

用 HRGC/HRMS 测定开放式生活垃圾焚烧残余物及 周边土壤中的 PCDDs/PCDFs

张素坤^{1,2}, 李晓明^{1,2}, 彭平安¹, 任 曼^{1,2}, 麦碧娴¹, 盛国英¹, 傅家谟¹

(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.中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:以广东省东南沿海某开放式生活垃圾焚烧场为研究对象,用高分辨气相色谱/高分辨质谱同位素稀释法测定了垃圾焚烧场底灰、焚烧残余物及周边土壤中的多氯代二苯并对二噁英和多氯代二苯并呋喃(PCDDs/PCDFs)。结果表明,PCDDs/PCDFs 的总浓度为 161~4 670 ng·kg⁻¹,毒性当量为 1.10~45.8 ngWHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹,其中采自垃圾焚烧场的 3 个样品浓度为 30~45 ngWHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹,剩余的土壤样品中有 3 个样品其浓度为 4~35 ng WHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹,其余的 2 个样品浓度<4 ng WHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹。对比加拿大的土壤指导性标准,75%的测定样品浓度高于该标准,即土壤背景浓度,有 25%的样品低于此背景浓度。将垃圾焚烧场焚烧残余物作为土壤改良剂造成受施土壤的 PCDDs/PCDFs 污染严重,需引起有关部门的高度重视。

关键词:生活垃圾;开放式燃烧;土壤改良剂;PCDDs/PCDFs

中图分类号:X830.2 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)10-2069-06

Determining PCDDs/PCDFs in Combustion-residue of An Open-burning Municipal Waste Site and Its Peripheral Soil with Isotope Dilution HRGC/HRMS Technique

ZHANG Su-kun^{1,2}, LI Xiao-ming^{1,2}, PENG Ping-an¹, REN Man^{1,2}, MAI Bi-xian¹, SHENG Guo-ying¹, FU Jia-mo¹

(1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2.Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: An open-burning municipal waste site located in the southeast coast of Guangdong Province was taken as the subject for this study, and the technique of isotope dilution featuring high resolution gas chromatogram/high resolution mass spectrogram(HRGC/HRMS) was used to determine the concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans(PCDDs/PCDFs) in the bottom ash and combustion-residue of the waste incineration site and in the peripheral soil. As shown by the analytical results, the total concentration of PCDDs/PCDFs was 161~4 670 ng·kg⁻¹, which corresponded to a toxic equivalent of 1.10~45.8 ngWHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹. The concentration for three samples collected from the waste incineration site ranged between 30~45 ngWHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹. In regard to the peripheral soil samples, three samples concentrations 4~35 ng WHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹, while the remaining two samples concentrations were lower than 4 ng WHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹. Based on the Canadian guideline for soil quality, 75% of the samples tested in our study concentrations were greater than the soil background concentrations defined in the Canadian guideline, while only 25% of the samples tested in our study concentrations were lower than the soil background concentrations defined in the Canadian guideline. Therefore, using of the combustion residue of a waste site as soil modifier would result in serious pollution of PCDDs/PCDFs in soil, which we believe should solicit attention from the related authorities.

Keywords: municipal waste; open-burning; soil modifier; PCDDs/PCDFs

多氯代二苯并对二噁英(英文名 polychlorinated dibenzo-p-dioxins, 简称为 PCDDs)和多氯代二苯并

呋喃(英文名 polychlorinated dibenzofurans, 简称为 PCDFs)为一类三环氯代化合物(以下简称为 PCDDs/PCDFs),由于脂溶性强,挥发性小,在环境中非常稳定,对生物的毒性很大,具体表现为三致(致癌、致畸、致突变)^[1-2]。PCDDs/PCDFs 对人类工农业生产生活有害无益,并非由人类特意生产,其排放源包括含氯有

收稿日期:2009-03-09

基金项目:广东省“十五”重大专项资助项目(2002A3040102)

