

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20151129009

孙文文, 周林, 韩文亮, 等. 电子垃圾拆解对台州氯代/溴代二噁英浓度和组成的影响[J]. 生态毒理学报 2016, 11(2): 330-338

Sun W W, Zhou L, Han W L, et al. Impact of e-waste dismantling activities on the levels and compositions of PCDD/Fs and PBDD/Fs in the atmosphere of Taizhou [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 330-338 (in Chinese)

电子垃圾拆解对台州氯代/溴代二噁英浓度和组成的影响

孙文文¹, 周林², 韩文亮³, 冯加良^{1,*}, 于志强², 傅家谟^{1,2}

1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444
 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640
 3. 华侨大学化学工程学院, 厦门 361021
- 收稿日期: 2015-11-29 录用日期: 2016-01-06

摘要: 电子垃圾拆解会导致有毒有害污染物向大气的排放, 造成环境污染的产生。为了解电子垃圾拆解及废旧金属再生活动对拆解地及邻近地区空气质量的影响, 对台州峰江金属再生园区附近及对照区路桥市区大气中(气态和颗粒态)氯代二噁英(PCDD/Fs)、溴代二噁英(PBDD/Fs)的含量、同系物组成及气/固分配规律进行了研究, 通过相关性分析探讨了PCDD/Fs和PBDD/Fs的可能来源。结果显示, 金属再生园区冬季采样期间17种2,3,7,8-PCDD/Fs和8种2,3,7,8-PBDD/Fs的平均浓度分别为212.2 pg·m⁻³和17.6 pg·m⁻³, 夏季采样期间的平均浓度分别为84.5 pg·m⁻³和5.4 pg·m⁻³, 均显著高于对照点。夏季采样期间对照点处于再生园区的下风向, 其二噁英浓度高于冬季, 说明其受到了金属再生园区的明显影响。基于相关性分析的结果, 塑料焚烧是金属再生活动中氯代和溴代二噁英的主要来源。初步的暴露风险评估表明, 金属再生园区附近居民每日摄入的二噁英含量远远超过世界卫生组织规定的人体每日耐受量(1~4 pg W-TEQ·kg⁻¹·d⁻¹)。上述研究结果为规范电子垃圾拆解活动提供了基础数据。

关键词: 氯代二噁英; 溴代二噁英; 电子垃圾拆解; 台州

文章编号: 1673-5897(2016)2-023-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Impact of E-Waste Dismantling Activities on the Levels and Compositions of PCDD/Fs and PBDD/Fs in the Atmosphere of Taizhou

Sun Wenwen¹, Zhou Lin², Han Wenliang³, Feng Jialiang^{1,*}, Yu Zhiqiang², Fu Jiamou^{1,2}

1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
3. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

Received 29 November 2015 **accepted** 6 January 2016

Abstract: Toxic pollutants will be introduced into the atmosphere and cause environmental pollution during the e-waste dismantling processes. To get a better understanding of the impact of e-waste dismantling and metal recycling activities on the air quality of the local and surrounding areas of the e-waste dismantling area, gaseous and particulate

基金项目: 国家自然科学基金项目(40775084, 20877052, A1173097);

作者简介: 孙文文(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向为气溶胶化学, E-mail: 837726843@qq.com;

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: fengjialiang@shu.edu.cn

samples were collected in the atmosphere around the Fengjiang metal-recycling industrial park and in the urban area in Taizhou of China to investigate the concentrations, homologous compositions and gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs). Potential sources of the atmospheric dioxins were investigated through correlation analysis. The average concentrations of 2,3,7,8-PCDD/Fs and 2,3,7,8-PBDD/Fs near the industrial park during the winter sampling period were $212.2 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $17.6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, and $84.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $5.4 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ during the summer period, respectively, which were significantly higher than those at the control site in the urban area. Being in the downwind direction of the e-waste dismantling area during the summer sampling period, the urban area was influenced by the pollutants from the dismantling activities and thus showed higher dioxin concentrations during the summer period than that during the winter sampling period. Correlation analysis showed that the concentrations of dioxins were significantly correlated with those of PBDEs, Cl⁻ and quaterphenyl, indicating that burning of plastic materials was the main source of airborne dioxins near the e-waste dismantling area. Preliminary inhalation risk assessment showed that the total dioxins intake doses of the residents near the e-waste dismantling area at Fengjiang town of Taizhou far exceeded the tolerable daily intake limit ($1 \sim 4 \text{ pg W-TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) suggested by WHO. The results of this study provided basic data for the regulation of e-waste dismantling and metal-recycling activities.

Keywords: PCDD/Fs; PBDD/Fs; e-waste dismantling; Taizhou

多氯代二苯并二噁英/呋喃(PCDD/Fs)是目前发现的无意识合成的副产品中毒性最强的化合物,曾引发国际上多起重大环境公害事件。目前已发现的PCDD/Fs 高风险区主要集中在电子垃圾拆解地区、有机氯化化工厂周边地区^[1]和垃圾焚烧炉附近地区^[2-3]。

溴代二噁英(PBDD/Fs)与PCDD/Fs具有相似的结构和毒性,可能主要来源于含溴物质的高温反应以及含溴代阻燃剂特别是含十溴联苯醚(Deca-BDE)塑料的高温燃烧^[4-6],商用Deca-BDE产品中也含有较高含量的PBDD/Fs杂质^[7-8],但我国目前关于PBDD/Fs的研究还相对较少。

