

电子废物污染地区水生生物体内多氯联苯的异构体分布特征和毒性

张晓岭^{1, 2} 杨方星¹ 闻 胜³ 金士威⁴ 惠 阳¹ 徐 盈¹

(1. 中国科学院水生生物研究所, 淡水与生物技术国家重点实验室, 武汉 430072; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;
3. 中国疾病预防控制中心食品与营养所, 北京 100068; 4. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 武汉 430073)

摘要:电子废物已被证实是众多污染物的释放源,其引起的环境问题正日益受到人们的关注。利用同位素稀释 GC/MS法测定了电子废物污染区的田螺、泥鳅和鲫鱼三种水生生物体内的 PCBs含量和异构体组成特征。研究结果表明,田螺、泥鳅和鲫鱼体内 PCBs平均浓度分别高达 1303.53、3845.00和 5645.34 ng/g脂重;毒性当量 (TEQs) 分别为 1.35、8.44和 29.18 pgWHO-TEQ /g湿重。其中,泥鳅和鲫鱼体内 PCBs的 TEQs都高于 2006年欧盟规定的鱼类可食用部分最大 TEQs允许值。此外,PCB 118是 PCBs的主要异构体,分别占样品中 PCBs总浓度和 TEQs的 57.73%—61.22%和 44.27%—50.61%。而且,PCB 118与 PCBs的总浓度和 TEQs都具有良好的线性关系,相关系数 (R^2)分别为 0.9988 ($P < 0.01$)和 0.9873 ($P < 0.01$)。这些研究结果表明,该地区的水生生物已经受到 PCBs的严重污染,其体内的 PCBs可能主要来自于电子废物拆解中释放的商业产品 Aroclor 1254。

关键词:电子废物;水生生物;多氯联苯;毒性当量

中图分类号: Q503.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3207(2009)05-0811-07

近年来,俗称电子废物 (E-waste)的废旧电子和电器设备已经日益成为一个严重的环境问题。每年全世界大约产生数以千万吨的电子废物,而其中大部分输往发展中国家进行回收利用^[1]。例如在中国浙江台州地区,电子废物拆解回收甚至已成为当地的一种重要产业^[2-4]。但同时,由于回收拆解方法较原始粗放,造成各类污染物大量的释放到环境中去,对当地的生态环境和人体健康造成潜在的危害。

多氯联苯 (Polychlorinated diphenyls, PCBs)是一类人工合成的氯代芳烃类化合物,曾被广泛应用于变压器和电容的绝缘油、阻燃剂、液压油、增塑剂和其他用途等。因此,多氯联苯被怀疑存在于电子废物中。且研究表明,PCBs暴露可对生物和人体造成严重的健康损害,包括致癌性、免疫毒性、内分泌干扰毒性、生殖毒性和神经毒性等^[5]。

水体是许多污染物特别是持久性有机污染物的最终汇集地,水生生物可经皮肤或鳃从水环境中直接富集 POPs,并可通过食物链传递作用最终危害人体^[6]。但目前关于电子废物拆解区水生生物体内

PCBs的报道还很少。因此,本研究利用同位素稀释 GC/MS法分析电子废物拆解区中田螺、泥鳅和鲫鱼体内 12种毒性最强的二恶英类 PCBs的含量及其异构体分布特征。旨在了解其污染水平、相对毒性和来源,为保护当地水生生态系统和人体健康提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集和制备 2006年 5月至 7月份,在电子废物拆解区附近的一条溪流中采集了田螺 (*Littorina littorea*)、泥鳅 (*Misgurnus anguillicaudatus*)和鲫鱼 (*Carassius carassius*),现场淡水冲洗,立即用铝箔包好装入密封的塑料袋放入冰盒中带回实验室, - 20 保存。由于生物量较小,同一采样点的 100个田螺 ($n=7$), 5条鲫鱼 ($n=8$)和 3条泥鳅 ($n=6$)分别作为单个样品进行化学分析。把田螺肉挑出,外壳弃掉;然后分别对田螺和整鱼匀浆混匀。最后把各种样品进行冷冻干燥,研磨后 - 20 保存备用。

