

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20130701001

杨彦,王宗庆,王琼,等. 电子垃圾拆解场多环境介质多氯联苯(PCBs)污染特征及风险评估[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(1): 133-144

Yang Y, Wang Z Q, Wang Q, et al. Characteristics and environment risk assessment of PCBs in multi-media environment of the electronic waste dismantling venues [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(1): 133-144 (in Chinese)

# 电子垃圾拆解场多环境介质多氯联苯(PCBs)污染特征及风险评估

杨彦<sup>1</sup>, 王宗庆<sup>1</sup>, 王琼<sup>2,3,4</sup>, 赵洁<sup>1</sup>, 于云江<sup>5,\*</sup>, 李定龙<sup>1</sup>

1. 常州大学 环境与安全工程学院, 常州 213164
2. 北京师范大学 水科学研究院, 北京 100875
3. 中国环境科学研究院, 北京 100012
4. 国家环境保护区域生态过程与功能评估重点实验室, 北京 100012
5. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655

收稿日期: 2013-07-01 录用日期: 2013-07-29

**摘要:** 多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是一组氯代烃类化合物,有较强的生物毒性效应。研究通过采集中国某典型电子垃圾拆解区手工拆解场和焚烧场不同环境介质(大气、土壤、饮用水、食物等)分析 15 种 PCBs 同系物的污染水平。利用主成分/因子分析方法分析不同拆解场 PCBs 的来源。根据世界卫生组织(WHO)推荐的毒性当量因子(TEFs)方法评价了两个拆解场环境介质中 8 种 PCBs 同系物的毒性。结果显示研究区大气、土壤、饮用水、农作物和农产品样品中 PCBs 同系物浓度均高于国际已有报道的同种介质中的 PCBs 污染水平,其中 PCB-047 和 PCB-171 污染最为严重。手工拆解场各介质 PCBs 同系物中 PCB-047、PCB-171 所占比例为 2% ~ 87%; 焚烧场各介质 PCBs 同系物中 PCB-047、PCB-171 所占比例为 2% ~ 90%; 来源分析表明除手工拆解场 PCB-126 和焚烧场 PCB-114 外,其余 PCBs 的来源具有相似性; 毒性当量(TEQ)评价结果显示区内大气  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  最高。环境介质中除红薯干外,  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  均是焚烧场高于手工拆解场,且  $\text{TEQ}_{\text{PCB-126}}$  和  $\text{TEQ}_{\text{PCB-169}}$  的毒性当量最高。

**关键词:** 电子垃圾拆解区; 多环境介质; PCBs; 污染水平; TEQ

**文章编号:** 1673-5897(2014)1-133-12 **中图分类号:** X171.5 **文献标识码:** A

## Characteristics and Environment Risk Assessment of PCBs in Multi-media Environment of the Electronic Waste Dismantling Venues

Yang yan<sup>1</sup>, Wang Zongqing<sup>1</sup>, Wang Qiong<sup>2,3,4</sup>, Zhao Jie<sup>1</sup>, Yu Yunjiang<sup>5,\*</sup>, Li Dinglong<sup>1</sup>

1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China
2. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
4. State Environment Protection Key Laboratory of State Environment Protection Key Laboratory of Regional Eco-process and Function Assessment, Beijing 100012, China
5. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China

Received 1 July 2013 accepted 29 July 2013

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(No: 21177119); 江苏省环保科研课题(No: 2012040)

**作者简介:** 杨彦(1984-),女,硕士,研究方向: 环境与健康; E-mail: yy129129@163.com

**\* 通讯作者:** (Corresponding author), E-mail: yuyj@craes.org.cn

**Abstract:** Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a group of chlorinated hydrocarbons, which have strong biological toxic effects. This study collected samples from multi-media environment (air, soil, drinking water, food, etc.) from a manually dismantling area and an incineration area of a typical e-waste recycling area in China and the levels of 15 PCB homologues were analyzed using principal component / factor method. The toxicity of PCBs homologues in two dismantling areas in environmental media was evaluated using toxic equivalency factors (TEFs) that were recommended by the World Health Organization (WHO). Results showed that PCB homologues concentrations in the atmosphere, soil, drinking water, crop and agricultural samples of the study area were higher than those in the same media which were reported previously, with the highest concentrations of PCB047 and PCB171. The proportion of PCB047, PCB171 in manual dismantling area were 2% to 87% and in incineration area is 2% ~ 90%. The source analysis showed that the source of the PCBs was similar except PCB126 in manual dismantling area and PCB114 in incineration area. The toxic equivalent (TEQ) evaluation results showed that the atmospheric  $\Sigma\text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  was highest in the region. The  $\Sigma\text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  in the environmental media of the incineration area were higher than those of manual dismantling area except the Dried Sweet Potato, and the toxicity equivalents of  $\text{TEQ}_{\text{PCB126}}$  and  $\text{TEQ}_{\text{PCB169}}$  were the highest.

**Keywords:** e-waste dismantling venue; multi-media environment; PCBs; pollution levels; TEQ

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是一组由多个氯原子取代联苯分子中氢原子而形成的氯代芳烃类的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 类物质, 共有 209 种同系物。20 世纪 30 年代开始, PCB 广泛用于电容器和变压器中的绝缘油、耐火增塑剂、液压油以及润滑剂、密封剂等的生产<sup>[1]</sup>。PCBs 具有生物蓄积性、急性毒性、高富集性且可远距离扩散, 国际上有大量的报道在各种环境介质中及野生动物、家禽、人类的机体组织中都检测出有 PCBs 存在<sup>[1-2]</sup>。与发达国家相比, 中国 PCBs 总体污染相对较轻<sup>[3-4]</sup>, 但有报道称, 电子垃圾拆解工地区域内血液、母乳中 PCBs 浓度甚至超过一些污染严重的工业地区<sup>[5]</sup>, 可见环境的 PCBs 污染通过食物链传递和富集对人体健康产生危害<sup>[6-8]</sup>。

选择浙江省台州某地为研究区。在 20 世纪 70 年代末, 该区就开始有人零星地从事拆解业, 其处理方法极为原始。经调查组 2010 年 7 月 ~ 10 月现场调研统计, 在该区域近 300 家村镇企业中, 约有 2/3 从事废旧回收加工业, 还有近百农户从事间歇性、家庭作坊式的废旧回收业, 每年处理大量来自美国、欧洲、韩国以及中国内地的电子垃圾。本研究通过对该电子垃圾拆解区各种环境介质 (大气、土壤、饮用水、农作物、农产品等) 中 PCBs 的含量调查并分析了可能来源, 旨在了解电子垃圾拆解区的 PCBs 污染水平和相对毒性, 为保护当地生态系统和人体健康提供理论依据。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 研究区概况

台州位于浙江省沿海中部, 市中心处北纬 28 度, 东

经 122 度, 属亚热带季风气候型, 四季分明, 气候温和, 温湿适中。全市陆地面积 9 411 平方千米, 浅海面积 8 万平方千米, 人口 546.62 万。市区由椒江、黄岩、路桥 3 个区组成, 辖临海、温岭 2 个县级市和玉环、天台、仙居、三门 4 个县。大陆海岸线 745 千米, 占浙江省的 28%。全市居民以米食、红薯为主食, 主要食用肉类为猪肉和鸡肉, 生活习惯较为一致。

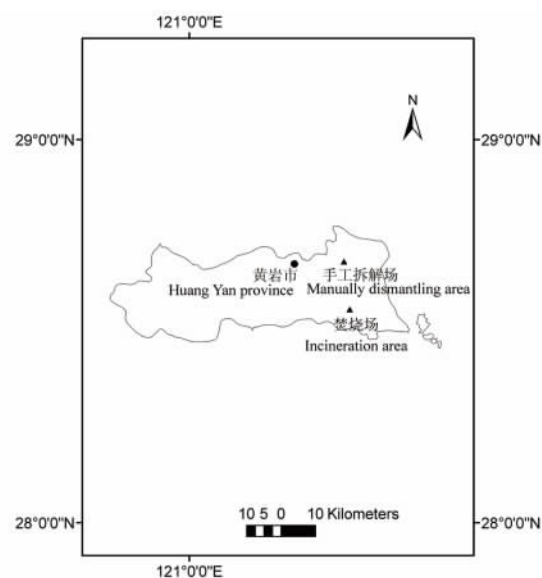


图 1 采样点区位图

Fig. 1 Sampling point location map

### 1.2 样品的采集与制备

根据不同环境介质采样布点规范和原则<sup>[9-12]</sup>, 在拆解区选取的每块相距 200 m 的 60 块田地 (水

稻田 30 块、红薯田 30 块)上,采集 0~20 cm 表层土样品,每块土地上生长的农作物(水稻、红薯)样品,拆解区地下饮用水(近井面、井中、井底)样品,农畜牧(鸡肉、猪肉)样品,大气(颗粒相( $PM_{10}$ )、气相)样品,共 5 种。其中水稻田、红薯田土样各 30 个,水稻、红薯干样品共 50 个,近井面、井中及井底饮用水共 34 个,鸡肉、猪肉样品各 4 个,大气样品共 30 个,共计 182 个样品。

