生活垃圾焚烧厂周边土壤中 PCDD/Fs 及重金属含量

李英华[1],杨朝旭[1],伯 鑫[2*],田 飞[3],贾瑜玲[4],史梦雪[5],陆 勇[6],廖嘉玲[4],王 鹏[7] (1.吉林化工学院资源与环境工程学院,吉林 吉林 132022；2.生态环境部环境工程评估中心,北京 100012；3.山东省环境保护科学研究设计院有限公司,山东 济南 250013；4.四川省环境工程评估中心,四川 成都 610041；5.南京信息工程大学大气物理学院,江苏 南京 210044；6.中持依迪亚(北京)环境检测分析股份有限公司,北京 海淀 100027；7.北京化工大学数理学院,北京 100029)

摘要：为了解城市生活垃圾焚烧发电厂周边表层土壤中二噁英、重金属来源及分布特征,选取成都地区 3 座典型生活垃圾焚烧厂作为研究对象,开展了周边土壤中 17 种多氯二苯并对二噁英/呋喃(PCDD/Fs)及 11 种重金属含量监测.结果显示,土壤样品中的 PCDD/Fs 和重金属的浓度范围分别为 0.25~7.5ng I -TEQ/kg 和 0.23～580.57mg/kg;3 座垃圾焚烧厂周边土壤中多氯二苯并呋喃(PCDFs)的毒性当量浓度贡献率要高于多氯二苯并二噁英(PCDDs),PCDFs 毒性当量浓度平均贡献率达到 55%;土壤样品中 Cd、Hg、Pb、Cu、Zn 之间具有良好的相关性,Hg、Pb、Zn 与部分 PCDFs 具有良好的相关性,相关系数 r 分别为 0.792、0.760、0.788,所对应的 p 值分别为 0.034、0.047、0.035,并被归类为同一聚类,可将这部分重金属元素作为重金属示踪剂来表征 PCDFs 的来源.

关键词：生活垃圾焚烧厂；重金属；PCDD/Fs；聚类分析；土壤

中图分类号：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2020)02-0726-10

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2020.0132

PCDD/Fs levels and heavy metal characteristics in soils surrounding typical municipal waste incineration plants in the Chengdu area. LI Ying-hua[1], YANG Zhao-xu[1], BO Xin[2*], TIAN Fei[3], JIA Yu-ling[4], SHI Meng-xue[5], LU Yong[6], LIAO Jia-ling[4], WANG Peng[7] (1.School of Resources and Environmental Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China；2.Appraisal Center for Environment and Engineering, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China；3.Shandong Academy of Environmental Science Co., Ltd., Jinan 250013, China；4.Sichuan Environment and Engineering Appraisal Center, Chengdu 610041, China；5.School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China；6.CSD IDEA (Beijing) Environmental Test & Analysis Co., Ltd., Beijing 100027, China；7.School of Mathematics and Physics, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China). *China Environmental Science*, 2020,40(2)：726~735

Abstract：In order to understand the source and distribution characteristics of dioxin and heavy metals in surface soils around the municipal solid waste incineration plant, three waste incineration plants in the Chengdu area were selected as research objects, 17kinds of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and 11heavy metals in the surrounding soil were monitored. The concentrations range of 0.25~0.75ng I-TEQ/kg for PCDD/Fs and 0.23~580.57mg/kg for heavy metals in the soil samples were determined, respectively. The contribution rate of toxic equivalent concentration of Polychlorinated dibenzofuran(PCDFs) in the soil around the three waste incineration plants was above Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs), the average contribution rate of PCDFs to toxic equivalent concentration reached 55 %;Cd, Hg, Pb, Cu and Zn in soil samples had good correlations among each other. Hg, Pb and Zn had good correlations with some PCDFs. The correlation coefficients (r) were 0.792, 0.760 and 0.788, and the corresponding p values were 0.034, 0.047 and 0.035respectively. Therefore Hg, Pb and Zn were classified as the same cluster, which can be used as heavy metal tracers to characterize the source of PCDFs.

Key words：municipal waste incineration plant；heavy metals；PCDD/Fs；cluster analysis；soil

城市生活垃圾焚烧厂焚烧过程中产生的二噁英类、重金属污染物,具有毒性强、生物累积性等特点.垃圾焚烧厂外排烟气中存留的二噁英经干湿沉降作用在土壤中积累,使周边土壤环境受到污染[1-2].国内外研究者针对垃圾焚烧厂、钢铁厂等排放二噁英、重金属对环境影响开展了大量研究[3-5].黄锦琼[6]在我国南方某垃圾焚烧厂周边土壤中二噁英的含量研究,发现土壤中二噁英的指纹特征与环境介质中二噁英指纹特征相似,说明大气中的二噁英可通过干湿沉降作用累积到土壤中.郭彦海等[7]对上海市某生活垃圾焚烧厂周边表层土壤分析,结果显示土壤中铬、镉、铜、铅、锌等重金属的平均含量均

收稿日期：2019-07-19

基金项目：2018 年度四川省环境保护科技计划项目(2018HB22);2019 年度四川省生态环境保护科技计划项目(2019HB12);生态环境部环境工程评估中心创新科研项目(201910)

* 责任作者, 高级工程师, boxin@acee.org.cn

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

高于土壤背景值,进一步印证了排放源对周边土壤的影响.由于土壤中二噁英检测方法复杂且费用高,不易进行土壤中二噁英的长期监测,缺乏二噁英的相关研究数据.在已有研究中,Zhou 等[8]发现我国某钢铁厂周边土壤中 PCDD/Fs 及重金属元素存在一定的相关性,部分金属能够反映 PCDD/Fs 的分布水平.但目前生活垃圾焚烧厂周边表层土壤中 PCDD/Fs 及重金属含量、来源相关研究较少.

成都市 2017 年底的生活垃圾产量已达到 541 万 t/a[9],目前已建成焚烧电厂 3 座.本研究采集了成都 3 座典型生活垃圾焚烧厂周边表层土壤样品,分析土壤中 PCDD/Fs、重金属含量以及分布特征,采用相关和聚类分析方法确定了土壤中 PCDD/Fs 同系物及重金属间分布特征,分析相似排放物的可能分类,确定与潜在土壤污染相对应的 PCDD/Fs 同系物和重金属,旨在可为成都市生活垃圾焚烧厂周边土壤二噁英污染预警提供参考.

