

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020042402

朱帅, 劳昌玲, 刘世东. 典型手性多氯联苯在电子垃圾拆解区玉米中分布及富集规律[J]. 环境化学, 2021, 40(8): 2371-2377.

ZHU Shuai, LAO Changling, LIU Shidong. Distribution and bioaccumulation of chiral polychlorinated biphenyls in the maize from an e-waste site[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (8): 2371-2377.

## 典型手性多氯联苯在电子垃圾拆解区玉米中分布及富集规律\*

朱 帅<sup>1\*\*</sup> 劳昌玲<sup>1</sup> 刘世东<sup>2</sup>

(1. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 国家地质实验测试中心, 北京, 100037;

2. 中国地质大学(武汉), 武汉, 430074)

**摘 要** 多氯联苯(PCBs)是一类化学性质非常稳定的氯化芳烃化合物, 本文揭示了手性PCBs在玉米中的污染水平、分布特征和累积规律, 测定并计算了玉米样品中的7种手性PCBs含量和对映体百分数值(enantiomer fractions, EF). 结果表明, 玉米不同器官中总手性PCBs的浓度范围为87.6—294.3 ng·g<sup>-1</sup>, PCB91、PCB95、PCB136和PCB149在采集的玉米样品中均有检出, 除了穗期和花粒期茎中手性PCBs, 5种手性PCBs在玉米不同生长时期不同部位的浓度水平均为PCB95>PCB132>PCB136>PCB91>PCB149. 从不同生长期时间变化上看, 玉米中手性PCBs单体和总量在植物中的浓度均随着生长的延长而降低, 即苗期>穗期≈花粒期. 玉米中PCB91、PCB95、PCB132、PCB136和PCB149的EF均值分别为0.584±0.010、0.574±0.008、0.363±0.014、0.389±0.012和0.449±0.006. 在全部可检出手性PCBs的玉米样品中全部的PCB95、PCB132、PCB136和90.9%的PCB91, 81.8%的PCB149具有非外消旋特征, 玉米中的手性PCBs对映体选择性累积作用随着植物的生长而不断增强. 上述结果说明, 该地区玉米样品受到了手性PCBs的污染, 手性PCBs从土壤进入玉米的过程中发生了生物转化, 本研究为准确评价其对人类健康和生态环境风险提供基础数据.

**关键词** 手性PCBs, 玉米, 电子垃圾, 富集规律, 对映体组成.

## Distribution and bioaccumulation of chiral polychlorinated biphenyls in the maize from an e-waste site

ZHU Shuai<sup>1\*\*</sup> LAO Changling<sup>1</sup> LIU Shidong<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Eco-geochemistry, Ministry of Natural Resources, National Research Center for Geoanalysis, Beijing, 100037, China; 2. China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China)

**Abstract** Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a class of chemically stable chlorinated aromatic compounds. This paper revealed the pollution levels, distribution characteristics and accumulation rules of chiral PCBs in maize. The concentrations of 7 kinds of chiral PCBs in maize samples, the enantiomeric concentrations and enantiomer fractions (EF) were measured. The results showed that the levels of total chiral PCBs in different organs of maize ranged from 87.6 — 294.3 ng·g<sup>-1</sup>. PCB91, PCB95, PCB136 and PCB149 were all detected in the collected maize samples. In addition to the chiral PCBs in the stems at the heading and flowering stages, the concentration levels of the 5 chiral PCBs in different parts of the maize at different growth stages from high to low were PCB95>

2020年4月24日收稿(Received: April 24, 2020).

\* 国家自然科学基金(21607033)和中国地质科学院基本科研业务费(CSJ201905, CSJ-2021-03)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (21607033) and Basic Research of the Chinese Academy of Geological Sciences(CSJ201905, CSJ-2021-03).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 13391787181, E-mail: zhu15131215153@126.com

PCB132>PCB136>PCB91>PCB149. The concentration of monochiral PCBs and total chiral PCBs in plants decreased with the growth of the plant, and the concentration levels showed that seedling stage> ear stage  $\approx$  flowering stage. The average EF of PCB91, PCB95, PCB132, PCB136 and PCB149 in maize were  $0.584\pm 0.010$ ,  $0.574\pm 0.008$ ,  $0.363\pm 0.014$ ,  $0.389\pm 0.012$  and  $0.449\pm 0.006$ , respectively. In all maize samples, all PCB95, PCB132, PCB136, 90.9% PCB91 and 81.8% PCB149 had non-racemic characteristics, the selective enantioselective accumulation of chiral PCBs in maize increased with the growth of plants. The results indicated that maize samples in this area were contaminated with chiral PCBs, and biotransformation occurred during the process of chiral PCBs entering the maize from the soil. This study provided basic data for accurately assessing PCBs risks to human health and ecological environment.