作者简介:张素坤(1975—),女,河北赵县人,博士研究生,助研,主要从事 POPs 方面的研究。E-mail:zhangsukun@scies.org

机物的燃烧过程, 氯代有机化合物的生产过程和纸浆漂白过程^[1], 生活垃圾焚烧过程是环境中 PCDDs/PCDFs 的主要排放源, 对人类危害很大, 尤其是开放无控制燃烧过程中对人类危害更大, 这也是近年来联合国环境规划署(UNEP)关注的环境焦点之一^[3]。

广东省某市郊不法分子长期雇人将当地产生的生活垃圾进行开放式焚烧并将焚烧残余物进行分拣, 所得的细小颗粒物售给周边农民作土壤改良剂。由于该垃圾可燃物较少, 含水量大, 以焖烧的形式燃烧, 在燃烧时产生滚滚浓烟, 对周围居民生活产生了一定影响, 尤其是起风时滚滚浓烟会进入周边居民家里, 引起当地居民的极大不满, 因此应当地环保人士的邀请对该垃圾焚烧场及周边土壤环境中的 PCDDs/PCDFs 进行了测定, 初步估计垃圾焚烧产生的二噁英对周边环境的潜在影响。

1 材料与方法

1.1 样品采集

垃圾焚烧场位于广东省东南沿海某市郊, 三面用玉米秸秆围成高约 3 m 的栅栏墙, 垃圾场四周全是农

田, 主要种植蔬菜, 样品于 2004 年 12 月采集, 样品类型为焚烧残余物、底灰和周边土壤, 共采集 22 个样品, 选取其中 8 个典型样品进行了 PCDDs/PCDFs 分析, 样品点及描述详见表 1 和图 1。

表 1 样品点描述

Table 1 Description of the sampling site

样品编号	样品点描述	备注
1	正在燃烧垃圾场的残余	由 5 个亚样混合而成
2	已熄灭的垃圾场的底泥	
3	垃圾场燃烧堆周围土壤	表层 0~20 cm, 分别由
4	垃圾场南侧约 50 m	5 个亚样混合而成
5	垃圾场西部约 3 m	
6	垃圾场西部约 3 m 偏北	
7	垃圾场正东上风向距垃圾场 50 m	
8	垃圾场西北部 30 m	

1.2 仪器与试剂

高分辨气相色谱 (Trace GC 2000)/高分辨质谱 (Thermo Electron Finnigan MAT 95XP); 索式抽提装置; 氮吹浓缩仪 (美国 Fisher Scientific); 旋转蒸发器 (德国 Heidolph 公司); 层析柱。二氯甲烷、正己烷、甲

