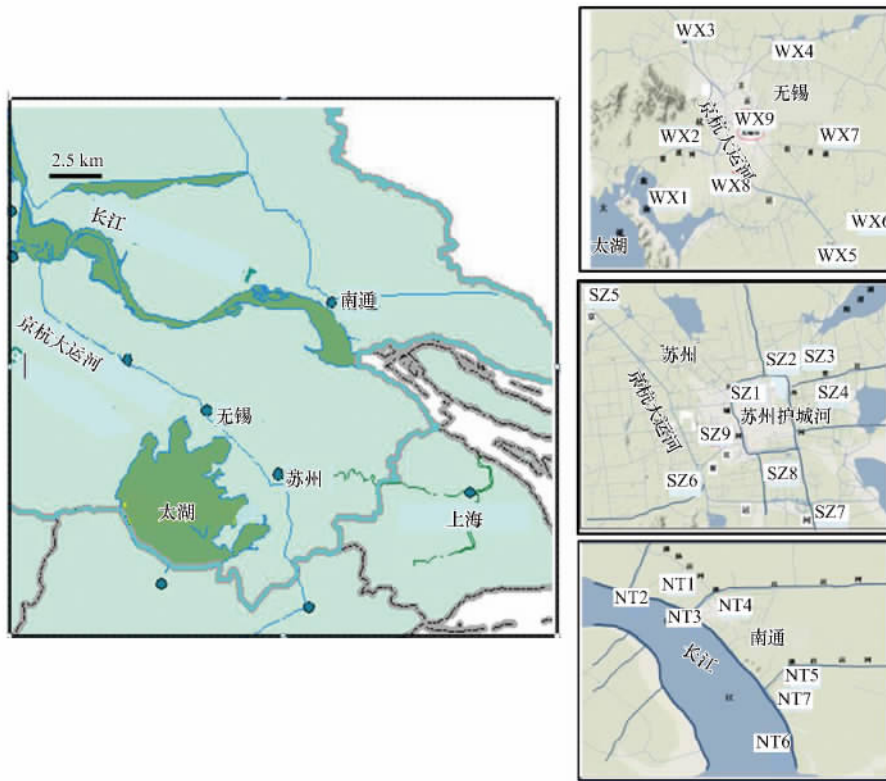


图1 苏南城市群河流表层沉积物采样点位

Fig. 1 Sampling sites for surface sediment from rivers in Southern Jiangsu Province, China

样品在室温下彻底阴干、研磨、过孔径 1 mm 筛。称取 2 g 样品以甲苯为溶剂使用索氏提取仪提取 16h 以上,提取时使用铜珠脱硫。样品提取液中加入 ^{13}C 同位素取代的 PCDD/Fs 净化内标 (EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada), 以及 ^{13}C 同位素取代的 dl-PCBs 净化内标 (EC-5324, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) 后使用浓硫酸进行液-液萃取。

提取液随后依次经过多层硅胶柱和活性碳柱净化。多层硅胶柱填充无水硫酸钠、中性硅胶、氢氧化钾硅胶和硫酸硅胶。活性碳柱填充有无水硫酸钠和活性碳埋藏硅胶。活性碳柱上样后先用 200 mL 25% 二氯甲烷/正己烷 (V/V) 淋洗, 收集为第一组分 (含单邻位取代 dl-PCBs 单体), 然后用 250 mL 甲苯淋洗, 收集为第二组分 (含 PCDD/Fs 和非邻位取代 dl-PCBs 单体)。

1.3 仪器与试剂

仪器分析采用高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪 (Autospec-Ultima NT, Waters Corporation, UK), 电子轰击离子化方式。分析前样品溶液中加入 ^{13}C 同位素取代的 PCDD/Fs 进样内标 (EPA-1613ISS, Wellington Laboratories, Canada) 以及 ^{13}C 同位素取代的 dl-PCBs 进样内标 (EC-5325, Cambridge Isotope Laboratories, Inc. USA)。分析质谱条件为: 离子源温度 280 °C, 电子能量 35 eV, 离子化电流 650 μA , 加速电压 8 kV, 分辨率大于 10000。

PCDD/Fs 和 dl-PCBs 分析均使用 DB-5MS 石英毛细管柱 (60 m \times 0.25 mm i. d., 0.25 μm 膜厚, J&W Scientific, CA, USA)。

1.4 质量控制/质量保证

每批样品测定时同时测定一个全程序空白和基质加标样品。 ^{13}C 取代的 PCDD/Fs 净化内标回收率在 42% 至 141% 之间, 满足 HJ77.4—2008 的质控要求, ^{13}C 取代的 dl-PCBs 净化内标回收率在 70% 至 130% 之间, 满足环境 POPs 分析的质控要求。PCDD/Fs 的方法检出限为 0.80—2.00 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, dl-PCBs 的方法检出限为 0.72—3.65 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.5 有机碳 (OC) 含量的测定

样品 OC 含量的测定使用 CHN 元素分析仪 (MT-5, Yanaco Corp., Japan)。准确称取 20—30 mg 沉积物

样品放在铂舟上,在含氧 8% 的氦气气氛中于 450 °C 灼烧 5 min,测定产生的 CO₂ 量并折算为 OC 含量。

1.6 相关性分析和统计分析

使用 SPSS19.0 (SPSS Inc. USA) 双变量相关性分析对 PCDDs、PCDFs、dl-PCBs 和 OC 的相关性进行分析。使用 SPSS19.0 的系统聚类对苏南沉积物 PCDD/Fs 的来源进行了分析,使用主因子分析法(PCA)对苏南沉积物 dl-PCBs 的来源进行了分析。

