

电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征

王学彤¹, 李元成¹, 张媛¹, 缪绎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- μ ECD 分析法测定了路桥表层土壤中 144 种多氯联苯同类物的含量。目的是了解该地区表层土壤中 PCBs 的污染水平、空间分布特征和来源。结果表明, 样品中 \sum PCBs 为 0.779 ~ 937 ng·g⁻¹, 均值为 75.7 ng·g⁻¹, 研究区域中南部污染水平较高。同族体组成特征表明, 38 个样品组成以 penta-CBs、hexa-CBs 和 tetra-CBs 为主, 含量范围分别为 13.0% ~ 61.1%、4.59% ~ 48.8% 和 10.1% ~ 31.5%; 另外 3 个样品组成以 di-CBs 为主, 范围为 47.1% ~ 75.2%。聚类分析表明, 大多数样品主要受到 Ar1254 工业品的污染, 少数样品的污染与 Ar1221 工业品有关。 \sum PCBs 与 TOC 显著相关, 表明土壤中 TOC 的含量是影响 PCBs 在土壤中蓄积的重要因素之一; 各 PCBs 同族体(除 di-CBs 与 nona-CBs 之间外)显著相关, 表明各 PCBs 同族体有相似的输入途径。与国内外其它研究相比, 研究区域表层土壤 PCBs 污染处于中高水平。

关键词: 电子废物; 土壤; 多氯联苯; 分布; 来源

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)02-0587-05

Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area

WANG Xue-tong¹, LI Yuan-cheng¹, ZHANG Yuan¹, MIAO Yi¹, 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 concentrations of 144 polychlorinated biphenyls (PCBs) in the soils from Luqiao were analyzed by GC- μ ECD. The objectives of this study were to understand the contents, spatial distribution and sources. The \sum PCBs concentrations in soils samples were in the range of 0.779 ng·g⁻¹ to 937 ng·g⁻¹, with a mean of 75.7 ng·g⁻¹, and the relatively high level of PCBs were mainly distributed in the south central area. Penta-CBs, hexa-CBs and tetra-CBs were the primary homologues in 38 samples, with the range of 13.0% ~ 61.1%, 4.59% ~ 48.8% and 10.1% ~ 31.5%, respectively. Di-CBs was the most predominant homologues in other samples, with the range of 47.1% ~ 75.2%. The hierarchical cluster analysis (HCA) showed that most of samples were mainly polluted by Ar1254, few samples were polluted by Ar1221. Significant correlations were observed between \sum PCBs and TOC, which suggested PCBs were affected by TOC in soils. The correlation analysis also showed significant correlation among the PCBs homologues (except di-CBs and nona-CBs), which suggested PCBs might have the similar sources. Compared to other studies from different countries and regions, the PCBs concentrations in the present study were at an upper-middle level.

Key words: electronic waste; soils; polychlorinated biphenyls (PCBs); distribution; source

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs), 因具有良好的化学稳定性、热稳定性和绝缘性, 曾被大量用作热载体、液压油、润滑剂、电容器及变压器内的绝缘介质等。随着这些含 PCBs 制品的废弃、淘汰及它们的不恰当处置, PCBs 不断释放到环境。PCBs 作为典型的持久性有机污染物 (POPs), 一旦进入环境, 就可在生物体内富集, 对生态环境和人体健康构成威胁^[1]。

浙江省台州市是中国较早的电子废物拆解地之

一, 电子废物的不当处置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^[2-5]。笔者前期工作已对该地区土壤中 PAHs、PBDEs 的污染状况进行了研究^[6,7], 本研究选择台州市路桥区作为研究区域, 探讨该区域表层土壤中 PCBs 的污染水平、

收稿日期: 2011-03-30; 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

空间分布特征和来源,以期为当地土壤环境的污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2007 年 3 月,在路桥区采集了 41 个表层土壤样品(0~10 cm),各采样点的分布如图 1 所示。采样前去除土壤表面动植物残体及地表砾石,每一采样点采集 10 km² 内 5 点土样混合均匀,作为该样点的代表性样品。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,待分析。

