

电子废物拆解区羟基多氯联苯的分布及传递特征研究

王帅¹, 史永富^{2*} (1.安徽省临泉县农产品质量安全检测站, 安徽临泉 236400; 2.中国水产科学研究院东海水产研究所农业农村部农产品质量监督检验测试中心(上海), 上海 200090)

摘要 [目的]初步探索多氯联苯(PCBs)在水生环境和水生生物中的转化、迁移和传递特征。[方法]通过对典型 PCBs 污染区域(浙江省台州市路桥区及周边地区的主要电子废物拆解区)中水体、底泥、鱼、虾和蟹等水生环境和水生生物样品中的 10 种羟基多氯联苯(OH-PCBs)的含量进行测定。[结果]低氯化 OH-PCBs 可能易于在水生环境和水生生物之间分布和传递, 而高氯化 OH-PCBs 可能倾向于在水生生物体内代谢和生物积累, 并通过食物链在水生环境分布和传递。[结论]该研究不仅可为 OH-PCBs 对水生生物产生的安全隐患提出预警以及为风险评估提供基础数据, 也有助于研究 PCBs 在水生环境的最终归向及存在形态、揭示水生环境中其真实污染水平, 对预防 OH-PCBs 对食物链及各层级生物引起的安全隐患问题有重要的意义和应用前景。

关键词 多氯联苯; 羟基多氯联苯; 分布; 传递; 电子废物拆解区

中图分类号 X 52 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2019)16-0068-05

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.16.021



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Study on Distribution and Transmitting Characteristics of Hydroxyl Polychlorinated Biphenyls in E-waste Dismantling Area

WANG Shuai¹, SHI Yong-fu² (1. Linquan Station for Quality and Safety Inspection of Agricultural Products, Linquan, Anhui 236400; 2. Fishery Products Quality Inspection and Test Center (Shanghai), Ministry of Agriculture and Rural Affairs of China, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090)

Abstract [Objective] The research aimed to initially explore the transformation, migration and transmitting characteristics of polychlorinated biphenyls (PCBs) in aquatic environments and aquatic organisms. [Method] The content of 10 hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) in aquatic environments and aquatic organisms such as water bodies, sediments, fish, shrimps and crabs in the contaminated area of typical PCBs (main electronic waste dismantling area in Luqiao District and surrounding areas of Taizhou City, Zhejiang Province) were determined. [Result] Low chlorinated OH-PCBs may be easily distributed and transferred between aquatic environmental and fishery products. Hyper chlorinated OH-PCBs may be tended to be metabolized and bio-accumulated in aquatic organisms, and then they distribute and transmit through the food chain in the aquatic environment. [Conclusion] It is beneficial to pre-warn the problem of aquatic organisms safety originated from OH-PCBs and to provide basic data for risk assessment. And it is of great significance for the exploration of the final existing form of PCBs and to reveal the real polluted level of PCBs in aquatic environment and organisms.

Key words Polychlorinated biphenyls (PCBs); Hydroxyl polychlorinated biphenyls (OH-PCBs); Distribution; Transmitting; E-waste dismantling area

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是在环境中广泛分布的持久性有机污染物, 其对水产品、野生动物和人类有诸多不利影响, 包括免疫、神经、生殖和发育毒性, 被列为可疑致癌物^[1-3]。自 1929 年, PCBs 开始商业生产, 广泛应用于在工业领域, 因其在环境和生物体中具有持久性和毒性, 到 20 世纪 70 年代末, 在全球范围禁止生产和使用^[4-5]。PCBs 可能通过生物和非生物反应机制发生羟基化转化, 包括生物体代谢、与大气中活性氧反应以及在污水处理厂中转化形成羟基多氯联苯 (OH-PCBs)^[6-7]。

OH-PCBs 是 PCBs 经过生物和非生物过程氧化转化形成的持久性二代污染物, 生物体代谢活动产生的 OH-PCBs 经排泄、捕食和自然植被循环释放到环境中进入食物链, 不仅可以在生物体产生生物积累而且可能沿着食物链产生生物放大效应, 并对生物体产生一系列与内分泌相关的毒性作用^[5,8]。一些研究表明, 非生物过程也产生相当数量的 OH-PCBs^[9-10]。由于其持久性、高毒性和在环境中广泛检出, OH-PCBs 在生态系统大多数区域的环境和生物样品中被检

出, 包括水、底泥和水生生物^[5,7,11]。水和底泥中 OH-PCBs 可能源自污水处理厂中 PCBs 的微生物氧化、水生生物中 PCBs 的代谢转化以及大气中的非生物氧化^[5]。鱼类体内的 OH-PCBs 来自残留在体内 PCBs 的生物转化或者从环境中生物积累达到可检出水平^[12], 尽管羟基化可以增加 PCBs 的水溶性, 但是 OH-PCBs 的辛醇-水系数 (Kow) 的对数大于 5, 表明其具有较高的亲脂性使得积累速率高于排泄速率, 从而在水生生物中蓄积^[12]。

1965—1974 年中国累积生产 PCBs 近万吨, 商业产品主要是三氯和五氯联苯, 其中 9 000 t 三氯联苯用作电力电容器的浸渍剂, 约 1 000 t 五氯联苯用于油漆添加剂^[13-15]。浙江省台州市是我国拆解含有 PCBs 电子垃圾的主要区域, 直接拆解来自国内、日本以及欧美等国的废电机、废变压器等固体废物, PCBs 作为绝缘油广泛应用于变压器、电容器等电器元件中, 在环境中具有持久性, 对化学和生物降解具有很强的抵抗力, 一些研究已经报道了, 路桥区峰江镇及周边地区的空气、土壤、水体、底泥以及水生生物中含有较高浓度的 PCBs^[16-20]。国内关于 PCBs 引起一些污染问题成为许多文献研究的焦点, 但是关于其羟基化代谢物 (OH-PCBs) 在水生环境和水生生物中分布和传递特征的研究较为少见。该研究对 PCBs 典型污染区域中 (浙江台州市路桥区及周边的主要电子固废拆解区) 的水体、底泥、鱼、虾、螺蛳和蟹等水生