**Keywords** chiral PCBs, maize, e-waste, bioaccumulation, enantiomeric composition.

多氯联苯 (PCBs) 是联苯经金属催化反应, 苯环上的氢原子被 1—10 个氯原子不同程度取代而形成的氯代芳香族化合物, 其分子式为  $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ <sup>[1-2]</sup>. 209 种 PCBs 同系物中有 78 种因分子存在手性轴而具有手性, 其中 19 种可在室温下稳定存在, 称其为手性 PCBs<sup>[3]</sup>. 手性 PCBs 在自然环境条件下极难降解, 能长时间存留于环境中. 手性 PCBs 占工业 PCB 制造总量的 6%, 并且在野外动植物、大气、实验动物和人体内可选择性富集<sup>[4]</sup>. 在 2011—2014 年期间, 中国长城站在南极西部的大气检测到手性 PCBs 的残留, PCB95、PCB136、PCB149、PCB174 和 PCB 176 的 EF 值分别是 0.438—0.541、0.425—0.654、0.422—0.606、0.193—0.830 和 0.288—0.724<sup>[5]</sup>. 2018 年, He 等研究了手性 PCB95 和 PCB149 在无脊椎动物蚯蚓体内的富集, 发现 (+)-PCB95 和 (+)-PCB149 在蚯蚓体内优先富集<sup>[6]</sup>. Bordajandi 等对西班牙母乳样品中 10 种手性 PCBs 进行测定, 结果发现 PCB 91、95 和 149 在所有母乳样品中均以外消旋体存在<sup>[7]</sup>. 研究表明, 普遍存在于动物、植物、昆虫和微生物体内的细胞色素单加氧酶 P-450(CYP450) 参与 PCBs 各异构体的生物富集与代谢过程, 并具有明显的对映体选择性, 这与酶的独特手性活性位点有关<sup>[8-9]</sup>. 并且在细胞色素单加氧酶 P-450(CYP450) 的作用下, 手性 PCBs 会转化成羟基化 PCB 代谢产物(OH-PCBs), 代谢产物同样具有手性特征<sup>[10]</sup>. 被称为大自然的 "绿色肝脏" 的植物可将吸收的污染物在体内降解代谢或转化成其他低毒物质来净化环境, 手性化合物经由根部和叶片进入植物体内后在植物体内迁移转化、代谢和累积等的过程均可能存在对映体选择性. 因此, 研究植物体内手性 PCBs 的分布和对映体选择性富集特征具有重要的意义, 然而当前对植物体内 PCBs 分布和累积特征的研究主要集中于非手性 PCBs<sup>[11-12]</sup>, 手性 PCBs 的选择性累积和富集作用研究较少.

研究证实电子拆解活动会导致电子设备中的 PCBs 释放到周围的土壤、大气、水体等环境中<sup>[13-14]</sup>, 环境中的 PCBs 可通过植物吸收进入食物链, 威胁人体健康效应<sup>[15]</sup>, 因此, 研究手性 PCBs 在农产品中的分布和迁移转化对农产品安全及生态风险预警具有非常重要的意义.

本研究选取与当地群众膳食密切相关的玉米为研究对象, 通过对苗期、穗期和花粒期等 3 个生长周期的玉米植株的根、茎、叶和果实中手性 PCBs 的分布规律和对映选择性累积特征进行研究, 初步揭示植物体内手性 PCBs 的选择性迁移及富集规律, 为准确评价其对人类健康和生态环境风险提供基础数据.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 仪器

Agilent 7890B-5975N 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司), Cyclosil-B(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m) 气相色谱手性柱(美国 Agilent 公司). 加速溶剂萃取仪(Dionex ASE 350, USA), 氮吹浓缩仪(Organomation Associates, USA), 旋转蒸发仪(Heidolph, Germany).

