

张焱, 陈社军, 李楠, 等. 台州水系表层沉积物典型 POPs 污染现状及生态风险[J]. 环境科学研究, 2014, 27(12): 1540-1548.

ZHANG Ting, CHEN Shejun, LI Nan, et al. Occurrence and ecological risks of typical POPs in surface sediments from the Taizhou river system[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(12): 1540-1548.

台州水系表层沉积物典型 POPs 污染现状及生态风险

张 焱^{1,2,3}, 陈社军^{1,2*}, 李 楠³, 刘爱民³, 郑 森³, 麦碧娴^{1,2}, 黄业茹³

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 国家环境分析测试中心, 国家环境保护二噁英污染控制重点实验室, 北京 100029

摘要: 为探讨典型废物拆解地工业结构转型期环境 POPs (persistent organic pollutants, 持久性有机污染物) 污染特征变化情况, 使用气相色谱/高分辨质谱法测定了台州水系表层沉积物中 PCDD/Fs (二噁英类)、dl-PCBs (共平面多氯联苯) 和 PBDEs (多溴联苯醚), 并利用主因子分析等手段分析了其来源。结果表明, 台州椒江和金清闸海湾 2387-PCDD/Fs 毒性当量浓度 (以 WHO₂₀₀₅-TEQ 计, 下同) 中位值分别为 3.18 和 1.91 ng/kg, dl-PCBs 毒性当量浓度分别为 0.26 和 0.62 ng/kg, $\mu\text{g}(\sum \text{PBDEs})$ 分别为 22.5 和 19.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 处于我国和全球河流(海湾)表层沉积物 POPs 污染的中等水平, 低于其他电子废物拆解地等严重污染区。台州河流(海湾)表层沉积物 PCDD/Fs 主要来源于燃煤, dl-PCBs 主要来源于历史上多氯联苯的使用或电子废物拆解活动, PBDEs 主要来源于相关阻燃剂的使用和电子废物拆解活动。位于化工园区排水口的 YTZ 采样点 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的毒性当量浓度分别达到 6.54×10^4 和 7.84×10^3 ng/kg, 污染可能来源于化工废料加工和再生金属生产, 表明台州在工业结构转型期出现的新 POPs 污染源, 应引起重视。台州部分表层沉积物样品中的 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的总毒性当量浓度超过美国和加拿大的沉积物质量指导值, 存在一定的生态风险。

关键词: 电子废物拆解地; 表层沉积物; 二噁英类; 共平面多氯联苯; 多溴联苯醚

中图分类号: X502

文章编号: 1001-6929(2014)12-1540-09

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2014.12.22

Occurrence and Ecological Risks of Typical POPs in Surface Sediments from the Taizhou River System

ZHANG Ting^{1,2,3}, CHEN She-jun^{1,2*}, LI Nan³, LIU Ai-min³, ZHENG Sen³, MAI Bi-xian^{1,2}, HUANG Ye-ru³

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: In order to investigate the possible changes of environmental persistent organic pollutant (POPs) pollution properties during the industrial restructuring in typical e-waste dismantling areas, dioxins (PCDD/Fs), co-planar polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface sediments from streams in Taizhou were sampled and analyzed with gas chromatography/high resolution mass spectrometry (GC/HRMS). In addition, the possible sources were also investigated by principal component analysis (PCA). The mean concentrations in Jiaojiang River and Jinqingzha Harbor were 3.18 and 1.91 ng/kg (WHO₂₀₀₅-TEQ) for 2378-PCDD/Fs, 0.26 and 0.62 ng/kg (WHO₂₀₀₅-TEQ) for dl-PCBs, 22.5 and 19.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for PBDEs, which were at the medium level of POPs in surface sediments in China and the world, and much lower than those in heavily polluted places as other e-waste dismantling sites. The results show that PCDD/Fs in surface sediment in Taizhou mainly originate from coal burning. dl-PCBs can be attributed to the residue of technical PCB products in the history or e-waste dismantling activities. PBDEs sources include the use of technical PBDEs products and the e-waste

收稿日期: 2014-03-10 修订日期: 2014-06-04

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2009CB1602); 国家环境保护公益性行业科研专项(201109001)

作者简介: 张焱(1970-),女,江苏赣榆人, jzhang@cneac.com.

* 责任作者: 陈社军(1973-),男,河南新乡人,副研究员,博士,主要从事环境持久性有机污染物研究, chenshejun@gig.ac.cn

dismantling activities. YTZ site is close to a discharge port of a chemical engineering industrial zone; its PCDD/Fs and dl-PCBs concentrations were as high as 6.54×10^4 and 7.84×10^3 ng/kg, respectively. The possible sources are the secondary metallurgy or chemical waste recycling. This implies that new POPs emission sources may appear, and much more attention should be paid during industrial restructuring in the e-waste dismantling area. Some surface sediments have total toxic equivalent quantities exceeding the interim sediment quality guidelines (ISQGs) suggested by Canadian Environmental Council and United States Environmental Protection Agency, indicating ecological risks in Taizhou.

Key words: e-waste dismantling site; surface sediment; dioxins; dl-PCBs; PBDEs

PCDD/Fs (dioxin , 二噁英类) 包括 PCDDs (polychlorinated dibenzo-p-dioxins , 多氯二苯并-对-二噁英) 和 PCDFs(polychlorinated dibenzofurans , 多氯二苯并呋喃) , 共有 210 种同类物. PCDD/Fs 主要产生于与热过程相关的再生有色金属生产、炼钢、铁矿石烧结和废弃物焚烧等行业. 有机氯农药(如五氯酚) 生产过程也会产生 PCDD/Fs. PCDFs 还有一个重要来源是 PCBs(多氯联苯) 工业品的杂质. PCDD/Fs 也会在火山喷发和森林大火等自然过程中产生^[1-2]. PCBs 是人工合成的具有 2 个苯环的含氯化合物, 理论上共有 209 种单体, 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. 20 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^[4]表明, 17 种 2378-PCDD/Fs(2378 位氯取代二噁英类单体) 和 12 种 dl-PCBs(共平面 PCBs) 单体具有较高的生物毒性, UNEP(联合国环境规划署) 和 WHO(世界卫生组织) 分别给出了 17 种 2378-PCDD/Fs 的 TEF(毒性当量因子) 值, WHO 同时给出了 12 种 dl-PCBs 的 TEF 值. PBDEs(polybrominated diphenyl ethers , 多溴联苯醚) 是一类添加型溴代阻燃剂, 广泛应用于电子、电器、纺织、家具等产品中. 商业化 PBDEs 产品主要有五溴、八溴和十溴代联苯醚, 其在环境中性质稳定, 属于环境 POPs(持久性有机污染物). PBDEs 亲脂性高, 能够不断进行生物积累, 对生物体具有免疫毒性和神经毒性^[4]. PCDD/Fs、PCBs 和 PBDEs 均被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》列为限制使用或削减的化合物.

