

电子垃圾拆解场周边环境多氯萘污染检测

秦小军, 陈群利

(贵州工程应用技术学院 生态工程学院, 贵州 毕节 551700)

摘要: 使用高分辨气相色谱质谱仪,采用同位素稀释技术对电子垃圾拆解场及其周边土壤和沉积物两种环境介质进行采样检测分析.检测结果表明:电子垃圾拆解场对周边环境有明显的多氯萘(PCNs)污染影响,周边土壤介质 PCNs 检出质量比为 95.9~702 ng·kg⁻¹,沉积物介质 PCNs 检出质量比为 56.2~75.0 ng·kg⁻¹;检出的 PCNs 同族物中,污染贡献较大的主要是 MO-CN_s 和 Di-CN_s 等低氯代 PCNs,为 58.5%,其次是 Hexa-CN_s,为 10.5%;电子垃圾拆解场对周边环境 PCNs 污染主要贡献源是电子垃圾焚烧过程,污染传播的主要渠道为大气 PCNs 沉降作用.研究结果表明:电子垃圾拆解场对周边环境有着明显的 PCNs 污染影响,尤其是低氯代 PCNs 污染,而控制其污染的关键点是电子垃圾焚烧处置过程污染控制.

关键词: 多氯萘; 电子垃圾拆解场; 垃圾焚烧; 同位素稀释

中图分类号: X 53 **文献标志码:** A

多氯萘(polychlorinated naphthalenes,PCNs)是一类基于萘环上的氢原子被氯原子所取代的共平面异构体的总称,共 75 种.当萘环 2,3,7,8 取代位有 3~4 个氯被取代时,就会和二噁英类化合物一样表现出类似的毒性.目前,已经被确证具有二噁英毒性的 PCNs 同族物共计 23 种.随着国际社会的普遍关注,PCNs 在 2013 年被建议增列在“关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约”优先控制的污染物名单.环境中 PCNs 污染来源主要有两类:有意生产和无意生产.随着人类对 PCNs 环境危害性的了解,有意生产在世界大多数国家和地区已经被禁止.环境介质中 PCNs 污染物主要来源于工业生产活动伴随的无意生产,如在垃圾焚烧、金属冶炼和化工生产等过程中均会无意产生 PCNs^[1-4].研究表明:在一些典型的无意生产污染区域,PCNs 的毒性贡献甚至比 PCDD/Fs 和多氯联苯(PCBs)还要高^[5].电子垃圾拆解场是多氯萘污染的典型区域,其场内大量的电缆、各种油类泄漏和部分电子垃圾废品焚烧,都能带来多氯萘污染.目前,对电子垃圾拆解场环境污染的研究多集中在 PCDD/Fn 和 PCBs,对 PCNs 的研究鲜见报道.本文对于某电子垃圾拆解场周边环境土壤和沉积物中的多氯萘污染情况进行研究,分析其组分构成、污染水平等,并对其分布的主要影响因素进行探讨.

1 材料和方法

1.1 研究区域和样品采集

样品采集区域为浙江省宁波市某电子垃圾拆解场,占地约 10 000 m²,拆解场有电子产品回收点 5 家,周边为成片树林及零星农田,场内有一河流自北往南流过.在该区域设置 7 个土壤采样点和 3 个沉积物采样点,各采样点分布如图 1 所示.

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器 Auto Sepc Premier TM 型高分辨气相色谱质谱仪(美国 Waters 公司);ASE300 型快速溶剂萃取仪(美国戴

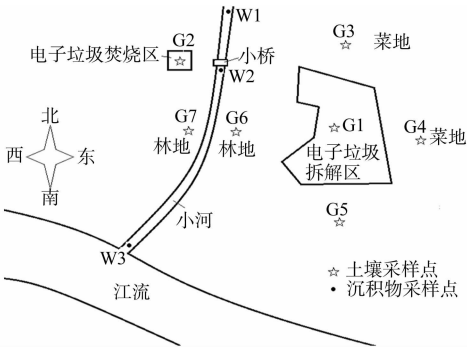


图 1 采样点位布置图
Fig.1 Location of sampling sites

安公司);FDU-2100 型埃朗冷冻干燥机(日本 EYELA 公司).

1.2.2 试剂 无水硫酸钠,优质纯,400 ℃烘烤 4 h 后干燥器存放备用;硅胶,80~100 目,分析纯(德国 Merck 公司);二氯甲烷、正己烷,农残级(德国 Merck 公司);壬烷,农残级(美国 Sigma-Aldrich 公司);氧化铝(美国 Sigma-Aldrich 公司).