2 结果与讨论

2.1 浓度水平和空间分布特征

2.1.1 PCDD/Fs

25 个表层沉积物的 PCDD/Fs 含量中位值为 6.61 ng WHO₁₉₉₈TEQ·kg⁻¹,浓度范围为 0.21—1069 ng WHO₁₉₉₈TEQ·kg⁻¹,见表 1。浓度水平处于我国和亚洲河流及湖泊沉积物 PCDD/Fs 含量的中等水平,高于我国海河和大辽河、韩国的 Han 河、日本大阪郊区河流等,与我国东江、珠三角河流、洞庭湖等相当,但明显低于严重污染的河流,如我国天津南排污河、大沽排水河和日本大阪城区河流等(表 2)。浓度最高的 3 个采样点分别为 SZ8、SZ4 和 SZ5。SZ8 和 SZ4 均位于苏州开发区,其中 SZ4 位于工业园区排水口附近, SZ5 为京杭大运河采样点。

3 个地区 PCDD/Fs 含量中位值比较,无锡>苏州>南通;平均值比较,苏州>无锡>南通。京杭大运河采样点高于长江采样点,开发区采样点高于城区。表明开发区生产企业是该地区 PCDD/Fs 的污染源之一,见表 3。

2.1.2 dl-PCBs

研究中选择了 17 个典型样品(无锡和南通全部样品以及 1 个苏州样品),测定了 dl-PCBs。dl-PCBs 含量中位值为 1.43 ng WHO₁₉₉₈TEQ·kg⁻¹,浓度范围 0.33—9.64 ng WHO₁₉₉₈TEQ·kg⁻¹。dl-PCBs 浓度同样处于我国和亚洲河流和湖泊表层沉积物中等水平,如表 2 所示。无锡样品的中位值高于南通样品,京杭大运河表层沉积物 dl-PCBs 浓度约是长江的 2 倍,开发区表层沉积物 dl-PCBs 约是城区的 2—3 倍,见表 3。考虑到目前我国已停止 PCBs 的生产和使用,PCBs 可能来源于历史上含 PCBs 产品的使用。dl-PCBs 含量最高的 4 个采样点分别是 WX3、WX5、NT5 和 NT6,其中 WX3 和 WX5 采样点位于京杭大运河,NT5 为南通开发区采样点,NT6 为长江采样点。

2.2 相关性分析

PCDDs、PCDFs、dl-PCBs 和 OC 的相关性分析结果表明,PCDDs、PCDFs 和 dl-PCB 之间没有明显的相关性,表明其来源并不相同。另外 PCDDs、PCDFs 和 dl-PCB 与 OC 之间也未发现相关性,表明这些污染物在研究区域河流沉积物中的分布受沉积物有机质的影响较小,可能存在各自特定的输入源。

2.3 同系物分布特征和来源分析

2.3.1 PCDD/Fs 分布特征和来源分析

南通、无锡和苏州河流表层沉积物的 PCDD/Fs 同系物分布特征见图 2。南通所有样品的 PCDFs/PCDDs 比值均小于 1,OCDD 为含量最高的单体,接近于环境背景 PCDD/Fs 组成特征。另外,研究发现五氯酚(钠)产品中 PCDD/Fs 以 OCDD 和 HpCDDs 占绝对优势,OCDD>HpCDDs,且其他 PCDD/Fs 同系物含量很低^[19-20],Bakoglu 等^[21]曾报道与各种燃烧源相关的大气颗粒物 PCDFs 随取代氯原子数目增多而减少,PCDDs 随取代氯原子数目增多而增多的组成特征, Lee 等^[22]研究了韩国 Puhang 的环境空气,发现 OCDD、HpCDDs 和 HpCDFs 是含量最高的单体,其中 OCDD 最高。南通沉积物中 PCDD/Fs 组成特征与上述排放源有一定相似性,因此南通河流表层沉积物 PCDFs/PCDDs 可能来源于环境背景、五氯酚(钠)、各种燃烧源以及大气沉降。

苏州河流表层沉积物除 SZ1、SZ2 两个位于苏州护城河的采样点外,苏州表层沉积物 PCDFs/PCDDs 比值均高于 1,表现出人为污染源 PCDD/Fs 组成特征。研究表明,危险废物焚烧、铁矿石烧结和再生金属生产等工业过程产生的烟道气中 PCDFs 要高于 PCDDs^[23-24]。这些采样点周围可能存在这些工业源污染的排放,其中 SZ6、SZ7、SZ8 含有较高的 OCDF,可能受到再生有色金属生产过程的影响^[24]。而 SZ1 和 SZ2 则反映了环境背景、燃烧源或大气沉降的影响。

表 1 苏南城市群河流表层沉积物 PCDD/Fs 含量 (ng·kg⁻¹·d. w.)
 Table 1 PCDD/Fs concentrations in surface sediments from the rivers in the city cluster in South Jiangsu Province, China (ng·kg⁻¹·d. w.)

