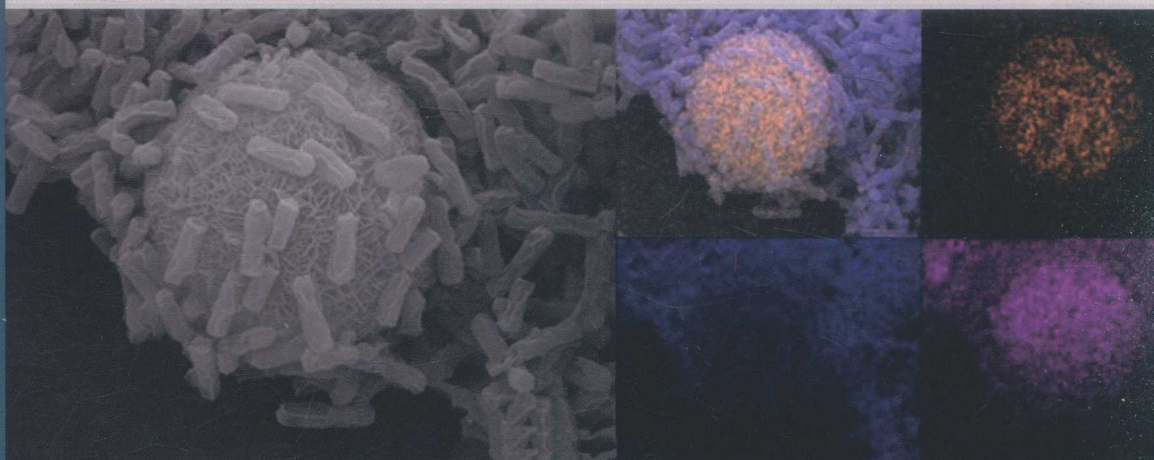


环境污染源头控制与生态修复系列丛书

电子垃圾污染 生物修复技术及原理

尹 华 唐少宇 彭 辉 陈烁娜 著



科学出版社

环境污染源头控制与生态修复系列丛书

电子垃圾污染生物修复 技术及原理

尹 华 唐少宇 彭 辉 陈烁娜 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一部关于电子垃圾污染区域土壤、水体持久性有机污染物/重金属生物修复技术及其原理研究的著作。在简单介绍了电子垃圾污染环境现状及危害、水/土环境有机物和重金属污染生物修复原理的基础上,系统总结作者及其研究团队十多年来对电子垃圾拆解区水体、底泥及土壤中的多溴联苯醚、多环芳烃等典型持久性有机污染物的生物降解,对重金属的生物吸附,以及对持久性有机污染物-重金属复合污染的生物修复等方面的研究成果。这些研究成果为有效控制与修复电子垃圾拆解区域水体与土壤的严重污染提供科学依据与技术手段。

本书可供环境科学与工程、环境化学、环境微生物学、水处理工程、污染控制化学等学科的科研人员,环境保护、资源、农业及水利等部门的工程技术与管理人员,以及高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

电子垃圾污染生物修复技术及原理/尹华等著. —北京:科学出版社, 2017.3

(环境污染源头控制与生态修复系列丛书)

ISBN 978-7-03-052234-4

I. ①电… II. ①尹… III. ①电子产品-重金属污染-生态恢复-研究
IV. ①X76

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 055046 号

责任编辑:耿建业 万群霞 孙晋慧 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 倩 / 封面设计:耕者工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017 年 3 月第一次印刷 印张:18 1/2

字数:375 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

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。电子垃圾成分复杂,除了含具有回收价值的基础工业材料和贵金属外,也含有大量持久性有机污染物。我国电子垃圾污染不仅来自于本国,还有进口的电子垃圾。而目前我国对电子垃圾的拆解回收所采用的工艺均较为原始,拆解过程中电子垃圾本身含有和不当处置所产生的大量持久性有毒化学污染物(如重金属、多环芳烃、溴代阻燃剂等)释放到环境中,对拆解地及周边生态系统和居民健康带来了严重的威胁。例如,在我国某一著名的电子垃圾拆解重镇,其水体、底泥、土壤中多溴联苯醚(PBDEs)、多环芳烃(PAHs)等持久性有机污染物(POPs)和铜、锌等重金属污染严重,人体血浆、母乳中 PBDEs 的含量居世界最高(高出正常值 50~200 倍),儿童重金属中毒的比例也相当高。因此,电子垃圾已成为我国面临的又一严峻的环境问题。面对电子垃圾回收及拆解过程中所造成的 POPs-重金属复合污染及其生态与健康风险不断加剧的严峻形势,开展电子垃圾拆解区水土污染治理及典型污染物的消除技术研究迫在眉睫。在研究典型区域水土环境中主要污染物多元复合体系的微界面过程及其交互作用的基础上,探索这类复合污染物的降解、安全转化与调控措施,对于我国履行《斯德哥尔摩公约》和保障区域社会经济的可持续发展具有重要的现实意义。

