

典型区域土壤中 PCB-11 的污染特征*

杨永建 李英明** 商红涛 王璞 张庆华 江桂斌

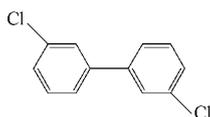
(中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘要 利用高分辨气相色谱/高分辨质谱法研究了土壤中 PCB-11(3,3'-二氯联苯, CAS 2050-67-1) 的污染特征和分布规律, 探讨了土壤中 PCB-11 的污染来源. 结果表明, 我国一般城市地区(天津、鞍山) 和电子垃圾拆解地周边土壤中 PCB-11 的检出率为 100%, PCB-11 可能广泛存在于土壤介质中. 天津、鞍山、电子垃圾拆解地土壤中 PCB-11 的平均浓度分别为 $163 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($21\text{--}750 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)、 $90 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($16\text{--}215 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)、 $108 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($33\text{--}291 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$). 电子垃圾拆解地土壤中 PCB-11 对总 PCBs 浓度的贡献(0.02%—2.4%) 明显低于一般城市地区(1.1%—23%). 天津、鞍山土壤中 PCB-11 的来源可能不同于电子垃圾拆解区.

关键词 PCB-11, 土壤, 城市地区, 电子垃圾拆解地, 污染特征.

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs) 是一类环境中广泛存在的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs), 具有难降解性、生物累积性、长距离传输和生物毒性等特点. 根据氯原子取代个数和位置的不同, PCBs 化合物共有 209 种同族体(congener). 其中, 多数 PCBs 同族体或者其混合物都工业生产过, 是 PCBs 最主要的环境污染源. 虽然 PCBs 工业品的生产和使用早已停止, 但是仍然有大量的科学文献报道了环境介质中不断有 PCBs 的检出, 包括空气、土壤、沉积物、生物样品中都有不同程度 PCBs 的污染^[1-4], 甚至在偏远的极地地区也检测到 PCBs 污染物的存在^[5].

已往的科学研究往往重点关注与 PCB 工业品有关的多氯联苯化合物, 而忽略了非工业品多氯联苯(non-Acolor PCBs) 的研究. PCB-11(3,3'-二氯联苯, CAS 2050-67-1) 即属于这类化合物, 其结构式如下. 与传统的 PCBs 污染物相比, PCB-11 可能具有特殊的环境污染源, 并且在某些区域已经成为最主要的 PCBs 污染物. 例如, 一项针对美国 Delaware River 的研究表明, 该河流中 PCB-11 的负载浓度达 $740 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$, 已经明显超出总 PCBs 浓度控制标准($380 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$). 近两年来对 PCB-11 环境行为的研究引起了科研工作者的较大关注. 2008 年 Hu 等人首次发现了大气中 PCB-11 的存在^[6], Choi 等人^[7]报道了南极地区大气中 PCB-11 的存在, 并认为 PCB-11 的污染源与传统的 PCBs 污染物是不同的. 之后, 陆续出现了关于环境中 PCB-11 的相关报道^[8-9]. 目前, 我国关于 PCB-11 的环境行为研究尚未见报道.



PCB-11 结构式

除大气外, 土壤也是 POPs 在环境中迁移、转化的重要载体. 环境中的 POPs 可通过大气迁移、沉降等途径进入土壤, 而土壤中的 POPs 污染物又能缓慢释放到大气及周围环境中. 因此, 研究大气、土壤中 PCB-11 的环境行为具有非常重要的意义. 目前, 关于 PCB-11 在土壤中环境行为的研究尚未见报道.

本工作以我国一般城市地区(天津和鞍山) 和电子垃圾拆解地作为研究区域, 首次研究了土壤介质中 PCB-11 的污染特征和分布规律, 探讨土壤中 PCB-11 的污染来源. 研究结果有助于初步了解我国典型区域土壤中 PCB-11 的污染现状, 同时为评价 PCB-11 可能带来的环境风险提供数据支持.

2010 年 12 月 9 日收稿.