采样点	SZ1	SZ2	SZ3	SZ4	SZ5	SZ6	SZ7	SZ8	SZ9	WX1	WX2	WX3	WX4	WX5	WX6	WX7	WX8	WX9	NT1	NT2	NT3	NT4	NT5	NT6	NT7
2378-TCDF	3.78	3.46	1.94	36.0	55.1	14.5	1.45	473	7.90	6.36	3.44	12.3	7.44	2.45	0.50	7.27	1.97	N.D.	3.28	N.D.	1.47	0.49	0.80	N.D.	0.474
12378-PeCDF	1.42	1.48	0.97	126	357	15.0	0.75	1380	9.38	14.7	15.2	5.89	8.93	6.36	0.99	3.39	1.48	N.D.	1.41	N.D.	0.98	1.98	0.40	N.D.	N.D.
23478-PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	168	69.7	19.4	9.69	512	7.41	19.6	9.35	5.89	11.4	8.81	N.D.	9.21	N.D.	N.D.	3.75	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
123478-HxCDF	6.61	6.42	6.81	571	176	29.1	2.9	2693	12.8	17.1	21.6	10.3	11.4	23.0	N.D.	26.2	N.D.	3.46	10.8	N.D.	3.91	5.44	2.00	3.95	N.D.
123678-HxCDF	4.72	3.46	7.29	226	207	23.3	2.33	2633	9.38	18.6	26.1	5.89	10.9	21.0	2.97	10.2	1.97	1.98	9.85	N.D.	3.91	4.45	1.00	3.46	2.37
123789-HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	18.0	27.8	2.91	0.29	33.3	N.D.	N.D.	1.48	0.98	0.99	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.94	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.95
234678-HxCDF	26.4	4.45	6.81	215	194	19.9	1.99	N.D.	7.41	18.1	23.1	6.88	11.4	32.8	2.97	8.24	1.97	1.48	6.10	N.D.	3.42	4.45	0.60	3.95	3.32
1234678-HpCDF	17.5	16.8	26.7	1221	144	83.9	0.84	11252	39.0	27.4	101	31.4	32.8	133	12.9	27.6	8.87	5.44	40.8	5.20	17.6	20.3	6.19	14.8	9.00
1234789-HpCDF	2.83	3.95	6.32	547	305	18.4	0.18	3902	6.91	3.91	60.0	3.44	3.47	28.4	1.49	7.27	1.48	1.48	10.8	N.D.	3.91	1.48	0.40	3.46	1.90
OCDF	17.5	35.6	25.8	2270	128	698	0.70	66049	178	19.6	142	64.8	12.4	126	12.9	31.5	15.3	N.D.	97.1	N.D.	31.3	36.6	59.9	18.8	N.D.
2378-TCDD	N.D.	0.49	N.D.	1.00	N.D.	N.D.	0.07	0.98	N.D.	0.98	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.48	N.D.	N.D.	0.47	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12378-PeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	6.30	1.46	1.45	0.73	N.D.	N.D.	4.89	1.48	N.D.	1.99	N.D.	N.D.	0.97	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
123478-HxCDD	4.72	N.D.	N.D.	4.90	4.87	2.42	0.24	4.90	1.48	2.94	1.48	N.D.	N.D.	3.42	N.D.	1.45	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
123678-HxCDD	1.89	N.D.	1.94	11.0	3.41	4.36	0.44	1.96	N.D.	3.91	N.D.	N.D.	2.48	6.36	N.D.	2.42	N.D.	N.D.	1.88	N.D.	2.93	1.98	N.D.	N.D.	N.D.
123789-HxCDD	N.D.	1.48	1.46	9.80	2.92	3.39	0.34	4.90	N.D.	2.94	1.97	N.D.	1.99	5.87	N.D.	1.45	N.D.	N.D.	1.41	N.D.	N.D.	1.98	N.D.	1.48	N.D.
1234678-HpCDD	12.8	19.8	10.2	43.0	25.3	34.9	0.35	13.2	9.38	11.3	35.4	19.6	16.4	66.0	8.92	18.9	4.93	3.46	21.6	13.0	55.7	34.6	5.59	23.7	12.3
OCDD	163	343	48.6	103	151	238	0.24	151	89.9	72.9	175	216	71.0	283	85.7	141	69.0	51.9	327	202	893	708	109	425	97.6
WHO ₁₉₉₈ TEQ	5.24	2.94	3.11	225	126	23.3	6.70	1069	8.65	23.8	16.8	7.45	13.3	16.5	0.94	12.5	0.83	0.80	6.61	0.21	2.48	2.62	0.60	1.75	0.95

注: N.D. 表示未检出。

表 2 苏南城市群表层沉积物中 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 含量及与我国和亚洲其他地区的比较 (ng·kg⁻¹ d. w.)Table 2 Comparison of PCDD/Fs and dl-PCBs in surface sediments from Southern Jiangsu Province, China with other regions in China and Asian area (ng·kg⁻¹ d. w.)

