DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.09.2015031604

林娜娜, 单振华, 朱崇岭, 等. 清远某电子垃圾拆解区河流底泥中重金属和多氯联苯的复合污染[J].环境化学, 2015, 34(9): 1685-1693 LIN Nana, SHAN Zhenhua, ZHU Chongling, et al. Heavy metal and PCB contamination in river sediments of an E-waste recycling site in Qingyuan City[J].Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1685-1693

清远某电子垃圾拆解区河流底泥中重金属和 多氯联苯的复合污染*

林娜娜1 单振华1 朱崇岭1 任 源1,2**

(1. 华南理工大学环境与能源学院,广州,510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室,广州,510006)

摘 要 通过采集清远某电子垃圾拆解区 6 个点位沉积物样品,测定底泥的 pH、有机质、4 种阴离子、重金属和多氯联苯的含量,研究电子垃圾对附近河流产生的影响及危害.采用原子吸收、离子色谱、气相色谱质谱联用(GC/MS)分析底泥中重金属、阴离子、PCBs(Polychlorinated biphenyls)的含量.结果显示,排污两点表层底泥的有机质含量达到 11.73%和 11.34%;4 种阴离子含量为:SO²₄>Cl⁻>F⁻>NO³₃,SO²₄ 和 Cl⁻的浓度在排污口表层含量高达 320 mg·kg⁻¹和 60 mg·kg⁻¹,阴离子含量随深度的增加而降低;排污口表层底泥的重金属 Cd、Ni、Pb、Cu、Zn、Cr 的含量最高分别能达 50.87、967.89、5571.75、15673.09、10075.26、2253.86 mg·kg⁻¹,超出《国家土壤环境质量标准》(GB15618—1995)三级标准;沉积物中 PCBs 含量在 0.36—3.160 μg·g⁻¹,以三—五氯为主,约占总量的 70%,生态风险大于 50%,毒性风险较高.Cd 和 PCBs 是最主要的生态风险因子,在排污口两点除 Cd 和 PCBs 外,Pb 和 Cu 的生态风险也很强,RI 值高达 5000 以上,具有极强的生态危害性. 关键词 电子垃圾,盐分,重金属、多氯联苯。

Heavy metal and PCB contamination in river sediments of an E-waste recycling site in Qingyuan City

LIN Nana¹ SHAN Zhenhua¹ ZHU Chongling¹ REN Yuan^{1,2**}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China

2. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: The contents of organic matter(OM), anions, heavy metals and polychlorinated (PCBs) in sediments from 6 sampling sites in an E-waste recycling site in Qingyuan City were analyzed to investigate the impact of electronic waste on the nearby river. GFAA, ion chromatography, and gas chromatography /mass spectrometry (GC / MS) analysis were used to measure the contents of heavy metals, anions, and PCBs in the sediments. The results showed that the OM contents of the surface sediment at the sewage discharge point reached 11.73% and 11.34%, the contents of four anions are in the following order: $SO_4^{2-} > CI^- > F^- > NO_3^-$, and the contents of SO_4^{2-} and CI^- were up to 320 mg·kg⁻¹, 60 mg·kg⁻¹. Sulfate concentration was very high at the surface of outfall and all the anion contents decreased with depths. The concentration of Cd, Ni, Pb, Cu, Zn, Cr in the sewage creek up to 50.87, 967.89,5571.75,15673.09,10075.26,2253.86 mg·kg⁻¹, above the "National Soil Environmental Quality Standards" (GB15618—1995) Grade II ; PCBs contents were sediments are $0.36-3.160 \ \mu g \cdot g^{-1}$, and the contents of tri- to penta-chlorobiphenyl are more than 70% of the

²⁰¹⁵年3月16日收稿.

^{*}国家自然科学基金 (51178190);国家自然科学基金重点项目(21037001);教育部留学回国人员基金及广州市科技计划项目 (2013J4100107)资助.

^{* *} 通讯联系人, Tel:020-39380588; E-mail: ceyren@scut.edu.cn

total PCBs, which have a higher risk of toxicity. Cd and PCBs are the most important ecological risk factors, in addition to the sewage outfall points Cd and PCBs, the ecological risks of Pb and Cu is also very high in the sewage outfall points, and the ecological risk indexes (IR) are up to 5000. **Keywords**: E-waste, salinity, heavy metals, PCBs.

电子垃圾拆解引起的环境污染和生态风险已成为全球关注的热点问题,作为电子垃圾输入国,尤其 是在广东、浙江两省形成了多个较大规模的电子垃圾拆解区.电子垃圾在拆解过程中,工人采用酸碱浸 泡、加热熔化、焚烧等方式提取电子垃圾中有用物质,导致大量的有毒有害重金属(Cd、Pb、Cu和Hg等) 以及有机污染物如多环芳烃、多氯联苯、多溴联苯、二噁英类物质等进入环境,成为我国环境多氯联苯 (PCBs)污染的重要来源^[1-2].

