

基于酵母报道基因系统检测珠江三角洲水域二噁英污染物的分布蓄积特征*

黄楚琴² 蔡文泳³ 刘寒英¹ 李冰² 王维华⁴ 黄莉^{1**}

¹广州医科大学实验动物研究中心 广州 510182

²广州医科大学实验医学研究中心 广州 510182

³广州医科大学公共卫生学院 广州 510182

⁴广州医科大学第三附属医院 广州 510150

摘要 利用酵母报道基因系统,检测广州市内河涌水体、珠江三角洲周围典型淡水、珠江口水体以及对应底泥样品中的二噁英类似物,探讨二噁英污染类似物在珠江三角洲水域的分布蓄积和来源特征。结果表明,广州市区流溪河同德围涌段、荔河芳村码头涌段水体存在较严重的污染,2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英(2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin, TCDD)毒性当量分别达 $(50.189 \pm 5.695 \text{ 4}) \text{ ng/L}$ 、 $(13.096 \pm 0.825 \text{ 2}) \text{ ng/L}$;广州市区河涌底泥污染分布水平表现为荔河涌段>番禺涌段>天河涌段;珠江三角洲周围水体及对应底泥污染蓄积主要分布在东江惠州段和西江肇庆段,而北江段和潭江段各采样点未见明显污染。研究表明珠江三角洲水域二噁英污染物的蓄积呈非均匀分布,城市和城市周边工业区河涌及其流经珠江河段污染较重,说明污染主要来源于小型加工和化工工业活动。图2表3参19

关键词 二噁英类似物;珠江三角洲;水体污染;底泥污染蓄积;酵母报道基因系统

CLC X522

Investigating distribution and accumulation of dioxin-like pollutants with yeast genetic reporter system in rivers of the Pearl River Delta*

HUANG Chuqin², CAI Wenyong³, LIU Hanying¹, LI Bing², WANG Weihua⁴ & HUANG Li^{1**}

¹Laboratory Animal Research Center, Guangzhou Medical University, Guangzhou 510182, China

²Laboratory Medical Research Center, Guangzhou Medical University, Guangzhou 510182, China

³School of Public Health, Guangzhou Medical University, Guangzhou 510182, China

⁴Third Affiliated Hospital of Guangzhou Medical University, Guangzhou 510150, China

Abstract This research aimed to explore the source, distribution and accumulation characteristics of dioxin-like pollutants in the Pearl River Delta. Dioxin-like substances content in water and corresponding sediment samples from canals in Guangzhou City and River estuary in the Pearl River Delta were detected by utilizing a recombinant yeast gene reporter system. The Tongdewei and Fangcun Dock canal waters in Guangzhou City were severely polluted with dioxins, with toxicity equivalency quantity as $50.189 \pm 5.695 \text{ 4 ng/L}$ and $13.096 \pm 0.825 \text{ 2 ng/L}$ respectively. The sediment samples collected from Lihe, Panyu and Tianhe canals contained the highest dioxin-like pollutants in the order of Lihe > Panyu > Tianhe. In the Huizhou reach of East River and the Zhaoqing reach of the West River, dioxin pollutants were detected with high concentration in both water and sediment samples, while no distinct pollutants were detected in samples collected from sites of the North River or the Tanjiang River. This study showed that the dioxin pollutants are differentially distributed in the Pearl River Delta, with more accumulation in city canals and river reaches around cities. These results demonstrated that the source of dioxin pollutants may be the small-scale fabrication and chemical industries.

Keywords dioxin-like pollutant; Pearl River Delta; water pollution; sediment pollution; yeast genetic reporter system

二噁英(Dioxin)是一类具有相似化学性质和结构

的持久性有机污染物,包括多氯代苯并二噁英(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)、多氯代二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzo-p-furans, PCDFs)以及多氯联苯(Polychlorinated biphenyl, PCBs),能通过结合并激活细胞内芳香烃化合物受体(Aromatic hydrocarbon receptor, AhR)影响某些基因产物的表达,对机体产生毒性^[1-2]。此外,二噁英类能通过大气、水循环,经食物链蓄积于海洋、土壤以及

收稿日期 Received: 2013-11-28 接受日期 Accepted: 2014-03-19

*广东省自然科学基金项目(S2011010005438)和国家自然科学基金项目(81270745)资助 Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province(S2011010005438), and the National Natural Science Foundation of China(81270745)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: huanglifree@aliyun.com)

生物体内,对水生生态系统构成潜在威胁。近年来由二噁英类污染物出现的公共危害事件^[3-4]引起了社会的高度重视,城市固体垃圾的焚烧、汽车尾气的排放、有机含氯化合物农药(如除草剂)的使用,都可能导致二噁英类化合物的产生^[5-6]。其难降解、毒性大的特点^[7],决定了珠江三角洲区域必然是有害污染物的风险区域。相对而言,针对该区域的二噁英污染水平的报道不多,且均为少数样本测定结果^[8-9],其原因是国际上认可的对于二噁英的污染检测方法是高分辨气相色谱/双聚焦磁式质谱联用仪(HRGC/HRMS)技术。这种方法对实验设备及人员技术要求高,操作过程复杂,耗用成本大,不利于大量样本的快速筛查。在实际污染源分析过程中,通常需要在特定范围密集采样测定,需要快速、简便和低耗的技术作为补充,因此该方法难以大规模应用。