华南理工大学环境与能源学院的尹华教授及其研究团队,以电子垃圾拆解区水体、沉积物和土壤持久性有机污染物(PAHs、PBDEs 等)和重金属为研究对象,借助于多学科知识及多种研究手段,对电子垃圾 POPs-重金属复合污染生物修复开展了系统的研究。通过对电子垃圾拆解污染重镇环境中 POPs 和重金属污染现状的深入调研,他们发现该区域已存在较为严重的 POPs-重金属复合污染,其中芘、苯并[α]芘、十溴联苯醚、四溴联苯醚、Cd、Cu、Ni、Zn 污染尤其严重;通过对受污染环境样品的筛选、分离和富集,他们获得了一批对重金属和 POPs 有高效吸附/降解作用的微生物和植物,并以此为基础开展了水环境微界面上 PAHs/PBDEs 降解/重金属吸附转化复合菌之间的交互作用、各污染物在土壤-植物环境微界面迁移转化规律等的研究,为复合污染的生物修复奠定了坚实的基础;通过对 POPs 和重金属在沉积物、土壤、水及微生物/植物中的分布特征、环境行为、归趋

及降解/转化产物等环境化学分析,结合基因和蛋白质组学等分子生物学技术,他们阐述了复合污染生物修复机理。这些研究成果为电子垃圾拆解区水/土环境 POPs-重金属复合污染的生物修复提供了科学依据及技术支持。

该书以电子垃圾拆解区水/土环境 POPs 和重金属污染微生物和植物修复原理为基础,介绍了对水体、底泥、土壤中的典型有机污染物 PBDEs、PAHs 和重金属污染生物修复进行的大量基础性研究工作,尤其是运用植物、微生物、植物-微生物联合等方式对典型 POPs-重金属复合污染进行的修复研究该书作了重点介绍。该书还展示了电子垃圾拆解区水土环境典型 POPs 和重金属污染微生物修复、植物修复、植物-微生物联合修复及生物修复机理研究的多种技术方法,报道了通过多种实验研究手段获得的丰富而翔实的实验数据,以及基于大量实验结果的分析 and 系统科学认证取得的一系列科学结论。愿该书的出版为推动我国电子垃圾污染生物修复技术的发展作出积极贡献!



2016 年 8 月

前 言

随着高新科技的迅猛发展,电子技术的更新换代不断加快,由此产生的电子垃圾不断增大。电子垃圾成分复杂,富含铜、锌、铅、汞、铬、镉等多种重金属,以及各种塑料、溴代阻燃剂、调色剂、表面涂层等。由于电子垃圾的不恰当处理处置,其所含有的重金属和持久性有机污染物(POPs),如多溴联苯醚(PBDEs)、多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)等大量进入环境,由此产生的重金属和 POPs 复合污染所诱发的环境和社会健康问题已经引起了国际社会广泛关注。

利用微生物/植物吸收、降解和转化有毒有害物质的生物修复技术是治理大面积污染区域的一种有价值的方法。与其他修复技术相比,生物修复具有显著的优点:生物材料来源丰富、品种多、成本低廉、设备简单易操作、投资小、运行费用低、有较好的选择性。通过多年的研究,生物修复技术已应用于石油污染土壤修复、富营养化水体修复、矿山复垦、地下水修复、城市污泥处理、湖泊和河涌底泥修复等诸多领域。