### 1.2 标准品与有机溶剂

PCB45、PCB91、PCB95、PCB136、PCB149、PCB132 和 PCB174 等 7 种手性 PCBs 标准品购自美

国 AccuStandard 公司 (纯度>97%); 甲醇、二氯甲烷、丙酮、正己烷及甲苯等购自美国 J.T.Baker 公司或 Dikma 公司(农残级); 碱性氧化铝, 无水硫酸钠和浓硫酸购自北京精细化工厂(分析纯, 其中硫酸为优级纯); 硅藻土购自戴安公司; 柱层析硅胶购自山东青岛海洋化工厂分厂(100—200 目)。

### 1.3 样品的采集、预处理及手性 PCBs 的测定

本研究以清远市龙塘镇电子垃圾拆解区某耕地玉米为研究对象, 在该区域内以对角线取样法, 远离田埂, 地边一定距离布设 9 个采样点。据文献报道重金属 Cu 会影响植物体中手性 PCBs 吸收和代谢的对映体选择性, 因此该采样点附近不能有重金属 Cu 堆放<sup>[4]</sup>。本研究的采样期为 2019 年 4 月至 7 月, 分别采集了苗期、穗期和花粒期的玉米样品, 其中苗期采集根、茎和叶, 穗期和花粒期分别采集根、茎、叶和果实, 同时在该耕地采集土壤和大气样品。

采集的玉米样品带回实验室后, 分别用自来水、矿泉水、超纯水冲洗数次, 纱布包裹处于通风处阴干。玉米样品按根、茎、叶和果进行分离, 经粉碎机粉碎后, 过 60 目筛后, 称取约 8.0 g 粉碎后的样品与硅藻土充分混合转移至提取筒中, 用加速溶剂萃取仪提取。将提取后的样品浓缩液经过凝胶渗透色谱去除脂及大分子物质后, 依次通过酸性硅胶柱和复合硅胶柱净化, 利用碱性氧化铝柱分离得到 PCBs 组分, 将所得样品浓缩直 1 mL 后, 转入进样瓶, 用 GC-MS 测定, 土壤样品和大气样品提取净化与测定方法与玉米样品相似。

手性 PCBs 在环境样品中的手性组成一般用对映体分数 (EF) 表示, 其计算公式为:  $EF = A1 / (A1 + A2)$ , 当手性 PCBs 在色谱柱上的出峰顺序不确定时, A1 表示手性化合物第 1 个出峰的对映体浓度, A2 表示第 2 个出峰的对映体浓度; 当手性 PCBs 的出峰顺序确定时, A1 表示 (+) 对映体浓度, A2 表示 (-) 对映体浓度; 当 EF 为 0.5 时, 表明手性单体为外消旋体。详细的手性 PCBs 的前处理方法、含量测定和对映体分数 (EFs) 的计算可参考前期发表的文章<sup>[16]</sup>。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 玉米中典型手性 PCBs 同系物的污染水平及分布特征

通过分析测定获得了玉米不同生长期各组织器官中 7 种目标手性 PCBs 同系物, 详细数据列于表 1。本研究所采样的玉米不同组织均受到手性 PCBs 的污染, 手性 PCBs 在不同生长周期的玉米植株的根、茎、叶和果中的总含量为 87.6—294.3  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 此结果低于桉树叶中 di-CBs 到 deca-CBs 总 PCBs 的含量 (88.0—635  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>, 远远高于济南玉米样品中手性 PCBs 总量为 91.4—323  $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[18]</sup>, 可见电子垃圾拆解活动是造成玉米植物手性 PCBs 污染的主要原因。手性 PCBs 在玉米组织中分布规律大致为: 叶>根>茎, 这可能是因为叶中手性 PCBs 的累积一方面来自于根系中 PCBs 的转移, 一方面来自于大气中 PCBs 向叶片的传输, 空气中手性 PCBs 的浓度比较低, PCB91、PCB95、PCB132、PCB136 和 PCB149 的浓度分别为 59.3、68.7、22.4、34.6、48.2  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 叶片从空气中吸收的手性 PCBs 的能力有限, 故叶片中手性 PCBs 的累积大部分自于根系中 PCBs 的转移。而茎中手性 PCBs 的累积主要从根系转移获得, 故而手性 PCBs 在叶片中的累积最高, 茎中的累积最低。PCB91、PCB95、PCB136 和 PCB149 在玉米中均全部检出, PCB132 部分检出, 检出率为 81.8%。PCB45 和 PCB174 的检出率极低, PCB45 仅在苗期的叶中有检出, PCB174 仅在苗期的叶和花粒期的根中有检出。