近年来,研究者陆续开发了生物监测方法,以实现简便、快速、高灵敏度检测二噁英类污染物。本课题组采用的酵母报道基因系统检测法^[10],主要依赖于AhR受体的作用机制,将人的AhR和核转运蛋白(The aryl hydrocarbon receptor nuclear translocator, ARNT)基因以及pTXRE5-Z反应元件克隆到酵母并稳定转染带有AhR反应元件的半乳糖苷酶(LacZ)报告基因而筛选得到稳定菌株YCM3,配体(二噁英类)可诱导激活受体基因,同时激活报告基因,通过检测报告基因产物 β -半乳糖苷酶来推算出污染物质的Ah受体效应。前期研究发现,广州市几处典型的河涌水存在较高浓度AhR激活物的污染,动物实验显示,此污染物有与二噁英类典型污染物2,3,7,8-TCDD类似的生殖毒性^[11-12]。长期的实验证实该酵母报道基因系统可用于多种实际环境污染样品二噁英类毒性当量(Toxicity equivalency quantity, TEQ)检测,灵敏度可达ng级^[13]。该方法检测简单,快速,成本低,且能较为准确地反映样品中二噁英类污染程度,是高通量筛查环境中可疑二噁英类污染物质较为理想的方法。

珠江流域水量居我国第二,是重要的饮用水源,其水质安全关系到整个流域居民的健康。通过检测珠江三角洲水域二噁英类物质的污染程度,了解其在珠江三角洲水域的分布蓄积特征,有利于寻找污染物的可能来源,为制定相关治理环境污染的法规政策提供一定的实验理论依据。本研究采集广州市内河涌水体、珠江三角洲周围典型淡水、珠江口水体以及对应底泥样品,采用基于AhR的酵母报道基因系统对样品二噁英类似污染物进行检测,以初步探讨二噁英类污染物在珠江三角洲水域的分布与蓄积特征。

1 材料与方法

1.1 材料和标准品

酵母细胞YCM3株由美国Tulane大学公共健康和热带医学学院生物环境医学中心Miller博士赠送。2,3,7,8-四氯代二苯并-对二噁英(2,3,7,8-tetrachlorodibenzopdioxin, TCDD)标准品(批号:120701JR-AC),1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并-对二噁英(1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin, HpCDD)标准品(批号:950201-AC);PCBMix20标准品(批号:70928IO)购自德国Dr. Ehrenstorfer公司;酵母细胞培养和样品检测试剂购自Sigma公司;小型铜质采水器(WB-C)和抓斗式采泥器

(VG-mini);台式旋窝振荡混匀器(MixStar);环境样品检测用4 mL硅烷化含盖玻璃瓶(美国SPELCO公司);96孔板(美国Corning公司);酶标多功能读数仪(美国thermo公司)。

1.2 采样地点与样地概况

广州市区样品取自流溪河、荔河、海珠区、天河区 and 番禺区多个河涌水体和对应底泥(图1)。流溪河设6个取样点,分别为江高(L1)、和顺黄金围农场(L2)、同德医院(L3)、同德围(L4)、增步公园(L5)和兴联村(L6),其中L2和L6采样点水体较清澈,其余水体浑浊,所有底泥黑色、恶臭味;荔河设6个取样点,荔港南湾段(LH1)、荔河商贸段(LH2)、恒荔半岛段(LH3)、茶滘村段(LH4)、东漱大桥段(LH5)和芳村码头段(LH6),LH1和LH2水体较清澈,水流急,LH3至LH5水体浑浊暗绿色,LH6水体黄色,大量水浮莲,各点底泥黑色、恶臭或腥臭味。海珠设6个取样点,上落果树公园段(H1)、后窖东河段(H2)、后窖西河段(H3)、南州路北段(H4)、三窖立交段(H5)和新港路东段(H6),各采样点水体呈暗绿色或黑色、浑浊,底泥暗黑、恶臭。天河设11个取样点,天河直街(T1)涌段、广州空军医院(T2)涌段、珠江宾馆(T3)河涌、广东水电职业技术学院(T4)、海欣街(T5)涌段、猎德天后庙(T6)涌段、科韵路(T7)涌段、明珠路(T8)、护林路(T9)涌段、莲溪横路涌段(T10)和明珠中英文学校(T11),采样点T4涌段底部铺有鹅卵石,水流湍急,水体较清澈,其它各点水体暗绿色、浑浊,底泥黑色、恶臭。番禺设5个取样点,大石大桥(P1)江段、黄埔大桥(P2)江段、海鸥岛合兴(P3)江段、海鸥岛沙南(P4)江段和南沙虎门大桥(P5),各取样点水体黄色,底泥灰黑色。

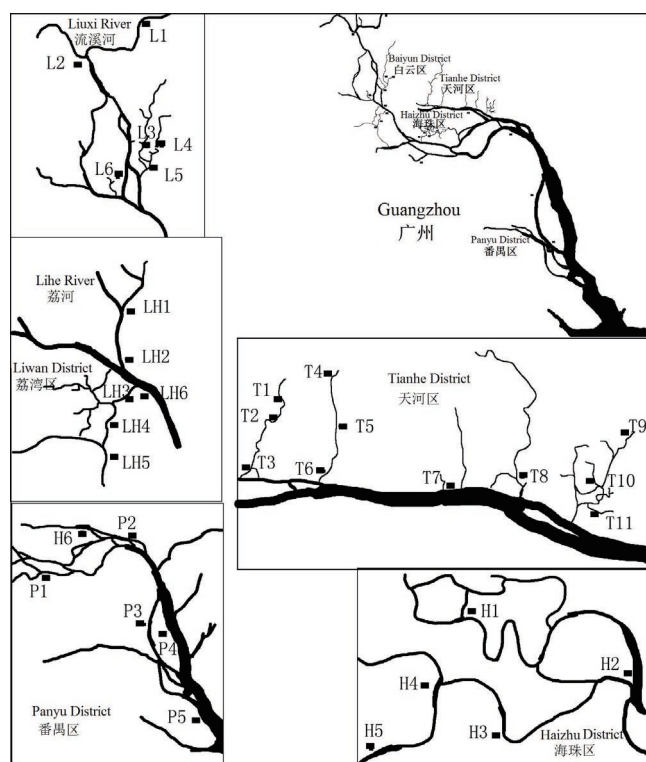


图1 广州市区河涌水和底泥采样点。

Fig. 1 Map of sampling sites in Guangzhou urban sewage and sediment.