拆解区地下饮用水的采集是用自制的采样容器直接放入井中分别在近井面、井中及井底处进行采集;农畜牧样品采集是从拆解区农户家中购买自养家禽肉;使用大流量采样器在拆解区不同采样点分批采集大气样品,使用石英滤膜(QFFs, 20.3 cm $\times$ 25.4 cm, Whatman)和聚氨酯泡沫(polyurethane foam, 6.5 cm $\times$ 7.5 cm)分别采集大气中颗粒相( $PM_{10}$ )和气相样品,采样流速约为 0.3~0.5 m<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>,采样时间约为 16 h。

样品运回实验室后,将采集到的土样自然风干,压碎,剔除杂物,经低温冷冻干燥处理后进行四分法处理,使其全部通过 2 mm 孔径的筛子,于 4℃ 保存待分析。将水样保存在干净的棕色瓶中,于 4℃ 保存,并于 72 h 内完成萃取,萃取后 40 d 内完成分析。将肉类瘦肉部分用不锈钢刀割下,切成小块,用搅拌机搅碎后冷冻干燥恒重,磨成细粉后于 -20℃ 保存待分析。植物样品,用蒸馏水充分漂洗,置于 60℃ 烘箱干燥 12 h 备用;将采集大气样的滤膜 QFFs 放在铝箔和密封袋中低温(-20℃)保存待分析。聚氨酯泡沫 PUF 采样前用二氯甲烷(DCM)进行抽提 72 h 后存放于干净的聚乙烯密封袋中,采样后的 PUF 使用处理干净的滤纸包裹后放入密封袋中,样品拿回实验室之后低温(-20℃)保存待分析。

### 1.3 多环境介质中 PCBs 浓度测定

1.3.1 土样 称取 20 g 经处理后的土样,置于索氏抽提器中,加入回收率指示物<sup>13</sup>C-PCB141 和<sup>13</sup>C-PCB209。用 250 mL 正己烷/丙酮(体积比为 1:1)混合溶剂索氏抽提 72 h。将抽滤液经无水硫酸钠过滤,旋转蒸发至 2~3 mL,用酸/碱性硅胶-氧化铝复合层析柱净化。用 70 mL 的正己烷混合溶剂淋洗并收集,收集后的淋溶液浓缩转移到 2 mL 的棕色样品瓶,用微弱的氮气吹干后定容至 100  $\mu$ L,样品放于 4℃ 保存待分析。

1.3.2 饮用水样品 量取 1 L 水样倒入分液漏斗中,取 60 mL 正己烷,倒入采样瓶中清洗后,倒入分液

漏斗,加入回收率指示物,摇动 1 min 静置分层后收集有机层于三角烧瓶,另外再以 60 mL 正己烷重复萃取一次,合并有机层。萃取液用微弱的氮气吹干后定容至 1 mL 左右,样品放于 4℃ 冰箱待分析。用硫酸净化萃取液,以减少有机氯或有机磷农药对目标化合物检测的干扰。最后将萃取液浓缩至 0.5 mL,并用硅酸镁进一步去除萃取液中残留有机氯农药。

1.3.3 鸡肉、猪肉样品 称取样品粉末 20 g,置于索氏抽提器中,加入回收率指示物,用 250 mL 正己烷/丙酮(体积比为 1:1)混合溶剂索氏抽提 72 h。75% 抽提液浓缩到 1 mL,在凝胶渗透色谱(GPC,填料为 200~400 目的 S-X3 生物珠)上,用 115 mL 正己烷/二氯甲烷淋洗去除脂肪,后收集 115~280 mL 组分,然后用 300 mL 溶剂冲洗色谱柱。将收集的组分浓缩后,用硅胶-氧化铝复合层析柱提纯净化。用 70 mL 的正己烷/二氯甲烷(体积比为 1:1)混合溶剂淋洗、收集,该组分加内标<sup>13</sup>C-PCB208 后浓缩、转移到 2 mL 的棕色样品瓶,用微弱的氮气吹干后定容至 100  $\mu$ L,样品放于 4℃ 冰箱待分析。

1.3.4 大米、红薯干样品 称取 20 g 已粉碎的植物样,置于索氏抽提器中,加入回收率指示物,用 250 mL 正己烷/丙酮(体积比为 1:1)混合溶剂索氏抽提 72 h。将抽滤液经无水硫酸钠过滤,旋转蒸发至 2~3 mL,用酸/碱性硅胶-氧化铝复合层析柱净化。用 70 mL 的正己烷混合溶剂淋洗并收集,收集后的淋溶液浓缩转移到 2 mL 的棕色样品瓶,用微弱的氮气吹干后定容至 100  $\mu$ L,样品放于 4℃ 保存待分析。

大气样品 称取 20 g QFFs 和 PUFs 样品,置于索氏抽提器中,加入回收率指示物<sup>13</sup>C-PCB141 和<sup>13</sup>C-PCB209 后,再加入铜片用于脱硫,然后用丙酮/正己烷(体积比为 1:1)索氏抽提 72 h。抽提液经旋转蒸发并转换溶剂为正己烷后浓缩至约 2 mL 时,用微弱的氮气吹干后定容至 100  $\mu$ L,样品放于 4℃ 保存待分析。

### 1.4 仪器分析

PCBs 的测定在电子冲击离子源(EI)气相色谱—质谱联用仪(6890N-5975, Agilent, 上海)上完成。以高纯度氮气(纯度 99.99%)为载气,进样口温度 280℃,1  $\mu$ L 无分流进样,离子源温度为 230℃,采用选择离子模式(SIM),选择离子为分子离子。色谱柱为 DB-5MS(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m, J&W Scientific, USA),载气柱流速为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,反应气柱流速为 60 mL·

min<sup>-1</sup>。柱温箱采用程序升温: 110 ℃保留 1 min 后,以 10 ℃·min<sup>-1</sup>升至 200 ℃,再以 1 ℃·min<sup>-1</sup>升至 250 ℃,然后以 8 ℃·min<sup>-1</sup>升至 290 ℃,保留 10 min,最后 300 ℃下运行 10 min。

### 1.5 质量控制与质量保证

实验过程中采用美国环保署(US EPA)推荐的质量控制方法,所有数据经过严格的质量控制。在进行样品分析的同时,进行方法空白、基质加标及样品平行样分析,每 6 个样品做 1 个方法空白,每个样品做 3 个平行样分析,对标准物和样品作多次重复分析。采用 PCBs (PCB-001、PCB-005、PCB-029、PCB-047、PCB-77、PCB-098、PCB-105、PCB-114、PCB-123、PCB-126、PCB-154、PCB-167、PCB-169、PCB-171、PCB-189)混标(购自北京赛福莱特科技有限公司),用内标法绘制工作曲线,除个别化合物外,校正曲线的相关系数均 > 0.99。回收率指示物<sup>13</sup> C-PCB141 和<sup>13</sup> C-PCB209 的回收率都在 89% ~ 112% 之间,3 个平行样分析相对标准偏差(RSD) < 5.0%,均符合样品分析要求。索氏提取法和气象色谱仪测试方法精密度良好。对 5 倍信噪比浓度的标样平行分析 6 次,取其标准偏差 S,以 3.36S 为仪器检出限(IDL)。采用该方法得出,PCBs 的仪器检出限为 0.4 ~ 3.0 pg。根据仪器检出限,将 6 g 干燥的固体样品处理后定容至体积为 100 μL 为基准,PCBs 的方法检出限为 10 ~ 76.5 pg·g<sup>-1</sup>(以干重计)。

### 1.6 PCBs 毒性当量计算

采用毒性当量因子(Toxic Equivalency Factors,简称 TEFs)进行 PCBs 的生态风险评价。TEFs 自 1988 年提出后,已被美国、加拿大、英国、荷兰等国采用,可

以用来表示 DL-PCBs 的毒性。TEFs 方法使用污染物的 TEF 值与其质量分数的乘积表示其毒性当量(toxic equivalency,简称 TEQ)浓度。在国际上 TEQ 方法广泛应用于水体、大气、沉积物、鱼类等<sup>[13-16]</sup>介质中 PCBs、PCDDs 和 PSHs 的毒性评价中,其计算公式如下:

$$\text{TEQs} = \sum_{i=1}^n C_i \times \text{TEF}_i \quad (1)$$

式中: TEQs 为总毒性当量; C<sub>i</sub> 为 PCB 同系物 i 的浓度; TEF<sub>i</sub> 为 PCB 同系物 i 的 WHO-TEF。