PCBs 结构稳定,具有高毒性和持久性,自然条件下不易降解.Sinkkonen 等^[3]发现 PCBs 同系物中, 四氯、五氯联苯的降解半衰期为 10 a,六氯和七氯联苯为分别为 18.8 a 和37.67 a,PCBs 一旦进入环境就 会长期存在,被污染的水和土壤很难恢复,而水域沉积物被认为是水环境中 PCBs 的主要归宿之一^[4].管 玉峰^[5]等发现珠江入海口水体中三氯联苯和四氯联苯占多氯联苯总量的 70%以上,约 40%的水样 PCBs 含量高于或接近《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)的限值.储少岗^[6]等人对台州地区 PCBs 污染 情况的研究结果表明,该区域土壤、底泥、水中均可检出 PCBs,在水-底泥-鱼体中高氯取代的 PCBs 同类 物所占比例依次增加.电子垃圾在酸洗过程会有大量重金属溶入废液,危害受纳水体的环境,林文杰^[7] 等对广东贵屿某电子垃圾拆解区附近河流底泥重金属的研究结果发现,底泥和土壤中 Cd、Cr、Cu 和 Pb 均超过《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)二级标准,其中以 Cd 和 Cu 污染最为严重.

由于拆解电子垃圾获利颇丰,在清远龙塘镇聚集着大量的家庭作坊.他们采用最原始的酸泡方式, 溶出大量污染物,造成河流严重污染.已有研究^[8]发现了该地区河流底泥中存在着严重的重金属污染, 但缺少多氯联苯污染程度的数据,尤其缺乏针对该地区河流底泥复合污染研究.因此本文通过测定底泥 的基本性质、重金属和 PCBs 的含量以了解该地区的污染状况,试图分析污染物复合污染对微生物修复 的影响,为该地区的污染控制与修复提供基础数据和策略.

1 材料与方法

1.1 样品采集

龙塘镇地处广东省清远市清城区中部、北江的中下游,属珠江三角洲冲积平原的北端,电子垃圾回 收和拆解活动主要始于上世纪70年代末,周围聚集了电子垃圾拆解小作坊.以龙塘河和其附近的一条 排污小河为基准进行布点,采样点设在水流平缓、冲刷作用较弱的地方,距湿岸3m左右处用重力柱状 采样器(XDB0205)采集1m深的泥水混合物.



Fig.1 Sampling site distribution map

在龙塘河上游 500 m 处选作对照点,在排污小河排污口和汇入口选取两点,记作排污点1、排污

点 2,在汇入口下游 500、1000、1500 m 选取 3 点,记为龙塘河 1、龙塘河 2、龙塘河 3.采集的样本用铝膜密 封于聚乙烯管后,当天送至实验室.将深 30 cm 以上的柱状泥样,自上而下每 10 cm 的断面处(包括最底 层和表层断面)取出约 *h*=0.5 cm 泥样,风干于 4 ℃的冰箱中保存备用.

1.2 试剂

PCBs 混标(AE-00061,购自百灵威试剂有限公司,10 mg·L⁻¹,纯度>98%)包括四氯间二甲苯、 PCB18、PCB28、PCB44、PCB52、PCB101、PCB118、PCB149、PCB170、PCB194、PCB209.丙酮、二氯甲烷、正 己烷均为色谱级,购自上海安谱科学仪器有限公司.阴离子混标(氟离子、氯离子、硝酸根、硫酸根) 1000 mg·L⁻¹.浓度为1000 mg·L⁻¹的 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 标准品.

1.3 实验及分析方法

底泥的基本性质:有机质-重铬酸钾容量法;pH(土水比为1:5)-酸度计法^[9](上海精科PHS-3C).

阴离子的测定:称取 1.00 g 风干土样于 50 mL 离心管,加入 20 mL 0.003 mol·L⁻¹ NaHCO₃-0.0024 mol·L⁻¹ Na₂CO₃提取液,置于摇床上过夜后离心,倾出上清液.重复 1 次,将两次上清液合并,过 0.45 µm 的滤膜 后用离子色谱仪(DIONEXICS-1000)测定.色谱条件:DionexIonPACTM AS16、RFICTM 分析柱(4 mm× 250 mm);DionexIonPacTM AG16、RFICTM 保护柱(4 mm× 50 mm);阴离子淋洗液为 17.5 mmol·L⁻¹ NaOH 溶 液,流量为1.0 mL·min⁻¹;阴离子抑制器电流 87 mA;柱温 30 ℃;进样量为 10 µL.

Na、Mg、Ca、K元素:样品风干后,去除砂砾、植物碎屑等,充分研磨后过200目筛,用X-射线荧光光 谱仪(岛津XRF-1800)测定其氧化物的含量,再加以换算.