珠江三角洲周围典型淡水水体选择广州上游西江肇庆段、北江清远段、东江惠州段和潭江开平段(图2), 同时对对应水体采集表层底泥(0-15 cm厚)。肇庆段流经佛山、江门、珠海金湾区入海, 沿途设7个取样点, 分别为小湘镇(W1)、永安市(W2)、金利镇(W3)、古劳镇(W4)、潮莲镇(W5)、江门港口段(W6)和金沙湾(W7), 整段水体由清澈逐渐浅黄, 至入海口金沙湾水体清澈、底泥黄褐色; 清远段经佛山、三水、番禺进入狮子洋, 沿途3个取样点, 分别为清城区(N1)、芦芭镇(N2)、西南渡口(N3), 整段水体较清澈、黄色底泥、土腥味; 惠州段流经东莞各镇进入狮子洋, 沿途5个取样点, 分别为博罗(E1)、石龙镇金沙湾(E2)、麻涌镇南州村(E3)、麻涌镇东海路(E4)和沙田镇滨江路(E5), 整段水体由微黄变黄色、灰黑至黑色底泥, 由土腥味至恶臭, 四周为景区、居民区和厂区; 开平段流经新会三江镇流向珠海黄茅海, 沿途4个取样点, 分别为赤坎(T1)、水口(T2)、古井(T3)、黄茅海(T4), 沿途水体浅黄色, 底泥黑色、发臭。



图2 珠江采样点。

Fig. 2 Map of sampling sites along the coast of the Pearl River.

1.3 样品采集与处理

每段河涌水样选2-3个点采集(流动水100 mL以上)作为样本数, 取水深度为10-15 cm以下, 对应水样采集底泥(50 g左右), 采集样品装入50 mL灭菌离心管, 详细记录采样点水体和底泥的颜色、气味、所处周围环境(有无工厂排污、垃圾焚烧、生活水排污)。所取水样品过滤后配制成酵母培养基贮存4℃待测定; 底泥样品在干燥环境下晾干, 在研钵中研细、称重、倒入1.5 mL离心管, 加入DMSO后在台式旋窝恒温混匀器上振荡充分溶解提取污染物, 以25 000 r/min速度离心3 min, 取上清液至0.5 mL离心管待用。

1.4 测定方法

利用带有pTXRE5-Z反应元件酵母细胞株YCM3的培养: 合成完全(Synthetic complete, SC)培养基是在省却培养基(0.67%去氨基酸的细菌培养用酵母氮碱, 2%葡萄糖, 2%琼脂)的基础上加入所需的补充物(0.01%腺嘌呤, 0.01%组氨酸, 0.01%亮氨酸, 0.01%赖氨酸和0.01%尿嘧啶)。从SC平板上挑取YCM3菌落, 加在SC培养液中, 28℃温控气浴摇床过夜培养。

TCDD等标准品和水样品中YCM3细胞LacZ活性的测定: 取50 μL过夜培养酵母到2 mL D(+)半乳糖替代的葡萄糖SC培养基、水体样本D(+)半乳糖SC培养基中, D(+)半乳糖替代的葡萄糖SC培养基加入梯度稀释的TCDD、HpCDD和PCBmixs标准品(标准品用DMSO稀释), 待检底泥测样本(DMSO提取物加入培养基中的浓度不能超过1‰), 放入28℃摇床过夜培养20-22 h。取培养液300 μL到96孔板, 酶标全功能读数仪测定YCM3吸光度(波长600 nm); 另取1 mL培养基加入2 mL离心管, 25 000 r/min离心3 min, 弃上清液, 在沉淀物中加入700 μL Z-Buffer(60 mmol L⁻¹ Na₂HPO₄, 40 mmol L⁻¹ NaH₂PO₄, 1 mmol L⁻¹ MgSO₄·7H₂O, 10 mmol L⁻¹ KCl和50 mmol L⁻¹ 二巯基乙醇, 调pH 7.0), 20 μL十二烷基硫酸钠(0.1% SDS)和20 μL氯仿(CHCl₃), 振荡器振摇使细胞充分裂解, 加入200 μL邻硝基苯-β-D-半乳糖苷(ONPG, 4 mg/mL Z-Buffer), 28℃下保温开始计时, 当混合物出现适当的黄色时时反应时间, 加入400 μL碳酸钠(1 mol/L Na₂CO₃)终止反应。25 000 r/min离心3 min, 取300 μL上清液到96孔板, 酶标全功能读数仪读取β-半乳糖苷酶(LacZ)吸光度(420 nm)。每个提取样品平行检测3次, 重复测定3次。LacZ活性利用公式: $A_{420\text{ nm}} \times 1000 / A_{600\text{ nm}} \times V \times t$, V为培养液的量(mL), t为反应的时间(min), 酶活性单位用Miller unit表示。所测样品的酶活性, 根据样品测试所定制的标准曲线, 利用公式: $C = 0.0033 \times 3^t$ 计算出酶活性相应的浓度值, 并换算为每升水中(ng/L)或每千克干重底泥中(mg/kg)所含TCDD等标准品的TEQ含量。

1.5 样品回收率测定

水样品测定以加入DMSO的超纯水为空白对照组(Blank control); 底泥样品测定由于没有无污染泥样作空白对照, 实验随机抽取底泥样本5个(10%抽样率), 平行称重, 每样品2份, 取其中1份样品预先加入10 μL浓度为1 000 ng/L的HpCDD标准品, 混匀后, 与另1份样品分别进行以上提取和检测过程, 加样后测得值除以加标量, 计算回收率, 计算公式^[14]:

$$\text{回收率} = \frac{\text{加样后测得值} - \text{不加样测得值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

1.6 计算和统计方法

数据用SPSS16.0统计软件进行分析, 对所检测的广州市各区河涌水体、珠江水体和对应底泥的毒性当量数据用多个样本检验(K-Independent-Samples test)的秩和检验(Kruskal-Wallis H test)比较差异显著性。数据用平均值±标准误(Mean ± SE)表示。

