

· 研究报告 ·

典型电子垃圾拆解区大气颗粒物中元素污染的季节变化特征

陈多宏^{1,2}, 高博², 毕新慧², 钟流举¹, 彭平安², 盛国英², 傅家谟^{2,3}

(1. 广东省环境监测中心, 广东 广州 510045; 2 有机地球化学国家重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 3. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200072)

摘要: 分别在典型电子垃圾拆解区 (E) 和其参考区 (S) 采集了大气总悬浮颗粒物 (TSP) 样品, 利用等离子体电感耦合质谱 (ICP-MS) 检测了 13 种元素。结果表明, E 地区大气 TSP 中各元素含量均高于对照区, 特别是污染元素 Zn、Cu、Cd、Sn 和 Pb。E 地区和 S 地区 TSP 中元素质量浓度的季节变化趋势相似, TSP 中地壳元素质量浓度夏季高于冬季, 而污染元素冬季高于夏季。E 地区和 S 地区 TSP 中 Cu、Zn、Sn 和 Pb 的富集因子 (EF) > 100, E 地区 EF 值高于对照区, 说明这些元素主要来源于电子垃圾处理过程; 而 Mg、K、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co 和 Cd 的 EF 值为 1~10, 说明元素主要为自然来源。

关键词: 电子垃圾; 空气污染; 总悬浮颗粒物; 重金属; 富集因子

中图分类号: X510 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)04-0019-04

Seasonal Variation Characteristics of Metallic Element in TSP of a Typical E-waste Dismantling Region

CHEN Duo-hong^{1,2}, GAO Bo², B I Xin-hui², ZHONG Liu-ju¹, PENG Ping-an², SHENG Guo-ying², FU Jia-mo^{2,3}

(1. Environmental Monitoring Center of Guangdong Province, Guangzhou, Guangdong 510045, China;

2. The State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Science, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 3. School of

Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: TSP samples were collected in typical E-waste site (E) and reference site (S). 13 elements were detected using ICP-MS in an analyzing sample process. Result indicated that concentrations of all detected inorganic elements in E-waste site were higher than that in reference site, especially for Zn, Cu, Cd, Sn and Pb. Seasonal variation of elements in site E and site S was similar. The concentrations of the earth elements in summer were higher than that in winter; however, the heavy metal element concentrations in winter were higher than that in summer. Enrichment factors (EF) of Cu, Zn, Sn and Pb in site E and site S were obvious higher than 100 and EF values in site E were higher than those in site S, which suggested that they were typical pollutant elements and these elements were mainly from E-waste dismantling process. EF of Mg, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co and Cd were ranging from 1 to 10, which indicated a natural origin.

Key words: E-waste; Air pollution; TSP; Heavy metals; Enrichment factors

电子垃圾 (E-waste or electronic waste) 指各种被废弃的家用和公用电子电器设备^[1]。随着电子产品不断更新换代, 电子垃圾成为世界上增长最快的固体废弃物^[2], 其年增长率约为 4%^[3]。据有关报道, 世界上 50%~80% 的电子垃圾被运到中

收稿日期: 2009-11-20; 修订日期: 2010-04-25

基金项目: 中国科学院知识创新工程区域需求方向基金资助项目 (kzcx2-yw-139); 有机地球化学国家重点实验室开放基金资助项目 (OGL-200807)

作者简介: 陈多宏 (1979—), 男, 安徽寿县人, 博士, 从事大气污染控制与治理的研究工作。

国、印度、巴基斯坦等亚洲国家进行回收处理,这其中 90% 被运往中国^[4]。每年美国、欧洲超过 10^6 t 的电子垃圾被运往中国^[5]。

电子垃圾中含有许多有毒有害物质。在粗放式电子垃圾处理过程中,这些物质将被释放到环境中,造成环境严重污染,对人体健康产生很大威胁^[6-7]。特别是电子垃圾中重金属对环境的危害尤为突出^[8-10]。现对中国南部一个典型电子垃圾拆解区大气中金属元素的污染程度及其季节变化进行研究。

1 研究方法

1.1 采样点

分别在中国南方一个电子垃圾拆解区 (E) 和其参考区 (S) 采集大气总悬浮颗粒物 (TSP) 样品。E 采样点位于一居民楼顶,四周主要为回收电子垃圾的处理区和居民住宅区。这些电子垃圾通常在家庭作坊的后庭院处理,过程为简单拆解,熔融回收塑料,酸洗回收贵金属,焚烧废弃垃圾等;没有用处的材料或是弃置,倾倒入荒野,或是被焚烧^[9-11]。