1.2.3 标准品 目标物标准 ECN 5497、提取内标 ECN 5102 和用做进样内标的 68AI-SS 等标准化合物(美国 Wellington 公司);其他 MO-CN,Di-CN, Tri-CN 等标准品(美国 Cambridge Isotope Laboratories, Inc 公司).

1.3 样品处理

1.3.1 采集样品,冷冻干燥 48 h(根据含水量适当调整冻干时间,确保样品干燥)后,研磨粉碎,过 100 目筛后,保存备用.提取时,称取 15 g 制备好的土壤和沉积物样品,与适量硅藻土拌匀后,转移置于 ASE 萃取池,添加提取内标,使用二氯甲烷和正己烷(体积比 1:1)混合溶液进行提取,收集提取液备用.

1.3.2 提取液经过脱水,真空浓缩至 2.0 mL 左右后,依次使用多层硅胶柱和氧化铝柱进行净化,样品净化后再次进行真空浓缩处理,转移至样品瓶,氮吹至近干,添加 0.1 mg · L⁻¹ 68AI-SS 标准液 100.0 μL,定容后上机分析.

1.4 色谱质谱方法

气相色谱:DB-5 MS 型色谱柱,大小为 60 m×0.25 mm×0.25 μm;进样口温度为 280 ℃;不分流进样,进样体积为 1.0 μL;载气流速为 1.0 mL · min⁻¹;柱温箱升温程序如下 80 ℃(2 min) $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 180 ℃ $\xrightarrow{3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 270 ℃(5 min).质谱条件:质谱工作采用 EI⁺ 模式;HRGC-HRMS 离子源温度为 280 ℃,倍增器 650;电子发射能量为 35 eV;质谱动态分辨率大于 10 000.

2 结果与分析

2.1 PCNs 污染水平分析

对电子垃圾拆解场土壤和沉积物样品进行检测,结果表明:该电子垃圾拆解场对场地区域及其周边环境介质存在着明显的 PCNs 污染影响,污染水平比国内外其他同类污染区域相对较轻.

对采自电子垃圾拆解场的样品进行分析,土壤样品 PCNs 检出质量比为 95.9~702.26 ng · kg⁻¹,均值为 222.8 ng · kg⁻¹;沉积物样品 PCNs 检出质量比为 56.2~75.0 ng · kg⁻¹,均值为 67.2 ng · kg⁻¹.具体各采样点检出质量比(w),如图 2 所示.国内其他地区 and 国外部分地区土壤样品沉积物样品检测结果,如表 1 所示.表 1 中: w 为 PCNs 检出质量比.由表 1 可知:该电子垃圾拆解场周边环境多氯萘检出质量比处于中下水平.

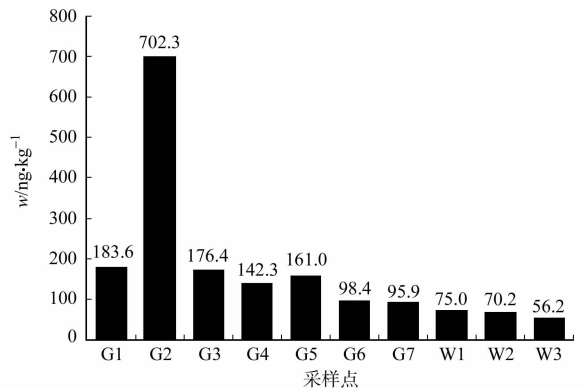


图 2 各采样点多氯萘的检出质量比

Fig. 2 Total detection mass ratio of polychlorinated naphthalene at each sampling point

表 1 国内外部分地区土壤和沉积物 PCNs 污染比较

Tab. 1 PCNs concentrations in soil and sediment samples from some countries and regions

地区	年份	介质	$w/\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$	参考文献
莱州湾入海口	2011	沉积物	0~5 100	[6]
东江河	2012	土壤	10~666	[7]
台州	2007	沉积物	130~3.5×10 ⁵	[8]
辽河入海口	2007	沉积物	33~284	[9]
青岛近岸	2007	沉积物	212~1 209	[10]
北美洲安大略湖	2008	沉积物	21 000~38 000	[11]
德国氯碱厂	1997	土壤	1.79×10 ⁷	[4]
文中地区	2014	土壤	95.9~702.3	—
文中地区	2014	沉积物	56.2~75.0	—

2.2 PCNs 污染分布特征

各采样点污染分布特征为: 焚烧区>拆解区>周边土壤>周边沉积物. 污染源对周边环境 PCNs 污染渠道主要是大气 PCNs 沉降作用.