2 结果

2.1 底泥样品二噁英类的加标回收率

在平行称重的底泥样品中, 测得样品中HpCDD标准品的加标回收率分别为96%, 57%, 66%, 75%, 97%, 加标回收率在57%-97%之间。理论上的样品加标回收率应接近100%, 然而, 由于实验测量工作中存在的客观因素(环境条件、实验设备、操作技术等)的干扰, 测得回收率难免产生偏差。由于环境样品成分的复杂性, 样品中存在的某些干扰物可能会掩盖所测指标存在的效应, 此外, 加标回收率还受到样品本底值、加标量等影响, 使得测定的加标回收率范围波动较大^[15]。

2.2 广州市区河涌水和底泥二噁英污染物含量与分布

测得广州市区河涌水和底泥二噁英类含量如表1所示。

表1 广州市区河涌水和底泥二噁英类的毒性当量含量 (N = 3)

采样区域 Sampling district	采样点 Sampling sites	广州市区河涌水 Urban rivers (p ng L ⁻¹)				广州市区河涌底泥 Urban river sediment (w/μg kg ⁻¹)			
		TCDD-EQ	HpCDD-EQ	PCBmix-20-EQ	TCDD-EQ	TCDD-EQ	HpCDD-EQ	PCBmix-20-EQ	PCBmix-20-EQ
对照 Blank control	江高 Jianggao (L1)	0.0124 ± 0.0004	2.0742 ± 0.0358	9.4633 ± 0.1395	115.47 ± 1.44	6731.76 ± 41.61	32801.99 ± 215.31		
	和顺围农场 Heshun (L2)	0.6304 ± 0.5750	10.0845 ± 6.5588	113.4729 ± 8.8760	100.99 ± 47.79	6109.20 ± 1522.64	29651.14 ± 7826.41		
	同德医院 Tongde Hospital (L3)	1.0358 ± 0.0484	17.6492 ± 0.4004	92.5531 ± 2.2297	61.28 ± 6.96	5181.30 ± 99.50	23430.13 ± 1441.78		
	同德医院 Tongdewei (L4)	0.7030 ± 0.0913	14.5660 ± 0.9083	75.5009 ± 5.0033	354.38 ± 50.11	7527.30 ± 3349.12	59002.23 ± 4408.34		
	增步公园 Zengbu Park (L5)	50.1890 ± 5.6954 *	115.7498 ± 6.4987	16.4049 ± 1.2922	145.25 ± 24.23	7515.30 ± 625.10	39388.62 ± 3136.17		
	兴联村 Xinglian (L6)	0.3540 ± 0.3175	3.4589 ± 0.2567	12.5879 ± 0.5191	224.98 ± 71.06	9924.50 ± 1093.17	55285.83 ± 1472.91		
荔河 Lihe River	荔港南湾 Ligangnanwan (LH1)	0.5908 ± 0.0364	13.4357 ± 0.4026	69.2792 ± 2.2042	35972.80 ± 10113.48	67123.00 ± 31007.49	379803.34 ± 184554.00		
	荔河商贸 LH Trade (LH2)	0.0336 ± 0.0071	3.2916 ± 0.3183	15.5719 ± 1.6051	7860.20 ± 2009.78	58865.00 ± 6335.50	328259.73 ± 37414.62		
	恒荔半岛 Hengli Island (LH3)	0.0335 ± 0.0049	3.3141 ± 0.2216	15.6775 ± 1.1169	1375.60 ± 451.70	17714.00 ± 8709.10	71285.78 ± 26609.88		
	茶湾村 Chajiao Village (LH4)	0.0161 ± 0.0025	2.3341 ± 0.1761	10.8020 ± 0.8653	340.71 ± 113.51	11338.00 ± 1925.61	57109.92 ± 10286.97		
	东漈大桥 Dongjiao Bridge (LH5)	0.0474 ± 0.0083	3.8921 ± 0.3815	18.6069 ± 1.9218	2647.10 ± 654.58	36585.00 ± 1169.33	207030.45 ± 9868.58		
	芳村码头 Fangcun Dock (LH6)	13.0969 ± 0.8252 *	50.1815 ± 8.4353	342.2000 ± 11.1244	127.92 ± 52.43	6924.80 ± 1470.17	302449.70 ± 32970.30		
海珠 Haizhu	上落果树公园 Shangjiao Fruit Park (H1)	0.0315 ± 0.0045	3.2227 ± 0.2264	15.2173 ± 1.1349	233.03 ± 48.44	9478.60 ± 986.47	47191.49 ± 5212.77		
	后窖东河 Houjiao East (H2)	0.0259 ± 0.0013	2.9405 ± 0.0761	14.1756 ± 0.0926	59.48 ± 2.91	4845.60 ± 117.30	23136.42 ± 594.72		
	后窖西河 Houjiao West (H3)	0.2403 ± 0.0245	8.6745 ± 0.4305	43.5366 ± 2.2940	73.60 ± 8.08	5369.30 ± 299.64	25805.07 ± 1526.85		
	南洲路北段 Nanzhou Road North (H4)	0.0848 ± 0.0067	5.2280 ± 0.1982	25.4313 ± 1.0247	502.19 ± 14.52	14874.00 ± 943.13	71041.91 ± 1080.17		
	三窖立交 Sanjiao Cross (H5)	0.1163 ± 0.0082	6.0959 ± 0.2049	28.9503 ± 0.5890	522.14 ± 144.62	15756.00 ± 2032.67	80284.42 ± 19133.46		
	新港东路 Xingang Road East (H6)	0.0260 ± 0.0071	2.5368 ± 0.2186	13.6144 ± 1.9172	122.05 ± 27.23	7611.20 ± 327.68	33297.87 ± 4192.02		
天河 Tianhe	天河直街 Tianhe Strait Street (T1)	2.3895 ± 0.2248 *	26.4599 ± 1.2112	150.6300 ± 9.2481	1785.92 ± 333.87	29168.00 ± 3455.33	137829.61 ± 13663.48		
	广州空军医院 485 Hospital (T2)	0.0516 ± 0.0096	4.0757 ± 0.3878	21.4294 ± 0.9048	48.57 ± 8.78	5105.80 ± 462.77	24477.69 ± 2350.01		
	珠江宾馆 Zhujiang Hotel (T3)	2.2637 ± 0.5156	25.6330 ± 2.8727	137.6100 ± 16.3676	165.21 ± 8.28	8035.70 ± 199.46	39587.86 ± 1043.39		
	广东水电职业技术学院 Guangdong Hydro-electricity College (T4)	0.0154 ± 0.0004	2.2872 ± 0.0257	10.5699 ± 0.1264					
	海欣街 Haixin Street (T5)	0.0202 ± 0.0016	2.6086 ± 0.1006	12.1549 ± 0.4975	27.80 ± 4.95	3296.50 ± 309.88	15378.19 ± 1529.40		
	猎德天后庙 Liede Tianhou Temple (T6)	4.3570 ± 0.0779 *	32.4225 ± 2.7260	194.1300 ± 1.7903	85.36 ± 1.32	7769.40 ± 1973.12	27984.43 ± 227.63		
番禺 Panyu	利韵路 Keyun Road (T7)	0.0438 ± 0.0009	3.4513 ± 0.3516	18.1325 ± 0.1877	225.18 ± 15.25	9365.10 ± 314.47	46576.48 ± 1660.64		
	明珠路 Mingzhu Road (T8)	0.0212 ± 0.0016	3.1813 ± 0.5146	12.4643 ± 0.4688	22.40 ± 1.68	2984.20 ± 112.78	13829.00 ± 554.48		
	护林路 Huling Road (T9)	4.6285 ± 0.1653 *	37.7939 ± 1.3369	213.3600 ± 9.4254	170.36 ± 32.40	11958.00 ± 4606.21	40061.28 ± 4041.91		
	莲溪横路 Lianxi Road (T10)	0.0300 ± 0.0030	3.1577 ± 0.1489	14.8887 ± 0.7465	1947.05 ± 10.79	24145.00 ± 3121.95	127471.34 ± 17401.91		
	明珠中英文学校 Mingzhu School (T11)	0.0195 ± 0.0015	2.5621 ± 0.0948	11.9251 ± 0.4688	579.52 ± 21.95	22591 ± 7631.98	85917.97 ± 9366.56		
	大石大桥 Dashu Bridge (P1)	0.3238 ± 0.0247 *	8.1769 ± 1.868	50.8058 ± 1.9994	224.58 ± 25.40	10392 ± 1091.69	46463.42 ± 2771.69		
番禺 Panyu	黄埔大桥 Huangpu Bridge (P2)	0.0136 ± 0.0015	3.285 ± 0.8264	11.6164 ± 1.7395	214.25 ± 14.06	10413.00 ± 2446.80	45375.78 ± 1566.84		
	海鸥岛合兴 Haiou Island Hexin Village (P3)	0.0181 ± 0.0018	2.9500 ± 0.4799	11.4958 ± 0.5960	236.70 ± 97.58	9388.90 ± 2006.30	46771.14 ± 10591.95		
	海鸥岛沙南 Haiou Island Shanan Village (P4)	0.0806 ± 0.0150 *	4.4272 ± 0.7201	22.5502 ± 2.1333	5021.26 ± 3223.45	40964.00 ± 14753.14	224168.11 ± 85244.55		
	南沙虎门大桥 Nansha Humen Bridge (P5)	0.0649 ± 0.0145 *	4.5204 ± 0.4786	20.4046 ± 2.1745	4374.49 ± 980.64	32297.00 ± 4906.13	173537.43 ± 27964.29		

