

973 计划项目“持久性有机污染物的环境行为、毒性效应与控制原理”系列专著

国家环境分析测试中心
中国科学院大连化学物理研究所

编著

持久性 有机污染物 (POPs) 区域污染现状和演变趋势

CHIJIXING YOUJI WURANWU(POPs) QUYU WURAN
XIANZHUANG HE YANBIAN QUSHI

中国环境出版社

973 计划项目“持久性有机污染物的环境行为、毒性效应与控制原理”系列专著

持久性有机污染物 (POPs) 区域污染现状 和演变趋势

国家环境分析测试中心
中国科学院大连化学物理研究所 编著

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

持久性有机污染物 (POPs) 区域污染现状和演变趋势/国家环境分析测试中心, 中国科学院大连化学物理研究所编著. —北京: 中国环境出版社, 2014.9

ISBN 978-7-5111-2069-4

I. ①持… II. ①国…②中… III. ①持久性—有机污染物—研究—中国 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 210658 号

出 版 人 王新程

责任编辑 张维平

封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社

(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)

网 址: <http://www.cesp.com.cn>

电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn

联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)

010-67112738 (管理图书编辑部)

发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司

经 销 各地新华书店

版 次 2015 年 7 月第 1 版

印 次 2015 年 7 月第 1 次印刷

开 本 787×1092 1/16

印 张 22.5

字 数 500 千字

定 价 88.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

《持久性有机污染物 (POPs) 区域污染现状和演变趋势》

编写委员会

主 编：黄业茹 研究员

章节主编：董 亮 研究员

陈吉平 研究员

刘爱民 研究员

参与编写人员：张 炅 研究员 张海军 研究员

张利飞 副研究员 史双昕 高级工程师

周 丽 高级工程师 许鹏军 工程师

齐 丽 工程师 任 玥 工程师

杨 旭 副研究员 田玉增 高级实验师

李 楠 工程师 杜 兵 高级工程师

张秀蓝 工程师 李玲玲 高级工程师

周志广 工程师 杨文龙 工程师

张 辉

前 言

我国环境中持久性有机污染物 (POPs) 的污染现状十分严峻, 随着社会经济不断发展, POPs 的环境污染特征在不断变化, 新旧 POPs 污染问题呈现多元化的复杂分布趋势。长江下游地区经济高速发展, 导致一些新 POPs 环境污染不断出现; 东部沿海地区电子废弃物拆解成为影响这一区域环境安全和人体健康的新问题; 典型流域中新 POPs 的污染变化趋势和演变规律尚待系统研究。

城市和人类活动密集区域是 POPs 污染较严重的区域, 这类区域内 POPs 在时间和空间上的分布特征必将与人群健康有着密切的关系。长江下游城市群已经形成以新型工业化生产和接受国际先进制造业转移为特征的高新技术产业集群, 这一地区城市化发展速度进一步加快、经济产业结构发生急剧变化和目前正在全国实施的污染减排政策的落实, 必将对该地区生态环境, 特别是与人类健康密切相关的 POPs 污染带来影响。本研究选择长江下游重点城市群, 如苏州、无锡、南通等代表性区域, 通过多年分季节周期性监测, 研究各环境因子 (包括大气、土壤、河流沉积物等) 和植被中二噁英类 (PCDD/Fs)、多氯联苯 (PCBs) 和多溴联苯醚类 (PBDEs) 等的多年连续分布和变化规律, 揭示 POPs 污染的发展趋势和城市化进程、经济产业结构及污染物减排等因素对区域内 POPs 的演变过程的影响和贡献。

另外, 东部沿海地区电子废弃物拆解已经成为影响这一区域环境安全和人体健康的新问题。本研究以二噁英类和 PBDEs 为主要 POPs, 以浙江省台州地区为研究区域, 通过在电子废物集中拆解区域、以其他方式的处理处置区域和其周边的对照区域, 重点研究典型电子废物拆解地环境污染及生物暴

露水平。通过系统样品采集和分析,研究大气和土壤中 PBDEs 的污染水平、各介质中浓度分布规律和污染特征。通过对当地可食生物体中二噁英类和 PBDEs 的周期性监测,推测该地区环境中二噁英类和 PBDEs 可能对食物链的影响。