重金属的测定:采用 HCl-HNO₃-HClO₄混合酸消解,测定 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 总量.称取 0.5 g 风干的底 泥样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加入 10 mL HNO₃、10 mL HCl、5 mL HClO₄,置于电热板上 100 ℃加 热 1 h,升温至 250 ℃ 蒸干,再加入 5 mL HNO₃、5 mL HCl、2.5 mL HClO₄蒸干,用 5%的 HNO₃定容至 50 mL,0.45 μ m 滤膜过滤后,用原子吸收分光光度计(AA-6300,日本岛津)测定.

多氯联苯的测定:将沉积物风干后,过100目筛^[10],准确称取5±0.01 g.萃取:加入代替物四氯间二 甲苯,用12 mL 正己烷/丙酮(V:V=1:1)混合液超声25 min,离心15 min,重复3次,并将3次萃取液合 并收集于鸡心瓶,旋蒸浓缩至约1 mL;净化:将浓缩液转移至由酸性硅胶和中性硅胶填充的净化柱,用 60 mL 正己烷/二氯甲烷(V:V=1:1)溶液进行洗脱,淋洗液收集于鸡心瓶内,旋蒸至约0.5 mL,溶剂替换 为正己烷,定容至1 mL,在4℃冰箱中保存待测.用气相色谱/质谱联用仪(Thermo DSQ2)测定.色谱条 件:CD-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,CNW);载气(He)流量为1.0 mL·min⁻¹(恒流);脉冲不分 流进样;进样口温度280℃;柱箱程序升温为80℃保持1 min,以15℃·min⁻¹升至220℃,保持2 min;以 3℃·min⁻¹升至290℃,保持5 min;离子源温度230℃;质量扫描范围50—650 amu;溶剂延迟4 min;进样 2 μL.PCBs定性主要通过对10 mg·L⁻¹的混标进行全扫描测定,根据色谱保留时间,比对标样质谱图和 质谱谱库,若相似度超过90%,可鉴定为此物质.PCBs定量主要根据峰面积采用五点校正曲线法进行. 将10 mg·L⁻¹的混标用正己烷配制100,200,500、1000、2000 mg·L⁻¹标准系列溶液,进行 GC-MS 测定.根 据上述方法对此次研究的29个样品设置3个平行样进行回收率实验,结果显示90%的样品回收率指示 物的回收率在70%—110%,方法的回收率和标准偏差均在 USEPA610 限定的范围之内.以上测定每个 样品均为3个平行样,取平均值用于结果分析.

2 结果与讨论

2.1 底泥基本性质

底泥是水体生态系统的重要组成部分,是水体的营养物、污染物的汇和源.有机质是底泥中极为重要的自然胶体之一,是重金属、有机物等污染物发生吸附、分配和综合作用的活性物质,能够反映有机营养程度^[11].按 1.3 节的方法测定了底泥有机质、pH 值和容重等性质,结果见表 1.由表 1 看出,龙塘河对照点有机质含量在 4%左右,在 0—30 cm 的有机质含量基本不变.而排污点 1、点 2 表层底泥的有机质含量达到 11.73%和 11.34%,远远超出对照点.另外,研究发现龙塘河下游各点有机质含量在 0—30 cm 深度内随深度增加而降低,但其含量变化不大,都在 2%左右.已有研究^[12-13]发现,POPs 与有机质含量密切

34 卷

相关,有机质含量越高,对 POPs 的吸附作用越强.这是因为龙塘镇的电子垃圾主要来源于美国、欧盟、日 韩以及国内废弃的电路板、打印机、显示器等电子产品,当地居民采用粗放式的处理方式对电子垃圾拆 解.对粗电线采用剥离回收重金属,细电线采用焚烧的方式回收重金属;对热塑性的塑料加热切片,热固 性的直接回收;对印刷电路板采用加热熔融提取芯片及电子元件,随后将其溶解在在酸液液中提取黄 金.焚烧和酸洗过程会释放大量重金属,塑料中含有大量的阻燃剂,在粉碎、加热、焚烧过程同样释放出 大量有机污染物,如多环芳烃、多氯联苯、多溴联苯、二噁英类物质,有机质可对这些物质产生吸附作用, 这就预示着有机质含量高的地方可能存在严重的有机污染,之后将测定 PCBs 含量以验证这一推测.

Table 1 Organic matter, pri and burk density at different depths of sediments										
地点	深度/cm	有机质/%	pH	$ ho(\mp)/$ (g·cm ⁻³)	地点	深度/cm	有机质/%	рН	$ ho(\mp)/$ $(g\cdot cm^{-3})$	
	0	4.68	5.84	1.01		0	2.84	6.27	1.24	
对照点	10	4.19	5.68	1.24	龙塘河1	10	2.78	6.38	1.29	
	20	3.52	5.46	1.10		20	2.34	6.43	1.31	
	30	3.39	5.63	1.15		30	1.72	6.49	1.29	
	0	11.73	6.78	0.94		0	2.29	6.13	1.40	
排污点1	10	2.70	6.83	1.18	龙塘河 2	10	2.17	6.35	1.24	
	20	2.33	6.93	1.13		20	1.95	6.47	1.22	
	30	2.22	6.83	1.15		30	1.87	6.54	1.29	
	0	11.34	6.5	0.95		0	2.26	6.41	1.32	
排污点 2	10	2.61	6.68	1.02	龙塘河 3	10	1.97	6.44	1.43	
	20	2.36	6.81	1.19		20	1.92	6.11	1.24	
	30	2.4	6.75	1.13		30	1.48	6.26	1.21	