针对水/土环境中 POPs 与重金属的污染,尽管 PBDEs、PAHs 等 POPs 属于难降解污染物,但一些微生物、植物及其联合作用能够通过不同的代谢机制将其降解、脱毒。在重金属生物修复方面,微生物吸附剂、吸附基因工程菌、超富集植物等均有不少报道。然而,当涉及电子垃圾处理带来的重金属与 PBDEs、PAHs 等 POPs 构成的复合污染时,由于污染物与污染物之间,污染物与沉积物、悬浮物和土壤之间,以及污染物与微生物和植物之间的交互作用非常复杂,生物修复效果难以体现。鉴于此,近十几年来,笔者在国家自然科学基金、广东省自然科学基金和广东省科技计划项目等的资助下,以电子垃圾污染水体、沉积物和土壤为研究对象,对环境中 PAHs、PBDEs-重金属复合污染的生物修复进行了较深入的基础性研究,取得了一系列的研究成果。本书对这些研究成果进行了全面的介绍和总结。

全书共 6 章,第 1 章介绍电子垃圾的来源、污染现状及危害等;第 2 章介绍生物修复的原理及其在持久性有机污染物和重金属污染治理中的应用;第 3 章重点介绍电子垃圾污染土壤植物修复研究;第 4 章着重介绍电子垃圾污染水体微生物修复研究;第 5 章介绍电子垃圾污染水体中典型持久性有机污染物-重金属复合污染的微生物修复及其原理;第 6 章介绍电子垃圾污染土壤中典型持久性有机污染物-重金属复合污染的植物修复及微生物强化植物修复原理。

本书的研究成果是国家自然科学基金-广东联合基金重点项目“电子垃圾拆解区水土环境 POPs-重金属复合污染生物修复机理研究”(U0933002)资助的主要成果之一,也包含了国家自然科学基金-广东联合基金重点项目“珠江三角洲电子垃圾污染水体中典型重金属、溴代阻燃剂及其高毒性代谢副产物的复合效应及修复”(U1501234),国家自然科学基金面上项目“基于微界面过程的水体多溴联苯醚与重金属复合污染微生物降解/转化机制研究”(50978122)和“水体重金属-PAHs 复合污染共脱毒微生物强化修复效应研究”(50778081),以及广东省自然科学基金重点项目“生物表面活性剂作用下水/沉积物体系中多溴联苯醚-重金属复合污染微生物降解/转化机制”(S2013020012808)等项目资助的部分成果,特此感谢!

本书的撰写是建立在笔者及研究团队多年研究成果积累的基础上的。书中的研究成果和本书的总结出版是在课题组彭辉、叶锦韶、何宝燕、张娜、龙焰、刘则华老师和数届博士及硕士研究生唐少宇、陈烁娜、史广宇、熊士昌、白洁琼、吕俊、王芳芳、刘京、李跃鹏、邓军、强婧、陈智林、江虹、邱云云、彭元、李丽华、蔡瀚、赵宇、常晶晶、刘芷辰、廖丽萍、卫昆、杨雷峰等的大力支持和共同努力下完成的,他们的学位论文及与笔者共同发表的科研论文是本书写作的基础。全书由尹华、唐少宇、彭辉和陈烁娜统稿和审校,参与本书资料收集和整理工作的还有封觅、周素、尹东高、杨萍萍、曹雅娟、刘鑫彤等博士和硕士研究生,在此对他们一并致以诚挚的感谢!此外,在本书的撰写过程中还参阅了大量的相关专著和文献,已将主要参考书目列于书后,在此向各位著者表示衷心的感谢!

限于作者学术水平,书中难免存在疏漏和不妥之处,恳请同行专家、学者和广大读者批评指正。

最后,衷心感谢彭平安院士在百忙之中为本书作序!

尹 华

2016 年 10 月于广州

目 录

序

前言

第 1 章 电子垃圾的来源及污染	1
1.1 电子垃圾污染现状	1
1.2 电子垃圾的来源	2
1.3 电子垃圾的分类	3
1.4 电子垃圾中的有害物质	4
1.4.1 电子垃圾中有害物质的种类	4
1.4.2 主要有害物质对人类健康的影响	5
1.5 电子垃圾的环境影响	5
1.5.1 大气污染	6
1.5.2 水体污染	7
1.5.3 土壤污染	8
第 2 章 生物修复技术原理及其在污染治理中的应用	10
2.1 生物修复技术的发展	10
2.2 重金属污染的生物修复及原理	10
2.2.1 土壤重金属污染的微生物修复	10
2.2.2 土壤重金属污染的植物修复	15
2.2.3 水体重金属污染的微生物修复	25
2.2.4 水体重金属污染的植物修复	32
2.3 有机物污染的生物修复及原理	34
2.3.1 土壤有机物污染的微生物修复	34
2.3.2 土壤有机物污染的植物修复	49
2.3.3 水体 POPs 污染的微生物修复	55
2.3.4 水体 POPs 污染的植物修复	57
2.4 生物修复技术在污染治理中的应用	58
2.4.1 土壤石油污染的生物修复	58
2.4.2 富营养化海域的生物修复	61
2.4.3 矿区重金属污染的生物修复	63
2.4.4 电子垃圾污染环境的生物修复	64

