

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20231207001

娄英斌, 杨萌, 高会, 等. 福建省近岸海域表层沉积物中的二噁英污染特征及生态风险评估[J]. 生态毒理学报, 2024, 19(2): 84-92

Lou Y B, Yang M, Gao H, et al. Contamination characteristics and ecological risk assessment of dioxins in surface sediments of nearshore waters in Fujian Province [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2024, 19(2): 84-92 (in Chinese)

福建省近岸海域表层沉积物中的二噁英污染特征及生态风险评估

娄英斌¹, 杨萌^{1,*}, 高会², 施巍¹, 陈鑫¹, 李长虹¹

1. 辽宁省大连生态环境监测中心, 大连 116023

2. 国家海洋环境监测中心, 大连 116023

收稿日期: 2023-12-07 录用日期: 2024-02-03

摘要: 自《新污染物治理行动方案》正式印发并实施以来, 新污染物监测已然成为生态环境领域的新热点。本研究使用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱对福建省近岸海域 22 个表层沉积物样品中的 17 种二噁英(*polychlorinated dibenzo-p-dioxins/polychlorinated dibenzofurans, PCDD/Fs*)的含量进行检测, 利用相关性分析和主成分分析法推断 PCDD/Fs 可能的污染来源, 并运用毒性当量因子进行生态风险评估。结果表明, 17 种 PCDD/Fs 在福建省近岸海域表层沉积物中仅有 1 种未被检出, Σ PCDD/Fs 含量范围为 $58.7 \sim 3980 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (干质量), 平均浓度为 $1169 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (干质量), 浓度偏高区域主要集中在福州市的闽江口和厦门市的厦门湾附近海域。16 种 PCDD/Fs 中含量最多的是毒性较小的八氯代二苯并对二噁英(*octachlorodibenzo-p-dioxin, OCDD*)。来源分析结果表明, 福建省近岸海域表层沉积物中的二噁英可能主要来源于危废焚烧、交通排放和生活垃圾焚烧。生态风险评估结果显示, 22 个点位的毒性当量(*toxic equivalents, TEQ*)均处于较低风险水平。

关键词: 二噁英; 海洋沉积物; 污染特征; 来源解析; 生态风险评估

文章编号: 1673-5897(2024)2-084-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Dioxins in Surface Sediments of Nearshore Waters in Fujian Province

Lou Yingbin¹, Yang Meng^{1,*}, Gao Hui², Shi Wei¹, Chen Xin¹, Li Changhong¹

1. Dalian Ecological Environment Monitoring Center, Liaoning Province, Dalian 116023, China

2. National Marine Environment Monitoring Center, Dalian 116023, China

Received 7 December 2023 accepted 3 February 2024

Abstract: Since the official issuance and implementation of the *Action Plan for the Treatment of New Pollutants*, monitoring of new pollutants has become a new hotspot in the field of ecological environment. In this study, isotope dilution high-resolution gas chromatography-high-resolution mass spectrometry (IRG-HRMS) was used to detect 17 dioxins (*polychlorinated dibenzo-p-dioxins/polychlorinated dibenzofurans, PCDD/Fs*) in 22 surface sediment samples from nearshore waters of Fujian Province, correlation analysis and principal component analysis (PCA) were used to infer the possible sources of PCDD/Fs, and toxicity equivalence factors were applied for ecological

第一作者: 娄英斌(1990—), 男, 学士, 研究方向为生态环境监测, E-mail: 532086883@qq.com

* 通信作者(Corresponding author), E-mail: yangm-kf@126.com

risk assessment. The results show that only one congener of the 17 PCDD/Fs was not detected in the surface sediments of nearshore waters in Fujian Province, and the concentration of Σ PCDD/Fs ranged from 58.7 to $3\ 980 \times 10^{-3}$ ng·g⁻¹ dw (dry weight), with an average concentration of $1\ 169 \times 10^{-3}$ ng·g⁻¹ dw. The areas with high levels of PCDD/Fs were mainly concentrated in the waters near the Minjiang Estuary in Fuzhou City and Xiamen Bay in Xiamen City. The most abundant congener among the 16 PCDD/Fs detected was the less toxic octachlorodibenzo-p-dioxin (OCDD). The results of the source analyses indicated that PCDD/Fs in the surface sediments may mainly originate from hazardous and domestic waste incinerations and traffic emissions. The results of the ecological risk assessment showed that toxic equivalents (TEQ) at the 22 sampling sites are all at a low risk level.

Keywords: dioxins; marine sediments; pollution characteristics; source analysis; ecological risk assessment