表 1	不同深度底泥的有机质、pH 及容重	
-----	-------------------	--

底泥的 pH 能够影响微生物的活性,极端酸碱环境均对底泥微生物造成不利影响,使酶活性降低, 中性条件更有利于底泥中微生物的生长.对照点的 pH 值在 5.6 左右,其他点的值在 6.1—6.8,略高于对 照点,为中性偏弱酸底泥,适合细菌的生长.通过对底泥的干密度(土壤容重)测定,发现排污小河表层的 两点,密度明显小于其他点,这也是其有机质含量很高造成的.

2.2 底泥盐分的分布特征

底泥是水环境研究中的一个重要对象,其中阴离子的含量在一定程度上反映了环境污染状况^[15], 图 2 为不同点样品 0—40 cm 阴离子的含量.

4种阴离子的含量:SO₄²⁻>Cl->F->NO₃⁻,以SO₄²⁻、Cl-为主,SO₄²⁻和Cl-在排污口表层含量分别高达 320 mg·kg⁻¹和60 mg·kg⁻¹,尤其是SO₄²⁻含量在排污小河的表层远远超出对照点,同时随深度的增加降低^[14].SO₄²⁻有明显分布特征:在排污点1、排污点2的表层含量异常高,在龙塘河下游500 m(龙塘河1) 处含量依然远超出对照点,NO₃ 在排污点1、排污点2的含量也高于对照点.这主要是因为电子垃圾在拆 解过程主要利用浓硫酸、硝酸或王水等强酸将电路板中的金属溶解以取得贵重金属,产生的大量含酸废 水排入附近河流,影响河流生态.Cl⁻、F⁻的含量主要是排污口处表层高出对照点,且随深度的增加含量 减少,主要是由于电子垃圾中含有大量含氟或含氯塑料,在拆解过程中会溶出^[16],阴离子的污染分布与 重金属的污染分布规律相似,说明两者有很大的相关性.微生物在有机物污染和重金属污染的治理中有 重要作用,微生物可通过自身的生长代谢活动降低底泥中的重金属和有机污染物含量,高浓度的有机质 能够为微生物提供生长所需的营养,SO₄²⁻的存在可使底泥形成硫酸盐还原环境,pH 值在 6.2—7.5 时, 硫酸盐还原菌可将 SO₄²⁻还原成 H₂S,与河水中的重金属作用生成硫化物沉淀,使重金属富集在底泥中, 此外已有研究发现硫酸盐还原环境对微生物的厌氧脱氯有促进作用^[17],因此在进行原位修复时,可采 用硫酸盐还原菌来固定、钝化重金属并同时进行还原脱氯. 25 г

20

F

⊠0 cm

ZZZ 10 cm

77/ 20 cm





图 2 不同点位及深度阴离子含量 Fig.2 Anion contents in different levels and depths of the sediments

盐度影响重金属的释放,除阴离子外,钙、镁、钾、钠等底泥中主要的盐基离子,也影响着底泥的酸碱 度以及养分状况.底泥中阳离子可与重金属竞争吸附位点,部分发生交换,从而增加重金属的有效态.已 有研究^[18]发现,Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺均可增加重金属的有效态含量,其中 Ca²⁺使重金属有效态增幅最大, Mg²⁺次之,Na⁺、K⁺最小.在前期的研究^[19]中发现 Pb 和 Cd 的活性形态含量相对 Zn 和 Cu 较低一些,Cr 的活性态含量最低,为探究阳离子与重金属的关系,对各点表层及 20 cm 处的样品测定 Na、Mg、Ca、K 等 4 种元素,结果见表 2.由于该处底泥的 pH 偏酸性,所以多种元素主要以阳离子态存在.各点 Na⁺表层含 量略高于 20 cm 处,排污小河两点表层 K⁺的含量明显低于背景值,这两种离子对底泥中重金属的有效 态影响较小.Mg2+在排污两点表层含量明显高于整个流域,这可能是由于 Mg2+与高浓度的重金属离子发 生离子交换,附着在底泥中.Ca²⁺的含量在排污小河表层两点含量异常的高,这是因为钙是生物积累元 素,随着生物有机质积累而发生表聚,而且高浓度的 Ca²⁺可增加底泥中重金属的有效态.从总体上看,排 污口表层阳离子含量明显不同于其他点,在汇入排污污水后,下游的阳离子含量与背景也有变化,排污 小河两点表层高浓度的 Ca²⁺、Mg²⁺可增加重金属的有效态,也需在原位修复时给予关注.