所有采样点中, G2 点的多氯萘检出质量比最高($702.3\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$), G2 采样点为电子垃圾焚烧区监控点, 垃圾焚烧对 PCNs 的贡献已经被证实, G2 点多氯萘检出质量比明显高于其他点. 这说明电子垃圾焚烧过程对 PCNs 污染有显著的贡献^[12]. G1 采样点是电子垃圾拆解区, 该点检出质量比为 $183.6\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, 明显高于未污染环境土壤($32\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$), 也高于其他周边的采样点. 这表明电子垃圾拆解场拆解过程对环境 PCNs 污染也存在一定的贡献. G3, G4, G5, G6, G7 点为电子垃圾拆解场周边环境采样点, 距离焚烧区相对较远; G3, G4, G5 均为菜地, 其 PCNs 检出质量比相近, 分别为 $176.4, 142.3$ 和 $161.0\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, 稍低于 G1; G6($98.4\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$), G7($95.9\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) 同样作为周边环境采样点, PCNs 检出质量比明显小于 G3, G4 和 G5. 造成这种差异的主要原因是 G6, G7 采样点为林地, 植被遮挡对该区域 PCNs 污染有一定的影响, 这从另一角度说明了污染源对周边环境 PCNs 污染的主要途径是大气污染物沉降作用.

沉积物样品 W1, W2 和 W3 的检出质量比分别为 $75.0, 70.2$ 和 $56.2\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与国内外相同环境介质中检出质量比($212\sim1\,209\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[13], $0.27\sim2.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[14], $0.3\sim0.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[15]) 比较, 污染浓度相对较低. W3 点比 W1 和 W2 的检出质量比较低, 应该是河流沿途降解和吸附沉淀作用所致.

2.3 PCNs 同族物组分构成特征

各采样点样品 PCNs 组分构成, 整体上有统一的相似性. 低氯代的 PCNs 占据了大比例的组分构成, MO-CN_s 和 Di-CN_s 所占比例范围是 $49.0\%\sim85.9\%$, 平均贡献为 58.5% . 其次是 Hexa-CN_s, 所占比例范围是 $3.3\%\sim18.3\%$, 平均贡献为 10.5% . 高氯代的 PCNs 质量分数相对较低^[15]. 整体样品组分构成, 如图 3 所示. 图 3 中: η 为各采样点样品 PCNs 同族体的质量分数. 这与其他学者对土壤和沉积物样品的检测结果一致^[7,9,16].

这种样品组分构成, 一方面和污染渠道有关, 另一方面也和多氯萘本身的物理化学性质存在一定的关系. 有相关研究发现, 低氯代的 PCNs 更容易分布在气相中^[17]. Mari 等^[18] 对工业区和背景区的大气样品进行了采样分析, 发现 MO-CN_s 和 Di-CN_s 在总检出质量比所占百分比高达 78% . 电子垃圾拆解场周边环境 PCNs 污染多, 是大气扩散沉降作用所致. 因此, 整体上体现出低氯代远高于高氯代比例. 另外, 低氯代多氯萘水溶性相对较强, 降解速度比高氯代多氯萘低的多, 且高氯代的 PCNs 在接受紫外线照射时, 容易在自然界降解为低氯代的 PCNs^[19-20].

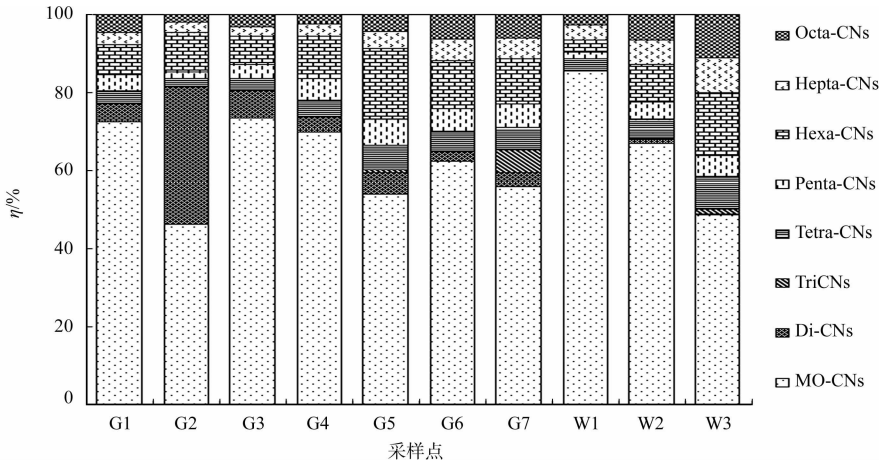


图 3 样品中 PCNs 同族体的相对含量

Fig. 3 Percentages of different PCNs homologues in samples

2.4 PCNs 来源分析

对 PCNs 来源的判定, 目前使用较多的是指纹法. 这种方法是利用相同来源的 PCNs, 具有相同的同系物组成, 进行推测统计. 部分 PCNs 多在燃烧产物中存在, 在大气环境和工业品中难以发现, 如

PCN39,PCN44,PCN48,PCN54,PCN60 和 PCN70;部分 PCN,如 PCN39,PCN44,PCN45/36,PCN54,PCN66/67 和 PCN73,能够在飞灰中合成. 这些化合物可以作为燃烧过程的指示物,在某种程度上,表明其污染来源.