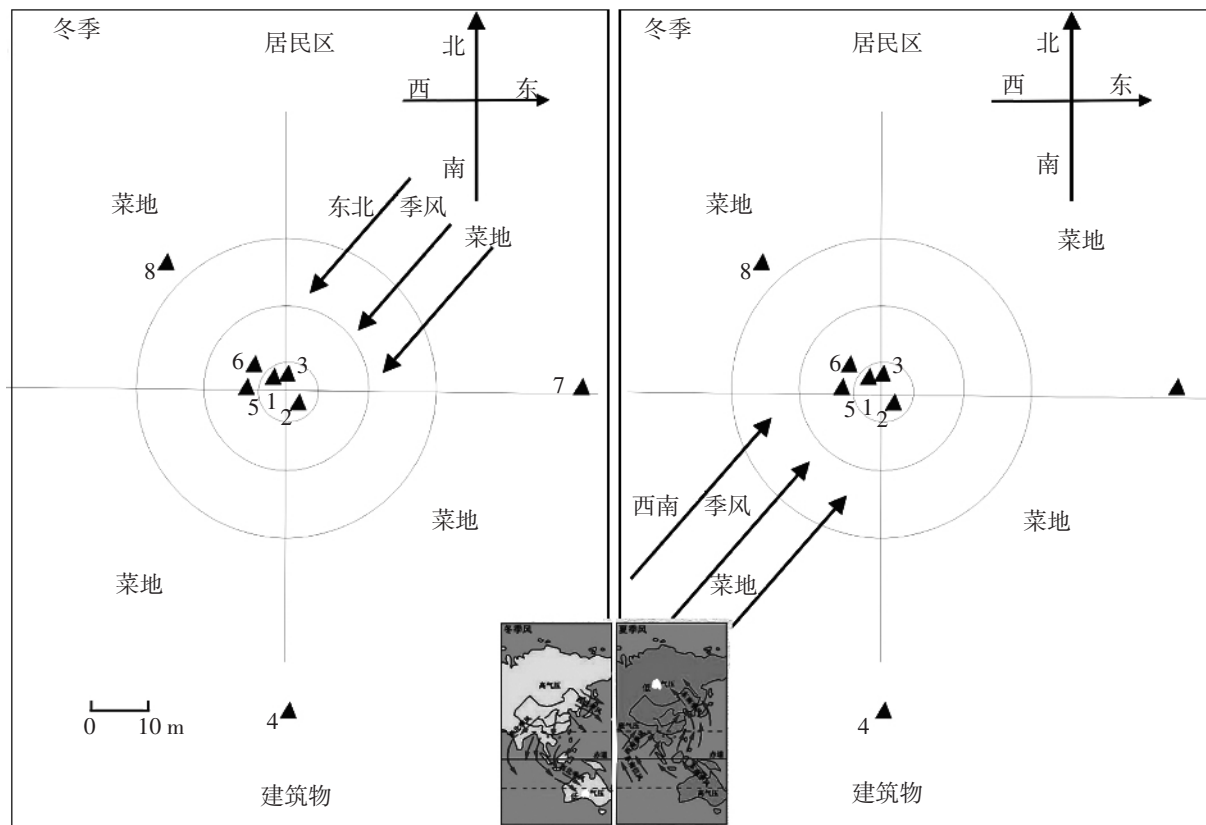


图 1 采样点位置图及冬夏季主要风向

Figure 1 Diagram showing location of the sample site and the dominating wind direction in winter and summer

苯、甲醇、丙酮、正十四烷及硅胶(0.065~0.24 mm 粒径)(德国 Merck 公司);佛罗里硅土(硅酸镁,美国 Fluka 公司)。硅胶、氧化铝和佛罗里硅土各自的活化条件为 170 °C,5 h;500 °C,24 h;140 °C,24 h。

PCDD/F 标准样品:含 15 个 ^{13}C 标记的 2,3,7,8-氯取代 PCDD/Fs 的混合标准溶液(即同位素稀释剂);含 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD 的进样内标;CS1-CS5 校正标准溶液;仪器参考标样全氟三丁胺(FC43);GC 保留时间窗口定义标准溶液;同分异构体特异性检测标准溶液;PCDD/Fs 标准溶液(以上均购于 Cambridge Isotope Laboratories Inc)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理方法

经分拣将生物残骸、石头、砖块剔除后混匀、干燥、研磨过 200 目筛,精确称量约 20 g 后加入到已用甲苯预抽提 4 h 的索式抽提装置中,加入已活化铜片除去硫的干扰、 ^{13}C -PCDD/Fs 混合标准溶液作为回收率指示物,用甲苯抽提 20 h。浓缩后的抽提液依次经过以下净化步骤:

(1)酸性硅胶床:抽提液加入 120 mL 正己烷和一个 Teflon 搅拌子,加入约 30 g 40%酸性硅胶,搅拌 2 h。烧瓶里的内容物通过含有玻璃棉和无水硫酸钠的漏斗过滤,用 100 mL 正己烷淋洗,收集滤液和淋洗液,浓缩。

(2)多段混合硅胶柱:从下到上依次填充玻璃棉、中性硅胶、33%碱性硅胶、中性硅胶、40%酸性硅胶、中性硅胶及无水硫酸钠。填充柱用 50 mL 正己烷预洗后,加入上一步得到的样品溶液。先用 20 mL 正己烷淋洗去除杂质,再用 120 mL 97:3 正己烷/二氯甲烷混合溶剂洗脱,收集洗脱液浓缩进行(3)步分析。

(3)碱性氧化铝柱:碱性氧化铝柱先经活化,称 10 g 于层析柱上。先用 50 mL 正己烷预冲洗填料,将上步浓缩液后用 95 mL 98:2 正己烷/二氯甲烷淋洗,弃去;再用 50 mL 1:1 正己烷/二氯甲烷淋洗,得含有 PCDD/Fs 的样品溶液;浓缩进行(4)步分析。

