

电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析

王学彤¹, 贾金盼¹, 李元成¹, 孙阳昭², 吴明红¹, 盛国英^{1,3}, 傅家谟^{1,3}

(1. 上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所, 上海 200444; 2. 中华人民共和国环境保护部, 北京 100035; 3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 用 GC-NCI-MS 法测定了路桥农业表层土壤中 46 种多氯萘 (PCNs) 的含量。目的是了解该地区表层土壤中 PCNs 的污染水平、空间分布特征和来源。结果表明, 所有表层土壤样品中 \sum PCNs 的含量为 0.062 ~ 2.92 ng·g⁻¹, 平均值为 0.630 ng·g⁻¹。多数样品中 tetra-CN 和 penta-CN 是最主要的同族体, 分别占 18.4% ~ 88.8% (平均值为 46.7%) 和 8.40% ~ 53.1% (平均值为 30.7%)。其次是 tri-CN, 范围为 0 ~ 47.3%, 平均值为 10.6%。聚类分析和燃烧指示物分析表明, 采样点主要受 Halowax 1014 和 Halowax 1013 工业品污染, PCBs 工业品和电子废物燃烧也可能对污染有贡献。与国内外其它研究相比, 研究区域内土壤中 PCNs 污染处于中等水平。

关键词: 电子废物; 土壤; 多氯萘; 含量; 分布; 来源

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0247-06

Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area

WANG Xue-tong¹, JIA Jin-pan¹, LI Yuan-cheng¹, SUN Yang-zhao², WU Ming-hong¹, SHENG Guo-ying^{1,3}, FU Jia-mo^{1,3}

(1. Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Beijing 100035, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The concentration of 46 polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the agricultural soils from Luqiao was analyzed by GC-NCI-MS. The objectives of this study were to investigate the contents, spatial distribution and sources of PCNs. The total concentrations of PCNs (\sum PCNs) in soil samples were in the range of 0.062 to 2.92 ng·g⁻¹, with a mean of 0.630 ng·g⁻¹. Tetra-CN and penta-CN were the predominant homologues in most of the samples, accounting for 18.4% - 88.8% and 8.40% - 53.1%, with average values of 46.7% and 30.7%, respectively, followed by tri-CN, accounting for 0 - 47.3%, with a mean of 10.6%. Cluster analysis and combustion marker analysis showed that the sampling sites were mainly polluted by Halowax 1014 and Halowax 1013, also possibly polluted by PCBs mixtures and e-waste combustion process. Compared to other studies, the PCNs concentration in this study was at a medium level.

Key words: electronic waste; soils; polychlorinated naphthalenes (PCNs); contents; distribution; source

多氯萘 (polychlorinated naphthalenes, PCNs) 是一类结构与 PCBs 和 PCDD/Fs 相似的化合物, 广泛应用于电缆绝缘体、电容器阻燃剂、木材防腐剂和润滑剂等^[1-3]。PCNs 在全球的累计产量达 150 000 t^[3]。除 PCNs 的历史使用外, 垃圾焚烧、金属冶炼、氯碱生产等过程也会产生 PCNs^[1,2,4,5]。PCNs 是典型的持久性有机污染物, 具有胚胎毒性、肝毒性、免疫毒性和“三致”毒性等^[1]。PCNs 在环境中普遍存在^[1,4], 在各种环境介质^[6-8]、生物体^[8-11]和人体组织中^[12]均有检出, 已引起广泛的关注。联合国欧洲经济委员会 (United Nations Economic Commission for

Europe, UNECE) 和世界野生动物保护基金会 (World Wildlife Fund, WWF) 推荐将 PCNs 列入“优先控制持久性有机污染物的候补名单”中, 由 PCNs 所导致的环境污染已经成为环境科学研究的一大热点^[4]。

浙江台州是中国较早的电子废物拆解地之一, 原始的手工拆解方式导致了当地的环境污染^[13]。在

收稿日期: 2011-03-04; 修订日期: 2011-07-01
基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40830744); 上海市重点学科项目 (S30109)
作者简介: 王学彤 (1963 ~), 男, 副教授, 主要研究方向为环境分析化学与环境物理化学, E-mail: wangxt0323@yahoo.com.cn

拆解过程中,含 PCNs 的电子废物的不当处置和燃烧都会使 PCNs 释放到环境中. 目前,有关台州表层土壤中 PCNs 污染的数据还鲜见报道. 本研究通过采集台州路桥的农业土壤,对其中 PCNs 的污染水平、分布特征和来源进行探讨,以期为当地生态环境保护 and 污染治理提供科学依据.