我国南部及东南部沿海地区的非法电子废物拆解活动始于 20 世纪 80—90 年代, 原始的拆解方式(如酸浴提金、烘烤线路板、焚烧去除电线、电缆外皮等) 造成当地环境的严重污染, 其中代表性的地区为广东的贵屿、清远和浙江的台州^[5-9]. 非法电子废物拆解活动排放的环境污染物主要包括重金属和 PCDD/Fs、PBDEs 等. PCDD/Fs、dl-PCBs 和 PBDEs 来源于含聚氯乙烯(PVC) 材料的电脑外壳、电线皮等的燃烧和破碎以及切割回收废电机、变压器和电容器金

属外壳等过程.

贵屿、台州等地从 21 世纪初开始对电子废物拆解行业进行治理整顿, 采取了包括禁用原始的拆解方式、建立拆解工业园区、引入较为先进的工艺等措施. 另外, 当地政府也作了大量工作, 将当地的产业结构从以电子废物拆解行业为主逐渐转变为以制药、化工等其他行业为主. 这些措施已经取得初步成效^[10], 但由于 POPs 不易降解, 其在环境中尤其是土壤、沉积物等介质中将较长时间存在, 因此有必要对电子废物拆解地区环境的 POPs 污染状况进行跟踪研究.

该研究对台州主要河流(椒江) 和近海海湾(金清闸) 表层沉积物中 PCDD/Fs、dl-PCBs 和 PBDEs 的污染水平、组成特征和可能来源进行调查, 研究不同类型排放源对环境 POPs 的影响, 以及采取产业结构调整环境 POPs 组成的变化特征, 以期为典型电子废物拆解地区环境 POPs 污染防治和产业转型工作提供科学支持.

1 材料与方法

1.1 表层沉积物样品的采集

椒江是浙江省第三大河, 吸纳了台州椒江、黄岩和路桥三个区的排污, 沿途流经化工园区、污水处理厂、船舶码头等多类排放源, 可以反映台州地区目前环境 POPs 的综合污染状况. 于椒江主流共设 6 个采样点, 自西向东分别为 JH(黄岩区内地表径流流入椒江的汇入点, 位于椒江南岸)、JJB(位于黄岩和椒江交界点东北约 500 m 的椒江北岸)、JJS(位于椒江下游椒江二桥西北约 200 m 处, 靠近椒江南岸)、JJX(位于椒江下游椒江二桥东南约 500 m 处, 靠近椒江南岸)、YTZ(位于椒江下游岩头工业区与椒江的交界处, 有小型码头)、PSK(位于岩头工业区排水口下游, 距排水口约 2 km) .

金清闸为台州与东海相连的海港, 也是路桥区水系进入东海的排水口. 由于路桥区有较长的电子废物拆解历史, 当地政府近年来设立的废五金和电子废物拆解工业园区也主要集中在该区, 因此金清闸附近海湾可以反映路桥区废五金回收和电子废物拆解活

动对东海的影响. 在金清闸海湾设4个采样点: HL1 位于金清闸正东约4 km,水深约5.0 m; HL3 位于金清闸东北方向,距金清闸约7 km,水深约6.5 m; HL4 位于金清闸东南方向,距金清闸约6 km,水深约6.0 m; HL5 位于金清闸正东约2 km,水深约5.0 m. 采样点分布见图1.

2012年9月使用抓斗式沉积物采样器采集表层沉积物样品,同时详细记录采样点经纬度、样品性状和颜色等相关信息. 样品采集后剔除石子、贝壳等较大杂物,装入密封袋内放入便携式冰箱,回到实验室后于-18℃冰柜中保存.

1.2 主要仪器、试剂与材料

气相色谱(GC 6890, Agilent Corp. USA)/高分辨质谱(Autospec-Ultima NT, Waters Corporation, USA)联用仪; PCDD/Fs 净化内标(EPA-1613LCS)、PCDD/Fs 进样内标(EPA-1613ISS)、PBDEs 净化内标(BFR-LCS)和PBDEs 进样内标(BFR-ISS)均购自Wellington Laboratories(Canada); dl-PCBs 净化内标(EC-5324)和dl-PCBs 进样内标(EC-5325)购自Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (USA).

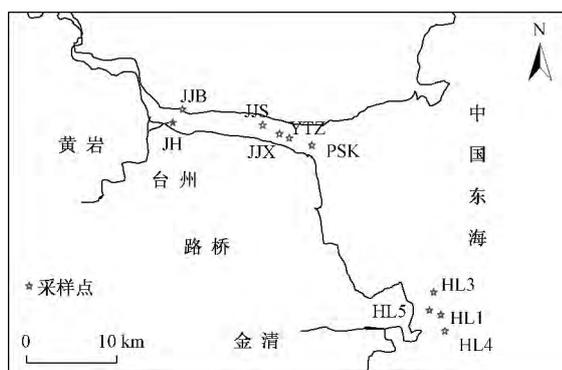


图1 台州椒江和金清闸海湾表层沉积物采样点位置示意

Fig. 1 Sampling map for surface sediments from Jiaojiang River and Jinqingzha Harbor, Taizhou

1.3 样品前处理

样品前处理和仪器分析依据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和PBDEs的分析要求对上述方法略作改动,概述如下.