))
)

Table 2 Anion contents in different depths of the sediments $(g \cdot kg^{-})$												
地点	背景		排污点1		排污点 2		龙塘河1		龙塘河 2		龙塘河 3	
元素	$0 \mathrm{cm}$	$20 \ \mathrm{cm}$	$0 \mathrm{cm}$	$20 \ \mathrm{cm}$	$0 \mathrm{cm}$	$20\ \mathrm{cm}$	$0 \mathrm{cm}$	$20 \ \mathrm{cm}$	$0 \mathrm{cm}$	$20 \ \mathrm{cm}$	$0 \mathrm{cm}$	20 cm
Na ⁺	3.41	2.89	4.97	2.82	2.44	2.15	1.78	2.22	5.56	2.44	4.3	2.22
Mg^{2+}	1.62	1.32	6.24	1.98	8.16	2.1	2.46	4.92	2.04	4.14	2.04	4.2
Ca ²⁺	2.35	1.71	58.93	1.28	67.14	1.64	2.42	3.07	4.78	3.07	3.57	3.78
K^+	14.85	14.52	9.7	20.49	6.97	19.41	19.83	21.24	25.72	20.08	29.54	20.82

重金属污染特征 2.3

底泥中重金属是具有潜在生态危害的污染物,对生物和人体具有毒性效应,生物不能降解.重金属

的迁移与释放与 pH 值、溶解氧和无机盐离子有关.为研究河流底泥中重金属的危害程度,考虑其在河流 底泥中的迁移性,选取各点表层及 20 cm 处的底泥对 Cd、Ni、Pb、Cu、Zn、Cr 等 6 种重金属进行测定,结果 见表 3.排污口表层底泥的重金属 Cd、Ni、Pb、Cu、Zn、Cr 的含量最高分别能达 50.87、967.89、5571.75、 15673.09、10075.76、2253.86 mg·kg⁻¹,排污小河两点表层重金属含量大大超过《国家土壤环境质量标准》 (GB15618—1995)三级标准(Cd-1.0、Ni-200、Pb-500、Cu-400、Zn-500、Cr-400 mg·kg⁻¹):Cd 的含量分别是 三级标准的 50 倍和 47 倍;Ni 的含量约是 4.8 倍和 2.2 倍;Pb 的含量约是 8 倍和 11 倍;Cu 的含量约是 39 倍和 16.4 倍;Zn 的含量约是 20 倍和 15 倍;Cr 的含量约是 5.6 倍和 3.3 倍.从宏观上看,排污小河重金 属的含量很高,随着排污小河的汇入,龙塘河 1 处重金属的含量明显增加,到其下游龙塘河 2 处逐渐减 少,而到龙塘河 3 处重金属含量基本恢复到未流经排污小河的对照点的含量.这表现出重金属的迁移和 沉积存在动态平衡,迁移与沉积量与流速与水流的湍动相关.龙塘河 1、龙塘河 2 处重金属含量高于对照 点的值,这说明排污小河中重金属在随河水流动的过程有一定的迁移性;而排污小河 1、2 两点重金属含 量明显高于其他采样点,尤其是表层的含量,流至下游龙塘河 3 处重金属含量基本恢复到未流经排污小 河的对照点,由此可看出大部分重金属还是沉积在底泥中.从垂直水平看,表层重金属含量高于 20 cm 深度处的含量,尤其是排污小河两点处,这是因为重金属很容易被水体中的悬浮物或沉积物所吸附、络 合或共沉淀而富集在底泥的表层中.

Table 3 The heavy metal contents at different depth of the sedimentpoints $(mg \cdot kg^{-1})$									
采样	点	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn	Cr		
· 가나 마까 는	0 cm	1.39	235.52	248.39	680.87	189.63	97.68		
利照点	20 cm	0.93	279.64	112.09	202.37	98.28	80.53		
排沄占 1	0 cm	50.87	967.89	4000.65	15673.09	10075.76	2253.86		
排行员 I	20 cm	12.93	172.78	259.00	1498.46	451.47	81.86		
排沄占 2	0 cm	47.14	452.16	5571.75	6560.87	7488.93	1321.76		
3HF15点 2	20 cm	17.64	158.29	105.83	890.45	257.49	386.78		
龙塘河 1	0 cm	2.91	293.19	264.11	1174.76	682.71	71.59		
元/6117 1	20 cm	2.26	209.39	212.75	188.34	223.56	67.65		
龙 塘河 2	0 cm	1.78	229.30	218.42	812.85	561.72	72.63		
元/6117 2	20 cm	0.78	193.73	250.45	196.34	150.64	56.95		
龙 塘河 3	0 cm	1.61	410.82	263.35	570.37	158.56	78.37		
龙塘何 5	20 cm	0.89	189.29	135.76	165.78	143.47	46.79		

表3 不同点位及深度重金属含量(mg·kg⁻¹)

对照图 2,发现重金属的分布特征与 SO₄²⁻、有机质含量呈正相关.虽有研究发现在开放的连续振荡的 体系中重金属释放量随盐度的增加而增加, Mg²⁺和 SO₄²⁻ 的增加都会增加重金属的释放, 但这相对底泥 中的重金属总量仍是小部分^[20].此外底泥中的有机质在微生物的作用下, 分解的中间产物可聚合成高 分子有机物, 可与重金属离子发生有机络合作用^[21], 因此排污点 1、排污点 2 表层高浓度的有机质也对 重金属起了一定的固定作用.

