

废弃电容器封存点及旧工业场地多氯联苯的污染特征

吴水平¹, 印红玲², 刘碧莲¹, 王新红¹, 洪丽玉¹

(1. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005; 2. 成都信息工程学院资源环境学院, 成都 610225)

摘要: 研究了四川资阳机车厂废弃电力电容器封存点与旧工业场地土壤与降尘中 28 种多氯联苯 (PCBs) 的污染水平与组成特征。电容器封存山洞未封闭洞口处土壤中 PCBs 含量最高, 28 种 PCBs 的总含量 (\sum PCBs) 达 227 502 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 铸铁车间窗台降尘中也有高残留的 PCBs, \sum PCBs 在 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 封存点和铸铁车间样品中 PCBs 单体含量之间均存在显著的正相关关系 ($P < 0.01$)。高污染样品中 PCBs 的同族体分布均以四氯代 PCBs 为最高, 其次为三氯代 PCBs 和五氯代 PCBs。与封存点土壤相比, 铸铁车间样品中高氯代 PCBs 的贡献更大。12 种类二噁英 PCBs 的毒性当量 (TEQ) 介于 75.43 ~ 24 027 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 远大于电子垃圾拆解区土壤, 但普遍都以 PCB126 的毒性当量贡献占绝对优势。

关键词: 多氯联苯; 电容器封存点; 场地; 类二噁英; 毒性当量

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3277-07

Characteristics of PCBs in a Capacitor Storage Site and an Industrial Brownfield

WU Shui-ping¹, YIN Hong-ling², LIU Bi-lian¹, WANG Xin-hong¹, HONG Li-yu¹

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: The levels and congener patterns of 28 PCBs compounds were investigated in soil and dust fallout collected in a capacitor storage site and an industrial brownfield, respectively in Sichuan Ziyang Locomotive Factory. The highest concentration of the total PCBs (\sum PCBs = 227 502 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) was found in soil collected from the front gate (unsealed) of the capacitor storage tunnel. Very high levels of \sum PCBs, exceed 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, were also found in the dust collected from the window sill of an iron foundry. There were significant positive correlations ($P < 0.01$) among PCB congener concentration in the storage site and the iron foundry samples. The major contribution to the total content of PCBs in the high contaminated samples was tetrachlorinated biphenyls, followed by tri- and penta-chlorinated biphenyls. Hexa- and higher chlorinated biphenyls contributed more to \sum PCBs in the iron foundry than those in the storage site. The total toxicity equivalents (TEQ) of 12 dioxin-like congeners varied in the range of 75.43-24 027 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ and were much higher than those in soils of e-waste recycling sites. However, PCB126 contribute the most to the TEQ in most cases.

Key words: PCBs; capacitor storage site; industrial brownfield; dioxin-like; toxicity equivalents

多氯联苯 (PCBs) 是联合国环境署 (UNEP)《关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约》中第一批受控的 12 种持久性有机污染物之一。我国于 2007 年 4 月 14 日批准了《中国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》, 对列入公约受控清单中的首批 12 种 POPs 逐步进行消减、淘汰和控制。其中, PCBs 的履约目标为: 到 2015 年, 完成示范省在用含多氯联苯装置和已识别高风险在用含 PCBs 装置的环境无害化管理。在 20 世纪 80 ~ 90 年代初, 我国开始对下线和废弃的 PCBs 电力电容器进行集中贮存, 其中不少是以区域或企业独自的行为进行的。因当时存贮条件的限制, 在封存年限内就出现了 PCBs 泄漏污染周围环境的现象^[1, 2]。另外, 一些早期大量使用含 PCBs 的电力电容器的工厂, 在工厂搬迁或废弃后, 旧工业场地中被 PCBs 严重污染的土壤也同样威胁着环境安

全^[3]。因此, 对这些存在安全隐患的电容器封存点和旧工业场地周围环境中 PCBs 的含量和组成进行研究, 不仅有利于及早发现和排除 PCBs 的污染隐患, 也有利于国家履约计划中 PCBs 的清单调查和污染场地的早期处理。

1 材料与方法

1.1 样品采集

土壤样品来自四川省资阳机车厂的废旧电力电容器封存山洞的洞口以及厂区内外的表层土 (0 ~ 20 cm), 降尘样品采集于其铸造分厂车间室内地面尘和室外窗台降尘 (图 1), 采样点位置说明与样品

收稿日期: 2011-01-12; 修订日期: 2011-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40603020); 福建省自然科学基金计划项目 (2009J05106)