参考区 S 位于 E 的西南方,距离约 9 km。在夏季,该地区的盛行风向为偏南或者东南;冬季,该地区盛行偏北风。夏季时,S 处于 E 的上风向;冬季时,S 处于 E 的下风向。S 地区主要产业为服装生产。S 采样点位于电子垃圾拆解区所在镇一所中学的楼顶。

1.2 样品采集

分别于 2005 年的 9 月 13 日—9 月 17 日和 12 月 19 日—12 月 24 日,使用大流量大气采样器 (武汉天虹智能仪器厂生产) 在 2 个采样点同时使用石英滤膜 (QFFs, 20.3 cm × 25.4 cm, Whatman) 采集大气中颗粒物样品,采样流量为 $0.3 \text{ m}^3/\text{min} \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{min}$,每天的采样时间持续 16 h。采样期间,天气状况稳定,上述采样时间的大气状况对于夏季和冬季具有代表性。

1.3 样品处理和分析

TSP 样品的化学处理过程见文献 [12], 先将滤膜剪成碎片,浸没在 Teflon 消解器中,加入 3 mL 经纯化的 HNO_3 , 再加入 0.5 mL H_2O_2 , 然后放在加热盘上,在 80 °C 下保温 14 d。期间,每 24 h 对滤膜进行 1 h 超声处理。完全消解后蒸至近干,用 Milli-Q 高纯水定容为 8 mL。然后,将溶液离心

20 min ($5\ 500 \text{ r/min}$)。吸取上层 3 mL 稀释液,加 3 mL 内标 (Rh), 充分振荡后,密封保存。标准曲线采用 Misa 多元素标准溶液配制,在等离子体电感耦合质谱上对各元素进行定性和定量测定。

2 结果与讨论

2.1 TSP 中元素的含量水平

E 地区 TSP 中各元素的平均质量浓度均高于 S 地区, E 地区和 S 地区 TSP 中各元素的质量浓度比值约 1.4 ~ 4.6。由此可见,电子垃圾造成的金属污染要高于制衣行业。 $E/S > 2$ 的元素主要为 Fe、Zn、Cu、Cd、Sn 和 Pb。除 Fe 外这些金属元素都可以对环境及人体健康产生危害,并且这些元素主要来自人为源的贡献,说明电子垃圾对 E 地区大气造成了严重污染。2 个采样点 TSP 中各元素的平均质量浓度见表 1。

表 1 两采样点 TSP 中元素的平均质量浓度 ng/m^3
Table 1 Average element concentrations of TSP

元素名称	in the two regions		E/S
	S 地区均值	E 地区均值	
Mg	612	959	1.6
K	1 259	1 866	1.5
Ca	4 104	6 831	1.7
Ti	80.6	122	1.5
V	5.45	7.66	1.4
Mn	55.3	83.3	1.5
Fe	1 835	3 682	2.0
Co	0.99	1.83	1.8
Cu	274	714	2.6
Zn	397	831	2.1
Cd	3.71	9.54	2.6
Sn	26.7	122	4.6
Pb	215	634	2.9

2.2 与国内外的对比

该地区 TSP 中污染重金属元素 Cu、Cd 和 Pb 含量明显高于国内外其他地区; E 地区 TSP 中的污染元素 Cu、Zn、Cd 和 Pb 元素含量较高,特别是 Cu 和 Pb 的质量浓度水平明显高出其他地区,而考虑到北京、广州等城市的工业水平和城市化水平远远高于 S 地区,说明 S 地区的电子垃圾拆解对当地大气已经造成了非常严重的污染。与大型城市的交通和工业污染相比,电子垃圾造成的污染更为严重。国内外地区 TSP 中污染元素的含量见表 2。

表 2 该电子垃圾拆解地区与亚洲其他地区 TSP 中重金属元素的质量浓度对比

Table 2 Comparison of heavy metal concentrations of in TSP between E - waste area and other sites in A sia

国家	地点	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	参考文献
中国	S地区	55.3	274	397	3.71	215	
	E地区	83.3	714	831	9.54	634	
	广州		82	1 190	7.85	269	[13]
	北京		110	770	6.80	430	[14]
	香港		70.8	241	1.61	56.5	[13]
台湾	Taichung	83.7	199	395	8.50	574	[15]
日本	Tokyo	40.1	30.2	299		125	[16]
	Sapporo	16.8	20.9	149		43.9	[17]
越南	Ho Chi Minh			203		146	[18]
韩国	Taejon	66.1	54.9	220		260	[17]