1　材料与方法

1.1　研究区域及样品采集

表 1　项目信息

Table 1　Project information

项目	A 厂	B 厂	C 厂
设计垃圾处理规模(t/d)	1800	1800	2400
焚烧处理工艺	机械炉排炉焚烧工艺	机械炉排炉焚烧工艺	机械炉排炉焚烧工艺
尾气处理方式	喷雾干燥反应塔＋活性炭吸附＋布袋除尘器＋SNCR	喷雾干燥反应塔＋活性炭吸附＋布袋除尘器＋SNCR	脱硝+半干法($Ca(OH)_2$)脱酸＋干法($NaHCO_3$)脱酸+活性炭喷射吸附＋布袋除尘器＋SCR
运行时间(a)	7	6	2

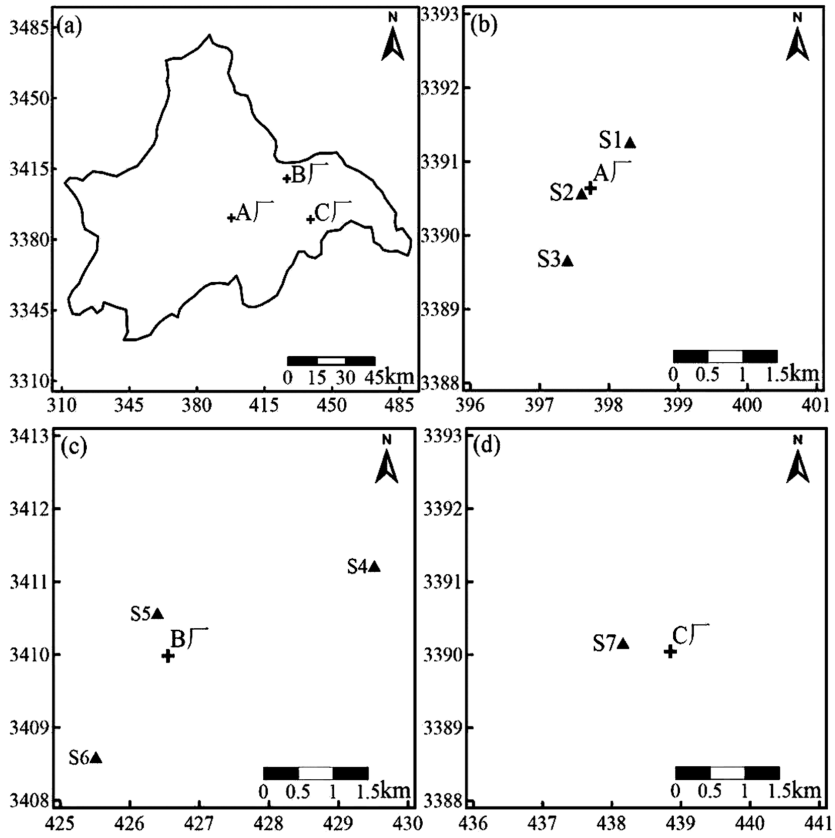


图 1　研究区域土壤监测布点

Fig.1　Soil monitoring sites in the study area

(a)、(b)、(c)、(d)依次为 3 座焚烧厂位置、A 厂土壤监测采样点、B 厂土壤监测采样点、C 厂土壤监测采样点,UTM 坐标,单位 km

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

研究区域均位于成都市城乡结合部,其中 A 厂和 B 厂附近有部分工业企业,B 厂旁有一农灌沟,在厂区西南面 1000m 处为快速公路,C 厂附近无工业企业,3 座垃圾焚烧厂的具体信息见表 1.考虑到在不同地形及复杂气象条件下,污染物的分布会随气象条件的改变导致厂区周边污染物扩散的浓度不同,从而无法确定空气落地浓度及土壤沉降浓度的具体的高值点,因此针对现有运行的生活垃圾焚烧项目,利用 CALMET 气象模式模拟生成区域三维气象场,通过 CALPUFF 模式进行模拟预测,从而确定空气落地浓度及土壤沉降浓度的高值区域,据此设置土壤监测点[10-11],其中 S1、S4 为对照点,S3、S6 为最大落地浓度点,S2、S5、S7 分别为 3 座焚烧厂最大沉降浓度点,考虑到 C 厂由于运行时间较短,土壤中污染物长期累积量较小,因此 C 厂依据 CALPUFF 模式预测的沉降结果只采集了一个土壤最大沉降浓度的点(图 1).现场采用五点梅花法取 7 个 2.5kg 表层样品(S1~S7,0~20cm),然后将土壤样品放入聚乙烯密封袋中,零下 4℃保存运输,实验室干燥 48h,研磨过筛,装入干净棕色瓶中进行保存.

1.2 样品前处理及净化

土壤样品分析方法按照 HJ 77.4−2008 推荐的方法进行测定[12].采集的土壤样品风干,除去砾石大小的物质,研磨过 60 目筛,称取 20g 土壤样品,转移至经过净化的滤纸筒内,添加 $^{13}C_{12}$ 标记的同位素提取内标,使用 300mL 甲苯溶剂进行 18h 以上的索氏提取,然后将试样溶液用旋转蒸发仪浓缩至 1~2mL,将其用 100mL 正己烷润洗,转移至分液漏斗,加入 30mL 体积的浓硫酸后静置分层,弃去硫酸层,然后向正己烷层加入 50mL 正己烷饱和水洗涤,重复洗至中性.硫酸处理后的试样经多层硅胶柱(依次填充石英棉、活化硅胶 0.9g,2%氢氧化钾硅胶 3g,活化硅胶 0.9g,44%硫酸硅胶 4.5g,22%硫酸硅胶 6g,活化硅胶 0.9g,10%硝酸银硅胶 3g,无水硫酸钠 2cm,用 200mL 正己烷淋洗硅胶柱)净化,收集正己烷淋洗液.将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到活性炭硅胶柱上进一步净化基质中的杂质,先用 30mL 正己烷淋洗,再用 40mL 二氯甲烷和正己烷(体积比 1:3)的混合溶剂洗脱,最后用 50mL 甲苯洗脱,此时二噁英分布在甲苯淋洗组分中.将甲苯组分浓缩至 1mL 以下,将浓缩后的提取液及用少量正己烷润洗液洗脱后一并转入氮吹管吹至近干,加入二噁英进样内标,并用壬烷定容至 30μL,涡旋混匀后转移至样品瓶中,待仪器分析.

质量保证和质量控制使用空白、实验室比对和提取内标回收率完成的,均符合方法要求.所有样品的同位素内标回收率 38%~102%,17 种 PCDD/Fs 的检出限范围为 0.03~0.10ng/kg.

