

电子废物拆解区河流沉积物中多氯联苯的污染水平、分布及来源

王学彤¹ 李元成¹ 缪绎¹ 张媛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, 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- μ ECD 分析法测定了浙江台州路桥河流表层沉积物中 144 种多氯联苯同类物的含量. 目的是了解该地区河流沉积物中 PCBs 的污染水平、空间分布特征和可能来源. 结果表明, 在路桥区河流沉积物样品中 PCBs 同类物均有不同程度检出, \sum PCBs 的浓度范围 1.66 ~ 5 930 ng·g⁻¹, 均值为 763 ng·g⁻¹. 样品组成以 tri-CBs、tetra-CBs 和 penta-CBs 为主, 含量百分比范围分别为 2.63% ~ 57.6%、10.4% ~ 54.6% 和 7.82% ~ 46.1%; octa-CBs 和 deca-CB 含量最低, 含量百分比范围分别为 0 ~ 8.57% 和 0 ~ 11.0%. 聚类分析表明, 22 个样品的污染与 Ar1248 有关, 9 个样品的污染与 Ar1254 有关; 6 个样品的污染与 Ar1016、Ar1232 和 Ar1242 有关. 与国内外其它研究及相关环境质量标准相比, 该区域表层沉积物 PCBs 污染处于中高水平, 具有较高的生态风险.

关键词: 电子废物; 沉积物; 多氯联苯; 分布; 聚类分析; 来源

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)07-2347-05

Levels, Distribution and Possible Sources of Polychlorinated Biphenyls in River Sediments from an Electronic Waste Recycling Area

WANG Xue-tong¹, LI Yuan-cheng¹, MIAO Yi¹, ZHANG Yuan¹, SUN Yang-zhao², WU Ming-hong¹, SHENG Guo-ying^{1,3}, FU Jia-mo^{1,3}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Ministry of Environmental Protection of the People's Public 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 concentrations of 144 polychlorinated biphenyls (PCBs) in the river sediments from Luqiao were analyzed by GC- μ ECD. The objectives of this study were to understand the contents, spatial distribution and possible sources of PCBs. The \sum PCBs concentrations detected in the river sediments were in the range of 1.66 to 5 930 ng·g⁻¹, with a mean of 763 ng·g⁻¹. Tri-CBs, tetra-CBs and penta-CBs were the primary PCB congeners in all samples, accounting for 2.63%~57.6%, 10.4%~54.6% and 7.82%~46.1%, respectively. Octa-CBs and deca-CBs were the minor PCB congeners in all samples, with the percentages of 0~8.57% and 0~11.0%, respectively. The hierarchical cluster analysis (HCA) showed that 22 samples were mainly polluted by Ar1248, 9 samples were polluted by Ar1254, and 6 samples were contaminated by Ar1016, Ar1232 and Ar1242. The PCBs concentrations found in the present study were at an upper-middle level compared with those in other studies in the world. The PCBs pollution in the present area had a high ecological risk.

Key words: electronic waste; sediments; polychlorinated biphenyls (PCBs); distribution; hierarchical cluster analysis (HCA); source

多氯联苯(PCBs)具有化学性质稳定、传热性好及介电常数低等优点,曾被广泛用于电容器、增塑剂、镇流器、复印纸、阻燃剂和粘合剂等.这些产品的不当处置,导致大量 PCBs 进入环境.毒理学研究表明,PCBs 具有“三致作用”、生殖毒性、免疫毒性、神经毒性和内分泌干扰作用^[1].浙江台州是中国较早的电子废物拆解地之一,原始的拆解方式导致了当地的环境污染,使其成为备受关注的热点地区之一^[2~7].目前,针对该区域河流表层沉积物中 PCBs 的报道较少,本研究选择台州路桥区河流表

层沉积物作为对象,探讨该区域表层沉积物中 PCBs 的污染水平、空间分布特征和来源,以期为当地水环境污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

收稿日期: 2011-09-24; 修订日期: 2011-11-07
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

2007年3月,使用抓斗式采样器在路桥区主要河流采集了39个表层沉积物样品(0~10 cm),各采样点的分布如图1所示.样品采集后带回实验室风干、研磨、过60目筛,最后贮存在棕色磨口瓶中,密封、低温避光保存.