样品在室温下彻底阴干、研磨、过1 mm筛. 称取2 g样品,以甲苯为溶剂使用索氏提取仪提取16 h以上,提取时使用铜珠脱硫. 样品提取液中加入¹³C同位素取代的PCDD/Fs、dl-PCBs和PBDEs 3种净化内标,

浓缩并转溶为正己烷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炭柱净化. 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. 首先用100 mL正己烷活化,上样后使用200 mL正己烷淋洗. 活性炭柱填充无水硫酸钠和活性炭埋藏硅胶,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PBDEs和单邻位取代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). 分析前样品溶液中加入¹³C同位素取代的PCDD/Fs、dl-PCBs和PBDEs 3种进样内标.

1.4 仪器分析

目标化合物为17种2378-PCDD/Fs单体、12种dl-PCBs单体和33种三~十溴代PBDEs单体.

1.4.1 质谱条件

离子源温度280℃,电子能量35 eV,离子化电流650 μA,加速电压8 kV,分辨率大于10 000.

1.4.2 色谱条件

2378-PCDD/Fs和dl-PCBs的分析均使用DB-5MS石英毛细管柱(60 m×0.25 mm,膜厚0.25 μm, J & W Scientific, CA, USA),采用不分流模式进样.

2378-PCDD/Fs分析条件:起始温度140℃,保持2 min,以20℃/min升至200℃,保持1 min,以5℃/min升至220℃,保持16 min,以5℃/min升至235℃,保持7 min,最后以5℃/min升至310℃,保持9 min.

dl-PCBs分析条件:起始温度140℃,保持2 min,以20℃/min升至185℃,保持3 min,以2℃/min升至245℃,保持3 min,最后以6℃/min升至290℃,保持6 min.

PBDEs分析采用薄液膜短柱DB-5HT(15 m×0.1 mm,膜厚0.1 μm, J & W Scientific, CA, USA),脉冲模式进样. PBDEs分析条件:初始温度100℃,保持2 min,以25℃/min升至250℃,以1.5℃/min升至260℃,停留16 min,以25℃/min升至325℃,停留5 min.

1.5 质量控制/质量保证

样品测定时同时测定全程空白和基质加标样品. ¹³C取代的PCDD/Fs净化内标回收率为42%~141%,满足HJ 77.4—2008的质控要求;¹³C取代的dl-PCBs净化内标回收率为70%~130%,满足环境POPs分析的质控要求;¹³C取代的3~10溴代PBDEs单体净化内标回收率为61%~150%,满足US EPA(美国国家环境保护局)1614方法的质控要求. 方法

检出限: $w(2378\text{-PCDD/Fs})$ 为 $0.80 \sim 2.00 \text{ ng/kg}$, $w(\text{dl-PCBs})$ 为 $0.72 \sim 3.65 \text{ ng/kg}$, $w(\text{PBDEs})$ 为 $0.80 \sim 24.00 \text{ ng/kg}$ ($w(\text{BDE209})$ 除外), $w(\text{BDE209})$ 为 435 ng/kg .

1.6 数据分析

使用 SPSS 19.0 进行 PCA(主成分分析), 以 17 种 2378-PCDD/Fs 单体为变量, 对其来源进行分析.

2 结果与讨论

2.1 $w(2378\text{-PCDD/Fs})$ 和 $w(\text{dl-PCBs})$ 的空间分布

由表 1 可见 椒江表层沉积物 2378-PCDD/Fs 的毒性当量浓度(以 WHO₂₀₀₅-TEQ 计,下同)为 $1.11 \sim 6.54 \times 10^4 \text{ ng/kg}$, 中位值为 3.18 ng/kg , 整体高于金清闸海湾 ($1.08 \sim 2.80 \text{ ng/kg}$, 中位值为 1.91 ng/kg); dl-PCBs 毒性当量浓度的中位值为 0.26 ng/kg ($0.01 \sim 7.84 \times 10^3 \text{ ng/kg}$), 低于金清闸海湾 ($0.42 \sim 1.20 \text{ ng/kg}$, 中位值为 0.62 ng/kg); 二者均以 YTZ 采样点最高, 但 YTZ 采样点 dl-PCBs 的毒性当量浓度与其他采样点的差异明显小于 PCDD/Fs.

表 1 台州椒江和金清闸海湾表层沉积物 2378-PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的质量分数

Table 1 2378-PCDD/Fs and dl-PCBs concentrations in surface sediment from Jiaojiang River and Jinqingzha Harbor, Taizhou ng/kg