研究区域	PCDD/Fs	PCDD/Fs-TEQ	dl-PCBs	dl-PCBs-TEQ	参考文献
长三角苏南城市群		6.61 (1.06—1069) ^a		1.43 (0.33—9.64) ^a	本研究
广东东江		4.5 (2.1—9.8) ^a		0.19 (0.042—0.45) ^a	Ren 等(2009) ^[9]
太湖	120.1—1315.1		889.7—29747.8		Zhang 等(2005) ^[6]
大辽河	7.45 (0.28—29.01)				Zhang 等(2008) ^[10]
中国某五氯酚生产企业附近		667±978 ^a			Li 等(2012) ^[11]
洞庭湖		4.5 (0.7—11) ^b			Gao 等(2008) ^[12]
天津海河		1.3—26 ^b		0.07—54 ^a	Liu 等(2007) ^[13]
天津大沽排水河	201290 (1962—556961)	525.7 (19—1264)		8.1 (1.2—21) ^a	Liu 等(2007) ^[13]
长江入海口		0.54 (0.29—0.78)			Sun 等(2005) ^[5]
天津南排污河	895449 (430—8714500)	3055.9 (2.1—22000)		120 (0.1—880) ^a	Hu 等(2005) ^[14]
珠江三角洲	2794 (2003—4314)	5.31 (0.45—9.46)			Zhang 等(2009) ^[15]
大辽河	121.9 (13.7—458.5)	3.01 (0.24—27.49)		0.33 (0.015—0.99) ^a	Zhang 等(2010) ^[16]
韩国 Han 河	131 (23.2—368)	0.6—10.5			Kim 等(2009) ^[17]
日本大阪郊区河流	263				Kishida 等(2010) ^[18]
日本大阪城区河流	11900				Kishida 等(2010) ^[18]

注:^a 为 WHO-TEQ,^b 为 I-TEQ.表 3 苏南城市群河流表层沉积物 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 含量(ng WHO₁₉₉₈TEQ·kg⁻¹)Table 3 Concentrations of PCDD/Fs and dl-PCBs in surface sediments in Southern Jiangsu Province, China(ng WHO₁₉₉₈TEQ·kg⁻¹)

区域	点位	平均值		中位值	
		PCDD/Fs	dl-PCBs	PCDD/Fs	dl-PCBs
苏州	SZ1、SZ2、SZ3、SZ4、SZ5、SZ6、SZ7、SZ8、SZ9	163		8.65	
无锡	WX1、WX2、WX3、WX4、WX5、WX6、WX7、WX8、WX9	10.3		12.5	2.16
南通	NT1、NT2、NT3、NT4、NT5、NT6、NT7	2.17		1.75	0.93
京杭大运河	WX3、WX5、WX8、SZ5、SZ6、SZ7	178	7.20	12.0	9.26
长江	NT2、NT3、NT6	1.48	3.99	1.75	3.63
开发区	WX2、WX3、WX4、WX5、WX6、SZ5、SZ6、SZ7、SZ8、NT1、NT2、NT5、NT6、NT7	94.9	3.92	7.45	2.19
城区	WX1、WX7、WX8、WX9、SZ1、SZ2、SZ9、NT3、NT4	6.65	1.62	2.94	1.10

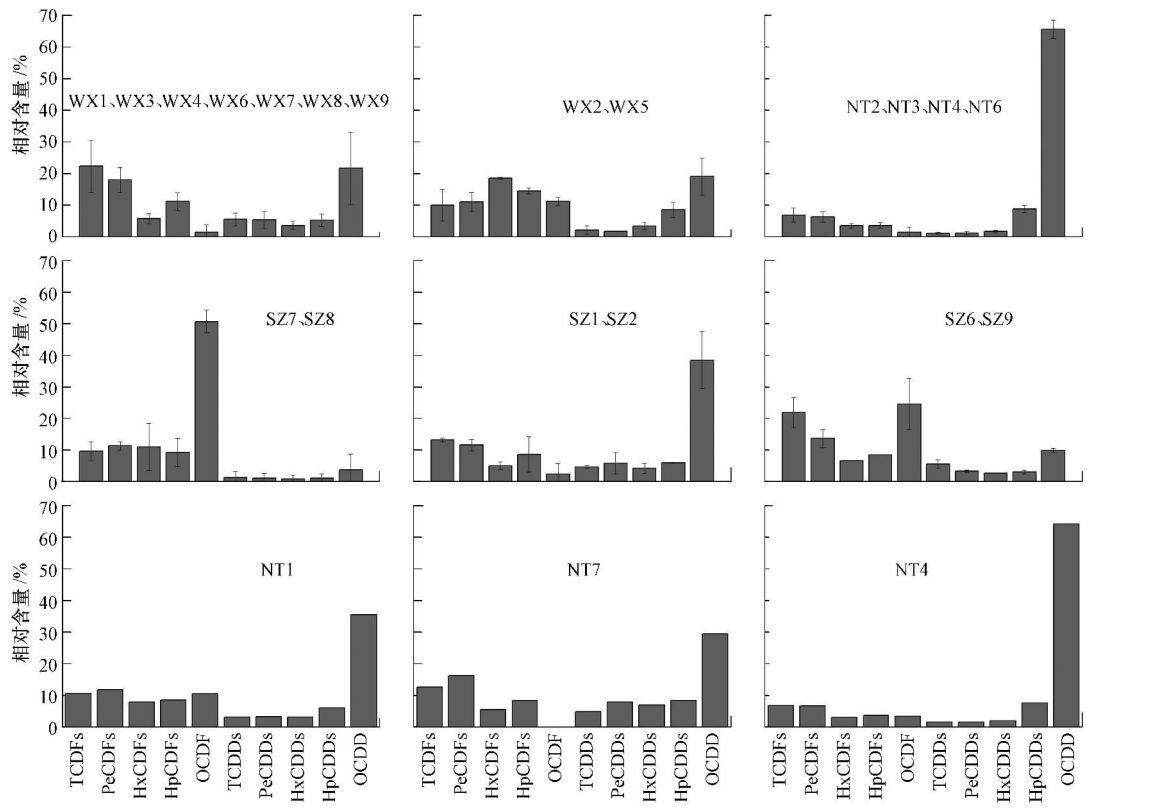


图2 苏南城市群河流表层沉积物 PCDD/Fs 同系物分布特征

Fig. 2 PCDD/Fs native homologue profiles in surface sediments from city cluster in Southern Jiangsu Province, China