基金项目 农业部公益性行业(农业)科研专项(201503108); 国家自然科学基金项目(31501572)。

作者简介 王帅(1989—), 男, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 研究方向: 水产品质量安全与控制。* 通信作者, 副研究员, 博士, 硕士生导师, 从事水产品质量安全与控制研究。

收稿日期 2019-05-20

环境和水生生物进行取样,采用三重四级杆串联质谱法鉴别检测这些水生环境和生物样品中的 10 种 OH-PCBs,得出其中的 OH-PCBs 含量水平,以初步探索 PCBs 典型污染区 OH-PCBs 在水生环境和生物中的分布和传递特征。

1 材料与方法

1.1 仪器 Thermo TSQ Quantum GC(美国 Thermo 公司);XYC-BDM-24 全自动氮空吹扫浓缩仪(上海析友仪器有限公司);高速冷冻离心机(日本 Hitach 公司);LG100B 理化干燥箱(上海实验仪器总厂);JA12002 天平(上海精天);B5510E-MT 超声波清洗机(美国必能信公司);Milli-Q 超纯水系统(Millipore,Q-Gard1);数显型漩涡混合器(Tallboys,美国);定性滤纸(直径 11 cm,杭州特种纸业有限公司)。

1.2 标准品与试剂 4-OH-PCB9、3-OH-PCB30、2-OH-PCB65、4-OH-PCB50、3-OH-PCB101、4-OH-PCB101、4-OH-PCB112、3-OH-PCB138、4-OH-PCB106、3-OH-PCB180(美国 Accustandard 公司);衍生试剂双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺-三甲基氯硅烷(BSTFA-TMCS,体积比 99:1);正己烷(色谱级,美国 Supelco 公司);乙酸乙酯(色谱级,美国 Tedia 公司);盐酸(优级纯,国药集团);硅胶柱(500 mg/6 mL,CNW,德国);其他试剂为国产分析纯。

1.3 试验溶液的配制

1.3.1 标准储备液的配制。将 10 种 OH-PCBs 标准品(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)用正己烷分别配制成 4.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备溶液,密封,4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.3.2 混合标准工作液的配制。将 10 种 OH-PCBs 的 4.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备溶液用正己烷分别配制成 2、5、10、20、50、100 ng/mL 的 10 种 OH-PCBs 的混合标准工作液,密封,4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.3.3 6 mol/L 盐酸配制。取浓盐酸与超纯水按体积比 1:1 配制,将浓盐酸缓缓倒入超纯水中,并用玻璃棒不断搅拌,混合均匀。

1.3.4 2 mol/L 盐酸配制。取浓盐酸与超纯水按体积比 1:5 配制,将浓盐酸缓缓倒入超纯水中,并用玻璃棒不断搅拌,混合均匀。

1.4 样品的采集、制备与处理

1.4.1 样品的采集和制备。底泥样品取自浙江省台州市路桥区及周边地区的永定河和东官河区段,按照 GB 17378.3 和 HJ/T 166—2004 相关要求采集、制备和保存。将底泥置阴凉处自然风干后拣出杂质,混匀,并用四分法取压碎样,过孔径 0.25 mm(20 目)尼龙筛后再混匀,再用四分法取样研磨到全部过孔径 0.15 mm(100 目)筛,用于研究,研磨混匀后的样品,置于干燥器中室温保存。

水生生物样品(黑鱼、泥鳅、鲫鱼、螺蛳、黄鳝、河蟹和河虾等)取自浙江省台州市路桥区和温岭市周边区、镇,包括永定河和东官河等不同区段,将水生生物样品用超纯水清洗干净后,取可食用肌肉部分,匀浆后装入自封袋,在 -22 $^{\circ}\text{C}$ 下贮藏备检。取样信息汇总如表 1 所示。