由水样品测得TCDD毒性当量计算结果分析, 34个采样点含量范围为0.013 6-50.189 0 ng/L, 平均值为2.401 0 ng/L. 其中, 以流溪河同德围涌段二噁英类含量最高, TCDD毒性当量为(50.189 0 ± 5.695 4) ng/L; 其次是荔河芳村码头涌段, TCDD毒性当量为(13.096 9 ± 0.825 2) ng/L. 天河护林路涌段、天河猎德天后庙涌段、天河直街涌段以及番禺大石大桥江段、海鸥岛沙南江段、南沙虎门大桥亦检测出二噁英污染物, 测得TCDD毒性当量与空白对照组有统计学差异 ($P < 0.05$), 其它采样点无统计学差异 ($P > 0.05$). 广州市区河涌底泥样品二噁英污染物的分布与河涌水有所不同, 由TCDD毒性当量计算结果分析, 污染程度主要表现为荔河涌段>番禺涌段>天河涌段, 其中, 以荔港南湾段、荔河商贸段底泥样品污染程度最高, TCDD毒性当量分别为(35 972.80 ± 10 113.48) mg/kg、(7 860.20 ± 2 009.78) mg/kg.

2.3 珠江水和底泥二噁英类污染物含量与分布

测得珠江水和底泥二噁英类含量如表2所示. 19个采样点水样TCDD毒性当量范围为0.013 0 -6.221 0 ng/L, 平均值为0.450 1 ng/L, 东江惠州段东莞石龙镇(E2)的样品二噁英类物质含量最高, TCDD毒性当量达(6.221 2 ± 0.421 4) ng/L; 其次是位于西江肇庆段的小湘镇的样品, TCDD毒性当量为(0.941 2 ± 0.251 4) ng/L, 均与空白对照组有统计学差异 ($P < 0.05$), 而其它采样点以及北江和潭江各采样点所采江水样品TCDD毒性当量与空白对照组无显著差异 ($P > 0.05$). 底泥样品测得二噁英类污染物分布与水样品结果一致, 以西江段和东江段较高, 其中位于西江肇庆段的小湘镇底泥样品检测出TCDD毒性当量高达(39 117.75 ± 3 264.69) mg/kg. 以TCDD毒性当量计算结果, 底泥样品二噁英类污染分布主要集中在东江段和西江段, 具体表现为: 西江肇庆段小湘镇>西江肇庆段金利镇>东江惠州段麻涌镇南州村>东江惠州段麻涌镇东海路>东江惠州段沙田镇滨江路, 而其它采样点以及北江段、潭江段各采样点底泥样品测得的TCDD毒性当量相对较低.