无锡河流表层沉积物 PCDDs 含量与 PCDFs 含量相差不大,各点位的组成也比较类似,整体上体现了环境背景、燃烧源和大气沉降的特征,附加了部分工业排放源的影响。

2.3.2 dl-PCBs 分布特征和来源分析

无锡和南通河流表层沉积物 dl-PCBs 单体分布特征类似,见图 3。大部分采样点 CB77 的含量明显高于其他单体,而 CB81、126 和 169 含量很低,与多氯联苯工业品组成特征接近^[25-26]。NT1、NT4 和 WX7 等 3 个采样点 CB118、CB105 相对含量也较高。根据 Denys 等^[27]的研究结果,CB118 和 105 是环境木材燃烧过程中产生的含量最高的 dl-PCBs 单体,因此推测研究地区受到多氯联苯工业品和燃烧源的复合影响。这一特征与我国大辽河^[16]、韩国 Han 河^[17]和日本大阪城区和郊区河流^[18]等地区河流表层沉积物的 dl-PCBs 组成特征类似。

2.4 聚类分析和来源识别

2.4.1 PCDD/Fs 聚类分析和来源识别

参考文献报道的典型 PCDD/Fs 排放源特征数据^[28-32],使用聚类分析对样品 PCDD/Fs 来源进行了识别,见图 4。样品和排放源分为 3 组。第一组包括 1413 个沉积物样品:所有的 7 个南通沉积物,5 个无锡沉积物(WX3、WX6、WX7、WX8 和 WX9)以及 2 个苏州沉积物(SZ1 和 SZ2),另外还包括两类排放源,即燃煤(CB)、五氯酚(PCP)或五氯酚钠(PCP-Na)生产或使用源。结合“2.3.1 节”上述样品的同系物组成特征,第一组沉积物样品中的 PCDD/Fs 可能的来源是环境背景、燃煤和五氯酚(钠)的生产或使用。

第二组包括 9 个沉积物样品和多种工业排放源,表明本组样品主要受到工业污染源的影响。对图 4 本组样品特征进行进一步分析,可以看出 4 个无锡样品(WX1、WX2、WX4 和 WX5)和 2 个苏州样品(SZ3 和 SZ5)的 PCDD/Fs 来源比较类似,可能的污染源为水泥生产(cement)和露天秸秆焚烧(SOB),水泥和秸秆焚烧产生的 PCDD/Fs 组成特征是 PCDFs 明显高于 PCDDs,1234678-HpCDF 为含量最高单体。苏州的 3 个采样点(SZ4、SZ8 和 SZ9)可能受到多种排放源的复合影响,如水泥生产、露天秸秆焚烧、纸浆生产(pulp)、再生有色金属生产(Al、Cu)等。