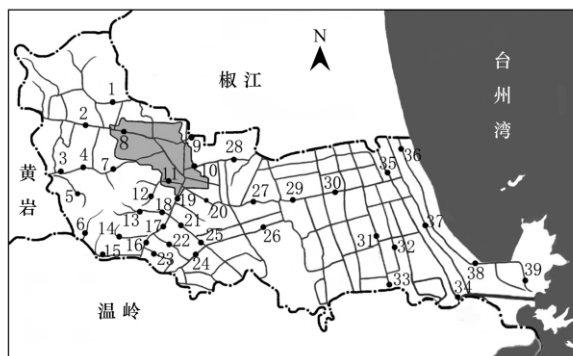


图1 路桥区河流沉积物采样点分布示意

Fig. 1 Locations of sampling sites for river sediments in Luqiao

1.2 标准物质与材料

实验所用丙酮、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.硅胶(100~200目)和中性氧化铝(100~200目)依次用丙酮、二氯甲烷、正己烷抽提后在130℃下活化16 h.硅胶经酸化处理(44 g 浓硫酸/100 g 硅胶),氧化铝加入6%的超纯水去活化,充分振荡至无结块,密封保存在干燥器中,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).

标样:144种PCBs混标(C-CS-01、PCB-C-CS-02、PCB-C-CS-03、PCB-C-CS-04和PCB-C-CS-05)、回收率内标PCB30和进样内标四氯间二甲苯购自美国Accustandard公司.

1.3 样品前处理

准确称取10 g沉积物样品,与10 g无水硫酸钠研磨均匀,加入一定量回收率内标,用丙酮和正己烷混合溶剂(体积比为1:1)索氏提取24 h.提取前加入新鲜活化铜片.提取液用旋转蒸发器浓缩,将溶剂转换为正己烷后过硅胶/氧化铝复合柱分离净化.样品上柱后,正己烷淋洗,收集洗脱液,浓缩、转换溶剂,加入进样内标,异辛烷定容至0.1 mL,待GC- μ ECD分析.

1.4 样品分析

所用仪器为气相色谱仪-电子捕获检测器(Agilent 6890GC- μ ECD).色谱条件:DB-XLB色谱

柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, J&W Scientific),进样口温度225℃,检测器温度320℃,载气为高纯He,柱流速1 mL \cdot min $^{-1}$,不分流进样.程序升温条件:初始温度70℃,保持2 min;以10℃ \cdot min $^{-1}$ 升至150℃,再以2.5℃ \cdot min $^{-1}$ 升至275℃,保持10 min.采用保留时间定性,内标法定量.

总有机碳(TOC)测定:风干并过筛后的沉积物样品用10%的HCl去除无机碳,60℃烘干,用元素分析仪测定TOC的含量.

1.5 质量保证及质量控制

目标化合物的基质加标回收率为76%~117%($n=5$).每12个样品增加一个实验室空白和一个平行样品.平行样品的相对标准偏差<15%.以3倍信噪比作为方法的检测限(LODs),方法检测限为0.001~0.079 ng \cdot g $^{-1}$.样品中回收率指示物回收率介于65%~113%之间.分析结果未经回收率校正,所有结果均以干重表示.

1.6 统计分析

相关分析和聚类分析所用软件为SPSS 15.0,样品中PCBs同类物的浓度低于其LOD时,取1/2 LOD进行统计计算.

2 结果与讨论

2.1 PCBs的含量及分布

在测定的144种同类物中,因PCB1、PCB2、PCB3响应较小未对其进行分析,其余141种同类物均有不同程度检出.141种PCBs同类物的检出率范围为56.4%~94.9%,其中PCB44、PCB52、PCB59/42、PCB64/41、PCB40/103、PCB84、PCB92、PCB99、PCB110、PCB132/153、PCB137和PCB138/178/163的检出率>90%.

各样品PCBs总浓度(\sum PCBs)为1.66~5930 ng \cdot g $^{-1}$ 均值为763 ng \cdot g $^{-1}$.24和31号样品由于基质干扰严重不参与分析,下同.从各样品 \sum PCBs来看,32、39、6、13和11号样品 \sum PCBs较高,分别为2120、3280、3660、5840和5930 ng \cdot g $^{-1}$;30、37、2、34、8和28号样品 \sum PCBs较低,分别为1.66、2.54、2.61、5.00、5.63和9.19 ng \cdot g $^{-1}$.从各同类物浓度来看,PCB95、PCB5/8、PCB31/53和PCB28浓度较高,分别为1030、1340、1590和2010 ng \cdot g $^{-1}$;PCB201、PCB172和PCB191浓度较低,分别为3.57、3.95

和 9.87 ng·g⁻¹.