多氯代二苯并二噁英(polychlorinated dibeno-p-dioxins, PCDDs)、多氯代二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)和共平面多氯联苯(coplanar-PCBs)统称为二噁英类化合物,简称二噁英(dioxins),是一种典型的新污染物。二噁英可溶于大多数有机溶剂,因此极易在生物体内积累,易于吸附在颗粒物上发生沉降^[1]。由于自然界的微生物和水解作用对二噁英的分子结构影响较小,因为环境介质中的二噁英很难自然降解消除^[2]。PCDD/Fs 的人为源非常广泛,是人类活动和工业化过程中的副产物,具有致畸、致癌、致突变的毒性,其毒性与氯原子的个数与取代位置有关^[3]。大量研究表明,2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英(2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin, TCDD)毒性远高于其他同系物,是迄今为止发现的致癌物中毒性最强的化合物之一,并被列为一级致癌物^[4]。目前,二噁英已经在大气颗粒物、树皮、土壤和河流沉积物等多种环境介质中被检出,并且在一些污染较重的地区的含量水平很高。例如,美国某受工业污染的河口沉积物中二噁英水平达到了 $17\sim33$ pg·g⁻¹(以 WHO-TEQ 质量计)^[5],我国长江流域沉积物和广东贵屿电子垃圾回收区域混合了燃烧后残留物的土壤中二噁英浓度分别达到了 21.0 pg·g⁻¹ 和 14.5 pg·g⁻¹(以 WHO-TEQ 质量计)^[6]。然而,受限于分析仪器和实验条件要求较为严苛,有关环境介质中二噁英的研究相对较少。海洋沉积物是新污染物在海洋环境中迁移、转化和归趋的重要场所之一,尤其近岸海域沉积物中新污染物的污染程度及主要污染因子亟待明确。然而,目前,近岸海域沉积物中新污染物的污染现状仍面临“底数不清、情况不明”的难题,对于海洋沉积物中的二噁英更是鲜有研究^[7-9]。沉积物样品中二噁英的含量一般很低,必须对其进行提取和预浓缩等前处理。目前对于二噁英沉积物样品的提取方式主要包括索氏

提取法(Soxhlet extraction, SE)和加压溶剂萃取法(pressurized liquid extraction, PLE),也称为加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)^[10]。仪器检测主要使用同位素稀释高分辨气相色谱/高分辨质谱进行^[11-14]。沉积物是二噁英、呋喃和共平面多氯联苯类污染物很好的富集基质,且在沉积过程中更容易在表层积累^[15]。已报道的数据显示,海洋沉积物中二噁英的毒性和工业化程度相关,在一些背景地区例如新西兰($0.28\sim2.7$ pg TEQ·g⁻¹,以干质量计)、北海($0.6\sim2.8$ pg TEQ·g⁻¹,以干质量计)、西班牙埃利亚拉特(未检出~ 8 pg TEQ·g⁻¹,以干质量计)和里海($0.7\sim28$ pg TEQ·g⁻¹,以干质量计),二噁英的毒性较低^[16],而在工业化程度较高的发达地区,海洋沉积物中二噁英的毒性极高,例如澳大利亚霍姆布什湾东岸沉积物中的多氯二苯并对二噁英和多氯二苯并呋喃的最高浓度为 $380\ 000$ pg TEQ·g⁻¹(以干质量计)^[16-17]。值得注意的是,此类污染物质的迁移能力很强,以至于在北极地区的诺丁汉湾(0.75 pg TEQ·g⁻¹,以干质量计)^[18]、斯科德湾(1.22 pg TEQ·g⁻¹,以干质量计)^[19]和斯瓦尔巴群岛(1.9 pg TEQ·g⁻¹,以干质量计)^[19]的海洋沉积物中都有一定毒性。我国山东半岛附近海洋沉积物中二噁英毒性为 $0.11\sim0.80$ pg TEQ·g⁻¹(以干质量计)^[20],香港地区为 6.1 pg TEQ·g⁻¹(以干质量计)^[21],黄河和长江入海口沉积物中为 $0.11\sim1.01$ pg TEQ·g⁻¹(以干质量计)^[22]。此外,前人研究显示,我国海泊河的污泥是胶州湾内二噁英的主要来源^[23]。

本研究于2021年对福建省近岸海域沉积物中的二噁英进行了含量水平调查及生态风险评估。从福建省内全部6个沿海地级市近岸海域共22个监测点位中采集沉积物样品,测定17种PCDD/Fs的含量水平,分析17种PCDD/Fs单体的分布特征,并对其进行来源解析及生态风险评估,旨在初步了解福建省近岸海域海洋沉积物中的二噁英的污染状

况,以期为管理部门科学有效监管福建省近岸海域沉积物中新污染物提供有力的数据支撑。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

本研究于 2021 年在福建省近岸海域按照从南到北的顺序依次从漳州市、厦门市、泉州市、莆田市、福州市和宁德市分别布设 4 个(F1、F2、F4、F5)、3 个(F3、F8、F9)、4 个(F6、F7、F14、F18)、2 个(F15、F22)、4 个(F10、F11、F13、F17) 和 5 个(F12、F16、F19、F20、F21),共计 22 个监测点位,每个监测点位采集 1 个表层沉积物样品。22 个监测点位均为离岸不超过 12 海里(22.2 km)的近岸海域点位,采用抓斗式采泥器采集 0~20 cm 未受搅动的表层沉积物,装入 250 mL 棕色试剂瓶中。样品采集、贮存及运输均按《海洋监测规范》(GB 17378—2007)等标准要求执行。具体监测点位分布情况见图 1。

1.2 样品分析

沉积物样品首先参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)及《海洋监测规范》(GB 17378.5—2007)进行风干、研磨及筛分,并测定含水率。之后参照《土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.4—2008)进行前处理和测定。取 10 g 筛分好的样品加入 0.5~2.0 ng 提取内标后使用 2 mol·L⁻¹ 盐酸进行处理,盐酸处理液使用二氯甲烷进行液液萃取、干燥,盐酸处理后样品充分干燥后以甲苯为溶剂索氏提取 24 h,萃取液和提取液溶剂置换为正己烷后合并,使用“一段法”复合层析柱进行净化,旋蒸、氮吹浓缩后加入 0.4~2.0 ng ¹³C 标记的进样内标后待测。