1 材料与方 法

1.1 样品的采集与制备

2007 年 3 月采集台州市路桥区 41 个农业土壤样品(表层 0~10 cm)(如图 1),每个样品是在 100 m × 100 m 的范围内,取 3~5 份等量的表层土均匀混合而成. 样品用聚乙烯密实袋包装后带回实验室,风干后研磨,过 60 目筛,再装入棕色试剂瓶中密封,低温避光保存、备用.

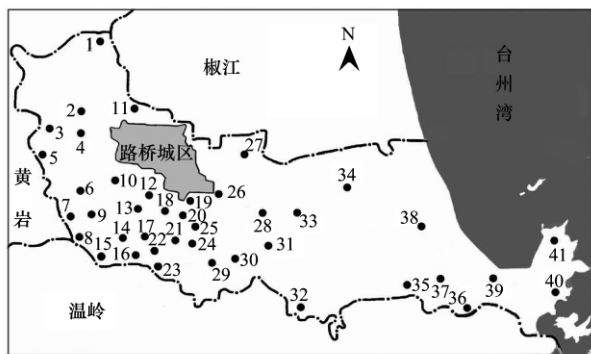


图 1 土壤采样点分布示意
Fig. 1 Map of sampling sites

1.2 标准物质与材料

丙酮、二氯甲烷、正己烷和异辛烷(均为分析纯,上海国药集团,采用全玻璃蒸馏系统二次蒸馏,并经色谱检验无干扰峰); 甲苯(色谱纯); 硅胶(100~200 目,130℃下活化 16 h 冷却后酸化处理,充分振荡至无结块,密封保存至干燥器中,平衡 24 h); 中性氧化铝(100~200 目,130℃下活化 16 h 后冷却加 6% 的超纯水去活化,充分振荡至无结块,密封保存至干燥器中,平衡 24 h); 旋转蒸发器 R-215(瑞士 BUCHI); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司); ENVI™-Carb 固相萃取柱(250 mg, 3 mL)与固相萃取装置(美国 Supelco 公司).

PCNs 标样: Halowax1013、1014 和 1051(简称 HW1013、1014 和 1051,美国 Accustandard 公司),回收率内标 $^{13}\text{C}_{10}$ -PCNs ($^{13}\text{C}_{10}$ -PCN27、42、52、67、73 和 75,美国 CIL 公司),进样内标 PCB209(美国 Accustandard 公司).

1.3 样品前处理

准确称取 10 g 土壤样品,与 10 g 无水硫酸钠混合均匀,加入一定量回收率内标($^{13}\text{C}_{10}$ -PCNs)后,用 150 mL 丙酮/正己烷混合液(1:1,体积比)索氏提取 24 h,提取前在平底烧瓶内加入新鲜活化铜片. 提取液用旋转蒸发器浓缩,将溶剂转换为正己烷. 浓缩后提取液用硅胶/氧化铝复合柱(30 cm × 1 cm i. d)净化. 样品上柱后,用 50 mL 正己烷洗脱,洗脱液浓缩至 1 mL. 然后过固相萃取柱(小柱预先依次用 20 mL 丙酮、20 mL 甲苯和 20 mL 正己烷淋洗),样品上柱后先用正己烷淋洗,弃去;再用甲苯洗脱,洗脱液浓缩、转换溶剂后,加入进样内标 PCB209,异辛烷定容至 0.2 mL,待 GC-MS 测定.