台州的电子垃圾拆解活动始于20世纪80年代,是我国除广东贵屿外电子垃圾拆解活动最为集中的地区,每年有大量的铜、铝等金属被回收,已成为台州路桥区的支柱产业之一。由于铜等金属资源的稀缺性,金属再生回收具有重要的意义,在台州以及其他地区,金属垃圾拆解回收业正得到进一步的发展。为减少垃圾拆解活动对环境质量的影响,台州政府采取多种措施禁止露天焚烧等落后拆解方式,并于2003年建立了工业园区对垃圾拆解活动进行集中管理,其中位于路桥区峰江镇的金属再生园区是其中最大的一个,每年有超过200万吨的废旧电动机、电缆线等电子垃圾被拆解。园区内主要采用物理方式及机械化方式进行拆解作业,但部分不易剥离的塑料需要在焚烧炉内处理,且尾气处理的水平较低,因此工业园区内密集的拆解活动仍

可能对周边的空气质量产生较大的影响。另外,采样期间园区周边仍有少量拆解作坊存在,偷偷进行露天焚烧的现象也偶有出现。已有研究表明,台州拆解区附近儿童血液中二噁英等持久性有机污染物的浓度较高^[9],但有关台州电子垃圾拆解活动对空气中二噁英浓度影响的研究较少^[10-11],且已有研究的采样时间都很短,也未考虑风向、季节等影响因素。为评价金属再生回收产业对当地及周边地区空气质量的影响,采集受拆解园区直接影响的下风向邻近地点的空气样品能够提供更明确的信息,因此选择夏季和冬季2个不同时期在峰江金属再生园区下风向地点及路桥城区采集了大气样品,对PCDD/Fs和PBDD/Fs的浓度、组成及影响因素进行了分析。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

垃圾拆解区采样点位于浙江省台州市路桥区峰江镇金属再生工业园区附近(FJ)。为了更好地反映电子垃圾拆解活动对空气质量的影响,采样点设于工业园区的下风向;台州为亚热带沿海城市,夏季的主导风向为东南风而冬季为西北风,因此夏季时将采样点设于工业园区北面500m左右峰江中学15m高的教学楼顶;而冬季时采样点设于工业园东南面300m的李嗜岱村村委会10m高的楼顶(见图1)。市区采样点(LQ)位于峰江镇以北相距约6km的路桥市区。市区采样点夏季时处于峰江的下风

向而冬季时处于峰江的上风向位置。市区和工业园区的采样同步进行。夏冬两季采样期间的平均温度分别为 30 °C 和 11 °C。采用大流量 TSP 采样器(KC-1000 型, 武汉天虹智能仪表厂)同时采集颗粒相和气相样品于玻璃纤维滤膜(GFF, Whatman, 英国)和聚氨酯海绵(PUF)。采样前用流量校正器对流量进行校正, 采样结束后将 GFF 及 PUF 用铝箔包封后装入 PVC 样品袋密封后-20 °C 保存并在一个月之内完成实验分析。采样时间为 2006-07-10—2006-07-12(白天、晚上分别采集)和 2007-01-05—2007-01-11。

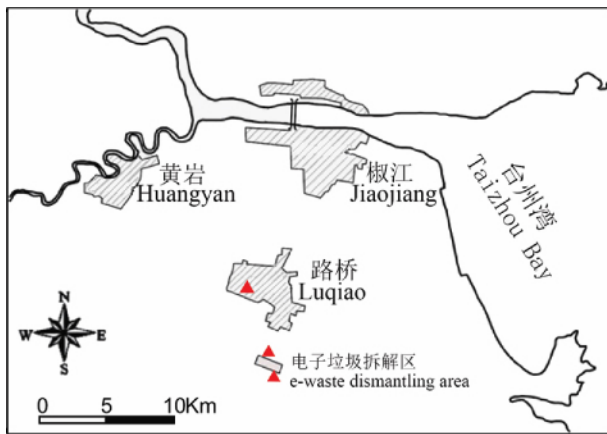


图 1 采样点分布图(实心三角)

Fig. 1 Map of sampling sites (solid triangle)

1.2 实验前处理

在 PUF 和 GFF 样品中分别加入¹³C 标记的 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 净化内标, 静置平衡后甲苯索氏抽提 48 h。抽提液旋转蒸发浓缩后转换溶剂于正己烷中, 加入 40% 的酸性硅胶, 搅拌反应 2 h 后用无水硫酸钠过滤, 淋洗液浓缩后经复合硅胶柱(从下至上分别为 1 g 中性硅胶, 4 g 碱性硅胶, 1 g 中性硅胶, 10 g 酸性硅胶, 2 g 中性硅胶, 5 g 无水 Na₂SO₄)和 Florisil 柱(5 g Florisil 土, 5 g 无水 Na₂SO₄)进行净化, PBDD/Fs 和 PCDD/Fs 洗脱液氮吹浓缩, 加入进样内标后定容待 HRGC-HRMS 分析。

1.3 HRGC-HRMS 分析条件

使用 HRGC-HRMS 仪器(Trace GC 2000 + Thermo Finnigan MAT95 XP 德国)在 EI + 模式下对 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 样品进行测试, 氦气作载气, 无分流进样。采用的具体升温程序及其他相关参数如下。

PCDD/Fs: DB-5MS 毛细柱(J&W Scientific, 60 m × 0.25 mm, i.d. 0.25 μm)。柱温先以 20 °C·min⁻¹ 从 120 °C

升至 160 °C, 然后以 7.5 °C·min⁻¹ 升至 220 °C (保持 16 min), 再以 5 °C·min⁻¹ 升至 235 °C (保持 7 min), 最后以 5 °C·min⁻¹ 升至 320 °C (保持 7 min)。进样口温度、传输线温度和离子源温度分别为 250 °C、280 °C 和 250 °C, 电子发射能 55 eV, 灯丝电流 0.80 mA。