第 3 章 电子垃圾污染土壤修复技术	66
3.1 电子垃圾污染土壤现状	66
3.2 电子垃圾污染土壤非生物修复技术	66
3.2.1 土壤重金属污染的非生物修复	66
3.2.2 土壤有机物污染的非生物修复	69
3.3 电子垃圾拆解区土壤中典型重金属污染植物修复及机理	71
3.3.1 紫花苜蓿修复镉污染土壤	71
3.3.2 杂交狼尾草修复锌污染土壤	81
3.4 电子垃圾拆解区土壤中典型 POPs 污染植物修复及机理	85
3.4.1 紫花苜蓿修复土壤芘污染	85
3.4.2 植物修复土壤多溴联苯醚污染	97
3.5 表面活性剂和微生物强化龙葵修复土壤 BDE-209/Cd 复合污染 ...	106
3.5.1 强化修复	106
3.5.2 盆栽设计	107
3.5.3 表面活性剂和微生物强化修复效果	108
第 4 章 电子垃圾污染水体修复技术	121
4.1 电子垃圾污染水体现状	121
4.2 电子垃圾污染水体非生物修复技术	121
4.2.1 水体重金属污染的非生物修复	121
4.2.2 水体有机物污染的非生物修复	123
4.3 电子垃圾拆解区水体中典型重金属的微生物修复	125
4.3.1 嗜麦芽窄食单胞菌对水体中 Cu、Cd 的吸附	125
4.3.2 嗜麦芽窄食单胞菌对水体中锌的吸附	134
4.4 电子垃圾拆解区典型 POPs 污染水体微生物修复	137
4.4.1 铜绿假单胞菌对水体中 BDE-209 的降解	137
4.4.2 氧化节杆菌对水体中 BaP 的降解	155
4.4.3 短短芽孢杆菌对水体中芘的降解	164
第 5 章 电子垃圾拆解区水体中典型 POPs/重金属复合污染微生物修复 ...	172
5.1 水体 POPs/重金属复合污染概况	172
5.2 铜绿假单胞菌对水中 BDE-209/Cd 复合污染修复	172
5.2.1 研究现状	172
5.2.2 材料	173
5.2.3 污染物对 <i>P. aeruginosa</i> 生长的影响	173
5.2.4 <i>P. aeruginosa</i> 对 BDE-209/Cd ²⁺ 吸附/降解作用	174

5.2.5	污染物对 <i>P. aeruginosa</i> 细胞特性的影响	181
5.2.6	污染物对 <i>P. aeruginosa</i> 细胞生命活动的影响	183
5.2.7	菌体微观形态观察	189
5.2.8	Cd^{2+} 对 BDE-209 降解产物的影响	190
5.3	嗜麦芽窄食单胞菌对苯并[α]芘/铜复合污染的修复	193
5.3.1	研究现状	193
5.3.2	材料	194
5.3.3	污染物对菌体生长的影响	194
5.3.4	<i>S. maltophilia</i> 对 Cu 和 BaP 的吸附/降解作用	197
5.3.5	污染物对 <i>S. maltophilia</i> 细胞特性的影响	199
5.3.6	菌体微观形态观察	205
5.3.7	Cu^{2+} 对 BaP 降解产物的影响	208
5.4	白腐菌对水/沉积物体系十溴联苯醚/重金属复合污染的修复	212
5.4.1	研究现状	212
5.4.2	材料	212
5.4.3	白腐菌对水中 BDE-209 的降解特性	213
5.4.4	重金属对白腐菌降解 BDE-209 的影响	216
5.4.5	重金属对 BDE-209 在水/沉积物界面分配的影响	222
5.4.6	重金属对白腐菌降解水/沉积物体系中 BDE-209 的影响	230
第 6 章	电子垃圾拆解区土壤中典型 POPs/重金属复合污染植物修复	232
6.1	土壤 POPs/重金属复合污染概况	232
6.2	杂交狼尾草对土壤中十溴联苯醚/锌复合污染的修复	233
6.2.1	研究现状	233
6.2.2	盆栽设计	234
6.2.3	污染物对杂交狼尾草生长的影响	234
6.2.4	污染物胁迫下杂交狼尾草的生理响应	236
6.2.5	污染物在杂交狼尾草中的分布	240
6.2.6	短短芽孢杆菌和杂交狼尾草对土壤中 BDE-209/Zn 复合污染的联合修复	243
6.2.7	BDE-209 降解产物	251
6.3	紫花苜蓿对土壤中芘/镉复合污染的修复	257
6.3.1	研究现状	257
6.3.2	盆栽设计	257
6.3.3	污染物对紫花苜蓿生长的影响	258