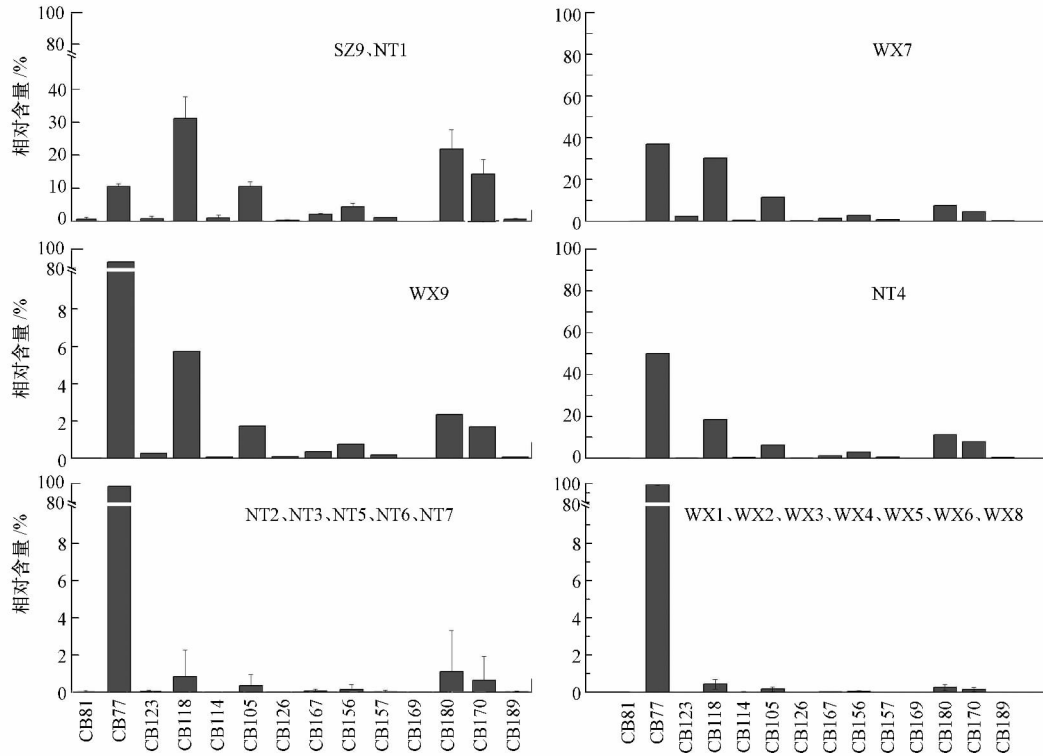


图3 无锡和南通河流表层沉积物 dl-PCBs 同系物分布特征

Fig. 3 dl-PCBs congener profiles in surface sediments from Wuxi and Nantong

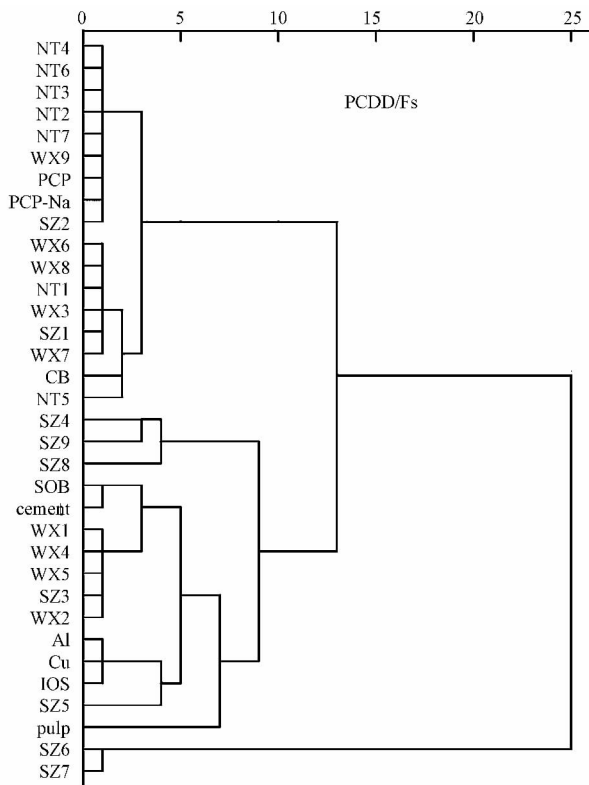


图4 苏南河流表层沉积物 PCDD/Fs 层序聚类树形图

Fig. 4 Hierarchical cluster analysis dendrogram of PCDD/Fs in surface sediment from Southern Jiangsu Province , China

第三组包括 2 个苏州京杭大运河样品 SZ6 和 SZ7 这两点与其他采样点不同,在聚类分析中没有发现与特定源相关,可以认为受到环境背景、大气沉降和各种源的复合影响.

2.4.2 dl-PCBs 来源识别

参考文献报道的典型 dl-PCBs 排放源特征数据^[28,30,31,25-26,33],使用主因子分析(PCA)对苏南河流沉积物 dl-PCBs 来源进行了分析,见图 5。共提取 3 个因子,因子 1、2 和 3 分别可以解释总方差的 52.8%、19.2% 和 12.7%,3 个因子一共可以解释总方差的 84.7%,满足 PCA 分析要求。其中因子 1 主要贡献单体为 CB123、118、114 和 CB 105、156、157、189 和 CB 81,反映了燃烧源和高氯代 PCBs 工业品的复合影响,因子 2 主要贡献单体为 CB126 和 169,反映了再生金属生产等工业源的影响,因子 3 主要贡献单体为 CB77、157 和 189,反映了低氯代和高氯代 PCBs 工业品的复合影响。我国从 1965 年起生产 PCBs,至 20 世纪 80 年代初已基本停产,累计产量近万吨,其中 1[#]PCB(近 9000 吨,各单体组成与 Aroclor1221 或 KC300 相近)作为电力变压器和电容器的电介质,目前不少已经废弃,2[#]PCB(约 1000 吨,PCB 各单体组成与 Aroclor1254 相近)作为油漆添加剂,通过开放性使用进入环境^[34]。

苏南表层沉积物 dl-PCBs PCA 因子得分图见图 5。图 5(a)为样品在因子 1 和 2 上的得分情况,图 5(b)为样品在因子 1 和 3 上的得分情况,可以将样品分为 3 组。第一组包含大部分南通沉积物(除 NT1 和 NT4)和 WX9,以及 PCBs 工业品 Aroclor1221,表明本组样品 PCBs 主要来源是低氯代 PCBs 工业品,即反映 PCBs 1[#]工业品用于变压器和电容器使用这一用途,第二组含样品 WX7 和 NT4, Aroclor1232、Aroclor1242、Aroclor1248 及 KC400,反映了低氯代和高氯代 PCBs 工业品的复合影响,即 PCBs 1[#]和 PCBs 2[#]工业品的复合影响。第三组含样品 NT1, Aroclor1254, KC600 和燃煤(CB)源等,表明 NT1 采样点可能受到 PCB 2[#]工业品和燃烧源的复合影响。SZ9 在因子 1 和因子 3 上都有较高的得分,很可能受到 PCBs 2[#]工业品的影响。结合苏南地区航运活动比较繁忙的特点,沉积物中高氯代 PCBs 单体可能来源于船舶的防污漆。