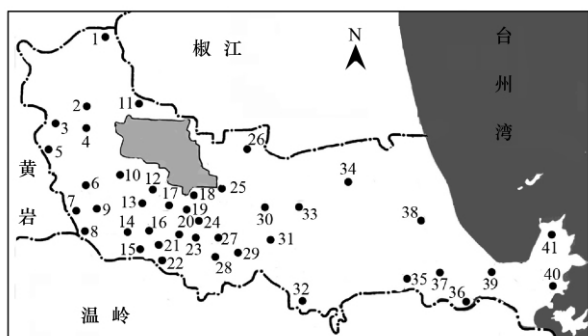


图 1 路桥区农业土壤采样点分布示意

Fig. 1 Schematic graph of sampling sites of sediment in Lujiao

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),使用前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。旋转蒸发仪 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、C-CS-02、C-CS-03、C-CS-04 和 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 土壤样品,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。提取液用旋转蒸发仪浓缩,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-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-μECD)。色谱条件: DB-XXLB 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 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·min⁻¹,不分流进样。程序升温条件: 始温度 70℃,保持 2 min; 以 10℃·min⁻¹ 升至 150℃,再以 2.5℃·min⁻¹ 升至 275℃,保持 10 min。采用保留时间定性,内标法定量。

土壤总有机碳(TOC)测定: 风干并过筛后的土壤样品用 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·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 研究区域土壤中 PCBs 的含量及分布特征

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。从检出率来看,各 PCBs 同类物的检出率为 24.4%~97.6%,均值为 75.0%。PCB9/7、PCB6、PCB44、PCB64/41、PCB206 检出率 >95%,PCB14、PCB24、PCB26、PCB46、PCB73、PCB85、PCB87、PCB136、PCB146 和 PCB157 的检出率 <50%。从各同类物浓度来看,PCB95、PCB56/60、PCB134/131、PCB153、PCB110 和 PCB138/178/163 浓度较高,分别为 105、130、137、139、148 和 159 ng·g⁻¹; PCB100、PCB207 和 PCB173 浓度较低,分别为 0.459、0.705 和 0.763 ng·g⁻¹。各采样点 PCBs 总浓度(∑ PCBs)为 0.779~937 ng·g⁻¹,均

值为 $75.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于目标物及采样点的不同, 本研究结果与其他一些研究结果有所差异。张雪莲等^[2]、张建英等^[3]、赵高峰等^[4]曾分别对该区域表层土壤、农田土壤和拆解现场土壤中 17 种、14 种、27 种 PCBs 同类物的含量进行了研究, 结果分别为 $\text{nd} \sim 152.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $6.78 \sim 15.48 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $738.96 \sim 27\,177 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本研究从空间分布上看(图 2), 研究区域中南部污染水平较高, 8 个 \sum PCBs 较高的样品(8、12、13、14、16、17、18 和 20 号)也都集中在这一地区。这 8 个样品 \sum PCBs 范围为 $101 \sim 937 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中 18 号样品 \sum PCBs 最高, 为 $937 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 与这一地区电子废物拆解点分布集中有关。有 12 个样品(1、2、3、4、5、10、11、23、33、37、40 和 41 号) \sum PCBs 较低, 介于 $0.779 \sim 4.52 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 这些采样点大都远离电子废物拆解点, 受电子废物拆解活动的影响小。其余 21 个样品的污染状况介于以上 2 种情况之间, 可能是受以上点源的影响。

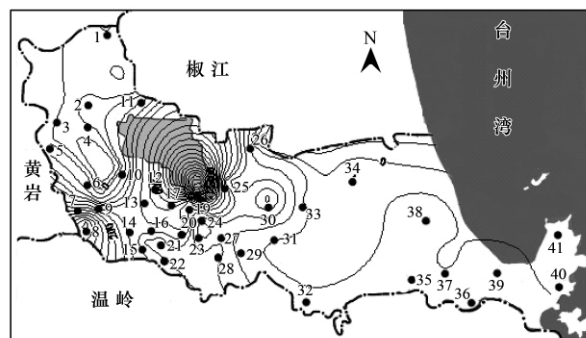


图 2 土壤中 PCBs 分布等值线

Fig. 2 Contour map of total PCBs in soils

2.2 PCBs 同族体的组成特征

PCBs 工业品的各种组分在生产和使用过程中容易释放进入周围环境, 在环境介质中从低氯代到高氯代同族体均可检出。从土壤样品中 PCBs 同族体的百分组成(图 3)可以看出, 4~41 号样品组成以 penta-CBs、hexa-CBs 和 tetra-CBs 为主, 含量范围分别为 $12.9\% \sim 61.1\%$ 、 $6.15\% \sim 48.8\%$ 和 $10.1\% \sim 31.5\%$, 平均值分别为 33.3% 、 22.1% 和

