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①

张雪莲1,2 , 骆永明1* , 滕 应1 , 俞元春2 , 王家嘉1,3 , 徐 莉1 , 李振高1

(1中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所),南京 210008;

2 南京林业大学森林资源与环境学院,南京 210037; 3 贵州大学生命科学学院,贵阳 550025)

摘 要: 运用网格法($1.0 \text{ km} \times 1.0 \text{ km}$)采集了长江三角洲某典型电子垃圾拆卸区 38 个土壤样品,分析了该地区 17 种土壤多氯联苯(PCBs)的总体残留特征。结果表明: 研究区土壤PCBs污染以点源污染为主,其 $\sum 17PCBs$ 的检出率为 65.8%,检出范围在ND(未检出)~ $152.8 \mu g/kg$ 之间,平均含量为 $19.9 \mu g/kg \pm 32.5 \mu g/kg$,土壤PCBs的残留程度存在很大的差异,局部点位受到了严重污染。土壤中 17 种同系物又以 $3 \sim 5$ 氯代化合物为主,三者占同系物总量的 98.5%,其中PCB28、PCB77、PCB118 含量高于其他同系物,分别为 4.43、5.29 和 $10.1 \mu g/kg$ 。不同土地利用方式土壤残留量顺序为果园PCB28,从田PCB28,产业。本灌PCB28,产业。从源头控制,并加强修复管理,保障当地土壤的安全可持续利用。

关键词: 电子垃圾; 土壤; 多氯联苯; 残留特征; 土地利用方式中图分类号: X53

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是联 苯在高温下氯化形成的化合物,因其有良好的绝缘性、 导热性和惰性而广泛用于电力、塑料、油漆行业[1-2], 同时,含有苯环和氯原子的分子结构又决定了它的低 水溶性、化学稳定性和生物毒性[3]。目前其已被停止 生产,并被列入了《斯德哥尔摩公约》POPs 名单,许 多国家还将其划为优先控制污染物[4]。我国自 1965 年到 80 年代初累计生产 PCBs 约 1 万 t, 此外, 20 世纪 50 年代到 80 年代,还先后从比利时、法国等 国进口过大量装有 PCBs 的电力电容器^[5]。目前,这 些电力装置大多已废弃, 其中的 PCBs 可能通过焚烧 大气沉降、污水渗透及固体废物堆放泄露等多种途径 进入环境介质, 而土壤作为地球的皮肤, 是污染物尤 其是持久性有机污染物的主要吸收场所[6-7],同时又是 农产品的主要产地之一,因而其 PCBs 污染日益受到 关注。

经济快速发展的长江三角洲某典型地区,自 20 世纪 70 年代末就开始有零星拆解业,经过 20 多年的发展,目前该地区已成为世界上进口废旧电器最多的地区之一,也是我国最大的洋垃圾回收再利用之地。其中与 PCBs 密切相关的电容器、变压器拆解也占了

很大比例,且多是小作坊式作业,对土壤环境质量构成了很大威胁。有研究表明,该地区局部点位农田土壤已存在严重的 PCBs 污染,而且在动植物体内也有了很高的积累^[8-9]。但是,缺乏对该地区土壤 PCBs 污染的面上总体了解。因此,本文运用网格法(1.0 km×1.0 km)对该典型区土壤 PCBs 的污染状况进行系统调查研究,分析了土壤中 17 种 PCBs 的总体残留特征,旨在为该地区土壤环境的污染控制和修复管理提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

2006年11月运用网格法(1.0 km×1.0 km)在长江三角洲某典型污染区27.4 km²内布设并采集了38个表层(0~15cm)土壤样品,其中包括水田(20个)、荒地(3个)、菜地(5个)、果园(4个)、林灌(6个)5种土地利用方式,在每个方格主要土地利用方式下按照对角线采集5个样品,混合为1个代表样2.5 kg左右,盛于布袋,带回实验室。土壤样品经室内风干,研磨,分别过10、60和100目筛,以供土壤基本理化性质和PCBs分析。

①基金项目:国家自然科学基金重点项目(40432005、40621001)、国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410810)和中国科学院知识创新工程 重要方向项目(KZCX2-YW-404)资助。

^{*} 通讯作者 (ymluo@issas.ac.cn)