PBDD/Fs: DB-5MS 毛细管柱(J&W Scientific, 30 m × 0.25 mm, i.d. 0.1 μm)。柱温先以 40 °C·min⁻¹ 从 120 °C 升至 160 °C, 然后以 25 °C·min⁻¹ 升至 235 °C (保持 2 min), 再以 15 °C·min⁻¹ 升至 250 °C, 最后以 10 °C·min⁻¹ 升至 315 °C (保持 4 min)。进样口、传输线温度和离子源均为 250 °C。电子发射能 45 eV, 灯丝电流 0.65 mA。

1.4 定量方法

采用同位素稀释法对 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 进行了定量, 同时采用世界卫生组织(WHO)推荐的毒性当量因子 W-TEF(2005)计算 PCDD/Fs 的毒性当量浓度(TEQ)。由于用于 PBDD/Fs 定量的标准物质较难获得, 本研究只测定了 8 种 2,3,7,8-PBDD/Fs 的浓度水平。PBDD/Fs 目前还没有统一规定的 TEF 值, 因此采用 WHO 建议的相应 PCDD/Fs 的 TEF 值来计算其 TEQ。

1.5 质量控制与质量保证 QA/QC

GFF 膜使用之前于 450 °C 灼烧 4 h 以去除残留有机质; PUF 使用前依次用甲醇和丙酮/正己烷(1:1 V/V)索氏抽提各 36 h, 使用真空干燥器干燥后, 用 450 °C 灼烧过的铝箔包裹并置于密实袋中备用。实验中使用的玻璃器皿均过铬酸洗液并于 450 °C 烘 4 h 以上, 所用试剂均为农残级或优纯级。每个样品中均加入¹³C 标记的 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 化合物, 以评估前处理流程的回收率和准确性。在实验过程中进行了平行样、方法空白样和空白加标样分析, 以确保实验精确性和重现性。空白样中仅偶尔检测到浓度可忽略的 OCDD 存在, 其他 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 化合物均未在空白样品中检出。所有样品中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 加标物质的回收率分别为 41% ~ 104% 和 38% ~ 124%, 符合 EPA 1613B 方法的要求。

2 结果(Results)

2.1 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 浓度水平及季节变化

峰江(FJ)和路桥(LQ)夏季、冬季采样期间大气中(颗粒相和气相)2,3,7,8-PCDD/Fs 和 2,3,7,8-PBDD/Fs 的单体浓度、总浓度以及总 TEQ 浓度列于表 1 和表 2。

FJ 采样点夏季采样期间 2,3,7,8-PCDD/Fs 总浓度的平均值为 84.5 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 毒性当量浓度(W-TEQ)的平均值为 4.9 $\text{pg W-TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$; 而冬季采样期间 FJ 采样点 2,3,7,8-PCDD/Fs 总浓度的平均值为 212.2 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, W-TEQ 的平均值为 12.7 $\text{pg W-TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$; 冬季大气中 2,3,7,8-PCDD/Fs 的总浓度是夏季浓度的 2 倍以上。FJ 大气中 2,3,7,8-PCDD/Fs 的浓度水平明显高于一般城市地区, 如显著高于日本东京地区^[12]、巴西圣保罗市(0.047 ~ 0.751 $\text{pg TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$)^[13]和

我国的上海市^[14]、北京市^[15]。

非垃圾拆解区的 LQ 采样点夏季采样期间 2,3,7,8-PCDD/Fs 总浓度的平均值为 30.4 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 毒性当量浓度的平均值为 1.9 $\text{pg W-TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$; 而冬季采样期间的平均浓度为 9.1 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均毒性当量浓度为 0.66 $\text{pg W-TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$; LQ 冬季采样期间大气中 2,3,7,8-PCDD/Fs 的总浓度小于夏季采样期间浓度, 仅为夏季采样期间浓度的 1/3 左右。因此 LQ 采样点 2,3,7,8-PCDD/Fs 的浓度和季节变化与 FJ 有明显的差别。

表 1 峰江(FJ)和路桥(LQ)大气中 2,3,7,8-PCDD/Fs 单体浓度 ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 1 Concentrations of 2,3,7,8-PCDD/Fs in the atmosphere of FJ (Fengjiang) and LQ (Luqiao) ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)