* 国家自然科学基金(20907059, 20777079) 资助项目.

** 通讯联系人, Tel: 010-62849818; E-mail: ymli@rcees.ac.cn

1 实验部分

1.1 样品采集

2008 年夏季利用不锈钢铲采集了浙江电子垃圾拆解地、天津城区及背景对照区、鞍山城区及背景对照区的表层土壤(0—15 cm)。采用五点土样混合法采集土样。电子垃圾拆解地采样点位共有 8 个,包括拆解区点位 5 个,对照区点位 3 个,所采土样均为农田土。鞍山采样点共有 11 个,包括 6 个工业区点位(炼钢、冷扎、炼铁、铸钢、原料、烧结) 4 个厂区周边点位(深沟寺、城昂堡、东台、开发区), 1 个背景对照区点位(千山)除工业区点位为绿化土外,其它土样均为农田土。天津采样点共有 9 个,包括 8 个城区点位(汉沽、大港、塘沽、东丽、张窝乡、北辰、静海、南开), 1 个背景对照区点位(蓟县),其中南开点位为绿化土,其它土样均为农田土。采集土样于聚乙烯密封袋中避光保存,转移至实验室后于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.2 样品分析

实验用有机溶剂均为农残级,购于 J. T. Baker。硅胶购于 Merck (silica gel 60, Darmstadt, Germany)。弗罗里土购于 Riedel-deHaën (60—100 mesh, Seelze, Germany)。 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的多氯联苯同位素净化内标、进样内标和多氯联苯五点标准溶液均购于 Wellington Laboratories (Guelph, Canada)。PCB-11 的标准溶液购于 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany) 纯度 99.0%。

土壤样品中多氯联苯的分析采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱(HRGC/HRMS)法,分析过程遵循 US EPA-1668A。土壤样品经冷冻干燥后,研磨过筛。取 10 g 土壤,用微量注射器添加 $1\text{ ng}^{13}\text{C}_{12}$ 标记的多氯联苯同位素净化内标,加入 20 g 无水硫酸钠混匀。利用加速溶剂萃取仪以二氯甲烷/正己烷(V:V; 1:1)为溶剂进行萃取。萃取条件如下:压力 1500 psi,温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,加热 5 min,静态 8 min,冲洗体积 60%,吹扫 120 s,循环 2 次。提取液经旋转蒸发浓缩后置换为正己烷,分别过酸碱硅胶柱(1 g 活化硅胶、4 g 碱性硅胶、1 g 活化硅胶、8 g 酸性硅胶和 2 g 活化硅胶、4 g 无水硫酸钠)和弗罗里土柱(1 g)净化。仪器分析前,洗脱液加入 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的多氯联苯作为进样内标。详细的样品分析过程见文献[10—11]。

高分辨气相色谱/高分辨质谱仪为 Waters 公司的 AutoSpec Ultima。质谱利用电子轰击(EI)的电离方式,电子能量为 35 eV,采集模式为选择离子检测模式(SIR),源温为 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$,载气(He)流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,分辨率 $R\geq 10000$ 。色谱柱为 DB-5MS (0.25 mm ID \times 0.25 μm film, 柱长 60 m)。无分流进样,进样量为 1 μL 。气相色谱柱程序升温: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min)— $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (升温速率 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (升温速率 $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min)。

1.3 质量保证与质量控制(QA/QC)

样品分析过程中增加了实验室空白的分析。结果表明空白样品中除 PCB-28 有检出外,其它 PCBs 化合物均未检出,且 PCB-28 在空白样品中的浓度小于实际样品中的 5%,可以忽略。以 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-15 作为 PCB-11 的定性、定量内标。检测限定义为 3 倍的信/噪比(S/N)。样品中 PCBs 的检测限为 0.04 — $1.16\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, PCB-11 的检测限为 0.33 — $3.42\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。样品中 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记 PCBs 净化内标的回收率为 44%—116%, $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-15 的回收率为 42%—84%,符合 EPA-1668A 的要求。实验室多次参加了国际比对实验,取得了良好成绩,保证了分析方法的准确性^[12]。