6.3.4	污染物胁迫下紫花苜蓿的生理响应	260
6.3.5	污染物在紫花苜蓿中的分布	262
6.3.6	微生物强化紫花苜蓿对土壤中砒/镉的去除	264
参考文献		270

第1章 电子垃圾的来源及污染

1.1 电子垃圾污染现状

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。据报道,全世界每年有 2000 万~5000 万 t 废旧电子产品被丢弃,并且正以每年 3%~5% 的速度增长,电子垃圾已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。据 2010 年联合国环境规划署发布的报告,我国已成为世界第二大电子垃圾生产国,每年产生超过 230 万 t 电子垃圾,仅次于美国的 300 万 t。到 2020 年,我国的废旧计算机将比 2007 年翻一到两番,废弃手机将增长 7 倍。我国电子垃圾污染不仅来自于本国,还有进口的电子垃圾,全球的电子垃圾中 80% 被运到亚洲,其中 90% 在我国处理与丢弃。我国电子垃圾污染已经成为重要的环境问题,国内外环境工作者对电子垃圾拆解造成的区域环境污染及其导致的健康风险问题高度关注,从 2000 年至今,国际学术期刊上关于电子垃圾的论文呈显著增长趋势,*Science*、*Environmental Health and Perspective*、*Environmental Science and Technology* 等国际学术期刊都对电子垃圾处置不当所造成的污染表示担忧(Ogunseitan et al., 2009; Ni and Zeng, 2009)。

电子垃圾成分复杂,富含铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、汞(Hg)、铬(Cr)、镉(Cd)等多种重金属,以及各种塑料、溴代阻燃剂、调色剂、表面涂层等(Leung et al., 2007; 李英明等, 2008)。由于电子垃圾的不恰当处理处置,其所含有的重金属和持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs),如多溴联苯醚(poly brominated diphenyl ethers, PBDEs)、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、多氯联苯(poly chlorinated biphenyls, PCBs)、二噁英(Dioxin)等大量进入环境(Wong et al., 2007; Yu et al., 2006)。POPs 因具有远距离大气迁移性而成为全球性污染物,因此,包括我国在内的 150 多个国家和地区共同签署了旨在全球统一行动控制和消减 POPs 的《斯德哥尔摩公约》,其于 2004 年在我国生效。

目前,我国电子垃圾拆解主要分布在沿海地区,其中广东贵屿和浙江台州已经成为国际上重要的电子电器垃圾拆解基地。全国最大的电子垃圾集散地同时也是全世界最大的电子垃圾城——广东省贵屿镇,每年可处理逾百万吨来自美国、日本、韩国等地的电子垃圾。该镇地处潮阳、普宁、揭阳三地交界,位于练江中游北