项目	采样点										
	HL1	HL3	HL4	HL5	YTZ	JJS	JJX	JH	JJB	PSK	
PCDD/Fs	2378-TCDF	1.94	2.00	1.86	1.87	1.94×10^5	5.82	1.87	nd	1.97	nd
	12378-PeCDF	1.97	nd	1.94	nd	4.33×10^4	7.79	1.97	1.89	1.93	nd
	23478-PeCDF	nd	1.90	1.76	1.97	4.32×10^4	7.76	3.94	1.99	nd	nd
	123478-HxCDF	1.95	2.06	1.91	3.94	4.47×10^4	9.70	3.99	1.93	1.87	2.04
	123678-HxCDF	1.97	1.99	1.92	1.96	4.16×10^4	9.70	1.97	1.87	1.93	2.01
	123789-HxCDF	nd	nd	nd	nd	6.71×10^4	1.94	nd	nd	nd	nd
	234678-HxCDF	1.96	2.00	1.96	1.97	3.22×10^4	7.76	1.97	1.99	1.94	4.08
	1234678-HpCDF	5.90	3.99	7.87	9.84	4.13×10^3	25.22	7.89	5.98	5.80	10.2
	1234789-HpCDF	nd	nd	nd	1.95	90.00	1.94	1.97	nd	nd	2.04
	OCDF	5.90	5.99	7.85	5.90	1.17×10^4	13.60	7.89	9.97	7.73	8.16
	2378-TCDD	nd	nd	nd	nd	6.90×10^3	nd	nd	nd	nd	nd
	12378-PeCDD	nd	nd	nd	nd	1.03×10^4	1.94	1.97	nd	nd	nd
	123478-HxCDD	nd	nd	nd	nd	5.59×10^3	1.88	nd	nd	nd	nd
	123678-HxCDD	nd	nd	nd	1.97	5.88×10^3	1.94	nd	nd	nd	2.04
	123789-HxCDD	nd	nd	nd	1.94	7.05×10^3	1.97	nd	nd	nd	2.05
	1234678-HpCDD	9.83	10.00	11.80	15.80	1.83×10^4	19.40	15.80	17.90	13.50	24.5
	OCDD	195.00	248.00	296.00	299.00	1.43×10^4	398.00	440.00	451.00	304.00	614.00
	Σ PCDFs	110.00	70.00	183.00	126.00	2.59×10^6	446.00	178.00	16.00	119.00	160.00
	Σ PCDDs	255.00	298.00	371.00	394.00	5.75×10^5	519.00	531.00	535.00	364.00	781.00
Σ PCDFs/ Σ PCDDs	0.43	0.23	0.49	0.32	4.51	0.86	0.34	0.30	0.33	0.21	
2378-PCDD/Fs 毒性当量浓度	1.08	2.06	1.75	2.80	6.54×10^4	9.12	4.61	1.64	1.11	1.76	
dl-PCBs	PCB81	3.90	nd	5.90	20.00	nd	nd	2.00	2.00	1.90	1.20
	PCB77	1 333.00	2 141.00	294.00	394.00	2.26×10^4	nd	89.00	163.00	54.00	213.00
	PCB123	18.00	4.00	14.00	16.00	7.68×10^3	19.00	3.90	14.00	33.00	3.30
	PCB118	747.00	156.00	1 134	3 505.00	6.05×10^4	153.00	175.00	307.00	180.00	59.00
	PCB114	22.00	nd	27.00	100.00	1.23×10^4	1.90	3.90	6.00	1.90	1.00
	PCB105	324.00	54.00	449.00	1 529.00	4.23×10^4	74.00	57.00	102.00	54.00	21.00
	PCB126	3.90	2.00	5.90	9.80	7.50×10^4	0.00	3.90	2.00	1.90	2.40
	PCB167	43.00	16.00	51.00	159.00	1.29×10^4	16.00	16.00	20.00	14.00	3.50
	PCB156	106.00	34.00	128.00	409.00	3.49×10^4	35.00	37.00	48.00	3 100.00	7.50
	PCB157	24.00	6.00	29.00	98.00	1.16×10^4	3.90	7.90	10.00	5.80	2.40
	PCB169	nd	nd	nd	nd	1.10×10^4	nd	2.00	nd	nd	1.00
	PCB189	7.90	6.00	7.90	22.00	1.07×10^4	5.80	5.90	6.00	5.80	1.20
	Σ dl-PCBs	3 268.00	2 889.00	2 874.00	7 947.00	3.30×10^5	742	948	1 206.00	812.00	375.00
	dl-PCBs 毒性当量浓度	0.56	0.42	0.68	1.20	7.84×10^3	0.01	0.47	0.23	0.21	0.29
总毒性当量浓度	1.64	2.48	2.43	4.00	7.33×10^4	9.13	5.08	1.87	1.32	2.05	

注: 以干质量计, 下同.

与其他地区河流/海湾相比,除 YTZ 采样点外,椒江表层沉积物中 $w(2378\text{-PCDD/Fs})$ 均处于中等偏高水平,而金清闸海湾则处于较低水平;椒江表层沉积

物中 $w(\text{dl-PCBs})$ 处于中等偏低水平,金清闸海湾处于中等水平. YTZ 采样点 $w(2378\text{-PCDD/Fs})$ 仅略低于严重污染的天津大沽排水渠和南排污河^[11-12](见表 2).

表 2 台州表层沉积物 $w(2378\text{-PCDD/Fs})$ 、 $w(\text{dl-PCBs})$ 与其他地区的比较

Table 2 Comparison of 2378-PCDD/Fs and dl-PCBs in stream sediments from Taizhou with those in other regions ng/kg

研究区	$w(2378\text{-PCDD/Fs})$	2378-PCDD/Fs 毒性当量浓度	$w(\text{dl-PCBs})$	dl-PCBs 毒性当量浓度	数据来源
台州椒江	505.00 (340.00 ~ 4.89 × 10 ⁵)	3.18 (1.11 ~ 6.54 × 10 ⁴) ¹⁾	880.00 (375.00 ~ 3.30 × 10 ⁵)	0.26 (0.01 ~ 7 840.00) ¹⁾	该研究
台州金清闸海湾	307.00 (226.00 ~ 348.00)	1.91 (1.08 ~ 2.80) ¹⁾	3 078.00 (2 874.00 ~ 7 947.00)	0.62 (0.42 ~ 1.20) ¹⁾	该研究
广东东江		4.5 (2.1 ~ 9.8) ¹⁾		0.19 (0.042 ~ 0.45) ¹⁾	文献[14]
太湖	120.1 ~ 1 315.1		889.7 ~ 29 747.8		文献[15]
辽宁大辽河	7.45(0.28 ~ 29.01)				文献[16]
中国五氯酚生产企业附近河流		667 ± 978 ¹⁾			文献[17]
洞庭湖		4.5 (0.7 ~ 11) ²⁾			文献[18]
海河		1.3 ~ 26 ²⁾		0.07 ~ 54 ¹⁾	文献[11]
天津大沽排水渠	201 290 (1 962 ~ 556 961)	525.7 (19 ~ 1 264)		8.1(1.2 ~ 21) ¹⁾	文献[11]
长江入海口海湾		0.54(0.29 ~ 0.78)			文献[19]
珠三角	2 794 (2 003 ~ 4 314)	5.31(0.45 ~ 9.46)			文献[21]
韩国韩河	131(23.2 ~ 368)	0.6 ~ 10.5			文献[22]
日本大阪郊区河流	263 11 900				文献[23]
葡萄牙 Mondego Estuary, Portugal	109.7				文献[24]
东非维多利亚湖		0.07 ~ 5.53 ¹⁾		0.01 ~ 0.23 ¹⁾	文献[25]

注: 括号中为范围值. 1) 以 WHO₂₀₀₅-TEQ 计; 2) 以 I-TEQ 计.