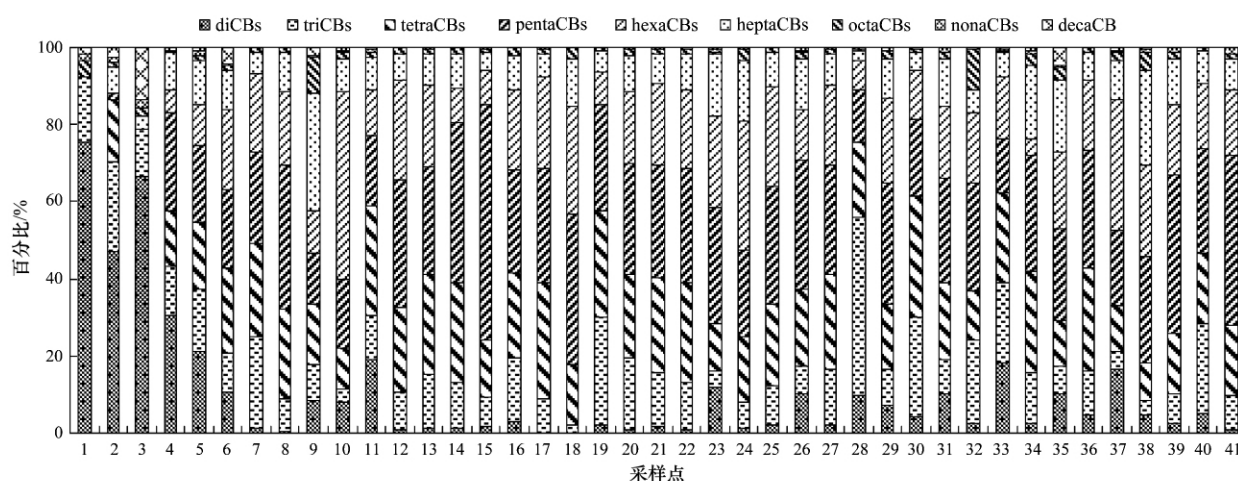


图 3 土壤样品中 PCBs 同族体的相对组成

Fig. 3 Relative compositions of PCBs homologues in soil samples

21.5% 。10 个样品(6、7、12、13、16、17、21、22、25 和 27 号)中 penta-CBs、hexa-CBs 和 tetra-CBs 的相对含量均超过 20% 。1~3 号样品组成以 di-CBs 为主, 含量分别占这 3 个样品 \sum PCBs 的 75.2% 、 47.1% 和 66.5% ; 在所有样品中, nona-CBs 和 deca-CB 含量最低, 含量范围为 $0\% \sim 1.85\%$ 、 $0\% \sim 13.5\%$, 平均值分别为 0.151% 和 0.121% 。

2.3 PCBs 来源解析

为研究土壤样品与 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 4)可以看出, 41 个土壤样品和 8 种 PCBs 工业品可分为四类, 第一类包括 37 个样品和 Ar1254 工业品, 该类样品以 tetra-CBs ~ hexa-CBs 为主, 其组成与 Ar1254 工业品相似, 表明这类采样点的 PCBs 污染与 Ar1254 工业品有关; 第二类包括 28 号样品和 Ar1016、Ar1232、Ar1242、Ar1248 这 4 种工业

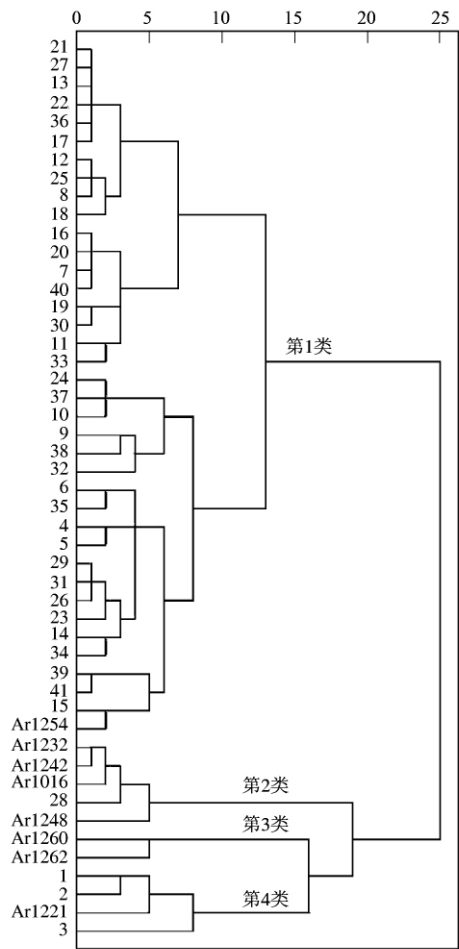


图4 土壤样品与 PCBs 工业品谱系聚类

Fig. 4 Tree diagram for soils samples and PCBs technical formulations

品,说明采 28 号样品的污染与这 4 种工业品有关;第三类仅包括 Ar1260、Ar1262 这 2 种工业品;第四

类包括 1~3 号样品和 Ar1221 工业品,以 di-CBs 为主,说明这 3 个样品主要受 Ar1221 工业品污染.