同时,我国目前典型流域中新 POPs 的污染变化趋势和演变规律尚待系统研究。研究典型流域内主要环境介质及河流表层沉积物中二噁英类 POPs 的污染水平、分布规律和复合污染特征,研究其入海口沉积物中二噁英类 POPs 垂向分布和组成成分特征,揭示其污染变化趋势与演变规律将弥补这类环境区域中 POPs 污染历史变化研究的不足。本研究以大辽河及其入海口为代表性区域,以 PCDD/Fs、PCBs、多氯化萘 (PCNs) 和 PBDEs 等为主要研究对象,通过系统采样分析,揭示二噁英类 POPs 在大辽河各段和河口冲击扇表层沉积物、底栖软体动物和鱼类中的累积浓度范围和同系物分布规律,揭示复合污染特征。分析二噁英类 POPs 的可能污染源,以及沿水流方向上的时空间分布变化,推测污染变化趋势。表征河口沉积物中二噁英类 POPs 的垂向分布和组成成分特征,通过放射性核素方法确定沉积物年代,揭示污染演变历史和规律。研究典型流域内主要环境介质及河流表层沉积物中二噁英类 POPs 的污染水平、分布规律和复合污染特征,研究其入海口沉积物中二噁英类 POPs 垂向分布和组成成分特征,揭示其污染变化趋势与演变规律。

本课题紧密结合我国社会经济发展现实,围绕履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的国家需求,针对我国特定的自然条件和社会经济发展状况,阐明我国东部经济快速发展地区和典型流域 POPs 和新 POPs 的污染特征、现状、分布规律和演变趋势。

编著者

目 录

第一篇 经济高速发展地区 POPs 污染特征研究

第 1 章 经济高速发展地区特点	3
1.1 长江三角洲城市群空间结构	3
1.2 江苏省经济发展概况	3
1.3 苏南地区经济产业结构变化和环境质量状况	7
参考文献	14
第 2 章 POPs 污染调查技术研究	16
2.1 长江三角洲城市群研究区域布点方案和点位信息	16
2.2 样品采集技术	32
2.3 样品萃取和净化	34
2.4 样品分析技术	38
2.5 质量保证和质量控制	47
参考文献	56
第 3 章 长江下游重点城市群 POPs 污染表征	58
3.1 多氯联苯	58
3.2 多溴联苯醚	81
3.3 二噁英类物质	104
3.4 有机氯农药和多环芳烃污染特征	110
参考文献	147
第 4 章 总 结	153
4.1 长江三角洲城市群经济发展过程中的多氯联苯演变趋势	153
4.2 长江三角洲城市群经济发展过程中的多溴联苯醚演变趋势	154
4.3 长江三角洲城市群经济发展过程中的二噁英类演变趋势	156
4.4 长江三角洲城市群经济发展过程中的有机氯农药演变趋势	156

第二篇 高风险区域 POPs 排放及污染特征研究

第 1 章 POPs 高风险区域的环境特征	159
1.1 我国典型电子废物拆解地基本信息	159
1.2 电子废物及其危害性	161
1.3 浙江台州地区电子废物拆解污染历史	167
1.4 小结	171
参考文献	172
第 2 章 高风险 POPs 污染调查技术研究	173
2.1 布点方案和点位信息	173
2.2 样品采集	181
2.3 样品前处理技术	182
2.4 样品分析技术	183
2.5 质量保证和质量控制	188
第 3 章 典型电子废物拆解区 POPs 排放特征研究	192
3.1 典型电子废物拆解的 POPs 污染源	192
3.2 典型电子废物拆解地区 POPs 污染状况	193
3.3 台州地区固体废物处置与主要 POPs 排放源情况	194
3.4 总结	197
参考文献	198
第 4 章 典型电子废物拆解区二噁英类环境污染及生物暴露水平研究	199
4.1 环境介质中二噁英类污染特征研究	199
4.2 生物体中二噁英类暴露水平研究	227
4.3 总结	234
参考文献	235
第 5 章 典型电子废物拆解区多溴联苯醚 (PBDEs) 污染特征和生物暴露水平研究	238
5.1 环境介质中 PBDEs 污染特征研究	238
5.2 生物体中 PBDEs 暴露水平研究	247
5.3 总结	254
参考文献	254

