

## 土壤多氯联苯迁移规律研究——以浙东沿海典型固废拆解区为例

何海云<sup>1</sup>, 黄春雷<sup>2\*</sup>

(1. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 2. 浙江省地质调查院, 浙江杭州 311203)

**摘要** [目的]研究土壤多氯联苯迁移规律。[方法]以浙东沿海某典型固废拆解区为研究区,通过对2004和2008年土壤、水体中PCBs含量的对比和典型地区PCBs含量的分析,对研究区土壤PCBs迁移规律进行研究。[结果]受地形影响,在水动力作用下,土壤中的PCBs可以发生长距离的迁移,并在低洼处的土壤表层浓集。[结论]建立了PCBs迁移模式,并对土壤多氯联苯污染的治理提出了新思路。

**关键词** 多氯联苯;土壤迁移;固废拆解区

中图分类号 S158.4 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)08-0077-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2019.08.020



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

### Study on Migration Law of Polychlorinated Biphenyls in Soils—A Case in Typical Solid Waste Area of Eastern Zhejiang

HE Hai-yun<sup>1</sup>, HUANG Chun-lei<sup>2\*</sup> (1. China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083; 2. Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou, Zhejiang 311203)

**Abstract** [Objective] To study migration law of polychlorinated biphenyls in soils. [Method] The content of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water and soil were investigated and contrasted in a typical solid waste's dumping and unpacking site of eastern Zhejiang in 2004 and 2008. And contents of PCBs in soils and sediment was discussed deeply in typical area. On this basis, the migration law of PCBs was studied. [Result] Thanks to the influence of terrain slope and the water system, PCBs could migrate for a long distance in the transverse direction, and it would be enriched in surface soil of lowland. [Conclusion] The mode of PCBs migration was established, and a new thought of PCBs polluted soil treatment was proposed.

**Key words** Polychlorinated biphenyls (PCBs); Soil migration; Solid waste's dumping and unpacking site

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是一类人工合成的氯代芳烃类化合物,是斯德哥尔摩公约中优先控制的12种持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)之一,具有较强的化学惰性,难降解而易积累于土壤等环境介质,易经生物链富集、浓缩和放大并进入人体,引起人体器官中毒,危害人体健康。

自1995年,一些研究机构和研究者<sup>[1-11]</sup>对研究区的PCBs污染问题进行研究,发现PCBs已广泛进入土壤、动植物及人体中,其污染的生态效应已十分显著。2002—2005年在“浙江省农业地质环境调查”项目中发现,路桥地区土壤中不仅存在PCBs污染,而且还有严重的土壤重金属污染。目前对PCBs研究集中在污染程度、生态效应等方面,对PCBs的迁移规律尤其是横向迁移规律研究较少。笔者在“浙江省基本农田质量调查”资料的基础上,结合“浙江省农业地质环境调查”等研究资料,对研究区土壤PCBs迁移规律进行了研究,建立了迁移模式,并对土壤多氯联苯污染的治理提出了新思路。

## 1 材料与方法

**1.1 研究区概况** 研究区位于浙江省东部水网平原区,面积约42 km<sup>2</sup>。该地区是我国最大的电子电器废弃物拆解基地,几十年固废拆解业的发展,促进了当地经济的发展,但同时也引发了严重的环境问题。由于废旧变压器、电容器等的拆解,造成了研究区土壤多氯联苯的严重污染。

**1.2 样品采集** 在研究区系统布设采集表层土壤、深层土壤和河流水样。其中,表层土壤按网格化均匀布样

(4点/km<sup>2</sup>),共布设采样点150个,采集0~20 cm耕层土壤。土壤垂向剖面样品布设在典型污染区,采集不同深度(0~120 cm)的土壤样品。以控制主要水系为目的,以瞬时采样法在研究区主要河道采集水样11件。

**1.3 分析测试** 采用美国EPA方法分析测定PCBs。样品经索氏提取、旋转蒸发浓缩、浓硫酸磺化、氮吹浓缩后,运用气相色谱分析技术,高灵敏高选择性的离子阱质谱检测器定量测定。测定PCB 15、28、52、77、81、101、105、114、118、123、126、138、153、156、157、167、169、180、189这19种单体的含量。