表 1 样品信息汇总

Table 1 Summary of sample information

序号 No.	取样地点 Sampling location	样品 Sample	备注 Note
1	浙江省台州市峰江镇	黑鱼、泥鳅(1)、鲫鱼(1)、黄鳝、河蟹(1)、螺蛳、河虾(1)	渔民采样
2	浙江省台州市泽国镇	鲫鱼(2)、泥鳅(2)、鲫鱼(3)、黄颡鱼(1)、黄颡鱼(2)、螺蛳(2)、螺蛳(3)、鲫鱼(4)	渔民采样
3	浙江省温岭市河	鲫鱼(5)	渔民采样
4	浙江省台州市路桥区园区	鲫鱼(6)	渔民采样
5	浙江省台州市新桥镇	鲫鱼(7)	渔民采样
6	浙江省台州市横街镇	河虾(2)	渔民采样
7	浙江省台州市路桥区	鲫鱼(8)	渔民采样
8	浙江省温岭市泽新路水域	水样(1)	121.379 708 $^{\circ}\text{E}$ 、28.506 202 $^{\circ}\text{N}$
9	浙江省温岭市泽新路水域	水样(2)	121.379 232 $^{\circ}\text{E}$ 、28.506 464 $^{\circ}\text{N}$
10	浙江省温岭市泽新路水域	水样(3)	121.379 407 $^{\circ}\text{E}$ 、28.506 369 $^{\circ}\text{N}$
11	浙江省台州市路桥区水域	水样(4)	121.418 517 $^{\circ}\text{E}$ 、28.524 939 $^{\circ}\text{N}$
12	浙江省台州市路桥区永宁河	水样(5)	121.389 580 $^{\circ}\text{E}$ 、28.580 002 $^{\circ}\text{N}$
13	浙江省台州市路桥区东官河	水样(6)	121.393 963 $^{\circ}\text{E}$ 、28.550 412 $^{\circ}\text{N}$
14	浙江省台州市路桥区东官河	水样(7)	121.393 972 $^{\circ}\text{E}$ 、28.550 431 $^{\circ}\text{N}$
15	浙江省温岭市泽新路水域	底泥(1)	121.379 708 $^{\circ}\text{E}$ 、28.506 222 $^{\circ}\text{N}$
16	浙江省台州市路桥区水域	底泥(2)	121.418 526 $^{\circ}\text{E}$ 、28.524 923 $^{\circ}\text{N}$
17	浙江省台州市路桥区永宁河	底泥(3)	121.389 594 $^{\circ}\text{E}$ 、28.579 986 $^{\circ}\text{N}$
18	浙江省台州市路桥区东官河	底泥(4)	121.393 995 $^{\circ}\text{E}$ 、28.550 471 $^{\circ}\text{N}$

注:样品栏括号中的 1~8 分别为不同采样点采集相同样品的编号

Note:1~8 in the brackets of the sample column are the numbers of the same sample collected at different sampling points

1.4.2 底泥前处理方法。按照王帅等^[11]气相色谱法检测水产养殖底泥中 10 种羟基多氯联苯的方法进行,具体如下:称取 0.50 g(精确至 0.01)底泥样品于 50 mL 具塞塑料离心管中,加入 6 mol/L 的 HCl 调 pH 至 3.0 左右,加入 10 mL 正己烷,振荡 30 s,超声 10 min,离心 10 min(10 000 r/min),将上

层有机相转移至另一个具塞塑料离心管中,重复操作一次,合并有机相。硅胶柱用 10 mL 正己烷活化,将提取液转移至活化后的硅胶柱上,用 3 mL 正己烷洗涤离心管,一并上柱,用 5 mL 正己烷/乙酸乙酯(98:2,V/V)洗涤硅胶柱,用 7.5 mL 正己烷/乙酸乙酯(1:1,V/V)洗脱,收集洗脱液于 10 mL 具塞

玻璃离心管中,在微细氮气流下吹干。向吹干的 10 mL 具塞玻璃离心管中加入 100 μ L BSTFA/TMCS 衍生试剂,60 $^{\circ}$ C 衍生 40 min,硅烷化衍生完成后在微细氮气流下吹干,用 1 mL 正己烷溶解定容,待上机分析^[21]。

1.4.3 水生生物样品前处理方法。按照史永富等^[22]气相色谱串联质谱法用于水产品中多氯联苯二代污染物鉴别的方法,并略作调整,具体如下:称取(1.00 \pm 0.05)g 样品于 30 mL 塑料离心管中,用 2 mol/L HCl 调至 pH \approx 3.0,加入 10 mL 正己烷-乙酸乙酯(1:1,V/V),拧紧离心管盖后于高通量组织研磨仪中研磨(60 Hz,30 s),使样品分散均匀后,超声提取 10 min,10 000 r/min 离心 10 min,上层有机相转移至鸡心瓶中,重复提取一次,合并有机相,将提取液旋转蒸发至干,用 6 mL 正己烷分 3 次洗涤鸡心瓶,洗涤液转入具塞离心管中。向离心管中加入 3 mL 浓 H₂SO₄,旋涡混匀 5 min,离心,移取正己烷至另一个 10 mL 具塞玻璃离心管中,硅胶柱用 10 mL 正己烷活化平衡,将正己烷层转移至活化硅胶柱上,用 3 mL 正己烷洗涤具塞离心管,一并上柱,7.5 mL 正己烷-乙酸乙酯(1:1,V/V)洗脱,收集洗脱液,用氮气吹干后进行硅烷化衍生^[21],待上机分析。

1.4.4 水样前处理方法。水样取样后加入 10 mL HCl(2 mol/L),固定基质,使 OH-PCBs 在酸性条件下稳定存在。水样的前处理如下:将水样通过滤纸过滤去除悬浮杂质,过滤液收集在 2 000 mL 的烧杯中,然后移取 400 mL 澄清水样到 500 mL 分液漏斗中,加入 20 mL 正己烷,充分摇晃 2 min 并伴随适时放气,静置 20 min,待有机相泡沫全部消退后,先放出并收集水样于 1 000 mL 烧杯中,再将有机相收集于鸡心瓶中,重复提取一次,合并有机相到鸡心瓶中,将鸡心瓶中正己烷旋转蒸发至干,用 6 mL 正己烷分 3 次洗涤,收集洗涤液

于 10 mL 具塞玻璃离心管中,将洗涤液移至活化硅胶柱上(5 mL 硅胶柱用 10 mL 正己烷活化),用 3 mL 正己烷洗涤玻璃离心管,一并上柱,再用 7.5 mL 正己烷-乙酸乙酯(1:1,V/V)洗脱,收集洗脱液至 10 mL 具塞玻璃离心管中,氮气吹干后进行硅烷化衍生^[21],待上机分析。