分析仪器采用高分辨气相色谱/高分辨双聚焦磁式质谱联用仪(Agilent 7890N GC/Waters Autospec Premier)。色谱柱为 DB-5(0.25 mm×0.25 μm×60 m)。色谱柱升温程序:初始温度 150 °C,保持 2 min,以 30 °C·min⁻¹ 升至 230 °C,再以 5 °C·min⁻¹ 升至 235 °C,最后以 4 °C·min⁻¹ 的速率升至 330 °C,保持 2 min,进样口温度为 280 °C,载气流速为 1.0 mL·min⁻¹,进样量 1 μL,不分流进样。高分辨质谱条件:电离能 35 eV,加速电压 7 500~8 000 V,离子源温度 280 °C,分辨率高于 10 000。

二噁英各单体的检出限为 0.075~1.2 ng kg⁻¹。运输空白、实验室空白均低于方法检出限,¹³C 内标回收率为 33%~127%,空白加标实验中目标化合物的回收率为 96%~113%,符合标准方法中的各

项质控要求。

1.3 生态风险评估方法

采用世界卫生组织(World Health Organization, WHO)建议的毒性当量因子(toxic equivalency factor, TEF)评估表层沉积物中二噁英的生态风险,即某 PCDD/Fs 单体毒性与 2,3,7,8-TCDD 毒性相比所得的比值。以 TEF 作为系数,乘以样品中某 PCDDs 或 PCDFs 单体的浓度即得到该种单体的毒性当量(toxic equivalents, TEQ)。而样品的毒性就等于该样品中所有检出 PCDD/Fs 的 TEQ 总和。

2 结果与分析 (Results and analysis)

2.1 含量水平及分布

采样点表层沉积物样品中 17 种 PCDD/Fs 的浓度情况见表 1。监测结果显示,福建省近岸海域表层沉积物中,17 种 PCDD/Fs 中有 16 种被检出,仅有 1,2,3,7,8,9-HxCDF 未被检出,Σ PCDD/Fs 含量范围为 58.7~3 980×10⁻³ ng·g⁻¹(干质量),平均值为 1 169×10⁻³ ng·g⁻¹(干质量)。其中 Σ PCDD/Fs 的含量最大值出现在福州市的 F10 监测点位,浓度为 3 980×10⁻³ ng·g⁻¹(干质量);OCDD 在福建省近岸海域沉积物的含量最大值出现在福州市的 F10 监测点位,浓度为 3 900×10⁻³ ng·g⁻¹(干质量);OCDF 在福建省近岸海域沉积物的含量最大值出现在泉州市的 F6 监测点位,浓度为 34×10⁻³ ng·g⁻¹(干质量);1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 在福建省近岸海域沉积物的含量最大值出现在厦门市的 F3 监测点位,浓度为 99×10⁻³ ng·g⁻¹(干质量)。与之前报道的渤海沉积物中此类污染物质浓度(4 463.1~43 086.5×10⁻³ ng·g⁻¹(干质量))相比^[24],本研究中福建省近岸海域表层沉积物中二噁英含量相对较低。

福建省近岸海域表层沉积物中 PCDD/Fs 分布特征如图 2 所示,福建省近岸海域表层沉积物中 Σ PCDD/Fs 呈现显著的空间差异性。总体来看,厦门市和福州市近岸海域表层沉积物 Σ PCDD/Fs 浓度整体高于其他城市表层沉积物 Σ PCDD/Fs 浓度,近岸点位浓度整体高于远岸点位。其中,Σ PCDD/Fs 最高值出现在福州市的 F10 监测点位,该点位位于闽江口附近海域,其中闽江作为福建省第一大水系,依次流经三明市、南平市、宁德市、福州市,承载了流域内大量的生活污水、重工业废水、农业和畜牧业污水,其中工业生产等环节可能是导致 Σ PCDD/Fs 较高的原因之一^[25~26];Σ PCDD/Fs 整体较高区域为厦门市的厦门湾附近海域,其中九龙江是厦门湾

泥沙的主要输入源,且该位置处于湾内,扩散条件较差,沉积物搬运较缓慢,同时附近生活污水排入,经水体沉降作用,可能是导致 Σ PCDD/Fs较高水平的原因之一^[27]。