## 2 结果与分析

**2.1 PCBs垂向迁移特点** 在研究区典型水稻田土壤中,随着深度的增加,多氯联苯含量急剧下降,23 cm深度以下含量趋于稳定,这是由于PCBs具有难溶性、难降解性等特性,加之土壤腐殖质对其吸附作用的影响,致使PCBs主要吸附在富含有机质的表土层,向深部土壤迁移一般较难,而且高氯取代的同类物(单体)向土壤深部迁移愈加困难<sup>[12-13]</sup>。

### 2.2 PCBs横向迁移特点

**2.2.1 横向迁移能力。**一般认为,由于PCBs属脂溶性污染物,在土壤中横向迁移行为较弱<sup>[5]</sup>,但受地形影响,在水动力作用下,土壤中的PCBs(以悬浮颗粒物形式存在)可以发生长距离的迁移,并在低洼处的土壤表层再次浓集。通过对2004和2008年土壤中PCBs含量的对照发现(图1),研究区PCBs的浓集中心已从2004年的A处迁移到地势较低、水网较密的B处,迁移距离近1 km。浓集中心的含量也由2004年的72.9 ng/g提高到2008年的80.9 ng/g。

**2.2.2 随水迁移特性。**通过对2004和2008年2次调查水体中PCBs含量的对照<sup>[12]</sup>,进一步阐释PCBs随水迁移的规律。

**作者简介** 何海云(1992—),男,浙江衢州人,硕士研究生,研究方向:环境地球化学。\*通信作者,高级工程师,博士,从事农业地质调查研究。

**收稿日期** 2019-01-24

2004年,在主河道和主要支流采集水样8处(图2),其中,A处PCBs含量为110.0 ng/L,但此调查点不在2008年研究范围内,位于研究区的上游,其下游各点(B、C、D、E、F、G、H)均未检出。与2004年相邻近的3个点位均有检出(图2),1、2、3号点位水体含量分别达138.9、129.5、143.3 ng/L。2次调查结果差异明显,其可能的原因:其一,研究区含PCBs固废拆解规模扩大、拆解秩序更加混乱、废弃物持续乱排乱放,造成

污染加剧,从而水体中PCBs检出;其二,PCBs沿水体自上游至下游发生迁移。根据实际调查,2004年,研究区固废拆解活动已经广泛存在了近30年,而自2004年省“811”行动实施以来,固废拆解种类及规模均受到严格控制,固废拆解活动有所收敛,因此短短4年时间由于点源污染造成水体PCBs检出的可能性极小。因此,可以断定PCBs随水体发生了较长距离的迁移。