表3 河涌水和底泥浓度相关性

Table 3 Correlation between sewage and sediment

采样点 Sampling site	相关系数 Correlation coefficient (r)		
	TCDD-EQ	HpCDD-EQ	PCBmix20-EQ
市区河涌 Urban River	-0.065	-0.042	0.071
珠江河涌 Pearl River	0.029	0.048	0.112

相关的显著性概率: 完全相关, $|r| = 1$; 强相关, $0.7 \leq |r| < 1$; 相关, $0.4 \leq |r| < 0.7$; 弱相关, $|r| < 0.4$; 零相关, $r = 0$.
Significance probability: Complete correlation, $|r| = 1$; Strong correlation, $0.7 \leq |r| < 1$; Correlation, $0.4 \leq |r| < 0.7$; Weak correction, $|r| < 0.4$; Zero correlation, $r = 0$

3 讨论

珠江三角洲是我国经济发展最快速的地区之一, 其生活环境质量也有着相应的压力. 本研究通过采集包括广州市内的整个珠江三角洲水域不同河涌段河涌水和底泥样品各63个, 从初步分析结果来看, 部分河涌水和底泥样品呈现出不同程度的二噁英类污染, 且对应地点河涌水与底泥样品的二噁英类污染程度相关性不大(表3), 这可能与河水流速有

表2 珠江水和底泥二噁英和二噁英类的毒性当量含量 (N = 3)

Table 2 Toxic equivalent quantity (TEQ) of dioxin and dioxin-like concentration in sewage and sediment in the Pearl River (N = 3)

采样区域 Sampling district	采样点 Sampling sites	珠江河涌 Pearl river (ng/L)				珠江底泥 Pearl river sediment (w/μg kg ⁻¹)			
		TCDD-EQ	HpCDD-EQ	PCBmix20-EQ	TCDD-EQ	HpCDD-EQ	PCBmix20-EQ	TCDD-EQ	PCBmix20-EQ
对照 Blank Control	小湘镇 Xiaoxiang (W1)	0.0124 ± 0.0004	2.0609 ± 0.0286	9.2047 ± 0.1748	39117.75 ± 3264.69	94741.60 ± 20621.88	700949.96 ± 30809.52	39117.75 ± 3264.69	94741.60 ± 20621.88
	永安镇 Yongan (W2)	0.9412 ± 0.2514 *	13.1454 ± 2.1493	72.7145 ± 6.6573	184.82 ± 107.45	8091.74 ± 2570.21	40014.34 ± 13437.29	184.82 ± 107.45	8091.74 ± 2570.21
	金利镇 Jinli (W3)	0.0337 ± 0.0147	2.5288 ± 0.0825	12.0359 ± 0.6441	16647.47 ± 373.25	69869.64 ± 676.00	413414.73 ± 34395.21	16647.47 ± 373.25	69869.64 ± 676.00
西江 West River	古劳镇 Gulao (W4)	0.0213 ± 0.0033	2.6590 ± 0.1922	12.5152 ± 0.9038	69.70 ± 1.87	5226.82 ± 97.14	25148.99 ± 357.70	69.70 ± 1.87	5226.82 ± 97.14
	潮莲镇 Chaolian (W5)	0.1003 ± 0.0114	5.6567 ± 0.3158	23.7906 ± 0.0818	34.70 ± 4.10	3488.42 ± 36.93	46763.61 ± 29397.9	34.70 ± 4.10	3488.42 ± 36.93
	江门港口 Jiangmen Harbor (W6)	0.0471 ± 0.0263	2.641 ± 0.1818	12.1037 ± 0.8065	39.69 ± 2.83	3719.51 ± 262.69	17479.94 ± 1306.27	39.69 ± 2.83	3719.51 ± 262.69
北江 North River	金沙湾 Jinsha Bay (W7)	0.0175 ± 0.0010	2.4294 ± 0.0663	10.9230 ± 0.3639	72.14 ± 6.27	5328.20 ± 229.60	25591.56 ± 1170.89	72.14 ± 6.27	5328.20 ± 229.60
	清城区 Qingcheng District (N1)	0.0275 ± 0.0133	2.1973 ± 0.0506	10.7198 ± 0.376	242.44 ± 34.39	9694.79 ± 684.45	48325.85 ± 3622.04	242.44 ± 34.39	9694.79 ± 684.45
	芦苞镇 Huba G2 (N2)	0.0154 ± 0.0020	2.1394 ± 0.0575	11.272 ± 0.5356	254.35 ± 43.31	9916.50 ± 842.26	49503.81 ± 4463.32	254.35 ± 43.31	9916.50 ± 842.26
东江 East River	芦南渡口 South-west Ferry (N3)	0.0783 ± 0.0596	2.5000 ± 0.2580	11.8071 ± 1.2637	700.16 ± 200.35	16010.04 ± 2594.13	96467.42 ± 2455.56	700.16 ± 200.35	16010.04 ± 2594.13
	博罗 Bolou (E1)	0.0366 ± 0.0078	3.3021 ± 0.5097	17.4747 ± 0.4670	27.48 ± 0.43	3307.22 ± 25.50	15422.07 ± 126.25	27.48 ± 0.43	3307.22 ± 25.50
	石龙镇 Shilong (E2)	0.0421 ± 0.0111	2.3442 ± 0.2701	20.5446 ± 0.4278	58.80 ± 6.97	4204.83 ± 500.83	20309.48 ± 2780.51	58.80 ± 6.97	4204.83 ± 500.83
潭江 Tanjia River	麻涌镇南州村 Machong (E3)	6.2212 ± 0.4214 **	41.2270 ± 1.9179	194.625 ± 1.1130	7205.00 ± 124.25	52118.16 ± 445.08	288232.16 ± 2613.68	7205.00 ± 124.25	52118.16 ± 445.08
	沙田镇 Shatian (E5)	0.0886 ± 0.0268	4.4955 ± 0.3335	26.7687 ± 1.7370	5412.19 ± 346.78	45212.11 ± 1435.88	247857.96 ± 8358.18	5412.19 ± 346.78	45212.11 ± 1435.88
	赤坎 Chikan (T1)	0.1920 ± 0.0997	7.0357 ± 0.3772	41.4492 ± 0.7201	1786.67 ± 401.26	28816.13 ± 938.11	153632.94 ± 5310.65	1786.67 ± 401.26	28816.13 ± 938.11
潭江 Tanjia River	水口 Shuikou (T2)	0.1185 ± 0.0234	5.5891 ± 0.0511	27.2966 ± 0.2648	28.54 ± 2.12	3362.38 ± 127.09	15697.54 ± 629.09	28.54 ± 2.12	3362.38 ± 127.09
	古井 Gujing (T3)	0.5295 ± 0.1125	12.4917 ± 1.4219	76.1047 ± 0.3063	126.72 ± 9.77	7043.85 ± 269.30	34420.70 ± 1397.29	126.72 ± 9.77	7043.85 ± 269.30
	黄茅海 Huangmao Sea (T4)	0.0130 ± 0.0008	2.1061 ± 0.0606	9.6843 ± 0.2959	83.79 ± 4.42	4877.87 ± 867.80	27702.47 ± 768.29	83.79 ± 4.42	4877.87 ± 867.80
潭江 Tanjia River	黄茅海 Huangmao Sea (T4)	0.0148 ± 0.0011	2.2606 ± 0.0613	10.4400 ± 0.3000	52.15 ± 1.41	4540.64 ± 61.18	21593.12 ± 308.83	52.15 ± 1.41	4540.64 ± 61.18
	黄茅海 Huangmao Sea (T4)	0.0137 ± 0.0009	2.1638 ± 0.0409	9.9658 ± 0.2001					