2.3 TSP中元素含量的季节变化

污染元素在 TSP 中质量浓度季节变化较大, 具体情况为 E 地区 TSP 中 13 种元素, 对于地壳元素 Mg, Ca, Ti, V, Fe, 质量浓度夏季高于冬季, 而地壳元素 K 是冬季高于夏季; 对于污染元素 Zn, Cd, Sn 和 Pb, 质量浓度冬季高于夏季, 而污染元素 Cu 的质量浓度是夏季高于冬季。S 地区 TSP 中 13 种元素, 对于地壳元素 Mg, Ca, Ti, V, Fe, 质量浓度夏季高于冬季, 而地壳元素 K 质量浓度冬季高于夏季; 对于污染元素 Cu, Zn, Cd, Sn 和 Pb, 质量浓度冬季高于夏季。采样点 TSP 中元素含量季节对照, E 地区见图 1 (a), S 地区见图 1 (b)。

TSP 中地壳元素含量基本上是夏季高于冬季, 而污染元素是冬季高于夏季。造成这种季节变化的原因可能有 3 方面 夏季雨水比较多, 雨水对大气颗粒物具有冲刷作用; 冬季天气容易形成逆温层, 造成污染物容易聚集在地表附近; 冬季 S 地区位于 E 地区的下风向, 受到电子垃圾粗放式拆解活动的影响要高于夏季。气溶胶中 K 来源于各种生物质 (秸秆、树叶等) 的燃烧, 燃烧行为在冬季要高于夏季^[19-20]。对于 E 地区 Cu 夏季高于冬季的原因目前还没有合理的解释, 需要进一步的研究。

2.4 TSP 中元素的富集特征

为了判断和评价 TSP 中元素的来源及污染程度, 对 TSP 中元素的富集因子 (EF) 进行计算。

$$EF = [(M) / (V)]_{air} / [(M) / (V)]_{cnst}$$

式中: $[(M) / (V)]_{air}$ 表示大气颗粒物中某

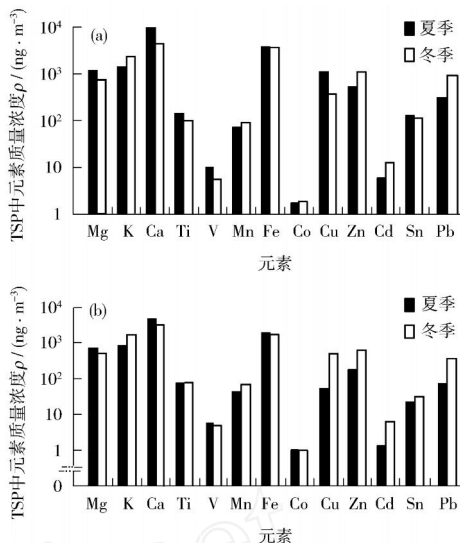


图 1 两地区 TSP 中元素质量浓度的季节对比
Fig 1 Seasonal comparison of elements in TSP at the two areas

一元素与钒 (V) 的比值; $[(M) / (V)]_{cnst}$ 表示地壳中某一元素与钒 (V) 的比值。按 EF 的大小, 元素的富集程度分为 3 类: 不富集 (EF < 10)、中等富集 (EF 为 10 ~ 100) 和高度富集 (EF > 100)。

选择 V 为参考元素。各元素在地壳中的含量源自文献 [21]。两采样点 TSP 中各金属元素平均的 EF 值见图 2。

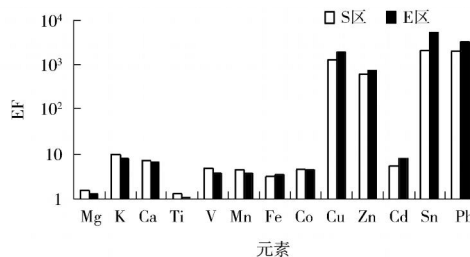


图 2 TSP 中各元素的富集因子
Fig 2 Enrichment factors of elements in TSP

污染元素的富集因子在 S 地区仅略低于 E 地区, 显然 S 地区已经受到 E 地区电子垃圾拆解区的影响。两采样点 TSP 中 Mg, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co 和 Cd 的 EF 值低于 10, 属于不富集, 表明这些元素主要来源于自然源, 如地表扬尘和建筑工地等; Cu, Zn, Sn 和 Pb 的 EF 大于 100, 属于高度富集, 表明这些污染元素主要来源于人为源。已有研究表明, 大气中的 Zn 和 Cu 主要来自于人为源的

影响,包括汽车尾气和工业排放,研究认为利用大气 (Cu) / (Zn) 可以区分汽油型车辆和柴油型车辆的不同排放源:其值 0.21 ± 0.15 为汽油型车辆, 0.01 ± 0.003 为柴油型车辆^[22]。E 地区和 S 地区的 TSP 中 (Cu) / (Zn) 分别为 0.86 和 0.69, 因此两地区 TSP 中的 Cu 和 Zn 主要的来源应该是电子垃圾处理,而不是机动车尾气排放。