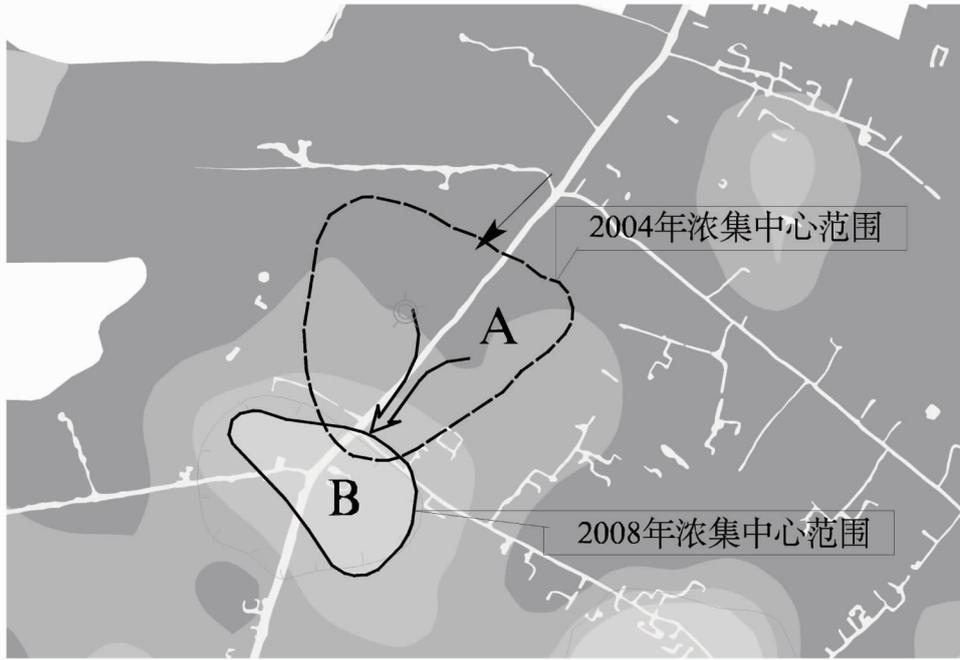


图1 土壤PCBs迁移趋势  
Fig.1 Migration tendency of soil PCBs

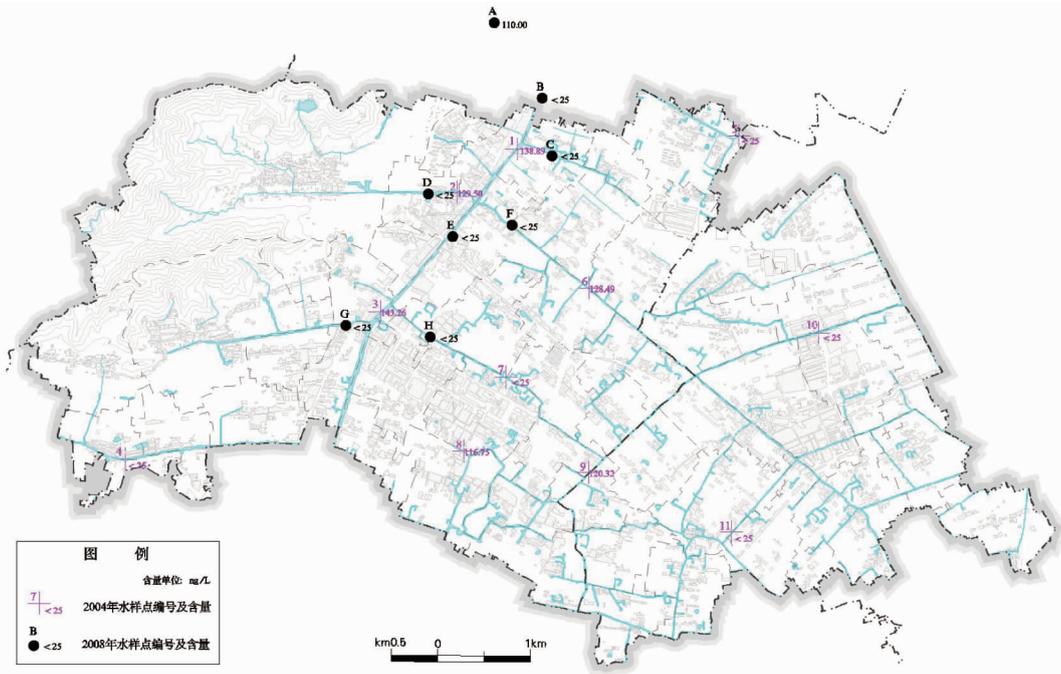


图2 2004和2008年2次调查水体中PCBs含量对比  
Fig.2 Comparisons of PCBs content in studied water in 2004 and 2008

从2008年各取样点水体中PCBs的含量(图2)可以, PCBs随水迁移主要体现在2个方面:第一,PCBs随支流汇

入主流迁移,主流含量一般较高。位于 2 号采样点的含量低于位于主流的 3 号。第二,PCBs 随水由高地势区域向低地势区域迁移。位于河流下游的 3 号点位含量高于上游的 1 号取样点,地势较低的 9 号点含量也高于地势相对较高的 7 号点和 8 号点。

**2.2.3 典型地区土壤 PCBs 迁移规律。**该调查选择 D 村附近典型 PCBs 污染土壤,通过比较典型调查点的 PCBs 含量,研究多氯联苯迁移过程。由图 3 可知,距排污口 100 m 左右排污沟底泥(FJCS10)的 PCBs 含量为 492 ng/g,污染物进入主河道,经稀释后,FJCS09 处底泥浓度为 104 ng/g。由于利用河水灌溉,造成主河道东北的农田土壤已有一定程度累