关, 污染物主要蓄积在水流速度较慢的涌段的底泥中. 样品中同一涌道不同涌段二噁英类污染物检测结果不一致, 这可能与各采样点当地周围环境差异(交通、工业分布)有关.

本研究结果提示, 在珠江三角洲水域中, 广州市区涌段二噁英污染最严重. 所采水样以广州流溪河同德围涌段、荔河芳村码头涌段存在的二噁英类化合物污染较为严重, TCDD毒性当量分别达 $(50.189\ 0 \pm 5.695\ 4)\ \text{ng/L}$ 、 $(13.096\ 9 \pm 0.825\ 2)\ \text{ng/L}$. 广州荔湾区为广州老工业区, 当地工厂较密集, 且同德围涌段上游附近存在较多的制鞋工厂, 工业三废排放量大, 很可能造成该河段的二噁英类污染. 此外, 该涌段附近的公共汽车总站, 较集中的汽车尾气的大量排放也成为该涌段二噁英类污染的另一主要原因. 荔河所采水样中, 以芳村码头水样二噁英类污染物含量最高. 芳村码头是广州市最大的客运码头, 集过江轮渡和珠江旅游于一体的新型客运码头. 附近为广州珠江隧道和芳村公共汽车总站, 通行车量较密集, 尾气的大量排放很可能造成二噁英类的污染, 相关研究亦报道过珠江隧道及周围空气中存在较高浓度的二噁英类化合物^[16]. 另外, 此涌段附近有塑料工厂, 长期的工业生产可能导致氯乙烯等含氯化合物的大量排放也是二噁英类污染的主要来源. 在广州市区涌段所采底泥样品中, 位于荔河的荔港南湾段、荔河商贸段污染程度最高, 其上游的增步公园涌段无明显污染, 说明污染很可能源于此涌段附近, 该段位于电厂和广州火车站之间, 是可能的污染源.

珠江三角洲周围水体及底泥研究显示, 二噁英类污染物分布在东江惠州段和西江肇庆段, 水样品以东江惠州段东莞石龙镇二噁英类物质含量最高, TCDD毒性当量达 $(6.221\ 2 \pm 0.421\ 4)\ \text{ng/L}$. 石龙镇地处珠江三角洲东北部、东江下游、广深铁路中段, 自改革开放以来, 该镇工业发展迅速, 全镇大型工厂超过两百家, 属于工业较集中的地区之一. 该涌段附近较多的电子工厂、塑料制品厂、金属冶炼工业以及一些信息产业制作工厂, 都可能是二噁英类污染物的主要来源. 研究者通过对东江二噁英污染的检测发现东莞司马河采样点二噁英污染最严重, 且可能的污染源为焚烧厂, 焚烧厂位于石龙镇上游, 也可能对石龙镇的水域二噁英污染有一定的贡献^[17]. 本研究结果中另一处二噁英类污染较明显的采样点位于西江肇庆段的小湘镇. 小湘镇位于肇庆高要市城区西北部, 地处西江中下游, 东与肇庆市城区相接壤, 近年来其工商业较发达, 经济发展迅速, 是省卫星工业镇之一, 该镇存在的电子工厂、皮革工厂、制衣工厂以及化学制品工厂等行业都可能导致二噁英类的污染. 对西江段高要水位站水样的相关研究^[8]亦指出, 该采样点二噁英污染浓度与季节性流量变化有关, 主要的二噁英污染来源可能与大气干湿沉降、地表径流和沿岸漂白相关工业排污有关.

目前, 关于珠江三角洲水域二噁英污染物的研究区域大部分位于珠江口边缘^[18-19], 对于包括广州市内、珠江三角洲周围淡水的整体研究目前尚未见报道. 本研究所采集的样品能初步反映目前珠江三角洲水域二噁英类污染物的分布蓄积情况, 可为相关环境污染治理提供一定的实验依据. 当然, 这仍不足以代表整个珠江三角洲水域的具体污染情况,

有必要进一步对污染较严重的涌段周围进行更全面更系统的深入研究.

