

电子垃圾的污染问题^{*}

彭平安^{**} 盛国英 傅家谟

(中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

摘 要 本文对电子垃圾的污染问题作了简要的概述与讨论。电子垃圾含有人类需要的金属、塑料、阻燃剂等可回收利用的物质,但如果处理不当将向环境排放几百种有毒有害物质。在这些污染物中,二次污染物是研究比较少的。电子垃圾的处理方法可按目的进行分类,即以环境保护和资源回收利用为目的的两种处理方法。目前多数处理方法不能达到两者的最优兼顾。中国粗放式的电子垃圾处理方式已造成严重的环境污染与人体健康问题,包括重金属、含溴阻燃剂、二噁英、多氯联苯污染等,应引起环保部门的高度关注。电子垃圾的研究历史不长,还存在很多值得研究的问题,例如:污染物的释放动力学、处理过程中二次污染物形成机制、污染物在自然环境中的迁移转化规律、含溴污染物的生态毒理学等。可以预计电子垃圾的污染研究是新世纪环境科学的一件大事。

关键词 电子垃圾 处理方式 含溴污染物 含氯污染物 重金属

中图分类号: X705; X783; X131 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2009)02/3-0550-08

The Pollution by Electronic and Electric Wastes

Peng Ping'an^{**} Sheng Guoying Fu Jiemo

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract This paper reviews the environmental pollution caused by electronic and electric wastes (EWs). EWs contain valuable materials such as heavy metals, plastics and flame retardants, etc., which can be easily but not environmental friendly recycled. Improper recycling processes may release several hundreds of hazard materials into environment. Among them, the second pollutants produced in recycling are less concerned and need more investigations. Disposal methods of EWs can be divided into two catalogues, e. g., those are based on the environmental protection and those are based on the recycling of valuable materials. Up-to-date, the available methods can't balance the two aspects. The primitive disposal of EWs in China had resulted in severe environmental pollution and human health problems in the dismantling areas. The concentration of heavy metals, brominated flame retardants, and chlorinated and brominated dioxins are much higher in the atmosphere, soil, river and biota. The control of EWs pollution seems to be an important task for environmental protection. The study of EWs pollution only started ten years ago. The many research areas, therefore, are still blank and need to be studied. The researches in the future may direct to the releasing kinetics of brominated pollutants, formation of second pollutants, natural attenuation and toxicology of brominated pollutants, etc.

Key words electronic (electric) wastes; recycling processes; brominated pollutants; chlorinated pollutants; heavy metals

收稿: 2009 年 2 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 40830745) 资助

** 通讯联系人 e-mail: pinganp@gig.ac.cn

Contents

- 1 Introduction
- 2 Hazard materials in electronic and electric wastes (EWs)
- 3 The disposals of EWs and pollutants emission
 - 3.1 Brief introduction of EWs disposal methods
 - 3.2 Pollutant emission during the disposals of EWs
- 4 Pollution in the EWs dismantling areas in China
- 5 Research areas meriting further investigation
- 6 Summary

1 引言

随着信息技术的发展与电子产品更新换代速度的加快,全球越来越多的废旧电子和电器设备被淘汰,形成巨量的电子垃圾。据联合国环境规划署估计^[1],全世界每年约有2 000万到5 000万吨废旧电子产品被丢弃,其中美国约占 1/3,是城市废弃物的 2%—5%;欧盟约占 1/4,是城市废弃物的 4%。全球电子垃圾正以每年 3%—5%的速度增长^[2]。电子垃圾从而成为继工业时代化工、冶金、造纸、印染等废弃物污染后新的一类重要环境污染物。

我国的电子垃圾产量自 2003 年以来已高达 110 万吨^[3],并以高于全球增长速度增长,每年约 5%—10%。我国电子垃圾污染不仅来自于本身,还有进口的电子垃圾,全球电子垃圾 80%被运到亚洲,其中 90%在中国处理与丢弃^[4]。我国电子垃圾污染已经成为重要的环境问题,应引起政府和广大环境工作者的关注。

2 电子垃圾中含有的有害物质

电子垃圾中含有塑料、铜等 700 多种物质^[5]。一方面,它是可再生利用的重要资源,如铜,印刷线路板中的铜含量可达 40%以上^[6],从冶金的角度是品位较高的矿种;另一方面,它又是污染物,其中 50%的物种对人体有害^[7],如果处理不当,将会严重污染环境并危害人类健康。

电子垃圾中的有害物质包括:

金属与金属化合物:(1)铅 主要用于印刷电路板或阴极射线管(CRT)中。(2)镉 主要存在于电阻器、红外线发生器和半导体等中,也作为塑料固化剂,在旧 CRTs 中使用。(3)汞 据估计全世界每年耗用的汞有 22%是用于电子电气产品中,主要被用于纯平显示器的照明装置中,也被用在旧电脑的主