(4)Florisil 柱:佛罗里硅土先活化(140 °C,24 h),称 1 g 于层析柱上。先用 30 mL 95:5 正己烷/二氯甲烷预洗填料柱,上样后用 15 mL 95:5 正己烷/二氯甲烷淋洗,弃去;再用 50 mL 1:1 正己烷/二氯甲烷淋洗,得含有 PCDD/Fs 的样品溶液。

最后得到的样品净化液经浓缩氮吹后,加进样内标定容。先用 GC/ECD 筛检样品净化程度和估计待测

物浓度,再用 GC/HRMS 测试 PCDDs/PCDFs。

1.3.2 色谱/质谱分析条件

CP-Sil 8CB-MS 色谱柱 60 m × 0.25 mm (内径) × 0.25 μm (涂层厚),进样口温度 250 °C,传输线温度 250 °C,无分流进样,载气氦气,流量 0.8 mL·min⁻¹。PCDD/Fs 分析用升温程序:90 °C(2 min),55 °C·min⁻¹ 升至 220 °C(7 min),1.2 °C·min⁻¹ 升至 275 °C,1.7 °C·min⁻¹ 升至 301 °C。EI 离子源 pos,电子能量 55 eV,温度 250 °C,检测方式多离子选择性检测 LOCK MID,加速电压 5 000 V。分辨率:用 FC43(全氟三丁胺)调到 10 000 以上。

1.4 质量控制

方法空白无干扰,回收率介于 40%至 88%,达到了 EPA1613B 的要求。本研究所报道的 25 个项目(15 个同系物和 10 个同组物)最后浓度已经过回收率校正。15 个同系物均为 2,3,7,8-位氯取代的四氯至八氯代 PCDDs/PCDFs,具体包括 2,3,7,8-TCDD;1,2,3,7,8-PeCDD;1,2,3,4,7,8-HxCDD;1,2,3,6,7,8-HxCDD;1,2,3,7,8,9-HxCDD;1,2,3,4,6,7,8-HpCDD;2,3,7,8-TCDF;1,2,3,7,8-PeCDF;2,3,4,7,8-PeCDF;1,2,3,4,7,8-HxCDF;1,2,3,6,7,8-HxCDF;2,3,4,6,7,8-HxCDF;1,2,3,7,8,9-HxCDF;1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 和 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF。10 个同组物至四氯至八氯代各组中 2,3,7,8-位与非 2,3,7,8-位 PCDDs/PCDFs 的总合,具体包括 TCDDs,PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs, OCDD, TCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs 和 OCDF。2,3,7,8-位和非 2,3,7,8-PCDDs 或 PCDFs 的定性标准为在 CP-Sil 8CB-MS 柱上流出的相对保留时间、离子丰度比和窗口标限定时间范围。就土壤、沉积物环境基质而言,2,3,7,8-TCDD 的检出限 LOD 约为 0.08 ng·kg⁻¹(干重)。低于检出限 1/2 的浓度值记为 0。具体分析方法可参考 Zhang sukun 等的方法^[4]。

1.5 数据处理

统计软件包 SPSS 11.5 版主成分分析功能(principal component analysis, PCA)用于评价本研究所获得的结果。主成分分析的目的就是对最初的变量进行线性组合得出几个新的主要成分,如此处理数据丢失的信息最少。每一个样品就每一个成分会给出一个因子得分值,因此能够对总结的数据进行进一步分析和画图。本研究中,PCA 用于判断垃圾焚烧场周围土壤中的 PCDDs/PCDFs 的来源。每个样品的 15 个同系物和 10 个同组物测定结果被标准化为 25 个介于 0~1