1.4 样品分析

样品分析所用仪器为 Agilent 6890N 气相色谱-5975 质谱联用仪(美国 Agilent). 色谱条件:初始温度 75℃,保持 1.5 min,以 10℃·min⁻¹速度升至 180℃,保持 5 min,以 3℃·min⁻¹速度升至 210℃,再以 2℃·min⁻¹速度升至 246℃,最后以 5℃·min⁻¹速度升至 280℃,保持 5 min. 质谱条件:电离方式为负化学电离源(NCI);接口温度 280℃,离子源温度 250℃,四极杆温度 150℃,反应气为甲烷;数据采集采用选择离子模式(SIM). 采用保留时间和质谱法定性,内标法定量.

1.5 质量保证及质量控制

以 $^{13}\text{C}_{10}$ -PCNs 作为回收率内标,PCB209 作为进样内标. 目标化合物的基质加标回收率为 61.5%~108% ($n=5$). 每 12 个样品增加 1 个实验室空白和 1 个平行样品. 平行样品的相对标准偏差 < 15%. 以过程空白样品 3 倍信噪比作为方法的检测限(LODs),LODs 为 0.002~0.005 ng·g⁻¹. 样品中回收率内标 $^{13}\text{C}_{10}$ -PCNs 回收率均大于 80%. 分析结果未经回收率校正,所有结果均以干重表示.

2 结果与讨论

2.1 PCNs 的污染水平及分布特征

所有样品中均能检测到 PCNs,但同类物的检出率有较大差别. PCN14/21/24、23、37/33/34、47、28/43、48/35、38/40、52/60、57、62、53/55、59、56、66/67、64/68、71/72 和 65 等 29 种同类物的检出率大于 70%,PCN36、27/30、32、46、41、63、73 和 74 等 9 种同类物的检出率低于 50%. 所测 46 种 PCNs(\sum PCNs)的浓度范围为 0.062~

2.92 ng·g⁻¹, 平均值为 0.63 ng·g⁻¹; 7、29 和 12 号样品浓度最高, 分别为 2.92、2.73 和 2.19 ng·g⁻¹; 其次是 18、14、19 和 21 号样品, 浓度分别为 2.06、1.23、1.20 和 1.13 ng·g⁻¹; 其余样品浓度较低 (<1 ng·g⁻¹). 从空间分布上看, 污染较高的采样点在路桥城区以南的区域(图 2), 主要表现为点源污染, 其余区域样品的 PCNs 含量普遍较低.

本研究根据已知的相对毒性因子 (relative potencies, REPs) [14] 计算各样品中 PCNs 的毒性当量浓度 (TEQs). TEQs 范围 (以干重计, 下同) 在 1.10 × 10⁻⁴ ~ 1.05 pg·g⁻¹ 之间, 平均值为 1.35 × 10⁻¹ pg·g⁻¹, 高于卧龙地区土壤的背景值 1 × 10⁻⁴ ~ 8 × 10⁻⁴ pg·g⁻¹ [15]. PCN66/67、64/68、69 和 63 是 TEQs 的主要贡献者, 平均占 TEQs 的 87.0%. 与 ∑ PCNs 分布情况不同, 19 号样品的 TEQs 值最大, 其次为 14 和 21 号, 主要是因为这些点的 66/67 含量较高, 且 66/67 的 REP 较大. 66/67 对上述各样品 TEQs 贡献值分别为 97.8%、96.2% 和 93.8%.

2.2 PCNs 同族体的组成特征

PCNs 工业品分为 Halowax1031、1000、1001、1099、1013、1014 和 1051 等 7 类 [1]; PCBs 工业品 Aroclor1016、1232、1248、1254、1260 和 1262 (简称 Ar1016、1232、1248、1254、1260 和 1262) 中也含有少量的 PCNs, 但由 PCBs 工业品使用所释放的 PCNs 不超过 PCNs 工业品释放的 1% [16, 17]. 这些产品在