机开关和继电器里,还用于温度计、传感器、阻滞器、转换器、医疗设备、电灯、手机及电池中。(4)铬 六价铬化合物常被用作金属外壳防蚀剂以及坚化和美化处理。(5)钽 被用于电脑显示器、弹簧、继电器和连接器中,也曾用于计算机主板中。(6)铍 轻而坚硬、电热良导体且没有磁性的特性使得被广泛用于电子产品中。

PVC 塑料:由于其防火特性,PVC 被广泛应用于包裹线路和电脑外壳,26%的电子产品塑料是含有 PVC 的。PVC 燃烧过程中会产生大量的含氯污染物,包括二噁英类化合物。PVC 中还包含有机锡、铅和含镉固化剂以及酞酸盐等有毒物质。

溴代阻燃剂(BFRs):BFRs 被用在电子产品的塑料以及电路板中,用以阻止燃烧和发烟,含量较高,5%—30%不等。目前多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCD)、四溴双酚 A(TBBA)这三种 BFRs 使用最多。所有含 BFRs 的产品被焚化时都会形成强致癌物含溴二噁英和呋喃。

油墨:黑色油墨主要成分是碳黑。呼吸是主要的接触途径,会强烈地刺激呼吸系统,国际癌症研究机构将碳黑定为 2B 类致癌物。彩色油墨中还含有重金属和其他有机污染物。

磷化物:应用于 CRTs 玻璃内表面的包衣,通过产生磷光效应使我们可以看到显示器图象。CRTs 的磷包衣有剧毒,其中还含有锌、钒等有毒添加物。

酞酸酯:主要用作增塑剂。

以电脑为例,将电子垃圾有害物质的健康影响列于表 1 中。

3 电子垃圾的处理与污染物排放

3.1 电子垃圾的处理概述

以环境保护为目的的电子废弃物处理有三种方式:(1)再利用 包括直接的二手使用或在原设备上稍做改动后再使用。再利用的废旧电脑占很少部分(1998 年约为 3%)^[8]。(2)填埋或焚燃烧 是电子垃圾处理最重要的一种方式,美国 EPA 称 1997 年超过 320 万吨的电子废物在美国被填埋^[9]。大多数家庭和小商家也将废旧电子元件交给废物场填埋或焚烧。(3)向发展中国家出口 多数发达国家以“回收处理”的名义向发展中国家出口电子废物。

近年来,人们认识到电子垃圾是重要的可再生利用的资源,以分离、提取有用物质为目的的处理方式得到了普遍的应用。集约式的处理方式包括以下几个步骤^[10,11]:先用人工拆卸的方法将废旧电器中

表 1 台式电脑中对健康有影响的材料一览表

Table 1 Hazard materials in a desk-top computer

名称	用途/位置	健康影响
塑料	包括有机物和氧化物(硅除外)	PBDEs 干扰内分泌并影响胎儿发育;多溴化二苯基(PBBs)增加消化和淋巴系统患癌症的风险
铅	金属接头,辐射屏蔽/CRT,印刷电路板	会损伤中枢和周围神经系统、循环系统及肾脏;对内分泌系统有影响;严重影响大脑发育
铝	结构件,导体/罩盒,CRT,印刷电路板,接头	皮疹,骨骼疾病,呼吸道疾病,包括哮喘;与 Alzheimer 氏疾病(老年痴呆症)有关
镓	半导体/印刷电路板	动物实验有明显致癌作用
镍	结构件,磁化部件/(钢铁)罩盒,CRT,印刷电路板	过敏反应,哮喘,慢性支气管炎,削弱肺部功能;极可能是人类致癌物质
钨	红磷发射器/CRT	刺激肺及咽喉
铍	热导体/印刷电路板,接头	损伤肺部,过敏反应,慢性铍疾病;极可能是人类致癌物质
铬	装饰部件,硬化剂/(钢铁)罩盒	溃疡,痉挛,肝及肾损伤,强烈的过敏反应,哮喘性支气管炎,可能会引起 DNA 损坏;一种已知的人类致癌物质
镉	电池,蓝-绿磷发射器/罩盒,印刷电路板,CRT	肺部损伤,肾脏疾病,骨髓易碎裂;极有可能是一种人类致癌物质
汞	电池,开关/罩盒,印刷电路板	慢性大脑、肾脏、肺及胎儿损伤;血压升高,心率加快,过敏反应,影响大脑功能和记忆力;可能是人类致癌物质
砷	晶体管掺杂剂/印刷电路板	过敏反应,恶心,呕吐,减少红血细胞和白血细胞的生产,心律异常;无机砷是一种已知的人类致癌物质
硅	玻璃,固态元器件/CRT 印刷电路板	可由呼吸吸入的晶体状硅会引起硅肺病,肺气肿,呼吸道障碍疾病,淋巴结纤维症;已知的人类致癌物质