1.3 分析方法

金属含量的测定是依据 GB/T 22105.2−2008 和 HJ803−2016 推荐的方法完成[13-14].土壤样品进行风干后研磨过 100 目筛.每个样品加入定量的硝酸溶液和氢氟酸溶液,随后将混合酸溶液进行微波消解,165℃后停留 20min.消解完成后,用蒸馏水将溶液定容至 100mL,待仪器分析.

质量保证/质量控制参考标准(HJ543−2009 和 HJ657−2013)和空白样品分析,以确保良好的稳定性和避免潜在的干扰,所有样品重复测定 3 次,均使用重金属标准溶液检测回收率,反复测定结果误差小于 10%,金属检出限范围为 0.002~7.00mg/kg.

样品经旋转蒸发仪和高纯氮气吹脱浓缩后,加入二噁英进样内标,使用高分辨气相色谱−高分辨质谱联用仪(Agilent 7890B/JMS−800D UltraFocus)进行定量分析,进样量为 1.0μL,色谱柱为 BPX−DXN(柱长 60m,内径 0.25mm,膜厚 0.25μm),色谱柱升温程序,初始温度 130℃,保持 1min 后以 15℃/min 的速度升温至 210℃,然后以 3℃/min 升温至 310℃,最后 5℃/min 升温至 320℃,保持 15min,不分流进样.EI 源,离子源温度为 300℃,全氟煤油(PFK)作为调谐参考物质,分析过程中质谱分辨率大于 10000.采用电感耦合等离子体质谱仪谱(CETA−YQ−067)检测分析金属 Cd、Pb、Cu、Cr、Co、Zn、Ni、Mn、Sb 的含量,金属 Hg、As 的采用原子荧光光度计(CETA−YQ−007)进行检测.

1.4 统计分析方法

未检出(n.d.)的二噁英样品按照样品检出限(SDL)的一半进行统计,用毒性当量来评价环境的潜在效应.金属元素分析采用单因子指数法(P_i)来判断土壤受污染状况,计算公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

式中:P_i 为重金属元素 i 的污染指数,C_i 为金属元素

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

i 的检测值,S_i 为所选取的评价标准,本研究选取成都市土壤元素基准值作为参考值[15].当 P_i≤1 时土壤处于清洁状态;当 1<P_i≤2 时土壤处于轻度污染;当 2<P_i≤3 时土壤为中度污染;当 P_i>3 时土壤为重度污染.

利用 SPSS 19.0 分析软件对土壤样品中重金属元素进行相关和主成分分析.利用 R 语言对二噁英及重金属进行过相关和聚类分析,方法选择皮尔逊相关系数法、K 均值聚类法和层次聚类分析法,聚类分析采用欧几里得距离法.为了分析和可视化,本研究使用以下 R 包:ggplot2、cluster、FactoMineR、FactoExtra、dplyr 进行聚类分析,聚类分析的所有计算和可视化是通过 R 执行的.

2　结果与讨论

2.1　土壤中 PCDD/Fs 含量及同系物特征

研究区域周边土壤中 PCDD/Fs 的含量见表 2,3 座焚烧厂周边表层土壤样品中总 PCDD/Fs 毒性当量浓度为 0.25~7.5ng I−TEQ/kg(均值 2.77ng I−TEQ/kg),浓度为 13~964ng/kg(均值 292ng/kg).A 厂(S1~S3)表层土壤中 PCDD/Fs 毒性当量浓度为 4.30~7.50ng I−TEQ/kg(均值 5.40ng I−TEQ/kg),浓度为 210~964ng/kg(均值 535.4ng/kg),B 厂(S4~S6)表层土壤中 PCDD/Fs 毒性当量浓度为 0.80~1.20ng I−TEQ/kg(均值 0.97ng I−TEQ/kg),浓度为 40~180ng/kg(均值 140ng/kg),C 厂(S7)表层土壤中 PCDD/Fs 毒性当量浓度为 0.25ng I−TEQ/kg,浓度为 14.00ng/kg.

在本研究中 S1~S7 点位表层土壤中 PCDD/Fs 毒性当量浓度为 0.25~7.50ng I−TEQ/kg,与台湾新竹(0.52~5.02ng I−TEQ/kg)[16]、广东某地(0.22~8.77ng I−TEQ/kg)[17]、珠三角地区(0.66~7.11pg I−TEQ/g)[18]等焚烧厂周边土壤中 PCDD/Fs 毒性当量含量研究结果相近,远低于广东贵屿市电子垃圾拆解厂 PCDD/Fs 含量(203~1100ng I−TEQ/kg)[19].S1~S7 土壤样品中 PCDD/Fs 毒性当量水平均低于西班牙巴塞罗那(均值 15.0ng I−TEQ/kg)[20]、美国(均值 59.7ng I−TEQ/kg)[21]、韩国(均值 19.06ng I−TEQ/kg)[22]等地废物焚烧厂周边土壤中的 PCDD/Fs 毒性当量水平.

表 2　焚烧厂周边表层土壤中 PCDD/Fs 的质量浓度(ng/kg)和毒性当量浓度(ng I−TEQ/kg)

Table 2　Mass concentration(ng/kg) and toxic equivalent concentration (ng I−TEQ/kg) of PCDD/Fs in the surface soil around the studied incineration plants