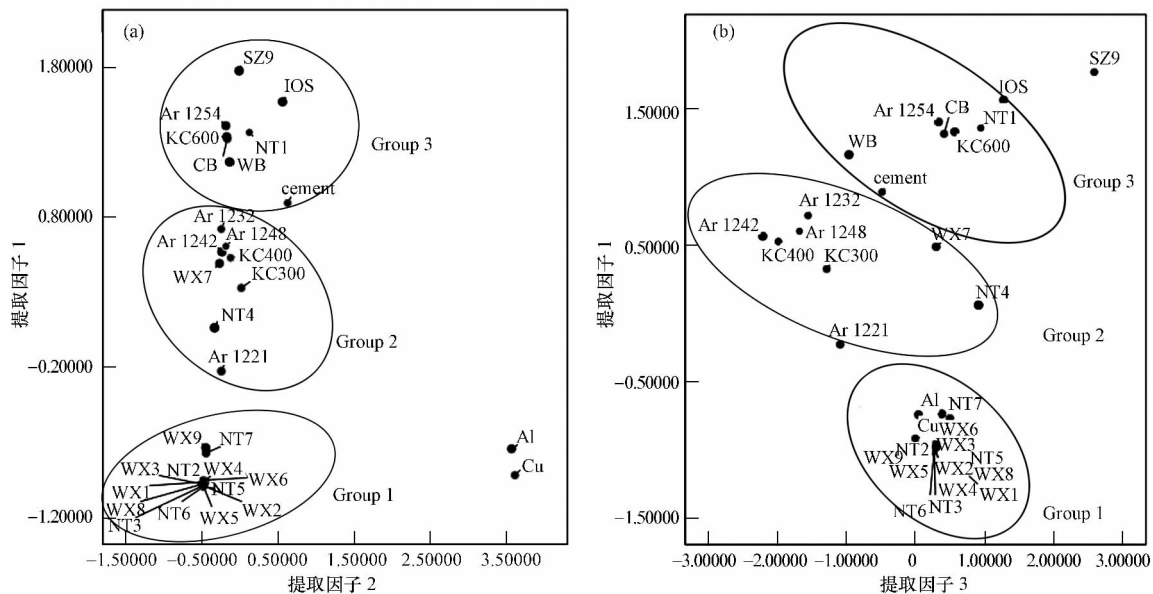


图 5 苏南沉积物 dl-PCBs 因子得分图

(a) 主因子 1 和主因子 2 (b) 主因子 1 和主因子 3

Fig. 5 Score plot of dl-PCBs for surface sediment from Southern Jiangsu Province, China

2.5 生态风险评估

加拿大^[35]和美国 EPA^[36]分别提出了基于 2378-TCDD 的二噁英类沉积物质量指导值 (ISQGs) 分别为 $0.85 \text{ ng WHO TEQ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.5 \text{ ng WHO TEQ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。苏南地区 25 个河流表层沉积物样品中有 24 个样品二噁英类毒性当量浓度超过加拿大的 ISQGs, 22 个超过美国的 ISQGs。这表明苏南城市群河流沉积物的二噁英类 POPs 污染现象比较普遍。

加拿大的指导值体系还包括“对鱼类可能产生影响的指导值”(Probable effect level for fish, PEL) $21.5 \text{ ng WHO TEQ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。苏南河流沉积物中有 6 个样品二噁英类毒性当量浓度超过 PEL 值,分别为 SZ4、SZ5、SZ8、WX1、WX2 和 WX5。美国 EPA 也提出“对敏感物种产生高风险的指导值”(High risk to

sensitive species) $25 \text{ ng WHO TEQ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有 4 个沉积物的总毒性当量浓度 (TEQ) 高于这一指导值, 为 WX5、SZ4、SZ5、SZ8. 因此, 苏南河流沉积物中 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 具有一定的生态风险, 毒性当量浓度超过加拿大 PEL 值或美国“对敏感物种产生高风险的指导值”的采样点, 均来自苏州和无锡, 即三市中工业化水平较高的两个城市. 这些地点河流沉积物中的二噁英类 POPs 含量相对较高, 可能对水生生物产生毒性影响, 并可能通过食物链对人体健康造成影响, 应该引起重视.

3 结论

(1) 苏南城市群河流表层沉积物 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 含量处于我国和全球河流沉积物的中等水平. 工业园区规模较大的苏州和无锡表层沉积物中 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 含量均高于规模较小的南通市, 开发区采样点高于城区, 流经城区的京杭大运河高于长江, 表明苏南城市群 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 排放与工业生产或航运活动密切相关.

(2) 同系物分布特征及统计分析结果表明, 南通表层沉积物 PCDD/Fs 主要来源于环境背景、燃烧源和五氯酚(钠), 无锡受到环境背景、燃烧源和工业排放源的复合影响, 苏州多数样品明显受到工业排放源的影响, 与三城市工业规模和结构相适应. 南通和无锡大部分样品 dl-PCBs 来源于 PCBs 1[#] 工业品的使用, 少数采样点 (NT1 和 SZ9) 受到 PCBs 2[#] 的影响.

(3) 苏南河流表层沉积物中, 24 个采样点总 TEQ 浓度超过加拿大的沉积物质量指导值 (ISQGs), 22 个采样点超过美国 ISQGs, 表明已经存在一定的生态风险. 约 6 个的采样点超过加拿大“对鱼类可能产生影响的指导值”(PEL), 部分采样点超过美国“对敏感物种产生高风险的指导值”. 这些地点 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的污染已经对水生生物构成威胁, 并可能通过食物链富集最终影响人体健康.