玉米不同生长期各组织中 PCB91、PCB95、PCB132、PCB136 和 PCB149 含量分别为 10.8—62.6、21.8—81.3、ND—53.2、24.4—45.2、13.5—41.6  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中玉米中 PCB95、PCB136 和 PCB149 的含量略高于文献中报道的电子垃圾拆解地桉树叶子和松针中 3 种手性 PCBs 的含量<sup>[17]</sup>, 这可能是不同的植物富集手性 PCBs 的能力不同。除了穗期和花粒期茎中手性 PCBs, 5 种手性 PCBs 在玉米不同生长时期不同部位的浓度水平均为 PCB95>PCB132>PCB136>PCB91>PCB149, 与该采样区耕地土壤中手性 PCBs (PCB91、PCB95、PCB132、PCB136 和 PCB149 的浓度分别为: 10.2、22.7、17.6、16.7、7.8  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的浓度规律基本一致。

玉米根部对土壤中手性 PCBs 的吸收富集能力用 RCF(enrichment factor) 来表示 ( $RCF = C_{\text{root}} / C_{\text{soil}}$ ,  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{root}} / \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{soil}}$ ), PCB91、PCB95、PCB132、PCB136 和 PCB149 的根富集因子分别为 1.91—4.94、

1.48—3.51、1.91—2.59、1.56—2.71 和 1.76—3.49. 手性 PCBs 的 RCF 值均大于 1, 可见玉米根对土壤中的手性 PCBs 有明显的富集效应, 不同手性 PCBs 的 RCF 值差别不大, 表明玉米根系从土壤吸收富集不同手性 PCBs 的能力相当, 与碳链长度和氯原子取代数无关. 玉米花粒期果实中手性 PCBs 的含量为  $206.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 低于浙江省台州某电子垃圾拆解区大米中 15 种 PCBs 含量 ( $425.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[19]</sup>, 远远高于北京东南郊灌区夏玉米籽粒中 58 种非手性 PCBs 含量 ( $0.17\text{—}0.47 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[20]</sup>, 可见电子拆解活动造成了当地农作物的污染.

表 1 玉米不同生长期不同组织器官中手性 PCBs 同系物浓度水平 ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 1 Concentration of target PCBs in each organ in three growth periods of maize ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )

时期 Period	部位 Part	PCB45	PCB91	PCB95	PCB132	PCB136	PCB149	PCB174	$\Sigma\text{PCBs}$
苗期	根	—	50.4	79.7	51.9	45.2	27.2	—	254.4
	茎	—	42.9	62.8	34.6	26.4	15.4	—	182.1
	叶	3.9	62.6	81.3	53.2	44.8	41.6	6.9	294.3
穗期	根	—	19.5	46.7	33.6	26.1	13.7	—	139.6
	茎	—	10.8	38.9	—	24.4	13.5	—	87.6
	叶	—	23.9	59.5	49.3	28.7	28.4	—	189.8
	果	—	27.9	53.4	46.1	35.4	37.6	—	200.4
花粒期	根	—	23.6	33.6	47.0	31.5	22.3	4.3	162.3
	茎	—	18.7	21.8	—	27.6	21.9	—	90.0
	叶	—	29.4	40.1	33.7	27.6	20.4	—	151.2
	果	—	41.5	50.7	43.1	42.7	28.3	—	206.3
$\Sigma\text{PCBs}$		3.9	351.2	568.5	392.5	360.4	270.3	11.2	—

将表 1 玉米中手性 PCBs 浓度随不同生长周期的变化的趋势绘制成图 1.