1.5 GC/MS 条件 DB-17MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);进样口温度 280 $^{\circ}$ C;进样体积 1 μ L;进样方式:不分流;载气流速 1.4 mL/min;升温程序:150 $^{\circ}$ C 保持 1 min,以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C,以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 290 $^{\circ}$ C 保持 5 min,总运行时间 25 min。EI 离子源温度 250 $^{\circ}$ C;EI 电压 70 eV;监测模式:选择反应监测模式(SRM);传输线温度 250 $^{\circ}$ C;溶剂延迟 3 min。

1.6 标准曲线 该研究采用标准溶液绘制标准曲线。分别吸取“1.3”配制的各浓度混合标准工作液 1 mL,在氮气下吹干,硅烷化衍生^[21]完成后上机分析,再以浓度为横坐标、10 种羟基多氯联苯衍生物的峰面积响应值为纵坐标,绘制标准曲线。

1.7 质量控制 为保证样品定性和定量准确,在检测分析过程中,该研究每 10 个样品进行标准工作溶液的重复性检测,且每个样品做 3 个平行样,用于监督和保证整个分析过程中准确性和精密性。

2 结果与分析

2.1 样品检测结果 各样品经前处理后,在 GC/MS 的选择反应监测模式(SRM)下进行定性、定量检测,样品中 10 种 OH-PCBs 的含量检测结果见表 2。鱼类(鲫鱼、黑鱼、黄颡鱼和黄鳝)、河蟹、河虾、螺蛳和泥鳅中 10 种 OH-PCBs 的含量比较如图 1 所示。

表 2 样品检测结果
Table 2 The detection results of samples

样品 Sample	4-OH- PCB9	3-OH- PCB30	2-OH- PCB65	4-OH- PCB50	3-OH- PCB101	4-OH- PCB101	4-OH- PCB112	3-OH- PCB138	4-OH- PCB106	3-OH- PCB180	ng/g
黑鱼 Snakehead	ND	4.42	2.87	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
泥鳅 Loach(1)	2.57	3.51	6.84	12.22	ND	ND	ND	ND	19.98	4.81	4.81
鲫鱼 Crucian(1)	ND	ND	0.95	ND	ND	ND	ND	2.43	ND	ND	ND
黄鳝 Mud eel	ND	3.08	1.77	5.93	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
河蟹 River crab	ND	1.75	2.56	1.66	ND	ND	ND	0.83	ND	ND	ND
螺蛳 Snail(1)	ND	1.52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
河虾 River prawn(1)	2.13	1.29	1.83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.24
鲫鱼 Crucian(2)	1.56	2.82	1.43	0.83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.86
泥鳅 Loach(2)	ND	2.23	1.91	ND	ND	ND	ND	10.61	ND	ND	2.23
鲫鱼 Crucian(3)	0.93	3.56	24.94	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
黄颡鱼(1)	ND	1.89	2.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.08
螺蛳 Snail(2)	2.16	1.55	1.78	0.64	4.52	3.55	2.61	0.54	ND	ND	ND
螺蛳 Snail(3)	1.52	2.24	3.04	ND	5.41	ND	ND	ND	ND	ND	ND
鲫鱼 Crucian(4)	0.97	4.28	1.97	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
黄颡鱼 Pelteobagrus fulvidraco(2)	5.69	1.11	1.39	4.76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
鲫鱼 Crucian(5)	ND	6.02	2.12	7.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	13.01
鲫鱼 Crucian(6)	ND	8.05	1.51	2.46	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.57
鲫鱼 Crucian(7)	2.41	4.45	1.46	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.41
河虾(2)	1.45	8.97	1.01	1.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.24
鲫鱼 Crucian(8)	ND	1.81	1.06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.82
水样 Water sample(1)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
水样 Water sample(2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
水样 Water sample(3)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

接下表

续表 2

样品 Sample	4-OH- PCB9	3-OH- PCB30	2-OH- PCB65	4-OH- PCB50	3-OH- PCB101	4-OH- PCB101	4-OH- PCB112	3-OH- PCB138	4-OH- PCB106	3-OH- PCB180
水样 Water sample(4)	ND	ND	ND	1.66	ND	ND	ND	ND	ND	ND
水样 Water sample(5)	ND	2.46	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
水样 Water sample(6)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
水样 Water sample(7)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
底泥 Sediment(1)	ND	1.33	1.14	1.59	ND	ND	ND	ND	ND	2.45
底泥 Sediment(2)	ND	ND	10.15	ND	7.27	ND	ND	ND	ND	2.71
底泥 Sediment(3)	ND	5.26	5.39	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
底泥 Sediment(4)	ND	14.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.08