作者简介: 吴水平 (1974 ~), 男, 副教授, 主要研究方向为有机污染物界面传输过程, E-mail: wsp@xmu.edu.cn

描述见表 1. 封存山洞紧邻处于铸造分厂厂区内,自 2004 年开始对已下线和损坏的电力电容器(型号有西安电力电容器厂的 RLS 电热电容器、YL 移相电容器和 YLW 移相电容器)进行集中封存,封存的电力电容器约 200 只,目前仍处于封存状态. 因当时工厂有毒废物管理混乱,废弃的电力电容器有部分被个体商贩倒卖到其它地方,存留的废弃电力电容器也没有严格按照规定对封存山洞进行混凝土固封处理,电容器浸渍剂中的 PCBs 泄漏的可能性很大. 铸造分厂在历史上曾大量使用 RLS 型电热电容器,使用过程中因过热而经常性地出现漏油的现象,因 PCBs 具有很强的持久性,生产车间内外降尘及土壤中很可能仍有 PCBs 的残留. 采集到的土壤和降尘样品经风干后,剔除植物碎片和石块,用玛瑙研磨后过 80 目筛,于棕色瓶中冷冻保存至分析.

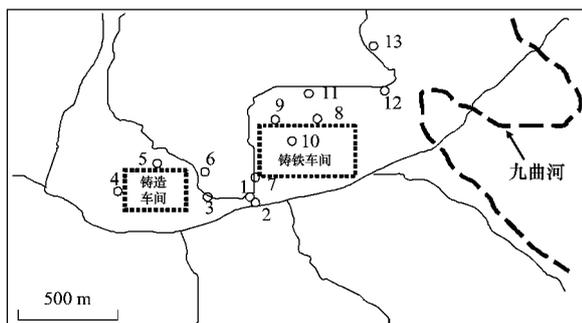


图 1 土壤和降尘点采样示意

Fig. 1 Sampling site of soil and dust fallout

表 1 采样点位置与样品描述

Table 1 Site and sample description

序号	采样位置	样品描述
1	封存山洞(前,未完全封闭)	深色黏土
2	封存口外,路边黄土	黄土
3	封存山洞(后,完全封闭)	深色黏土
4	铸造车间外	黄土
5	铸造车间外(花坛内)	黄土
6	裸露山坡	黄土
7	铸铁车间工频炉外墙边(通风口)	深色褐土
8	铸铁车间电控室外窗台	灰色降尘
9	铸铁车间工频炉外窗台	灰色降尘
10	铸铁车间内	深色灰尘
11	后山山坡	黄土
12	农田	黄土
13	变电站墙外	黄土

1.2 样品处理与分析

称取 2 g 降尘和 20 g 土壤样品,加一定量 PCB30 作回收率指示物,于 60 mL 离心管中用正己烷/丙酮(体积比为 1:1)浸提过夜,再用超声波萃取 3 次,每次 30 min. 离心,合并上清液,转移至分液

漏斗中,加入适量的浓 H_2SO_4 分多次磺化直到上清液透明为止. 将上清液转移至梨形瓶中,旋转蒸发浓缩并转化溶剂为正己烷再浓缩至约 1 mL,用硅胶柱(60 型硅胶 6 g, 3% 去活化)净化,用 35 mL 正己烷淋洗 PCB 组分,蒸发浓缩转移至带刻度的离心管中进一步氮吹至 0.2 mL 左右,加入一定量 PCB204($10 \mu L$, 浓度为 $10 \mu g \cdot mL^{-1}$)作体积校准,转移至带内衬管的进样瓶中冷冻保存($-18^\circ C$)至上机分析.

用 Agilent 6890GC-5973MSD 对样品中的 PCB 进行定性和定量分析(HP-5 MS 柱, $30 m \times 0.25 mm \times 0.25 \mu m$),以高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$)为载气,进样口温度 $240^\circ C$, $1 \mu L$ 不分流进样. 初温 $80^\circ C$,以 $10^\circ C \cdot min^{-1}$ 升至 $160^\circ C$,再以 $2^\circ C \cdot min^{-1}$ 升至 $250^\circ C$,最后以 $5^\circ C \cdot min^{-1}$ 升至 $300^\circ C$,保留 2 min. MSD 使用 EI 电离源($70 eV$),离子源温度 $220^\circ C$,界面温度设为 $280^\circ C$,质量扫描范围 $50 \sim 500 u$,选择离子模式(SIM)检测. 以 PCB 化合物质谱图中几个高丰度的碎片离子作为定性和定量离子,共分析了包括 12 个类二噁英 PCBs(CB81、77、126、169、105、114、118、123、156、157、167 和 189)和 7 个指示性 PCBs(CB28、52、101、138、153、118 和 180)在内的共 28 个 PCB 化合物(AccuStandard, WHO/NIST/NOAA Congener list).