根据世界卫生组织(WHO)2005 年规定的 TEFs 值<sup>[17]</sup>见表 1。计算电子垃圾拆解区多环境介质中 PCBs 毒性当量。

## 2 结果(Results)

2.1 电子垃圾拆解区各环境介质中 PCBs 的污染水平  
研究区各环境介质中 PCBs 同系物的检出率及污染水平见表 2。不同介质中 PCBs 各同系物所占比例见图 2。

表 1 WHO 2005 规定的 PCBs 的 TEF 值

Table 1 TEF values of PCBs required by WHO 2005

| PCBs                              | TEF     |
|-----------------------------------|---------|
| 3,3',4,4'-tetraCB (PCB 77)        | 0.0001  |
| 2,3,3',4,4'-pentaCB(PCB 105)      | 0.00003 |
| 2,3,4,4',5-pentaCB(PCB 114)       | 0.00003 |
| 2',3,4,4',5-pentaCB(PCB 123)      | 0.00003 |
| 3,3',4,4',5-pentaCB (PCB 126)     | 0.1     |
| 2,3',4,4',5,5'-hexaCB(PCB 167)    | 0.00003 |
| 3,3',4,4',5,5'-hexaCB(PCB 169)    | 0.03    |
| 2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB(PCB 189) | 0.00003 |

表 2 各种环境介质中 PCB 各同系物的浓度

Table 2 Concentrations of various environmental media fellow PCB

|                                          |                  | 饮用水/<br>(mg•L <sup>-1</sup> )         | 土壤/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> )   | 大气/<br>( mg•m <sup>-3</sup> )  | 红薯干/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> )                  | 大米/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> )   | 鸡肉/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> )      | 猪肉/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> )   |             |
|------------------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------|
| 多氯联苯<br>PCBs                             |                  | Drink water/<br>(mg•L <sup>-1</sup> ) | Soil/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> ) | Air/<br>( mg•m <sup>-3</sup> ) | Candied sweet potato/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> ) | Rice/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> ) | Chicken/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> ) | Pork/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> ) |             |
|                                          | PCB-001          | x ± s                                 | 0.24 ± 0.12                     | 54.69 ± 7.62                   | 980.71 ± 13.2                                   | 2.41 ± 1.30                     | 0.86 ± 0.61                        | 51.65 ± 6.88                    | 0.25 ± 0.16 |
| 手工拆解场<br>Manually<br>dismantling<br>area | 检出率%             |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       | 100                             | 92.9                           | 100                                             | 100                             | 100                                | 98.6                            | 100         |
|                                          | PCB-005          | x ± s                                 | 0.5 ± 0.33                      | 37.9 ± 9.52                    | 620.16 ± 43.8                                   | 3.41 ± 1.03                     | 3.24 ± 0.95                        | 33.69 ± 5.13                    | 0.37 ± 0.11 |
|                                          | 检出率%             |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       | 100                             | 93.33                          | 100                                             | 54.8                            | 100                                | 100                             | 100         |
|                                          | PCB-029          | x ± s                                 | 0.48 ± 0.18                     | 58.63 ± 9.15                   | 541.96 ± 51.2                                   | 3.11 ± 1.12                     | 3.03 ± 1.36                        | 28.17 ± 4.10                    | 0.15 ± 0.11 |
| 检出率%                                     |                  |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
| Detection rate/%                         |                  | 100                                   | 86.79                           | 100                            | 100                                             | 65                              | 100                                | 100                             |             |

(续表 1)

| 多氯联苯                                     |                  | 饮用水/<br>(mg·L <sup>-1</sup> )         | 土壤/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> )   | 大气/<br>( mg·m <sup>-3</sup> )  | 红薯干/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> )                  | 大米/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> )   | 鸡肉/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> )      | 猪肉/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> )   |
|------------------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| PCBs                                     |                  | Drink water/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | Soil/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Air/<br>( mg·m <sup>-3</sup> ) | Candied sweet potato/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Rice/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Chicken/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Pork/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) |
| PCB-047                                  | x ± s            | 13.15 ± 2.14                          | 2397.01 ± 72.66                 | 479.27 ± 56.3                  | 3.1 ± 1.32                                      | 9.74 ± 5.18                     | 7.83 ± 2.75                        | 0.05 ± 0.13                     |
|                                          | 检出率%             | 100                                   | 96.55                           | 100                            | 78.8                                            | 54                              | 100                                | 100                             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
| PCB-77                                   | x ± s            | 0.15 ± 0.17                           | 8.79 ± 3.12                     | 96.9 ± 14.12                   | 1.29 ± 0.12                                     | 0.99 ± 0.14                     | 10.41 ± 1.42                       | 0.12 ± 0.22                     |
|                                          | 检出率%             | 56.56                                 | 98                              | 100                            | 100                                             | 21.4                            | 100                                | 100                             |
|                                          | Detection rate/  |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
| PCB-098                                  | x ± s            | 0.06 ± 0.13                           | 79.01 ± 1.13                    | 168.77 ± 22.1                  | 1.39 ± 1.12                                     | 1.57 ± 0.98                     | 1.31 ± 0.92                        | 0.04 ± 0.04                     |
|                                          | 检出率%             | 86.12                                 | 94                              | 100                            | 78                                              | 100                             | 82                                 | 100                             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
| PCB-105                                  | x ± s            | 0.04 ± 0.01                           | 30.61 ± 1.82                    | 62.52 ± 2.83                   | 0.24 ± 0.13                                     | 1.46 ± 0.19                     | 0.45 ± 0.22                        | —                               |
|                                          | 检出率%             | 100                                   | 96                              | 100                            | 100                                             | 100                             | 100                                | ND                              |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
| PCB-114                                  | x ± s            | 0.05 ± 0.12                           | 4.97 ± 2.12                     | 100.09 ± 11.6                  | 1.21 ± 0.74                                     | 9.41 ± 2.14                     | 1.53 ± 1.16                        | 0.04 ± 0.12                     |
|                                          | 检出率%             | 78.68                                 | 97.63                           | 89.2                           | 100                                             | 100                             | 100                                | 100                             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
| PCB-123                                  | x ± s            | 0.15 ± 0.18                           | 7.11 ± 2.67                     | 48.32 ± 12.4                   | 5.03 ± 3.12                                     | 1.43 ± 1.12                     | 16.87 ± 3.63                       | —                               |
|                                          | 检出率%             | 52.36                                 | 100                             | 100                            | 100                                             | 100                             | 100                                | ND                              |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
| PCB-126                                  | x ± s            | —                                     | —                               | —                              | 2.17 ± 1.14                                     | 2.47 ± 1.35                     | 11.85 ± 2.23                       | —                               |
|                                          | 检出率%             | ND                                    | ND                              | ND                             | 65                                              | 100                             | 100                                | ND                              |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
| 手工拆解场<br>Manually<br>dismantling<br>area | PCB-154          | x ± s                                 | 0.02 ± 0.12                     | 10.13 ± 1.89                   | 31.99 ± 5.16                                    | 0.23 ± 0.17                     | 4.15 ± 0.672                       | 0.35 ± 0.11                     |
|                                          |                  | 检出率%                                  | 100                             | 100                            | 86.79                                           | 100                             | 98.62                              | 43.22                           |
|                                          |                  | Detection rate/%                      |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
|                                          | PCB-167          | x ± s                                 | 0.19 ± 0.09                     | 2.66 ± 0.98                    | 132.36 ± 12.1                                   | 0.83 ± 0.32                     | 3.3 ± 1.1                          | 9.16 ± 1.31                     |
|                                          |                  | 检出率%                                  | 42.1                            | 63.3                           | 100                                             | 100                             | 99.23                              | 100                             |
|                                          |                  | Detection rate/%                      |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
|                                          | PCB-169          | x ± s                                 | 0.17 ± 0.08                     | 14.3 ± 3.11                    | 79.55 ± 12.12                                   | 0.48 ± 0.15                     | 0.75 ± 0.17                        | 2.38 ± 0.98                     |
|                                          |                  | 检出率%                                  | 100                             | 100                            | 100                                             | 86.79                           | 100                                | 100                             |
|                                          |                  | Detection rate/%                      |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
|                                          | PCB-171          | x ± s                                 | 12.81 ± 3.12                    | 8522.52 ± 103.1                | 8307.7 ± 98.5                                   | 58.93 ± 9.15                    | 370.77 ± 11.12                     | 94.77 ± 15.2                    |
|                                          |                  | 检出率%                                  | 93.33                           | 100                            | 54.8                                            | 100                             | 100                                | 100                             |
|                                          |                  | Detection rate/%                      |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
|                                          | PCB-189          | x ± s                                 | 0.07 ± 0.02                     | 1.44 ± 0.33                    | 30.79 ± 5.1                                     | 0.3 ± 0.08                      | —                                  | —                               |
|                                          |                  | 检出率%                                  | 100                             | 86.79                          | 100                                             | 100                             | ND                                 | ND                              |
|                                          |                  | Detection rate/%                      |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
|                                          | Σ PCBs           |                                       | 28.08                           | 11229.78                       | 11681.11                                        | 84.13                           | 413.18                             | 270.42                          |
|                                          | PCB-001          | x ± s                                 | 0.29 ± 0.12                     | 56.04 ± 0.12                   | 980.46 ± 0.12                                   | 2.54 ± 0.12                     | 0.73 ± 0.12                        | 51.91 ± 0.12                    |
|                                          |                  | 检出率%                                  | 100                             | 100                            | 97.3                                            | 100                             | 100                                | 86.32                           |
|                                          |                  | Detection rate/%                      |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |
|                                          | PCB-005          | x ± s                                 | 0.6 ± 0.12                      | 36.55 ± 0.12                   | 619.78 ± 0.12                                   | 3.93 ± 0.12                     | 3.39 ± 0.12                        | 34.73 ± 0.12                    |
|                                          |                  | 检出率%                                  | 100                             | 98.62                          | 100                                             | 43.22                           | 100                                | 100                             |
|                                          |                  | Detection rate/%                      |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |

(续表 1)

| 多氯联苯                                     |                  | 饮用水/<br>(mg•L <sup>-1</sup> )         | 土壤/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> )   | 大气/<br>( mg•m <sup>-3</sup> )  | 红薯干/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> )                  | 大米/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> )   | 鸡肉/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> )      | 猪肉/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> )   |             |
|------------------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------|
| PCBs                                     |                  | Drink water/<br>(mg•L <sup>-1</sup> ) | Soil/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> ) | Air/<br>( mg•m <sup>-3</sup> ) | Candied sweet potato/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> ) | Rice/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> ) | Chicken/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> ) | Pork/<br>(mg•kg <sup>-1</sup> ) |             |
| PCB-029                                  | x ± s            | 0.64 ± 0.13                           | 60.13 ± 9.18                    | 541.81 ± 32.12                 | 3.37 ± 0.75                                     | 3.14 ± 0.97                     | 28.69 ± 4.14                       | 0.04 ± 0.02                     |             |
|                                          | 检出率%             | 100                                   | 99.23                           | 100                            | 100                                             | 33.5                            | 100                                | 100                             |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
| PCB-047                                  | x ± s            | 13.35 ± 1.12                          | 2410.51 ± 210.1                 | 479.22 ± 32.2                  | 3.43 ± 0.98                                     | 10.02 ± 2.45                    | 8.49 ± 2.03                        | 0.06 ± 0.03                     |             |
|                                          | 检出率%             | 100                                   | 97.33                           | 100                            | 92                                              | 33                              | 100                                | 100                             |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
| PCB-77                                   | x ± s            | 0.28 ± 0.12                           | 10.14 ± 2.34                    | 97.27 ± 12.6                   | 2.43 ± 0.76                                     | 3.02 ± 0.74                     | 11.69 ± 1.16                       | 0.16 ± 0.09                     |             |
|                                          | 检出率%             | 63.26                                 | 100                             | 100                            | 98                                              | 39.1                            | 100                                | 100                             |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
| PCB-098                                  | x ± s            | 0.17 ± 0.13                           | 80.36 ± 7.65                    | 168.74 ± 20.13                 | 1.59 ± 0.72                                     | 1.74 ± 0.84                     | 1.71 ± 0.84                        | 0.05 ± 0.03                     |             |
|                                          | 检出率%             | 100                                   | 86.55                           | 100                            | 78                                              | 100                             | 70                                 | 100                             |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
| PCB-105                                  | x ± s            | 0.38 ± 0.16                           | 31.96 ± 3.83                    | 62.56 ± 7.12                   | 0.37 ± 0.15                                     | 1.59 ± 0.54                     | 0.71 ± 0.34                        | 0.01 ± 0.01                     |             |
|                                          | 检出率%             | 100                                   | 89.88                           | 100                            | 98                                              | 100                             | 100                                | 100                             |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
| PCB-114                                  | x ± s            | 0.25 ± 0.13                           | 5.32 ± 1.14                     | —                              | 1.73 ± 0.65                                     | 9.89 ± 1.07                     | 1.57 ± 0.76                        | 0.05 ± 0.02                     |             |
|                                          | 检出率%             | 91                                    | 91.89                           | ND                             | 91                                              | 100                             | 100                                | 100                             |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
| 手工拆解场<br>Manually<br>dismantling<br>area | PCB-123          | x ± s                                 | 1.26 ± 0.72                     | 8.46 ± 0.92                    | 49.3 ± 5.16                                     | 5.29 ± 0.98                     | 0.6 ± 0.21                         | 17.39 ± 1.21                    | —           |
|                                          |                  | 检出率%                                  | 49.88                           | 100                            | 100                                             | 100                             | 98.26                              | 100                             | ND          |
|                                          |                  | Detection rate/%                      |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
|                                          | PCB-126          | x ± s                                 | 0.68 ± 0.13                     | 4.66 ± 1.12                    | 91.3 ± 2.03                                     | —                               | 4.09 ± 0.87                        | 12.31 ± 1.14                    | —           |
|                                          |                  | 检出率%                                  | 25                              | 61                             | 45.2                                            | ND                              | 100                                | 100                             | ND          |
|                                          |                  | Detection rate/%                      |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
|                                          | PCB-154          | x ± s                                 | 0.03 ± 0.02                     | 11.48 ± 1.12                   | 31.97 ± 3.08                                    | 0.41 ± 0.14                     | 5.23 ± 0.98                        | 0.57 ± 0.33                     | 0.07 ± 0.03 |
|                                          |                  | 检出率%                                  | 100                             | 100                            | 99.23                                           | 100                             | 93.33                              | 100                             | 54.8        |
|                                          |                  | Detection rate/%                      |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
|                                          | PCB-167          | x ± s                                 | —                               | —                              | 132.48 ± 13.14                                  | 1.16 ± 0.76                     | 3.53 ± 0.56                        | 9.82 ± 0.83                     | 0.17 ± 0.07 |
|                                          | 检出率%             | ND                                    | ND                              | 100                            | 86.79                                           | 100                             | 100                                | 100                             |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
| PCB-169                                  | x ± s            | 0.43 ± 0.18                           | 16.05 ± 2.16                    | 79.61 ± 7.12                   | 0.91 ± 0.22                                     | 1.15 ± 0.55                     | 3.24 ± 0.62                        | 0.03 ± 0.02                     |             |
|                                          | 检出率%             | 100                                   | 100                             | 100                            | 99.23                                           | 100                             | 100                                | 100                             |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
| PCB-171                                  | x ± s            | 31.87 ± 3.42                          | 8523.87 ± 97.42                 | 8307.95 ± 87.12                | 59.76 ± 9.15                                    | 370.62 ± 46.12                  | 96.44 ± 9.83                       | 1.12 ± 0.76                     |             |
|                                          | 检出率%             | 98.62                                 | 100                             | 43.22                          | 100                                             | 100                             | 100                                | 100                             |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
| PCB-189                                  | x ± s            | 2.21 ± 0.54                           | 2.29 ± 0.76                     | 30.91 ± 2.32                   | 0.63 ± 0.32                                     | 6.36 ± 1.54                     | 0.46 ± 0.52                        | 0.02 ± 0.01                     |             |
|                                          | 检出率%             | 100                                   | 99.23                           | 100                            | 87.3                                            | 93.33                           | 65.1                               | 54.8                            |             |
|                                          | Detection rate/% |                                       |                                 |                                |                                                 |                                 |                                    |                                 |             |
|                                          | Σ PCBs           | 52.43                                 | 11257.83                        | 11673.35                       | 87.56                                           | 425.1                           | 279.73                             | 2.39                            |             |

注: "—"和 ND 表示未检出。

Note: "—"and ND indicates not detected.