2.4 多氯联苯的污染特征

按 1.3 节方法分析不同点及不同深度的 29 个样品中 PCBs 的含量,结果见图 3.29 个样品的 PCBs 含量在 0.36—3.160 μg·g⁻¹,远远超出胶州湾东岸浅层底泥^[22]、第二松花江底泥^[23]和太湖表层沉积 物^[24]中 PCBs 的含量.从图 3 可以看出在各点三—八氯都有检测到,大部分点 PCBs 以三—五氯为主,占 PCBs 总量的 70%左右,这与已有报道的 PCBs 以低氯为主相一致,同时也与电子垃圾拆解物中多氯联 苯主要含有三—五氯 PCBs 吻合^[25].

在排污点1处,七氯联苯含量最高,随着深度的增加其含量降低,三—五氯相对百分含量增加,并且 总量降低.这一方面是因为低氯代的 PCBs 同系物水溶解度高,更容易向深层迁移,而高氯代 PCBs 同系 物向深层扩散能力弱,因此在纵向上分布比较稳定^[26];另一方面高氯代 PCBs 在河流沉积物中可作为微 生物呼吸的电子受体,利用微生物进行还原脱氯^[27].微生物在厌氧环境将七氯联苯脱氯成五氯或四氯 联苯,五或四氯联苯进一步脱氯成三氯联苯,而厌氧脱氯一般发生在含四氯及四氯以上的多氯联苯,因此在10 cm处三氯联苯的含量增加.而在其更深处,多氯联苯的总量下降,而由于多氯联苯本身具有疏水性,在底泥中很难向下方迁移.对照点表层底泥中 PCBs 含量相对其他地方较低,在排污小河含量很高,随着排污小河的汇入,在龙塘河1、龙塘河2多氯联苯的含量明显增加,这是由于整条河流处在电子垃圾拆解区,经过长期积累对照点已含有一些 PCBs,当含有大量 PCBs 的排污小河污水汇入后,使得龙塘河下游 PCBs 的含量增加.而龙塘河3 PCBs 的含量明显降低,这是由于 PCBs 是疏水性物质,易附着在颗粒物上,随着流水的运动会沉积在河底,此外三—五氯总百分比稍有增加,尤其三氯联苯的比例明显增加,这是因为在河流沉积物这个厌氧环境下,某些厌氧微生物在长期的生存过程中,为适应环境具备了一定脱氯能力,把高氯联苯作为电子受体发生还原脱氯生成低氯联苯.





2.5 沉积物的生态风险评价

为评价多氯联苯存在的潜在风险,已有研究^[25]对 PCBs 的 11 种单体采用 2 种不同方法进行潜在风 险评价,生态风险值评估与效应含量标准法所得结果一致.本文采用 Long 等^[28] 对北美海岸和河口沉积 物总结出的沉积物环境质量评价标准进行评价,对各个采样点综合评价结果见表 4.其中 ERL 表示低毒 性效应值(22.7 ng·g⁻¹),当沉积物中 PCBs 小于 ERL,则生态风险小于 10%; ERM 表示毒性效应中值 (180 ng·g⁻¹),当沉积物中 PCBs 大于 ERM,则生态风险大于 50%.由表 4 可知,整个龙塘河流域 PCBs 平 均值和最大值含量均超出 ERM,尤其是排污点 1、2 最大值含量超出 ERM 值 13 倍以上.虽然龙塘河 3PCBs 含量已基本恢复到对照点的含量,但仍超出 ERM 值 5 倍,其生态风险大于 50%,应引起相关部门 重视.除此之外,McDonald^[29]等通过对不同评价方法进行评估,将其毒性划分为为临界效应含量(TEC, 35 ng·g⁻¹)、中等效应含量(MEC,340 ng·g⁻¹)、极端效应含量(EEC,1600 ng·g⁻¹).若评价目标没有超过 TEC,基本认为无毒性,如果含量大于 EEC,可以认为毒性风险较高,介于两者之间的 MEC 风险百分比 大于 50%.根据此标准分析,本文研究的 10 种单体的含量一般占实际含量的 20%—50%^[30],即使将其含量只放大两倍,除对照点和龙塘河 3 的 PCBs 含量的平均值在 MEC 与 EEC 之间,毒性风险比大于 50%; 其他点的 PCBs 含量的平均值、最大值均超出 EEC 值,毒性风险较高,应引起重视.通过这两种评价可 知,整个龙塘河流域中沉积物的 PCBs 各项指数较高,毒性风险较高,而且 PCBs 的迁移性和生物积累性 使其难以在自然条件下降解,因此该地区的污染应引起重视.