2 结果与讨论

2.1 污染物的浓度与分布特征

土壤中 PCB-11 和 PCBs 的总浓度(Total PCBs,指二氯代多氯联苯至十氯代多氯联苯浓度的总和)结果如表 1 所示。天津、鞍山、电子垃圾拆解地土壤中 Total PCBs 的平均浓度分别为 $2529\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ (407 — $10499\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)、 $1073\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ (327 — $4071\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)、 $246\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (1.4 — $1417\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。徐莉等人^[14]对浙江电子垃圾拆解地周边农田土壤中 PCBs 的研究表明,该区域土壤中 PCBs 的平均浓度为 $205\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,与本研究结果相一致。有文献报道日本某工业污染区土壤中 PCBs 的含量达 $510\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[15],我国沈阳市土壤中检出 PCBs 含量在 6 — $15\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[16],加拿大规定其农田土和居住地

土壤中 PCBs 的控制标准分别为 $500 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1300 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[17]. 因此, 天津、鞍山土壤中的 PCBs 处于较低的污染水平. 电子垃圾拆解地土壤中 PCBs 的污染严重, 其最高浓度 ($1417 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 已经超过加拿大农田土和居住地土壤的控制标准, 并且 PCBs 浓度明显高于背景对照区, 因此该电子垃圾拆解地是 PCBs 的释放源. 该电子垃圾拆解地由于曾大量拆解废旧变压器, 含 PCBs 的废旧变压器油泄漏, 从而使农田受到污染^[14].

城市地区、背景对照区和电子垃圾拆解地的所有样品中均有 PCB-11 检出, PCB-11 可能广泛存在于土壤介质中. 天津、鞍山、电子垃圾拆解地土壤中 PCB-11 的平均浓度分别为 $163 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ (21—750 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)、 $90 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ (16—215 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)、 $108 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ (33—291 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$). 城市地区是多种 POPs 的释放源, 城市地区的 POPs 浓度一般高于背景对照区, 因此 POPs 由城市向周边地区迁移, 这种现象被称为城市分馏效应 (urban fractionation)^[18-19]. Ren 等人^[20]通过调查我国城市-农村表层土壤中 PCBs 的分布, 发现从东部到西部土壤中的 PCB 沿经度存在分馏效应. 本研究的结果表明, 天津城区土壤中 PCB-11 浓度明显高于背景对照区, 因此土壤中 PCB-11 也存在城市分馏效应. 鞍山背景对照区 PCB-11 浓度未明显低于城区, 而总 PCBs 分布也呈现相同趋势, 表明该对照区可能存在 PCB 和 PCB-11 的输入. 电子垃圾拆解区农田土中 PCB-11 的浓度明显高于背景对照区, 因此该电子垃圾拆解地也是 PCB-11 的释放源.

表 1 土壤中多氯联苯污染物的浓度分布

Table 1 Concentrations of PCBs in the soils

鞍山	炼钢	冷扎	炼铁	烧结	铸钢	原料	开发区	东台	城昂堡	深沟寺	对照区 (千山)
PCB-11/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)	33	47	25	24	215	16	166	199	45	106	110
PCB-4/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)	6.7	8.2	3.6	4.2	17	3.2	7.6	12	4.0	3.4	3.2
Total PCBs*/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)	500	926	327	333	4071	387	1849	1989	433	510	480
PCB-11/PCB-4	4.9	5.7	7.0	5.8	13	5.1	22	17	11	31	35
PCB-11/Total PCBs	0.066	0.050	0.077	0.073	0.053	0.042	0.090	0.10	0.10	0.21	0.23
天津	大港	汉沽	静海	南开	张窝乡	塘沽	东丽	北辰	对照区 (蓟县)		
PCB-11/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)	78	111	38	98	750	147	170	55	21		
PCB-4/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)	5.8	16	8.4	12	15	8.2	8.0	5.9	2.7		
Total PCBs/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1231	1713	3446	1130	10499	2266	1353	720	407		
PCB-11/PCB-4	14	7.1	4.5	8.5	51	18	21	9.4	7.9		
PCB-11/Total PCBs	0.063	0.065	0.011	0.087	0.071	0.065	0.13	0.077	0.053		
电子垃圾拆解地	拆解区 1	拆解区 2	拆解区 3	拆解区 4	拆解区 5	对照区 1	对照区 2	对照区 3			
PCB-11/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)	291	75	171	41	156	33	52	48			
PCB-4/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1118	388	194	99	1003	8.6	32	7.5			
Total PCBs/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1416994	354648	69336	16440	97206	1399	5063	3122			
PCB-11/PCB-4	0.3	0.2	0.9	0.4	0.2	3.9	1.6	6.4			
PCB-11/Total PCBs	0.0002	0.0002	0.002	0.003	0.002	0.024	0.010	0.015			