样品分析的同时,以石英砂作空白,以检测操作流程中是否有试剂或器皿的沾污. 每组样品($n = 5$)做 25% 的平行样,以检测分析方法的稳定性(相对偏差 $< 15\%$). 以外标法对样品中的 PCBs 化合物进行定量,最后结果经回收率(空白加标回收率介于 $78\% \sim 92\%$ 之间)和空白校正($0 \sim 1 ng$),结果以 $ng \cdot g^{-1}$ 的形式给出.

2 结果与讨论

2.1 含量与分布

从表 2 中给出的测定结果可以看出,取自电力电容器封存山洞未完全封闭洞口处的 1 号土壤受 PCB 的污染最为严重,残留 PCBs 总浓度($\sum PCBs$)达 $227\ 502.10 ng \cdot g^{-1}$,远超出了文献[4]中 $\sum PCBs 50 \mu g \cdot g^{-1}$ 污染控制标准和加拿大工业用途土壤中 $\sum PCBs 33 \mu g \cdot g^{-1}$ 的指导值^[5],存在破损电容器浸渍剂泄漏的可能. 2 号样品是封存山洞洞口被雨水冲刷出来的黄土,土壤中 PCBs 的总含量为 $3\ 879.62 ng \cdot g^{-1}$,为 1 号土壤中 PCBs 总量的 1.7%,且单个 PCB 化合物的含量与 1 号土壤中

的 PCB 存在显著的正相关关系 ($P < 0.01$, $r = 0.877$) (表 3), 说明 2 号土壤中的 PCBs 主要来自洞口土壤中 PCBs 的淋滤流失. 3 号样品采自封存山洞的后洞口, 洞口被水泥墙完全封闭, 但土壤样品中 PCBs 仍有很高的残留, \sum PCBs 达 $8\ 108.43\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 且单个 PCB 化合物含量与 1 号样品中的 PCB 也存在显著的正相关关系 ($P < 0.01$, $r = 0.797$). 从 1 号、2 号和 3 号土壤样品中含不同氯原子的 PCBs 组成分布看 (图 2), 1 号和 2 号样都以四氯代 PCBs 为主, 分别占 \sum PCBs 的 48.9% 和 57.9%, 而 3 号样中三氯代 PCBs 和四氯代 PCBs 所占比例相当, 分别为 45.3% 和 45.0%, 表明 1 号样受电力电容器中含 PCBs 浸渍剂直接污染的可能性较大, 而 2 号和 3 号样中的 PCB 更多地来自自己污染土壤中 PCBs 的淋滤流失和破损电力电容器中 PCBs 的挥发贡献.

取自铸铁车间外墙附近的土壤 (7 号) 和窗台降尘 (8 号和 9 号) 样品中也存在高残留的 PCBs, \sum PCBs 都已超过 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 2), 且不同样品之间 PCBs 存在显著正相关关系 ($P < 0.01$) (表 3).

PCBs 同族体分布中以四氯代 PCBs 的相对含量为最高 ($>30\%$), 但六氯代 PCBs 及更高氯代 PCBs 的相对含量却明显高于封存点土壤样品 (图 2). 该工厂早期使用含 PCBs 的电力电容器时, 因工艺的落后和操作的 不当, 电力电容器的损坏与泄漏经常发生, 而维修时需要将其浸渍剂全部放空, 修补完成后还要将浸渍剂倒回电容器, 再置于烘箱中进行烘烤以确保不漏才能再次投入生产使用, 但在上述过程中并没有任何的防护措施, 造成电容器在使用和维修过程中都能向周围环境中排放大量的 PCBs. 铸铁车间工频炉通风口附近的土壤、工频炉和配电室外的窗台降尘在早期遭受 PCBs 的严重污染后, 后期未受到明显的外界扰动, 加上 PCBs 本身的持久性特性, 很大程度上保留了当时的污染特征. 10 号样虽取自铸铁车间内, 但 \sum PCBs 仅占窗台降尘中 PCBs 总含量的 0.64% 左右, 且与窗台降尘 PCBs 单体含量之间不存在相关关系 (表 3), 可能与车间内地面灰尘经常被清扫或后期其他污染源输入导致其 PCBs 谱分布被改变有关.