2.1.3 PBDEs

由表 3 可见,椒江表层沉积物 $w(\sum \text{PBDEs})$ 与金清闸海湾相差不大,并且与 $w(2378\text{-PCDD/Fs})$ 和 $w(\text{dl-PCBs})$ 不同,10 个采样点中, YTZ 采样点 $w(\sum \text{PBDEs})$ 仅处于第 3 位,表明台州地区 PBDEs 与 2378-PCDD/Fs、dl-PCBs 的排放机理不同. 与我国及全球河流(海湾)表层沉积物相比,椒江和金清闸海湾均处于中等偏高水平,但低于其他污染较为严重的电子废物拆解地(如广东贵屿南洋河、练江^[13])约 1 个数量级.

2.2 组成特征及来源分析

2.2.1 PCDD/Fs 同系物组成特征

如图 2 所示,按 2378-PCDD/Fs 同系物组成特征可将 10 个采样点分为 3 类. 第 1 类包括 4 个金清闸海湾采样点(HL1、HL3、HL4、HL5 采样点)及 JJX、JH、JJB 和 PSK 采样点,以 OCDD 所占比例最高,PCDFs

表 3 台州表层沉积物 $w(\sum \text{PBDEs})$ 及其与其他地区的比较

Table 3 Comparison of PBDEs in stream sediments from Taizhou with those in other regions

研究区	目标物	$w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	数据来源
台州椒江	$\sum \text{PBDEs}$	22.5(4.6 ~ 52.4)	该研究
台州金清闸海湾	$\sum \text{PBDEs}$	19.7(6.76 ~ 178)	该研究
长三角	BDE 209	56.64	文献[26]
巢湖	$\sum \text{PBDEs}$	2.87(1.2 ~ 12.1)	文献[17]
	BDE209	2.4 ~ 30.5	
太湖	BDE47	0.124	文献[27]
	BDE99	0.279	
	$\sum \text{PBDEs}$	5.5 ~ 300.7	
广东北江	BDE47	0.044	文献[27]
	BDE99	0.03	
	BDE209	5.22	
广东贵屿南洋河	$\sum \text{PBDEs}$	55 ~ 445	文献[13]
韩国 Shihwa 湖	$\sum \text{PBDEs}$	1.3 ~ 18 700	文献[29]
亚洲热带城市地区	$\sum \text{PBDEs}$	0.83 ~ 3 140	文献[30]
美国尼亚加拉河及支流	$\sum \text{PBDEs}$	0.25 ~ 188	文献[31]

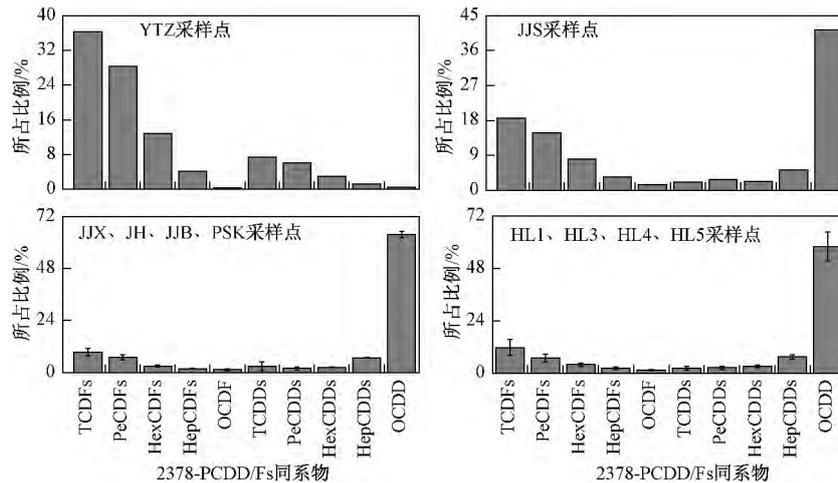


图 2 台州表层沉积物 2378-PCDD/Fs 同系物组成特征

Fig. 2 Homologue profiles for 2378-PCDD/Fs in surface sediment from Jiaojiang River and Jinqingzha Harbor, Taizhou

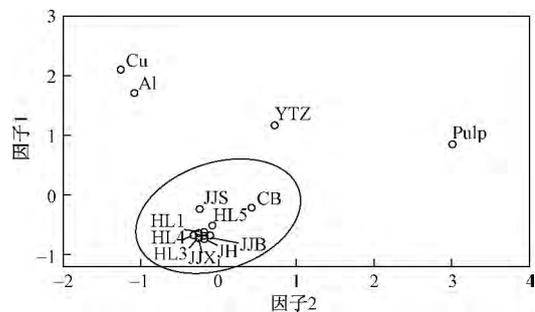
所占比例随取代氯数增加而逐渐降低, PCDDs 所占比例随取代氯数增加而逐渐升高, 所有采样点的 $w(\sum PCDFs) / w(\sum PCDDs)$ 均小于 0.5, 为环境背景 PCDD/Fs 组成特征. 第 2 类为 YTZ 采样点, 其 $w(\sum PCDFs)$ 明显高于 $w(\sum PCDDs)$, $w(\sum PCDFs) / w(\sum PCDDs)$ 为 4.51, 为典型人为污染源排放特点. 第 3 类为 JJS 采样点, 其组成特征介于第 1 类和第 2 类之间, $w(\sum PCDFs) / w(\sum PCDDs)$ 为 0.86, OCDD 所占比例最高, 基本符合 PCDFs 所占比例随取代氯数增加而逐渐降低、PCDDs 所占比例随取代氯数增加而逐渐升高的规律, 表现为环境背景和人为排放源的叠加.