注:塑料内含有多溴化阻燃剂,以及其他单独列出的数百种添加剂和稳定剂。

资料来源:1. 微电子和计算机技术公司(MCC),1996;2. 电子工业环保趋势,奥斯汀,德克萨斯(MSS);3. 有毒的电脑和电视,硅谷有毒物质联盟,2001;4. ATSDR ToxFAQ,1995—2001;5. 国家毒物学规划关于致癌物质的第九次报告,2001

含有毒物质的器件取出,如电视显像管、荧光屏等。然后将剩余部件放入破碎机中破碎至粉末,第一步通过磁力分选分离出铁;第二步进入涡流分选分离出铝;第三步通过风力分离出塑料等较轻物质,剩下的是铜和一些稀有贵金属,分别进行塑料与贵金属的分离。这些分选出来的金属与塑料,会根据它的含量来卖给终端处理厂。一般地,集约式废旧电器的回收再利用率达 90% 以上。由于利益驱使,分散的、无组织的电子垃圾处理方式在第三世界国家十分普遍,其拆解过程与集约式相比,没有破碎这一环节。以广东贵屿为例,电线、塑料与印刷电路板的回收利用工序如下:粗线通过剥离回收铜,细电线通过粉碎焚烧提取铜。塑料进行分类,热塑性的加热制成切片;热固性的出售,用于工业品的制备。印刷电路板的回收过程较为仔细:(1) 工序 A 回收各类芯片、电容、极管。将电路板放在煤炉上加热至软化,提取各种芯片,以及电容、极管等电子元件;对各种芯片和电子元件进行分类;分类后可以利用的元件出售给需要的部门。(2) 工序 B 提取焊料。将已经去除各种芯片和电子元件的电路板放在隔有铁板或者平底锅的火炉上继续加热。上面的锡等焊料会熔化滴在平底锅或者铁板上,将其收集熔化后出售。(3) 工序 C 提取黄金。将电路板投入强酸溶液中,

黄金溶解在酸液中,然后将强酸中的黄金还原成低纯度的黄金;低纯度的黄金进行进一步提纯,制成纯度较高的黄金。(4) 工序 D 提取铜。收集各种已经去除了所有附属物的含铜电路板,转运至冶炼厂,冶炼成低品质的铜合金。

粗放式电子垃圾处理可能造成的环境与危害列于表 2 中。

3.2 处理过程中污染物的排放

对于电子废弃物处理、处置造成的环境污染问题,系统性的研究是很少的。近几年来,人们对以资源再生利用为目的的分散型处理行为作了较多的研究,显示出其污染的严重性,处理过程中的任何一个环节都可引起污染物的释放。

重金属 在电子垃圾中广泛存在,有学者曾在随意收集的 1 吨电子卡板中^[12]分离出铜 130kg、铁 41kg、铅 29kg、镉 20kg、镍 18kg、锡 10kg 及黄金 0.45kg。在分散的处理方式中,重金属主要在燃烧与酸处理过程中释放,从而造成电子处理场地大气、水、土壤的重金属污染。

含溴阻燃剂 在塑料中广泛存在^[13]。主要通过粉碎、加热、燃烧过程释放,造成大气与土壤的 BFRs 污染^[14-16]。BFRs 物质包括:多溴联苯醚、六溴环十二烷、四溴双酚 A、四溴双酚 A 双烯丙基醚、四

表 2 不同类型电子垃圾粗放式处理过程及其潜在危害

Table 2 Potential risks in the primitive disposals of EWs

电子废物元件	处理过程	潜在的健康危险	潜在的环境危害
CRTs	打破、取出铜轭、倾倒废弃	硅化物;吸入或接触镉和其他金属的磷光体	铅、钡等重金属污染地下水;有毒磷光体污染空气;碎玻璃污染环境
电路板	熔化焊接及电脑晶片去除	吸入锡、铅、铍、镉、汞;可能吸入溴代二噁英	同类物质在空气中的挥发
拆除过的电路板	露天燃烧去除晶片,收集残余金属	吸入 PBDD/Fs、锡、铅、铍、镉、汞;呼吸道刺激	锡、铅等污染地表水和地下水;PBDD/Fs、铍、镉及汞污染空气
晶片及其他合金元件	用王水在河岸边提取金	酸及氯气和二氧化硫气体对眼睛、皮肤、呼吸道的腐蚀	酸化地表水及地下水;直接倾倒入严重污染河流
电脑及辅助设备的塑料部分	粉碎或低温熔化,作低质塑料利用	接触吸收有毒碳氢化合物、溴化二噁英和重金属	PBDD/Fs、重金属及有毒碳氢化合物污染空气
电线	露天燃烧回收铜	接触 PBDD/Fs、PCDD/Fs 和 PAHs 等致癌物质	PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 及 PAHs 对空气、水和土壤造成严重污染
橡胶或塑料中的电脑元件如钢轴	露天燃烧回收钢铁和其他金属	接触并吸收包括二噁英、PAHs 的有毒碳氢化合物	分别对空气、水和土壤造成严重污染
墨盒	没有任何保护措施下用刷子回收油墨	呼吸道和肺刺激;油墨粉尘可能是致癌物	油墨粉尘对空气的污染,丢弃的黑色塑料污染环境
二级钢和铜及其他贵金属的冶炼	用炉子从废物中再生钢或铜	呼吸吸收或皮肤接触二噁英和重金属	重金属及二噁英挥发污染空气