岸,面积 52km²,现有人口 13 万。几十年来,电子垃圾的回收及综合利用已经成为当地人谋生的主要手段,其作为该镇的支柱产业,已形成了从回收、拆解到加工、销售的完整的电子垃圾产业链。但当地村民处理电子垃圾的手段极为原始,人们称之为“19 世纪的工艺处理 21 世纪的垃圾”。当地工人大多采用焚烧、破碎、水洗(用王水等强酸腐蚀)等原始手工工艺处理电子垃圾来提炼重金属,这些工艺成本低廉且效益可观,余下的电子垃圾被随意丢弃,直接污染空气、水、土壤(图 1-1)。电子垃圾拆解业的发展为当地居民带来了财富,却也给该镇造成了严重的环境污染。贵屿的水源污染状况十分严重,由于有毒物质、废液被填埋或渗入地下,绝大部分地表水和浅层地下水已不能饮用,只能作工业用水,居民饮水必须从 30 千米以外的地方运送。污染侵蚀过的土壤已经不能再种庄稼,大量有害气体和悬浮物致使空气质量变差,造成了严重的空气污染。对该地区河岸沉积物的抽样化验显示,对环境和身体健康危害极大的重金属中,Pb、Cr 等的含量都超过危险污染标准数百倍,甚至上千倍,而水中的污染物含量也超过了饮用水标准数千倍(谢文平等,2012)。当地居民身体健康受到严重的威胁,与其他非电子垃圾拆解地区相比,皮肤损伤、头痛、眩晕、恶心、胃病、十二指肠溃疡等病症在当地居民中发生率高(傅建捷等,2011)。

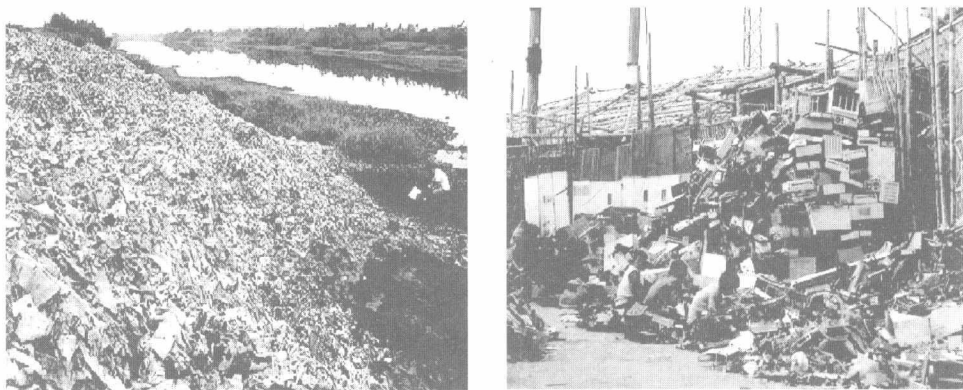


图 1-1 随处可见的电子垃圾(广东贵屿镇)

1.2 电子垃圾的来源

电子垃圾是随着电子产品的出现而产生的。电子废弃物的来源主要有两大类:一类来源于人们的生活;另一类来源于电子产品的生产过程。前者可进一步划分为两部分:一是家庭和小商家;二是大公司、研究机构和政府。

(1) 家庭和小商家。随着电子设备更新换代的速度越来越快,电子设备尤其

是手机和计算机,经常被家庭和小商家丢弃。当今的电子行业不断向市场推出新产品,几乎每隔1年就会进行全面的更新换代。由于手机和计算机不属于法定的有害废弃物的范畴,家庭用户和小商家可以合法地将其扔到废物箱里,进行填埋或焚烧处理。此外,回收机构向消费者收取处理费,也是废旧手机和计算机无法得到妥善回收的一个重要原因。

(2) 大公司、研究机构和政府。这些大型机构经常对员工的电子设备进行更新换代。例如,微软全球有近5万名员工,约每3年就将计算机全部更新换代一次。这些大型机构丢弃的电子废弃物走向了回收处理和出口市场。

另一类是来源于电子产品生产过程的电子废弃物。从生产线上下来的商品不能满足质量标准而被废弃时,最初设备制造商就产生了电子废弃物。

1.3 电子垃圾的分类

电子垃圾主要由废弃的家用电器、通信工具、电池类产品组成,涵盖了生活各个领域废弃电子电器设备及工业制造产生的电子电器废品或者报废品。每种电器的组成差别很大。按照回收材料的类别可以分为电路板、金属部件、塑料、玻璃等几大类,具体见表1-1。