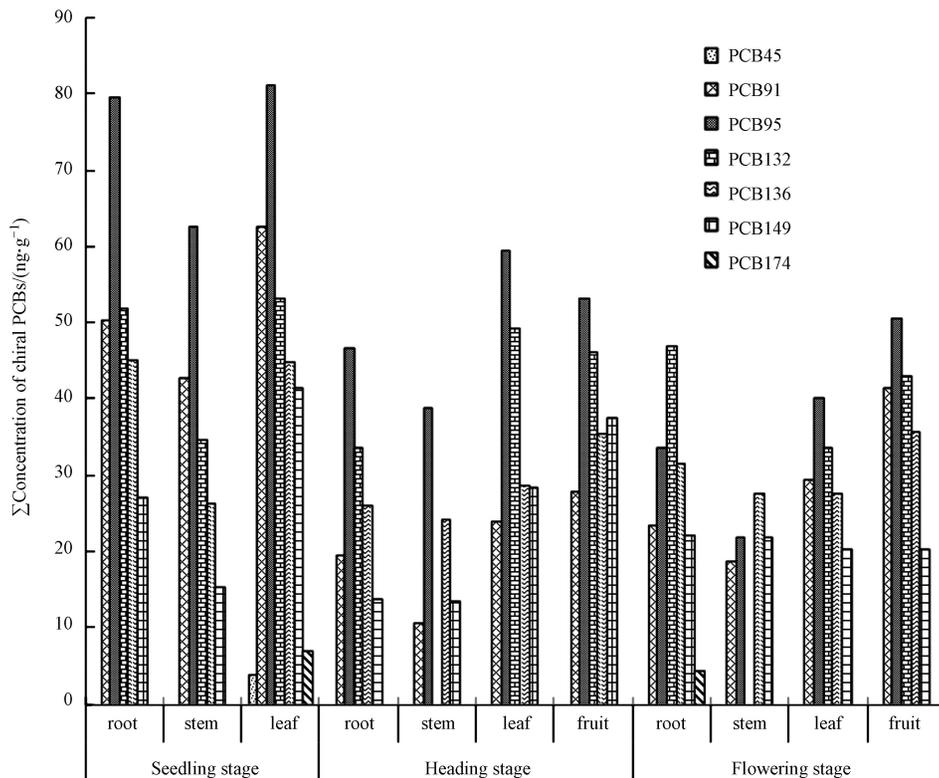


图 1 不同生长期玉米中手性 PCBs 含量随时间变化的趋势

Fig.1 Time trends of PCBs concentrations in different periods of maize

从图 1 可以看出, 单体和总量手性 PCBs 在植物中的浓度均随着生长周期的延长而逐渐降低最终趋于平稳, 即苗期>穗期≈花粒期, 该时间变化规律主要与作物的生长速度及生长稀释作用有关. 玉米苗期是指播种至拔节的一段时间, 在此期间玉米生长缓慢, 土壤中的手性 PCBs 伴随营养物质一起被玉米根系吸收并转移传输至茎和叶片中, 使手性 PCBs 含量处于较高水平. 玉米穗期是指拔节至抽雄吐丝期间, 是玉米生长发育最旺盛的阶段, 该阶段对水分的吸取量最大, 手性 PCBs 伴随水分和营养成分转移到各组织器官, 导致手性 PCBs 浓度降低. 花粒期是指玉米从抽雄开花至果穗灌浆成熟的时期. 这个阶段的生育特点: 花粒期茎叶生长量达到最大值, 并停止生长, 而进入以生殖生长为中心的阶段, 因此这个阶段手性 PCBs 在各组织器官中的浓度基本趋于稳定, 与穗期手性 PCBs 在各组织器官中的浓度基本相等.

为了研究手性 PCBs 在玉米体内的转移能力, 本研究计算了 PCBs 从玉米根到茎的传输因子  $TF_{r-s}$  ( $TF_{r-s} = C_{straw} / C_{root}$ ,  $ng \cdot g^{-1}_{straw} / ng \cdot g^{-1}_{root}$ ) 和茎到叶的传输因子  $TF_{s-l}$  ( $TF_{s-l} = C_{leaf} / C_{straw}$ ,  $ng \cdot g^{-1}_{leaf} / ng \cdot g^{-1}_{straw}$ ). PCB91、PCB95、PCB132、PCB136 和 PCB149 的  $TF_{r-s}$  值分别为 0.55—0.85、0.65—0.83、0.67、0.58—0.93 和 0.57—0.99,  $TF_{s-l}$  值分别为 1.46—2.21、1.29—1.84、1.54、1.00—1.70 和 0.93—2.70. 可见,  $TF_{r-s}$  值<1, 表明手性 PCBs 不易从玉米根部向茎中转移,  $TF_{s-l}$  值>1, 表明手性 PCBs 易从玉米茎部向叶中转移, 这可能是因为在叶片中脂质含量大于茎中, 导致手性 PCBs 易于在叶片中富集, 而不易在茎中富集.

## 2.2 植物中典型手性 PCBs 生物转化的对映体选择性

玉米不同生长期不同组织器官中 PCB45、PCB91、PCB95、PCB132、PCB136、PCB149 和 PCB174 的对映体 EFs 数据列于表 2 中. 玉米中 PCB91、PCB95、PCB132、PCB136 和 PCB149 的 EF 均值分别为 0.584±0.010、0.574±0.008、0.363±0.014、0.389±0.012 和 0.449±0.006, 在全部可检出手性 PCBs 的玉米样品中全部的 PCB95、PCB132、PCB136 和 90.9% 的 PCB91, 81.8% 的 PCB149 具有非外消旋特征. 与该地区耕地土壤中 PCB91、PCB95、PCB132、PCB136 和 PCB149 的 EF 值分别为 0.544±0.004、0.414±0.011、0.430±0.021、0.333±0.015 和 0.509±0.022 相比, 玉米中手性 PCBs 的 EF 值的发生较大的改变, 证实了玉米中手性 PCBs 选择性累积作用, 这可能是由于叶片中细胞因子 P-450 酶的代谢所致. 随着生长期的增加, 玉米中手性 PCBs 偏离外消旋的程度逐渐增加, 即在玉米中的手性 PCBs 选择性累积作用随着玉米的生长而不断增强.