注:PBDD/Fs 为多溴代二苯并二噁英/呋喃,PCDD/Fs 为多氯代二苯并二噁英/呋喃

溴双酚 A 双(2,3-二溴丙基)醚、四溴双酚 S 双(2,3-二溴丙基)醚以及多溴联苯(PBBs)等,在高温条件下均可部分挥发进入环境。

有机磷酸酯化合物在电子产品中广泛应用,用于增塑、阻燃等,与含溴阻燃剂相似,通过粉碎、加热、燃烧过程释放。有文献报道,在室内环境中检测出 9 种有机磷酸酯类化合物^[17],但在电子垃圾处理场地,这类化合物的研究尚处于初级阶段,报道不多。

处理过程中的二次污染物在电子垃圾处理过程中,塑料、BFRs 等毒害有机污染物极易产生二次污染,典型的热处理过程可能产生的化合物有:(1)多环芳烃与含氯、含溴多环芳烃;(2)碳黑物质;(3)氯苯与溴苯类化合物^[18,19];(4)磷系阻燃化合物的降解产物;(5)多卤代二苯并二噁英/呋喃(PXDD/Fs)等^[20]。湿处理过程产生的化合物有:(1)氰类化合物;(2)阻燃产品的酸解产物等。

总体上看,目前对电子垃圾处置、处理过程中引起的污染问题的研究是不够的,应加强对填埋、集约式与粗放等不同处理工艺的污染研究。

4 粗放式电子垃圾处理场地的环境污染问题

在众多的电子垃圾处理方式中,粗放式电子垃圾处理造成的环境污染最为严重,研究也较多,因此,在这里我们以广东省贵屿镇、浙江台州路桥、天津某地为例,说明粗放式电子垃圾处理场地的污染

状况。

Wong 等^[21,22]在贵屿采集的河水样品分析表明:Ag、Cr、Hg、Ni、Cu、Pb、Zn 等重金属在水中都有很高的含量(0.344—93.0μg/L),而在这些河流的沉积物中也检测到高浓度的 Cd (n. d.—10.3mg/kg)、Cu (17.0—4540mg/kg)、Ni (12.4—543mg/kg)、Pb (28.6—590mg/kg)、Zn (51.3—324mg/kg)。河流水体中的重金属严重污染也大大降低了地下水的水质,使得饮用地下水的居民换上肾结石等疾病,人体样品中也检测到高含量的重金属。除重金属污染之外,水体中的 PBDEs 污染也十分严重,如鱼类中 PBDEs 含量普遍较高^[23,24]。

贵屿土壤样品中重金属、有机污染物含量也较高。开放燃烧地区 PBDEs 浓度是背景地区的 7 200 倍^[22,25],17 种 PCDD/Fs 的浓度(599—156pg·g⁻¹)^[25]和 16 种 PAHs 浓度(3—206μg·kg⁻¹)^[26]与其他重污染地区相比也是最高的,个别样品中 PCBs 的含量竟高达 458μg·kg⁻¹。在酸洗作坊旁边河流的沉积物中也发现相当高含量的 PAHs、重金属、PBDEs^[22]。同样,Liu 等在贵屿 30 个土壤、生物样品中检测出高含量的 PCBs、PCDD/Fs 和 PBDEs^[27]。

关于贵屿的大气环境污染已有部分结果,尤其是空气中强毒性的有机污染物。Deng 等^[28]分析结果表明,TSP 和 PM_{2.5} 中 16 种美国 EPA 优控 PAHs 总量范围分别是 40.0—347ng·m⁻³ 和 22.7—

$263\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,五环和六环 PAHs 占总量的 73%,其中苯并(a)芘平均浓度比其他亚洲城市高 2—6 倍,而 PM_{2.5} 中重金属 Cr、Cu、Zn 浓度是其他亚洲城市的 4—33 倍。

香港浸会大学 Wong 等^[22]总结了贵屿大气样品中 PBDEs、PCDD/Fs、PCBs、PAHs 等持久性有毒污染物的浓度。与已发表数据相比,贵屿地区空气 PM_{2.5} 中的 22 种 PBDEs 浓度 ($16.8\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 是已有数据的 100 倍还多,空气中 PCDD/Fs 的浓度则是广州的 1.5 倍,香港的 3.1 倍,PAHs 是亚洲其他地区的 2—6 倍。