注:ND表示未检出

Note:ND means not detected

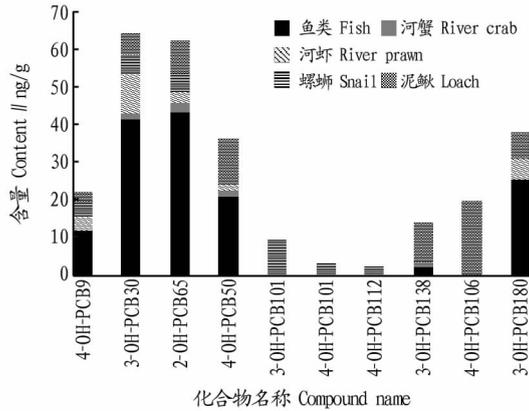


图1 鱼类、河蟹、河虾、螺蛳和泥鳅中 10 种 OH-PCBs 的含量比较

Fig.1 Comparison of 10 OH-PCBs in fish, river crab, river prawn, snail and loach

结合图 1 和表 2 可知,在所有水生生物样品中,10 种 OH-PCBs 均有检出,其中 3-OH-PCB30、2-OH-PCB65、4-OH-PCB50 和 3-OH-PCB180 的检出频率和检出水平相对较高,4-OH-PCB9、3-OH-PCB101、4-OH-PCB101 和 3-OH-PCB138 检出频率和检出水平次之,4-OH-PCB101 和 4-OH-PCB112 仅在个别样品检出,并且检出水平平均 4 ng/g 以下。在鱼类、河蟹和河虾中,未检出 3-OH-PCB101、4-OH-PCB101、4-OH-PCB112 和 4-OH-PCB106,4-OH-PCB106 仅在泥鳅中有检出,3-OH-PCB101、4-OH-PCB101 和 4-OH-PCB112 在螺蛳中有检出。

环境样品中,检测的 7 个水样品中,只有 2 个样品检出含有 OH-PCBs,并且检出相同的 2 种同系物,分别为 3-OH-PCB30 和 4-OH-PCB50,4 个底泥样品中,3-OH-PCB30 的检出水平最高,其次分别为 2-OH-PCB65 和 3-OH-PCB180,但 4-OH-PCB50 和 3-OH-PCB101 只有少量检出。

10 种 OH-PCBs 在所有样品中的总含量比较见图 2,总含量高于 40 ng/g 的 4 种同系物依次为 3 氯化的 3-OH-PCB30,4 氯化的 2-OH-PCB65 和 4-OH-PCB50,7 氯化的 3-OH-PCB180;2 氯化的 4-OH-PCB9,5 氯化的 3-OH-PCB101 和 4-OH-PCB106,以及 6 氯化的 3-OH-PCB138 在所有样品中的总含量基本持平;5 氯取代的 4-OH-PCB101 和 4-OH-PCB112 在所有样品中的检出水平极低。

2.2 OH-PCBs 的分布和传递特征 低氯化 OH-PCBs 可能易于在水生环境和水生生物之间分布和传递。检出结果表

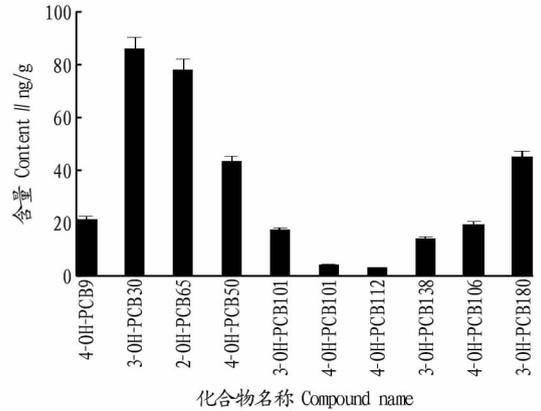


图2 10 种 OH-PCBs 在所有样品中的总含量

Fig.2 Total content of 10 OH-PCBs in all samples

明,3 氯取代的 3-OH-PCB30 以及 4 氯取代的 2-OH-PCB65 和 4-OH-PCB50,三者不仅在水产品中检出,而且在底泥和水体中也不同程度地检出,可能源于母体化合物在取样区域的环境行为特征,台州市是典型的电子拆解污染区,历史上拆解了来自国内、日本以及欧美的电子固体废弃物,PCBs 在这些废旧设备中多有应用,尤其是电容器绝缘油、浸渍剂等,如中国累积生产 PCBs 近 9 000 t 三氯联苯用作电力电容器的浸渍剂,这些电子设备原件中的 PCBs 组分中大多含有低氯化同系物,如 PCB18、PCB28、PCB30、PCB31、PCB33、PCB50 和 PCB65 等^[13,15,23]。

低氯化 PCBs 是一种半挥发性化合物,在大气中浓度较高,气相 PCBs 与大气羟基自由基($\cdot\text{OH}$)发生非生物反应,可能导致形成大量的 OH-PCBs,对其环境循环和反应活性有重要影响,可能会沉积在土壤和地表水^[5,9,24]。这些 PCBs 通过多种途径释放迁移到水生环境后,被大多数的生物体代谢,包括水生动物、植物、真菌和细菌,如好氧菌氧化降解作用^[25]和厌氧细菌介导的还原脱氯作用^[26],形成高毒性的代谢产物 OH-PCBs,使得 PCBs 在抵抗生物降解的过程中发挥着重要的作用^[5],基于氯化程度低,易于被生物体代谢和排泄的易感性较高,尤其邻近 OH-有 2 个氯原子的 OH-PCBs 在中性 pH 下大多会产生电离,OH-PCBs 的电离作用通过减少对有机物的吸附,降低挥发性,增加水溶性,在很大程度上决定了其在环境中的行为和分配^[5,7,27],水体和底泥成为其天然蓄积库,以及部分残留在水生生物体内,导致低氯化 OH-PCBs 在水生环境和水生生物之间分布较为广泛,传递较为密切。

高氯化 OH-PCBs 可能倾向于在水生生物体内代谢和生物积累,并通过食物链在水生环境分布和传递。一般而言,含有 5 个或以上的 Cl,被代谢转化的概率较高,生物体中 PCBs 代谢通常经历 3 个阶段,第 1 阶段进行活化作用,在肝脏中由细胞色素 P450 单氧化酶催化调节,直接在联苯环中嵌入一个 OH-,或者是先形成一个芳烃环氧化物,然后再经分子内重排,形成羟基化产物,第 2 阶段与内源性分子结合,进行葡萄糖苷酸化、磺化反应以及与谷胱甘肽产生比母体化合物更具有亲水性的结合物,第 3 阶段排出体外或者积累在组织中^[8]。