物质	A 厂			B 厂			C 厂	范围	均值
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7		
2,3,7,8−TeCDD	0.25	0.20	0.30	0.15	0.15	0.30	0.05	0.05~0.3	0.20
1,2,3,7,8−PeCDD	0.72	0.54	0.61	0.15	0.30	0.20	0.10	0.1~0.72	0.37
1,2,3,4,7,8−HxCDD	1.50	1.00	1.00	0.90	0.40	1.20	0.10	0.1~1.50	0.87
1,2,3,6,7,8−HxCDD	1.00	0.50	1.00	0.25	0.30	0.50	0.05	0.05~1.0	0.51
1,2,3,7,8,9−HxCDD	1.50	1.00	1.00	0.30	1.00	0.50	0.10	0.1~1.50	0.77
1,2,3,4,6,7,8−HpCDD	7.10	13.00	14.00	3.30	2.90	1.10	0.66	0.66~14.0	6.01
OCDD	72.00	820.00	120.00	46.00	51.00	21.00	7.40	7.40~820	162.49
TeCDDs	26.00	22.00	48.00	22.00	67.00	5.40	1.10	1.1~67	27.36
PeCDDs	18.00	13.00	44.00	13.00	5.70	2.00	/	0~44	15.95
HxCDDs	23.00	13.00	58.00	11.00	6.60	4.00	0.26	0.26~58	16.55
HpCDDs	14.00	33.00	35.00	7.10	7.50	2.20	1.10	1.1~35	14.27
2,3,7,8−TeCDF	0.68	0.93	1.10	0.55	0.33	0.10	0.10	0.095~1.0	0.54
1,2,3,7,8−PeCDF	5.00	3.50	10.00	0.53	0.48	0.10	0.10	0.10~10.0	2.82
2,3,4,7,8−PeCDF	5.00	4.00	10.00	0.38	0.56	0.10	0.10	0.10~10.0	2.88
1,2,3,4,7,8−HxCDF	1.10	1.10	1.70	0.66	1.40	0.15	0.12	0.12~1.70	0.89
1,2,3,6,7,8−HxCDF	0.77	1.20	1.50	0.47	0.44	0.15	0.05	0.05~1.50	0.65
1,2,3,7,8,9−HxCDF	0.50	0.92	0.67	0.25	0.30	0.30	0.10	0.10~0.92	0.43
2,3,4,6,7,8−HxCDF	0.96	1.00	2.20	0.37	0.80	0.15	0.12	0.12~2.20	0.80
1,2,3,4,6,7,8−HpCDF	2.70	3.30	7.00	1.70	1.70	0.20	0.43	0.2~7.00	2.43
1,2,3,4,7,8,9−HpCDF	0.50	1.20	0.66	0.30	0.35	0.45	0.05	0.05~1.20	0.50
OCDF	1.40	4.70	8.70	1.50	1.00	0.50	0.15	0.15~8.70	2.56
TeCDFs	30.00	27.00	53.00	65.00	44.00	4.70	1.70	1.7~65	32.20

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

续表 2

物质	A 厂			B 厂			C 厂	范围	均值
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7		
PeCDFs	13.00	14.00	33.00	10.00	11.00	/	0.33	0~33	13.56
HxCDFs	8.40	12.00	23.00	4.30	6.00	/	0.84	0~23	9.09
HpCDFs	4.10	5.60	9.30	2.50	2.80	/	0.43	0~9.3	4.12
∑PCDDs	153.00	901.00	305.00	99.10	137.80	34.60	9.86	9.86~901	234.34
∑PCDFs	56.90	63.30	127.00	83.30	64.80	5.20	3.45	3.45~127	57.71
∑PCDFs/∑PCDDs	0.37	0.07	0.42	0.84	0.47	0.15	0.35	0.07~0.84	0.38
∑PCDD/Fs	210	964.3	432	182.4	202.6	39.8	13.31	13~964	292
∑PCDD/Fs (ng I-TEQ/kg)	4.30	4.40	7.50	0.92	1.20	0.80	0.25	0.25~7.50	2.77

注:TeCDDs、PeCDDs、HxCDDs、HpCDDs、OCDD分别为4~8氯代二苯并二噁英同类物, TeCDFs、PeCDFs、HxCDFs、HpCDFs、OCDF分别为4~8氯代二苯并呋喃同类物.

表 3 焚烧厂周边表层土壤样品中 PCDD/Fs 异构体占总毒性当量浓度的相对百分比(%)

Table 3 Relative percentage of total toxic equivalent concentration of PCDD/Fs isomers in surface soil samples from surrounding the studied incineration plants (%)

物质	A 厂			B 厂			C 厂	平均
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	
2,3,7,8-TeCDD	5.76	4.53	4.01	16.35	12.47	37.55	20.19	14.41
1,2,3,7,8-PeCDD	8.30	6.12	4.15	8.17	12.47	12.52	20.19	10.27
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3.46	2.27	1.34	9.81	3.33	15.02	4.04	5.61
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.31	1.13	1.34	2.72	2.49	6.26	2.02	2.61
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3.46	2.27	1.34	3.27	8.32	6.26	4.04	4.13
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.64	2.94	1.87	3.60	2.41	1.38	2.67	2.36
OCDD	1.66	18.57	1.61	5.01	4.24	2.63	2.99	5.24
2,3,7,8-TeCDF	1.57	2.11	1.47	5.99	2.74	1.25	3.84	2.71
1,2,3,7,8-PeCDF	5.76	4.08	6.69	2.94	2.00	0.63	2.02	3.45
2,3,4,7,8-PeCDF	57.64	45.30	66.91	20.71	23.28	6.26	20.19	34.33
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.54	2.49	2.28	7.19	11.64	1.88	4.85	4.69
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.78	2.72	2.01	5.12	3.66	1.88	2.02	2.74
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.15	2.08	0.90	2.72	2.49	3.75	4.04	2.45
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.21	2.27	2.94	4.03	6.65	1.88	4.85	3.55
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.62	0.75	0.94	1.85	1.41	0.25	1.74	1.08
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.12	0.27	0.09	0.33	0.29	0.56	0.20	0.27
OCDF	0.03	0.11	0.12	0.16	0.08	0.06	0.12	0.10

3 座焚烧厂土壤中的八氯代二苯并二噁英(OCDD)在 17 种 PCDD/Fs 中均为主要贡献单体,占各采样点土壤中 PCDD/Fs 检测总量的 25.17%~85.03%,均值 3.69%.其中 A 厂周边土壤中 OCDD 浓度要远高于其他两厂,可能是由于 OCDD 比环境中其他的 PCDD/Fs 更稳定,或者是存在以 OCDD 为主要副产物五氯苯酚的影响[23].距 A 厂最近 S2 点位的 PCDD/Fs 含量高于 S3 点位,距 B 厂最近 S5 点位的 PCDD/Fs 含量高于 S6 号点位.A 厂周边表层土壤中 PCDD/Fs 浓度含量高于其他两厂.B 厂的 S6 号点位在厂区围墙外一处农作地进行的采样,可能受到外来源农药使用情况的干扰及围墙对沉降的影响[24],导致 S6 号点位污染物组成模式与厂区周边其余点位略有不同.3 座焚烧厂周边表层土壤样品中除 OCDD 和 OCDF 外,其余 15 种二噁英异构体中,2,3,7,8 位取代 PCDFs 的总浓度均高于 2,3,7,8 位取代 PCDDs 的总浓度.

由表 3 可知,PCDFs 的毒性当量浓度贡献率高于 PCDDs,PCDFs 毒性当量浓度贡献率占比达到 55%.2,3,4,7,8-PeCDF 的贡献率高于其余所有异构体(平均贡献率达 34.33%),这与黄锦琼[6]研究的我国南方某城市生活垃圾焚烧厂周边土壤中 2,3,4,7,8-PeCDF 占比最高的研究结论基本一致,同时这也是城市生活垃圾焚烧主要特征[25].在垃圾焚烧厂土

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

壤样品中 PCDFs 在所占总毒性当量贡献率最高[26],说明低氯化多氯二苯并呋喃可能长期累积于焚烧厂周边土壤中.A 厂的 S3 采样点中 PCDFs 浓度高于其他监测点位,存在呋喃类化合物富集,且土壤中 PCDFs 的分布特征与 PCDD/Fs 的指纹图谱相似.