1.2 化学分析 用于化学分析的单邻位 (Mono-ortho)和非邻位 (Non-ortho)多氯联苯同位素标记和非

收稿日期: 2008-04-23; 修订日期: 2008-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20670730); 科技部 973基础研究项目 (2003CB415005)资助

作者简介: 张晓岭 (1978—), 男, 汉族, 山东巨野人; 博士; 研究方向为水生生态毒理学。E-mail: zxljt@yahoo.cn

通讯作者: 徐盈, E-mail: xuying@ihb.ac.cn

标记标准物质购自 Cambridge Isotopes Laboratories (Andover, MA, USA), 这些标样分别包括一个用作标准曲线的浓度系列替代内标 (Surrogates)和进样校正内标 (Injection standard solutions)。除非特别说明,分析中所用的试剂都为农残级 (Fisher, Fair Lawn, NJ, USA)。

称取约 1 g生物样品,加入 12种¹³C标记的同位素替代内标,加入 200 mL 二氯甲烷 正己烷 (1 1, v/v)索氏抽提 24h,重量法测定生物样品中脂含量后,利用多层色谱柱对提取液进行纯化,多层色谱柱从下到上分别装入 5 g去活氧化铝 (3%, w/w)、4 g活性硅胶、10 g酸性硅胶 (44%, w/w)和 2 g活性硅胶。用 200 mL 二氯甲烷 正己烷 (5 95, v/v)洗脱,洗脱液用旋转蒸发仪浓缩至 2 mL左右,然后氮吹定容 20 μ L,加入¹³C标记的进样内标。

GC/MS (Agilent 6890N-5975B, EI/SM)分析样品中 PCBs的含量,采用 DB-5ms柱 (30 m $\times$ 0.25 mm I.D. $\times$ 0.1 μ m film thickness, J&W Scientific,

Folsom, CA, USA)。载气 (氦气)流量为 1 mL/min,进样量为 1 μ L,无分流进样。进样口温度和离子源温度分别为 250 和 230 。程序升温:初始温度 70 保持 2min, 25 /min升至 150 , 3 /min升至 200 , 8 /min升至 280 并保持 5min。用同位素稀释法对多氯联苯各异构体进行定性定量。

1.3 质量保证/质量控制 (QA/QC) 同位素标记化合物的应用可以保证样品定性定量的准确性。每 9个样品做一个方法空白,PCB 各异构体的回收率为 63%—115%;检测限 (LODs)为 0.04—0.28 ng/mL;定量限以检测限的 3倍计。

2 结果

2.1 PCBs的含量和组成

在本试验中,从电子废物拆解区河流中所采集到的所有田螺、泥鳅和鲫鱼样品中都能够检测到 PCBs的大量存在。12种 PCBs的平均浓度分别高达 1303.53、3845.00和 5645.34 ng/g脂重 (表 1)。在

表 1 电子废物拆解区水生生物体内 PCBs的平均浓度 (ng/g脂重)和平均 TEQs (ng WHO-TEQ/g脂重)
Tab. 1 PCBs average concentration (ng/g lipid weight) and average TEQs (ng WHO-TEQ/g lipid weight) in aquatic organisms from the e-waste dismantling area

样品类型 Type of sample	田螺 Winkle		鲫鱼 Crucian carp		泥鳅 Loach	
PCBs	平均值 Mean	WHO-TEQ	平均值 Mean	WHO-TEQ	平均值 Mean	WHO-TEQ
单邻位 PCB Mono-ortho PCB (TEF)						
123 (0.0001)	83.95	0.0084	242.13	0.0242	186.82	0.0187
118 (0.0001)	752.59	0.0753	3448.95	0.3449	2296.99	0.2297
114 (0.0005)	37.02	0.0185	101.42	0.0507	74.91	0.0375
105 (0.0001)	282.71	0.0283	1418.26	0.1418	954.47	0.0954
167 (0.00001)	32.50	0.0003	132.83	0.0013	56.40	0.0006
156 (0.0005)	55.04	0.0275	183.53	0.0918	156.52	0.0783
157 (0.0005)	12.00	0.0060	40.52	0.0203	25.52	0.0128
189 (0.0001)	N.D.	N.D.	5.02	0.0005	3.71	0.0004
Non-ortho PCB						
77 (0.0001)	37.40	0.0037	40.57	0.0041	59.76	0.0060
81 (0.0001)	10.33	0.0010	32.11	0.0032	29.90	0.0030
126 (0.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
169 (0.01)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
总单邻位 PCBs Total mono-ortho PCBs	1255.80	0.1643	5572.67	0.6755	3755.33	0.4732
总非邻位 PCBs Total non-ortho PCBs	47.73	0.0048	72.68	0.0073	89.67	0.0090
总 PCBs Total PCBs	1303.53	0.1691	5645.34	0.6828	3845.00	0.4822
n	7		8		6	
脂含量 Lipid content (%)	4		16		7	
含水量 Water content (%)	80		73		75	