PCBs 第 1 阶段的代谢是环境中 OH-PCBs 的主要来源,尽管形成的 OH-PCBs 可以经历进一步代谢(包括第 2 和第 3 阶段),但一些类型的同系物倾向于在排出体外之前通过与血中甲状腺激素转运蛋白结合蓄积在血液中^[5,8],或者因亲脂性在其他组织生物积累,从而在生物体内具有持久性,并通过食物链在水生环境分布和传递。该研究中,5 氯及以上的 OH-PCBs 有 3-OH-PCB101、4-OH-PCB101、4-OH-PCB112、3-OH-PCB138 和 3-OH-PCB180,这些同系物在环境和生物体中的检出频率和水平具有一定差异,可能源于 OH-PCBs 的环境行为在很大程度上取决于联苯核心氯取代的程度和类型,导致这些高氯化羟基代谢物的溶解度、毒性和生物降解速率发生重要变化^[28],也可能与这些化合物的结构特征、亲脂性、生物代谢率以及食物链的结构和长度等因素有关。

2.3 OH-PCBs 对水生环境和水产品安全产生的隐患 OH-PCBs 已经引发了许多环境问题,因为其可以在比母体 PCBs 更低的剂量水平下产生一系列的毒性效应,包括线粒体呼吸抑制、活性氧生成、DNA 氧化损伤和内分泌干扰作用,尤其是干扰内分泌系统,可能比其母体 PCBs 毒性更强^[2,3,5,29]。PCBs 从 20 世纪 20 年代大规模生产和应用,到 70 年代相继在全球范围禁用,近 50 年的时间,由于管理不善、使用不当以及处置不规范等原因,PCBs 随废旧设备遗弃、堆放、腐蚀、泄露等途径被释放到水生环境中,蓄积在水体、底泥以及水生生物中。

当前,环境蓄积库中 PCBs 仍在向环境中再释放,空气中 PCBs 的挥发一定程度地依赖于温度,可能导致它们从河流、湖泊、垃圾填埋场或受污染的建筑材料等环境或工业水库中释放出来^[9];一些含有 PCBs 的油漆和染料的广泛使用可能是这些非遗传 PCBs 向环境中不断释放的来源,含有 PCBs 组分 50 多种^[30-31];一些非遗传 PCBs 可能还在不断地生产并在环境中分布,理论上,任何涉及碳、氯、高温和催化剂的化学反应过程都可能无意间产生 PCBs,建筑材料的生产过程中涉及到这些化学反应过程,可能被 PCBs 污染从而释放到环境中^[32-33];另外 PCBs 拆解焚毁区域意外泄漏、建筑材料、城市废水处理、垃圾处理、PVC 管材生产副产物等也是当下环境中 PCBs 的新来源,并通过雨水冲刷、大气沉降、酸雨以及地表径流等最终汇聚分布于水生环境中,鱼、虾和蟹等水生生物成为直接暴露对象,进而生物代谢以及经过一些非生

物反应产生 OH-PCBs,不仅因亲脂性和蛋白结合特性在水生环境和水生生物体内蓄积,而且可以通过食物链传递产生生物放大效应,从而使得 OH-PCBs 对环境和水生生物安全引发潜在隐患,因而需要进一步持续关注 OH-PCBs 在环境中的来源、行为特征、环境循环、反应活性和毒性。

3 结论

该研究表明,PCBs 典型污染区的水生环境和水生生物样品中含有的 OH-PCBs 主要以低氯化为主,低氯化 OH-PCBs 可能易于在水生环境和水生生物之间分布和传递,而高氯化 OH-PCBs 的含量不仅存在同系物种类差异,而且具有结构和性质等方面特异性,可能倾向于在水生生物体内代谢和生物积累,并通过食物链在水生环境和水生生物分布和传递。遗传 PCBs 的羟基化代谢物已经对水生环境和水生生物产生许多安全问题,但当前新来源的 PCBs 不断向环境迁移释放,经生物转化和非生物氧化形成的 OH-PCBs 对水生环境和食物链各层级生物产生的安全隐患更需持续关注和研究。