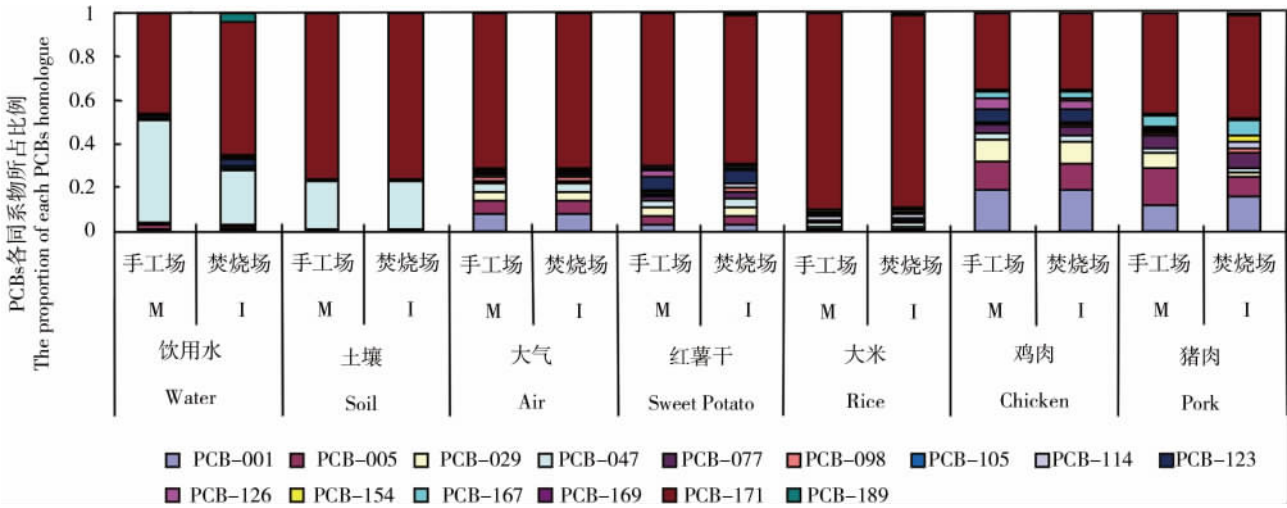


图 2 电子垃圾拆解场各环境介质  $\rho$  (PCBs) 构成比例

注: M 和 I 分别代表手工场和焚烧场。

Fig. 2 Composition ratio of each environmental medium  $\rho$  (PCBs) in e-waste dismantling market

Note: M and I represent manually dismantling area and incineration area.

电子垃圾拆解场各环境介质中 PCBs 各同系物浓度见表 1。低氯联苯(1Cl、2Cl、3Cl、4Cl 和 5Cl)和高氯联苯(6Cl 和 7Cl)在各环境介质中均有不同程度的检出,其中低氯联苯(1Cl、2Cl、3Cl、4Cl)在的检出率在 21.4% ~ 100% 之间。五氯联苯除 PCB-105、PCB-114、PCB-123 和 PCB-126 在部分环境介质中未检出外,其他检出率在 25% ~ 100% 之间;六氯联苯除 PCB-167 在焚烧场的饮用水和土壤中未检出外,其余同系物在各个环境介质中的检出率为 42.1% ~ 100%;七氯联苯除 PCB-189 在手工拆解场的大米和鸡肉中未检出外,其余同系物在各个环境介质中的检出率在 43.22% ~ 100% 之间。

本研究分析了电子垃圾手工拆解场和焚烧场 7 种环境介质(饮用水、土壤、大气、红薯干、大米、鸡肉、猪肉)中 15 种 PCBs 同系物的污染水平。焚烧场各环境介质中  $\Sigma$  PCBs 含量略高于手工拆解场 1.00 ~ 1.87 倍。手工拆解场和焚烧场饮用水中检出的 PCBs 各同系物中 PCB-171 含量均是最高,分别为  $13.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $31.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,其次均为 PCB-47,含量分别为  $12.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $13.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。手工拆解场土壤、大气、红薯干、大米、鸡肉 5 种介质中检出的 PCBs 各同系物中 PCB-171 含量均为最高,浓度分别为  $8522.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $8307.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $58.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $370.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $94.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,其次各介质中含量较高的分别为 PCB-047、PCB-001、PCB-

123、PCB-047、PCB-001,而焚烧场中同系物分布情况类似。

不同拆解场、不同环境介质中 PCBs 同系物所占比例见图 1。手工拆解场饮用水和鸡肉中 PCBs 以低氯联苯为主,土壤、大气、红薯干、大米及猪肉中 PCBs 以高氯代(6Cl 和 7Cl)为主,其中饮用水中 PCB-47 所占比例最高为 47%,其次是 PCB-171 为 46%;土壤、大气、红薯干、大米、鸡肉、猪肉中 PCB-171 所占比例最高,分别为 76%、71%、70%、90%、35%、45%,其次分别是 PCB-047、PCB-001、PCB-123、PCB-047、PCB-001、PCB-005,所占比例分别为 21%、8%、6%、2%、19%、17%。焚烧场的饮用水、土壤、大气、红薯干、大米及猪肉中 PCBs 以高氯联苯(6Cl 和 7Cl)为主,鸡肉中以低氯联苯(1Cl、2Cl、3Cl、4Cl 和 5Cl)为主,其中,饮用水、土壤、大气、红薯干、大米、鸡肉和猪肉中 PCB-171 所占比例均最高,分别为 76%、71%、70%、90%、35%、45%、47%,其次分别是 PCB-047、PCB-047、PCB-001、PCB-123、PCB-047、PCB-001,所占比例分别为 25%、21%、8%、6%、2%、19%、16%。

## 2.2 电子垃圾拆解场中 PCBs 来源

利用 SPSS 软件分别对研究区两个拆解场 PCBs 各同系物进行相关性及因子分析,结果见表 3 和图 3 ~ 图 4。



表3 各 PCBs 之间 Person 相关系数矩阵

Table 1 Person of the correlation matrix between PCBs

|                                    | PCBs    | PCB-001 | PCB-005 | PCB-029 | PCB-047 | PCB-77  | PCB-098 | PCB-105 | PCB-114 | PCB-123 | PCB-126 | PCB-154 | PCB-167 | PCB-169 | PCB-171 |
|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 手工拆解场<br>Manually dismantling area | PCB-005 | 1.000** | 1       |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-029 | 0.999** | 0.999** | 1       |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-047 | 0.076   | 0.079   | 0.127   | 1       |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-77  | 0.998** | 0.999** | 0.998** | 0.096   | 1       |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-105 | 0.905** | 0.907** | 0.926** | 0.490   | 0.910** | 1.000** | 1       |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-114 | 0.994** | 0.994** | 0.992** | 0.057   | 0.990** | 0.903** | 0.896** | 1       |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-123 | 0.958** | 0.958** | 0.957** | 0.081   | 0.971** | 0.867*  | 0.858*  | 0.935** | 1       |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-126 | -0.206  | -0.206  | -0.221  | -0.291  | -0.164  | -0.337  | -0.341  | -0.242  | 0.063   | 1       |         |         |         |         |
|                                    | PCB-154 | 0.958** | 0.959** | 0.970** | 0.321   | 0.959** | 0.980** | 0.978** | 0.963** | 0.900** | -0.313  | 1       |         |         |         |
|                                    | PCB-167 | 0.999** | 0.999** | 0.995** | 0.031   | 0.997** | 0.894** | 0.885** | 0.995** | 0.959** | -0.182  | 0.948** | 1       |         |         |
|                                    | PCB-169 | 0.991** | 0.992** | 0.997** | 0.203   | 0.991** | 0.958** | 0.953** | 0.985** | 0.944** | -0.261  | 0.984** | 0.984** | 1       |         |
|                                    | PCB-171 | 0.666   | 0.669   | 0.704   | 0.793*  | 0.679   | 0.912** | 0.920** | 0.653   | 0.636   | -0.368  | 0.830*  | 0.632   | 0.757*  | 1       |
|                                    | PCB-189 | 0.999** | 0.999** | 0.997** | 0.075   | 0.994** | 0.914** | 0.906** | 0.996** | 0.942** | -0.254  | 0.960** | 0.997** | 0.991** | 0.667   |
| 焚烧场<br>Incineration area           | PCB-005 | 1.000** | 1       |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-029 | 0.999** | 0.999** | 1       |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-047 | 0.076   | 0.076   | 0.129   | 1       |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-77  | 0.998** | 0.998** | 0.998** | 0.100   | 1       |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-098 | 0.911** | 0.911** | 0.932** | 0.478   | 0.917** | 1       |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-105 | 0.898** | 0.898** | 0.920** | 0.505   | 0.905** | 0.999** | 1       |         |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-114 | -0.317  | -0.314  | -0.298  | 0.257   | -0.295  | -0.162  | -0.139  | 1       |         |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-123 | 0.956** | 0.957** | 0.956** | 0.104   | 0.971** | 0.873*  | 0.860*  | -0.343  | 1       |         |         |         |         |         |
|                                    | PCB-126 | 0.996** | 0.996** | 0.993** | 0.044   | 0.998** | 0.892** | 0.878** | -0.297  | 0.969** | 1       |         |         |         |         |
|                                    | PCB-154 | 0.944** | 0.945** | 0.959** | 0.352   | 0.948** | 0.980** | 0.977** | -0.075  | 0.887** | 0.933** | 1       |         |         |         |
|                                    | PCB-167 | 0.997** | 0.997** | 0.992** | 0.008   | 0.995** | 0.880** | 0.866*  | -0.316  | 0.955** | 0.997** | 0.925** | 1       |         |         |
|                                    | PCB-169 | 0.989** | 0.989** | 0.996** | 0.219   | 0.990** | 0.961** | 0.952** | -0.262  | 0.946** | 0.980** | 0.978** | 0.977** | 1       |         |
|                                    | PCB-171 | 0.667   | 0.667   | 0.706   | 0.792*  | 0.683   | 0.915** | 0.927** | 0.028   | 0.651   | 0.640   | 0.846*  | 0.615   | 0.768*  | 1       |
| PCB-189                            | 0.977** | 0.977** | 0.974** | 0.042   | 0.971** | 0.882** | 0.871*  | -0.154  | 0.897** | 0.973** | 0.947** | 0.978** | 0.965** | 0.636   |         |