表 2 土壤和降尘样品中 PCB 的含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Table 2 Concentrations of PCBs in soil and dust/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

PCBs	Cl 个数	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号	9 号	10 号	11 号	12 号	13 号
PCB8	2	366.81	3.17	13.98	0.60	0.61	0.46	38.28	131.05	251.76	0.58	0.50	0.49	1.03
PCB18	3	1086.07	32.93	37.46	1.59	1.35	1.31	86.82	250.76	305.60	2.53	—	—	0.82
PCB28	3	43650.93	1094.96	3636.97	7.67	1.69	7.76	1114.76	1920.22	2516.11	13.19	18.78	23.69	7.13
PCB52	4	34955.56	476.27	765.24	4.02	3.01	0.47	520.65	418.74	443.11	2.44	0.47	0.60	1.57
PCB44	4	36350.81	536.50	718.89	4.35	2.45	0.53	591.69	538.30	536.27	6.49	0.86	1.42	6.51
PCB66	4	30408.93	1112.55	2044.63	9.86	5.37	0.73	2621.05	2400.92	2196.79	1.72	0.80	0.83	1.50
PCB81	4	952.81	14.07	13.59	—	0.91	0.43	59.60	75.79	50.78	0.50	1.03	1.98	0.69
PCB77	4	8604.34	106.86	108.12	2.56	1.82	2.07	789.73	774.42	805.86	4.34	4.94	1.11	5.99
PCB101	5	15017.67	144.71	233.70	1.69	0.82	0.75	429.27	325.08	329.22	0.89	0.64	0.84	0.62
PCB118	5	754.33	5.91	10.81	0.86	0.88	0.89	113.94	32.30	38.86	1.54	0.77	0.80	0.84
PCB123	5	20946.77	129.03	220.65	3.28	1.91	1.01	1194.76	1010.65	1193.93	2.06	0.85	1.03	0.75
PCB114	5	1036.75	8.67	11.68	0.82	1.14	2.03	59.69	52.41	65.26	1.19	1.00	0.93	1.03
PCB153	5	16785.66	95.92	133.48	3.07	1.84	1.33	1007.26	895.43	1022.31	0.93	1.39	1.21	0.95
PCB126	5	213.28	1.98	1.94	0.89	0.72	0.72	38.30	22.50	28.60	0.81	0.73	0.74	0.73
PCB105	6	1047.91	13.24	43.93	1.19	1.67	1.18	53.72	225.26	276.85	—	1.78	0.97	1.04
PCB138	6	8712.88	25.38	60.99	1.97	1.70	1.42	648.48	487.27	615.96	0.85	0.73	1.76	0.72
PCB128	6	854.30	7.69	7.91	0.95	1.87	5.04	58.89	77.82	99.62	1.66	5.22	2.30	3.93
PCB156	6	1085.24	5.21	4.31	0.84	1.16	0.77	36.74	99.48	161.46	1.86	2.53	1.36	1.15
PCB157	6	167.42	2.66	1.41	—	—	2.11	109.24	23.81	48.12	0.86	2.32	4.50	1.61
PCB169	6	8.81	15.30	6.18	0.93	1.66	2.53	13.52	10.96	33.56	0.66	1.25	1.03	0.30
PCB187	7	902.23	2.45	10.93	0.95	1.00	0.59	8.01	101.91	135.99	—	0.74	0.87	0.77
PCB180	7	1824.32	5.38	9.67	1.38	1.51	0.96	37.58	306.27	481.78	—	0.81	1.07	0.80
PCB170	7	1013.61	7.25	7.04	—	—	—	178.46	163.37	262.73	—	—	—	—
PCB189	7	75.62	2.61	2.49	—	—	—	17.24	13.82	25.18	—	—	—	—
PCB195	8	100.53	2.37	2.43	—	—	—	45.70	34.05	58.11	—	—	—	—
PCB206	9	494.04	22.46	—	—	—	—	250.06	302.55	431.61	—	—	—	—
PCB209	10	84.47	4.08	—	—	—	—	33.80	47.30	63.56	—	—	—	—
\sum PCBs		227502.10	3879.62	8108.43	49.48	35.09	35.12	157.23	10742.45	12478.99	67.01	48.14	69.78	40.49