表 2 玉米不同生长期不同组织器官中手性 PCBs 的 EFs 值

Table 2 EFs for target PCBs in each organ in three growth periods of maize

时期 Period	部位 Part	PCB45	PCB91	PCB95	PCB132	PCB136	PCB149	PCB174
苗期	根	—	0.522	0.536	0.444	0.453	0.480	—
	茎	—	0.592	0.576	0.352	0.403	0.462	—
	叶	0.573	0.542	0.546	0.430	0.448	0.476	0.436
穗期	根	—	0.551	0.552	0.394	0.421	0.464	—
	茎	—	0.591	0.583	—	0.381	0.437	—
	叶	—	0.576	0.568	0.387	0.400	0.451	—
	果	—	0.594	0.578	0.328	0.370	0.429	—
花粒期	根	—	0.589	0.571	0.327	0.374	0.455	0.517
	茎	—	0.615	0.583	—	0.361	0.446	—
	叶	—	0.602	0.587	0.313	0.352	0.432	—
	果	—	0.646	0.634	0.294	0.316	0.408	—

将玉米不同组织器官中手性 PCBs 的含量绘制成图 2. 从图 2 中可以看出, 在不同生长周期和不同部位 PCB91 和 PCB95 偏离外消旋的方向一致, 即右旋, PCB132、PCB136 和 PCB149 偏离外消旋的方向与 PCB91 和 PCB95 正好相反, 向左偏离, 这可能是由于玉米倾向于富集 5 氯取代 PCBs, 而代谢 6 氯

取代 PCBs. 从整体来看苗期和穗期玉米中, 目标 PCBs 的外消旋偏离度为茎>叶>根, 并且随着生长周期的增长, 手性 PCBs 在根茎叶外消旋偏离程度逐渐缩短. 单因素方差分析数据表明, 在 0.05 水平上, 除了手性 PCB149 外, PCB91、PCB95、PCB132 和 PCB136 的对映体组成在玉米不同组织器官中差异性不显著(分别为  $P=0.138$ ,  $P=0.116$ ,  $P=0.356$  和  $P=0.273$ ), PCB149 的对映体组成在玉米不同组织器官中差异性显著( $P=0.050$ ), 这可能是因为 PCB149 的  $K_{ow}$ (辛醇/水分配系数)较高的原因.