所有生物样品中, PCB 118的丰度最高,在田螺、泥鳅和鲫鱼样品中分别占 PCBs的 57.73%、59.74%和 61.09% (图 1A);而且,相关性分析表明, PCB 118的浓度和 PCBs总浓度具有良好的线性关系 ($R^2 = 0.9988$) (图 2A)。其次是 PCB105,分别占 PCBs总浓度的 21.69%、24.82%和 25.12%。这两种异构体几乎占总 PCBs的 79%—86%左右。就非邻位 PCBs来说,在本研究所有样品中, PCB 77是非邻位 PCBs中丰度最高的异构体,其次为 PCB81;而毒性最大的两种非邻位异构体 PCB 126和 169均未检出。所有非邻位异构体对田螺、泥鳅和鲫鱼体内 PCBs总浓度的贡献率分别仅为 0.79%、0.78%和 0.57%。

2.2 PCBs的相对毒性

根据世界卫生组织 (WHO) 2005年公布的 PCBs的毒性当量因子 (TEFs)^[7], 我们计算了生物样品中 PCBs的 TEQs。在田螺、泥鳅和鲫鱼体内 PCBs的总 TEQs分别为 170、480和 680 pg TEQ /g脂重。单邻位 PCBs是总 TEQs的主要贡献因子,其贡献率分别高达 96.34%、98.14%和 98.93% (图 1B)。其中 PCB 118的 TEQs对田螺、泥鳅和鲫鱼体内总 TEQs的贡献率分别为 44.51%、47.64%和 50.51%。且 PCB 118的 TEQs与其总 TEQs有良好的线性关系 ($R^2 = 0.9748$) (图 2B)。

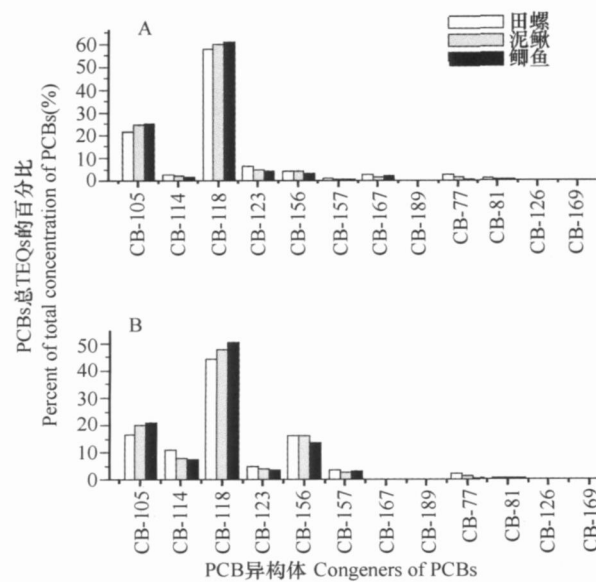


图 1 电子废物拆解区水生生物体内 PCBs各异构体浓度和 TEQs 的分布特征

Fig. 1 Distribution characteristics of concentration and TEQs of PCB congeners in aquatic organisms from the e-waste dismantling area