中科院广州地球化学研究所的有关研究人员在贵屿及其临近地区对环境空气进行了采样,并分析样品中 PCDD/Fs、PBDD/Fs 和 PBDEs 的浓度^[29-32],与世界其他城市与地区环境大气中二噁英污染水平相比,贵屿大气具有最高的 PCDD/Fs 污染水平,其 FTEQ 浓度是国内其他城市和地区的 10—40 倍(包括污染严重的广州等城市),是台湾、香港、美国及其他西欧国家的 60—140 倍左右。受贵屿空气严重污染的影响,贵屿临近地区环境大气中 PCDD/Fs 浓度也明显高于一般的城市 and 地区,是广州的 2—3 倍以上,欧美国家的 3—10 倍。除此之外,贵屿镇环境大气中 2,3,7,8-TBDF 的浓度远远高于曾报道过的最高 TBDFs 环境大气浓度,分别是其浓度的 30 和 60 倍左右。而日本京都地区环境大气中的 PBDD/Fs (一到八溴) ($1.76\text{pg}/\text{m}^3$ — $12.1\text{pg}/\text{m}^3$) 仅为贵屿镇 8 种 2,3,7,8-PBDD/Fs 总浓度的 1/10 左右,同时,贵屿环境大气中 PBDD/Fs 产生的前体物之一 PBDEs 的浓度也远远高于国内其他城市和世界其他国家和地区。

正是大气中如此高的有毒污染物浓度使得呼吸道疾病成为这些地区的主要疾病。贵屿及其临近地区居民的二噁英呼吸暴露风险远远高于其他城市 and 地区的居民^[26]。对贵屿及其临近地区居民每天 PCDD/Fs 总吸收剂量的粗略估计结果表明,成人和儿童每天吸收总剂量分别为世界卫生组织 WHO 规定的 PCDD/Fs 每天可承受吸收剂量 (tolerable daily intake, TDI, 1 — $4\text{pg FTEQ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$) 的 30 和 55 倍左右。如果将 PBDD/Fs 也计算在内,则呼吸风险将至少增加一倍,成人和儿童的总吸收剂量值分别达到 TDI 的 40—90 倍和 80—150 倍。此外,由于大气的长距离传输,贵屿镇严重的污染也将其临近地区陈店变成一个高风险城镇(距贵屿 8 公里),该地居民平均总二噁英吸收剂量也远远高于 TDI 水平,成

人和儿童的吸收剂量分别是 TDI 的 3 倍和 5 倍。

环境介质中高含量的污染物在人体血液中也会有反映。儿童血液与婴儿脐带血中的铅、铬含量高^[33-36],居民血清中甲状腺激素水平与 PBDEs 含量变化一致^[37,38],促甲状腺激素 (thyroid stimulating hormone, TSH) 明显升高。

除贵屿外,浙江台州是另外一个典型的电子垃圾拆解集散地,其中以路桥区最为突出,其主要拆解对象为废旧电压器和其他电器。大气中 PCDD/Fs、PCBs、PBDEs 的污染水平分别为 2.91 — $50.6\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ (毒性当量为 0.20 — $3.45\text{pg FTEQ}\cdot\text{m}^{-3}$), 4.23 — $11.35\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (毒性当量为 0.050 — $0.859\text{pg TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 92 — $3086\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,含量明显高于一般城市地区^[39,40]。土壤当中的 Cd、Cu 和 Hg 含量高,高出容许值的 4.0, 2.0 和 1.1 倍^[41]。土壤中高的芳烃受体效应研究显示其 87.2%—98.2% 源于 PCB, 1.7%—11.6% 源于 PCDD/Fs^[42,43]。电子垃圾拆解区的谷类中铅含量明显偏高^[41]。

中科院武汉水生生物研究所 2002—2003 年在路桥地区采集了地下水、河水、稻田土壤、米、鸡蛋、鱼、脐带血以及新鲜胎便样品^[44],并分析了其中 PCBs 的浓度,发现河水中 PCBs 浓度为 $0.6 \pm 0.3\mu\text{g}/\text{L}$,是我国地表水标准所允许最高浓度 ($0.02\mu\text{g}/\text{L}$) 的 30 倍左右;河底沉积物为 $674.5 \pm 28.2\mu\text{g}/\text{kg}$ 干重,是加拿大国家标准的 2 倍;稻田土壤中浓度为 $42.2 \pm 29.8\mu\text{g}/\text{kg}$ 干重,远远高于加拿大 PEL 的标准。根据饮食估计的每天 PCBs 摄入量高达 $1.09\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重,远远超过 US STSDR 的建议值。

严重的环境污染对路桥居民的健康产生了负面影响,目前在一些当地人体组织样品中也检测到大量有毒污染物。研究表明,脐带血和胎便样品对于研究母体以及胎儿暴露风险具有很好的参考价值。路桥区的 26 个脐带血样和 104 个胎便样品分析结果是^[36]:脐带血中 PCBs 总量平均为 $348.3\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 脂肪,远远高于其临近地区,胎便中 PCBs 的浓度 ($15.5\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 干重) 也是其临近地区的 1.4 倍,脐带血样品中 PCBs 总毒性当量达到 $16.9\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 脂肪,而且与胎便中 PCBs 浓度具有明显相关性。在该区人乳和食物如米、鸡蛋、鱼类等样品中也发现较高浓度的 PCBs,人乳样品中 PCBs 平均总浓度达到 $377.8\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,大米、鸡蛋、鲤鱼肉中的 PCBs 总浓度分别是 $77.0\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重、 $341.1\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重、 $15682.4\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重。另外在以上样品中也检测到大量五氯酚 (OCPs) 的存在。