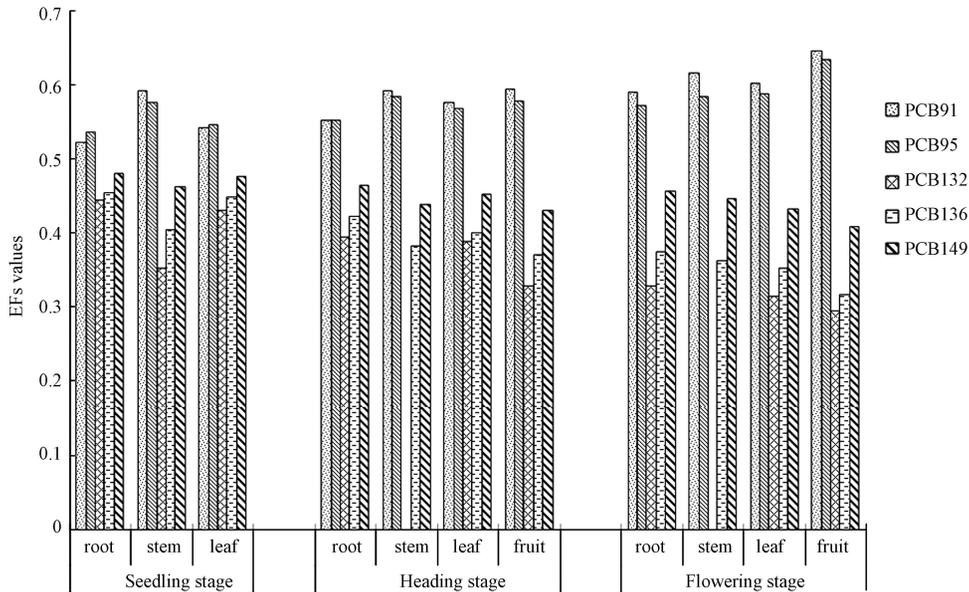


图 2 玉米不同组织器官中手性 PCBs 的变化

Fig.2 EFs for target PCBs in different organ in three growth periods of maize

玉米茎秆外部坚硬, 髓部充实而松软, 富含水分和营养物质, 以木质部和韧皮部为主, 脂含量较小. 玉米茎有输导、支持、贮等功能. 茎外部角质层硅质化程度较高, 无法从外界环境吸收有机污染物, 茎中的检出的手性 PCBs 主要来自根或叶的传输, 茎与根和叶中手性 PCBs 的 EFs 值的不同表明手性 PCBs 在玉米茎中具有对映体选择性. 2-PCB91、(-)-PCB95、(+)-PCB132、(+)-PCB136 和(+)-PCB149 在转移过程中与细胞色素酶结合被代谢, 而 1-PCB91、(+)-PCB95、(-)-PCB132、(-)-PCB136 和(-)-PCB149 被选择性富集在茎中. 玉米叶片中手性 PCBs 的富集来自于两个方面, 一是根和茎中富集的手性 PCBs 传输到叶片中, 二是叶片从大气中吸收手性 PCBs<sup>[21]</sup>. 该耕地空气(气相和颗粒相之和)中 PCB91、PCB95、PCB132、PCB136 和 PCB149 的 EF 值分别为  $0.514 \pm 0.007$ 、 $0.498 \pm 0.009$ 、 $0.487 \pm 0.013$ 、 $0.493 \pm 0.015$ 、 $0.498 \pm 0.022$ , 以外消旋存在, 与叶片中手性 PCBs 的 EF 值相差较大, 表明手性 PCBs 在叶片中具有对映体选择性. 玉米果实在植株上的生长时间短, 但营养成分最高, 手性 PCBs 伴随着大量营养物质被转运至玉米籽粒中, 研究发现 1-PCB91、(+)-PCB95、(-)-PCB132、(-)-PCB136 和(-)-PCB149 在玉米籽中被选择性累积, 手性 PCBs 在籽粒中具有选择性累积作用.

### 3 结论(Conclusion)

电子垃圾拆解区玉米不同器官中  $\Sigma$ PCBs 的浓度在  $87.6\text{--}294.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 证实当地玉米受到手性 PCBs 的污染. 除了穗期和花粒期茎中手性 PCBs, 五种手性 PCBs 在玉米不同生长时期不同部位的浓度水平均为 PCB95>PCB132>PCB136>PCB91>PCB149, 与采样区耕地中手性 PCBs 的规律一致. 土壤和空气中的手性 PCBs 进入玉米植株后, 随着生长周期的增加逐渐降低最终趋于平稳, 手性 PCBs 的浓度水平表现为苗期>穗期~花粒期. 进入玉米植株的手性 PCBs 具有明显非外消旋特征, 与该地区耕地土壤中手性 PCBs 的 EF 值相比, 玉米中手性 PCBs 的 EF 值的发生较大的改变, 并且随着生长期的增加, 玉米中手性 PCBs 偏离外消旋的程度逐渐增加. 手性 PCBs 的 RCF 值均大于 1, 玉米根部对土壤中的手性 PCBs 有明显的富集效应;  $TF_{r-s}$  值 < 1, 表明手性 PCBs 不易从玉米根部向茎中转移,  $TF_{s-l}$  值 > 1,