1.2 样品分析

1.2.1 仪器与试剂 气相色谱仪-Ni 电子捕获检测器 (Varian CP3800 GC-ECD),超声波洗涤器,旋转蒸发仪等。

多氯联苯标准物质: PCB18、PCB28、PCB52、PCB44、PCB66、PCB101、PCB77、PCB118、PCB153、PCB138、PCB126、PCB128、PCB180、PCB200、PCB170、PCB206、PCB209 共 17 种混合标样(数字均为 IMPAC 编号),购自北京百灵威公司。

化学试剂:正己烷、丙酮等有机试剂,分析纯,并经过全玻璃系统重新蒸馏纯化。浓硫酸,分析纯。层析用硅胶($100\sim200$ 目)400°C活化 4h,无水硫酸钠 400°C干燥 8h。

1.2.2 样品前处理 称取 5 g 制备好的土壤样 品,加入 40 ml 正己烷和丙酮 (1:1, v/v) 混合液超 声萃取 3 min, 静置 12 h 后继续超声 1 h, 离心收集 上清液,再分别 2 次加入 20 ml 上述提取剂超声 30 min, 离心, 合并上清液, 经旋转蒸发浓缩至 5 ml, 用正己烷转移入分液漏斗, 在分液漏斗中加入此提取 剂体积 1/10 左右的浓硫酸,振荡 1 min,静止分层后, 弃去硫酸层, 按上述步骤重复数次, 直至加入的提取 液两相界面清晰均呈无色透明时止, 然后向弃去硫酸 层的提取液中加入其体积一半左右的 20 g/L 的硫酸 钠溶液,振荡 10 余次,待其静止分层后弃去水层, 如此重复至提取液呈中性, 然后将提取液过准备好的 铜粉-无水硫酸钠-硅胶净化柱,用 40 ml 正己烷洗脱 液以 5 ml/min 的流速洗脱,旋转蒸发洗脱液至 1 ml 左右, 然后将溶剂替换为正己烷, 再旋转蒸发近干后 用正己烷定容至 5 ml, 供 GC-ECD 测定^[10]。

1. 2. 3 GC-ECD 分析条件 色谱柱: CP-sil24CB(30 m×0.25 m×0.25 m), 进样口 260℃, 检测器 300℃, 柱温: 程序升温, 初始 120℃保持 0.5 min, 以 10℃/min 上升至 180℃, 保持 1 min, 以 15℃/min 上升至 250℃, 保持 26 min, 再以 20℃/min 上升至 280℃, 保持 1 min。 0.75 min 后分流进样, 分流比设为 30。载气为高纯氮, 流速 1.0 ml/min,线速度为 13.5 cm/s。

外标法和 6 个浓度对标准物质进行初始校正, PCBs 各同系物的相关系数见表 1。根据保留时间进行 定性,峰面积定量计算。

1.3 检测限和回收率

以 5 mg/L的 17 种PCBs混合标样 6 次进样,计算标准偏差 σ ,仪器检测限IDL = 3.36 σ ,值为 0.3 \sim 0.8 pg^[11] (表 1)。

表 1 土壤中 17 种 PCBs 同系物的检测限、回收率及相关系数
Table 1 Detection limit, recovery and correlation
coefficient of congener

	同系物	检测限	平均回	相对标准	相关系数
		(pg)	收率 (%)	偏差 (%)	(R^2)
	PCB18	0.5	61.1	2.30	0.9985
	PCB28	0.6	78.0	10.9	0.9998
	PCB52	0.8	81.6	11.9	0.9985
	PCB44	0.5	66.7	2.60	0.9998
	PCB66	0.3	87.5	4.50	0.9995
	PCB101	0.4	88.8	8.40	0.9997
	PCB77	0.5	60.8	5.50	0.9989
	PCB118	0.7	117	18.3	0.9997
	PCB153	0.6	65.1	6.50	0.9999
	PCB138	0.4	73.9	12.4	0.9997
	PCB126	0.3	98.3	11.5	0.9995
	PCB128	0.4	77.8	1.20	0.9998
	PCB180	0.9	67.6	9.90	0.9999
	PCB200	0.7	83.5	16.7	0.9995
	PCB170	0.7	74.7	12.6	0.9997
	PCB206	0.6	87.7	2.90	0.9999
_	PCB209	0.8	83.3	4.10	0.9999