为研究重金属与多氯联苯复合污染的综合生态风险,考察其对河流底泥的生态危害程度,考虑到重 金属和多氯联苯在底泥表层迁移性较大,在垂直水平上迁移较小,针对河流底泥表层样品采用瑞典学者 Hakanson 提出的生态危害指数法(Risk index,RI)^[31]计算 Cd、Pb、Cu、Zn、Cr、ΣPCBs 的潜在生态危害系 数(*E_i*)和潜在生态危害综合指数(RI),结果见表 5.根据生态危害指数法标准,分析该地区重金属对当地环境的潜在生态危害可知,生态危害毒性:排污点 1>排污点 2>龙塘河 1>龙塘河 2>对照点>龙塘河 3. 其中排污小河两点 RI 值高达 5000 以上,具有极强的生态危害性;龙塘河 1 的 RI 值为 601.11,生态危害 毒性很强;其他点的 RI 值基本处于 300—600,属于强危害强度.观察 5 种重金属和 PCBs 对 RI 指数的贡 献,发现 Cd 对 RI 值贡献最突出,在整个龙塘河流域都有很强的生态危害毒性;其次是 Cu、Pb,尤其是在 排污小河两点处,3 种重金属的 *E_i* 值远远大于 320,具有极强的生态危害性;Zn 和 Cr 在排污小河两点处 生态危害强,在其他点只有轻微的生态危害;PCBs 的生态危害性除对照点和龙塘河 3 处生态危害程度

稍弱,在其他点都有很强的生态危害性,除排污点 1、排污点 2 外, PCBs 对 RI 指数的贡献都很突出.由此可看出在整个流域中, Cd 和 PCBs 是最主要的生态风险因子,在排污口处除 Cd 和 PCBs 外, Pb 和 Cu 的 生态风险也很强.

	Table 4	Toxic evalaution of	of PCBs in surface sediments				
采样点	平均值/	最大值/	生态风险评价				
	$(ng \cdot g^{-1})$	$(ng \cdot g^{-1})$	沉积物环境质量评价标准法	临界效应含量法			
对照点	580.0	889.9					
排污点1	1341.4	2484.4		除对照点和龙塘河 3 的 PCBs 含量的平均值在 MEC 与 EEC 之间,毒性风险比大于 50%; 其他点的最大值大干 EEC.毒			
排污点 2	1368.0	3165.3	所有点的平均值、最大值均大				
龙塘河1	1385.0	1953.6	于 ERM, 生态风险大于 50%				
龙塘河 2	1314.4	1771.3		性风险较高			
龙塘河 3	654.0	1001.1					

表4 沉积物中 PCBs 毒性评估

Table 5 Risk index of	heavy metals	s in t	the sediment
-------------------------------	--------------	--------	--------------

采样点			DI	止太在宝孔庙				
	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	ΣPCBs	Γ ΠΙ	主心厄苦住反
对照点	83.40	49.67	113.47	2.37	3.25	83.86	336.04	强
排污点1	3052.21	800.13	2612.18	125.94	75.12	233.96	6899.54	极强
排污点 2	2828.42	1114.35	1093.47	93.61	44.05	298.11	5472.00	极强
龙塘河1	174.66	52.82	195.79	8.53	2.38	166.98	601.11	很强
龙塘河 2	106.84	43.68	135.47	7.02	2.42	166.98	462.38	强
龙塘河 3	96.68	52.67	95.06	1.98	2.61	83.98	332.91	强

3 结论

(1)龙塘河底泥中有机质含量在 0—30 cm 深度内随深度增加而降低,但其含量变化不大;而排污点 1、2 表层底泥的有机质含量远远高出其他点的含量.

(2)电子垃圾经过酸洗,产生大量含酸废液,排污小河两点表层底泥中阴离子以 SO₄²⁻、Cl⁻为主,尤 其是 SO₄²⁻浓度在排污口表层含量很高,随深度的增加而降低;表层重金属含量大大超出《国家土壤环境 质量标准》(GB15618—1995)三级标准;在浅层(0—40 cm)区域,PCBs 随着深度的增加而浓度降低,以 三—五氯为主,占 PCBs 总量的 70%左右.

(3)对 PCBs 采取两种风险评价方法得出一致结果,该地区 PCBs 生态风险大于 50%,毒性风险较高.对重金属与 PCBs 的复合污染生态风险评价的结果表明,Cd 和 PCBs 是最主要的生态风险因子,在排污口两点除 Cd 和 PCBs 外,Pb 和 Cu 的生态风险也很强,具有极强的生态危害性.