	FJ 夏季 FJ summer	FJ 冬季 FJ winter	LQ 夏季 LQ summer	LQ 冬季 LQ winter
2378-TCDD	0.10 (0.028 ~ 0.19)	0.32 (0.16 ~ 0.51)	0.058 (0.045 ~ 0.071)	0.015 (0.0018 ~ 0.030)
12378-PeCDD	0.72 (0.23 ~ 1.3)	1.77 (0.94 ~ 2.7)	0.31 (0.30 ~ 0.32)	0.14 (0.029 ~ 0.23)
123478-HxCDD	0.75 (0.16 ~ 1.3)	1.6 (0.84 ~ 2.4)	0.22 (0.21 ~ 0.23)	0.098 (0.020 ~ 0.20)
123678-HxCDD	1.5 (0.43 ~ 2.4)	2.9 (1.3 ~ 5.1)	0.58 (0.52 ~ 0.65)	0.16 (0.037 ~ 0.25)
123789-HxCDD	0.98 (0.29 ~ 1.5)	2.0 (0.87 ~ 3.2)	0.40 (0.37 ~ 0.43)	0.11 (0.017 ~ 0.19)
1234678-HpCDD	7.7 (2.3 ~ 11.4)	14.7 (7.1 ~ 23.9)	2.8 (2.4 ~ 3.2)	0.71 (0.17 ~ 1.1)
OCDD	9.5 (3.0 ~ 13.0)	21.1 (10.6 ~ 34.8)	3.5 (3.1 ~ 3.8)	1.3 (0.48 ~ 1.9)
2378-TCDF	2.3 (0.68 ~ 4.3)	8.7 (4.7 ~ 15.6)	1.1 (0.71 ~ 1.4)	0.31 (0.079 ~ 0.49)
12378-PeCDF	2.7 (0.78 ~ 4.6)	9.6 (4.6 ~ 22.8)	1.1 (0.88 ~ 1.4)	0.43 (0.093 ~ 0.69)
23478-PeCDF	4.4 (1.3 ~ 8.3)	12.4 (6.6 ~ 20.5)	1.7 (1.3 ~ 2.1)	0.67 (0.15 ~ 0.99)
123478-HxCDF	5.2 (1.3 ~ 8.9)	14.1 (7.4 ~ 32.6)	1.8 (1.4 ~ 2.2)	0.60 (0.15 ~ 0.99)
123678-HxCDF	4.5 (1.1 ~ 8.2)	10.8 (5.9 ~ 18.9)	1.6 (1.2 ~ 2.0)	0.54 (0.11 ~ 0.91)
234678-HxCDF	6.4 (1.8 ~ 11.4)	13.8 (7.8 ~ 19.6)	2.3 (1.7 ~ 2.8)	0.62 (0.14 ~ 0.93)
123789-HxCDF	1.9 (0.44 ~ 3.3)	5.1 (2.9 ~ 10.9)	0.70 (0.54 ~ 0.86)	0.17 (0.038 ~ 0.24)
1234678-HpCDF	20.3 (5.1 ~ 35.0)	45.4 (26.1 ~ 77.0)	6.6 (5.0 ~ 8.3)	1.8 (0.38 ~ 2.7)
1234789-HpCDF	3.1 (0.61 ~ 5.2)	7.7 (3.9 ~ 16.5)	1.1 (0.73 ~ 1.4)	0.27 (0.055 ~ 0.40)
OCDF	12.5 (3.0 ~ 17.8)	40.3 (19.0 ~ 78.8)	4.6 (3.2 ~ 6.0)	1.2 (0.54 ~ 1.8)
Σ_{17} PCDD/Fs	84.5 (22.5 ~ 138.1)	212.2 (110.8 ~ 386.0)	30.4 (25.3 ~ 35.5)	9.1 (2.5 ~ 13.5)
W-TEQ (PCDD/Fs)	4.9 (1.4 ~ 8.8)	12.7 (6.8 ~ 22.1)	1.9 (1.6 ~ 2.2)	0.66 (0.15~1.0)

表 2 峰江和路桥大气中 2,3,7,8-PBDD/Fs 单体浓度 ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 2 Concentrations of 2,3,7,8-PBDD/Fs in the atmosphere of FJ and LQ ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)

	FJ 夏季 FJ summer	FJ 冬季 FJ winter	LQ 夏季 LQ summer	LQ 冬季 LQ winter
2378-TBDD	0.068 (0.018 ~ 0.096)	0.20 (0.092 ~ 0.38)	0.027 (0.0094 ~ 0.044)	0.0077 (0 ~ 0.013)
12378-PeBDD	0.10 (0.027 ~ 0.17)	0.12 (0.062 ~ 0.20)	0.044 (0.043 ~ 0.044)	0.023 (0.014 ~ 0.051)
123478/123678-HxBDD	0.054 (0 ~ 0.16)	0.20 (0.040 ~ 0.64)	0.017 (0.017 ~ 0.017)	0.023 (0 ~ 0.052)
123789-HxBDD	0.043 (0 ~ 0.13)	0.059 (0.019 ~ 0.13)	0.010 (0 ~ 0.020)	0.017 (0 ~ 0.058)
2378-TBDF	2.8 (1.4 ~ 3.9)	10.5 (4.5 ~ 24.2)	1.0 (0.39 ~ 1.7)	0.40 (0.44 ~ 1.1)
12378-PeBDF	1.2 (0.89 ~ 1.5)	3.5 (1.8 ~ 6.5)	0.42 (0.17 ~ 0.67)	0.27 (0.13 ~ 0.38)
23478-PeBDF	1.1 (0.70 ~ 1.5)	3.1 (1.5 ~ 5.9)	0.45 (0.24 ~ 0.67)	0.27 (0.16 ~ 0.41)
Σ_8 PBDD/Fs	5.4 (3.0 ~ 7.5)	17.6 (8.0 ~ 37.4)	2.0 (0.89 ~ 3.1)	1.3 (0.79 ~ 2.1)
W-TEQ (PBDD/Fs)	0.66 (0.20 ~ 1.2)	2.4 (1.1 ~ 4.9)	0.33 (0.17 ~ 0.48)	0.19 (0.13 ~ 0.32)

FJ 和 LQ 采样点大气中 2,3,7,8-*p*BDD/Fs 浓度(表2)的季节变化和 2,3,7,8-*p*CDD/Fs 一致。夏季采样期间 FJ 采样点 8 种 2,3,7,8-*p*BDD/Fs 总浓度的平均值为 $5.4 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 毒性当量浓度为 $0.66 \text{ pg W-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$; 冬季采样期间分别为 $17.6 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $2.4 \text{ pg W-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。而 LQ 采样点夏季采样期间 2,3,7,8-*p*BDD/Fs 总浓度和毒性当量浓度分别为 $2.0 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.33 \text{ pg W-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$; 冬季采样期间则分别为 $1.3 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.19 \text{ pg W-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。与 *p*CDD/Fs 一样, FJ 的 *p*BDD/Fs 浓度显著高于上海、北京、东京等其他城市^[12-15], 也显著高于 LQ 采样点, 说明电子垃圾拆解显著地影响了 FJ 大气中 *p*CDD/Fs 和 *p*BDD/Fs 等二噁英类物质的浓度水平。