* 见参考文献[13].

Hu 等人的研究表明, 芝加哥大气中 PCB-11 对总 PCBs 浓度的贡献为 5%—15%^[6], 美国费城大气中 PCB-11 对 Σ PCBs 的贡献为 0.14%—25%^[8]. 而关于土壤中 PCB-11 对总 PCBs 浓度的贡献尚未见文献报道. 由表 1 可以看出, 天津、鞍山、电子垃圾拆解地土壤中 PCB-11 对总 PCBs 浓度的贡献 (PCB-11/total PCBs) 分别为 6.9% (1.1%—13%)、9.9% (4.2%—23%)、0.7% (0.02%—2.4%). 天津、鞍山土壤中 PCB-11 对总 PCBs 浓度的贡献处于相一致的水平, 而电子垃圾拆解地土壤中 PCB-11 的贡献显著偏小, 并且拆解区 PCB-11 的贡献 (0.02%—0.3%) 又明显低于背景对照区 (1.0%—2.4%). 结果表明, 电子垃圾拆解区与天津、鞍山相比, 可能存在不同的 PCB-11 污染源.

2.2 污染来源分析

研究表明环境介质中的 PCB-11 不可能直接来自于 PCBs 工业品. 在 PCBs 工业品生产过程中理论

上能产生 209 种 PCBs 同族体。但是在实际工业品中能检测到大约 140—150 种 PCBs 化合物, PCB-11 基本上检测不到 ($<0.05\%$)^[21]。因此, 环境中的 PCB-11 不可能直接来自 PCBs 工业品的生产和使用, 这表明 PCB-11 的污染源与其它 PCBs 化合物不同, 导致科学家可能重新认识 PCBs 的环境污染问题。

PCB-11 可能与颜料生产特别是颜料黄的生产和使用有关。颜料黄 P. Y. 12、P. Y. 13、P. Y. 17、P. Y. 83 等产品中都含有 3,3'-二氯取代的联苯基结构, 理论上都是 PCB-11 的前驱体。Litten 等人^[22] 研究发现, 新泽西的一个污水处理厂排放的中水中, PCB-11 的含量占总 PCB 浓度的 90%。King 等人^[23] 在 Halifax Harbour 的水体、沉积物、生物样品中都检测到了 PCB-11 的存在。以上两项研究中作者推测 PCB-11 的污染可能来自附近的颜料生产工厂。本研究土壤中 PCB-11 是否与颜料黄的生产和使用有关还有待进一步的研究。