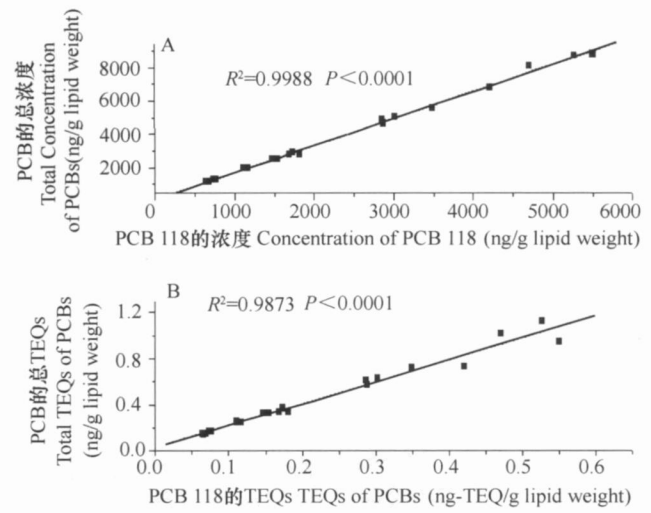


图 2 电子废物拆解区水生生物体内 PCB 118浓度与 PCBs总浓度的相关性 (A); PCB 118-TEQs与 PCBs-TEQs的相关性 (B)

Fig. 2 Correlation between concentration of PCB 118 and the total PCBs (A); Correlation between TEQs of PCB 118 and the total PCBs (B)

2.3 PCBs的生物放大

本研究中,我们分别检测了处于水生食物链中不同营养级水平的田螺和鲫鱼体内 PCBs的含量。尽管鲫鱼只食用幼螺,而并非严格意义上的食物链。但计算 PCBs各异构体在此食物链 (鲫鱼/田螺) 中的生物放大因子 (BMFs) (表 2),仍会对我们认识 PCBs的生物放大作用具有一定的指导意义。结果显示: PCBs各异构体的生物放大因子都大于 1。单邻位 PCBs生物放大因子 (4.33)大于非邻位 PCBs的生物放大因子 (1.52) (鲫鱼/田螺)。

表 2 电子废物拆解区河流水底食物链中 PCBs的生物放大因子 (BMF)

Tab. 2 Calculated average BMF values for PCBs in the benthic food chain in the e-waste dismantling area

	Log Kow	BMF
PCB		C _{jy} /C _{ls}
123	6.74	2.88
118	6.74	4.58
114	6.65	2.74
105	6.65	5.02
167	7.27	4.09
156	7.18	3.33
157	7.18	3.38
单邻位 PCBs Mono-ortho PCBs		4.44
77	6.36	1.08
81	6.36	3.11
非邻位 PCBs Non-ortho PCBs		1.52
总 PCBs Total PCBs		4.33

注: C_{jy}. 鲫鱼体内 PCBs的浓度; C_{ls}. 田螺体内 PCBs的浓度

Note: C_{jy}. Concentration of PCBs in Crucian carp; C_{ls}. Concentration of PCBs in Winkle

3 讨论

3.1 PCBs的含量和组成

研究结果显示,电子废物拆解区河流中水生生物体内 12 种二恶类 PCBs 的浓度高达 1.3—5.6 mg/kg,远远高于其他文献所报道的 PCBs 污染地区中软体动物和鱼体内 PCBs 的浓度(表 3)。这说明该电子废物拆解区河流中的生物已经受到了 PCBs 的严重污染。同时也表明该地区存在着 PCBs 的污染源。PCBs 异构体指纹特征分析是查找其污染来源的一种常用方法^[8]。又由于世界上大部分的商用 PCBs 来自于美国 Monsanto 公司生产的商标为 Aroclor 的产品^[9]。因此,在本研究中,商业产品 Aroclor 1016、1254、1260 和 1262 被用来比较生物样品中 PCBs 的异构体分布特征(图 3)以探查 PCBs 的释放源。研究结果显示:本研究中所有生物体内 PCBs 异构体的分布特征都基本相似,这可能与 PCBs 稳定、难被生物降解和代谢的性质相关^[10]。而且都与商业产品 Aroclor 1254 中 PCBs 的异构体分布特征最为相似(图 3)。这表明,水生生物体内的 PCBs 很可能主要来自变压器和电机电容拆解过程中释放的 Aroclor 1254。图 1A 结果显示,本研究

所有生物样品中 PCB 118 和 105 是二恶英类 PCBs 的两个主要异构体。这一现象与其他研究者的结果相似。Bhavsar, *et al.*^[11]也研究发现:在加拿大安大略湖 (Ontario Lake) 鱼体内 PCB 118 和 105 是 PCBs 的主要贡献因子,两者总贡献率达 80%。这一特征还与来自其他不同区域的各种生物体内 PCBs 的分布特征相似^[12—15]。另外,Wan, *et al.*^[15]和 Naito, *et al.*^[13]分别研究发现 PCB 77 是生物体内主要的非邻位异构体。Bhavsar, *et al.*^[11]也研究发现:非邻位异构体对鱼体内 PCBs 浓度的贡献量很少。