Chan 等^[45]在这一地区进行了人体二噁英负荷的研究,发现母乳、胎盘和头发中的二噁英含量远高于 WHO 的限值; PBBs, PBDEs 和 PCBs 在人体头发中含量很高^[46]。显然,不当的电子垃圾处理会引起严重的人体健康问题。

在天津电子垃圾区的研究也说明居住在该电子垃圾处理区域人群的染色体畸变率、微核发生率及彗星电泳检测的 DNA 损伤率均高于对照组^[47],女性的染色体畸变率、微核发生率和 DNA 损伤水平均明显高于男性^[48]。

以上的研究结果表明,粗放式电子垃圾的回收利用已引起非常严重的环境污染与人体健康问题,污染物包括重金属、多环芳烃、BFRs 以及塑料的二次污染物。随着电子垃圾的日益增多,人们应寻找更加绿色的资源再生利用方式。

5 值得深入研究的几个问题

虽然人们对粗放式电子垃圾处理造成的环境污染作了较多的研究,但总体上看,这一问题的研究才刚刚开始。污染物的环境化学行为,如污染物的形成、迁移、转化以及最终归宿等,有待于进一步的研究。

(1) 与电子垃圾处理有关的污染物的释放动力学研究不够。针对热处理过程,不少研究者开展了四溴双酚、六溴环十二烷的热降解研究^[14-16, 18, 49, 19, 50, 51],这些研究更多的是理论性的,与实际应用相差很远。要进行有机污染物释放量的计算,需要开展典型的处理过程,如塑料回收利用过程和金属冶炼过程中的污染物释放动力学研究,建立模型,用于排放量的计算,为含溴阻燃剂等污染物的污染控制提供依据。

(2) 处理过程中二次污染物形成缺少研究。在环境介质、人体、动植物的研究中,与电子垃圾有关的一次污染物已有较多的研究,如重金属、含溴阻燃剂等,对于二次污染物则研究较少,仅有二噁英类化合物的研究报道^[20]。实际上,与电子垃圾处理过程有关最重要的可能不是一次污染物,而是二次污染物,包括苯系物、含氯含溴苯系物以及苯酚类化合物。目前,这些化合物只在实验室研究中出现,而在环境介质没有被检出。四溴双酚 A 至今还没有在环境中被检出(除厂区以外^[52]),主要原因是这类化合物可能在处理过程中是以苯系物或苯酚类化合物释放的。

(3) 污染物在自然环境中的迁移转化途径不清。

含溴阻燃剂是一类新兴污染物,它们在环境中的降解、迁移、转化、生物累积等环境行为,我们了解的不多,只取得了一些初步的研究结果。如 Voordeckers 等^[53]用甲烷成因菌和硫酸盐还原菌对 TBBPA 进行了生物降解,120 天后, TBBPA 完全转变为双酚 A。Gerecke 等^[54]用活性污泥对工业用的 TBBPAs、HBCDs 进行了厌氧微生物降解研究, TBBPAs、HBCDs 的半衰期分别为 0.59 和 0.66 天, (±)-HBCD 的半衰期比 (±)-HBCDT (±)-HBCD 的半衰期要长一倍,降解无异构体的选择。用同样的条件对 deca-BDE 进行降解,其半衰期可达 700 天^[55]。研究还发现,在消毒的对照组样品中降解速率降至 1/50,营养物质的加入对反应没有本质的影响。另一项生物降解研究用的是标准的土壤、水体中生物降解的研究方法^[56],证明 HBCD 在土壤的好氧和厌氧降解半衰期为 63 和 6.9 天, HBCD 在水体中的好氧半衰期为 11—32 天,厌氧降解为 1.1—1.5 天。除了生物降解之外,非生物降解,包括光降解的研究相当薄弱,已有的研究只是根据环境介质中检出的化合物和化合物分布对其可能的降解过程进行推测。不同区域 BFRs 的检出、含量对比研究显示这类化合物也像其他 POPs 一样,具有区域迁移能力。目前,已在北极的大气、沉积物、生物体中检出 PBDEs、HBCDs、PBDEs 及其羟基、甲氧基衍生物,引起了广泛的关注^[57-60]。今后这方面的工作将是十分重要的研究内容。