第 6 章 典型电子废物拆解地环境空气中溴代二噁英排放特征研究.....	258
6.1 台州大气中 PBDD/Fs 的污染水平和空间分布特征.....	258
6.2 台州大气 PBDD/Fs 同系物及 2,3,7,8-PBDD/Fs 单体组成特征.....	258
6.3 PBDD/Fs 与 PCDD/Fs 的特征比较.....	259
6.4 总结.....	261
第 7 章 典型电子废物拆解地 POPs 污染时空分布研究.....	262
7.1 台州大气 PCDD/Fs 浓度时间变化特征.....	262
7.2 台州大气 PBDEs 浓度时间变化特征.....	263
7.3 台州居民经呼吸 POPs 暴露水平和相关终生癌症风险探讨.....	263
7.4 台州电子废物拆解区居民 PCDD/Fs 和 PBDEs 的膳食暴露及致癌风险探讨.....	265
参考文献.....	268

第三篇 典型流域 POPs 的污染特征及污染演变历史研究

第 1 章 辽河及其入海口区域 POPs 污染调查方法.....	271
1.1 采样布点方案.....	272
1.2 样品采集.....	273
1.3 样品前处理技术.....	274
1.4 样品分析技术.....	276
1.5 质量保证和质量控制.....	280
参考文献.....	281
第 2 章 辽河及其入海口区域沉积物中 POPs 的污染特征.....	283
2.1 辽河表层沉积物中 PCDD/Fs 和 PCBs 的污染特征.....	283
2.2 大辽河河口区域沉积物中 PCDD/Fs、PCBs、PCNs 和 PBDEs 的污染特征.....	286
2.3 大辽河及其河口区域沉积物中 SCCPs 的污染特征.....	297
2.4 小结.....	303
参考文献.....	304
第 3 章 POPs 生物累积特征及营养迁移.....	308
3.1 渤海辽东湾区域 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的生物累积和营养迁移.....	308
3.2 渤海辽东湾区域 PBDEs 的生物累积和营养迁移.....	313
3.3 渤海辽东湾区域 SCCPs 的生物累积和营养迁移.....	319
3.4 河水灌溉对 OCPs 和 PCBs 在稻田生物中累积的影响.....	326

3.5 小结	334
参考文献	335
第 4 章 大辽河流域 PCDD/Fs 和 PCBs 的污染演变历史及发展趋势	338
4.1 沉积柱年代分析	338
4.2 沉积层中 PCDD/Fs 的分布及其污染演变历史	342
4.3 沉积层中 PCBs 的分布及其污染演变历史	343
4.4 PCDD/Fs 污染发展趋势	345
4.5 PCBs 污染发展趋势	345
4.6 小结	347
参考文献	348
第 5 章 结 论	349

第一篇

经济高速发展地区 POPs 污染特征研究

第 1 章 经济高速发展地区特点

1.1 长江三角洲城市群空间结构

根据自然地理的界定,长江三角洲北起新通扬运河,南达杭州湾,西抵宁镇丘陵,东到海边,面积约 5 万 km^2 ,是我国最大的河口三角洲;从经济地理概念上讲,长江三角洲是指在长江入海口两岸形成的扇形冲积平原上,以上海为龙头,由江苏的南京、苏州、无锡、常州、镇江、扬州、泰州、南通,浙江的杭州、宁波、湖州、嘉兴、绍兴、舟山、台州共 16 个大中城市组成的地区,是我国经济最发达、开放程度最高的地区之一(徐从才,2008)。

长江三角洲地区城市结构(包括空间结构和经济结构)(图 1-1-1)可分为四类(顾朝林等,2008),即①连续同心圆圈层模式(从内而外依次是生产性服务业、一般服务业、工业和农林牧渔业);②非连续同心圆圈层模式(苏州),反映其自身的非独立体系,如苏州由于上海大都市区功能对苏州的“袭夺”作用以及都市区之间的功能互补和协作,从核心区圈层直接过渡到工业主导的外围圈层,中间没有出现次核心圈层;③跳跃同心圆圈层模式(“发达—不发达—较为发达”);④混合同心圆圈层模式(南通、无锡),由于海洋、江河和山体等自然地形等因素的作用,形成了形态上的非完全同心圆模式。

由于经济的高速发展,城市迅速扩张,在长江下游地区逐渐形成了不同规模的城市群,同时,也给当地的环境带来了巨大的压力。影响环境污染的因素主要包括:经济发展的方式、结构与规模、生产工艺水平、要素投入,国家或地区的环境政策,公众环保意识与行为等。

1.2 江苏省经济发展概况

江苏省东临黄海,与上海市、浙江省、安徽省、山东省接壤。江苏与上海、浙江共同构成的长江三角洲城市群已成为 6 大世界级城市群之一。

20 世纪 90 年代以来,伴随经济全球化进程加快,外商投资中心由珠江三角洲逐步转向长江三角洲,江苏省经济发展与世界经济的融合程度也随之迅速提高,经济的持续增长吸引了大量外商直接投资。江苏省已经成为全国开放型经济发展最快、最有成效的省份之