2.2　土壤中重金属来源

如表 4 所示,土壤中 Mn、Zn 的平均含量最高(分别为 580.57,129mg/kg),而 Hg、Cd 和 Sb 的平均含量最低(分别为 0.23,0.37,0.86mg/kg).

采用单因子指数法(P_i)来判断土壤中金属元素受人为活动影响程度[27],如表 4 所示,A 厂和 B 厂污染状况相似,Hg、Cd、Zn、Cu、Pb 出现污染,Mn、As 处于清洁状态,表明在两座垃圾焚烧厂附近的土壤受到人为影响,且影响因素相似,并且在 A、B 两厂中 PCDFs 的含量也相近.A、B 两厂周边土壤中 P_{Hg} 均大于 3,应关注 A、B 两厂周边土壤中 Hg 的含量,同时 A、B 两厂周边土壤中的 Cd 也受到了人为因素干扰.厂区周边地区易受大气飞灰中的重金属沉积影响[28],废弃物焚烧排放源可能长期对 Hg、Cd、Zn、Cu 和 Pb 的富集有重要贡献.在 C 厂采集的表层土壤样品中 Hg 和 Cd 也出现不同程度污染,污染程度要小于 A、B 两厂,且 C 厂的 PCDD/Fs 含量也低于其他两厂,可能由于 C 厂运行年限较短,焚烧厂排放的污染物对土壤沉积影响较小.

表 4　焚烧厂周边表层土壤中重金属含量(mg/kg)及 P_i

Table 4　Concentrations of heavy metals in the surface soil around the studied incineration plants (mg/kg) and P_i

采样点	Cd	Hg	Pb	As	Cu	Cr	Co	Zn	Ni	Mn	Sb
S1	0.394	0.235	31.6	7.52	35.7	82.5	15.4	132	40.5	501	0.765
S2	0.468	0.359	34	7.16	34.5	71.6	14.3	139	35.3	502	0.742
S3	0.364	0.335	40.8	7.46	61.5	86.2	15.6	163	35.7	394	0.916
S4	0.369	0.207	24.2	5.86	29.2	89	13.7	111	40.9	282	0.624
S5	0.442	0.272	38.4	8.67	40.4	90.1	16.4	146	45	506	0.811
S6	0.253	0.136	23.5	9.25	35.8	88.1	18.6	107	45.2	967	0.74
S7	0.273	0.079	19.2	15.3	29.8	72.4	16.5	105	45.9	912	1.39
范围	0.253~0.468	0.079~0.359	19.2~40.8	5.86~15.3	29.2~61.5	71.6~90.1	13.7~18.6	105~163	35.3~45.9	282~967	0.624~1.39
A 厂行政区域背景值[15]	0.13	0.03	25.90	10.20	27.50	75.20	14.80	78.20	35.90	542.00	0.75
B 厂行政区域背景值[15]	0.12	0.03	22.90	12.15	26.20	81.30	15.20	76.70	37.80	694.00	0.84
C 厂行政区域背景值[15]	0.13	0.03	20.50	9.72	26.00	73.40	13.77	69.70	33.60	586.00	0.82
A 厂金属 P_i 值	3.14	10.32	1.37	0.72	1.60	1.07	1.02	1.85	1.04	0.86	1.08
B 厂金属 P_i 值	2.96	6.83	1.25	0.65	1.34	1.10	1.07	1.58	1.16	0.84	0.86
C 厂金属 P_i 值	2.10	2.66	0.94	1.57	1.15	0.99	1.20	1.51	1.37	1.56	1.70

表 5　焚烧厂周边表层土壤中重金属间 Pearson 相关矩阵

Table 5　Pearson's correlation matrix of heavy metals in surface soil around the studied incineration plants

重金属	Cd	Hg	Pb	As	Cu	Cr	Co	Zn	Ni	Mn	Sb
Cd	1.000										
Hg	0.841*	1.000									
Pb	0.714	0.885**	1.000								
As	−0.590	−0.701	−0.531	1.000							
Cu	0.132	0.561	0.763*	−0.253	1.000						
Cr	−0.058	0.029	0.248	−0.486	0.304	1.000					
Co	−0.655	−0.523	−0.220	0.508	0.090	0.201	1.000				
Zn	0.658	0.870*	0.982**	−0.441	0.823*	0.143	−0.25	1.000			
Ni	−0.569	−0.839*	−0.587	0.616	−0.487	0.22	0.645	−0.643	1.000		
Mn	−0.733	−0.717	−0.589	0.772*	−0.296	−0.291	0.834*	−0.574	0.647	1.000	
Sb	−0.455	−0.489	−0.325	0.929**	−0.010	−0.546	0.29	−0.186	0.351	0.538	1.000

注:*在0.05水平上显著相关,**在0.01水平上显著相关.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 6 焚烧厂周边表层土壤中重金属元素主成分载荷

Table 6 Main component loading of heavy metals in the surface soil around the studied incineration plants

重金属元素	主成分		
	PC1	PC2	PC3
Cd	−0.802	0.343	−0.135
Hg	−0.686	0.674	−0.176
Pb	−0.346	0.886	−0.212
As	0.590	−0.221	0.748
Cu	0.084	0.945	−0.092
Cr	0.300	0.184	−0.893
Co	0.936	0.083	0.008
Zn	−0.348	0.926	−0.071
Ni	0.745	−0.478	−0.024
Mn	0.772	−0.285	0.406
Sb	0.413	0.002	0.852
特征值	6.199	1.897	1.764
方差贡献率(%)	56.352	17.244	16.033
累计方差贡献率(%)	56.352	73.596	89.629