3.2 PCBs的相对毒性

我们通过 WHO 公布的 TEQ 和生物体内 PCBs 浓度计算得出 TEQs 值来评价 PCBs 的相对毒性。为了把我们的 TEQs 结果与欧盟标准 (88/2006/EC)^[16]相比,PCBs 的 TEQs 被换算成湿重计,所得 TEQs 在田螺、泥鳅和鲫鱼体内分别为 1.35、8.44 和 29.18 pg TEQ/g 湿重。所有鲫鱼样品中 PCBs 的 TEQs (14.19—48.59 pg TEQ/g 湿重)和两个泥鳅样品的 TEQs (10.81 和 17.18 pg TEQ/g 湿重)均高于 2006 年欧盟规定的鱼类可食用部分最大 TEQs 允许值 (8 pg TEQ/g 湿重, PCDD/Fs + PCBs 的总和)。所有泥鳅样品的 TEQs (4.37—17.78)都高于欧盟规

表 3 水生生物体内 PCBs 的浓度 (ng/g 脂重) 比较
Tab. 3 Comparison of PCBs concentration (ng/g lipid weight) in aquatic organism from different studies

区域 Region		平均值 Mean	范围 Range	定量 PCB 种类 PCB congeners included in the calculations	参考文献 Reference
软体动物 Invertebrate					
田螺 Winkle	电子废物拆解区 E-waste dismantling area	1303.53	1127.09—1926.90	12	本文
Diaporeia hoyi	Lake Ontario	166.67		12	[22]
zooplankton	Lake Superior	252		99	[23]
zooplankton	Lake Michigan	832		121	[23]
Mussel	Hong Kong	582.71	180—1006	28	[24]
Calanoid copepods	White Sea	653		49	[23]
鱼类 Fish					
鲫鱼 Crucian carp	电子废物拆解区 E-waste dismantling area	5631.87	2530.31—8841.22	12	本文
泥鳅 Loach	电子废物拆解区 E-waste dismantling area	3845	1972.76—8118.43	12	本文
Lake trout	Lake Ontario	1638.46		12	[22]
Rainbow smelt	Lake Ontario	542.222		12	[22]
Sculpin	Balti Sea	172.6	71—252	12	[20]
Various fish	India	13.74	4.13—32.64	12	[25]

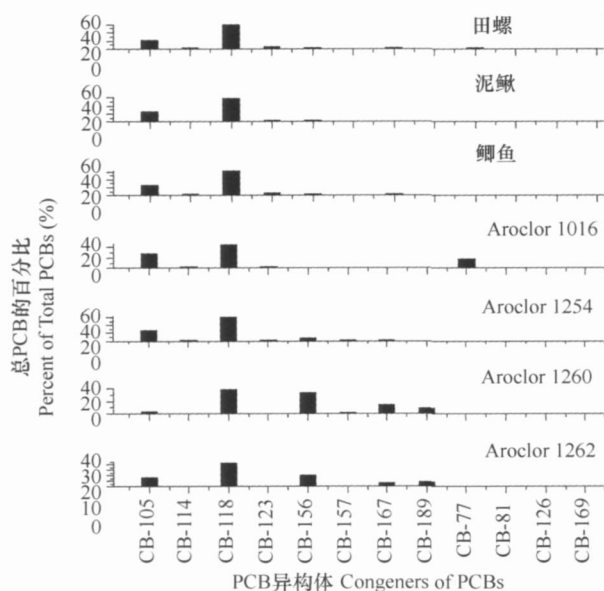


图3 电子废物拆解区水生生物体内 PCBs 异构体的分布特征;
Aroclors 1016、1254、1260、1262的数据来自于 Rushneck,
et al.^[9]

Fig.3 Congener pattern of PCBs in aquatic organisms from the e-waste dismantling area. Data of Aroclors 1016, 1254, 1260, 1262 come from Rushneck, *et al.*^[9]