2.2.2 2378-PCDD/Fs 来源的 PCA

利用对 10 个表层沉积物样品和部分典型 2378-PCDD/Fs 排放源进行 PCA, 典型污染源为研究区可能的排放源, 包括再生铝 (Al)、再生铜 (Cu)、纸浆生产 (Pulp) 和燃煤 (CB) [32-34]. PCA 共提取 3 个主因子, 其中前 2 个主因子能够解释 85.4% 的累积方差, 满足 PCA 要求, 分析结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 除 YTZ 采样点外, 其他 9 个采样点和燃煤源 (CB) 可归为一组, 表明上述采样点的 2378-PCDD/Fs 主要来源于燃煤过程; YTZ 采样点则与进行 PCA 的几类排放源无明显相关性.

YTZ 采样点位于椒江下游岩头工业区与椒江的交界处, 岩头工业园区以医药、医药原料药、化工、染料、农药原料及中间体加工为主, 已具有相当规模 [35]. 根据中国台州网 [36] 2013 年 4 月 10 日的一则新闻, 台州环保部门在巡查时发现, 岩头工业园一家

企业擅自开展化工废料加工, 并存在违规排放废物、废水的问题, 因此 YTZ 采样点 $w(2378-PCDD/Fs)$ 过高可能是岩头工业园存在的废物加工现象所致.



注: Al—再生铝; Cu—再生铜; Pulp—纸浆生产; CB—燃煤.

图 3 2378-PCDD/Fs 单体 PCA 得分

Fig. 3 Score plots of PCA for 2378-PCDD/Fs congeners

椒江和金清闸海湾表层沉积物中 12 种 dl-PCBs 同系物组成特征见图 4. 10 个采样点中 PCB77、PCB118、PCB105 所占比例均较高, 与 PCBs 工业产品 (如 KC300、Aroclor1221、Aroclor1232、Aroclor1242、Aroclor1248) 的组成特征有一定相似性. 另外 YTZ 采样点 PCB126 所占比例也较高, 表现出典型的再生铝或再生铜生产 PCBs 的排放特征 [33].

2.2.3 PBDEs 单体组成特征和来源分析

由图 5 可见, 10 个表层沉积物样品中 PBDEs 单体的组成特征相近, 低溴代单体中 BDE47、BDE99 和 BDE153 所占比例较高, 并且大部分采样点 $w(BDE99) > w(BDE47)$ 与五溴代 PBDEs 工业品的组成相似; 高溴代 PBDEs 单体组成中, 除 HL4 采样点外, BDE209 所

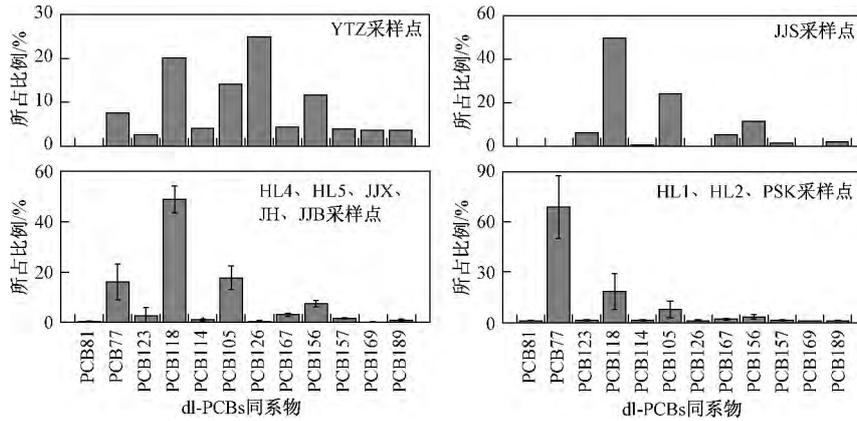


图 4 台州表层沉积物 dl-PCBs 单体组成特征

Fig. 4 Congener profiles for dl-PCBs in stream sediments from Taizhou

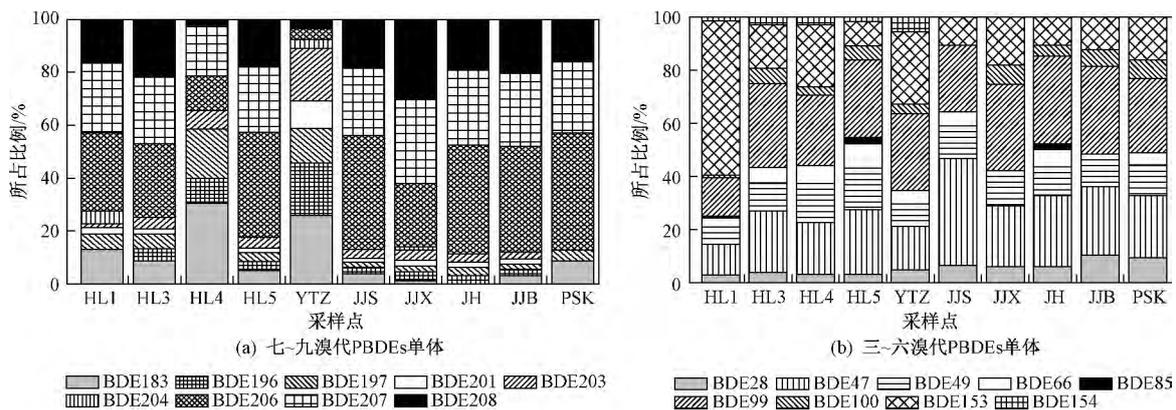


图 5 台州水系表层沉积物 PBDEs 单体组成特征

Fig. 5 Congener profiles for PBDEs in stream sediments from Taizhou

占比例均为 80% 以上,大部分采样点中九溴代 PBDEs 单体 (BDE206、BDE207、BDE208) 所占比例也较高,表明椒江和金清闸海湾表层沉积物中 PBDEs 主要来源于十溴代 PBDEs 工业品的生产或使用. 该分布特征与国内外大多数河流和海湾沉积物研究结果^[26-31, 37]类似. YTZ 采样点的七~八溴代 PBDEs 单体 (BDE183、BDE196、BDE197、BDE201、BDE203 和 BDE204) 所占比例高于九溴代 PBDEs 单体,指示了八溴代 PBDEs 工业品的污染源. 从高溴代 PBDEs 单体组成特征可以看出,金清闸海湾采样点均不同程度地存在八溴代 PBDEs 工业品的影响,其中对 HL4 采样点的影响最大;椒江 PSK 采样点也有八溴代 PBDEs 工业品影响的迹象. 该结果反映了各采样点 PBDEs 的来源不同. 值得注意的是,HL4 采样点离海岸(污染源)最远,在传输过程中高溴代 PBDEs 单体的脱溴降解可能是造成其九~十溴代单体所占比例较低的原因之一. 金清闸海湾表层沉积物中八溴代 PBDEs 单体所占比例整体较椒江高,可能与该处

PBDEs 输入源(路桥区)有较多电子废物拆解活动、拆解的电子废物种类复杂有关.