2.2 *p*CDD/Fs 和 *p*BDD/Fs 同系物分布特征

FJ 和 LQ 冬夏两季采样期间环境大气中 2,3,7,8-*p*CDD/Fs 同系物分布特征基本一致: 除 OCDF 外, 2,3,7,8-*p*CDD/Fs 同系物相对丰度随氯取代原子数增加而增加, 高氯代化合物占主导。就单体化合物而言, 1,2,3,4,6,7,8-*Hp*CDF 是相对丰度最高的单体化合物, 占 2,3,7,8-*p*CDD/Fs 总浓度的 20% ~ 24%, 其次分别是 OCDF (13% ~ 19%), OCDD (10% ~ 14%) 和 1,2,3,4,6,7,8-*Hp*CDD (7% ~ 9%)。FJ 主要单体化合物的分布模式与我国另外一个电子垃圾拆解地贵屿的分布模式稍有不同^[16-17], 贵屿地区相对丰度最高的 2,3,7,8-*p*CDD/Fs 单体化合物是 OCDD, 其次是 1,2,3,4,6,7,8-*Hp*CDD。

就单体对 2,3,7,8-*p*CDD/Fs 总 TEQ 的贡献而言, 2,3,4,7,8-*Pe*CDF 是 FJ 和 LQ 地区 *p*CDD/Fs 总 TEQ 的主要贡献者, 占总 TEQ 的 38% ~ 42%, 其次是 1,2,3,7,8-*Pe*CDD、2,3,4,6,7,8-*Hx*CDF 和 1,2,3,4,7,8-

-*Hx*CDF。*p*CDFs 对 FJ 和 LQ 地区总 TEQ 的贡献为 75% ~ 81%, 与其他地区的结果类似^[13,17-18]。

FJ 和 LQ 冬季和夏季采样期间大气中 2,3,7,8-*p*BDD/Fs 化合物(8 种)的分布非常相似, 均以低溴代 *p*BDFs 单体为主, 相对比例最高的单体是 2,3,7,8-*T*BDF, 占 8 种 *p*BDD/Fs 总量的 52% ~ 59%, 其次是 2,3,4,7,8-*Pe*BDF (20% ~ 23%) 和 1,2,3,7,8-*Pe*BDF (17% ~ 23%)。这 3 种 *p*BDFs 的浓度占 *p*BDD/Fs 总浓度的 90% 以上。与 *p*CDD/Fs 相同, 2,3,4,7,8-*Pe*BDF 也是 *p*BDD/Fs 总 TEQ 最主要的贡献者, 占总 TEQ 的 50% ~ 53%, 其次是 2,3,7,8-*T*BDF (25% ~ 34%)。

2.3 *p*CDD/Fs 和 *p*BDD/Fs 的气/固分配

*p*CDD/Fs 具有一定的半挥发性, 在大气中会同时存在于颗粒相和气相中, 颗粒相和气相之间的分配比例是影响其在大气中迁移降解的重要参数^[12]。饱和蒸气压以及大气温度是影响气/固分配的主要因素, 温度升高时 *p*CDD/Fs 更多地以气相形式存在, 颗粒相中的相对浓度相应降低, 反之则颗粒相比例升高, 气相比例降低^[19]。Chang 等^[20]发现环境大气中四到六氯代 *p*CDD/Fs 在颗粒相中的含量约为 15% ~ 55%, 而六到八氯代的 *p*CDD/Fs 在颗粒相上的含量约为 75% ~ 100%。

FJ 样品中气相和颗粒相中 *p*CDD/Fs 的相对丰度如图 2 所示: 冬季样品中几乎所有的 *p*CDD/Fs 都存在于颗粒相中; 夏季样品中低氯代 *p*CDD/Fs 主要以气相存在, 而高氯代 *p*CDD/Fs 则主要存在于颗粒相中; 低氯代 *p*CDD/Fs 气/固分配的季节变化明显大于高氯代 *p*CDD/Fs。LQ 大气中 *p*CDD/Fs 在气相和颗粒相中的分配与 FJ 一致。

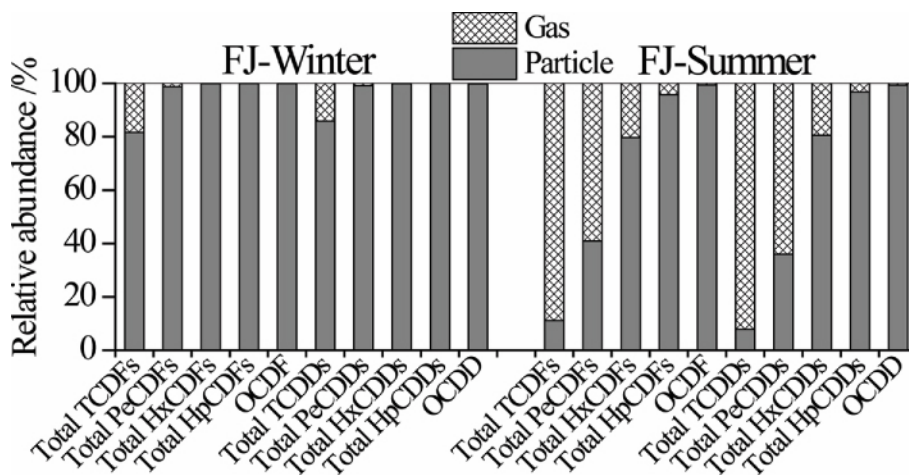


图2 FJ 冬夏两季 *p*CDD/Fs 同系物气相与颗粒相相对丰度

Fig. 2 Relative abundance of the gas and particle phase *p*CDD/Fs in winter and summer at FJ