积。地势稍低处的 FJCS01、FJCS02、FJCS03、FJCS04 号采样点的含量整体高于 FJCS05、FJCS06、FJCS07、FJCS08 号采样点。由于 DWQ01、DWQ02 处地势比其东侧拆解点(以清洗回收下脚料为主,已废弃)低,又处于拆解点排污口延伸方向,造成其 PCBs 含量极高,是其西侧 FJCS01 等点的百乃至数千倍。野外观察发现,DWQ02 号点附近已形成一个小坑,地势远比 DWQ01 处低,这就是 DWQ02 号点 PCBs 含量高于 DWQ01 10 余倍的原因。综上,PCBs 由于污水灌溉和排污等原因进入土壤,其迁移明显受区域微地貌影响,趋于向地势低洼处富集。

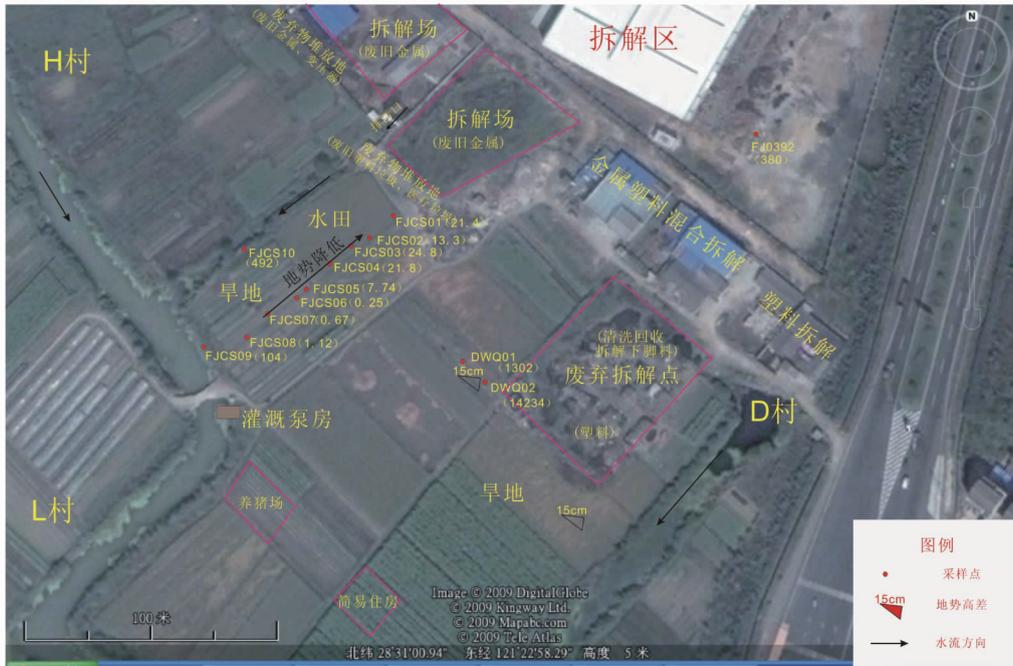


图 3 典型地区土壤和底泥多氯联苯含量水平

Fig.3 Contents of PCBs in soils and sediment in typical area

**2.3 PCBs 迁移模式** 结合野外实地验证和文献资料<sup>[14]</sup>,综合以上研究结果,认为研究区土壤多氯联苯污染主要与其在环境中的释放、迁移转化和聚集途径有关,其规律:一是由于拆解产生的 PCBs 通过地表径流(雨水冲刷)进入河道(沟渠),随水体悬浮颗粒物向地势低洼处迁移(动力迁移,非溶解),其迁移速度与地形坡度、雨量大小和持续时间有关,部分在迁移过程中通过悬浮颗粒物的吸附作用不断发生沉积最终累积于底泥内,部分通过旱季污灌方式呈高浓度 PCBs 进入农田土壤,并被农作物吸收导致食物链污染;二是拆解产生的 PCBs 直接进入农田,随雨水冲刷向地势低洼处迁移并集中。PCBs 在迁移过程中,可能交替进入农田土壤和河道水体及底泥。大气沉降产生的 PCBs,由于地表径流和雨水冲刷也将参与到上述 2 个过程中,最终在河道底泥或低洼的农田沉积下来,造成水产品 and 农产品中 PCBs 超标。峰江地区多氯联苯的迁移模式见图 4。