2.4 PCBs 同族体与 TOC 的相关分析

土壤有机碳含量(TOC) 是影响疏水性有机物在土壤中吸附量的重要因素之一. 随着土壤有机碳含量的增加,土壤对 PCBs 的吸附量增加^[8,9]. 在本研究中,将数据经过对数变换后进行 Pearson 相关分析. 结果表明,∑ PCBs 与 TOC 显著相关($\alpha = 0.05, P < 0.05$),表明土壤中 TOC 的含量是影响 PCBs 在土壤中蓄积的重要因素之一; di-CBs ~ deca-CB 各同族体间(除 di-CBs 与 nona-CBs) 显著相关($\alpha = 0.05, P < 0.001$),表明各 PCBs 同族体有相似输入途径; di-CBs 与 nona-CBs 不具有显著统计相关性($\alpha = 0.05, P > 0.05$),其原因尚待进一步研究.

2.5 与其它地区土壤中 PCBs 含量的比较

研究区域 ∑ PCBs 为 $0.779 \sim 937 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,均值为 $75.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 均值高于中国土壤背景值($0.424 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[10] 和全球土壤背景($5.41 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[11]. 与加拿大农业土壤质量指导值($500 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[12] 相比,除 18 号样品($937 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 外,其余样品的 ∑ PCBs 均不超标. 与国内外相关研究结果(表 1) 相比,研究区域土壤 ∑ PCBs 高于北京通州^[13]、上海^[14]、南极^[18]、意大利^[19] 和瑞典^[20] 等,低于贵屿^[17] 和南非^[22] 的污染水平. 总体来说,本研究区域表层土壤 PCBs 污染处于中高水平.

表 1 国内外土壤中 PCBs 的含量(以干重计) ¹⁾ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

Table 1 Concentrations of PCBs in soils all over the world(dw) / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

研究地点	土壤类型	PCBs 同类物数目	∑ PCBs	平均值	文献
北京通州	农田土壤	26	0.256 ~ 2.14	1.48	[13]
上海	农田土壤	62	0.071 7 ~ 2.53	0.534	[14]
江苏	农田土壤	13	nd ~ 32.83	4.13	[15]
北京	农田土壤	127	2.60 ~ 19.56	11.01	[16]
贵屿	农田土壤	36	0.65 ~ 1 443	458	[17]
南极	表层土壤	21	0.36 ~ 0.59	0.52	[18]
意大利	山区土壤	12	0.5 ~ 5	—	[19]
瑞典	农田土壤	13	0.55 ~ 55	4.4	[20]
俄罗斯	绿地	17	3.1 ~ 42	13.9	[21]
南非	表层土壤	38	—	109.64	[22]
路桥	农田土壤	144	0.799 ~ 937	75.7	本研究

1) —为文献中未提及; nd 为未检出

3 结论

(1) 在路桥所有土壤样品中都能检测到 PCBs, ∑ PCBs 的范围为 $0.779 \sim 937 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 均值为

$75.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 研究区域中南部采样点 ∑ PCBs 含量较高,说明中南部地区污染较重. 与国内外其它研究相比,研究区域表层土壤 PCBs 污染处于中高水平.

(2) 土壤样品中 PCBs 同族体组成特征为: 4 ~ 41 号样品组成以 penta-CBs、hexa-CBs 和 tetra-CBs 为主, 含量范围分别为 12.9% ~ 61.1%、6.15% ~ 48.8% 和 10.1% ~ 31.5%, 平均值分别为 33.3%、22.1% 和 21.5%。1 ~ 3 号样品组成以 di-CBs 为主, 分别占 75.2%、47.1% 和 66.5%; 在所有样品中, nona-CBs 和 deca-CB 含量最低, 含量范围为 0 ~ 1.85%、0 ~ 13.5%, 平均值分别为 0.151% 和 0.121%。