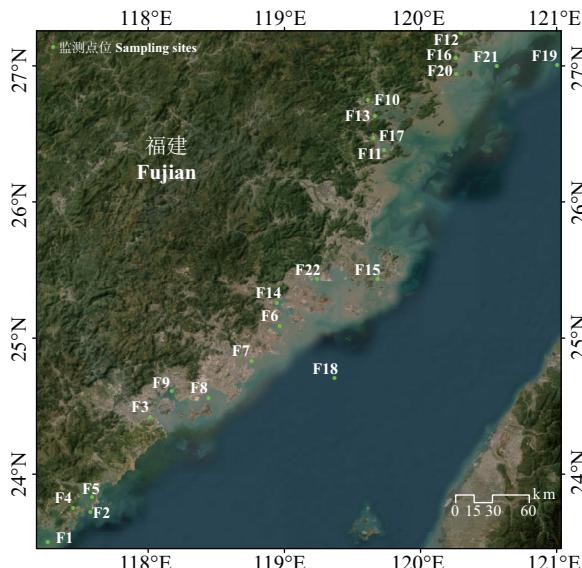


图1 项目研究区域及监测点位分布

Fig. 1 Project study area and monitoring site distribution

2.2 组成特征

福建省近岸海域各采样点沉积物中16种PCDD/Fs的浓度和相对百分含量如图3所示。各采样点沉积物中含量最多的是OCDD,相对百分含

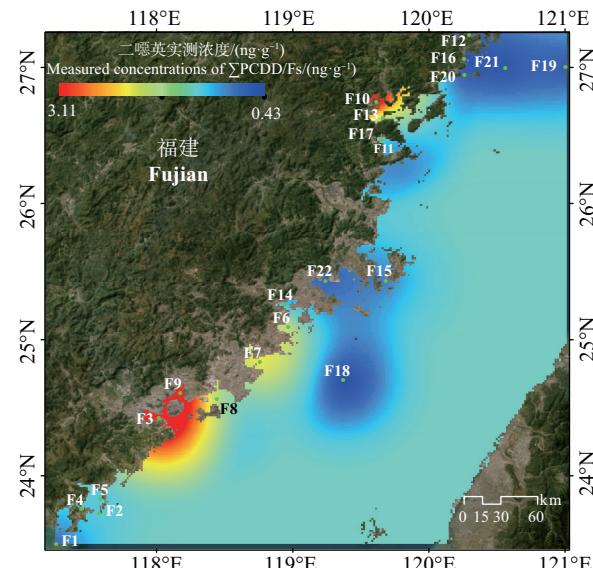


图2 采样点位 Σ PCDD/Fs实测浓度分布

Fig. 2 Distribution of measured concentrations of Σ PCDD/Fs at sampling points

表1 福建省近岸海域表层沉积物中PCDD/Fs浓度

Table 1 PCDD/Fs concentration in surface sediments in coastal waters of Fujian Province

二噁英 PCDD/Fs	浓度范围		平均值		检出率/% Detectable rate/%
	$/(\times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}(\text{干质量}))$	$/(\times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}(\text{干质量}))$	Average value	Median	
	$/(\times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}(\text{dw}))$	$/(\times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}(\text{dw}))$	$/(\times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}(\text{dw}))$	$/(\times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}(\text{dw}))$	
2,3,7,8-TCDF	ND ~ 0.8	0.4	0.4	0.4	81.8
1,2,3,7,8-PeCDF	ND ~ 1.3	0.6	0.6	0.6	68.2
2,3,4,7,8-PeCDF	ND ~ 1.5	0.6	0.5	0.5	72.7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ND ~ 2.6	0.9	0.8	0.8	68.2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ND ~ 2.1	0.8	0.7	0.7	63.6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND ~ 2.3	0.9	0.6	0.6	68.2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND	0	ND	ND	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ND ~ 8.7	4.0	3.1	3.1	95.5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND ~ 1.3	0.5	ND	ND	31.8
OCDF	1 ~ 34	7	5.5	5.5	100
2,3,7,8-TCDD	ND ~ 0.3	0.06	ND	ND	4.5
1,2,3,7,8-PeCDD	ND ~ 1	ND	ND	ND	4.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ND ~ 1.7	0.5	ND	ND	18.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	ND ~ 2.2	ND	ND	ND	45.5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	ND ~ 4.2	1.3	1.0	1.0	77.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3.2 ~ 99	29	22.5	22.5	100
OCDD	31 ~ 3 900	1 121	710	710	100
PCDFs+PCDDs	58.7 ~ 3 980	1 169	747.5	747.5	-

量范围为 54.4% ~ 98.0% , 平均占比 92.6% ; 其次是 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 相对百分含量范围为 1.4% ~ 5.6% , 平均占比 3.1% ; 含量第三和第四的物质分别为 OCDF 和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 相对百分含量范围分别为 0.1% ~ 10.5% 和 0 ~ 14.0% , 平均占比分别为 1.4% 和 1.3% , 其他异构体平均占比均 <1% 。说明福建省近岸海域沉积物中二噁英含量绝大部分来自毒性较小的 OCDD。这一组成情况与已报道的上海市崇明岛农业土壤中二噁英的组成情况类似^[28]。由图 3 可以看出, 各点位之间 PCDD/Fs 的组成情况基本类似。F18 点位沉积物中 PCDD/Fs 的组成与平均情况差异较大, 除了占比最高的 OCDD(54.4%) , 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(14.0%) 和 OCDF(10.5%) 的占比远高于其他点位, 这是由于 F18 点位中 \sum PCDD/Fs 的含量最低, 相对较低的 OCDD 占比导致其他化合物相对占比的增加。此外, F16、F19 和 F21 中 OCDD 和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 的相对百分含量也较高, 由于这 3 个点位中 \sum PCDD/Fs 的质量浓度都较低, 原因与 F18 点位相似, 再次说明 OCDD 是决定福建省近岸海域沉积物中 PCDD/Fs 浓度和组成的关键物质。

2.3 来源分析

Spearman 相关性分析结果表明,福建省近岸海域沉积物中检出率较高的 14 种 PCDD/Fs 间存在显著相关性($r>0.8$, $P<0.01$)的有:1,2,3,7,8-PeCDF 与 2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8,9-HxCDF 与 2,3,4,6,7,8-HxCDF、2,3,4,7,8-PeCDF 与 2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF 与 1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF 与 1,2,3,4,7,8,9-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF 与 2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF 与 1,2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HxCDF 与 1,2,3,4,7,8,9-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD 与 1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD 与 1,2,3,4,6,7,8-HxCDD、OCDD 与 1,2,3,4,6,7,8-HxCDD(图 4),这些物质可能具有相同的来源。

进一步利用主成分分析法(PCA)对14种PCDD/Fs进行分析,Kaiser-Meyer-Olkin(KMO)=0.6,球形检验结果 $P<0.01$,数据可以使用于PCA分析。结果提取出了3个主成分,累计对总方差的贡献率为86.0%,各成分载荷和总方差贡献率如表2所示。PC1对总方差的贡献率为48.1%,1,2,3,4,7,8-HxCDF、