参 考 文 献

- [1] Quass U, Fernann M, Bröker G, et al. The european dioxin air emission inventory project-final results[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(9): 1319-1327
- [2] WHO, International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 88, Polychlorinated Dibenzo-Para-Dioxins and Dibenzofurans [EB/OL]. [2013-12-03]. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc88.htm>
- [3] Safe S. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs): Biochemistry, toxicology and mechanism of action[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 1984, 13(4): 319-395
- [4] Larson J. Risk assessment of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in food[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2006, 50: 885-896
- [5] Sun Y, Zhang B, Gao L R, et al. Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins and Dibenzofurans in surface sediments from the estuary area of Yangtze River, People's Republic of China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2005, 75: 910-914
- [6] Zhang Q, Jiang G. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(3): 314-322
- [7] 江苏省统计局. 江苏统计年鉴 2011 [M]. [2012-3-1] <http://www.jssb.gov.cn/2011nj/indexc.htm>
- [8] 徐从才主编. 江苏产业发展报告 2008——江苏经济改革开放 30 年 [M]. 北京: 中国经济出版社, 2008.
- [9] Ren M, Peng P, Chen D, et al. Patterns and sources of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in surface sediments from the East River, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(15): 473-478
- [10] Zhang H, Ni Y, Chen J, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soils and sediments from Daliao River basin, China [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(10): 1640-1648
- [11] Li F, Zhang H, Meng X, et al. Contamination by persistent toxic substances in surface sediment of urban rivers in Chaohu City, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(11): 1934-1941
- [12] Gao L, Zheng M, Zhang B, et al. Declining polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans levels in the sediments from Dongting Lake in China [J]. *Chemosphere*. 2008, 73(1 Suppl): S176-9
- [13] Liu H, Zhang Q, Wang Y, et al. Occurrence of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls pollution in sediments from the Haihe River and Dagu Drainage River in Tianjin City, China [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(9): 1772-1778
- [14] Hu J, Wan Y, Shao B, et al. Occurrence of trace organic contaminants in Bohai Bay and its adjacent Nanpaiwu River, North China [J]. *Marine Chemistry*, 2005, 95: 1-13
- [15] Zhang S, Peng P, Huang W, et al. PCDD/pcdf pollution in soils and sediments from the Pearl River Delta of China [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(9): 1186-1195

- [16] Zhang H, Zhao X, Ni Y, et al. PCDD/Fs and PCBs in sediments of the Liaohe River, China: Levels, distribution, and possible sources [J]. *Chemosphere*, 2010, 79(7): 754-762
- [17] Kim K, Lee S, Kim K, et al. PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and HCB in sediments from the Han River, Korea [J]. *Chemosphere*, 2009, 75: 580-587
- [18] Kishida M, Imamura K, Takenaka N, et al. Characteristics of the abundance of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediment samples from selected Asian regions in Can Gio, Southern Vietnam and Osaka, Japan [J]. *Chemosphere*, 2010, 78: 127-133
- [19] Baker J, Hite R. Siskiwit lake revisited: Time trends of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran deposition at Isle Royale, Michigan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 2887-2891
- [20] Masunaga S, Takasuga T, Nakanishi J. Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations [J]. *Chemosphere*, 2001, 44: 873-885
- [21] Bakoglu M, Karademir A, Durmusoglu E, et al. Evaluation of PCDD/F levels in ambient air and soil and estimation rates in Kocaeli, Turkey [J]. *Chemosphere*, 2005, 59: 1373-1385
- [22] Lee S, Park H, Choi S D, et al. Assessment of variations in atmospheric PCDD/Fs by Asian dust in Southeastern Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 5876-5886
- [23] Kim K, Shin S, Song B, et al. National monitoring of PCDD/Fs in environmental media around incinerators in Korea [J]. *Environmental pollution*, 2008, 34: 202-209
- [24] Du B, Zheng M, Tian H, et al. Occurrence and characteristics of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in stack gas emission from industrial thermal processes [J]. *Chemosphere*, 2010, 80: 1227-1233
- [25] Kim K, Hirai Y, Kato M, et al. Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor) [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(4): 539-553
- [26] Takasuga T, Senthilkumar K, Matsumura T, et al. Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2006, 62(3): 469-484
- [27] Denys S, Gobert D, Tack K, et al. Combined approaches to determine the impact of wood fire on PCDD/F and PCB contamination of the environment: A case study [J]. *Chemosphere*, 2012, 88: 806-812
- [28] Lee R, Coleman P, Jones J, 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]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 1436-1447
- [29] 包志成, 王克欧, 康君行, 等. 五氯酚及其钠盐中氯代二恶英类分析 [J]. *环境化学*, 1995, 14(4): 317-321
- [30] Ba T, Zheng M, Zhang B, et al. Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(9): 1173-1178
- [31] Aries E, Anderson D, Fisher R, et al. PCDD/F and "Dioxin-like" PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(9): 1470-1480
- [32] Zheng M, Bao Z, Zhang B, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in paper making from a pulp mill in China [J]. *Chemosphere*, 2001, 44(6): 1335-1337
- [33] Ishikawa Y, Noma Y, Mori Y, et al. Congener profiles of PCB and a proposed new set of indicator congeners [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(9): 1838-1851
- [34] MEP of China, National implementation plan for the Stockholm Convention on persistent organic Pollutants [EB/OL]. [2013-12-03]. <http://gjs.mep.gov.cn/lydt/200808/P020080827450393758427.pdf>
- [35] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian environmental quality guidelines for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) [EB/OL]. [2013-12-03]. <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/275/>
- [36] US EPA. US EPA Interim report on data and methods for assessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin risks to aquatic life and associated wildlife [EB/OL]. [2013-12-03]. http://www.epa.gov/raf/publications/pdfs/DIOXIN_RISKS_AQUATIC_LIFE_AND_WILDLIFE_1993.PDF