表 3 不同样品中单个 PCB 化合物含量的 Pearson 相关系数矩阵¹⁾

Table 3 Pearson's correlation coefficient matrix for PCB congeners

	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号	9号	10号	11号	12号	13号
2号	0.877**												
3号	0.797**	0.940**											
4号	0.858**	0.956**	0.858**										
5号	0.688**	0.743**	0.526*	0.860**									
6号	0.497*	0.557**	0.778**	0.484*	0.127								
7号	0.722**	0.793**	0.654**	0.908**	0.859**	0.294							
8号	0.771**	0.883**	0.832**	0.946**	0.766**	0.545**	0.946**						
9号	0.778**	0.864**	0.874**	0.905**	0.658**	0.670**	0.877**	0.980**					
10号	0.689**	0.516*	0.496*	0.410	0.375	0.351	0.164	0.258	0.305				
11号	0.538*	0.606**	0.821**	0.515*	0.100	0.965**	0.297	0.559**	0.685**	0.392			
12号	0.547*	0.619**	0.845**	0.513*	0.088	0.951**	0.260	0.532*	0.666**	0.391	0.971**		
13号	0.651**	0.598**	0.624**	0.527*	0.307	0.652**	0.332	0.488*	0.543*	0.442	0.714**	0.625**	

1) **表示 $P < 0.01$ 显著相关(双侧检验); *表示 $P < 0.05$ 显著相关(双侧检验)

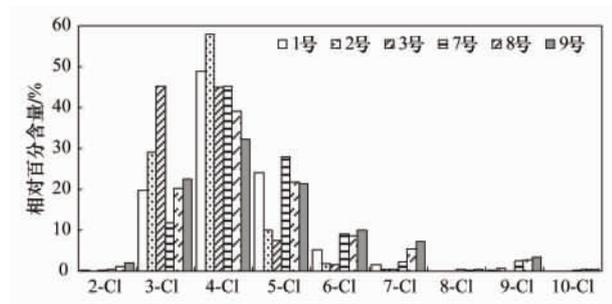


图 2 封存点和工业场地样品中 PCBs 同族体组成
Fig. 2 PCB homologue profiles of the storage site and industrial brownfield

封存点及铸铁车间样品中的 PCBs 均以四氯代 PCBs 为最高,与文献报道的国产变压器油中 PCBs 以三氯代 PCBs 为主的分布略有不同(变压器油中三氯代和四氯代 PCBs 分别占总量的 63% 和 24%),除与本研究分析的三氯代 PCBs 种类不全有关外(如变压器油中 PCB33 占到总量的 13.5%)^[6,7],也可能受到样品基质与环境条件共同作用的再分配影响^[8,9].就 PCBs 的单体分布看,封存点及工业场地样品中均以 PCB28 和 PCB66 为主,与文献报道的废弃电容器封存点与钢铁厂周边土壤,以及废旧电容器存放点羊茅草(*Festuca*)中主要的单体 PCBs 组成一致^[2,10,11],但与国产变压器油中 PCBs 单体以 PCB18、PCB33 和 PCB31 + 28 为主的分布略有不同^[7,12].尽管上述几类污染源的 PCBs 都可能都来自我国 20 世纪 60 ~ 70 年代所生产的 1 号 PCB 产品^[6],但土壤中高挥发性 PCBs(如 PCB18 的饱和蒸汽压为 0.14 Pa,而 PCB28 的饱和蒸汽压为 0.02 Pa)更易扩散至大气进行迁移而造成同族体组成发生改变^[13].

其它取自厂区周围的土壤样品(4号、5号、6号、11号、12号和13号),PCBs 的残留量已降至 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 水平以下(表 2),其 PCBs 同族体的分布也表现为六氯代 PCBs 的相对含量有所增加,而八氯、九氯和十氯代 PCBs 的含量已低至检测下限的特征(图 3),但 PCBs 单体分布仍以 PCB28 和 PCB66 占优.从表 3 给出的相关系数矩阵可知,上述 6 个土壤与封存点土壤及窗台降尘样品中单体 PCBs 之间也存在较显著的正相关关系($P < 0.01$),表明这些受风化或人为扰动较强的表层土壤中的 PCBs 可能受早期污染的残留与后期大气沉降双重影响所致^[9].