半挥发有机物的气/固分配常用颗粒相-气相分配系数 K_p ($m^3 \cdot \mu g^{-1}$) 表示:

$$K_p = (F/TSP)/A$$

其中 F 和 A 是目标化合物在颗粒相和气相中的浓度 ($\mu g \cdot m^{-3}$), TSP 是总悬浮颗粒物的浓度 ($\mu g \cdot m^{-3}$), 且 K_p 与目标化合物过冷液体的饱和蒸气压 P_L^0 (Pa) 存在如下相关关系^[16,21]:

$$\log K_p = m_r \log P_L^0 + b_r$$

FJ 和 LQ 冬夏季采样期间 PCDD/Fs 的 $\log K_p$ 与 $\log P_L^0$ 之间都存在良好的相关性(表 3), 说明 PCDD/Fs 的气/固分配达到了平衡状态。LQ 冬季采样期间 $\log K_p$ 与 $\log P_L^0$ 的相关性稍差可能与其浓度较低有关。夏季采样期间 FJ 和 LQ 样品的 m_r 值均接近 -1 表明 PCDD/Fs 在颗粒物中以吸附作用为主; 而冬季采样期间 FJ 和 LQ 的分配机制有较明显的区别, LQ 以颗粒物的吸收作用为主, FJ 则为吸附与吸收共同作用^[21]。

与 PCDD/Fs 相比, PBDD/Fs 具有较高的分子量和较低的挥发性, 一般环境温度下 PBDD/Fs 化合物主要以颗粒态存在。FJ 和 LQ 环境大气中 PBDD/Fs 在冬夏季均以颗粒态为主, 且由于 PBDD/Fs 夏季的总体浓度很低, 气/固比例随溴原子取代数的变化并不明显。

3 讨论 (Discussion)

3.1 影响 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 浓度的因素

FJ 和 LQ 采样点 2,3,7,8-PCDD/Fs 浓度的比较显示 FJ 冬季采样期间的浓度是路桥市区对照点(LQ)的 21 倍, 夏季采样期间 FJ 的浓度是 LQ 的 2.5 倍。FJ 明显较高的 2,3,7,8-PCDD/Fs 浓度说明金属再生回收活动是当地环境空气中二噁英的主要来源。

虽然采样时间较短, 但仍可明显看出 FJ 大气中二噁英浓度冬季明显大于夏季, 这样的季节变化主

要由气象条件决定, 夏季日照较强、气温较高, 混合层高度较高, 污染物扩散速度较快; 而冬季则正好相反, 混合层高度较低, 污染扩散条件较差。而 LQ 夏季采样期间浓度高于冬季采样期间主要缘于峰江金属再生园区产生的污染物对路桥市区空气质量的影响有明显的季节差异: 台州夏季的主导风向为东南风, LQ 处于 FJ 的下风向(图 1), 来自 FJ 的污染物会随气团向市区输送, 从而增加 LQ 采样点的二噁英浓度并缩小 2 个采样点间的浓度差别; 而冬季台州盛行西北风, LQ 位于 FJ 的上风向, FJ 的污染物难以到达 LQ 采样点, 因此 LQ 采样点大气中的二噁英与金属再生园区的拆解活动没有明显关系。因此, 冬季采样期间 LQ 的二噁英浓度显著小于 FJ 说明垃圾拆解活动对 FJ 当地的空气质量有非常大的影响, 而夏季采样期间 FJ 和 LQ 之间较小的浓度差说明 FJ 的电子垃圾拆解对路桥市区的空气质量产生了较大影响。

FJ 采样点夏季和冬季采样期间 2,3,7,8-PCDD/Fs 与 2,3,7,8-PBDD/Fs 的浓度比值分别为 15.6 和 12.1, LQ 采样点则分别为 15.2 和 7.0。2 个采样点夏季样品中含氯、含溴二噁英浓度比基本一致而冬季样品有明显的差别, 进一步说明夏季时 FJ 和 LQ 二噁英的来源相似, 而冬季时 2 个采样点二噁英的来源不同。

与我国另一个电子垃圾集中拆解地—广东贵屿相比(2,3,7,8-PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 的毒性当量浓度分别为 0.91 ~ 48.9 μg W-TEQ $\cdot m^{-3}$ 和 1.62 ~ 104 μg W-TEQ $\cdot m^{-3}$)^[16], 峰江电子垃圾拆解区的二噁英浓度明显较低, 尤其是 PBDD/Fs 的毒性当量浓度比贵屿地区低一个数量级。另外, FJ 和 LQ 大气中 2,3,7,8-PBDD/Fs 的质量浓度和毒性当量浓度都明显小于 2,3,7,8-PCDD/Fs, 这与广东贵屿电子垃圾拆解区 2,3,7,8-PBDD/Fs > 2,3,7,8-PCDD/Fs 的分布特征^[16,22]有明显不同。Han 等^[23]的研究表明, 峰江地区大气中 PBDEs 的污染水平也显著低于广东贵屿地区, 说明 2 个电子垃圾拆解区之间二噁英浓度与组成的差异性与两地电子垃圾的种类及拆解方式的不同有关, 贵屿主要拆解废旧电子类产品如电视、电脑等, 而台州则主要拆解废旧电线、电缆和机电类设备。