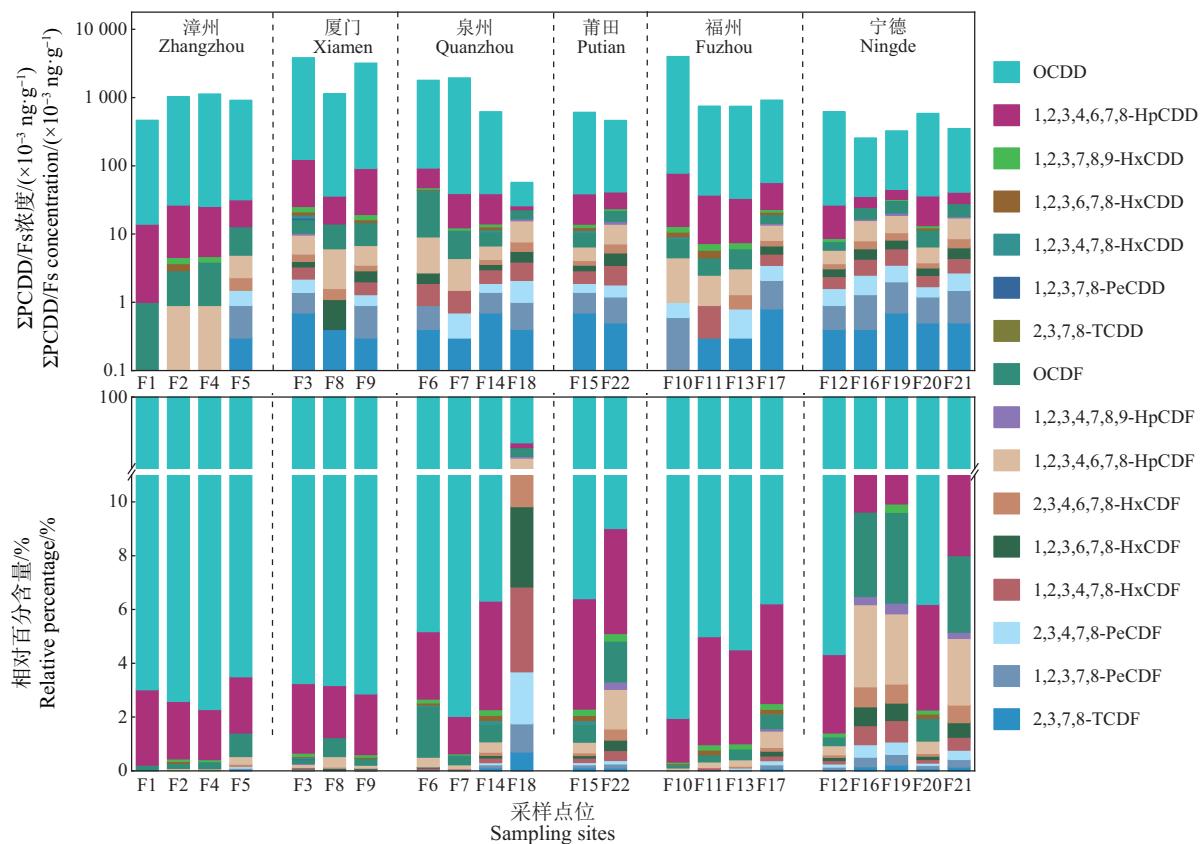


图 3 各采样点位 PCDD/Fs 组成情况

Fig. 3 PCDD/Fs composition at each sampling point

1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF、2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF 和 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 对 PC1 具有较高的因子载荷。结合相关性分析, 这几种化合物间都存在较强的的相关性, 而 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 是医疗废物焚烧源排放的指示化合物^[3], 因此可以推断, PC1 代表的是危废焚烧源。PC2 对总方差的贡献率为 29.9%, 在 PC2 上具有较高的因子载荷的物质为 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 和 OCDD。其中, OCDD 为无铅汽油车用燃料排放的优势组分^[29], 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 则是环境介质中 PCDD 侧向脱氯的标志性指示物^[30], 可能是由汽车尾气等排放的 OCDD 在沉积物中脱氯形成。结合这 2 种物质在沉积物中的较高含量和较强相关性, 可以将 PC2 定义为交通排放源。PC3 对总方差的贡献率为 7.95%, 具有较高因子载荷的物质只有 OCDF。OCDF 是生活垃圾焚烧源排放的指示化合物^[31], 因此推断 PC3 代表的是生活垃圾焚烧源。

福建省近岸海域各采样点位在 PC1、PC2 和 PC3 上的得分如图 5 所示。在 PC1 上得分较高的点位是位于宁德的 F19、F21、F16 以及位于泉州的 F16 点位。PC1 代表的是危废焚烧源, 因此, 上述点位可能受到危废焚烧源的影响较其他来源更大。位于厦门的 F3 和 F9 点位、位于泉州的 F6 点位以及位于福州的 F10 点位在 PC2 上具有较高的得分, 说明这些点位受到交通排放源的影响更为显著。同时, F6 点位在 PC3 上也具有较高的得分, 说明生活垃圾焚烧源对该点