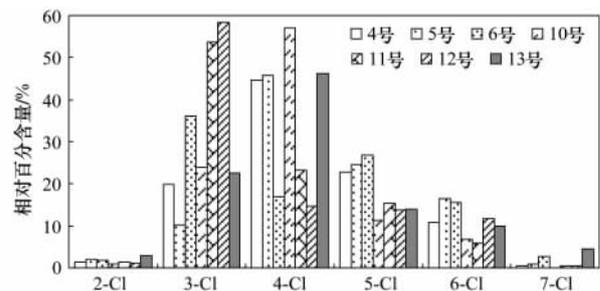


图 3 工业场地附近表层土壤中 PCBs 同族体组成
Fig. 3 PCB homologue profiles of the industrial brownfield nearby samples

2.2 污染评价

因不同的文献分析报道的 PCBs 化合物的种类存在差别,且不同 PCBs 化合物的毒性也不同^[14],导致在以 PCBs 总量作基准比较污染水平时会出现错误的判断.为此,本研究以 12 个类二噁英 PCBs 的毒性当量($\text{TEQ} = \sum c_i \times \text{TEF}_i$,式中, c_i 为第 i 个类二噁英 PCB 化合物的浓度, TEF_i 为第 i 个类二噁英

PCB 化合物的毒性等效因子)作基准,比较本研究区土壤/降尘样品与电子垃圾拆解区土壤、电子产品、钢铁厂厂区土壤及国产 PCBs 产品中 PCBs 的污染水平(表 4)。从表 4 中的数据可以看出,本研究区土壤和降尘样品中 12 种类二噁英 PCBs 的 TEQ 值变异较大,介于 75.43 ~ 24 027.83 pg·g⁻¹之间,其污染程度最严重的封存点洞口处 1 号样品,总 TEQ 值达到国产 PCBs 产品的 1.96% (1 号 PCBs)和 1.04% (2 号 PCBs),封存点及铸铁车间附近土壤样品中 PCBs 的污染水平也明显高于电子垃圾拆解区的土壤,显示该区域已受到 PCBs 的严重污染,具有很高的环境风险。另外,该工厂周边即将被改建成大

片的居民住宅区,已受 PCBs 严重污染土壤很可能在人为扰动下向大气和水体环境中释放大量的 PCBs^[21, 22],或在没有污染控制措施的情况下被使用,都可能对居民健康构成严重威胁。尽管企业在生产过程中有一些非故意产生的 PCBs 化合物会排放到环境中,但是仅占总排放量的较小部分^[23]。杨淑伟等^[24]计算了以 2008 年为基准年的中国主要排放源非故意产生 PCBs 的排放清单,PCBs 年排放量为 7762.62 kg。如以该封存点电力电容器封存量 200 只、单位电容器 PCBs 油重 10 kg 和 PCBs 含量 99.72% 进行计算(以国产 1 号 PCBs 产品为计算标准)^[25],则该封存点 PCBs 的总量达 1 994.4 kg,占到

表 4 不同地区表层土壤及 PCBs 产品中 12 种类二噁英 PCBs 的毒性当量(TEQ)¹⁾/pg·g⁻¹
Table 4 Toxicity equivalent(TEQ) of 12 dioxin-like PCBs in soil and commercial PCB products/pg·g⁻¹