高氯代多氯联苯化合物脱氯降解过程, 特别是邻位或间位的 PCB 化合物在微生物降解过程中可能会形成 PCB-11。Zanaroli 等人^[24] 研究发现, 在威尼斯湖底泥中添加 PCB-77、PCB-118、PCB-126、PCB-156、PCB-169 后经过微生物降解最主要的降解产物就是 PCB-11。一项针对 Hundson 河底泥的研究表明, 向底泥中加入 PCB-77 经微生物培养后唯一的降解产物是 PCB-11^[25]。PCB-4 是 PCBs 化合物降解的一种代表性终端产物, 在一定程度上可以指示 PCBs 的降解, 并且 PCB-4 与 PCB-11 都属于二氯代多氯联苯同族体, 具有相似的物理化学性质, 二者在环境中的迁移和分配行为也相似。因此 PCB-4 可以用作 PCB-11 的对比研究。Rodenburg 等人^[26] 在对美国 New Jersey Harbor 中 PCB-11 的研究中利用 PCB-11 与 PCB-4 的浓度比值指示环境介质中的 PCB-11 是否来自高氯代多氯联苯的降解。研究发现该区域水体中 PCB-11/PCB-4 的浓度比值明显小于 1 (0.004—0.2), 由此推测水体中的 PCB-11 主要来自高氯代多氯联苯的降解。本研究中电子垃圾拆解区土壤中 PCB-11/PCB-4 的比值小于 1 (0.2—0.9), 表明高氯代多氯联苯的降解是该区域土壤中 PCB-11 的一种污染来源。天津、鞍山土壤中 PCB-11/PCB-4 比值分别为 16 (4.5—51)、14 (4.9—35), 比值明显大于 1, 表明其 PCB-11 的来源可能不同于电子垃圾拆解区。

3 结论

本工作利用高分辨气相色谱/高分辨质谱法测定了天津、鞍山、电子垃圾拆解地土壤中非工业品多氯联苯 PCB-11 的浓度并且分析了其污染特征, 结果表明所有土壤样品中均有 PCB-11 的检出。电子垃圾拆解地土壤中 PCB-11 对总 PCB 浓度的贡献明显低于一般城市地区 (天津、鞍山), 并且二者 PCB-11/PCB-4 浓度比值明显不同, 电子垃圾拆解地和天津、鞍山相比可能具有不同的 PCB-11 污染来源。

参 考 文 献

- [1] Shen L, Wania F, Lei Y D, et al. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere[J]. *Environ Pollut*, 2006, 144: 434-444
- [2] Schmid P, Gujer E, Zennegg M, et al. Correlation of PCDD/F and PCB concentrations in soil samples from the Swiss soil monitoring network (NABO) to specific parameters of the observation sites[J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 227-234
- [3] Skotvold T, Sarinov V. Regional distribution of PCBs and presence of technical PCB mixtures in sediments from Norwegian and Russian Arctic Lakes[J]. *Sci Total Environ*, 2003, 306: 85-97
- [4] Monosson E, Ashley J T F, McElroy A E, et al. PCB congener distributions in muscle, liver and gonad of *Fundulus heteroclitus* from the lower Hudson River Estuary and Newark Bay[J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 777-787
- [5] Montone R C, Taniyuchi S, Weber R R. PCBs in the atmosphere of King George Island, Antarctica[J]. *Sci Total Environ*, 2003, 308: 167-173
- [6] Hu D F, Martinen A, Hornbuckle K C. Discovery of Non-Aroclor PCB (3,3'-Dichlorobiphenyl) in Chicago Air[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 7873-7877
- [7] Choi S D, Baek S Y, Chang Y S, et al. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides at the Korean Arctic and Antarctic research stations: implications for long-range transport and local pollution[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 7125-7131
- [8] Du S, Wall S J, Cacia D, et al. Passive air sampling for polychlorinated biphenyls in the Philadelphia Metropolitan area[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 1287-1292
- [9] Basu I, Arnold, K A, Venier M, et al. Partial pressures of PCB-11 in air from several Great Lakes sites[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 6488-6492