2.3 台州表层沉积物的生态风险

椒江表层沉积物总毒性当量浓度为 1.32~7.33 × 10⁴ ng/kg,金清闸海湾表层沉积物总毒性当量浓度范围是 1.64~4.00 ng/kg. 椒江和金清闸海湾沉积物 PCDD/Fs 毒性当量浓度对总毒性当量浓度的贡献分别为 84.3%~99.9% (平均值为 89.6%) 和 70.0%~83.0% (平均值为 72.7%),其中 JJS 采样点总毒性当量浓度几乎全部来自 PCDD/Fs (占 99.9%). 这说明 2 个采样点 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的污染来源和排放机理不同.

针对沉积物中的 POPs,美国和加拿大提出各自的 ISQGs(沉积物质量指导值,以总毒性当量浓度计)分别为 2.5 和 0.85 ng/kg^[38-39]. 如果采用该标准,则椒江和金清闸海湾沉积物 PCDD/Fs 的总毒性当量浓度均超过加拿大 ISQGs,并且有 4 个采样点 (YTZ、JJS、JJX 和 HL5) 的总毒性当量浓度超过美国 ISQGs.

此外,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 ng/kg,以总毒性当量浓度计),美国也提出对敏感物种产生高风险的指导值(high risk to sensitive species, 25 ng/kg,以总毒性当量浓度计),该研究中 YTZ 采样点总毒性当量浓度远高于该指导值,已经达到对水生生物产生毒性影响的程度,并可能通过食物链对人体健康造成影响,应该引起重视。这同时说明目前台州地区非电子废物拆解活动(如化工工业生产)可能取代电子废物拆解成为 2378-PCDD/Fs、dl-PCBs 和 PBDEs 等 POPs 的新排放源。

3 结论

a) 台州椒江和金清闸海湾 2387-PCDD/Fs 毒性当量浓度(以 WHO₂₀₀₅-TEQ 计,下同)中位值分别为 3.18 和 1.91 ng/kg, dl-PCBs 毒性当量浓度分别为 0.26 和 0.62 ng/kg, $w(\sum \text{PBDEs})$ 分别为 22.5 和 19.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 处于我国和全球河流(海湾)表层沉积物 POPs 污染的中等水平, 低于其他电子废物拆解地等严重污染区。

b) 椒江 $w(2387\text{-PCDD/Fs})$ 高于金清闸海湾, 而 $w(\text{dl-PCBs})$ 低于金清闸海湾, 2 个区域的 $w(\text{PBDEs})$ 相当。表明 2 个区域的 2387-PCDD/Fs、dl-PCBs 和 PBDEs 来源和排放途径并不一致。其中椒江 YTZ 采样点 2387-PCDD/Fs 和 dl-PCBs 毒性当量浓度远高于其他采样点, 表明化工园区存在 2387-PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的排放源, 因此台州在发展转型过程中出现的 POPs 新排放源应引起重视。

c) 除 YTZ 采样点外, 椒江和金清闸海湾表层沉积物中的 2387-PCDD/Fs 主要与燃煤过程有关; dl-PCBs 主要来源于历史上多氯联苯工业品使用的残留或电子废物拆解活动; PBDEs 来源于多溴联苯醚工业品的使用残留或电子废物拆解活动。

d) 椒江和金清闸海湾表层沉积物中 2387-PCDD/Fs 的总毒性当量浓度以及 YTZ、JJS、JJX 和 HL5 采样点的总毒性当量浓度均较高, 表明椒江和台州海湾沉积物 2387-PCDD/Fs 和 dl-PCBs 具有一定的生态风险, 应引起重视。

参考文献(References):

- [1] QUASS U, FERMANN M, BRÖKER G. 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]. Geneva: WHO, 2013 [2013-12-03]. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc88.html>.
- [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] UNEP. 2001 Stockholm convention on persistent organic pollutants [EB/OL]. 2011 [2013-12-01]. <http://chem.pops.int/Convention/tabid/54/language/en-US/Default.aspx#convtext>.
- [5] LI Huiru, FENG Jialiang, SHENG Guoying *et al.* The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China [J]. *Chemosphere* 2008, 70(4): 576-583.
- [6] XING Guanhua, LIANG Ying, CHEN Lingxuan *et al.* Exposure to PCBs, through inhalation, dermal contact and dust ingestion at Taizhou, China: a major site for recycling transformers [J]. *Chemosphere* 2011, 83(4): 605-611.
- [7] GAO Shutao, HONG Jianwen, YU Zhiqiang *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in surface soils from e-waste recycling areas and industrial areas in South China: concentration levels, congener profile and inventory [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(12): 2688-2696.
- [8] TIAN Mi, CHEN Shejun, WANG Jing *et al.* Brominated flame retardants in the atmosphere of e-waste and rural sites in southern china: seasonal variation, temperature dependence, and gas-particle partitioning [J]. *Environ Sci Technol* 2011, 45: 8819-8825.
- [9] 杨延梅, 陶义, 唐阵武, 等. 典型电子废物焚烧区水生生物多溴联苯醚累积特征 [J]. *环境科学研究* 2013, 26(4): 439-445. YANG Yanmei, TAO Yi, TANG Zhengwu *et al.* Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in aquatic species from the typical e-waste burning site [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(4): 439-445.
- [10] ZHANG Ting, HUANG Yeru, CHEN Shejun *et al.* PCDD/Fs, PBDD/Fs, and PBDEs in the air of an e-waste recycling areas (Taizhou) in China: current levels, composition profiles, and potential cancer risks [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14: 3156-3163.
- [11] LIU Hanxia, ZHANG Qinghua, WANG Yawei *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.
- [12] HU Jianying, WAN Yi, SHAO Bing *et al.* Occurrence of trace organic contaminants in Bohai Bay and its adjacent Nanpaiwu River, North China [J]. *Marine Chemistry* 2005, 95: 1-13.
- [13] 罗勇. 有害电子废物回收活动造成的环境多溴联苯醚和重金属污染研究 [D]. 广州: 中山大学, 2007.
- [14] REN Man, PENG Ping'an, CHEN Deyi *et al.* Patterns and sources of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in surface sediments from the East River, China [J]. *J Hazard Mater* 2009, 170(15): 473-478.
- [15] ZHANG Qinghua, JIANG Guibin. 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.