PCBs	PCB81	PCB77	PCB118	PCB123	PCB114	PCB126	PCB105	PCB167	PCB156	PCB157	PCB169	PCB189	TEQ	文献
WHO 2005 TEF	0.000 3	0.000 1	0.000 03	0.000 03	0.000 03	0.1	0.000 03	0.000 03	0.000 5	0.000 03	0.03	0.000 03		[14]
1 号	285.84	860.43	22.63	628.40	31.10	21 328.23	31.44	25.63	542.62	5.02	264.21	2.27	24 027.83	
2 号	4.22	10.69	0.18	3.87	0.26	198.47	0.40	0.23	2.61	0.08	459.14	0.08	680.22	
3 号	4.08	10.81	0.32	6.62	0.35	193.97	1.32	0.24	2.15	0.04	185.37	0.07	405.35	
4 号	0.00	0.26	0.03	0.10	0.02	88.68	0.04	0.03	0.42	—	2.79	—	92.36	
5 号	0.27	0.18	0.03	0.06	0.03	71.73	0.05	0.01	0.58	—	4.98	—	77.92	
6 号	0.13	0.21	0.03	0.03	0.06	71.82	0.04	<0.001	0.39	0.01	7.59	—	80.29	
7 号	17.88	78.97	3.42	35.84	1.79	3 830.18	1.61	1.77	18.37	3.28	405.57	0.52	4 399.19	本研究
8 号	22.74	77.44	0.97	30.32	1.57	2 249.83	6.76	2.33	49.74	0.71	328.89	0.41	2 771.72	
9 号	15.23	80.59	1.17	35.82	1.96	2 859.90	8.31	2.99	80.73	1.44	1 006.85	0.76	4 095.74	
10 号	0.15	0.43	0.05	0.06	0.04	81.41	—	<0.001	0.93	0.03	19.79	—	102.89	
11 号	0.31	0.49	0.02	0.03	0.03	73.28	0.01	0.02	0.13	0.01	3.75	—	78.06	
12 号	0.59	0.11	0.02	0.03	0.03	73.70	0.03	—	0.68	0.01	3.09	—	78.31	
13 号	0.21	0.60	0.03	0.02	0.03	73.02	0.03	0.01	0.57	<0.001	0.90	—	75.43	
电子垃圾拆解区	0.93	0.31	0.06	0.10	0.07	<0.001	0.18	0.06	<0.001	<0.001	22.50	0.06	24.28	[15]
电缆绝缘层	7.04	2.37	1.59	1.16	1.50	47.00	0.71	0.03	<0.001	<0.001	677.10	0.21	738.71	
铸钢厂	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.14	<0.001	<0.001	0.01	<0.001	0.02	<0.001	0.17	[11]
电子垃圾拆解区	0.01	0.15	0.32	0.01	0.01	12.57	0.11	0.02	0.70	0.01	0.18	<0.001	14.08	[16]
浙江金华	0.14	0.13	7.79	0.24	0.12	14.51	1.34	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.01	24.27	[17]
浙江嘉兴	<0.001	0.01	0.04	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.05	
浙江路桥	1.86	0.25	1.98	0.08	0.03	12.97	0.43	<0.001	0.01	<0.001	0.27	0.04	17.92	
浙江永嘉	0.06	0.34	1.49	0.05	0.02	16.65	0.21	<0.001	0.06	<0.001	0.29	<0.001	19.18	
浙江常山	<0.001	<0.001	0.09	<0.001	0.01	1.61	0.04	0.06	0.20	<0.001	16.69	<0.001	18.71	
电子垃圾拆解区	0.26	0.48	0.12	0.03	0.19	<0.001	0.05	0.01	0.38	0.02	5.55	0.01	7.09	[18]
电容器拆解区	0.71	2.52	0.94	<0.001	0.02	48.70	0.56	0.02	0.47	0.01	0.03	<0.001	53.98	[19]
国产 1 号 PCBs	—	209.80	—	0.08	—	1 000.00	14.46	—	—	—	—	—	1 224.34	[20]
国产 2 号 PCBs	—	14.90	—	1.79	—	2 090.00	195.87	—	5.90	—	—	—	2 308.46	

1) 国产 1 号和 2 号 PCBs 产品的 PCBs 化合物毒性当量的单位为 ng·g⁻¹

全国非故意产生 PCBs 年排放量的 25.69%, 而类似这样存在高环境风险的电力电容器封存点和旧工业场地在国内其它老工业区也有相当的数量. 因此, 在国家履约实施计划中应优先考虑对这类存在高环境风险的电容器封存点与旧工业场地进行电容器无害化处置与污染场地的修复.

尽管本研究区样品中类二噁英 PCBs 的 TEQ 值差别显著, 但几乎都是以 PCB126 的毒性当量占绝对的主导地位(其中 2 号样品以 PCB169 贡献最大, 占 67.50%), 对总 TEQ 的平均贡献达 80.41%, 与北京市各区县土壤^[8]、电容器拆解区土壤^[19]、电子垃圾拆解区土壤^[16]、电子垃圾拆解区大气^[26]、城市大气^[27]、浙江省部分地区土壤^[17]及国产 PCBs 产品^[20]中 PCB126 的毒性当量贡献率相当. 因此, 在对环境中 PCBs 的污染水平与风险进行评估时, 应首先监测包括 PCB126 在内的 12 种类二噁英 PCBs 化合物.

3 结论

该电力电容器封存点存在 PCBs 泄漏的可能, 对周边周围环境已产生了严重的污染. 旧工业场地中含有高残留浓度的 PCBs, 是环境中 PCBs 来源的一个重要的源. 电容器封存点和旧工业场地土壤中 12 种类二噁英 PCBs 的毒性当量值显著高于电子垃圾拆解区土壤, 在国家履约实施计划中应优先考虑. PCB126 的毒性当量贡献占有绝对优势, 在对环境中 PCBs 的污染水平和风险进行评估是应进行优先监测.

致谢: 感谢资阳机车厂的郭汝中师傅在采样与污染调查过程中给予的大力帮助!