生产、运输、保存、使用和处置时都有可能向环境中释放 PCNs. 样品中各种 PCNs 同族体的百分含量如图 3. 从中可以看出主要同族体为 tetra-CNs 和 penta-CNs, 分别占 18.4% ~ 88.8% (平均值为 47.4%) 和 7.2% ~ 53.1% (平均值为 30.3%). 14 个样品中 tetra-CNs 相对含量 >50%, 其中 4 个样品 (18、39、40 和 41 号样品) 中 tetra-CNs 相对含量 >80%; 12 个样品中 penta-CNs 的相对含量 >50%; 其次为 tri-CNs, 范围在 0 ~ 47.3% 之间 (平均值为 10.5%). Hexa ~ octa-CNs 的含量对 ∑ PCNs 贡献较小, 分别为 0 ~ 36.0% (平均值为 9.3%)、0 ~ 5.0% (平均值为 0.4%) 和 0 ~ 24.5% (平均值为 2.1%).

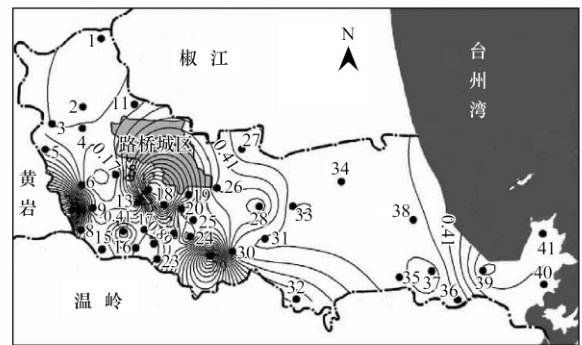


图 2 土壤中 ∑ PCNs 等值线

Fig. 2 Contour map of ∑ PCNs in soils

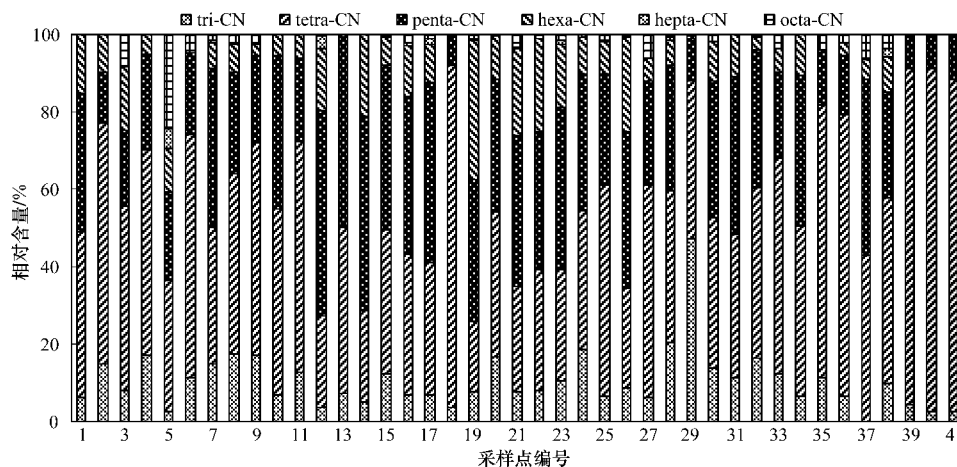


图 3 土壤样品中 PCNs 同族体的相对含量

Fig. 3 Percentage of PCNs homologues in soils

2.3 PCNs 来源分析

为研究样品与工业品中 PCNs 同族体组成的关系, 进而探究 PCNs 可能的来源, 本研究对 41 个样品、7 类 PCNs 工业品和 6 类 PCBs 工业品进行了 Q-

型聚类分析(图 4). 由图 4 可知, 所有采样点和工业品可以分为 4 大类: 第一类包括 18 个样品、工业品 HW1013 和 Ar1016, 说明该类采样点主要受 HW1013 的污染, Ar1016 也可能对污染有贡献; 第