3 结论

大量电子垃圾粗放式处理,对 E 地区大气造成了比较严重的重金属污染,其中主要污染物为 Zn、Cu、Cd、Sn 和 Pb。E 地区和 S 地区 TSP 中元素质量浓度的季节变化趋势相似,地壳元素含量基本上夏季高于冬季,而污染元素含量冬季高于夏季。元素富集因子分析表明,E 地区和 S 地区 TSP 中的污染元素来源于电子垃圾处理,而地壳元素主要来自自地表扬尘和建筑工地等。

[参考文献]

- [1] WUNDER R, OSWALD-KRAPF H, SNHA-KHETR W A L D, et al Global perspectives on e-waste[J]. Environmental Impact Assessment Review, 2005 (25): 436 - 458.
- [2] BAN. Exporting harm: The high-tech trashing of Asia[R]. Washington: Basel Action Network, 2002.
- [3] SHARPE M. Climbing the e-waste mountain[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005 (7): 933 - 936.
- [4] Environment Alert Bulletin E-waste, the hidden side of IT equipment's manufacturing and use[R]. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme, 2005.
- [5] EHP. In international conference on electronic waste and extended producer responsibility in China Medical investigation of e-waste demanufacturing industry in Guiyu Town[R]. Beijing: Greenpeace and Chinese Society for Environmental Sciences, 2004.
- [6] CHEN D H, B I X H, ZHAO J P, et al Pollution characterization and diurnal variation of PBDEs in the atmosphere of an E-waste dismantling region[J]. Environmental Pollution, 2009 (157): 1051 - 1057.
- [7] 李英明, 江桂斌, 王亚韡, 等. 电子垃圾拆解地大气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚的污染水平及相分配规律[J]. 科学通报, 2008, 53(2): 165 - 171.
- [8] 葛杨, 梁淑轩, 孙汉文. 大气气溶胶中重金属元素痕量分析及形态分析研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 9 - 14, 39.
- [9] JANG Y C, TOWNSEND T C. Leaching of lead from computer printed boards and cathode ray tubes by municipal solid waste landfill leachates[J]. Environmental Science and Technology, 2003 (37): 4778 - 4784.
- [10] DENG W J, LOU I E P K K, LU W K, et al Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM_{2.5} at an electronic waste recycling site in southeast China[J]. Atmospheric Environment, 2006(40): 6945 - 6955.
- [11] WONG C S C, WU S C, DUZGOREN-A Y D N N S, et al Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China[J]. Environmental Pollution, 2007 (145): 434 - 442.
- [12] HUO X, PENGL, XU X J, et al Elevated blood lead levels of children in Guiyu, an electronic waste recycling town in China[J]. Environmental Health Perspectives, 2007 (115): 1113 - 1117.
- [13] WANG X, B I X, SHENG G, et al Hospital indoor PM₁₀ / PM_{2.5} and associated trace elements in Guangzhou, China[J]. Science of the Total Environment, 2006(366): 124 - 135.
- [14] LEE C S L, L I X D, ZHANG G, et al Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China—Evidence of the long-range transport of air contaminants[J]. Atmospheric Environment, 2007(41): 432 - 447.
- [15] OKUDA T, KATO J, MOR I J, et al Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols[J]. Science of the Total Environment, 2004(330): 145 - 158.
- [16] FANG G C, CHANG C N, CHU C C, et al Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung[J]. Science of the Total Environment, 2003(308): 157 - 166.
- [17] FANG G C, WU Y S, HUANG S H, et al Review of atmospheric metallic elements in Asia during 2000—2004[J]. Atmospheric Environment, 2005(39): 3003 - 3013.
- [18] HIEN P D, B N H N T, TRUONG Y, et al Comparative receptor modeling study of TSP, PM₂ and PM_{2.5-10} in Ho Chi Minh City[J]. Atmospheric Environment, 2001 (35): 2669 - 2678.
- [19] 宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 北京市大气细粒子的来源分析[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 11 - 16.
- [20] WANG Y, ZHUANG G S, TANG A H, et al The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2005 (39): 3771 - 3784.
- [21] TAYLOR S R. The abundance of chemical elements in the continental crust: a new table[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964(28): 1273 - 1285.
- [22] CADLE S H, MULAWA P A, HUNSANGER E C. Composition of light-duty motor vehicle exhaust particulate matter in the Denver, Colorado area[J]. Environmental Science and Technology, 1999(33): 2328 - 2339.