文中研究区域周边无明显 PCNs 污染源,且样品检出的化合物中含有 PCN54,66,67 等化合物. 说明无论是土壤样品还是沉积物样品,均受到了电子垃圾焚烧影响. G2 为电子垃圾焚烧区,污染浓度明显高于其他各采样点样品浓度,也反证了这一论断. 比较 G2 和其他各土壤样品组分构成,G2 点样品组分构成和其他样品有着明显的区别:其他样品 Di-CN_s 检出质量比的质量分数为 2.5%~5.5%,G2 点样品 Di-CN_s 的质量分数有了较大的提高,达到了 35.0%. 这种明显的差异性表明:除了电子垃圾焚烧来源外,还存在着其他的污染来源,根据现场实际情况,电子垃圾拆解过程应该是 PCNs 污染的另一来源. 推测 G2 点 PCNs 组分构成和其他点位存在显著差异性,主要是其他各点位样品受到拆解过程以及焚烧过程产生的 PCNs 共同作用,而 G2 点焚烧过程污染影响作用更加强烈所致.

3 结 论

- 1) 该电子垃圾拆解场对周边环境 PCNs 污染存在着显著影响,其附近区域采集的土壤和沉积物样品均能检测出 PCNs,且检出质量比为 56.23~702.26 ng·kg⁻¹,明显高于未污染环境介质. 其污染水平同国内同类研究比较,该电子垃圾拆解场 PCNs 污染处于中低污染水平. 部分 PCNs 具有二噁英毒性,对周边环境的影响可能通过生物蓄积性进一步地放大,需要引起重视.
- 2) 该电子垃圾拆解场各采样点 PCNs 的污染分布规律:焚烧区>拆解区>周边土壤>周边沉积物. 这是因为污染源对周边环境 PCNs 污染渠道主要是大气 PCNs 沉降作用.
- 3) 无论是土壤样品还是沉积物样品,在检出的 PCNs 中,低氯代同族物占据了组分构成主体,Mo-CN_s,Di-CN_s 的总体质量分数贡献为 58.5%;其次是 Hexa-CN_s,总体质量分数贡献为 10.5%;高氯代的贡献率很低.
- 4) 电子垃圾焚烧过程是电子垃圾拆解场周边环境 PCNs 污染的主要来源,加强电子垃圾焚烧过程控制,是解决电子垃圾拆解场 PCNs 污染的关键.

参 考 文 献:

- [1] NIE Zhi-qiang,ZHENG Ming-hui,LIU Wen-bin,et al. Estimation and characterization of PCDD/Fs, dl-PCBs, PCNs, HxCBz and PeCBz emissions from magnesium metallurgy facilities in China[J]. Chemosphere,2011,85(11): 1707-1712.
- [2] HU Ji-cheng,ZHENG Ming-hui,LIU Wen-bin,et al. Characterization of polychlorinated naphthalenes in stack gas emissions from waste incinerators[J]. Environmental Science and Pollution Research,2013,20(5):2905-2911.
- [3] BA T,ZHENG Ming-hui,ZHANG Bing,et al. Estimation and congener-specific characterization of polychlorinated naphthalene emissions from secondary nonferrous metallurgical facilities in China[J]. Environ Sci Technol,2010,44(7):2441-2446.
- [4] KANNAN K,IMAGAWA T,BLANKENSHIP A L,et al. Isomer-specific analysis and toxic evaluation of polychlorinated naphthalenes in soil, sediment, and biota collected near the site of a former chlor-alkali plant[J]. Environ Sci Technol,1998,32(17):2507-2514.
- [5] PARK H,KANG J H,BAEK S Y,et al. Relative importance of polychlorinated naphthalenes compared to dioxins, and polychlorinated biphenyls in human serum from Korea: Contribution to TEQs and potential sources[J]. Environ Pollut,2010,158(5):1420-1427.
- [6] PAN Xiao-hui,TANG Jiang-hui,CHEN Yin-jun,et al. Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in riverine and marine sediments of the Laizhou Bay area, North China[J]. Environ Pollut,2011,159(12):3515-3521.
- [7] WANG Yan,CHENG Zhi-neng,LI Jun,et al. Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the surface soils of the Pearl River Delta, South China: Distribution, sources, and air-soil exchange[J]. Environ Pollut,2012,170(11):1-7.
- [8] 王学彤,贾金盼,李元成,等. 电子废物拆解区河流沉积物中多氯萘的污染水平、分布特征及来源[J]. 环境科学学报,2011,31(12):2707-2713.