2.2 PCBs 同族体的组成特征

从 PCBs 同族体的百分组成(图 2)可以看出,样品中 PCBs 以 tri-CBs、tetra-CBs 和 penta-CBs 为主,三者占样品 PCBs 总量的 80.7%,含量范围分别为 2.63% ~ 57.6%、10.4% ~ 54.6% 和 7.82% ~

46.1%,均值分别为 24.6%、25.8% 和 27.2%,这可能与当地曾长期从事大量含变压器油电子垃圾的拆卸有关.在所有样品中,nona-CBs 和 deca-CB 含量最低,二者仅占样品 PCBs 总量的 0.779%,含量范围分别为 0 ~ 8.57% 和 0 ~ 11.0%,均值为 0.568%、0.746%.

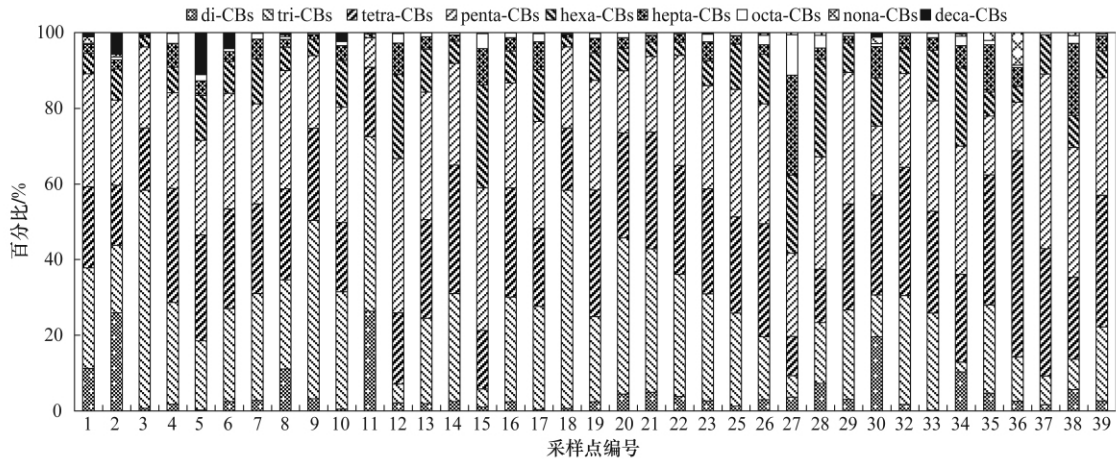


图 2 沉积物样品中 PCBs 同族体的相对组成

Fig. 2 Relative compositions of PCBs congeners in river sediments

2.3 PCBs 来源解析

为研究沉积物样品与 8 种工业品中 PCBs 同族体组成的关系,进而弄清样品中 PCBs 的可能来源,对数据进行 Z 得分标准化变换后进行了聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA).从谱系聚类结果(图 3)可以看出,37 个沉积物样品和 8 种 PCBs 工业品可分为 5 类,第一类包括 3、9、11、18、20 和 21 号样品及工业品 Ar1016、Ar1232 和 Ar1242,表明该类样品的污染与工业品 Ar1016、Ar1232 和 Ar1242 有关;第二类包括 22 个样品和工业品 Ar1248,表明这类样品的 PCBs 污染受工业品 Ar1248 影响;第三类包括 9 个样品和工业品 Ar1254,表明这类样品的污染与 Ar1254 有关;第四类仅包括 Ar1260 和 Ar1262 这 2 种工业品;第五类只包括 Ar1221 工业品.

2.4 与其它地区沉积物中 PCBs 含量的比较及风险评估

与国内外相关研究结果(表 1)相比,研究区域表层沉积物 Σ PCBs 均值高于黄河^[8]、珠江^[9]、长江武汉段^[10]、温榆河^[11]、海河^[12]、辽河^[13]、古巴 Cienfuegos Bay^[14]、土耳其 Istanbul Strait^[15] 和巴西 Guanabara Bay^[16];但低于美国 Michigan Lake^[17] 和日本 Shorenji River^[18] 的污染水平.总体来说,本研究区域表层沉积物 PCBs 污染处于中高水平.