之间的变量用于 PCA 分析,15 个同系物的标准化方法为:

$$\begin{aligned} & \frac{2,3,7,8\text{-TCDD}}{\text{TCDDs}}, \frac{1,2,3,7,8\text{-PeCDD}}{\text{PeCDDs}}, \\ & \frac{1,2,3,4,7,8\text{-HxCDD}}{\text{HxCDDs}}, \frac{1,2,3,6,7,8\text{-HxCDD}}{\text{HxCDDs}}, \\ & \frac{1,2,3,7,8,9\text{-HxCDD}}{\text{HxCDDs}}, \frac{1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDD}}{\text{HpCDDs}}, \\ & \frac{2,3,7,8\text{-TCDF}}{\text{TCDFs}}, \frac{1,2,3,7,8\text{-PeCDF}}{\text{PeCDFs}}, \\ & \frac{2,3,4,7,8\text{-PeCDF}}{\text{PeCDFs}}, \frac{1,2,3,4,7,8\text{-HxCDF}}{\text{HxCDFs}}, \\ & \frac{1,2,3,6,7,8\text{-HxCDF}}{\text{HxCDFs}}, \frac{2,3,4,6,7,8\text{-HxCDF}}{\text{HxCDFs}}, \\ & \frac{1,2,3,7,8,9\text{-HxCDF}}{\text{HxCDFs}}, \frac{1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDF}}{\text{HpCDFs}}, \\ & \frac{1,2,3,4,7,8,9\text{-HpCDF}}{\text{HpCDFs}}. \end{aligned}$$

10 个同组物的标准化方法为

$$\begin{aligned} & \frac{\text{TCDDs}}{\sum \text{PCDDs} + \sum \text{PCDFs}}, \frac{\text{PeCDDs}}{\sum \text{PCDDs} + \sum \text{PCDFs}}, \\ & \frac{\text{HxCDDs}}{\sum \text{PCDDs} + \sum \text{PCDFs}}, \frac{\text{HpCDDs}}{\sum \text{PCDDs} + \sum \text{PCDFs}}, \\ & \frac{\text{OCDD}}{\sum \text{PCDDs} + \sum \text{PCDFs}}, \frac{\text{TCDFs}}{\sum \text{PCDDs} + \sum \text{PCDFs}}, \\ & \frac{\text{PeCDFs}}{\sum \text{PCDDs} + \sum \text{PCDFs}}, \frac{\text{HxCDFs}}{\sum \text{PCDDs} + \sum \text{PCDFs}}, \\ & \frac{\text{HpCDFs}}{\sum \text{PCDDs} + \sum \text{PCDFs}}, \frac{\text{OCDF}}{\sum \text{PCDDs} + \sum \text{PCDFs}}. \end{aligned}$$

2 结果与讨论

2.1 样品的测定结果

样品的测定结果列于表 2。表 2 给出了 8 个样品 25 个同系物与同组物的浓度,同时给出了四氯至八氯代 PCDFs 和 PCDDs 各自的总浓度,二者加和与二者的比值。为了便于比较,还给出了各样品 WHO-TEQ₂₀₀₅,WHO-TEQ₁₉₉₈ 和 I-TEQ 的计算结果。由表 2 可以看出:垃圾场燃烧堆周围土(样品点 3)和正在燃烧的垃圾场焚烧底灰(样品点 1)的浓度很高(以下均以 WHO-TEQ₁₉₉₈ 说明),为 45.8 和 44.5 ng·kg⁻¹,平均值为 45.2 ng·kg⁻¹;样品点 5 和样品点 2 次之,为 33.5 和 33.3 ng·kg⁻¹,平均值为 33.4 ng·kg⁻¹;其他依次为垃圾场南侧距垃圾场约 50 m 处样品点 4(12.2 ng·kg⁻¹)、垃圾场西北部距垃圾场 30 m 处(样品点 8,7.22 ng·kg⁻¹)、上风向距垃圾场约 50 m 处(样品点 7,3.53 ng·kg⁻¹)和垃圾场西部偏北约 3 m 处(样品点 6,1.10 ng·

kg⁻¹)。8 个样品的 PCDDs/PCDFs 浓度的如上分布状态,很大程度上与垃圾焚烧场的周围环境和气候条件有关。该垃圾场位于广东省的东南沿海地区,为亚热带季风气候,主导风向为冬季的东北风和夏季的西南季风,垃圾场东、南、西三侧为围墙,这也就导致了垃圾场的西北方向在没有围墙的阻隔下浓度相对较高,西部、南部和东部因为有围墙阻隔二噁英的浓度相对较低。