基质加标:于 10 g土壤(基质制备:用体积比为1:1的正己烷和丙酮混合液将污染的土壤样品中的PCBs提取完全后,40~70℃干燥 2.5 h,再升温至120℃ 烘 4 h,干燥器中保存)中加入 5 ml 100 mg/L 17 种PCBs混合标样,经上述前处理[10],浓缩至 5 ml,待测定,设 6 个重复,回收率为 60.8%~ 117 %(表 1)。

2 结果与讨论

2.1 研究区土壤中 PCBs 的含量

在所采集的 38 个土壤样品中 \sum 17PCBs 的检出率为 65.8%,浓度范围在 ND (未检出)~152.8 μ g/kg之间,远远高于西藏(0.625~3.501 μ g/kg) [12]和南极未污染土壤残留(0.36~0.59 ng/g) [13],中值为 3.3 μ g/kg,平均含量是 19.9 μ g/kg \pm 32.5 μ g/kg,接近了瑞典土壤中 PCBs 的指导值 20 μ g/kg [14],且高于青岛市所辖的 10 个区市的表层土壤中 7 种指示性 PCBs 总量平均值(8.04 ng/g) [15]。但是,土壤中 PCBs 残留存在很大的差异,PCBs 各浓度范围样点数见图 1,可以看出,65.8%(25 个)的供试土壤的 PCBs 残留量都低于瑞典土壤中 PCBs 的指导值 20 μ g/kg,仅 34.2%(13 个)的土壤 PCBs 超过该值,受到了污染,

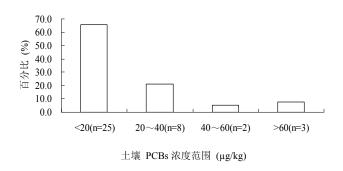


图 1 土壤中 PCBs 浓度范围分布

Fig.1 Distribution of PCBs concentration in soils

其中 3 个点含量超过了 $60 \mu g/kg$,分别为 83.0×107 和 $153 \mu g/kg$,受到严重污染,说明该地区土壤 PCBs

仍然是以点源污染为主,但已有了一定范围的扩散。各样点土壤 PCBs 含量空间分布如图 2 所示,该研究区存在高残留点,并有向周围浓度逐渐降低之势。调查发现,在高残留点附近有一较大的电子垃圾拆卸焚烧场。有研究表明,废物堆放、填埋或焚烧是产生 PCBs 的重要途径^[6,16],本实验室前期研究认为,该地区 PCBs 的污染极有可能与其拆解焚烧废旧电缆及电子产品的地区特征有关(数据未发表)。因此,本文推测高残留点的 PCBs 可能主要由含 PCBs 的电子垃圾拆解焚烧所致,并且在当地风向(东南和西北风)和地形特征(西北高山)影响下随大气飘移到一定的距离而沉降积累在表层土壤,但不排除其他途径带来的污染,其污染途径仍需进一步的深入研究。

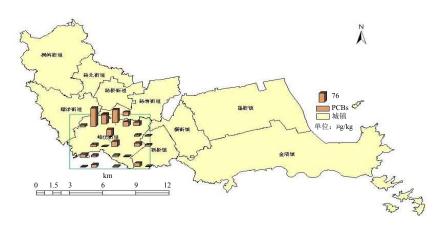


图 2 土壤中 PCBs 含量的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of PCBs content in soil

2.2 研究区土壤 PCBs 组成特征

土壤PCBs的组成与其来源和同系物性质有关。由表2可以看出:该地区土壤中PCBs以3~5氯为主,三者占PCBs总量的98.5%,这与组内前期报道该地区土壤中PCBs以低氯为主相一致[®],也与该地区拆卸的电容器原油中主要含3~5氯PCBs吻合^[17]。这些低氯PCBs具有较强的挥发性,较容易挥发到空气中并随着大气的流动漂移一定距离而沉降到土壤^[18],这在一定程度上可以证明前面的推断即该区土壤PCBs的主要来源是不合理的电子垃圾拆解焚烧及大气运输沉降。PCB128、PCB180、PCB200、PCB170、PCB206、PCB209等高氯代化合物检出率和检出量都很低,且主要在离污染源较近的高残留样点,周边土壤中几乎没有相应