- [16] ZHANG Haijun ,NI Yuwen ,CHEN Jiping ,*et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soils and sediments from Daliao River Basin ,China[J]. *Chemosphere* 2008 ,73(10) : 1640-1648.
- [17] LI Feipeng , ZHANG Haiping , MENG Xiangzhou , *et al.* Contamination by persistent toxic substances in surface sediment of urban rivers in Chaohu City ,China [J]. *J Environ Sci* ,2012 ,24 (11) : 1934-1941.
- [18] GAO Lirong ,ZHENG Minghui ,ZHANG Bing ,*et al.* Declining polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans levels in the sediments from Dongting Lake in China [J]. *Chemosphere* 2008 , 73(S1) : 176-179.
- [19] SUN Y Z ,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.
- [20] LARSON J C. Risk assessment of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins , polychlorinated dibenzofurans , and dioxin-like polypolychlorinated biphenyls in food [J]. *Molecular Nutrition & Food Research* 2006 50: 885-896.
- [21] ZHANG Sukun ,PENG Ping'an ,HUANG Weilin ,*et al.* PCDD/PCDF pollution in soils and sediments from the Pearl River Delta of China [J]. *Chemosphere* 2009 75(9) : 1186-1195.
- [22] ZHANG Haijun ,ZHAO Xiaofeng ,NI Yuwen ,*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.
- [23] KIM K S ,LEE S C ,KIM K H ,*et al.* PCDD/Fs ,dioxin-like PCBs and HCB in sediments from the Han river , Korea [J]. *Chemosphere* 2009 75: 580-587.
- [24] NUNES M ,MARCHAND P ,VERNISSEAU A ,*et al.* PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in sediment and biota from the Mondego Estuary (Portugal) [J]. *Chemosphere* 2011 83(10) : 1345-52.
- [25] SSEBUGERE P ,KIREMIRE B T ,HENKELMANN B ,*et al.* PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in surface sediments from Lake Victoria , East Africa [J]. *Sci Total Environ* 2013 454/455: 528-533.
- [26] SHEN Min ,YU Yijun ,ZHENG Gene , *et al.* Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the Yangtze River Delta [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2006 , 52(10) : 1299-1304.
- [27] ZHOU Peng ,LIN Kuangfei ,ZHOU Xiaoyu ,*et al.* Distribution of polybrominated diphenyl ethers in the surface sediments of the Taihu Lake ,China [J]. *Chemosphere* 2012 88(11) : 1375-1382.
- [28] CHEN Laiguo ,HUANG Yumei ,PENG Xiaochun ,*et al.* PBDEs in sediments of the Beijiang River ,China: levels ,distribution ,and influence of total organic carbon [J]. *Chemosphere* 2009 76(2) : 226-231.
- [29] MOON H B ,CHOI M K ,YU J ,*et al.* Contamination and potential sources of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water and sediment from the artificial Lake Shihwa ,Korea [J]. *Chemosphere* , 2012 88(7) : 837-843.
- [30] KWAN C S ,TAKADA H ,MIZUKAWA K ,*et al.* Sedimentary PBDEs in urban areas of tropical Asian countries [J]. *Mar Pollut Bull* 2013 76(1/2) : 95-105.
- [31] RICHMAN L A ,KOLIC T ,MACPHERSON K , *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in sediment and caged mussels (*Elliptio complanata*) deployed in the Niagara River [J]. *Chemosphere* 2013 92(7) : 778-786.
- [32] LEE R 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 UK [J]. *Environ Sci Technol* 2005 39: 1436-1447.
- [33] BA Te ,ZHENG Minghui ,ZHANG Bing ,*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.
- [34] ZHENG Minghui , BAO Zhicheng , ZHANG Bing , *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in paper making from a pulp mill in China [J]. *Chemosphere* 2001 44(6) : 1335-1337.
- [35] 中国市县招商网. 台州市椒江区岩头工业园区 [EB/OL]. 2011 [2013-12-01]. <http://www.zgsxzs.com/a/20111028/65694.html>.
- [36] 中国台州网. 椒江岩头工业区一企业违规排污被查 [EB/OL]. 台州: 中国台州网 ,2013 [2013-12-01]. http://www.taizhou.com.cn/news/2013-04/10/content_1064877.html.
- [37] 张亮 ,廖海清 ,郭建阳 ,等. 成渝经济区河流表层沉积物中多溴联苯醚的分布特征 [J]. *环境科学研究* 2011 24(8) : 842-849. ZHANG Liang ,LIAO Haiqing ,GUO Jianyang ,*et al.* Distribution characteristics of polybrominated diphenyl ethers in surface river sediments from the Cheng-Yu Economic Zone [J]. *Research of Environmental Sciences* 2011 24(8) : 842-849.
- [38] CCME Canadian environmental quality guidelines for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans(PCDD/Fs) [EB/OL]. 2013 [2013-12-03]. <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/275>.
- [39] US EPA. US EPA Interim report on data and methods for assessment of 2378-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin risks to aquatic life and associated wildlife [EB/OL]. 2013 [2013-12-03]. http://www.epa.gov/raf/publications/pdfs/DIOXIN_RISKS_AQUATIC_LIFE_AND_WILDLIFE_1993.PDF.

(责任编辑: 郑朔方)