通过与文献数据比较发现,该垃圾焚烧场焚烧残余物及土壤中的 PCDDs/PCDFs 远低于广东贵屿镇 627~13 900 ngI-TEQ·kg⁻¹)^[5]和浙江台州市(均值 68.2 ng·kg⁻¹,范围 47.25~89.14 ng·kg⁻¹)^[6]电子垃圾回收点污染土壤的测定值。这可能与城镇居民生活的垃圾成分有关。城镇居民生活的垃圾在丢弃之前就已将一些易燃的可回收部分分拣出来,之后垃圾在收运过程中又进行了第二次回收,这种模式决定了剩下的垃圾大部分是含水量高热值低的厨余垃圾。焚烧方式主要为焖烧,燃烧时烟雾很大且燃烧不完全,这就决定了焚烧残余中二噁英的含量较高。

土壤中的 PCDDs/PCDFs 对人类到底有多大危害,目前国内外并无通用的标准,许多发达国家根据各自的土地使用情况给出了各自的指导性标准以评价土壤中 PCDDs/PCDFs 的环境风险,我国尚未给出此类性质的标准。加拿大、美国、日本、芬兰、德国、意大利、荷兰和瑞典给出了各自的风险指导值,分别为 4、1 000、1 000、2、1 000、5 000、1 000 和 250 ng·kg⁻¹)^[7]。由上可以看出,采自垃圾焚烧场的 3 个样品(样品点 1~3 号)浓度为 30~45 ng WHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹,剩余的土壤样品中有 3 个样品(样品点 4、5 和 8 号)浓度为 4~35 ng WHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹,其余的 2 个样品(样品点 6 和 7 号)浓度<4 ng WHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹。对比加拿大的土壤指导性标准,75%的测定样浓度高于加拿大的指导性标准,即土壤背景浓度,有 25%的样品低于此背景浓度。这说明生活垃圾开放无控制焚烧过程排放的 PCDDs/PCDFs 带来的污染不容忽视。如果将生活垃圾焚烧残余物作为土壤改良剂,长此下去对人类的潜在危害是可想而知的,类似现象需引起相关部门的高度重视。令人感到庆幸的是现在该垃圾焚烧点已被关闭,当地正在筹建正规的垃圾焚烧场。

另外,根据德国 BLAG 研究小组给出的土壤标准参考值,当土壤中的 I-TEQ<5 ng·kg⁻¹时,可长期用于种植农作物无任何限制;当土壤中的 I-TEQ 值介于 5~40 ng·kg⁻¹时原则上对农作物种植无限制,但是一

表 2 样品测定结果($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 2 Determined PCDDs/PCDFs concentrations for the samples($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)