物质的检出,说明可能有少量新的高氯代PCBs输入,而且这些物质水溶性很低,挥发性较弱,吸附性更强,较容易在土壤中长期积累,难以地-气交换,运输迁移,也难以自然降解,因而主要在污染源附近检出。从 17种同系物组成来看,除了PCB128 和PCB209 含量低于检测限外,其他各物质均有不同程度的检出,检出率最高的是PCB28(其平均值为 4.43 μg/kg),其量占PCBs总量的 22.2%,PCB77 和PCB118 次之(其平均值分别为 5.29 μg/kg和 10.1 μg/kg),其分别占总量的 26.6%和10.1%。值得注意的是,PCB28 是 7种指示性PCBs之一,PCB77 和PCB118 属于共平面PCBs,三者都具有较高的毒性,这类PCBs潜在的生物毒性和生态风险应当予以重视。

①徐莉,骆永明,滕应,张雪莲,李振高.长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 V.废旧电子产品拆解场周边农田土壤含氯有机污染物的组分及含量.土壤学报(待刊)

表 2	研究区土壤的 PCBs 同系物组成物	寺征
14 4	的元色工機的 I CD3 門が物理機1	1 III

Table 2 Composition of PCBs in soil in studied area	Table 2	Composition	of PCBs in	soil in	studied area
---	---------	-------------	------------	---------	--------------

含氯数及百分比	同系物	检出率(%)	平均含量(μg/kg)	最大值(µg/kg)	百分比(%)
3 氯(30.1%)	PCB18	26.3	1.59	32.9	7.95
	PCB28	55.3	4.43	44.0	22.2
4 氯(39.8%)	PCB52	23.7	0.97	14.0	4.86
	PCB44	15.8	0.46	9.09	2.29
	PCB66	26.3	1.22	9.00	6.10
	PCB77	36.8	5.29	31.3	26.6
5 氯(20.9%)	PCB101	36.8	1.17	6.73	5.85
	PCB126	29.0	0.98	7.17	4.91
	PCB118	36.8	2.01	12.6	10.1
6 氯(7.7%)	PCB153	26.3	0.70	5.82	3.53
	PCB138	21.1	0.83	7.10	4.15
	PCB128	0.00	0.00	0.00	0.00
7 氯及以上(1.5%)	PCB180	2.63	0.05	2.05	0.27
	PCB200	5.26	0.06	1.32	0.31
	PCB170	2.63	0.08	3.05	0.40
	PCB206	10.5	0.11	1.47	0.55
	PCB209	0.00	0.00	0.00	0.00

2.3 不同土地利用方式下土壤中 PCBs 的残留特征

由图 3 可以看出,5 种土地利用方式下土壤中PCBs检出率均高于 60%,残留比较普遍,检出率顺序为菜地>果园>林灌和荒地>水田。从残留量来看(图 4),果园>水田>荒地>林灌>菜地。均远远高于苏南某非污染地区农田土壤中PCBs的残留水平^[19],说明当地的拆解业已经对不同土地利用方式土壤PCBs污染带来了威胁,尤其是直接与农产品安全相关的水田和果园等农业土壤,平均检出量高于其他土地利用方式土壤,分别为 23.9 μg/kg和 33.2 μg/kg,但是两者的标准偏差也比较大,分别是 40.58 μg/kg和 35.39 μg/kg,说明这两种土地利用方式土壤样点间残留差异较大。个别样点靠近污染源,残留较高(最高

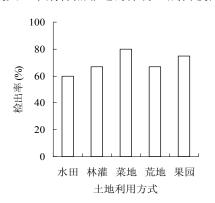


图 3 不同土地利用方式土壤中 PCBs 检出率

Fig. 3 Detection rates in soils of different land use types

值分别为 152.80 μg/kg和 82.90 μg/kg)导致了平均值较高,此外,污水灌溉、化肥农药施用可能也是一个影响因素。林灌和荒地一方面受高污染点影响较小,另外,受人类活动干扰也比较小,林冠层对大气的PCBs还有一定的截留效应,所以可能含量相对小于果园和水田,其含量范围分别在ND~23.7 μg/kg 和ND~30.5 μg/kg 之间,而莫斯科森林草地和北美天然牧场土壤中6种PCBs的含量分别在2.0~34 ng/g和5.2~77 ng/g之间^[20-21]。菜地土壤PCBs平均含量为 9.20 μg/kg,低于其他几种土地利用方式土壤含量,但已经是苏南某市非污染区菜地土壤的数十倍了,可能来源于大气沉降、化肥、农药、塑料薄膜及污水灌溉等。