(4) 有关污染物的生态毒理学研究需进一步加强。与电子垃圾有关的污染物种类多,只有很少一部分污染物有毒理学数据^[61]。低溴代的 PBDEs 被证明有内分泌干扰和神经毒性^[62], TBBPA、HBCD 和 DecaBDE 的毒性低,但也存在这两种作用。BDE 209 在生物体内转化快^[63],其本身可能不存在内分泌干扰和神经毒性,但其衍生物,羟基和甲氧基化合物可能存在这样的作用。已有的数据表明 TBBPA、HBCD 和 DecaBDE 对芳烃羟化酶的诱导作用没有二噁英、PCB 那么明显。总体上看,含溴阻燃剂及其衍生物的毒性研究需要加强,这类化合物的毒性数据在文献中报道并不多。

6 结语

电子垃圾是一类十分重要的污染物,与之有关的污染物种类多,包括重金属、PCB、PBB、含溴阻燃剂以及含溴含氯二次污染物等,目前我们对其污染与危害的认识还十分有限。环境保护与资源利用为

目的的电子垃圾处理技术呈现出多样性的趋势,其中粗放式处理方式产生了重金属、含溴阻燃剂、二噁英等造成的环境污染,需引起人们的注意,应找到最佳的电子垃圾处理技术。与电子垃圾有关的污染物研究正处于起步阶段,无论是从污染还是从控制角度,今后都需要加大力度研究。比如 BFRs,其在塑料中的添加量为 5%至 30%不等,已使用的 BFRs 进入环境的只是一小部分,大量的 BFRs 仍留在使用的产品中,随着产品的老化与更新换代,这些 BFRs 将主要通过回收利用过程进入环境介质。从今后阻燃剂的发展角度看,BFRs 所具有的优良的性能价格比,是其他替代产品所无法比拟的。虽然存在环境危害方面的争论,专家预测在本世纪 20 年代之前,其龙头老大的地位难以撼动,产品的替代率不会超过 10%。因此,电子垃圾中 BFRs 等污染物的控制研究将是新世纪环境科学研究的一件大事。

致谢 江桂斌研究员对本文的撰写给予了大力支持,并对本文提出了十分宝贵的意见,在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Williams E. The Third Workshop on Material Cycles and Waste Management in Asia. Tsukuba, Japan: National Institute of Environmental Sciences, 2005
- [2] Kahhat R, Kim J, Xu M, et al. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52: 955—964
- [3] 王育松(Wang Y S). 机械管理开发(Mechanical Management and Development), 2008, 23: 167—168
- [4] 王红梅(Wang H M), 张金良(Zhang J L), 王先良(Wang X L)等. 环境科学与管理(Environmental Science and Management), 2008, 33: 1—3
- [5] Davis G, Herat S. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52: 1031—1039
- [6] 李玉文(Li Y W), 郭军(Guo J), 尤铁学(You T X). 林区教学(Teaching of Forestry Region), 2008, 130: 90—92
- [7] 孙朋(Sun P), 于云江(Yu Y J), 李定龙(Li D L)等. 环境与健康杂志(Journal of Environment and Health), 2008, 25: 452—455
- [8] 秦玉芳(Qin Y F), 曾明敏(Zeng M M), 苗向阳(Miao X Y). 科技资讯(Science & Technology Information), 2007, 98
- [9] 林康(Lin K). 能源与环境(Energy and Environment), 2007, 79—80
- [10] 周英涛(Zhou Y T), 王海鹏(Wang H P), 刘敏(Liu M)等. 环境科学与技术(Environmental Science & Technology), 2005, 28: 125—126
- [11] Gregory J R, Kirchain R E. Proceedings of the 2007 IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, Conference Record, 2007, 227—232
- [12] 徐金球(Xu J Q), 马红(Ma H), 王景伟(Wang J W)等. 上海第二工业大学学报(Journal of Shanghai Second Polytechnic University), 2007, 24: 263—270
- [13] Alae M, Arias P, Sjodin A, et al. Environment International, 2003, 29: 683—689
- [14] Balabanovich A I, Hornung A, Merz D, et al. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85: 713—723
- [15] Barontini F, Cozzani V. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 77: 41—55
- [16] Barontini F, Cozzani V, Marsanich K, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 72: 41—53
- [17] Carlsson H, Nilsson U, Becker G, et al. Environmental Science & Technology, 1997, 31: 2931—2936
- [18] Luda M P, Balabanovich A I, Camino G, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 65: 25—40
- [19] Barontini F, Marsanich K, Petarca L, et al. Environmental Science and Technology, 2004, 43: 1952—1961
- [20] Wichmann H, Dettmer F T, Bahadir M. Chemosphere, 2002, 47: 349—355
- [21] Wong C S C, Duzgoren-Aydin N S, Aydin A, et al. Environmental Pollution, 2007, 148: 62—72
- [22] Wong M H, Wu S C, Deng W J, et al. Environmental Pollution, 2007, 149: 131—140
- [23] Luo Q, Wong M H, Cai Z W. Talanta, 2007, 72: 1644—1649
- [24] Luo Q, Cai Z W, Wong M H. Science of the Total Environment, 2007, 383: 115—127
- [25] Leung A O W, Luksemburg W J, Wong A S, et al. Environmental Science & Technology, 2007, 41: 2730—2737
- [26] Yu X Z, Gao Y, Wu S C, et al. Chemosphere, 2006, 65: 1500—1509
- [27] Liu H X, Zhou Q F, Wang Y W, et al. Environment International, 2008, 34: 67—72
- [28] Deng W J, Louie P K, Liu W K, et al. Atmospheric Environment, 2006, 40: 6945—6955
- [29] Li H R, Yu L P, Sheng G Y, et al. Environmental Science & Technology, 2007, 41: 5641—5646
- [30] Bi X H, Thomas G O, Jones K C, et al. Environmental Science & Technology, 2007, 41: 5647—5653
- [31] 陈多宏(Chen D H), 李丽萍(Li L P), 毕新慧(Bi X H)等. 环境科学(Environmental Science), 2008, 29: 2105—2110
- [32] 余莉萍(Yu L P), 李会茹(Li H R), 孟祥周(Meng X Z)等. 环境污染与防治(Environmental Pollution & Control), 2008, 30: 8—11
- [33] 郑良楷(Zheng L K), 霍霞(Huo X), 齐宗利(Qi Z L)等. 汕头大学医学院学报(Journal of Shantou University Medical College), 2006, 19: 233—235
- [34] Huo X, Peng L, Xu X J, et al. Environmental Health Perspectives, 2007, 115: 1113—1117
- [35] Li Y, Xu X J, Liu J X, et al. Science of the Total Environment, 2008, 403: 99—104
- [36] Zheng L K, Wu K S, Li Y, et al. Environmental Research, 2008,