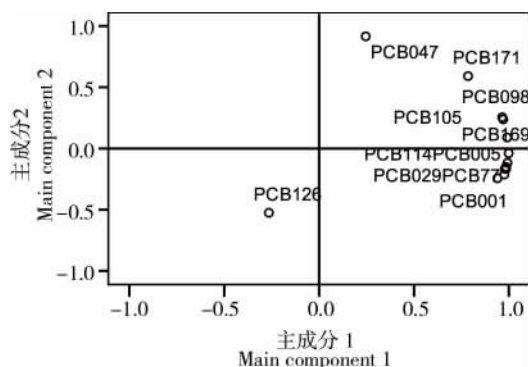


图3 手工拆解场各 PCBs 单体荷载示意图

Fig. 3 The monomer load schematic diagram of PCBs in manually dismantling area

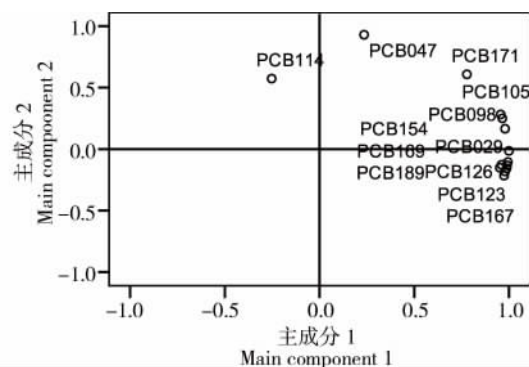


图4 焚烧场各 PCBs 单体荷载示意图

Fig. 4 The monomer load schematic diagram of PCBs in incineration area

从表3可以看出,手工拆解场和焚烧场情况相似,手工拆解场各介质中除 PCB-126 外,焚烧场各介质中除 PCB-114 外,其余低氯联苯各组分之间存在显著相关性,表明低氯联苯污染源可能相同;高氯联苯(PCB-154、PCB-167、PCB-169 和 PCB-171)各组分之间也表现为显著相关,说明其来源具有相似性。

对研究区手工拆解场和焚烧场 PCBs 各组分进

行因子分析,提取特征值大于 1.0 的因子,分别得到两个主成分,其中手工拆解场方差贡献率分别为 81.71%、12.31%。累积方差贡献率为 94.02%,各单体组分的荷载分布如图 3。低氯联苯(PCB-001、PCB-005、PCB-029、PCB-047、PCB-77、PCB-098、PCB-105、PCB-114 和 PCB-123)以及高氯联苯(PCB-154、PCB-167、PCB-169 和 PCB-171)在主成分 1 上的荷载为 0。



785 ~ 0.992。载荷较高且在相关系数矩阵中也表现出显著性相关(表 3),表明高氯联苯和低氯联苯(除 PCB-126)的变化具有极强的相似性,其污染来源存在相似性。PCB-126 在主成分 1 上的载荷为-0.265,说明其污染来源与其他同系物来源存在差异。低氯联苯(PCB-001、PCB-005、PCB-029、PCB-047、PCB-77、PCB-098、PCB-105、PCB-114、PCB-123 和 PCB-126)以及高氯联苯(PCB-154、PCB-167、PCB-169 和 PCB-171)在主成分 2 上的载荷为-0.039 ~ 0.916,仅 PCB-047 和 PCB-171 为较高的正荷载,其余同系物荷载较低,表明 PCB-047 和 PCB-171 污染来源存在相似性,其余同系物来源存在差异。

焚烧场的方差贡献率分别为 81.18%、12.86%,累积方差贡献率为 94.04%,各单体组分的载荷分布如图 4。PCBs 在主成分 1 上的载荷为 0.235 ~ 0.999,除 PCB-047 和 PCB-114 荷载较低外,其余同系物荷载在 0.778 ~ 0.999,说明焚烧场 PCBs 除 PCB-047 和 PCB-114 外,其余同系物的来源具有相似性。PCB-114 在主成分 1 上的载荷为-0.253,说明其污染来源与其他同系物来源存在差异。PCBs 在主成分 2 上的载荷为-0.015 ~ 0.93,仅 PCB-047、PCB-114 和 PCB-171 为较高的正荷载,其余同系物和在较低,表明 PCB-047、PCB-114 和 PCB-171 污染来源存在相似性,其余同系物来源存在差异。

2.3 电子垃圾拆解区多环境介质 PCBs 毒性评价

根据世界卫生组织修订的标准对研究区 7 个环境介质中 8 种 PCBs 的毒性当量进行分析,其中高氯联苯(PCB-167、PCB-169 和 PCB-189),低氯联苯(PCB-

77、PCB-105、PCB-114、PCB-123 和 PCB-126)。

研究区手工拆解场饮用水 8 种 PCBs 的  $\Sigma TEQ_{PCBs}$  为  $5.21 ng \cdot L^{-1}$ 。高氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $5.19 ng \cdot L^{-1}$ ,其中  $TEQ_{PCB-169}$  最高为  $5.19 ng \cdot L^{-1}$ ,低氯联苯  $\Sigma TEQ$  分别为  $0.02 ng \cdot L^{-1}$ ;焚烧场饮用水  $\Sigma TEQ_{PCBs}$  为  $81.45 ng \cdot L^{-1}$ ,高氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $13.05 ng \cdot L^{-1}$ ,低氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $68.40 ng \cdot L^{-1}$ ,其中  $TEQ_{PCB-126}$  最高为  $68.32 ng \cdot L^{-1}$ 。

手工拆解场土壤 8 种 PCBs 的  $\Sigma TEQ_{PCBs}$  为  $431.37 ng \cdot kg^{-1}$ ,高氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $429.21 ng \cdot kg^{-1}$ ,低氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $2.16 ng \cdot kg^{-1}$ ;焚烧场土壤  $\Sigma TEQ_{PCBs}$  为  $949.99 ng \cdot kg^{-1}$ ,高氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $481.65 ng \cdot kg^{-1}$ ,低氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $468.34 ng \cdot kg^{-1}$ ,其中两拆解场  $TEQ_{PCB-169}$  最高分别为  $429.08$  和  $481.58 ng \cdot kg^{-1}$ 。

手工拆解场大气 8 种 PCBs 的  $\Sigma TEQ_{PCBs}$  为  $2\ 407.45 ng \cdot m^{-3}$ ,高氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $2\ 391.43 ng \cdot m^{-3}$  其中  $TEQ_{PCB-169}$  最高为  $2\ 386.54 ng \cdot m^{-3}$ ,低氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $16.02 ng \cdot m^{-3}$ ;焚烧场大气  $\Sigma TEQ_{PCBs}$  为  $11\ 535.73 ng \cdot m^{-3}$ ,高氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $2\ 393.05 ng \cdot m^{-3}$ ,低氯联苯  $\Sigma TEQ$  为  $9\ 142.68 ng \cdot m^{-3}$ ,其中  $TEQ_{PCB-126}$  最高为  $9\ 129.60 ng \cdot m^{-3}$ 。

3 讨论(Discussion)

电子垃圾拆解区多环境介质(大气、土壤、饮用水、农作物、农产品等)中的 PCBs 污染均较严重。低氯联苯除 PCB-105 等未检出外,检出率在 21.4% ~ 100% 之间,高氯联苯除 PCB-167 在焚烧场的饮用水和土壤中未检出外,检出率在 21.4% ~ 100% 之