(3) 聚类分析表明, 4 ~ 41 号样品(除 28 号样品)的污染主要受到 Ar1254 工业品的污染, 1 ~ 3 号样品与 Ar1221 工业品有关, 28 号样品的污染与 Ar1016、Ar1232、Ar1242 和 Ar1248 有关。

(4) PCBs 同族体与 TOC 的相关分析表明: TOC 与 \sum PCBs 显著相关, 表明土壤中 TOC 的含量是影响 PCBs 在土壤中蓄积的因素之一; di-CBs ~ deca-CB 各 PCBs 同族体间(除 di-CBs 与 nona-CBs)显著相关, 各 PCBs 同族体有相似输入途径。

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: World Health Organization, 1987.
- [2] 张雪莲, 骆永明, 滕应, 等. 长江三角洲某电子垃圾拆解区土壤中多氯联苯的残留特征 [J]. 土壤, 2009, 41(4): 588-593.
- [3] 张建英, 李丹峰, 王慧芬, 等. 近电器拆解区土壤-蔬菜多氯联苯污染及其健康风险 [J]. 土壤学报, 2009, 46(3): 434-441.
- [4] 赵高峰, 王子健. 电子垃圾拆解地表层土壤中的多卤代芳烃及其潜在污染源 [J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1850-1854.
- [5] 刘娟, 赵振华, 江莹, 等. 典型灌区稻田多氯联苯残留特征及生态风险评估 [J]. 生态环境学报, 2010, 19(8): 1979-1982.
- [6] 王学彤, 贾英, 孙阳昭, 等. 典型污染区农业土壤中 PAHs 的分布、来源及生态风险 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(11): 2433-2439.
- [7] 王学彤, 王飞, 贾金盼, 等. 电子废物拆解区农业土壤中多溴二苯醚的分布与来源 [J]. 中国环境科学, 2010, 30(12): 1664-1669.
- [8] Waid J S. PCBs and the environment [M]. Boca Raton: CRC Press Inc, 1986. 101-120.
- [9] Northcott G L, Kevin C J. Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. compound differences in aging and sequestration [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(6): 1103-1110.
- [10] Ren N Q, Que M X, Li Y F, et al. Polychlorinated biphenyls in Chinese surface soils [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(11): 3871-3876.
- [11] Meijer S N, Ockenden W A, Sweetman A, et al. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: implications for sources and environmental processes [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(4): 667-672.
- [12] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health [S]. Winnipeg, 1999.
- [13] Wang T, Wang Y W, Fu J J, et al. Characteristic accumulation and soil penetration of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in wastewater irrigated farmlands [J]. Chemosphere, 2010, 81(8): 1045-1051.
- [14] 蒋煜峰, 王学彤, 吴明红, 等. 上海农村及郊区土壤中 PCBs 污染特征及来源研究 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(5): 899-903.
- [15] Zhang J Y, Qiu L M, He J, et al. Occurrence and congeners specific of polychlorinated biphenyls in agricultural soils from Southern Jiangsu, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(3): 338-342.
- [16] Wu S, Xia X H, Zhang S W, et al. Levels and congener patterns of polychlorinated biphenyls (PCBs) in rural soils of Beijing, China [J]. Procedia Environmental Sciences, 2010, 2: 1955-1959.
- [17] Wong M H, Wu S C, Deng W J, et al. Export of toxic chemicals-A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling [J]. Environmental Pollution, 2007, 149(2): 131-140.
- [18] Borghini F, Grimalt J O, Sanchez-Hernandez J C, et al. Organochlorine pollutants in soils and mosses from Victoria Land (Antarctica) [J]. Chemosphere, 2005, 58(3): 271-278.
- [19] Guazzon N, Comolli R, Mariani L, et al. Meteorological and pedological influence on the PCBs distribution in mountain soils [J]. Chemosphere, 2011, 83(2): 186-192.
- [20] Armitage J M, Hanson M, Axelman J, et al. Levels and vertical distribution of PCBs in agricultural and natural soils from Sweden [J]. Science of the Total Environment, 2006, 371(1-3): 344-352.
- [21] Wilcke W, Krauss M, Safronov G, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils of the Moscow region: concentrations and small-scale distribution along an urban-rural transect [J]. Environmental Pollution, 2006, 141(2): 327-335.
- [22] Batterman S, Chernyak S, Gouden Y, et al. PCBs in air, soil and milk in industrialized and urban areas of KwaZulu-Natal, South Africa [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(2): 654-663.