参考文献

- [1] FIELD J A, SIERRA-ALVAREZ R. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls[J]. *Environ Pollut*, 2008, 155(1): 1-12.
- [2] TAKEUCHI S, SHIRAIISHI F, KITAMURA S, et al. Characterization of steroid hormone receptor activities in 100 hydroxylated polychlorinated biphenyls, including congeners identified in humans[J]. *Toxicology*, 2011, 289(2/3): 112-121.
- [3] KITAMURA S, JINNO N, SUZUKI T, et al. Thyroid hormone-like and estrogenic activity of hydroxylated PCBs in cell culture[J]. *Toxicology*, 2004, 208(3): 377-387.
- [4] KAWANO M, HASEGAWA J, ENOMOTO T, et al. Hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs): Recent advances in wildlife contamination study[J]. *Environmental sciences*, 2005, 12(6): 315-324.
- [5] TEHRANI R, VAN AKEN B. Hydroxylated polychlorinated biphenyls in the environment: Sources, fate, and toxicities[J]. *Environmental science and pollution research*, 2014, 21(10): 6334-6345.
- [6] TOTTE L A, EISENREICH S J, BRUNCIAC P A. Evidence for destruction of PCBs by the OH radical in urban atmospheres[J]. *Chemosphere*, 2002, 47(7): 735-746.
- [7] UENO D, DARLING C, ALAEE M, et al. Detection of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) in the abiotic environment: Surface water and precipitation from Ontario, Canada[J]. *Environmental science and technology*, 2007, 41(6): 1841-1848.
- [8] LETCHER R J, KLASSON-WEHLER E, BERGMAN Å. Methyl sulfone and hydroxylated metabolites of polychlorinated biphenyls[M]// HUTZINGER O, PAASIVIRTA J. Volume 3 Anthropogenic Compounds Part K. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2000: 315-359.
- [9] PERSOON C, PETERS T M, KUMAR N, et al. Spatial distribution of airborne polychlorinated biphenyls in Cleveland, Ohio and Chicago, Illinois[J]. *Environmental science and technology*, 2010, 44(8): 2797-2802.
- [10] DASARY S S R, SALONI J, FLETCHER A, et al. Photodegradation of selected PCBs in the presence of Nano-TiO₂ as catalyst and H₂O₂ as an oxidant[J]. *International journal of environmental research and public health*, 2010, 7(11): 3987-4001.
- [11] 王帅, 黄宣运, 袁瑞, 等. 气相色谱法检测水产养殖底泥中 10 种羟基多氯联苯[J]. *环境化学*, 2018, 37(7): 1575-1582.
- [12] BUCKMAN A H, CHARLES S, CHOW E A, et al. Biotransformation of polychlorinated biphenyls (PCBs) and bioformation of hydroxylated PCBs in fish[J]. *Aquatic toxicology*, 2006, 78(2): 176-185.
- [13] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为[J]. *化学进展*, 2000, 12(2): 152-160.
- [14] TANG B, LUO X J, ZENG Y H, et al. Tracing the biotransformation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in common carp (*Cyprinus carpio*): Enantiomeric fraction and compound-specific stable carbon isotope analyses[J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 449-456.

0.040 8和0.027 2。根据湿润指数相对应的气候区划标准,该地区四季及全年均为极干旱区。

通过与各气候因子的相关分析表明,湿润指数与降水量、相对湿度呈正相关,与潜在蒸散量呈负相关。降水量的变化对湿润指数变化影响最大,其他气候要素的变化对地表干湿状况起增强或削弱作用。

参考文献

[1] YU M X, LI Q F, HAYES M J, et al. Are droughts becoming more frequent or severe in China based on the Standardized Precipitation Evapotranspiration Index: 1951–2010? [J]. *International journal of climatology*, 2014, 34 (3): 545–558.

[2] 谢培, 顾艳玲, 张玉虎, 等. 1961–2015 年新疆降水及干旱特征分析[J]. *干旱区地理*, 2017, 40(2): 332–339.

[3] 王允, 刘普幸, 曹立国, 等. 基于湿润指数的 1960—2011 年中国西南地区地表干湿变化特征[J]. *自然资源学报*, 2014, 29(5): 830–838.

[4] 刘德坤, 王军邦, 齐达华. 基于湿润指数的近 35 年青海省干湿状况变化分析[J]. *水土保持研究*, 2014, 21(2): 246–250, 256.

[5] 苏秀程, 王磊, 李奇临, 等. 近 50a 中国西南地区地表干湿状况研究[J]. *自然资源学报*, 2014, 29(1): 104–116.

[6] 任志远, 李冬玉, 刘宪锋. 1960—2011 年秦岭南北地表干湿变化时空特征[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(1): 81–85.

[7] 刘扬, 杨永春, 张轲, 等. 1960—2011 年河西走廊地表干湿状况的时空变化及影响因素[J]. *水土保持通报*, 2015, 35(1): 54–60.

[8] 郑然, 李栋梁. 1971—2011 年青藏高原干湿气候区界线的年代际变化[J]. *中国沙漠*, 2016, 36(4): 1106–1115.

[9] 祁栋林, 李甫, 肖建设, 等. 近 53a 来祁连山南北坡潜在蒸散量及地表湿润度变化趋势分析[J]. *干旱气象*, 2016, 34(1): 26–33.

[10] 徐羽, 吴艳飞, 徐刚, 等. 长三角地区地表干湿状况及极端干湿事件特征研究[J]. *自然资源学报*, 2017, 32(9): 1579–1590.

[11] 刘宇峰, 原志华, 封建民, 等. 基于地表湿润指数的 1959–2014 年陕西

省地表干湿时空变化特征[J]. *干旱区地理*, 2016, 39(6): 1186–1196.

[12] 曹博, 张勃, 马彬, 等. 2000—2014 年甘肃省 NDMI 时空变化特征[J]. *中国沙漠*, 2018, 38(2): 418–427.

[13] 陈建伟, 张煜星. 湿润指数与干燥度关系的探讨[J]. *中国沙漠*, 1996, 16(1): 79–82.

[14] 泮苏莉. 浙江省潜在蒸散发变化及水文过程研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.

[15] 陈仲全, 何友松. 我国干旱区的干燥度与气候特征[J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*, 1980(1): 88–103.

[16] 张强, 杨泽粟, 郝小翠, 等. 北方蒸散对气候变暖响应随降水类型转换特征[J]. *科学通报*, 2018, 63(11): 1035–1049.

[17] 张亚宁, 张勃, 卓玛草草, 等. 1960–2008 年黑河流域地表干湿状况的时空变化分析[J]. *干旱区研究*, 2012, 29(5): 838–846.

[18] 赵捷, 徐宗学, 左德鹏, 等. 基于辐射的潜在蒸散发量估算方法在黑河流域的适用性分析[J]. *干旱区资源与环境*, 2013, 27(10): 107–114.