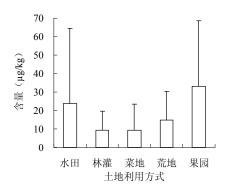


图 4 不同土地利用方式土壤中 PCBs 含量

Fig. 4 Concentrations in soils of different land use types

由图 5 可以看出,不同土地利用方式下土壤PCBs 都以3~5氯取代为主,具有相似的残留特征,可见它 们可能有共同的污染来源, 6 氯和 7 氯及其以上化合 物主要在水田和果园中有少量检出,可能是因为这两 种土地利用方式的个别样点在污染源附近, 有少量高 氯PCBs输入所致。但是受人类活动影响比较大的水 田、果园和菜地 3~5 氯分配与林灌地和荒地略有不 同。可能有两个方面的原因: ①本研究采用随机采样, 各土地利用方式下的土壤样点数不同,而且各样点离 污染源的距离不同,而有研究指出,不同取代数PCBs 随着迁移能力不同及复杂环境的影响在污染源周边地 区的分布会偏离原来的组成特征[22], 所以同系物分布 规律可能会略有不同。②不同土地利用方式下植物对 大气PCBs截留能力不同,不同性质的土壤对PCBs吸附 及微生物降解也不同,所以PCBs的输入与损失不同因 而最终同系物组成也不同。

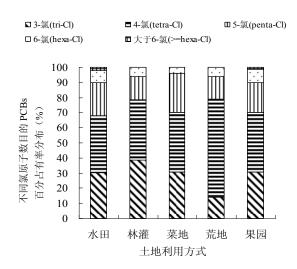


图 5 不同土地利用方式下土壤中 PCBs 同系物分布 Fig. 5 Distributions of PCBs congeners in soils of different land use types

3 结论

- (1)该典型污染地区土壤 PCBs 残留比较普遍,以3~5氯为主,尤其是具有更高毒性的PCB28、PCB77和 PCB118,与该污染区电子垃圾回收有关。而且存在部分重污染点位,它们主要位于电子垃圾拆解及焚烧场周边地区。因此,要重视污染进一步的产生和扩散,从源头控制,加强管理,并采取措施对已被污染的点进行修复,保障当地的生态安全。
- (2)不同土地方式下土壤均受到一定程度的 PCBs 污染,其残留程度为果园>水田>荒地>林灌>菜地,而且 4 种用地方式土壤具有相似的同系物组成,即以

3~5 氯代多氯联苯为主。

致谢: 感谢中国科学院土壤环境与污染修复重点 实验室宋静博士、刘五星博士、章海波博士、祝斌老 师等人在采样过程中给予的大力帮助!

参考文献:

- [1] 李灵军, 吴季茂, 陈宇东, 蒋可. 变压器油中多氯联苯的测定. 环境科学, 1993, 14(3): 69-72
- [2] Breivik K, Sweetman A, Pacyna JM, Jones KC. Towards a globalhistorical emission inventory for selected PCB congeners-a mass balance approach 1. Global production and consumption. The Science of Total Environmen, 290(1/3): 181–198
- [3] Zuzana M, Elizabeth O, Michal T, Bernhard H. Impact of nutrition on PCB toxicity. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2007, 25(2): 192–196
- [4] 章海波, 骆永明, 赵其国, 张甘霖, 黄铭洪. 香港土壤研究 IV·土壤中有机氯化合物的含量和组成. 土壤学报, 2006, 43(2): 220-225
- [5] 宋云横,姜获,丁超,李国刚. 多氯联苯封存点土壤污染情况的调查监测. 中国环境监测,2005,21(4):52
- [6] Meijer SN, Ockenden WA, Sweetman A, Breivik K, Grimalt JO, Jones KC. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 667-672
- [7] Harrad SJ, Sewart AP, Alcock R, Boumphrey R, Burnett V, Davidson RD, Halsall C, Sanders G, Waterhouse K. Polychlorinatedbiphenyls (PCBs) in the British environment: Sinks, sources and temporal trends. Environ. Pollut., 1994, 85: 131–146
- [8] 毕新慧, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在水稻田中的迁移行为. 环境科学学报, 2001, 21 (4): 454-458
- [9] 高军. 长江三角洲典型污染农田土壤多氯联苯分布、微生物效应和生物修复研究(博士学位论文). 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2005: 31-33
- [10] 申荣艳, 骆永明, 章钢娅, 李振高, 滕应, 钱薇. 长江三角洲地 区城市污泥中多氯联苯和有机氯农药含量与组分研究. 土壤, 2006, 38(5): 539-546
- [11] 林峥,麦碧娴,张千,盛国英,傅家谟. 沉积物中多环芳烃和 有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制. 环境化学,1999, 18(2): 115-122
- [12] 孙维湘, 陈荣莉, 孙安强. 南迦巴瓦峰地区有机氯化合物的污染. 环境科学, 1986, 7(6): 64-69
- [13] Borghini F, Grimalt JO, Sanchez-Hernandez JC, Bargagli R.

- Organochlorine pollutants in soils and mosses from Victoria Land (Antarctica). Chemosphere, 2005, 58(3): 271–278
- [14] 周启星,宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法. 北京: 科学出版 社,2004,539-541
- [15] 耿存珍, 李明伦, 杨永亮, 张利锋, 聂丽曼. 青岛地区土壤中 OCPs 和 PCBs 污染现状研究. 青岛大学学报(工程技术版), 2006, 21(2): 42-49
- [16] Hippelein M, Mclachlan MS. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds 1. Method development and influence of physical-chemical properties. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 310-316
- [17] 储少岗,扬春,徐晓自,刘晓星.典型污染地区底泥和土壤中 残留多氯联苯(PCBs)的情况调查.中国环境科学,1995,15(3): 199-203

- [18] Alexander M, Elena M, Victor S, Boris S, Nadezhda V. Numerical evaluation of the PCBs transport over the Northern Hemisphere. Environmental Pollution, 2004, 128 (1/2): 279–289
- [19] 安琼,董元华,王辉,陈芳,张劲强.长江三角洲典型地区农田 土壤中多氯联苯残留状况. 环境科学,2006,27(3):528-532
- [20] Wilcke W, Krauss M, Safronov G. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils of the Moscow region: Concentrations and smallscale distribution along an urban-rural. Transec. Environ-mental Pollution, 2006, 141(2): 327–335
- [21] Wilcke W, Amelung W. Persistent organic pollutants(POPs) in native grassland soils along a climosequence in north America. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64(6): 2140–2148
- [22] 郑晓燕, 张玲金, 谢文明, 刘咸德. 废旧电容器存放点多氯联苯的污染特征. 环境化学, 2007, 26(2): 249-254

Residue Characters of PCBs in Soils of Typical Polluted Areas in Yangtze River Delta Region

ZHANG Xue-lian^{1,2}, LUO Yong-ming¹, TENG Ying¹, YU Yuan-chun², WANG Jia-jia^{1,3}, XU Li¹, LI Zhen-gao¹

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remedy, Institute of Soil Science, Chinese Academy

of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 Institute of Forest Resources and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

3 College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: 17 congeners of PCBs were analysed in 38 soil samples collected in typical polluted area in Yangtze River Delta Region. The results showed that residues of Σ 17 PCBs ranged from ND to 152.8 μ g/kg with the average of 19.9 μ g/kg \pm 32.5 μ g/kg. 3 \sim 5 chlorinated biphenyls in soils accounted for 98.5% of Σ 17PCBs. The residues of PCB28, PCB77 and PCB118 were 4.43, 5.29 and 10.1 μ g/kg respectively, higher than other congeners. The order of residue levels in different land use patterns as follows: garden > paddy filed > wasteland > shrub > pot garden. Therefore, we should pay attention to soil PCBs pollution in this area, and strengthen soil remediation and management in order to guarantee the safe and sustainable use of farmland soils.

Key words: Electronic Waste, Soil, Polychlorinated biphenyls (PCBs), Residues, Utilization