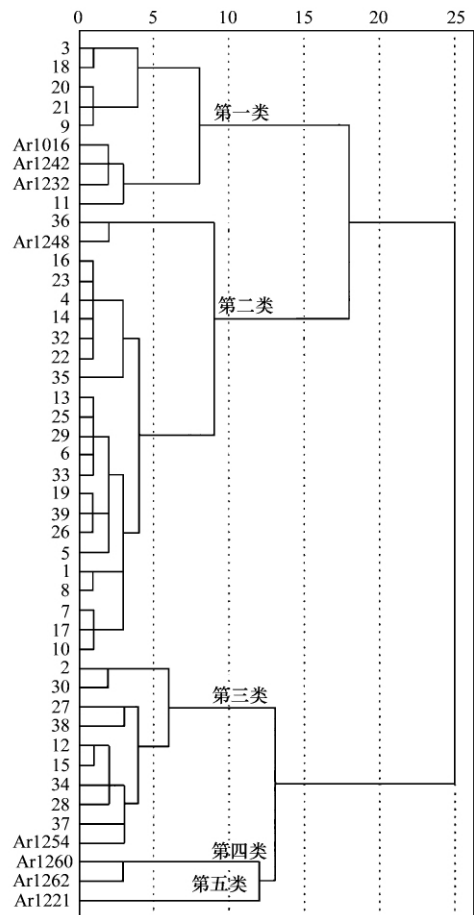


图 3 沉积物样品与 PCBs 工业品谱系聚类

Fig. 3 Tree diagram for river sediment samples and technical formulations of PCBs

表1 不同区域表层沉积物中 PCBs 的含量比较(以干重计) /ng·g⁻¹
Table 1 Comparison of PCBs concentrations in sediments with those in other studies (dw) /ng·g⁻¹

研究地点	PCBs 同类物数目	∑ PCBs	平均值	文献
黄河	—	nd ~ 5.98	3.10	[8]
珠江	37	5.10 ~ 11.0	7.96	[9]
长江	39	1.2 ~ 45.1	9.2	[10]
温榆河	27	32.0 ~ 76.6	59.56	[11]
海河	32	nd ~ 253	66.8	[12]
辽河	130	1.853 ~ 1 075.606	232.868	[13]
古巴 Cienfuegos Bay	11	1.854 ~ 15.489	6.23	[14]
土耳其 Istanbul	18	0.0179 ~ 539.746	32.096	[15]
巴西 Guanabara Bay	7	17.83 ~ 184.16	80.552	[16]
美国 Lake Michigan	163	53 ~ 3 500	7 400	[17]
日本 Shorenji River	17	8 000 ~ 9 400	8 700	[18]
路桥	144	1.66 ~ 5 930	763	本研究

1) —表示未提及; nd 表示未检出

与加拿大环境委员会制订的淡水沉积物环境质量标准^[19]相比,27 个样品 ∑ PCBs 高于临时指导值(ISQG, 34.1 ng·g⁻¹), 其中 14 个样品 ∑ PCBs 高于可能风险值(PEL, 277 ng·g⁻¹). 与 MacDonald 等^[20]的研究相比,27 个样品 ∑ PCBs 高于临界效应浓度(TEC, 35 ng·g⁻¹), 12 个样品 ∑ PCBs 超过中等效应浓度(MEC, 340 ng·g⁻¹), 5 个样品 ∑ PCBs 高于极端效应浓度(EEC, 1 600 ng·g⁻¹). 与 Long 等^[21]的研究相比,28 个样品 ∑ PCBs 高于毒性效应低值(ERL, 22.7 ng·g⁻¹), 15 个样品 ∑ PCBs 高于毒性效应中值(ERM, 180 ng·g⁻¹). 通过以上比较说明,该区域 PCBs 污染具有较高的生态风险.

3 结论

(1) 在台州路桥区主要河流沉积物样品中 141 种 PCBs 同类物均有不同程度检出, 检出率为 56.4% ~ 94.9%. ∑ PCBs 范围 1.66 ~ 5 930 ng·g⁻¹, 均值为 763 ng·g⁻¹. 与国内外其它研究相比,该区域表层沉积物 PCBs 污染处于中高水平. 与相关环境质量标准相比,研究区域 PCBs 污染具有较高的生态风险.

(2) 表层沉积物样品中 PCBs 同族体组成特征为: 样品组成以 tri-CBs、tetra-CBs 和 penta-CBs 为主,三者占样品 PCBs 总量的 80.7%. 在所有采样点中, nona-CBs 和 deca-CB 含量最低, 仅占样品 PCBs 总量的 0.779%.

(3) 聚类分析表明,22 个样品的污染与 Ar1248

有关; 9 个样品的污染受 Ar1254 影响; 6 个样品的污染与 Ar1016、Ar1232 和 Ar1242 有关.