一。仅 1992 年至 2006 年，江苏省城镇人口的比重提高了近 30 个百分点（图 1-1-2 和图 1-1-3）。

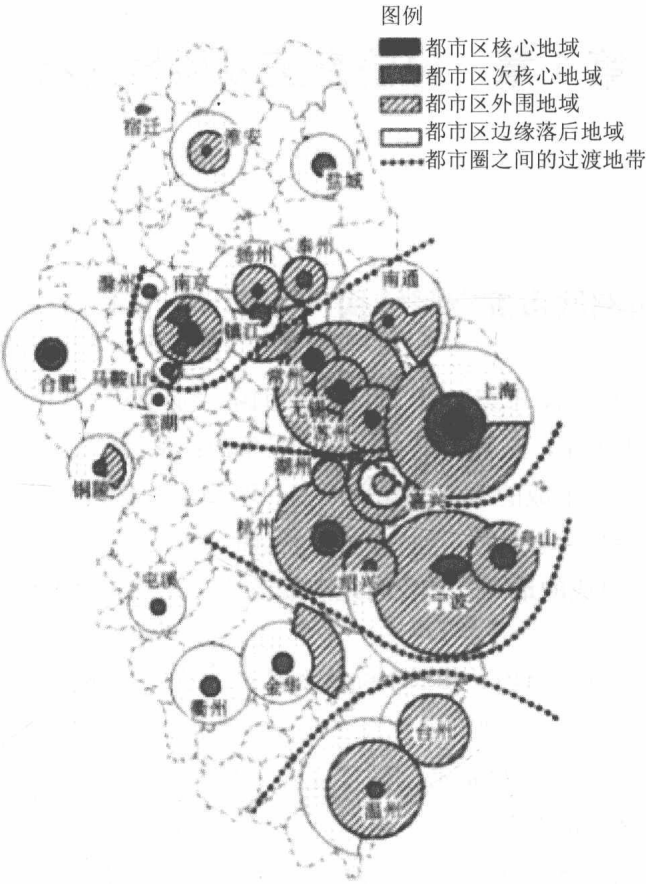


图 1-1-1 长江三角洲都市区空间格局

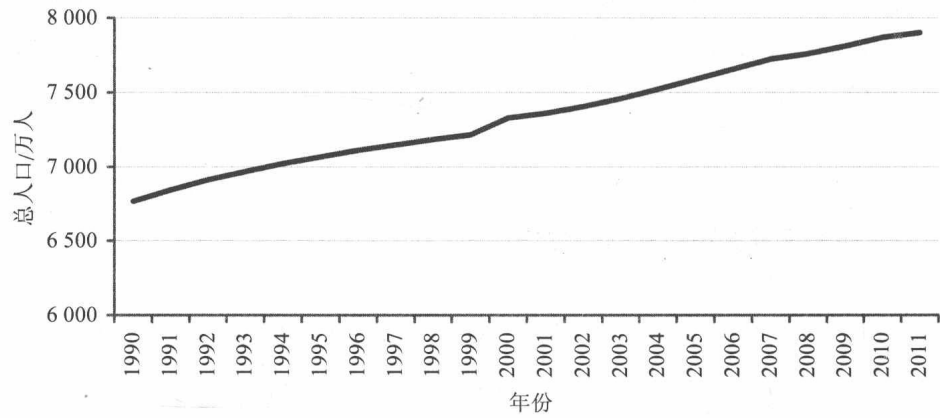


图 1-1-2 江苏省 1990—2011 年总人口增长情况

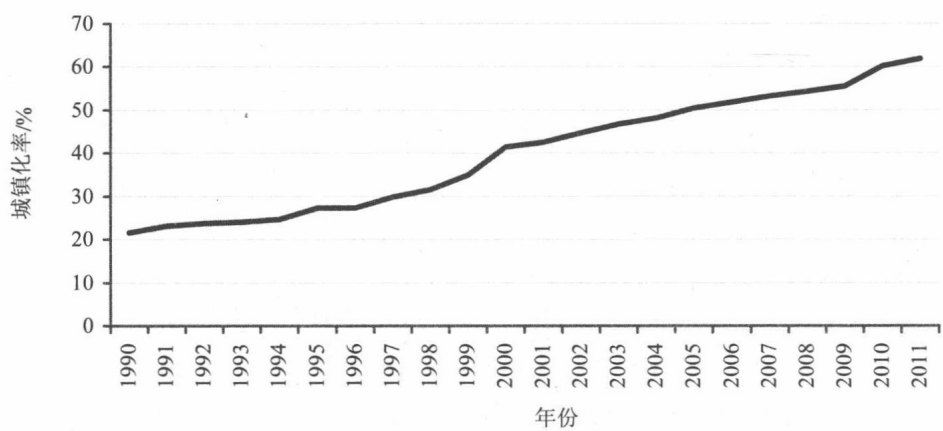


图 1-1-3 江苏省 1990—2011 年城镇化率

根据钱纳里工业化阶段划分的理论，从产业结构、人均 GDP、劳动就业以及城镇化水平等方面进行综合判断，江苏目前处在工业化中级向高级过渡的阶段。然而，江苏目前的外向型经济总体上是一种“加工贸易型”的国际代工模式，还处于经济国际化发展的初期。江苏经济区域包括苏南、苏中和苏北地区，地区经济发展水平极不平衡，从南到北呈现三级梯度（表 1-1-1）。

表 1-1-1 苏南、苏中和苏北地区 2010 年主要经济指标统计数据

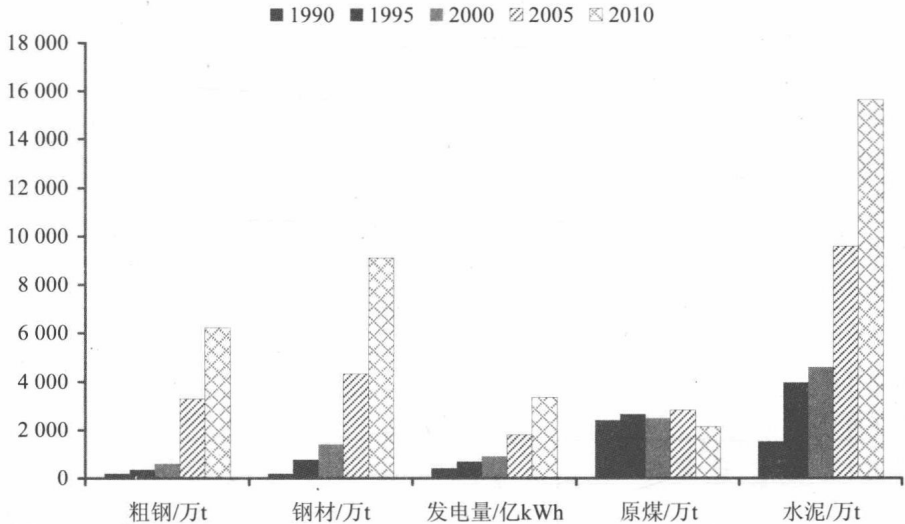
指标	苏南	苏中	苏北
土地面积/km ²	27 921	20 379	54 358
年末常住人口/万人	3 256	1 636	2 977