表 1-1 电子废弃物的分类

分类方法	类属	主要贡献因子	备注
按产生的领域	家庭	电话、微波炉、电视机、洗衣机、冰箱、空调、有线电视设备、家用音频视频设备等	前三种的普及程度最高,所占比例也高
	办公室	复印机、电话、计算机、打印机、传真机等	废弃计算机所占比例最高
	工业制造	集成电路生产过程中的废品、报废的电子仪表等自动控制设备、废弃电缆等	相当部分不直接进入城市生活垃圾处理系统
	其他	手机、网络硬件、笔记本电脑、汽车音响、电子玩具等	废弃手机数量增长最快
按回收材料	电路板	电子设备中的集成电路板	主要是电视机和计算机硬件电路板
	金属部件	金属壳座、紧固件、支架等	以 Fe、Cu 类为主
	塑料	显示器壳座、音响设备外壳等	包括小型塑料部件
	玻璃	阴极射线管、荧光屏、荧光灯管	含有 Pb、Hg 等严格控制的有毒有害物质
	其他	冰箱中的制冷剂、液晶显示器中的有毒物质等	需要进行特殊处理

1.4 电子垃圾中的有害物质

1.4.1 电子垃圾中有害物质的种类

电子垃圾与一般的固体废弃物相比,有两个显著的特征:一是体积普遍庞大,如电视机、冰箱、洗衣机、计算机等;二是大部分电子产品含有多种对人体健康和周围环境有害的物质。电子垃圾中的有害物质如下。

1. 金属与金属化合物

金属与金属化合物主要有:①Pb 主要用于印刷电路板或阴极射线管(cathode ray tube, CRT)中;②Cd 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 CRT 中使用;③据估计全世界每年耗用的 Hg 有 22%用在电子电器产品中,主要被用于显示器的照明装置中,也被用在旧计算机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;④六价铬化合物常被用作金属外壳防蚀剂及坚化和美化处理;⑤Cu 主要用作导线的内芯、计算机电路板;⑥Zn 被用于计算机显示器、弹簧、继电器和连接器中。

2. 聚氯乙烯塑料

聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)塑料由于具有防火特性,被广泛应用于包裹线路和计算机外壳,26%的电子产品塑料含有 PVC。PVC 燃烧过程中会产生大量的多环芳烃、含氯污染物等,甚至可能产生致癌物质——二噁英。PVC 中还包含有有机锡、铅和含镉固化剂及酞酸盐等有毒物质。

3. 溴代阻燃剂

溴代阻燃剂(bromide flame retardants, BFRs)被用在电子产品的塑料及电路板中,用以阻止燃烧和发烟,含量较高,为 5%~30%不等。目前多溴联苯醚、六溴环十二烷(HBCD)、四溴双酚 A(TBBPA)这三类 BFRs 使用最多。所有含 BFRs 的产品被焚化时都会形成强致癌物。

4. 多环芳烃

多环芳烃电子产品生产过程中产生大量的 PAHs, PAHs 是最早被发现和研究的环境致癌物,在环境中普遍存在,是一类持久性有机污染物。

5. 酞酸酯

酞酸酯主要用作增塑剂。

1.4.2 主要有害物质对人类健康的影响

电子垃圾回收处理中产生的有毒污染物主要是重金属(如 Cd、Pb、Cr、Hg 等)和持久性有机污染物(如 PAHs、PBDEs、PCBs 和呋喃等)。长期以来,由于这些有毒有害物质的污染越来越严重,对人类身体健康构成很大威胁,许多学者对这些污染物的毒性进行了研究。

1. 重金属

Pb 在环境中富集,对动植物和微生物有严重的慢性毒害,其毒性主要是损害神经系统、血液系统、肾脏和干扰内分泌系统,其进入孕妇体内会影响胎儿发育,造成畸形,并且高血铅影响儿童智力发育;Hg 进入水体后,在微生物的作用下可转化成甲基汞,通过食物链在生物体内富集,可导致神经系统慢性损伤;Cd 的化合物被列为有毒物质是由于其可能对人体产生不可逆的损害,它可在体内富集,尤其在肾脏中,Cd 化合物可通过呼吸或食物进入人体,由于它的半衰期长而容易富集到导致中毒的量;Cr 可引起各种毒性作用,如导致人体严重的过敏反应和 DNA 损伤,Cr 的毒性与其存在的价态有关,六价铬容易透过细胞膜而被吸收并在体内蓄积,其毒性比三价铬高 100 倍。