[19] HARGREAVES G H, SAMANI Z A. Estimating of potential evapotranspiration[J]. *Journal of irrigation and drainage division*, 1982, 108(3): 225–230.

[20] 黄小燕, 张明军, 贾文雄, 等. 中国西北地区地表干湿变化及影响因素[J]. *水科学进展*, 2011, 22(2): 151–159.

[21] FAO-Food and Agriculture Organization of the United Nations. Crop evapotranspiration-guidelines for computing crop water requirements-FAO irrigation and drainage paper 56[M]. Rome: FAO Food and Agriculture Organization, 1998.

[22] 黄海云, 张山清, 沙曼曼, 等. 1961–2008 年塔城地区气候变化特征[J]. *新疆农业大学学报*, 2012, 35(3): 242–248.

[23] 傅玮东, 姚艳丽, 陈洪武. 北疆北部地区春季地表湿润状况特征分析[J]. *中国农业气象*, 2009, 30(S2): 223–226.

[24] 刘宇峰, 原志华, 吴林, 等. 基于湿润指数的近 55 年安康地表干湿变化趋势及周期研究[J]. *自然灾害学报*, 2016, 25(3): 11–21.

[25] 普宗朝, 张山清, 李景林, 等. 近 47a 塔克拉玛干沙漠周边地区气候变化[J]. *中国沙漠*, 2010, 30(2): 413–421.

(上接第 72 页)

[15] 张志, 齐虹, 刘丽艳, 等. 中国生产的多氯联苯(PCBs)组分特征[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2009, 26(6): 809–815.

[16] HAN W L, FENG J L, GU Z P, et al. Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Taizhou, a major e-waste dismantling area in China[J]. *Journal of environmental sciences*, 2010, 22(4): 589–597.

[17] LIU J S, LIU W P. Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDDs/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dioxin-like PCBs) in the soil in a typical area of eastern China[J]. *Journal of hazardous materials*, 2008, 163(2/3): 959–966.

[18] XING G H, WU S C, WONG M H. Dietary exposure to PCBs based on food consumption survey and food basket analysis at Taizhou, China-The World's major site for recycling transformers[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(10): 1239–1244.

[19] ZHAO G F, XU Y, HAN G G, et al. Biotransfer of persistent organic pollutants from a large site in China used for the disassembly of electronic and electrical waste[J]. *Environmental geochemistry and health*, 2006, 28(4): 341–351.

[20] MA S T, REN G F, ZENG X Y, et al. Polychlorinated biphenyls and their hydroxylated metabolites in the serum of e-waste dismantling workers from eastern China[J]. *Environmental geochemistry and health*, 2018, 40(5): 1931–1940.

[21] 史富富, 林洪, 黄冬梅, 等. 硅烷化衍生/气相色谱/电子捕获检测水产品中羟基多氯联苯的研究[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(5): 568–571.

[22] 史富富, 蔡友琼, 于慧娟, 等. 气相色谱串联质谱法用于水产品中多氯联苯二代污染物鉴别[J]. *分析化学*, 2014, 42(11): 1640–1645.

[23] HUO S L, LI C C, XI B D, et al. Historical record of polychlorinated biphenyls (PCBs) and special occurrence of PCB 209 in a shallow fresh-water lake from eastern China[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 832–840.

[24] ANDERSON P N, HITES R A. OH radical reactions: The major removal pathway for polychlorinated biphenyls from the atmosphere[J]. *Environ-*

mental science and technology, 1996, 30(5): 1756–1763.

[25] PIEPER D H, SEEGER M. Bacterial metabolism of polychlorinated biphenyls[J]. *Journal of molecular microbiology and biotechnology*, 2008, 15(2/3): 121–138.

[26] BEDARD D L, POHL E A, BAILEY J J, et al. Characterization of the PCB substrate range of microbial dechlorination process LP[J]. *Environmental science and technology*, 2005, 39(17): 6831–6838.

[27] TAMPAL N, LEHMLER H J, ESPANDIARI P, et al. Glucuronidation of hydroxylated polychlorinated biphenyls (PCBs) [J]. *Chemical research in toxicology*, 2002, 15(10): 1259–1266.

[28] RAYNE S, FOREST K. K_{oc} values of the monohydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs), polybrominated biphenyls (OH-PBBs), polychlorinated diphenyl ethers (OH-PCDEs), and polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) [J]. *Journal of environmental science and health part A: Toxic/hazardous substances and environmental engineering*, 2010, 45(11): 1322–1346.

[29] PURKEY H E, PALANINATHAN S K, KENT K C, et al. Hydroxylated polychlorinated biphenyls selectively bind transthyretin in blood and inhibit amyloidogenesis: Rationalizing rodent PCB toxicity [J]. *Chemistry and biology*, 2004, 11(12): 1719–1728.

[30] DINGFEI H U, HORNBuckle K C. Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments[J]. *Environmental science and technology*, 2010, 44(8): 2822–2827.

[31] BASU I, ARNOLD K A, VENIER M, et al. Partial pressures of PCB-11 in air from several great lakes sites[J]. *Environmental science and technology*, 2009, 43(17): 6488–6492.

[32] RODENBURG L A, GUO J, DU S Y, et al. Evidence for unique and ubiquitous environmental sources of 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB 11) [J]. *Environmental science and technology*, 2010, 44(8): 2816–2821.

[33] SHANG H T, LI Y M, WANG T, et al. The presence of polychlorinated biphenyls in yellow pigment products in China with emphasis on 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB 11) [J]. *Chemosphere*, 2014, 98: 44–50.