由表 5 可知,11 种金属元素间存在 6 组显著正相关,分别为 Hg 与 Cd 、Pb 与 Hg 、Cu 与 Pb 、Zn 与 Pb、Hg、Cu、Mn 与 As、Co 及 Sb 与 As. 结合 *Pi* 值,Hg 、Cd 和 Zn 是受污染相对较高的元素,且这 3 种重金属存在显著正相关,说明受到共同因素的影响,具有一致的来源[29-30].对各金属元素含量进行主成分分析[31]结果如表 6 所示,3 个主成分累计方差贡献率为 89.63%.PC1 的方差贡献率为 56.35%,Ni、Mn、Co、Cr 具有较大的正载荷,其中 Mn、Ni 通常作为土壤自然源标志元素[32-34],这类金属不易受外界环境影响,可认为这一组重金属为自然源. PC2 方差贡献率为 17.24%,Cd、Hg、Pb、Cu、Zn 与人为污染来源有关,其中 Hg、Cd、Pb 被认为是垃圾焚烧尾气中污染物的标志性元素[35-36].这一组成分与焚烧厂周边土壤中重金属相关性分析具有相似性,表明厂区周边表层土壤中的这组重金属与焚烧源存在一定的关系.PC3 方差贡献率为 16.03%,As、Sb 具有较大的正载荷,含 As 元素通常用来生产除草剂、农药等,由于采样区域多为农田,周围农作物可能使用了含 As 元素的除草剂,导致土壤中重金属的积累[37].焚烧厂周边土壤中受到了相似的人为污染源的影响,表明垃圾焚烧厂已经成为重金属及二噁英对周围土壤污染的潜在贡献者.

2.3 土壤中二噁英同系物和重金属相关性分析

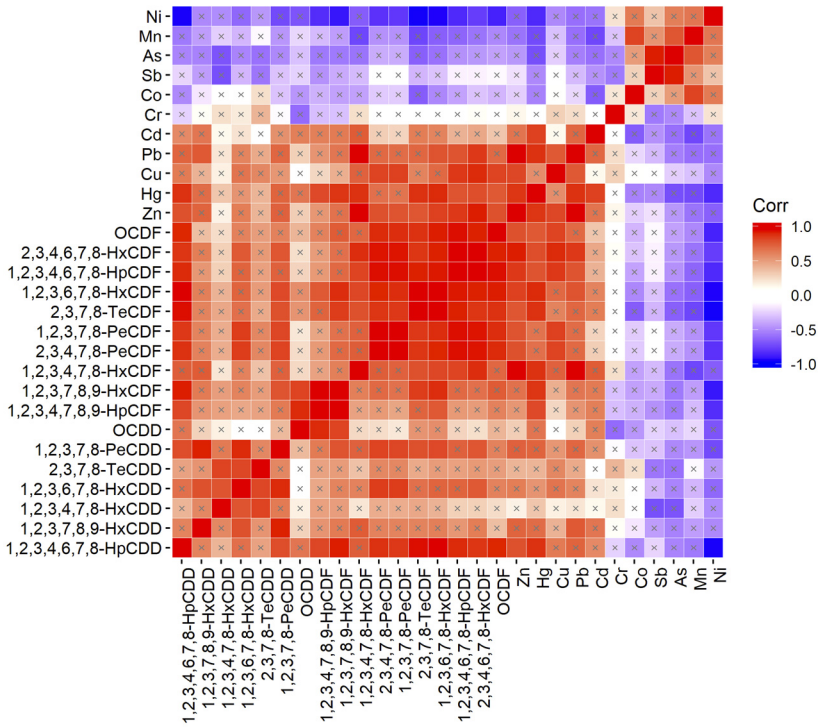


图 2 PCDD/Fs 与重金属的 Pearson 相关性

Fig.2 Pearson correlation between PCDD/Fs and heavy metals

x: p>0.05

如图 2 所示,PCDD/Fs 组分与一组重金属具有良好的相关性,表明了一些金属可以作为来自焚烧

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

厂的 PCDD/Fs 的指标.OCDD、1,2,3,7,8,9−HxCDF 和 1,2,3,4,7,8,9−HpCDF 之间呈正相关,其中一组金属(Cr、Co、Sb、As、Mn、Ni)与 PCDD/Fs 显示较差的相关性,Pearson 相关系数接近于零,另一组金属(Hg、Pb、Zn)与部分 PCDFs 呈显著正相关,相关系数 r 为 0.792、0.760、0.788,所对应的 p 值分别为 0.034、0.047、0.035.Cd、Hg、Pb、Cu、Zn 之间也具有较好的相关性,垃圾焚烧厂周边表层土壤中的部分重金属与部分 PCDD/Fs 具有相关性.PCDD/Fs 与这一组金属的良好相关性意味着它们具有相同来源.

如图 3 所示,PCDD/Fs 与金属被分成 4 组或 7 组.在 7 个不同簇之间的物种中,簇 1、2、3 都是由金属(As 和 Sb;Ni、Co 和 Mn;Cr)组成,表明土壤中的重金属元素或受人为和自然条件的影响.簇 4 是由 2,3,7,8−TeCDD 、 1,2,3,4,7,8−HxCDD 、 1,2,3,7,8−HpCDD、1,2,3,6,7,8−HxCDD、1,2,3,7,8,9−HxCDD 组成的,这可能意味着 5 个 PCDDS 的形成或转化是相对独立的.一组金属(Pb、Zn、Cd、Hg、Cu)与部分 PCDFs 聚在同一类,这组中部分金属与 PCDFs 具有正相关,这表明它们可能具有相同的来源.这组重金属与焚烧源存在一定的关系,并且这组重金属与土壤样品中的部分 PCDFs 存在显著相关性,因此这些 PCDFs 可能也来源于废物焚烧厂.随着成都市垃圾产量日益增加,有必要对焚烧厂周围的环境质量进行分析,并确保更好地采取行动,减少来自焚烧厂的二噁英.因此,定期开展成都地区垃圾焚烧厂周围土壤 Hg、Pb、Zn、Cd 和 Cu 的监测,了解此类重金属土壤含量的变化趋势,可为土壤中二噁英类污染物预警提供参考.