城镇化率/%	70.8	56.1	51.8
地区生产总值/亿元	25 185	7 744	8 920
人均地区生产总值/元	79 501	47 422	29 774
工业总产值/亿元	57 819	18 052	14 564
进出口总额/亿美元	4 113	379	166
城镇固定资产投资额/亿元	9 532	2 865	1 887
社会消费品零售总额/亿元	8 136	2 558	2 913
民用汽车拥有量/万辆	348	91	126
居民人均储蓄存款/元	43 768	31 114	13 411
粮食产量/万 t	540	926	2 242
油料产量/万 t	26.22	61.88	73.22
棉花产量/万 t	0.78	8.22	17.49

苏南位于太湖之滨, 长江三角北翼, 濒海靠江, 交通便利, 自然地理条件良好, 包括南京、镇江、苏州、无锡、常州五市。改革开放以后, 苏南地区为解决人多地少, 乡村剩余劳动力压力大的问题, 在原有集体经济的社队企业基础上, 逐步发展起以村办企业和乡镇企业为主体的农村经济体系, 城市化得以较快发展。在市场经济驱动之下, 乡镇企业通过改制并向更大城镇集聚。“苏南模式”因此得名, 该模式的城市化是中国由计划经济向市场经济过渡时所形成的一种城市化过程, 在中国人口稠密、商品经济和市场意识较发达的长江三角洲地区最为典型 (杜小梅等, 2008)。