化合物名称	采样点编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2,3,7,8-TCDD	1.24	1.45	0.87	ND	ND	0.110	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	6.76	6.21	7.35	2.26	6.92	0.240	0.620	1.18
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.81	11.0	5.59	1.33	5.13	0.300	0.520	0.96
1,2,3,6,7,8-HxCDD	12.9	11.9	12.9	3.02	12.6	0.320	1.19	2.00
1,2,3,7,8,9-HxCDD	24.9	16.7	25.3	5.02	17.8	0.660	0.880	3.06
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	84.7	71.1	103	24.4	77.4	4.55	9.33	17.4
2,3,7,8-TCDF	25.5	17.7	24.4	6.61	21.7	0.510	2.26	3.63
1,2,3,7,8-PeCDF	27.6	13.2	27.1	4.95	13.0	0.590	1.50	3.53
2,3,4,7,8-PeCDF	35.1	22.8	32.6	10.1	24.0	0.660	2.82	5.96
1,2,3,4,7,8-HxCDF	24.3	18.3	30.0	4.16	20.3	ND	2.25	3.85
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15.1	16.4	29.4	6.16	16.9	0.820	2.05	4.55
2,3,4,6,7,8-HxCDF	35.8	24.4	36.3	11.9	24.9	0.510	3.19	6.31
1,2,3,7,8,9-HxCDF	13.2	4.99	13.7	2.61	5.97	ND	ND	1.28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	89.0	65.4	95.2	30.1	58.6	1.85	8.14	13.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	12.1	3.49	14.1	2.11	3.91	ND	0.470	ND
TCDDs	472	488	424	64.9	67.7	22.9	54.5	81.3
PeCDDs	298	422	396	47.1	32.6	8.43	38.9	60.3
HxCDDs	388	447	545	96.9	64.3	9.26	46.3	72.0
HpCDDs	159	155	213	53.8	144	9.97	23.0	36.7
OCDD	348	330	538	143	358	68.6	67.4	130
TCDFs	640	750	870	198	68.0	16.8	73.7	128
PeCDFs	695	404	629	157	32.3	12.8	37.7	84.8
HxCDFs	863	426	816	226	47.9	9.41	20.6	73.3
HpCDFs	175	111	211	55.4	10.8	2.92	11.3	24.8
OCDF	21.8	7.44	23.5	5.71	1.12	0.36	2.69	2.99
Σ PCDDs	1 665	1 840	2 115	406	667	119	230	380
Σ PCDFs	2 395	1 700	2 550	643	160	42.3	146	314
Σ PCDDs+ Σ PCDFs	4 060	3 540	4 670	1 050	827	161	376	694
Σ PCDFs/ Σ PCDDs	1.44	0.920	1.21	1.58	0.240	0.350	0.630	0.830
WHO-TEQ ₂₀₀₅	37.0	28.5	38.9	10.1	28.6	0.97	2.95	5.99
WHO-TEQ ₁₉₉₈	44.5	33.3	45.8	12.2	33.5	1.10	3.53	7.22
I-TEQ	41.4	30.5	42.7	11.2	30.4	1.04	3.27	6.75

旦发现二噁英会在食品中富集就要限制此类方式的土地使用;当 I-TEQ 值大于 $40 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,对某些饲料和食品的种植要明确限制使用,不过如果发现二噁英在土壤与食品间转移很少也可以放宽使用条件,例如可以用于种植玉米;如果土壤中的 PCDDs/PCDFs 毒性大于 $100 \text{ ng I-TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,要用作运动场必须进行修复后方可使用,具体的修复手段有新土覆盖、污染去除和客土并覆盖新土;如果居民区土壤中的 PCDDs/PCDFs 毒性大于 $1\,000 \text{ ng I-TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时或工业区中的 PCDDs/PCDFs 毒性大于 $10\,000 \text{ ng I-TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,必须按上述方法之一进行修复达标后才能投入使用^[8]。本研究垃圾场周围区域主要用于种植蔬菜,

根据样品的测定结果只要在食用前将蔬菜洗净食用即可。当然本次采样具有瞬时性,所采集的样品代表性不强,因此需要进一步进行研究。

2.2 样品的 PCA 分析

尽管本研究分析的样品数量较少,但是为了准确分析垃圾焚烧场周围土壤中二噁英的来源,将以上样品的测定结果标准化后进行 PCA 分析,结果为 3 个变量因子解释了总变量的 80%以上,现将各个样品的 PC1 与 PC2,PC1 与 PC3 的因子得分值分别示于图 2 和图 3。

由图 2 和图 3 可以看出,8 个样品中的二噁英大致可分为 3 组,第 1 组为 1~3 号和 5 号样品,从这几个点的采样位置和 PCDDs/PCDFs 同类物和同族物

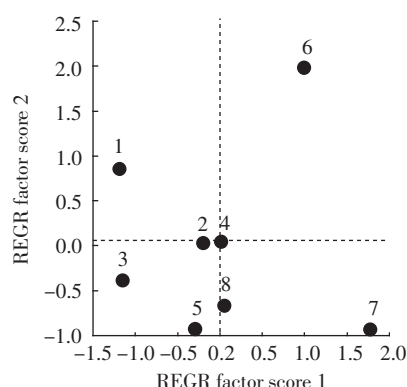


图2 垃圾焚烧场焚烧残余物及周边土壤样品

PC1 与 PC2 的得分值

Figure 2 REGR factor scores for PC1 and PC2 for waste site combustion residue samples and peripheral soil samples