参考文献 [References]

- Ahmed S, Valen E, Sandelin A, Matthews J. Dioxin increases the interaction between aryl hydrocarbon receptor and estrogen receptor alpha at human promoters [J]. *Toxicol Sci*, 2009, **111** (2): 254-266
- Schmidt JV, Bradfield CA. Ah receptor signaling pathways [J]. *Annu Rev Cell Dev Biol*, 1996, **12** (1): 55-89
- Koninckx PR, Braet P, Kennedy SH, Barlow DH. Dioxin pollution and endometriosis in Belgium [J]. *Hum Reprod*, 1994, **9** (6): 1001-1002
- Li HR, Yu LP, Sheng GY, Fu JM, Peng PA. Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41** (16): 5641-5646
- 王佩华. 持久性有机污染物二噁英的毒性及其对人类的危害[J]. 生态经济, 2009, **213** (7): 187-189 [Wang PH. On the toxicity of the everlasting organic pollutant dioxin and its harmful effect on human beings [J]. *Ecol Econ*, 2009, **213** (7): 187-189]
- 沈吉敏, 张宪生, 厉伟, 解强. 城市生活垃圾焚烧过程中的二噁英污染[J]. 江苏环境科技, 2003, **16** (3): 28-37 [Shen JM, Zhang XS, Li W, Xie Q. Dioxin pollution in combustion process of municipal refuse [J]. *Jiangsu Environ Sci Technol*, 2003, **16** (3): 28-37]
- 厉巍, 李静, 杜文旭. 二噁英的研究进展[J]. 北方环境, 2011 (7): 70-71 [Li W, Li J, Du WX. Search progress of dioxins [J]. *Northern Environ*, 2011 (7): 70-71]
- 刘艳霖, 彭平安. 西江二噁英的季节变化、通量及来源[J]. 科技信息, 2009, **19**: 8-10 [Liu YL, Peng PA. Seasonal variation, loading and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in the West River, South China [J]. *Sci Technol*, 2009, **19**: 8-10]
- 康跃惠, 麦碧娴, 盛国英, 傅家谟. 珠江三角洲河口及邻近海区沉积物中含氯有机污染物的分布特征[J]. 中国环境科学, 2000, **20** (3): 245-249 [Kang YH, Mai BX, Sheng GY, Fu JM. The distributing characteristics of organochlorine compounds contaminants in sediments of Pearl River Delta and nearby sea area [J]. *China Environ Sci*, 2000, **20** (3): 245-249]
- Miller CA. A human aryl hydrocarbon receptor signaling pathway constructed in yeast displays additive responses to ligand mixtures [J]. *Toxicol Appl Pharm*, 1999, **160** (3): 297-303
- 黄莉, 刘寒英, 丘剑峰, 张钰, 黄韧, 李冰. 城市河涌水对 C57BL/6J 小鼠生殖和发育的影响[J]. 环境科学学报, 2011, **31** (11): 2530-2532 [Huang L, Liu HY, Qiu JF, Zhang Y, Huang R, Li B. Effect of city canal river water on reproduction and development of C57BL/6J female mice [J]. *Acta Sci Circumst*, 2011, **31** (11): 2530-2532]
- 黄莉, 王建华, 戴丽军, 刘寒英, 邱剑峰, 文端成, 冯媛瑜, 李冰. 酵母基因报道系统检测环境二噁英类似物的污染[J]. 应用与环境生物学报, 2004, **10** (4): 493-496 [Huang L, Wang JH, Dai LJ, Liu HY, Qiu JF, Wen DC, Feng YY, Li B. Utilization of yeast gene report system to detect environmental dioxins-like substances [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2004, **10** (4): 493-496]

- 13 黄莉, 刘寒英, 丘剑峰, 李冰. 芳香化合物受体报道基因检测环境二噁英污染[J]. 环境科学与技术, 2013, **36** (5): 81-85 [Huang L, Liu HY, Qiu JF, Li B. Application of genetic reporter system of aryl hydrocarbon receptor to detection of environmental dioxin-like substances [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, **36** (5): 81-85]
- 14 任成忠, 毛丽芬. 加标回收实验的实施及回收率计算的研究[J]. 工业安全与环保, 2006, **32** (2): 9-11 [Ren CZ, Mao LF. Study on the practice of standard recovery test and calculation of recovery rate [J]. *Ind Saf Environ Prot*, 2006, **32** (2): 9-11]
- 15 曹宇峰. 加标回收试验及质控图在实验室内控中的应用[J]. 海洋技术, 2008, **27** (3): 121-123 [Cao YF. Applications of recovery test of standard and quality control chart in inter [J]. *Ocean Technol*, 2008, **27** (3): 121-123]
- 16 邓芸芸, 彭平安, 任蔓, 盛国英, 傅家谟. 广州市珠江隧道二噁英类化合物的含量与分布[J]. 环境化学, 2008, **27** (1): 110-113 [Deng YY, Peng PA, Ren M, Sheng GY, Fu JM. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Dibenzo Furans in Pearl Tunnel, Guangzhou [J]. *Environ Chem*, 2008, **27** (1): 110-113]
- 17 Ren M, Peng P, Chen D, Chen P, Li XM. Patterns and sources of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in surface sediments from the East River, China [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **170** (1): 473-478
- 18 Fung CN, Zheng GJ, Connell DW, Zhang X, Wong HL, Giesy JP, Fang Z, Lam PKS. Risks posed by trace organic contaminants in coastal sediments in the Pearl River Delta, China [J]. *Mar Pollut Bull*, 2005, **50** (10): 1036-1049
- 19 Mai B, Zeng EY, Luo X, Yang Q, Zhang G, Li XD, Sheng GY, Fu JM. Abundances, depositional fluxes, and homologue patterns of polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from the Pearl River Delta, China [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39** (1): 49-56