苏中地处沿海和沿江两大经济带的结合部, 具有接纳上海和苏南经济辐射并向苏北腹地传递的功能, 在江苏区域共同发展战略中起着承南接北的作用, 包括南通、泰州、扬州三市。苏中的第二产业仍以劳动密集型产业为主, 包括纺织、电器机械及制造、化学纤维制造、普通机械制造、化学原料及化学制品制造等, 传统产业的比重较高, 高新技术产业的比重较低, 而苏南电子通信设备制造业已经占第一位。

制造业仍是构成苏南地区经济高速发展的主要内容。到 2006 年, 苏南地区的 GDP 总量已超过全省的 60%。其中, 苏州、无锡等市工业增加值在经济总量中所占比重在 50% 以上。昆山、江阴等城市, 正在成为瞩目的国际“制造业明星”。高新技术产业也成为该地区工业化的主体。

在江苏, 高新技术产业主要集中在苏南的苏州、无锡等地。这些高新技术产业区大多以电子产业为主, 仅在苏州园区建成或在建的微电子项目就达到了 66 个。无锡电子、机械、化工、医药四大重点特色产业集群经济效应也开始逐渐产生作用 (图 1-1-4)。



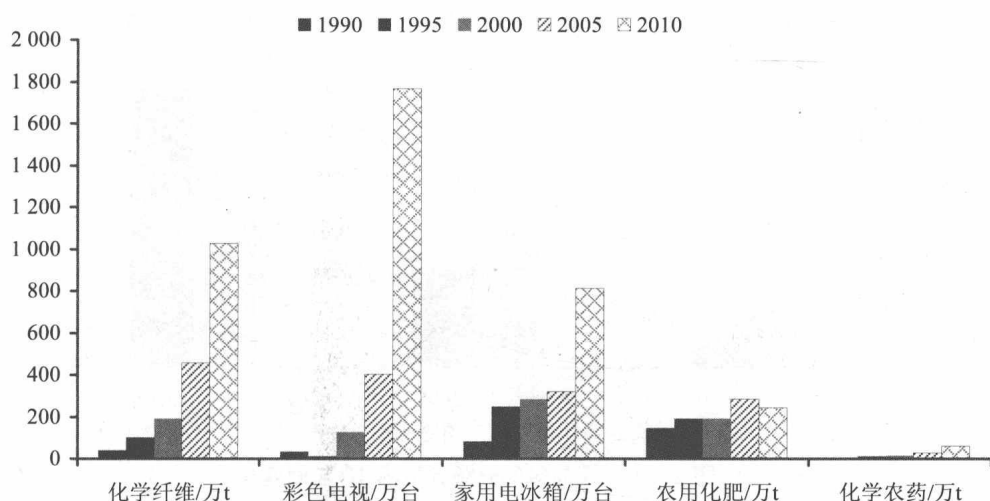


图 1-1-4 江苏省主要工业产品 20 年间演变历程

1.3 苏南地区经济产业结构变化和环境质量状况

1.3.1 苏南地区产业结构变化和污染物排放

长江三角洲地区人口密度高，土地承载压力大，生态环境问题日趋严重。该区已经成为我国工业和生活废弃物排放强度最大的地区。据 2012 年环境状况公报（江苏省环境保护厅，2012），江苏全省 13 个省辖城市环境空气中二氧化硫、二氧化氮和可吸入颗粒物三项主要污染物年平均质量浓度分别为 0.034 mg/m^3 、 0.037 mg/m^3 、 0.092 mg/m^3 ，平均酸雨（pH 值小于 5.04）发生率为 36.0%。未来 20 年，江苏经济将继续快速发展，工业化和城市化还将快速推进，江苏的生态环境将面临更大的压力。

工业污染是江苏省环境污染的主要方面，研究工业污染物排放与经济发展方式转变之间的联系意义重大。根据江苏省统计年鉴（江苏省统计局，2011）数据，江苏省 10 年间，企业数、工业总产值和全社会用电量均迅猛增长（图 1-1-5），工业废气排放量也呈线性增大（图 1-1-6）。

图 1-1-6 显示江苏省工业废气的排放表现出明显的行业特征，主要排污行业为燃煤用量较大的电力业，其次是非金属矿物制造业、化工和黑色金属冶炼及压延加工业；产生废水最多的是化学原料及化学制品制造业；产生工业固体废物最多的是黑色金属冶炼及压延加工业。