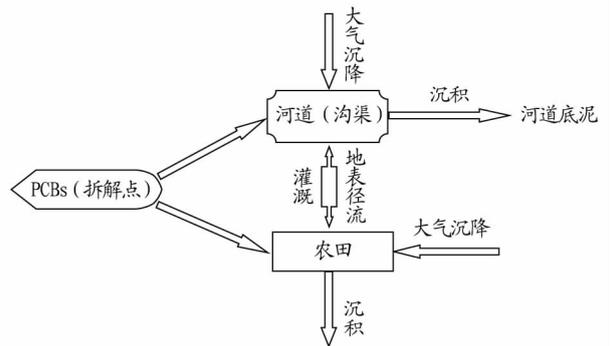


图 4 PCBs 迁移模式

Fig.4 The mode of PCBs migration

土壤多氯联苯污染的对策:①在污染区范围内,应在降雨前疏通排水通道,包括高位水田的排水冲洗、径流障碍物的清理、沟渠河道开闸放水等,以保障区域汇水通道的全面畅通。②在干旱枯水季节,对河道底泥表层进行清理。对于清除出来的污泥或土壤,可运至高温焚烧炉进行集中无害处理。

**3 结论与讨论**

针对多氯联苯的特殊迁移规律,提出清理河道底泥,治理

表 4 钝化剂对水稻产量的影响

Table 4 The effect of passivator on rice yield

处理 Treatment	产量 Yield//kg/hm <sup>2</sup>	增产率 Rate of growth//%
CK	5 071.50±23.37 a	—
T <sub>1</sub>	5 390.85±10.19 a	6.31
T <sub>2</sub>	5 198.55±24.60 a	2.51

注:同列不同小写字母表示不同处理间差异显著( $P<0.05$ )

Note: Different lowercases in the same column stand for significant differences between different treatments at 0.05 level

表 5 钝化剂对水稻生长指标的影响

Table 5 The effect of passivator on growth index of rice

处理 Treatment	株高 Plant height cm	叶绿素 (SPAD) Chlorophyll	叶面积 Leaf area cm <sup>2</sup>
CK	85.55±1.91 a	22.47±1.54 a	24.47±1.24 a
T <sub>1</sub>	90.38±1.59 a	23.98±0.48 a	27.56±0.71 a
T <sub>2</sub>	93.17±5.48 a	22.73±2.08 a	27.74±1.94 a

注:同列不同小写字母表示不同处理间差异显著( $P<0.05$ )

Note: Different lowercases in the same column stand for significant differences between different treatments at 0.05 level

### 3 结论与讨论

通过污染特征分析与风险评价,该案例地为高风险案例地,采用钝化管控模式后,水稻稻米中镉含量显著降低,其中钝化剂施加量为 3 000 kg/hm<sup>2</sup> 的稻米中镉降低 29.45%,施加量 6 000 kg/hm<sup>2</sup> 的稻米中镉降低 37.50%,由此可见,施加量 6 000 kg/hm<sup>2</sup> 的稻米中镉降幅大于施加量 3 000 kg/hm<sup>2</sup> 的稻米中镉降幅,这与其他研究者的结果基本一致<sup>[11-12]</sup>。这是由于施加钝化剂后一方面提高了稻田土壤中的 pH,促进对重金属阳离子的吸附,从而降低土壤重金属的迁移性和有效性;另一方面,钝化剂是由海泡石、氧化钙和赤泥复配而成,王林等<sup>[13]</sup>研究表明,施用海泡石可提高土壤 pH、物理化学吸附以及生成矿物沉淀等作用,促进污染土壤中镉活性高的交换态向活性低的残渣态转化,从而达到钝化修复镉污染土壤的目的。同时通过观察和测算水稻百粒重、有效穗、结实率、生物量、产量、叶绿素、株高和叶面积可知,采用钝化管控模

式能增加水稻产量、叶绿素、株高、叶面积、百粒重和生物量,对水稻生长无负面影响。这是由于钝化剂中含有一定成分的硅、钙能促进植物的正常生长,有增优质、增强作物抗胁迫的能力<sup>[14]</sup>。

该研究采用钝化管控模式后,稻米镉含量显著降低,有增产效果,对水稻生长无负面影响,但未达到《食品安全国家标准食品污染物限值标准》,即镉 $\leq 0.2$  mg/kg,结合水稻生长和稻米镉含量的降低率以及成本看,该研究钝化剂的最佳添加量为 3 000 kg/hm<sup>2</sup>,下一步拟采用组合修复管控模式进一步研究。