表明手性 PCBs 易从玉米茎部向叶中转移。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] POZO K, URBINA W, G MEZ V, et al. Persistent organic pollutants sorbed in plastic resin pellet — “Nurdles” from coastal areas of Central Chile [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 151: 110786.
- [ 2 ] 田倩, 刘英, 张丽, 等. 武汉市火车站广场灰尘中PCBs的污染特征及评价 [J]. *环境化学*, 2019, 38(6): 1367-1374.  
TIAN Q, LIU Y, ZHANG L, et al. Pollution characteristics and evaluation of PCBs in the square dust from Wuhan's railway stations [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(6): 1367-1374 (in Chinese).
- [ 3 ] KANIA-KORWEL I and LEHMLER H-J Chiral polychlorinated biphenyls: absorption, metabolism and excretion—A review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(3): 2042-2057.
- [ 4 ] WANG S, LUO C, ZHANG D, et al. Reflection of stereoselectivity during the uptake and acropetal translocation of chiral PCBs in plants in the presence of copper [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13834-13841.
- [ 5 ] WANG P, LI Y, ZHANG Q, et al. Three-year monitoring of atmospheric PCBs and PBDEs at the chinese secret wall station, west antarctica: levels, chiral signature, environmental behaviors and source implication [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 150: 407-416.
- [ 6 ] HE Z, XU Y, WANG W, et al. Stereoselective bioaccumulation and elimination of chiral PCBs 95 and 149 in earthworm *Eisenia fetida* [J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 497-503.
- [ 7 ] BORDAJANDIL R, ABAD E and GONZ LEZ M J . Occurrence of PCBs, PCDD/Fs, PBDEs and DDTs in spanish breast milk: enantiomeric fraction of chiral PCBs [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(4): 567-575.
- [ 8 ] LEHMLER H J, HARRAD S J, H HNERFUSS H, et al. Chiral polychlorinated biphenyl transport, metabolism, and distribution: a review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8): 2757-2766.
- [ 9 ] IZABELA K K, DUFFEL M W, LEHMLER H J. Gas chromatographic analysis with chiral cyclodextrin phases reveals the enantioselective formation of hydroxylated polychlorinated biphenyls by rat liver microsomes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(22): 9590-9596.
- [ 10 ] WARNER N A, MARTIN J W , WONG C S. Chiral polychlorinated biphenyls are biotransformed enantioselectively by mammalian cytochrome P-450 isozymes to form hydroxylated metabolites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(1): 114-121.
- [ 11 ] HOOGENBOOM R L A P, KLOP A, HERBES R, et al. Carry-over of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in dairy cows fed smoke contaminated maize silage or sugar beet pulp [J]. *Chemosphere*, 2015, 137: 214-220.
- [ 12 ] MUMTAZ M, MEHMOOD A, QADIR A, et al. Polychlorinated biphenyl (PCBs) in rice grains and straw; risk surveillance, congener specific analysis, distribution and source apportionment from selected districts of Punjab Province, Pakistan [J]. *Science of The Total Environment*, 2016, 543: 620-627.
- [ 13 ] LI J, ZENG X, CHEN M, et al. “Control-alt-delete”: Rebooting solutions for thee-waste problem [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(12): 7095-7108.
- [ 14 ] 林娜娜, 单振华, 朱崇岭, 等. 清远某电子垃圾拆解区河流底泥中重金属和多氯联苯的复合污染 [J]. *环境化学*, 2015, 34(9): 1685-1693.  
LIN N N, SHAN Z H, ZHU C L, et al. Heavy metal and PCB contamination in river sediments of an E-waste recycling site in Qingyuan City [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(9): 1685-1693 (in Chinese).
- [ 15 ] WILLIAMS K E, LEMIEUX G A, HASSIS M E, et al. Quantitative proteomic analyses of mammary organoids reveals distinct signatures after exposure to environmental chemicals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(10): E1343-E1351.
- [ 16 ] 朱帅, 饶竹. 鱼肉样品中的手性多氯联苯对映体的分离测定研究 [J]. *分析测试学报*, 2017, 36(6): 744-749.  
ZHU S, RAO Z. Enantiomeric separation of chiral polychlorinated biphenyls in fish samples [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2017, 36(6): 744-749 (in Chinese).
- [ 17 ] CHEN S J, TIAN M, ZHENG J, et al. Elevated levels of polychlorinated biphenyls in plants, air, and soils at an e-waste site in southern china and enantioselective biotransformation of chiral PCBs in plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(7): 3847-3855.
- [ 18 ] 许宏宇. 典型手性多氯联苯(PCBs)分析方法及其在环境介质中的分布和对映体特征 [D]. 济南: 山东大学, 2011.  
XU H Y. Enantioselective analysis of typical chiral PCBs and their distributions and Enantiomeric signatures in environmental medium [D]. Ji nan: Shandong University, 2011 (in Chinese).
- [ 19 ] 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).
- [ 20 ] 李艳, 顾华, 楼春华, 等. 北京典型灌区土壤和农产品多氯联苯污染风险评估 [J]. *农业机械学报*, 2018, 49(5): 313-322.  
LI Y, GU H, LOU C H, et al. Assessment of contamination risk of PCBs in soils and agricultural products in typical irrigation district in beijing [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(5): 313-322 (in Chinese).
- [ 21 ] MOECKEL C, THOMAS G O, BARBER J L, et al. Uptake and storage of PCBs by plant cuticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(1): 100-105.