定的 PCBs 的 TEQs 最大允许值 (4 pg TEQ/g 湿重); 全部田螺样品中 TEQs (1.21—2.20 pg TEQ/g 湿重) 虽然都低于欧盟限制标准, 但同其他的研究相比, 也属于较高的污染水平。有研究表明, 食物摄入是人体暴露于 PCBs 等 POPs 的一条主要途径^[13]; 而田螺、泥鳅和鲫鱼都是当地比较受欢迎的水产品, 所以 PCBs 可通过食物链进入人体, 对当地居民的身体健康造成潜在的危害。Zhao, *et al.*^[17] 报道显示: 当地居民的血液中已经检测到了高浓度的 PCBs。此外, 在本研究中单邻位 PCBs 是总 TEQs 的主要贡献因子。这与其他的研究结果相似^[14, 18, 19]。其中 PCB 118 的 TEQs 与其总 TEQs 具有良好的线性关系 ($R^2 = 0.9748$), 这说明 PCB 118 不仅和 PCBs 总浓度呈正相关, 而且和 PCBs 的 TEQs 也呈正相关。因此 PCB 118 对水生生物体内 PCBs 污染状况具有良好的指示作用。

3.3 PCBs 的生物放大

到目前为止, 仅有少数的研究调查了水生食物链中 PCBs 各异构体的生物累积特征。本研究中, PCBs 各异构体的生物放大因子都大于 1, 说明 PCBs 各异构体在水生食物链中都具有生物放大作用。而单邻位 PCBs 生物放大因子大于非邻位 PCBs 的生物放大因子的结果与 Lundgren, *et al.*^[20] 年的研究

结果较一致。他们研究发现单邻位 PCBs 和非邻位 PCBs 的生物放大因子分别为 5.2 和 1.4 (Sculpin/amphipod)。此外, 为了调查 PCBs 理化性质对该河流中 PCBs 生物放大的影响, 我们把 PCBs 的生物放大因子与其辛醇-水分配系数 ($\log K_{ow}$) 作了相关性分析 (图 4); 结果显示: 两者间没有显著的相关性。Wan, *et al.*^[15] 也研究发现在渤海湾海洋食物链中 PCBs 的生物放大因子与 $\log K_{ow}$ 无显著相关性。但 Fisk, *et al.*^[21] 研究发现: 26 种 PCBs 的生物放大因子 (2.1—10.7) 随着 $\log K_{ow}$ 的升高 (5.67—7.36) 而增大。

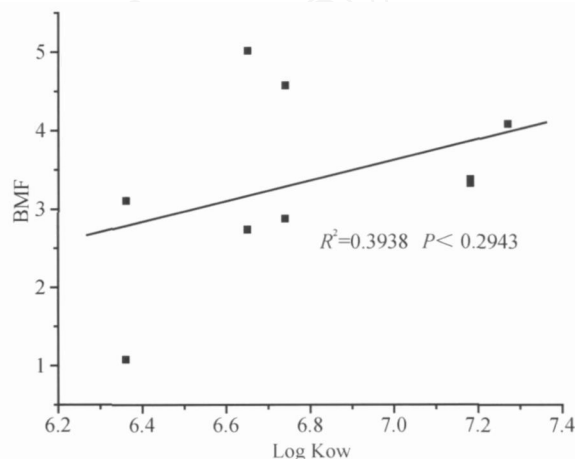


图4 电子废物拆解区水生生物体 PCB 各异构体的生物放大因子 (BMF) 与其 $\log K_{ow}$ 的相关性

Fig.4 Correlation between BMF for PCB congeners and their $\log K_{ow}$ in aquatic organisms from the e-waste dismantling area
 $\log K_{ow}$ 来自 Hawker and Connel^[26]
Data of $\log K_{ow}$ come from Hawker and Connel^[26]

本研究结果表明, 电子废物拆解区内的水生生物受到了 PCBs 的严重污染; 鱼体内 PCBs 的 TEQs 都超过了欧盟限定的食用标准, 对当地居民的人体健康具有很高的潜在风险。PCBs 异构体指纹特征表明, 废旧变压器和机电电容拆解过程中泄露的 Aroclor 1254 可能是水生生物体内 PCBs 的主要污染源。所有的结果显示, 在当地开展 PCBs 等持久性有机污染物 (POPs) 的环境浓度调查以及它们对野生生物和人体的健康风险评价是必需和紧迫的。