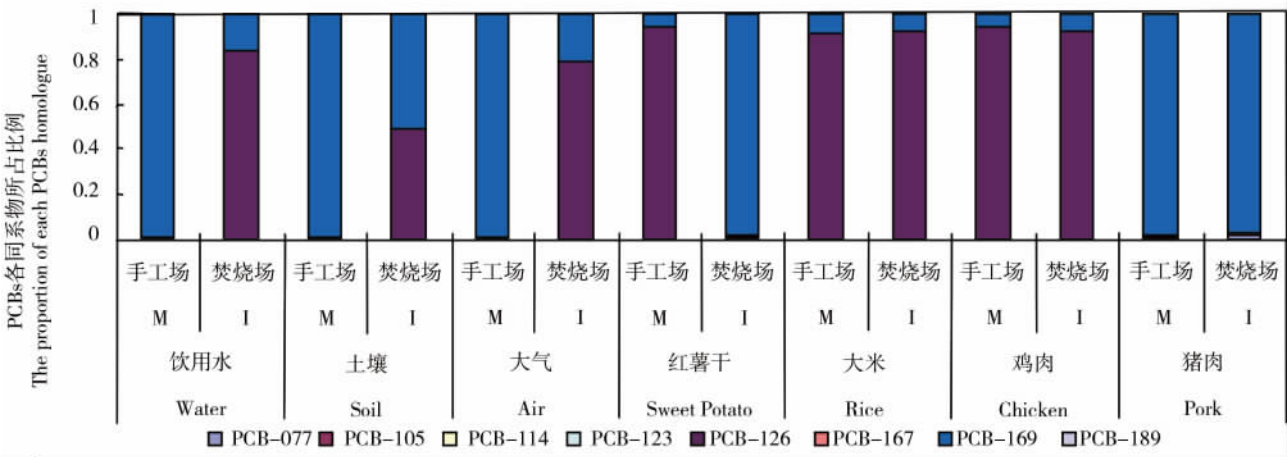


图 5 拆解场各环境介质中 8 种 PCBs 同系物毒性当量所占比例

注: M 和 I 分别代表手工场和焚烧场。

Fig. 5 PCBs congeners TEQ proportion of eight environmental medium in dismantling area

Note: M and I represent manually dismantling area and incineration area.

间。焚烧场各环境介质中  $\Sigma \text{PCBs}$  含量略高于手工拆解场,其中 PCB-047 和 PCB-171 污染最为严重。两拆解场地环境介质中 PCBs 各同系物所占比例不均。手工拆解场饮用水中 PCB-47 所占比例最高,其余环境介质中 PCB-171 所占比例最高。焚烧场各环境介质中 PCB-171 所占比例均最高。

分析电子拆解场各环境介质 PCBs 污染水平可看出,研究区大气、土壤、饮用水及食物中的 PCBs 污染均较严重,均高于国际上已有报道的同种介质中 PCBs 的污染水平<sup>[18-21]</sup>,可能与当地粗放的拆解方式有关。现场调研发现当地拆解场地分布较广且为家庭小作坊拆解,长期缺乏政府部门监管,导致当地 PCBs 污染严重。研究区 PCB-047 和 PCB-171 最为严重,可能与该电子垃圾拆解场拆解物绝大多数为电路板、电容器等有关,而这两种电子产品中塑料成分较高,另有相关研究显示,电子垃圾拆解区焚烧场释放的 PCBs 多为低氯联苯<sup>[22-23]</sup>,而 PCBs 的 5~6 氯取代物在环境中的残留时间较长<sup>[24]</sup>,这也是研究区 PCB-047 和 PCB-171 含量较多的一个重要原因。

通过对不同拆解场地的 PCBs 污染的主成因分析,均得到 2 个主成分。在同一主成分上,手工拆解场、焚烧场 PCB-047 和 PCB-171 相关性较好,污染来源存具有相似性。手工拆解场各介质中 PCB-126 和焚烧场各介质中 PCB-114 与其他同系物的来源存在较大差异。

两场地食物介质中  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  分别为  $0.91 \sim 1258.7 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.95 \sim 1330.33 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。手工拆解场食物中高氯联苯  $\Sigma \text{TEQ}$  为  $0.9 \sim 71.74 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,均值为  $27.40 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,低氯联苯  $\Sigma \text{TEQ}$  为  $0.01 \sim 186.96 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,均值为  $412.99 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。焚烧场食物中高氯联苯  $\Sigma \text{TEQ}$  为  $0.94 \sim 97.57 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,均值为  $40.15 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,低氯联苯  $\Sigma \text{TEQ}$  为  $0.01 \sim 1232.76 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,均值为  $410.66 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。焚烧场食物中高氯联苯和低氯联苯均高于手工拆解场,两场地所有食物介质中鸡肉  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  均是最高,分别高达  $185.35 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1231.0 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。目前还未见有土壤和饮用水中 PCBs 的 TEQ 限值的报道,但研究区大气、食物中的肌肉和猪肉中 PCBs 的 TEQ 均高于欧盟提出的限值标准<sup>[25]</sup>。

由图 5 可以看出,研究区各环境介质中 PCB-169 和 PCB-126 对 PCBs 同系物毒性当量的贡献较大,其中手工拆解厂饮用水、土壤、大气、猪肉和焚烧场土壤、猪肉中  $\text{TEQ}_{\text{PCB-169}}$  对各介质  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  的贡献率均

为最高。除焚烧场土壤中  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCB-169}}$  的贡献率均为 50.69%,其余介质范围达 97.53% ~ 99.47%。手工拆解场红薯干、大米、鸡肉和焚烧场饮用水、大气、大米、鸡肉中  $\text{TEQ}_{\text{PCB-126}}$  对各介质  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  的贡献率均为最高,范围达 79.14% ~ 94.17%。WHO 规定的 PCB-126 和 PCB-169 毒性当量因子较高,是由于 PCB-126 和 PCB-169 又称为类二噁英,具有致癌、致畸、致突变作用,毒性较高。国际上有很多科学家致力于 PCB-126 和 PCB-169 的研究<sup>[26-28]</sup>,Fukuza-wa 等<sup>[29]</sup>研究发现 PCB-126 对小鼠有生殖毒性,可影响小鼠睾丸支持细胞的增殖;刘寒等<sup>[30]</sup>研究发现 PCB-126 对斑马鱼胚胎发育具有致畸作用,并对胚胎具有氧化应激效应;Zhang J Y 等<sup>[31]</sup>研究发现 PCB-169 可诱导鲫鱼淋巴细胞产生氧化应激,并引起细胞凋亡。WHO 结合诸多的动物实验结果给其毒性当量因子分别赋值为 0.3 和 0.01。与国际上已有的报道<sup>[18,15,32]</sup>相比,研究区  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  总体较高,根据国际标准统一各介质毒性当量单位,可知研究区各环境介质中大气的  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  最高,且焚烧场高于手工拆解场。其余环境介质中除红薯干外,  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCBs}}$  均是焚烧场高于手工拆解场。

电子垃圾拆解区各环境介质中 PCBs 的毒性风险评估显示,焚烧场水体、大气介质中低氯联苯  $\Sigma \text{TEQ}$  较高,手工拆解场反之。两种拆解场地土壤介质中均是高氯联苯  $\Sigma \text{TEQ}$  高,食物中,鸡肉  $\Sigma \text{TEQ}_{\text{PCB-126}}$  均是最高,推测是由于 PCB-126 和 PCB-169 毒性较高。WHO 赋予其毒性当量因子较高。

通讯作者简介:于云江(1964—)男,博士,研究员,主要研究方向为环境污染与健康,发表学术论文 60 余篇,编写著作 3 部。

#### 参考文献:

- [1] Nomiya K, Yonehara T, Yonemura S, et al. Determination and characterization of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) in serum and adipose tissue of Japanese women diagnosed with breast cancer [J]. Environmental science technology, 2010, 44(8): 2890 - 2896
- [2] 何平. PBDE-47 和/或 PCB153 的神经毒性及其机制研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2009: 15 - 26
- [3] 冯精兰, 刘相甫, 李怡帆, 等. 多氯联苯在我国环境介质中的分布 [J]. 人民黄河, 2011, 33(2): 86 - 89
- [4] Galanopoulou S, Vgenopoulos A, Conispoliatis N. DDTs and other chlorinated organic pesticides and polychlorinated biphenyls pollution in the surface sediments of Keratsini har-