参考文献:

- [1] 宋云横, 姜获, 丁超, 等. 多氯联苯封存点土壤污染情况的调查监测[J]. 中国环境监测, 2005, **21**(4): 52-89.
- [2] 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.
- [3] 国家环境保护总局斯德哥尔摩公约办公室. 中国 POPs 废物和污染场地清单调查与处置战略报告[R]. 北京: 中国环境科学研究院, 2006.
- [4] GB 13015-91, 含多氯联苯废物污染控制标准[S].
- [5] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. Polychlorinated biphenyls (total) [S]. <http://ceqg-rcqe.ceme.ca/download/en/274/>.
- [6] 余刚, 牛军峰, 黄俊, 等. 我国的持久性有机污染物问题及对策[A]. 见: 持久性有机污染物——新的全球性环境问题 [C]. 北京: 科学出版社, 2005. 220.
- [7] 降巧龙, 周海燕, 徐殿斗, 等. 国产变压器油中多氯联苯及其异构体分布特征[J]. 中国环境科学, 2007, **27**(5): 608-612.
- [8] 刘耕耘, 陈左生, 史焯弘, 等. 北京土壤中的 PCBs 含量与组成[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(12): 2013-2017.
- [9] 安琼, 黄元华, 王辉, 等. 长江三角洲典型地区农田土壤中多氯联苯残留状况[J]. 环境科学, 2006, **27**(3): 528-532.
- [10] 郑晓燕, 张玲金, 谢文明, 等. 废旧电容器存放点多氯联苯的污染特征[J]. 环境化学, 2007, **26**(2): 249-254.
- [11] 李英明, 王璞, 丁磊, 等. 钢铁厂及其周围土壤中二噁英和多氯联苯污染物的分布规律研究[J]. 中国环境监测, 2010, **26**(2): 1-5.
- [12] 张志, 齐虹, 刘丽艳, 等. 中国生产的多氯联苯 (PCBs) 组分特征[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2009, **26**(6): 809-816.
- [13] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental Organic Chemistry [M]. New York: Wiley Interscience, 2003.
- [14] Van den Berg M, Birnbaum L S, Denison M, et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds [J]. Toxicological Sciences, 2006, **93**(2): 223-241.
- [15] 赵高峰, 王子健. 电子垃圾拆解地表层土壤中的多卤代芳烃及其潜在污染源[J]. 环境科学, 2009, **30**(6): 1850-1854.
- [16] 俞苏霞, 蒋世熙, 鞠莉, 等. 某固体废物拆解基地环境中类二噁英多氯联苯污染水平分析[J]. 环境与健康杂志, 2007, **24**(5): 304-308.
- [17] 韩见龙, 沈海涛, 于村, 等. 浙江省部分地区土壤中二噁英和多氯联苯的污染水平初探[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, **19**(5): 1124-1128.
- [18] Shen C, Chen Y, Huang S, et al. Dioxin-like compounds in agricultural soils near e-waste recycling sites from Taizhou area, China. Chemical and bioanalytical characterization [J]. Environment International, 2009, **35**(1): 50-55.
- [19] Zhao X, Zheng M, Zhang B, et al. Evidence for the transfer of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans from soil into biota [J]. Science of the Total Environment, 2006, **368**(2-3): 744-752.
- [20] Jiang K, Li L, Chen Y, et al. Determination of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in Chinese commercial PCBs and emissions from a testing PCB incinerator [J]. Chemosphere, 1997, **34**(5-7): 941-950.
- [21] Zhang Z, Liu L, Li Y F, et al. Analysis of polychlorinated biphenyls in concurrently sampled Chinese air and surface soil [J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**(17): 6514-6518.
- [22] Guo L, Zhang B, Xiao K, et al. Levels and distributions of polychlorinated biphenyls in sewage sludge of urban wastewater treatment plants [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**(4): 468-473.
- [23] DEFRA (Department for Environment, Food and Rural Affairs). National Implementation Plan for the Stockholm Convention on

- Persistent Organic Pollutants[M]. London, 2006.
- [24] 杨淑伟,黄俊,余刚. 中国主要排放源的非故意产生六氯苯和多氯联苯大气排放清单探讨[J]. 环境污染与防治, 2010, **32**(7): 82-87.
- [25] 李灵军,蒋可. 国产多氯联苯及其焚烧烟灰重类二噁英多氯联苯测定[J]. 环境科学, 1995, **16**(6): 55-58.
- [26] 李英明,江桂斌,王亚韩,等. 电子垃圾拆解地大气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚的污染水平及相分配规律[J]. 科学通报, 2008, **53**(2): 165-171.
- [27] 王春雷,张建清,杨大成,等. 深圳市大气中多氯联苯污染水平[J]. 环境化学, 2010, **29**(5): 892-898.