参考文献:

- [1] UNEP DEWA/GRID-Europe. E-waste, the hidden side of IT equipment's manufacturing and use; Environment Alert Bulletin 5; UNEP: Nairobi, Kenya, 2005, http://www.grid.unep.ch/product/publication/download/ew_ewaste_en.pdf
- [2] Zhao G F, Xu Y, Han G G, *et al.* Bio transfer of persistent or-

- ganic pollutants from a large site in China used for the disassembly of electronic and electrical waste [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, **28**: 341—351
- [3] Li H, Yu L, Sheng G, *et al*. Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (16): 5641—5646
- [4] Chan J K Y, Xing G H, Xu Y, *et al*. Body loadings and health risk assessment of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans at an intensive electronic waste recycling site in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **22**: 7668—7674
- [5] U. S. Department of Health and Human Services Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs) [M]. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp17.pdf>
- [6] Nie X P, Wei T L, Lan C Y. Distribution, accumulation and transfer dynamics of PCB 1254 in a micro-cosmos system [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2004, **28** (5): 478—483 [聂湘平, 魏泰莉, 蓝崇钰. 多氯联苯在模拟水生生态系统中的分布、积累与迁移动态研究. 水生生物学报, 2004, **28** (5): 478—483]
- [7] Van den Berg M, Bimbaum 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**: 223—241
- [8] Miao X S, Swenson C, Woodward L A, *et al*. Distribution of polychlorinated biphenyls in marine species from French Frigate Shoals, North Pacific Ocean [J]. *The Science of Total Environment*, 2000, **257**: 17—28
- [9] Rushneck D, Beliveau A, Fowler B, *et al*. Concentrations of dioxin-like PCB congeners in unweathered Aerosols by HRGC/HRMS using EPA Method 1668A [J]. *Chemosphere*, 2004, **54**: 79—87
- [10] Safe S. Toxicology, structure-function relationship, and human and environmental health impacts of polychlorinated biphenyls: progress and problems [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1992, **100**: 259—268
- [11] Bhavsar S P, Fletcher R, Hayton A, *et al*. Composition of Dioxin-like PCBs in Fish: An Application for Risk Assessment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**: 3096—3012
- [12] El-Kady A A, AbdelWahhab M A, Henkelmann B, *et al*. Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran residues in sediments and fish of the River Nile in the Cairo region [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**: 1660—1668
- [13] Naito W, Jin J, Kang Y S, *et al*. Dynamics of PCDD/DFs and coplanar-PCBs in an aquatic food chain of Tokyo Bay [J]. *Chemosphere*, 2003, **53**: 347—362
- [14] Tanabe S, Watanabe M, Minh T B, *et al*. PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in albatross from the North Pacific and Southern Oceans: levels, patterns and toxicological implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**: 403—413
- [15] Wan Y, Hun J Y, Yang M, *et al*. Characterization of Trophic Transfer for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Non- and Mono-ortho Polychlorinated Biphenyls in the Marine Food Web of Bohai Bay, North China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**: 2417—2425
- [16] EC, Commission Regulation (EC) No 199/2006 of 3 February 2006 amending Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs as regards dioxins and dioxin-like PCBs [C]. Official Journal of the European Union, 2006, L32: 34—53
- [17] Zhao G F, Xu Y, Li W, *et al*. Prenatal exposures to persistent organic pollutants as measured in cord blood and meconium from three localities of Zhejiang, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **377**: 179—191
- [18] Kannan K, Hilscherova K, Inagawa T. Polychlorinated naphthalenes, -biphenyls, -dibenzo-p-dioxins, and -dibenzofurans in double-crested cormorants and herring gulls from Michigan Waters of the Great Lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**: 441—447
- [19] Kumar K S, Bowman W W, De Vault T L, *et al*. Chlorinated hydrocarbon contaminants in blood of black and turkey vultures from Savannah River Site, South Carolina, USA [J]. *Chemosphere*, 2003, **53**: 173—182
- [20] Lundgren K, Tysklind M, Ishaq R. Biomagnification of mono-ortho and non-ortho PCBs in a benthic food chain in the Baltic Sea [M]. *Organohalogen Compounds* 2004, **66**: 2352—2359
- [21] Fisk A T, Hobson K A, Norstrom R J. Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the Northwest Polynesian marine food web [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**: 732—738
- [22] Paul A H, Sarah B, Gewurtz D, *et al*. Occurrence and Biomagnification of Polychlorinated Naphthalenes and Non- and Mono-ortho PCBs in Lake Ontario Sediment and Biota [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**: 1024—1031
- [23] Borgå K, Fisk A T, Hargrave B Y, *et al*. Bioaccumulation Factors for PCBs Revisited [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**: 4523—4532
- [24] So M K, Zhang X, Giesy J P, *et al*. Organochlorines and dioxin-like compounds in green-lipped mussels *Perna viridis* from Hong Kong mariculture zones [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **51**: 677—687
- [25] Senthil K K, Kannan K, Paramasivan O N, *et al*. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in human tissues, meat, fish, and wildlife samples from India [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**: 3448—3455
- [26] Hawker D W, Connell D W. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners [J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, **22**: 382—387