参考文献:

- [1] World Health Organization/International Programme on Chemical Safety. Environmental health criteria 70: principles for the safety assessment of food additives and contaminants in food [M]. Geneva, 1987.
- [2] Shen H T, Ding G Q, Han G G, et al. Distribution of PCDD/Fs, PCBs, PBDEs and organochlorine residues in children's blood from Zhejiang, China [J]. Chemosphere, 2010, 80(2): 170-175.
- [3] Fu J J, Wang Y W, Zhang A Q, et al. Spatial distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in an e-waste dismantling region in Southeast China: Use of apple snail (*Ampullariidae*) as a bioindicator [J]. Chemosphere, 2011, 82(5): 648-655.
- [4] 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 and Technology, 2008, 42(1): 49-55.
- [5] Xing G H, Liang Y, Chen L X, et al. Exposure to PCBs, through inhalation, dermal contact and dust ingestion at Taizhou, China-A major site for recycling transformers [J]. Chemosphere, 2011, 83(4): 605-611.
- [6] Han W L, Feng J L, Gu Z P, et al. Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Taizhou, a major e-waste dismantling area in China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(4): 589-597.
- [7] Zhang X Y, Ruan X L, Yan M C, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) in blood from children (age 9-12) in Taizhou, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(7): 1199-1204.
- [8] He M C, Sun Y, Li X R, et al. Distribution patterns of nitrobenzenes and polychlorinated biphenyls in water, suspended particulate matter and sediment from mid-and down-stream of the

- Yellow River (China) [J]. *Chemosphere* ,2006 ,**65**(3) : 365–374.
- [9] Wang H S , Du J , Leung H M , *et al.* Distribution and source apportionments of polychlorinated biphenyls (PCBs) in mariculture sediments from the Pearl River Delta , South China [J]. *Marine Pollution Bulletin* ,2011 ,**63**(5–12) : 516–522.
- [10] Yang Z F , Shen Z Y , Gao F , *et al.* Occurrence and possible sources of polychlorinated biphenyls in surface sediments from the Wuhan reach of the Yangtze River , China [J]. *Chemosphere* , 2009 ,**74**(11) : 1522–1530.
- [11] Luo J P , Ma M , Zha J M , *et al.* Characterization of aryl hydrocarbon receptor agonists in sediments of Wenyu River , Beijing , China [J]. *Water Research* , 2009 ,**43**(9) : 2441–2448.
- [12] Zhao L , Hou H , Zhou Y Y , *et al.* Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area , China [J]. *Chemosphere* ,2010 ,**78**(10) : 1285–1293.
- [13] Zhang H J , Zhao X F , Ni Y W , *et al.* PCDD/Fs and PCBs in sediments of the Liaohe River , China: levels , distribution , and possible sources [J]. *Chemosphere* ,2010 ,**79**(7) : 754–762.
- [14] Tolosa I , Mesa-Albernas M , Alonso-Hernandez C M. Organochlorine contamination (PCBs , DDTs , HCB , HCHs) in sediments from Cienfuegos bay , Cuba [J]. *Marine Pollution Bulletin* ,2010 ,**60**(9) : 1619–1624.
- [15] Okay O S , Karactk B , Başak S , *et al.* PCB and PCDD/F in sediments and mussels of the Istanbul strait (Turkey) [J]. *Chemosphere* ,2009 ,**76**(2) : 159–166.
- [16] de Souza A S , Torres J P M , Meire R O , *et al.* Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata* , Dana , 1851) from mangroves of Guanabara Bay , Rio de Janeiro State , Brazil [J]. *Chemosphere* ,2008 ,**73**(1) : S186–S192.
- [17] Martinez A , Norström K , Wang K , *et al.* Polychlorinated biphenyls in the surficial sediment of Indiana Harbor and Ship Canal , Lake Michigan [J]. *Environment International* ,2010 ,**36**(8) : 849–854.
- [18] Oshita K , Takaoka M , Kitade S I , *et al.* Extraction of PCBs and water from river sediment using liquefied dimethyl ether as an extractant [J]. *Chemosphere* ,2010 ,**78**(9) : 1148–1154.
- [19] Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables , update 2002 [S]. [http://www. ccme. ca/ assets/pdf/sedqg_summary_table. pdfa](http://www.ccme.ca/assets/pdf/sedqg_summary_table.pdf).
- [20] MacDonald D D , Dipinto L M , Field J , *et al.* Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* ,2000 ,**19**(5) : 1403–1413.
- [21] Long E R , Macdonald D D , Smith S L , *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management* ,1995 ,**19**(1) : 81–97.