3.2 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 的来源探讨

为探讨 FJ 和 LQ 大气中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 的来源, 分析了 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 与大气中其他污染组份如多溴联苯醚 (PBDEs) 以及颗粒态

表 3 冬夏两季样品中 PCDD/Fs 的 $\log K_p$ 与 $\log P_L^0$ 回归参数
Table 3 Regression results between $\log K_p$ and $\log P_L^0$ of PCDD/Fs in winter and summer

	夏季 Summer		冬季 Winter	
	FJ	LQ	FJ	LQ
m_r	-0.96	-1.11	-0.89	-0.55
b_r	-7.74	-8.94	-6.78	-4.42
R^2	0.988	0.982	0.892	0.711

Cl⁻^[24]、间四联苯(quaterphenyl)^[25]的相关性,结果见表 4。FJ 样品中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 与 Cl⁻、间四联苯以及多溴联苯醚之间都存在很强的相关性,说明他们具有相似的来源;FJ 大气中 PBDD/Fs 与 PBDEs 之间很强的正相关性说明 PBDD/Fs 可能来源于含 PBDEs 的塑料制品的燃烧过程^[12];我们之前的研究发现电子垃圾拆解区大气颗粒物中的 Cl⁻和间四联苯可以作为塑料制品焚烧的指示物^[24-25],因此塑料焚烧过程中产生的含氯及含溴物质应该是 FJ 大气中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 的主要来源。而 LQ 样品中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 与前述组份间的相关性明显较弱,尤其是 LQ 的 PBDD/Fs 与其他组份间没有显著的相关性(表 4),说明 LQ 大气中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 的来源与 FJ 有一定的差别,相对更为复杂。

3.3 呼吸风险评价

人类对于有毒污染物的直接暴露途径主要有饮食吸收、呼吸和皮肤接触等。对于空气中的污染物来说,呼吸暴露和皮肤吸收是风险暴露的主要方式。假定室内空气污染程度与室外相等,即人在污

表 4 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 与大气颗粒物中其他组份的相关性(R²)

Table 4 Correlations of PBDD/Fs and PCDD/Fs with other components in particles (R²)

	FJ		LQ	
	PCDD/Fs	PBDD/Fs	PCDD/Fs	PBDD/Fs
Cl ⁻	0.842	0.857	0.650	0.134
Quaterphenyl	0.908	0.972	0.432	0.152
PBDEs	0.662	0.897	0.506	0.163

表 5 FJ 和 LQ 居民的 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 呼吸风险粗略评价

Table 5 Daily inhalation intake of PCDD/Fs and PBDD/Fs for residents at FJ and LQ

采样地区 Sampling area	季节 Season	呼吸暴露剂量/(pg TEQ·kg ⁻¹ ·d ⁻¹) Daily inhalation intake (pg TEQ·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)			
		PCDD/Fs		PBDD/Fs	
		成人 Adult	儿童 Child	成人 Adult	儿童 Child
FJ	冬 Winter	3.29	5.83	0.67	1.18
	夏 Summer	1.24	2.21	0.23	0.41
LQ	冬 Winter	0.17	0.31	0.054	0.096
	夏 Summer	0.48	0.85	0.091	0.16

染空气中暴露 24 h·d⁻¹,且呼吸吸收可利用率为 100%,则成人和儿童每天的二噁英类物质呼吸暴露剂量可以通过以下方程进行计算^[26]:

$$\text{Inh} = V_r C_{\text{air}} f_r t_r / \text{BW}$$

其中 Inh 是呼吸暴露剂量,单位 pg TEQ·kg⁻¹·d⁻¹;V_r为呼吸速率,成人设为 20 m³·d⁻¹,儿童为 7.6 m³·d⁻¹;C_{air}是空气中二噁英的平均 TEQ 浓度(pg W-TEQ·m⁻³);f_r是空气在肺中的保留分数,成人和儿童均设定为 0.75;t_r是暴露时间分数,即暴露时间与 24 h 的比值,根据假定条件该值为 1;BW 是体重,成人设定为 70 kg,儿童设定为 15 kg。通过计算得出的 FJ 和 LQ 居民 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 呼吸暴露剂量列于表 5。

由表 5 可知,冬季采样期间 FJ 居民的呼吸暴露量已接近或超过 WHO 规定的 PCDD/Fs 日允许摄入量(TDI, 1~4 pg TEQ·kg⁻¹·d⁻¹)^[27]的上限值。已有研究表明,呼吸或皮肤吸收仅占人体二噁英暴露的很少一部分,90%的暴露量来自食物摄取^[28]。由于目前还缺乏 FJ 地区其他暴露途径的数据,假设呼吸暴露占 FJ 居民 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 总暴露量的 10%,则 FJ 地区成人的二噁英总暴露量为 27 pg TEQ·kg⁻¹·d⁻¹,儿童为 49 pg TEQ·kg⁻¹·d⁻¹,远远超过 WHO 规定的 PCDD/Fs 日允许摄入量,约为 TDI 的 7~12 倍,可能对人体健康产生很大危害。因此,应更加关注金属再生园区及附近居民的二噁英暴露。

综上所述,尽管当地政府近年来采取了很多措施规范电子垃圾拆解业,金属再生作业仍可能显著影响当地及邻近地区大气中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 等二噁英类物质的浓度水平;导致拆解区附近居民处于较高的二噁英(PCDD/Fs 和 PBDD/Fs)暴露风险中,尤其是对儿童的危害更为严重。因此,需要对金属再生作业进行更加严格的规范。