参考文献

- [1] 陈来国,蔡信德,黄玉妹,等. 废弃电容器封存点多氯联苯的含量和分布特征[J]. 中国环境科学, 2008, 28 (9): 833-837
- [2] Han W J, Feng J L, Gu Z P, et al. Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Taizhou, a major e-waste dismantling area in China [J]. Environmental Sciences, 2010, 22(4): 589-597
- [3] Sinkkonen S, Paasivirta J. Degradation half -life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling[J]. Chemosphere, 2000, 40: 943-949
- [4] 刘静, 崔兆杰, 许宏宇. 土壤和沉积物中多氯联苯(PCBs)的环境行为研究进展[J]. 山东大学学报(工学版), 2006, 36(5): 94-98
- [5] 管玉峰,岳强,涂秀云,等.珠江入海口水体中多氯联苯的分布特征及其来源分析[J].环境科学研究,2011,24(8):866-872
- [6] 储少岗,徐晓白,童逸平. 多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为[J]. 环境科学学报, 1995, 15(4): 423-434
- [7] 林文杰,吴荣华,郑泽纯,等.贵屿电子垃圾处理对河流底泥及土壤重金属污染[J].生态环境学报,2011,20(1):160-163
- [8] 罗勇,余晓华,杨中艺,等.电子废物不当处置的重金属污染及其环境风险评价 I.电子废物焚烧迹地的重金属污染[J].生态毒 理学报,2008,3(01):34-41
- [9] Shen C F, Huang S B, Wang Z J, et al. Identification of Ah receptor agonists in soil of E-waste recycling sites from Taizhou area in China [J]. Environmental Sciences Technology, 42: 49-55
- [10] 陈燕燕, 尹颖, 王晓蓉, 等. 太湖表层沉积物中 PAHs 和 PCBs 的分布与风险评价[J]. 中国环境科学, 2009, 29(2); 118-124
- [11] 余辉,张文斌,卢少勇,等.洪泽湖表层底质营养盐形态分布特征与评价[J].环境科学,2010,31(4):961-968
- [12] Meijer S N, Ockenden W A, Sweetman A, et al. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for global cycling[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(4): 667-672
- [13] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97
- [14] 张爱君,张明普.黄潮土长期轮作施肥土壤有机质消长规律的研究[J].安徽农业大学学报(自然科学版),2002,29(1):60-63
- [15] 顾永祚,黄红.离子色谱法同时测定南河底泥中水溶性无机阴离子[J].四川环境,1989(1):51-57
- [16] 冯加良,赵伟,管晶晶,等.台州电子垃圾拆解区 PM2.5中离子的组成及来源[J].环境化学,2011,30(3):693-697
- [17] 刘世诚,任源,李玲玲,等.河道底泥中四氯双酚 A 的厌氧降解及硫酸盐还原菌对其降解效率的影响[J].环境化学,2014,33 (6):915-922
- [18] 王祖伟, 吉卫星, 张辉. 土壤盐化过程中阳离子对镉的形态的分布影响[J]. 生态环境学报, 2012, 21(6): 1121-2214
- [19] 朱崇岭.珠三角主要电子垃圾拆解地底泥、土壤中重金属的分布及源解析[D].广州:华南理工大学硕士学位论文,2014
- [20] 谢国樑,卢其明,魏小铎,等. 咸潮对重污染底泥中重金属释放的影响[J]. 水土保持学报, 2009, 23(1): 137-140
- [21] 童非,顾雪元.重金属离子与典型离子型有机污染物的络合效应研究[J].中国环境科学,2014,34(7):1776-1784
- [22] 聂海峰,赵东传,刘应汉,等.松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布来源及风险评价[J].环境科学,2012,10:49-55
- [23] 陈燕燕, 尹颖, 王晓蓉, 等. 太湖表层沉积物中 PAHs 和 PCBs 的分布及风险评价[J]. 中国环境科学, 2009, 29(2): 118-124
- [24] 郭京辉, 殷月芬, 郑立, 等. 胶州湾东岸表层沉积物中多氯联苯的分布特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5): 965-972
- [25] 储少岗,杨春,徐晓白,等.典型污染地区底泥和土壤中残留多氯联苯(PCBs)的情况调查[J].中国环境科学,1995,15(3): 199-203
- [26] 崔嵩,杨萌,李一凡.不同土壤类型多氯联苯土壤残留特征变化分析[J].吉林大学学报(地球科学版),2012,42(6):1880-1888
- [27] Mishra K, Sharma R C, Kumar S. Contamination levels and spatial distribution of organochlorine pesticides in soil from India [J]. Ecotoxicology and Environment Safety, 2012, 76: 212-225
- [28] Liu S D, Xia X H, Zhai Y W, et al. Black carbon (BC) in urban and surrounding rural soils of Beijing China: Spatial distribution and relationship with polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)[J]. Chemosphere, 2009, 76(11): 1498-1504
- [29] MacDonald D D, Dipinto L M, Field J, et al. Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2000, 19(5): 1403-1413
- [30] Kannan N, Tanabe S, Okamoto T, et al. Polychlorinated biphenyls in Hong Kong: A congener-specific approach to the study of coplanar PCBs in aquatic ecosystem[J]. Environmental Pollution, 1989, 56(2): 223-225
- [31] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control A sediment to logical approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001