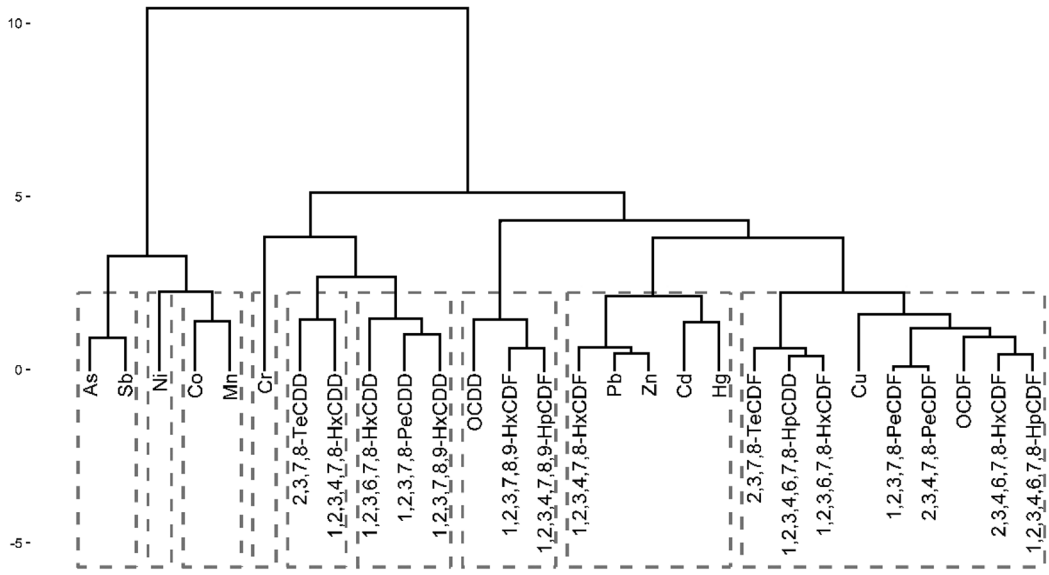


图 3　PCDD/Fs 和重金属聚类分析

Fig.3　Cluster analysis of PCDD/Fs and heavy metals

2.4　不确定性分析

研究区域处于农田地区的采样点,附近有农作物种植,部分因素(秸秆焚烧、除草剂使用等)均会干扰土壤中二噁英及重金属浓度,此外在取样及检测过程中由于容器壁吸附、测试限值等原因,也会导致二噁英及重金属监测值出现异常.

3　结论

3.1　成都市生活垃圾焚烧厂周边表层土壤样品中指纹图谱显示,PCDFs 的毒性当量浓度贡献率要高于 PCDDs,PCDFs 毒性当量浓度平均贡献率占比达到 55%.焚烧厂周边土壤中 2,3,4,7,8−PeCDF 对总毒性当量贡献最高(平均贡献率达 34.33%).

3.2　对金属的主成分分析结果显示,成分 PC2 中 Hg、Pb、Zn、Cd 和 Cu 来自人为污染,且研究区域周边土壤中都受到了相似的人为污染源的影响,其中 Hg、Pb 被认为是垃圾焚烧尾气重金属污染的标志性元素,且与周边土壤重金属相关性分析特征具

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

有相似性,表明成都地区的垃圾焚烧厂已经成为二噁英及重金属对周边土壤污染的潜在贡献者.

3.3 相关及聚类分析结果表明,Hg、Pb、Zn、Cd、Cu 与部分 PCDFs 位于同一聚类且具有良好的相关性,采集此类金属可作为示踪剂来表征研究区域 PCDFs 来源,这将有助于识别来自焚烧厂和其他来源的污染.

参考文献:

[1] 李 雁,郭昌胜,侯 嵩,等.固体废物焚烧过程中二噁英的排放和生成机理研究进展 [J]. 环境化学, 2019,38(4):746-759.
Li Y, Guo C S, Hou S, et al. The formation mechanisms and emission of dioxin during the solid waste incineration process [J]. Environmental Chemistry, 2019,38(4):746-759.

[2] 廖志恒,孙家仁,吴 兑,等.基于不确定性分析的垃圾焚烧烟气中重金属的土壤沉积及生态风险评估 [J]. 环境科学, 2014,35(6):2264-2271.
Liao Z H, Sun J R, Wu Y, et al. Uncertainty analysis of ecological risk assessment caused by heavy-metals deposition from MSWI emission [J]. Environmental Science, 2014,35(6):2264-2271.

[3] Liu H M, Lu S Y, Buekens A G, et al. Baseline soil levels of PCDD/Fs established prior to the construction of municipal solid waste incinerators in China [J]. Chemosphere, 2012,86(3):300-307.

[4] Han Y, Xie H, Liu W, et al. Assessment of pollution of potentially harmful elements in soils surrounding a municipal solid waste incinerator, China [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016,10(6):129-139.

[5] 黄 晨,林晓青,李晓东,等.典型行业周边土壤中二噁英浓度分布特性研究 [J]. 环境污染与防治, 2018,40(6):693-697.
Huang C, Lin X Q, Li X D, et al. Study on the characteristics of dioxin concentration in surrounding soil from typical industries [J]. Environmental Pollution & Control, 2018,40(6):693-697.

[6] 黄锦琼.南方某垃圾焚烧厂周边环境中二噁英和重金属的污染特征及风险评价研究 [D]. 广州:广州仲恺农业工程学院, 2017.
Huang J Q. Characteristics and risk assessment of dioxin ang heavy metal pollution in the surrounding environment of a waste incineration plant in South China [D]. Guangzhou: Zhong kai University of Agriculture and Engineering Guangzhou, 2017.

[7] 郭彦海,孙许超,张士兵,等.上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价 [J]. 环境科学, 2017,38(12):5262-5271.
Guo Y H, Sun X C, Zhang S B, et al Pollution characteristics, source analysis and potential ecological risk assessment of heavy metals in soils surrounding a municipal solid waste incineration plant in Shanghai [J]. Environmental Science, 2017,38(12):5262-5271.

[8] Zhou T, Bo X, Qu J B, et al. Characteristics of PCDD/Fs and metals in surface soil around an iron and steel plant in North China Plain [J]. Chemosphere, 2019,216:413-418.

[9] 成都市统计局. 2017 年成都市主要人口数据公告 [EB/Z]. 成都统计公众信息网.
Chengdu statistics public information network. Chengdu municipal bureau of statistics [EB/Z].. announcement of majorpopulation data of Chengdu in 2017.

[10] 田 飞,伯 鑫,薛晓达,等.基于复杂地形-气象场的二噁英污染物沉降研究 [J]. 中国环境科学, 2019,39(4):1678-1686.
Tian F, Bo X, Xue X D, et al. Study on settlement of dioxin pollutants under complex terrain-weather conditions [J]. China Environmental Science, 2019,39(4):1678-1686.

[11] 孙博飞,伯 鑫,张尚宣,等.钢厂烧结机烟气排放对土壤二噁英浓度的影响 [J]. 中国环境科学, 2017,37(11):4222-4229.
Sun B F, Bo X, Zhang S X, et al. Effect of exhaust gas from sintering machines on the concentration of dioxin in soil around a steel plant [J]. China Environmental Science, 2017,37(11):4222-4229.

[12] HJ77.4-2008 土壤和沉积物 二噁英类测定同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法 [S].
HJ77.4-2008Soil and sediment determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs)and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) Isotope dilution HRGC-HRMS [S].