通讯作者简介:冯加良(1966—),男,博士,研究员,主要研究方向气溶胶化学,发表学术论文 70 余篇。

参考文献(References):

- [1] Zheng G J, Leung A O W, Jiao L P, et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans pollution in China: Sources, environmental levels and potential human health impacts [J]. Environment International, 2008, 34(7): 1050-1061
- [2] 杨志军,倪余文,张智平,等.不同垃圾焚烧炉产生的 PCDD/Fs 和 PCBs 同类物的分布[J].环境化学,2005,

- 24(1): 63-67
Yang Z J, Ni Y E, Zhang Z P, et al. Patterns of PCDD/Fs and PCBs congeners formed from different types of municipal waste incinerators [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(1): 63-67 (in Chinese)
- [3] Tung J W T, Yu J Z, Lau A K H, et al. Abundance and sources of ambient dioxins in Hong Kong: A review of dioxin measurements from 1997 to 2001 [J]. *Chemosphere*, 2005, 59(10): 1387-1398
- [4] Drage D S, Aries E, Harrad S. Studies into the formation of PBDEs and PBDD/Fs in the iron ore sintering process [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 485: 497-507
- [5] Zennegg M, Schluep M, Streicher-Porte M, et al. Formation of PBDD/F from PBDE in electronic waste in recycling processes and under simulated extruding conditions [J]. *Chemosphere*, 2014, 116: 34-39
- [6] Wang M, Liu G R, Jiang X X, et al. Brominated dioxin and furan stack gas emissions during different stages of the secondary copper smelting process [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2015, 6(3): 464-468
- [7] Ren M, Peng P A, Chen D Y, et al. PBDD/F impurities in some commercial Deca-BDE [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(5): 1375-1380
- [8] Sindiku O, Babayemi J O, Tysklind M. Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) in e-waste plastic in Nigeria [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(19): 14515-14529
- [9] Xu P, Lou X, Ding G, et al. Association of PCB, PBDE and PCDD/F body burdens with hormone levels for children in an e-waste dismantling area of Zhejiang Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 499c: 55-61
- [10] Li Y M, Jiang G B, Wang Y W, et al. Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the ambient air of an e-waste dismantling area, southeast China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(4): 521-528
- [11] Zhang T, Huang Y R, Chen S J, et al. PCDD/Fs, PBDD/Fs, and PBDEs in the air of an e-waste recycling area (Taizhou) in China: Current levels, composition profiles, and potential cancer risks [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(12): 3156-3163
- [12] Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe I, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(4): 343-356
- [13] Assunção J V, Pesquero C R, Bruns R E, et al. Dioxins and furans in the atmosphere of São Paulo City, Brazil [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(10): 1391-1398
- [14] Li H R, Feng J L, Sheng G Y, et al. The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(4): 576-583
- [15] Zhang X, Zhu Q Q, Dong S J, et al. Particle size distributions of PCDD/Fs and PBDD/Fs in ambient air in a suburban area in Beijing, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2015, 15(5): 1933-1943
- [16] Li H R, Yu L P, Sheng G Y, et al. Severe PCDD/F and PBDDQ/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(16): 5641-5646
- [17] Raun L H, Correa O, Rifai H, et al. Statistical investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Houston, Texas [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(7): 973-989
- [18] Yu L P, Mai B X, Meng X Z, et al. Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(1): 96-108
- [19] Kadowaki S, Naitoh H. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in Nagoya urban air, Japan [J]. *Chemosphere*, 2005, 59(10): 1439-1453
- [20] Chang M B, Chang S H, Chen Y W, et al. Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in Northern Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 325(1-3): 129-138
- [21] Goss K U, Schwarzenbach R P. Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(14): 2025-2032
- [22] 肖潇, 陈德翼, 梅俊, 等. 贵屿某电子垃圾拆解点附近大气颗粒物中氯代/溴代二英、四溴双酚 A 污染水平研究 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32(5): 1142-1148
Xiao X, Chen D Y, Mei J, et al. Particle-bound PCDD/Fs, PBDD/Fs and TBBPA in the atmosphere around an electronic waste dismantling site in Guiyu, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(5): 1142-1148 (in Chinese)
- [23] Han W L, Feng J L, Gu Z P, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of Taizhou, a major e-waste dismantling area in China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 83(6): 783-788
- [24] 冯加良, 赵伟, 管晶晶, 等. 台州电子垃圾拆解区 PM_{2.5} 中离子的组成及来源 [J]. *环境化学*, 2011, 30(3): 693-

- 697
Feng J L, Zhao W, Guan J J, et al. Composition and sources of water-soluble ions in PM_{2.5} from the e-waste dismantling area of Taizhou [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(3): 693-697 (in Chinese)
- [25] Gu Z P, Feng J L, Han W L, et al. Characteristics of organic matter in PM_{2.5} from an e-waste dismantling area in Taizhou, China [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 800-806
- [26] Nouwen J, Cornelis C, De Fre R, et al. Health risk assessment of dioxin emissions from municipal waste incinerators: The Neerlandquarter (Wilrijk, Belgium) [J]. *Chemosphere*, 2001, 43(4-7): 909-923
- [27] World Health Organization (WHO). Assessment of the Health Risk of Dioxins: Re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI) [R]. Geneva, Switzerland: European Center for Environment and Health, 1998
- [28] Mato Y, Suzuki N, Katatani N, et al. Human intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin like PCBs in Japan, 2001 and 2002 [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(9): 247-255 ◆