位沉积物中的 PCDD/Fs 也具有较强影响。

2.4 生态风险评估

根据 PCDD/Fs 的浓度情况, 按照 2022 年 10 月 WHO 重新评估的二噁英类化合物 TEF 进行计算^[31], 福建省近岸海域范围 Σ PCDD/Fs 的 TEQ 为 $1.6 \sim 10.5 \text{ pg TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$ (干质量), 平均值为 $3.7 \text{ pg TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$ (干质量), 最大值出现在厦门湾海域 F3 监测点位, 均低于加拿大生物毒理学评估值 $21.5 \text{ pg TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[32]。与澳大利亚 2023 年发布的海洋沉积物中二噁英类化合物风险合理指导值 $70 \text{ pg TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$ (干质量)^[33]相比, 福建省近岸海域沉积物中二噁英处于较低的风险水平。对 Σ PCDD/Fs TEQ 贡献为前 3 项的是 OCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 和 1,2,3,7,8-PeCDD, 表明每个同系物对总毒性的贡献沉积物样品不仅取决于浓度, 还取决于污染物对 Σ PCDD/Fs TEQ 的效力的相对顺序。但由于 PCDD/Fs 具有生物累积效应, 所以二噁英在福建省近岸海域的生态风险不容忽视。每个采样点位 Σ PCDD/Fs 毒性当量分布如图 6 所示。

3 讨论 (Discussion)

(1) 福建省近岸海域表层沉积物中共检出 16 种二噁英。含量范围为 $58.7 \sim 3\ 980 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (干质量), 平均浓度为 $1\ 169 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (干质量)。闽江口和厦门湾附近海域为浓度偏高区域。相比渤海, 福建省近岸海域表层沉积物中二噁英含量较低。

表 2 表层沉积物中 PCDD/Fs 的因子载荷矩阵
Table 2 Factor load matrix of PCDD/Fs in surface sediments

化合物 Compound	成分 1 Component 1	成分 2 Component 2	成分 3 Component 3
2,3,7,8-TCDF	0.632	0.449	-0.321
1,2,3,7,8-PeCDF	0.824	0.354	-0.169
2,3,4,7,8-PeCDF	0.897	0.131	-0.229
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.949	0.171	0.01
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.964	0.074	0.104
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.959	0.016	-0.061
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.878	0.199	0.362
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.901	0.037	0.011
OCDF	0.205	0.317	0.857
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-0.131	0.805	-0.148
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-0.272	0.898	-0.114
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-0.212	0.934	0.021
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-0.361	0.894	-0.002
OCDD	-0.466	0.739	0.116
总方差贡献率 Contribution rate of total variance	48.1%	29.9%	7.95%

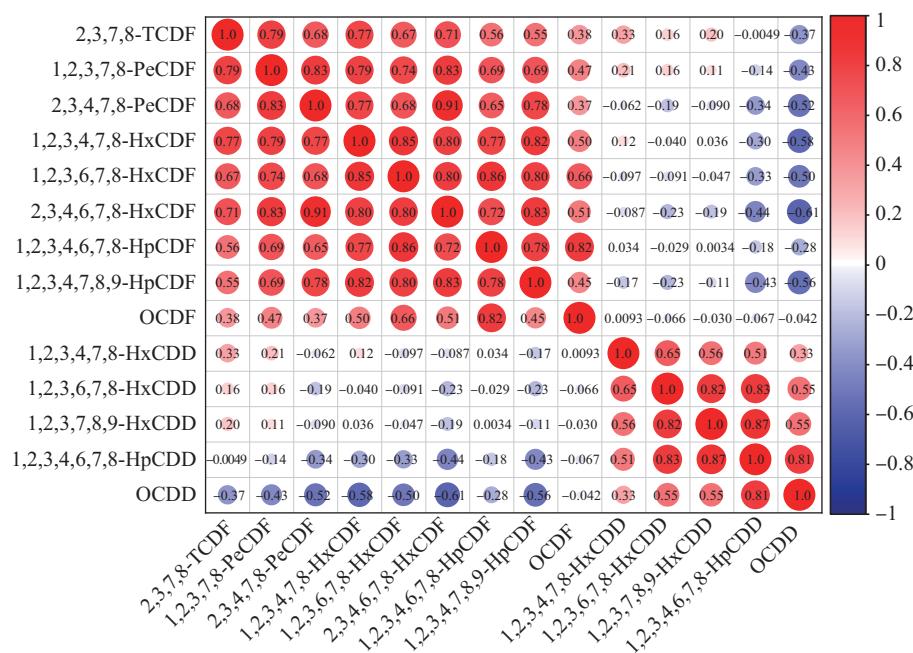


图4 福建省近岸海域沉积物中PCDD/Fs的相关性

Fig. 4 Correlation of PCDD/Fs in coastal sediments in Fujian Province

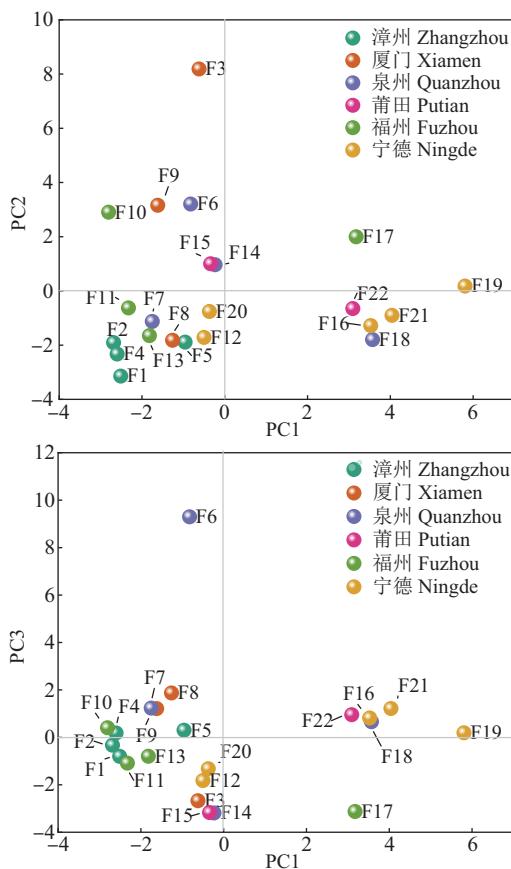


图5 福建省近岸海域各采样点位主成分得分

Fig. 5 Principal component scores of each sampling point in coastal waters of Fujian Province