2. 持久性有机污染物

PBDEs、PCBs、PAHs 和呋喃等持久稳定的有机化合物已成为各国普遍的污染物,并且可通过呼吸、饮用水和食物链在动物体内富集,因而在许多地区的动物及人体内发现此类污染物。PBDEs 是一类毒性物质,有证据表明,它干扰甲状腺激素的分泌,并可导致新生哺乳动物神经的损害,尤其是怀孕妇女、胎儿和婴幼儿对此类污染物敏感。呋喃的化合物可引起免疫缺陷和神经系统病变、干扰内分泌、降低肺部功能和改变血浆激素水平并具有致癌性;PCBs 与甲状腺激素、免疫功能、神经系统的改变有关,PCBs 暴露可导致肝脏功能改变、皮肤疾病及增加患癌症的风险;PAHs 可通过酶的感应过程改变繁殖率,影响细胞分裂、导致癌变,是一类“三致”(指致癌、致畸、致突变)污染物。

1.5 电子垃圾的环境影响

目前,虽然已经研究开发了塑料的机械处理、化学回收处理和热回收处理等技术,但由于电子垃圾中塑料成分复杂、回收成本高,电子垃圾的回收处理仍主要针对重金属,塑料成分则采用焚烧或填埋的方法处置。在回收处理和处置电子垃圾过程中,物料损失是不可避免的,除 Au、Ag、Pd、Pt 和 Cu 的回收效率在 90% 以上,

其他金属的回收效率,如 Ni、Sn、Zn、Pb 分别为 80%、70%、60%、5%,Hg、Cd、Ba、Cr、Be 等未被回收,导致许多重金属进入环境;塑料及其添加剂等成分则形成许多有机污染物,最常见的是 PBDEs、PCBs、PAHs 等持久性有机化合物。因此,电子垃圾如果得不到恰当的处理和处置,将对环境造成严重的污染。在我国的广东、浙江等地,电子垃圾的回收处理工厂主要是一些小规模、家庭作坊式的私营企业,他们采用简单的手工拆卸、露天焚烧或直接酸洗等落后的处理技术,获得容易提取的金属后,残余物被直接丢弃到田地、河流或水渠中,从而导致重金属和持久性有机物污染环境。这些污染物通过多种途径在生态系统中传递,最终可能对人类健康产生威胁。

1.5.1 大气污染

一些易挥发的污染物在拆解过程中直接进入大气,部分不易挥发的污染物在大气中则以气溶胶和悬浮颗粒物等形式存在,对陆生动物造成潜在的暴露风险。电子垃圾拆解地大气污染特征表现为污染物种类复杂,通过与其他地区大气污染物水平比较,电子垃圾拆解区域大气中的 POPs 和重金属均处于较高水平。

科研人员研究了贵屿大气中总悬浮颗粒物(total suspended particulate, TSP)和粒径小于 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物(PM 2.5)中的 22 种 PBDEs 单体、17 种 PCDD/Fs 单体、16 种美国国家环境保护局优先控制的 PAHs 及包括 Pb、Cd、Cu 在内的重金属元素的含量。结果发现,TSP 和 PM 2.5 中 PBDEs 总量分别达到了 $21.5\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $16.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,且毒性较高的一溴至五溴代 BDE 占总量的 79.4%~95.6%,该浓度比当时所报道的其他区域大气中 PBDEs 浓度高两个数量级左右。同时该区域大气中也检出了高浓度的 PCDD/Fs 及 PAHs。其中指示 PAHs 苯并[α]芘(benzopyrene, BaP)达到 $15.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,是广州的 20 倍。在该区域采集的 TSP 和 PM 2.5 中,Cd、Cr、Cu 和 Pb 含量分别达到 $7.3\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $1161\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $483\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $444\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,表明大气颗粒物中存在较为严重的重金属污染(Chen et al., 2009)。

电子垃圾在拆解过程中不但对当地环境造成了严重的污染,还能通过大气传输对周边乡镇甚至更远的区域产生影响。Li 等(2007a)通过大气主动采样器采样测定了贵屿电子垃圾拆解地大气中的 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 含量,发现其分别达到了 $64.9\sim 2365\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $8.12\sim 461\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,是其相邻乡镇陈店镇的 12~18 倍,且两地污染物污染特征具有较好的相关性。这种垃圾拆解对于周边地区环境的影响,从 PCB 等其他持久性有毒污染物(persistent toxic substances, PTS)也可观察到。