### 参考文献

- [1] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报,2013,32(3):409-417.
- [2] IKSONG HAM, 胡林飞, 吴建军, 等. 泥炭对土壤镉有效性及镉形态变化的影响[J]. 土壤通报,2009,40(6):1436-1441.
- [3] MUSTAFA G, SINGH B, KOOKANA R S, et al. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations; Effects of pH and index cations[J]. Chemosphere, 2004, 57(10):1325-1333.
- [4] 贾乐, 朱俊艳, 苏德纯. 秸秆还田对镉污染农田土壤中镉生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(10):1992-1998.
- [5] 王凯荣. 农田生态系统镉污染研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2004.
- [6] 邓鹏瀛博, 谷海红, 仇荣亮. 钢渣施用对多金属复合污染土壤的改良效果及水稻吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3):455-460.
- [7] 高卫国, 黄益宗, 孙晋伟, 等. 赤泥和堆肥对土壤镉形态转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3):879-883.
- [8] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 等. 赤泥和骨炭对污染土壤 As 化学形态及其生物给性的影响[J]. 环境化学, 2010, 29(3):383-387.
- [9] 杨剑虹, 王成林, 代亨林. 土壤酸化分析与环境监测[M]. 北京:中国大地出版社, 2008.
- [10] 熊婕, 朱奇宏, 黄道友, 等. 南方稻田土壤有效态镉提取方法研究[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(1):170-177.
- [11] RAO Z X, HUANG D Y, ZHU Q H, et al. Effects of amendments on the availability of Cd in contaminated paddy soil: A three-year field experiment [J]. Journal of food, agriculture & environment, 2013, 11(3/4):2009-2014.
- [12] 范美容, 罗琳, 廖育林, 等. 赤泥对重金属污染稻田土壤 Pb、Zn 和 Cd 的修复效应研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(6):3298-3300, 3330.
- [13] 王林, 徐应明, 孙国红, 等. 海泡石和磷酸盐对铅镉污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(2):314-320.
- [14] GRAY C W, DUNHAM S J, DENNIS P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud [J]. Environmental pollution, 2006, 142(3):530-539.
- [15] 俞苏霞, 蒋世熙, 吴南翔, 等. 污染区人群尿液和乳汁中多氯联苯负荷水平的研究[J]. 中华预防医学杂志, 2004, 38(6):431.
- [16] 俞苏霞, 柴剑荣, 蒋世熙, 等. 人乳中多氯联苯的测定[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(8):934-935.
- [17] 徐承敏, 俞苏霞, 蒋世熙, 等. 某固废拆解基地母乳中多氯联苯含量及其婴儿的暴露风险[J]. 卫生研究, 2006, 35(5):604-607.
- [18] 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):304-307.
- [19] 韩关根, 丁钢强, 李朝林, 等. 废旧变压器拆解地区妇女儿童多氯联苯毒性案例配对研究[J]. 卫生研究, 2006, 35(6):791-793.
- [20] 韩关根, 徐盈, 凌波, 等. 环境多氯联苯污染状况研究[J]. 卫生研究, 2006, 35(2):168-170.
- [21] 黄春雷, 宋明义, 徐琼, 等. 浙东固废拆解区污水灌溉对土壤多氯联苯含量的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(12):2312-2318.
- [22] 孟亚黎, 赵明宪, 王子忱, 等. 东北草甸黑土对多氯联苯的吸附淋溶迁移特性的探讨[J]. 吉林大学自然科学学报, 1994(1):85-88.
- [23] 赵高峰. 电子垃圾中多氯联苯的环境转移和潜在的健康风险[D]. 武汉:中国科学院研究生院(水生生物研究所), 2006.

(上接第 79 页)

以上对策是在对污染区缜密调查并总结多氯联苯的污染规律和前人经验基础上得来,但尚缺乏野外实地试验证实,建议有关部门选择典型区域开展验证工作,以期为固废拆解业土壤污染整治提供理论和实践依据。

### 参考文献

- [1] 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):422-432.
- [2] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为[J]. 化学进展, 2000, 12(2):152-160.
- [3] 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.
- [4] 孟庆豆, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯的环境吸附行为研究进展[J]. 科学通报, 2000, 45(15):1572-1583.
- [5] 毕新慧, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在水稻田中的迁移行为[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4):454-458.