- bour, Saronikos gulf, Greece [J]. Marine pollution bulletin, 2005, 50(5): 520 – 525
- [5] 徐承敏, 俞苏霞, 蒋世熙, 等. 某固废拆解基地母乳中多氯联苯含量及其婴儿的暴露风险[J]. 卫生研究, 2006, 35(5): 604 – 607
- Xu C M, Yu S X, Jiang S X, et al. PCBs concentrations in human milk collected from a polluted area exposure risk for feeding infants [J]. Journal of Hygiene Research, 2006, 35(5): 604-607 (in Chinese)
- [6] 崔兆杰, 宋善军, 刘静. 多氯联苯在土壤中的吸附规律及其影响因素研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(2): 325 – 329
- Cui Z J, Song S J, Liu J. PCBs adsorption to soils: Iso-therm modeling and influencing factors [J]. Ecology and Environmental Science, 2010, 19(2): 325-329 (in Chinese)
- [7] 刘亚云, 孙红斌, 陈桂珠, 等. 红树植物秋茄对 PCBs 污染沉积物的修复[J]. 生态学报, 2009, 29(11): 6002 – 6009
- Liu Y Y, Sun H B, Chen G Z, et al. The phytoremediation of the sediments contaminated with PCBs by mangrove species *Kandelia candel* [J]. Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(11): 6002 – 6009 (in Chinese)
- [8] 宋喜红, 宋吉德, 张学超, 等. 气相色谱测定沉积物中多氯联苯的样品处理方法研究[J]. 海洋科学, 2010, 34(2): 40 – 44
- Song X H, Song J D, Zhang X C, et al. Research of the method treatment for determination of PCBs in sediment by GC [J]. Marine Sciences, 2010, 34(2): 40 – 44 (in Chinese)
- [9] 中华人民共和国农业行业标准. NY/T 398-2000 农、畜、水产品污染监测技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000
- [10] 国家环境保护总局. HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004
- [11] 国家环境保护总局. HJ/T 91-2002 地表水和污水监测技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002
- [12] 国家环境保护总局. GB/T5750.2-2006 生活饮用水标准检验方法-水样的采集与保存[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [13] Koh C H, Khim J S, Kannan K, et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), biphenyls (PCBs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 2,3,7,8-TCDD equivalents (TEQs) in sediments from the Hyeongsan River, Korea [J]. Environmental Pollution, 2004, 132(3): 489 – 501
- [14] Huang Y J, Lee C L, Fang M D. Distribution and source differentiation of PAHs and PCBs among size and density fractions in contaminated harbor sediment particles and their implications in toxicological assessment [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(2): 432 – 439
- [15] 黄健生, 张琳玲, 陈海刚, 等. 中国东海抹香鲸体内多氯联苯的组成特征及毒性当量[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1303 – 1307
- Huang T S, Zhang L L, Chen H G, et al. Composition and toxic equivalency of polychlorinated biphenyls in sperm whale (*Physeter macrocephalus*) [J]. Environmental Science, 2012, 31(9): 1303 – 1307 (in Chinese)
- [16] 王伟, 高兴保. 生活垃圾焚烧飞灰中的二噁英分布及指示异构体的识别[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 445 – 448
- Wang W, Gao X B. PCDDPFs distribution in MSWI fly ash and identification of the indicated isomer [J]. Environmental Science, 2007, 28(2): 445 – 448 (in Chinese)
- [17] Van den Berg M, Birnbaum L S, Denison M, et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds [J]. Toxicological Sciences, 2006, 93(2): 223 – 241
- [18] 李英明, 江桂斌, 王犇, 等. 电子垃圾拆解地大气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚的污染水平及相分配规律[J]. 科学通报, 2008, 5(2): 165 – 171
- [19] 周春宏, 柏仇勇, 胡冠九, 等. 江苏省典型饮用水源地多氯联苯污染特性调查[J]. 化工时刊, 2005, 19(3): 22 – 24
- [20] 马召辉, 金军, 元学奎, 等. 太湖沉积物中多溴联苯醚和类二噁英多氯联苯的水平垂直分布[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 1136 – 1141
- Ma Z H, Jin J, Qi X K, et al. Vertical distribution of PBDEs and dL-PCBs in sediments of Taihu lake [J]. Environmental Science, 2013, 34(3): 1136 – 1141 (in Chinese)
- [21] 宋杨, 吴南翔, 韩见龙, 等. 某电子垃圾拆解地鲫鱼和鸡蛋中二噁英和多氯联苯的污染状况研究[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(4): 328 – 331
- Song Y, Wu N X, Han J L, et al. Pollution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in chicken eggs and crucian from an e-waste recycling site in China [J]. Journal of Environment and Health, 2011, 28(4): 328 – 331 (in Chinese)
- [22] Krauss M, Wilcke W. Predicting soil water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls by desorption with methanol water mixtures at different temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(12): 2319 – 2325
- [23] 王子健, 黄圣彪, 马梅, 等. 水体中溶解有机物对多氯联苯在淮河水体沉积物上的吸附和生物富集作用的影响[J]. 环境科学学报, 2005, 25(1): 39 – 44
- Wang Z J, Huang S B, Ma M, et al. Influences of dissolved organic carbon on the partitioning and bioconcentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in Huaihe

- River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(1): 39 – 44 (in Chinese)
- [24] 张祖麟, 洪华生, 余刚, 等. 闽江口持久性有机污染物-多氯联苯的研究[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(6): 788 – 791
- Zhang Z L, Hong H S, Yu G, et al. Preliminary study on persistent organic pollutants (POPs)-PCBs in multi-phase matrices in Minjiang River Estuary [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(6): 788 – 791 (in Chinese)
- [25] Eljarrat E, Monjonell A, Caixach J, et al. Toxic potency of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in food samples from catalonia (Spain) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50: 1161 – 1167
- [26] 张驰, 林辉, 魏巍, 等. 多氯联苯 126 与苯并(a)芘联合作用致代谢酶改变对 HepG2 细胞遗传毒性的影响[J]. *癌变 畸变 突变*, 2007, 19(2): 93 – 95
- Zhang C, Lin H, Wei W, et al. Combined effects of PCB126 and B(a)p on genotoxicity of HepG2 cells by its metabolic enzyme changes [J]. *Carcinogenesis, Teratogenesis & Mutagenesis*, 2007, 19(2): 93 – 95 (in Chinese)
- [27] Lee Y W, Park H J, Son K W, et al. 2,2',4,6,6'-pentachlorobiphenyl (PCB104) induces apoptosis of human microvascular endothelial cells through the caspase-dependent activation of CREB [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2003, 189: 1 – 10
- [28] Ian K. L, William D K, Miao L, et al. Does dietary copper supplementation enhance or diminish PCB126 toxicity in the rodent liver [J]. *Chemical research in toxicology*, 2013, 26 (5): 634 – 644
- [29] Fukuzawa N H, Ohsako S, Nagano R, et al. Effects of 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl, a coplanar polychlorinated biphenyl congener, on cultured neonatal mouse testis [J]. *Toxicology in Vitro*, 2003, 17(3): 259 – 269
- [30] 刘寒, 林红英, 聂芳红, 等. PCB126 暴露对斑马鱼胚胎发育及氧化应激的影响[J]. *毒理学杂志*, 2012, 26(1): 9 – 13
- Liu H, Lin H Y, Nie F H, et al. Developmental toxicity and oxidative stress of PCB126 to zebrafish embryos [J]. *Journal of Toxicology*, 2012, 26(1): 9 – 13 (in Chinese)
- [31] Zhang J Y, Zhang H J, Ni W M, et al. Oxidative stress and apoptosis of *Carassius auratus* lymphocytes induced by nonplanar (PCB153) and coplanar (PCB169) polychlorinated biphenyl congeners in vitro [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(9): 1284 – 1289
- [32] 韩景超, 毕春娟, 陈振楼, 等. 城市不同功能区径流中 PCBs 的污染特征及毒性评价[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(3): 546 – 552
- Han J C, Bi C J, Chen Z L, et al. Pollution characteristics and toxicological assessment of PCBs in urban runoff [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(3): 546 – 552 (in Chinese)

## ECHA 就戊二醛候选替代物质提议征求意见

2013 年 12 月 19 日 来源: 欧洲化学品管理署

ECHA 正在就芬兰提出的一项认为生物杀灭活性物质戊二醛应被列为一种潜在替代候选物质的提议征求意见。这次意见征询将一直进行到 2014 年 2 月 15 日。该提议是引入替代概念的生物杀灭产品法规生效以来提出的第二项提议。

在其提议中,芬兰将戊二醛的呼吸致敏性列为使其成为一种替代候选物质的理由。该生物杀灭活性物质被批准用于多种产品类型,包括多种消毒剂、兽医用产品、罐内防腐剂、杀粘菌剂以及金属加工液。

引自《化学品安全信息周报》2013 年第 52 期总第 264 期(中国检验检疫科学研究院化学品安全研究所编译)

<http://www.chinachemicals.org.cn/rep>