- 108: 15—20
- [37] Yuan J, Chen L, Chen D H, et al. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 2195—2200
- [38] 居颖(Ju Y), 陈兰(Chen L), 苏萍(Su P) 等. *环境与健康杂志* (*Journal of Environment and Health*), 2008, 25: 499—502
- [39] Li Y M, Jiang G B, Wang Y W, et al. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53: 521—528
- [40] 李英明(Li Y M), 江桂斌(Jiang G B), 王亚(Wang Y) 等. *科学通报* (*Chinese Science Bulletin*), 2008, 53: 165—171
- [41] Fu J J, Zhou Q F, Liu J M, et al. *Chemosphere*, 2008, 71: 1269—1275
- [42] Shen C F, Huang S B, Wang Z J, et al. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 49—55
- [43] 杨蕾(Yang L), 骆坚平(Luo J P), 王春霞(Wang C X) 等. *环境科学学报* (*Acta Scientiae Circumstantiae*), 2008, 28: 1131—1135
- [44] Zhao G, Xu Y, Han G, et al. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28: 341—351
- [45] Chan J K Y, Xing G H, Xu Y, et al. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 7668—7674
- [46] Zhao G F, Wang Z J, Dong M H, et al. *Science of the Total Environment*, 2008, 397: 46—57
- [47] 李克秋(Li K Q), 李光(Li G), 苗绪红(Miao X H) 等. *环境与健康杂志* (*Journal of Environment and Health*), 2008, 25: 124—126
- [48] 刘强(Li Q), 李克秋(Li K Q), 苗绪红(Miao X H) 等. *中国工业医学杂志* (*Chinese Journal of Industrial Medicine*), 2008, 21: 67—71
- [49] Barontini F, Cozzani V, Petarca L. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 70: 353—368
- [50] Marongiu A, Bozzano G, Dente M, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 80: 325—345
- [51] Marsanich K, Zanelli S, Barontini F, et al. *Thermochimica Acta*, 2004, 421: 95—103
- [52] Oberg K, Warman K, Oberg T. *Chemosphere*, 2002, 48: 805—809
- [53] Voordeckers J W, Fennell D E, Jones K, et al. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 696—701
- [54] Gerecke A C, Giger W, Hartmann P C, et al. *Chemosphere*, 2006, 64: 311—317
- [55] Gerecke A C, Hartmann P C, Heeb N V, et al. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 1078—1083
- [56] Davis J W, Gonsior S, Marty G, et al. *Water Research*, 2005, 39: 1075—1084
- [57] De Wit C A, Alae M, Muir D C G. *Chemosphere*, 2006, 64: 209—233
- [58] Verreault J, Gabrielsen G W, Chu S, et al. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 6021—6028
- [59] Verreault J, Gebbink W A, Gauthier L T, et al. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 4925—4931
- [60] Wang X M, Ding X, Mai B X, et al. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 7803—7809
- [61] De Wit C A. *Chemosphere*, 2002, 46: 583—624
- [62] Schriks M, Vrabie C M, Gutleb A C, et al. *Toxicology in Vitro*, 2006, 20: 490—498
- [63] Kierkegaard A, Balk L, Tjarnlund U, et al. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33: 1612—1617