CONGENER PATTERN AND TOXICITY OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN AQUATIC ORGANISMS FROM AN ELECTRONIC AND ELECTRICAL WASTE AREA

ZHANG Xiao-Ling^{1,2}, YANG Fang-Xing¹, WEN Sheng³, JIN Shi-Wei⁴, HUI Yang¹ and XU Ying¹

(1. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. National Institute of Nutrition and Food Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100068, P. R. China;

4. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Electronic and electrical waste (E-waste) is a waste type consisting of any broken or unwanted electrical or electronic appliance. Obsolete E-waste has become a serious problem. Many previous studies showed that persistent organic pollutants (POPs) and heavy metals caused serious contamination in air, soil, sediment and freshwater. It is drawing more and more attentions because of its adverse impacts on environment and human health. According to the State Environmental Protection Administration of China, 70% of worldwide e-waste has been sent to China. Taizhou region in Zhejiang Province is one of the most intensive E-waste processing sites in China. Polychlorinated biphenyls (PCBs) were widely used worldwide as coolants and insulators in electrical capacitors and transformers, and as plasticizers in paint and rubber sealant. Large quantities of PCBs have since entered the environment through leakage, disposal, and evaporation. PCBs stability is also responsible for their continued presence in the environment even decades. Environmental levels of PCBs are traditionally measured as total PCB based on Aroclor equivalent analysis, as opposed to congener-specific concentrations, due to analytical limitations and/or cost differentials. To evaluate the true risk of PCBs to human and ecosystem health, more complex and, in turn, costly Dioxin-Like PCB-specific analytical methods (e.g., U.S. EPA method 1668a) are available. Dioxin-like PCBs (dl-PCBs) are a group of 12 PCBs that share a common toxic mechanism with the most toxic dioxin compound (i.e., 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin or 2,3,7,8-TCDD) and generally are among the most toxic PCB congeners as they incur toxic effects at relatively lower concentrations than those of non-dl-PCBs. In the present study, samples of winkle, loach and crucian carp were collected from the e-waste area (Taizhou, Zhejiang) in 2006. DL-PCBs were determined in the samples using isotope dilution Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) method. Our results showed that the average concentrations of PCBs were 1303.53, 3845.00 and 5645.34 ng/g lipid weight in winkle, loach and crucian carp, respectively. Toxic equivalencies (TEQs) were determined to be 1.35, 8.44 and 29.18 pg WHO-TEQ/g wet weight in winkle, loach and crucian carp, respectively. TEQs in winkle and crucian carp exceed the European maximum permissible level (2006) of TEQs in fish for human food. In addition, PCB 118 was major congener and constituted 57.73%—61.22% and 44.27%—50.61% of total PCBs and TEQs, respectively. Furthermore, PCB 118 was found to have linear correlations to the total PCBs and TEQs. The correlative coefficients (R^2) were 0.9988 ($P < 0.0001$) and 0.9873 ($P < 0.0001$). These results indicated that aquatic organisms from the e-waste area have been seriously contaminated by PCBs which might come from Aroclor 1254 released from E-waste dismantling.

Key words: Electronic and electrical waste; Aquatic organism; Polychlorinated Biphenyls; Toxic equivalencies