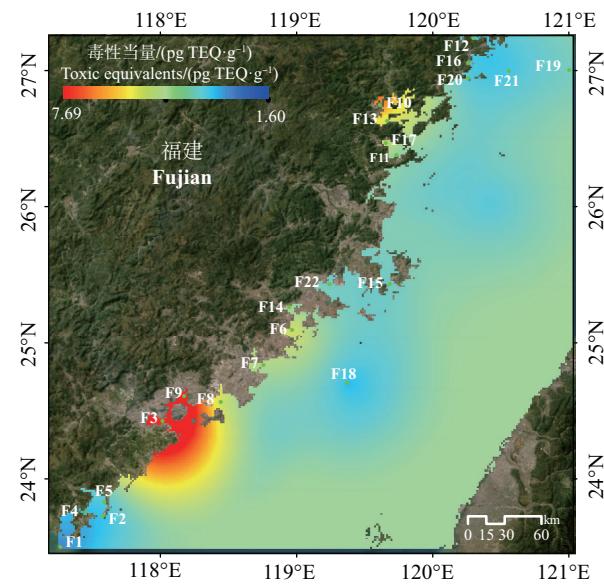


图6 采样点位ΣPCDD/Fs毒性当量分布

Fig. 6 Distribution of toxic equivalents of Σ PCDD/Fs at sampling sites

(2)福建省近岸海域表层沉积物中的16种PCDD/Fs中,含量最多的是毒性较小的OCDD,相对百分含量范围为54.4%~98.0%,平均占比92.6%。

(3)来源解析结果表明福建省近岸海域表层沉积物中二噁英存在3种主要来源:危废焚烧源、交通排放源和生活垃圾焚烧源。

(4) 生态风险评估结果显示,福建省近岸海域22个监测点位二噁英的毒性当量均处于较低风险水平。

通信作者简介:杨萌(1981—),男,博士,教授,主要研究方向为生态环境监测。

参考文献(References):

- [1] 邓芸芸,贾丽娟,殷浩文.上海某生活垃圾焚烧炉周边大气中二噁英类化合物监测以及人群呼吸暴露量评估[J].环境与职业医学,2019,36(11): 1017-1023
Deng Y Y, Jia L J, Yin H W. Monitoring of atmospheric PCDD/Fs and evaluation of human inhalation exposure levels in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Shanghai [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(11): 1017-1023 (in Chinese)
- [2] 黄俊,余刚,张彭义.中国持久性有机污染物嫌疑物质的计算机辅助筛选研究[J].环境污染与防治,2003,25(1): 16-19
Huang J, Yu G, Zhang P Y. Computer-aided primary screening for potential persistent organic pollutants in China [J]. Environmental Pollution & Control, 2003, 25 (1): 16-19 (in Chinese)
- [3] 邓芸芸.城市环境中二噁英类化合物的分布与来源解析研究[D].北京:中国科学院大学,2020: 37-145
Deng Y Y. Study on distribution and source apportionment of dioxin-like compounds in urban environment [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020: 37-145 (in Chinese)
- [4] International Agency for Research on Cancer. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Polychlorinated Dibenz-p-dioxins and Furans [M]. Lyon: World Health Organization International Agency for Research on Cancer, 1997: 69
- [5] Suarez M P, Rifai H S, Palachek R, et al. Distribution of polychlorinated dibenz-p-dioxins and dibenzofurans in suspended sediments, dissolved phase and bottom sediment in the Houston Ship Channel [J]. Chemosphere, 2006, 62(3): 417-429
- [6] Wong M H, Wu S C, Deng W J, et al. Export of toxic chemicals: A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling [J]. Environmental Pollution, 2007, 149 (2): 131-140
- [7] Xuan Z Q, Bi C L, Li J F, et al. Source contributions to total concentrations and carcinogenic potencies of polychlorinated dibenz-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) in ambient air: A case study in Suzhou City, China [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(30): 23966-23976
- [8] 孙俊玲,张庆华,李英明.北京市冬季大气细颗粒物中二噁英的污染特征[J].环境化学,2019,38(9): 1982-1989
Sun J L, Zhang Q H, Li Y M. Profiles of polychlorinated dibenz-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in atmospheric fine particulate matter of Beijing in winter [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(9): 1982-1989 (in Chinese)
- [9] 刘四光,张乐蒙,李赫男,等.闽江河口区沉积物中的抗生素分布特征及生态风险评价[J].应用海洋学报,2020,39(2): 162-171
Liu S G, Zhang L M, Li H N, et al. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of antibiotics in sediments of Minjiang Estuary [J]. Journal of Applied Oceanography, 2020, 39(2): 162-171 (in Chinese)
- [10] 程嘉雯,田永,李春欣,等.加速溶剂萃取技术应用于二噁英检测的研究进展[J].环境化学,2021,40(9): 2736-2746
Cheng J W, Tian Y, Li C X, et al. Research progress of accelerated solvent extraction (ASE) technology in the detection of dioxins [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (9): 2736-2746 (in Chinese)
- [11] Metelkova L, Zhakovskaya Z, Kukhareva G, et al. Occurrence of PCDD/PCDFs, dioxin-like PCBs, and PBDEs in surface sediments from the Neva River and the Eastern Gulf of Finland (Russia) [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(8): 7375-7389
- [12] Antunes P, Viana P, Vinhas T, et al. Optimization of pressurized liquid extraction (PLE) of dioxin-furans and dioxin-like PCBs from environmental samples [J]. Talanta, 2008, 75(4): 916-925
- [13] 李翔,张垚,孙毅之,等.加速溶剂萃取-流体控制系统净化-高分辨气相色谱/高分辨质谱定量测定底泥中的二噁英[J].色谱,2006,24(4): 347-350
Li X, Zhang Y, Sun Y Z, et al. Determination of polychlorinated dibenz-p-dioxins and dibenzofurans in sediment by accelerated solvent extraction, fluid management systems and high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2006, 24(4): 347-350 (in Chinese)
- [14] Gao L R, Huang H T, Liu L D, et al. Polychlorinated dibenz-p-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediments from the Yellow and Yangtze Rivers, China [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(24): 19804-19813
- [15] Chi K H, Luo S D, Hsu S C, et al. Historical trends of dioxin-like compounds and heavy metals in sediments