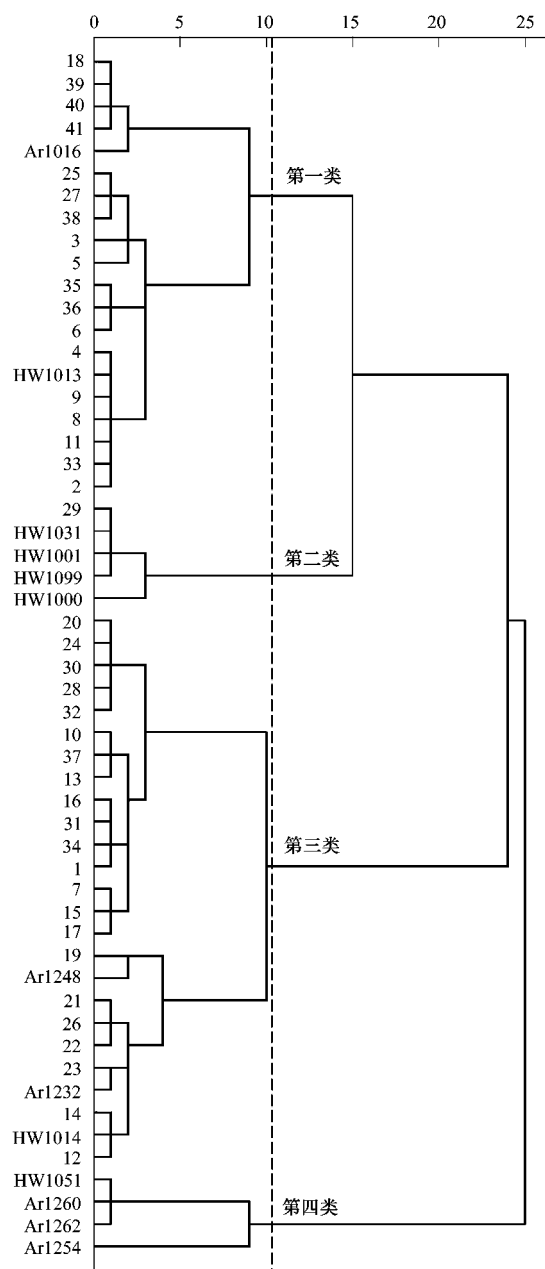


图4 土壤样品与 PCNs 和 PCBs 工业品的谱系聚类

Fig. 4 Dendrogram for soil samples, PCNs and PCBs technical formulations

二类包括工业品 HW1031、1000、1099、1001 和 29 号样品,说明 29 号样品主要受低氯代 PCNs 的影响; 第三类包括 22 个样品、工业品 HW1014 和 Ar1248、1232,说明 HW1014 对上述 22 个样品影响较大, Ar1248 和 1232 也可能对此类样品的 PCNs 污染有贡献; 第四类为 PCNs 工业品 HW1051、PCBs 工业品 Ar1254、1260 和 1262,这些工业品中主要含高氯代 PCNs,无样品与其组成相似。

在研究区域内曾存在大量的电子废物拆解作

坊,拆解工艺原始落后^[13,18,19]。电子废物的不当处置使 PCNs 工业品释放到环境中; 废物燃烧过程也可能产生 PCNs^[20]。Odabasi 等^[21]以 PCN24/14、17/25、36/45、35、52/60、50 和 66/67 为燃烧指示物(其和为 $\sum PCN_{Comb}$),当样品的 $\sum PCN_{Comb} / \sum PCNs$ 大于工业品中的比值时则认为燃烧的贡献较大。本研究采用这种燃烧指示物比值法进行来源分析: 聚类分析中第一类样品只有 2 个样品 $\sum PCN_{Comb} / \sum PCNs$ 大于 HW1013 中的比值(0.21)表明燃烧的贡献较小,主要为工业品污染; 第三类 23 个样品中有 19 个高于 HW1014 的 $\sum PCN_{Comb} / \sum PCNs$ (0.13),平均值为 0.29,说明当地电子废物的燃烧过程对该类采样点 PCNs 污染的贡献比较大。

2.4 与其它研究区域土壤中 PCNs 污染水平的比较

将本研究的结果与其它研究相比较(表 1),从表 1 中可以看出,路桥农业土壤中 PCNs 的污染水平高于中国卧龙巴郎山的背景值^[15]、西班牙农业和工业区土壤^[10,22,23]、土耳其工业区土壤^[21]和德国农村土壤^[24],但是低于德国城市土壤^[24]、氯碱化工废物存放地土壤^[25]、英国试验田土壤^[26],与波兰农村土壤和重工业地区土壤中的污染水平(平均值 $560 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$)相近。台州路桥的电子废物拆解业发展较早,但农业土壤中的 PCNs 污染水平并不高,可能是由于当地政府及早采取措施,控制了电子废物拆解对当地环境的污染。