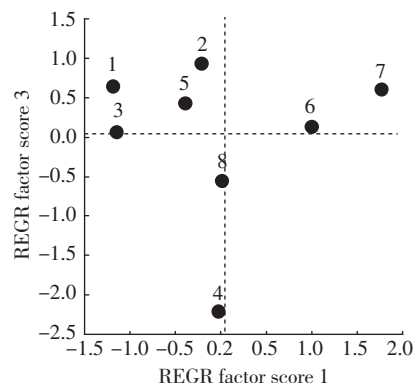


图3 垃圾焚烧场焚烧残余物及周边土壤样品

PC1 与 PC3 的得分值

Figure 3 REGR factor scores for PC1 and PC3 for waste site combustion residue samples and peripheral soil samples

的分布特点可以看出这些样品中的二噁英来源于垃圾的焚烧过程;第2组为6号和7号样品,从采样位置和 OCDD 在同组物中占优势分布这一特点可以看出这两个样品中的二噁英可能是源于大气迁移^[9];第3组为样品4和8号样品,这可能预示着二者的来源比较复杂为混合源。也就是说因子1代表着二噁英的大气迁移来源,因子2为混合源,因子3为焚烧来源。

3 结论

本研究测定的8个样品中,正在燃烧的垃圾堆的周围土中和正在燃烧的垃圾场焚烧残余物质中的 WHO-TEQ₁₉₉₈ 浓度较高,平均值为 45.2 ng·kg⁻¹;已熄火的垃圾场底泥和垃圾场西部约 3 m 处浓度次之,平均浓度为 33.4 ng·kg⁻¹;垃圾场上风向约 50 m 处(3.53 ng·kg⁻¹)和垃圾场西部偏北约 3 m 处(1.10 ng·kg⁻¹)浓度很低。采自垃圾焚烧场的3个样品浓度为 30~45 ng WHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹,剩余的土壤样品中有3个样品浓度为 4~35 ng WHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹,其余的2个样品浓度<4 ng WHO₁₉₉₈-TEQ·kg⁻¹。

对比加拿大的土壤指导性标准,75%的测定样浓度高于加拿大的指导性标准,即土壤背景浓度,有25%的样品低于此背景浓度。将垃圾焚烧场焚烧残余物作为土壤改良剂对受施土壤 PCDDs/PCDFs 的污染严重,需引起有关部门的高度重视。

参考文献:

- [1] UNEP. Dioxin and furan inventories[M]. Switzerland: National and Regional Emissions of PCDF/PCDD. GE, 1999.
- [2] Quaß U, Fermann M W, Bröker G. Steps towards a European dioxin emission inventory[J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 1125-1129.
- [3] UNEP. Section VI. Guidance/guidelines by source category: Source categories in Part III of Annex C- Source category (a): Open burning of waste, including burning of landfill sites[M/OL]. http://www.chem.unep.ch/Pops/pcdd_activities/projects/default.htm.
- [4] Zhang S K, Peng P A, Huang W L, et al. PCDD/PCDF pollution in soils and sediments from the Pearl River Delta of China[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(9): 1186-1195.
- [5] Wong M H, Wu S C, Deng W, et al. Export of toxic chemicals A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling[J]. *Environ Pollut*, 2007, 149: 131-140.
- [6] Ma J, Kannan K, Cheng J, et al. Concentrations, profiles, and estimated human exposures for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from electronic waste recycling facilities and a chemical industrial complex in Eastern China[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 8252-8259.
- [7] Ministry for the Environment. Dioxin concentrations in residential soil, Raritu, New Plymouth. URL: <http://www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/taranaki2dioxin2report2sep02/intro2duction2sep02.pdf>. 2002.
- [8] BLAG. Rechtsnormen, Richtwerte, Handlungsempfehlungen, Meßprogramme, Meßwerte und Forschungsprogramme[M]. Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.), Bonn. 1992.
- [9] Im S H, Kannan K, Giesy J P, et al. Concentrations and profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soils from Korea[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 3700-3705.