[9] ZHAO Xiao-feng,ZHANG Hai-jun,FAN Jing-feng,et al. Dioxin-like compounds in sediments from the Daliao River Estuary of Bohai Sea; Distribution and their influencing factors[J]. Marine Pollution Bulletin,2011,62(5):918-925.

[10] PAN Jing,YANG Yong-liang,XU Qing,et al. PCBs, PCNs and PBDEs in sediments and mussels from Qingdao coastal sea in the frame of current circulations and influence of sewage sludge[J]. Chemosphere,2007,66(10):1971-1982.

[11] HELM P A,GEWURTZ S B,WHITTLE D M,et al. Occurrence and biomagnification of polychlorinated naphthalenes and non- and mono-ortho PCBs in Lake Ontario sediment and biota[J]. Environ Sci Technol,2008,42(4):1024-1031.

[12] SCHUHMACHER M,NADAL M,DOMINGO J L. Levels of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in soils and vegetation in an area with chemical and petrochemical industries[J]. Environ Sci Technol,2004,38(7):1960-1969.

[13] 杨永亮,潘静,李悦,等. 青岛近岸沉积物中持久性有机污染物多氯萘和多溴联苯醚[J]. 科学通报,2003,48(21):2244-2251.

[14] LUNDGREN K,TYSKLIND M,ISHAQ R,et al. Flux estimates and sedimentation of polychlorinated naphthalenes in the northern part of the Baltic Sea[J]. Environ Pollut,2003,126(1):93-105.

[15] KANNAN K,IMAGAWA T,YAMASHITA N,et al. Polychlorinated naphthalenes in sediment, fishes and fish-eating waterbirds from Michigan waters of the Great Lakes[J]. Organohalogen Compds,2000,47(2):13-16.

[16] KRAUSS M,WILCKE W. Polychlorinated naphthalenes in urban soils: Analysis, concentrations, and relation to other persistent organic pollutants[J]. Environ Pollut,2003,122(1):75-89.

[17] 刘芷彤,郑明辉. 珠江底泥中多氯萘的含量及分布特征研究[C]//持久性有机污染物论坛 2012 暨第七届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集. 天津:清华大学持久性有机污染物研究中心,2012:98-100.

[18] MARI M,SCHUHMACHER M,FELIUBADALO J,et al. Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers[J]. Chemosphere,2008,70(9):1637-1643.

[19] RUZO L O,BUNCE N J,SAFE S,et al. Photodegradation of polychloronaphthalenes in methanol solution[J]. Environmental Contamination and Toxicology,1975,14(3):341-345.

[20] GULAN M P,BILLS D D,PUTNAM T B. Analysis of polychlorinated naphthalenes by gas chromatography and ultraviolet irradiation[J]. Environmental Contamination and Toxicology,1974,11(5):438-441.

Pollution Detection of Polychlorinated Naphthalenes in Soils and Sediment near E-Waste Dismantling Sites

QIN Xiao-jun, CHEN Qun-li

(College of Ecological Engineering, Guizhou University of Engineering Science, Bijie 551700, China)

Abstract: The soil and sediment samples collected from the e-waste dismantling were analyzed by the isotope dilution HRGC-HRMS. The results showed that there was obvious polychlorinated naphthalenes (PCNs) pollution of e-waste dismantling field on the surrounding environment, and the mass ratio of PCNs in the soil samples and sediment samples ranged from 95.9 to 702 and 56.2 to 75.0 ng · kg⁻¹, respectively. The Low chlorinated pollutants (MO-CNs and Di-CNs) were the main pollutants with the percentage 58.5%, the second was the Hexa-CNs with percentage 10.5%. The main source of PCNs pollution is the electronic waste incineration process, and the main spread channels of PCNs was the settlement of atmospheric diffusion effect. The research results indicate that the e-waste dismantling field has obvious PCNs pollution impact on surrounding environment, especially the low chlorinated PCNs pollution, and the key to control the PCNs pollution of e-waster dismantling is to control electronic waste incineration disposal process.

Keywords: polychlorinated naphthalenes; e-waste dismantling sites; waste incineration; isotope dilution

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)