3 结论

(1) 所有土壤样品中均能检测到 PCNs, $\sum PCNs$ 含量在 $0.062 \sim 2.92 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,平均值为 $0.630 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。高污染区域主要在路桥西南部,且主要表现为点源污染。

(2) 本研究区域土壤中的 PCNs 以 tetra-CN 和 penta-CN 同族体为主,其次是 tri-CN 同族体,hexa ~ octa-CN 对 $\sum PCNs$ 的贡献较小。

(3) 聚类分析和燃烧指示物分析结果表明,该区域大部分样品主要受 HW1014 污染,PCBs 工业品 Ar1248、1232 和 1254 可能对此类样品的 PCNs 污染有贡献,电子废物燃烧也有较大影响; 少部分样品主要受 HW1013 污染, Ar1016 也有可能影响。

表 1 国内外土壤中 \sum PCNs 的含量(干重) / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Table 1 Concentration of \sum PCNs in soils all over the world (dw) / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

采样点	样品	\sum PCNs	文献
中国卧龙巴郎山	无人区土壤	12.9 ~ 28.9	[15]
波兰	农村土壤和重工业地区土壤	350 ~ 1 100	[8]
土耳其 Hatay 和 Iskenderun 北部	工业区土壤	280	[21]
		32 ~ 180	[10]
西班牙 Tarragona 省	石化工业区、城市和农村的土壤	17 ~ 142	[22]
		39.4 ~ 152.8	[23]
德国 Bayreuth 市	庭院、草地、公园、工业园和农业土壤	城市: <100 ~ 15 400 农村: <100 ~ 820	[24]
德国 Brunswick 市	氯碱厂附近的土壤	1 790 000	[25]
英国 Broadbalk 和 Luddington 农业试验田	施用污泥与未施用污泥土壤	Broadbalk: 320 ~ 16 000 Luddington: 420 ~ 6 000	[26]
台州路桥区	电子废物拆解区农业土壤	62.0 ~ 2 920	本研究

(4) 与国内外相关研究相比,本研究中土壤 PCNs 污染处于中等水平,说明当地的生态环境已受到电子废物拆解活动的影响。

参考文献:

- [1] World Health Organization. Concise international chemical assessment document 34: chlorinated naphthalenes [M]. Geneva, 2001.
- [2] Hutzinger O, Paasivirta J. New types of persistent halogenated compounds [A]. In: Paasivirta J, (ed.). The handbook of environmental chemistry. Part K, vol. 3 [M]. New York: Springer, 1999. 97-126.
- [3] Falandysz J. Polychlorinated naphthalenes: an environmental update [J]. Environmental Pollution, 1998, **101**(1): 77-90.
- [4] 郭丽, 帕特, 郑明辉. 多氯萘的研究 [J]. 化学进展, 2009, **21**(2-3): 377-388.
- [5] Bidleman T F, Helm P A, Braune B M, et al. Polychlorinated naphthalenes in polar environments—a review [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(15): 2919-2935.
- [6] Baek S Y, Choi S D, Lee S J, et al. Assessment of the spatial distribution of coplanar PCBs, PCNs, and PBDEs in a multi-industry region of South Korea using passive air samplers [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(19): 7336-7340.
- [7] Bogdal C, Schmid P, Kohler M, et al. Sediment record and atmospheric deposition of brominated flame retardants and organochlorine compounds in Lake Thun, Switzerland: lessons from the past and evaluation of the present [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(18): 6817-6822.
- [8] Wyrzykowska B, Hanari N, Orlikowska A, et al. Polychlorinated biphenyls and naphthalenes in pine needles and soil from Poland—concentrations and patterns in view of long-term environmental monitoring [J]. Chemosphere, 2007, **67**(9): 1877-1886.
- [9] Kannan K, Yamashita N, Imagawa T, et al. Polychlorinated naphthalenes and polychlorinated biphenyls in fishes from Michigan waters including the Great Lakes [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(4): 566-572.
- [10] Schuhmacher M, Nadal M, Domingo J L. Levels of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in soils and vegetation in an area with chemical and petrochemical industries [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(7): 1960-1969.
- [11] 杨永亮, 潘静, 朱晓华, 等. 青岛及崇明岛食用鱼和鸭中共平面多氯联苯与多氯萘的研究 [J]. 环境科学研究, 2009, **22**(2): 187-193.
- [12] Williams D T, Kennedy B, LeBel G L. Chlorinated naphthalenes in human adipose tissue from Ontario municipalities [J]. Chemosphere, 1993, **27**(5): 795-806.
- [13] Shen C F, Huang S B, Wang Z J, et al. Identification of Ah receptor agonists in soil of e-waste recycling sites from Taizhou area in China [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **42**(1): 49-55.
- [14] Noma Y, Yamamoto T, Sakai S I. Congener-specific composition of polychlorinated naphthalenes, coplanar PCBs, dibenzo-*P*-dioxins, and dibenzofurans in the Halowax series [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(6): 1675-1680.
- [15] 杨永亮, 潘静, 朱晓华, 等. 四川省卧龙地区土壤中二噁英类化合物和多氯萘的海拔梯度分布及对牦牛的毒性风险评价 [J]. 环境化学, 2009, **28**(2): 276-283.
- [16] Taniyasu S, Kannan K, Holoubek I, et al. Isomer-specific analysis of chlorinated biphenyls, naphthalenes and dibenzofurans in Delor: polychlorinated biphenyl preparations from the former Czechoslovakia [J]. Environmental Pollution, 2003, **126**(2): 169-178.
- [17] Yamashita N, Kannan K, Imagawa T, et al. Concentrations and profiles of polychlorinated naphthalene congeners in eighteen technical polychlorinated biphenyl preparations [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(19): 4236-4241.
- [18] 姚卜成. “台州制造”: 洋垃圾堆出的“奇迹” [EB/OL]. http://www.caogen.com/blog/Infor_detail.aspx?ID=177&articleId=7133.
- [19] 潘虹梅, 李凤全, 叶玮, 等. 电子废弃物拆解对周边土壤

- 环境的影响——以台州路桥下谷岙村为例 [J]. 浙江师范大学学报 (自然科学版), 2007, **30**(1): 103-108.
- [20] Wang D, Xu X B, Chu S G, *et al.* Polychlorinated naphthalenes and other chlorinated tricyclic aromatic hydrocarbons emitted from combustion of polyvinylchloride [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **138**(2): 273-277.
- [21] Odabasi M, Bayram A, Elbir T, *et al.* Investigation of soil concentrations of persistent organic pollutants, trace elements, and anions due to iron-steel plant emissions in an industrial region in Turkey [J]. Water, Air & Soil Pollution, 2010, **213**(1): 375-388.
- [22] Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J L. Levels of metals, PCBs, PCNs and PAHs in soils of a highly industrialized chemical/petrochemical area: temporal trend [J]. Chemosphere, 2007, **66**(2): 267-276.
- [23] Nadal M, Mari M, Schuhmacher M, *et al.* Multi-compartmental environmental surveillance of a petrochemical area: levels of micropollutants [J]. Environment International, 2009, **35**(2): 227-235.
- [24] Krauss M, Wilcke W. Polychlorinated naphthalenes in urban soils: analysis, concentrations, and relation to other persistent organic pollutants [J]. Environmental Pollution, 2003, **122**(1): 75-89.
- [25] Kannan K, Imagawa T, Blankenship A L, *et al.* Isomer-specific analysis and toxic evaluation of polychlorinated naphthalenes in soil, sediment, and biota collected near the site of a former chlor-alkali plant [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(17): 2507-2514.
- [26] Meijer S N, Harner T, Helm P A, *et al.* Polychlorinated naphthalenes in U. K. soils: time trends, markers of source, and equilibrium status [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(21): 4205-4213.