- [10] Liu H X, Zhang Q H, Cai Z W, et al. Separation of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzo-furans in environmental samples using silica gel and florisil fractionation chromatography [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 557: 314-320
- [11] Li Y M, Zhang Q H, Ji D S, et al. Levels and vertical distributions of PCBs, PBDEs and OCPs in the atmospheric boundary layer: Observation from the Beijing 325-m meteorological tower [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 1030-1035
- [12] Van Bavel B. Final report tenth round of the international intercalibration study [R]. Workgroup International Intercalibration Studies, 2005, Sweden
- [13] 李英明, 王璞, 丁磊, 等. 钢铁厂及其周围土壤中二恶英和多氯联苯污染物的分布规律研究 [J]. *中国环境监测*, 2010, 26(2): 1-5
- [14] 徐莉, 骆永明, 滕应, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 V. 废旧电子产品拆解场周边农田土壤含氯有机污染物残留特征 [J]. *土壤学报*, 2009, 46(6): 1013-1018
- [15] OHTA S. Survey on levels of PCDDs, PCDFs, and Non-ortho Co-PCBs in soil and sediment from a high cancer area near a batch type municipal solid waste incinerator in Japan [J]. *Bull Environ Contam Toxicol* 2004, 64: 630-637
- [16] 荆治严, 李艳红, 冯小宾, 等. 沈阳市多氯联苯流失、污染及防治对策的研究 [J]. *环境污染治理技术与设备* 1992, 13(5): 43-47
- [17] Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian environmental quality guidelines [R]. 2005.
- [18] Harner T, Shoeib M, Diamond M L, et al. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 4474-4483
- [19] Gasic B, Moeckel C, MacLeod M, et al. Measuring and modeling short-term variability of PCBs in air and characterization of urban source strength in Zurich, Switzerland [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 769-776
- [20] Ren N Q, Que M X, Li Y F, et al. Polychlorinated biphenyls in Chinese surface soils [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 3871-3876
- [21] Schulz D E, Petrick G, Duinker J C. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas-chromatography electron-capture detection [J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23: 852-859
- [22] Litten S, Fowler B, Luszniak D. Identification of a novel PCB source through analysis of 209 PCB congeners by US EPA modified method 1668 [J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 1457-1459
- [23] King T L, Yeats P, Hellou J, et al. Tracing the source of 3,3'-dichlorobiphenyl found in samples collected in and around Halifax harbour [J]. *Mar Pollut Bull*, 2002, 44: 590-596
- [24] Zanaroli G, Perez-Jimenez J R, Young L Y, et al. Microbial reductive dechlorination of weathered and exogenous co-planar polychlorinated biphenyls (PCBs) in an anaerobic sediment of Venice Lagoon [J]. *Biodegradation*, 2006, 17: 19-27
- [25] Rhee G Y, Sokol R C, Bethony C M, et al. A long-term study of anaerobic dechlorination of PCB congeners by sediment micro-organisms pathways and mass-balance [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1993, 12: 1829-1834
- [26] Rodenburg L A, Guo J, Du S, et al. Evidence for unique and ubiquitous sources of 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB-11) [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 2816-2821

CONTAMINATION PATTERNS OF PCB-11 IN THE SOIL FROM SEVERAL CHINESE CITIES

YANG Yongjian LI Yingming SHANG Hongtao WANG Pu ZHANG Qinghua JIANG Guibin

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

ABSTRACT

PCB-11 (3,3'-dichlorobiphenyl) is not a product in the usage and production of commercial polychlorinated biphenyls (PCBs). It has aroused great concern in recent years due to its special emission sources to the environment. In this paper, we report the ubiquitous distribution of PCB-11 in the soil compartment using high resolution gas chromatograph and high resolution mass spectrometer (HRGC/HRMS), and discuss the potential sources of PCB-11 to the environment. The average PCB-11 concentrations in the soil of Tianjin, Anshan and the e-waste dismantling area were $163 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($21\text{--}750 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$), $90 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($16\text{--}215 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) and $108 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($33\text{--}291 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$), respectively. The contribution of PCB-11 to the total PCBs in the e-waste dismantling area ($0.02\%\text{--}2.4\%$) was higher compared to the urban areas ($1.1\%\text{--}23\%$). The ratio of PCB-11/PCB-4 in the soil from the e-waste areas was significantly lower than those from Tianjin and Anshan, which indicate that they have different sources.

Keywords: PCB-11, soil, urban cities, e-waste dismantling area, contamination pattern.