[13] GB/T 22105.2-2008 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 [S].
GB/T 22105.2-2008 Soil quality-analysis of total mercury, arsenic and lead contents-atomic fluorescence spectrometry [S].

[14] HJ803-2016 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法 [S].
HJ803-2016 Soil and sediment-determination of aqua regia extracts of 12metal elements-Inductively coupled plasma mass spectrometry [S].

[15] 唐文春,金立新,周雪梅.成都市土壤中元素地球化学基准值研究及其意义 [J]. 物探与化探, 2005,(1):71-83.
Tang W C, Jin L X, Zhou X M. Reference geochemical values of elements in soil of Chengdu city and their implications [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2005(1):71-83.

[16] Cheng P S, Hsu M S, Ma E, et al. Levels of PCDD/Fs in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Hsinchu [J]. Chemosphere, 2003,52(9):1389-1396.

[17] 穆乃花,生活垃圾焚烧厂周围环境介质中二噁英分布规律及健康风险研究 [D]. 兰州:兰州交通大学, 2014.
Mu N H. Study on the distribution and health risk of PCDD/Fs in the surrounding environmental medium of municipal solid waste incineration (MSWI) [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014.

[18] 张振全.南方典型生活垃圾焚烧厂周边环境介质中二噁英含量水平及特征研究 [D]. 兰州:兰州交通大学, 2013.
Zhang Z Q. Concentrations and profiles of PCDD/Fs in ambient medium around typical municipal solid waste incinerator in south China [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2013.

[19] Leung A, Luksemburg W J, Wong A S, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China [J]. Environmental Science & Technology, 41(8):2730-2737.

[20] Domingo, Schuhmacher J L, Muller M, et al. Evaluating the environmental impact of an old municipal waste incinerator: PCDD/F levels in soil and vegetation samples [J]. Journal of Hazardous

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Materials, 2000,76(1):1−12.

[21] Lorber M. Relationships between dioxins in soil, air, ash, and emissions from a municipal solid waste incinerator emitting large amounts of dioxins [J]. Chemosphere, 1998:37.

[22] Oh J E, Choi S D, Lee S J, et al. Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air and soil PCDD/Fs levels [J]. Chemosphere, 2006,64(4):0−587.

[23] Ogura I. Congener−specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink [J]. Chemosphere, 2001,45(2):173−183.

[24] 巢玲玲,张丽丽,王洪妮,等.不同生产工艺对农药 2,4−滴产品中二噁英类的影响 [J]. 农药, 2017,56(3):174−175−192.
Chao L L, Zhang L L, Wang H N, et al. Effect of different production process on dioxins in 2, 4−D [J]. Agrochemicals, 2017,56(3):174−175−192.

[25] Conesa J A, Rey L, Egea S, et al. Pollutant formation and emissions from cement kiln stack using a solid recovered fuel from municipal solid waste [J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(13): 5878−5884.

[26] Jin Y Q, Liu H M, Li X D, et al. Health risk assessment of PCDD/Fs emissions from municipal solid waste incinerators (MSWIs) in China [J]. Environmental Technology, 2012,33(22):2539−2545.

[27] 杨　潞,张　玉,张　智,等.规模化猪场灌区土壤重金属污染特征及风险评价—以重庆市某种猪场为例 [J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10):2166−2174.
Yang L, Zhang Y, Zhang Z, et al. Characteristics and risk of heavy metals pollution in soils of the irrigation area of a large−scale pig farm: a case study of a pig farm in Chongqing, China [J]. Journal of Agro−Environment Science, 2018,37(10):2166−2174.

[28] 李建新,严建华,池　涌,等.垃圾焚烧飞灰重金属含量与渗滤特性分析 [J]. 环境科学学报, 2004,(1):168−170.
Li J X, Yan J H, Chi Y, et al. Analysis on the contents and leaching characteristics of heavy metals in MSWI fly ash [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004(1):168−170.

[29] He B, Liang L, Jiang G. Distributions of arsenic and selenium in selected Chinese coal mines [J]. Science of the Total Environment, 2002,296(1−3):19−26.

[30] 杨　艳,吴　攀,李学先,等.贵州织金县贯城河上游煤矿区富硒高镉土壤重金属的分布特征及生态风险评价 [J]. 生态学杂志, 2018, 37(6):1797−1806.
Yang Y, Wu P, Li X, et al. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in selenium−rich soil with high cadmium content of coal mining area in upper reaches of river in zhijin county, Guizhou [J]. Chinese Journal of Ecology, 2018,37(6):1797−1806.

[31] 冯经昆.西南山区某垃圾焚烧厂周边土壤重金属空间分布及其污染评价 [D]. 桂林:广西师范大学, 2014.
Spatial distribution and assessment of heavy metal contamination in soil surrounding a municipal solid waste incineration plant in Southwest China [D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2014.

[32] Gilbert E, Dodoo D K, Okai−Sam F, et al. Characterization and source assessment of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Sediments of the fosu lagoon, Ghana [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2006,41(12):2747−2775.

[33] 朱礼学,刘志祥,陈　斌.四川成都土壤地球化学背景及元素分布 [J]. 四川地质学报, 2004,(3):159−164.
Zhu L X, Liu Z X, Chen B. Geochemical background and element distribution in soil in Chengdu, Sichuan [J]. Acta Geologica Sichuan, 2004,(3):159−164.

[34] Lv J, Liu Y, Zhang Z, et al. Multivariate geostatistical analyses of heavy metals in soils: Spatial multi−scale variations in Wulian, Eastern China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014,107:140−147.

[35] 赵　曦,黄　艺,李　娟,等.大型垃圾焚烧厂周边土壤重金属含量水平、空间分布、来源及潜在生态风险评价 [J]. 生态环境学报, 2015,24(6):1013−1021.
Zhao X, Huang Y, Li J, et al. Environmental levels, spatial distribution, sources and potential ecological risk of heavy metals in soils surrounding a large solid waste incinerator [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015,24(6):1013−1021.

[36] Bretzel F C, Calderisi M. Contribution of a municipal solid waste incinerator to the trace metals in the surrounding soil [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2011,182(1−4):523−533.

[37] 李富华.成都平原农用土壤重金属污染现状及防治对策 [J]. 四川环境, 2009,28(4):60−64.
Li F H. Status quo of heavy metals pollution of agricultural soil in Chengdu plain and the control countermeasures [J]. Sichuan Environment, 2009,28(4):60−64.

作者简介：李英华(1972−),吉林省吉林人,博士,主要研究方向为环境污染物源解析.发表论文 20 余篇.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net