- buried in a reservoir in central Taiwan [J]. Chemosphere, 2009, 76(2): 286-292
- [16] Birch G F, Harrington C, Symons R K, et al. The source and distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofurans in sediments of Port Jackson, Australia [J]. Marine Pollution Bulletin, 2007, 54(3): 295-308
- [17] Gaus C, Päpke O, Dennison N, et al. Evidence for the presence of a widespread PCDD source in coastal sediments and soils from Queensland, Australia [J]. Chemosphere, 2001, 43(4-7): 549-558
- [18] Kobusńska M E, Lewandowski K K, Panasiuk A, et al. Precursors of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Arctic and Antarctic marine sediments: Environmental concern in the face of climate change [J]. Chemosphere, 2020, 260: 127605
- [19] Kannan V M, Gopikrishna V G, Saritha V K, et al. PCDD/Fs, dioxin-like, and non-dioxin like PCBs in the sediments of high Arctic fjords, Svalbard [J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 174: 113277
- [20] Pan J, Yang Y L, Geng C Z, et al. Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in marine and lacustrine sediments from the Shandong Peninsula, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1-3): 274-279
- [21] Terauchi H, Takahashi S, Lam P K, et al. Polybrominated, polychlorinated and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in marine surface sediments from Hong Kong and Korea [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(3): 724-730
- [22] Hui Y M, Zheng M H, Liu Z T, et al. PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in sediments from Yellow Estuary and Yangtze Estuary, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 83(4): 614-619
- [23] Pan J, Yang Y L, Chen D Z, et al. Distribution characteristics and source analysis of dioxins in sediments and mussels from Qingdao coastal sea [J]. Chemosphere, 2008, 70(9): 1699-1706
- [24] 刘立丹. 典型工业地区及流域沉积物中持久性有机物的分布特征研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2011
Liu L D. Distribution of persistent organic pollutants (POPs) in sediments of typical industrial areas and basin in China [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2011 (in Chinese)
- [25] 汤云, 卢毅敏, 吴升. 闽江流域水质时空分布特征及污染源解析[J]. 长江科学院院报, 2019, 36(8): 30-35, 48
- Tang Y, Lu Y M, Wu S. Spatio-temporal distribution and source identification of water pollutants in Minjiang River Basin [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2019, 36(8): 30-35, 48 (in Chinese)
- [26] 王伟力, 林彩, 刘洋, 等. 闽江口表层沉积物重金属分布及其潜在生态风险评价[J]. 海洋开发与管理, 2022, 39(2): 100-106
- Wang W L, Lin C, Liu Y, et al. Distribution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in surface sediments of Minjiang River Estuary [J]. Ocean Development and Management, 2022, 39(2): 100-106 (in Chinese)
- [27] 王飞飞, 钱灵颖, 丁升, 等. 基于陆海统筹的九龙江-厦门湾海岸生态过渡带综合监测体系构建[J]. 生态学报, 2021, 41(11): 4271-4277
- Wang F F, Qian L Y, Ding S, et al. Constructing integrated monitoring system in Jiulong River-Xiamen Bay coastal complex ecotone based on land and sea coordination [J]. Acta Ecologica Sinica, 2021, 41(11): 4271-4277 (in Chinese)
- [28] 毛婉莲, 邓芸芸, 贾丽娟. 上海市崇明岛农业土壤中二噁英的现状研究及来源分析[J]. 环境监控与预警, 2023, 15(4): 84-91
- Mao W L, Deng Y Y, Jia L J. Current situation and source apportionment of dioxin compounds in agricultural soil of Chongming Island, Shanghai [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2023, 15(4): 84-91 (in Chinese)
- [29] Rodenburg L A, Ralston D K. Historical sources of polychlorinated biphenyls to the sediment of the New York/New Jersey Harbor [J]. Chemosphere, 2017, 169: 450-459
- [30] DeVito M, Bokkers B, van Duursen M B M, et al. The 2022 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for polychlorinated dioxins, dibenzofurans and biphenyls [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2024, 146: 105525
- [31] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Exposure and human health assessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds, part I : Estimating exposure to dioxin-like compounds. EPA/600/P-00/001Cb [R]. Washington DC: US EPA, 2003
- [32] Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life [R]. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001
- [33] Manning T, Batley G E. A guideline value for dioxin-like compounds in marine sediments [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2023, 42(1): 257-271 ◆