

我国典型电子垃圾拆解地持久性 有毒化学污染物污染现状*

傅建捷¹ 王亚韡¹ 周麟佳² 张爱茜^{1**} 江桂斌¹

(1. 环境化学与生态毒理学国家重点实验室 中国科学院生态环境研究中心 北京 100085;

2. 北京林业大学园林学院 北京 100083)

摘 要 电子垃圾拆解所引起的环境问题已经受到广泛关注,根据联合国环境规划署统计,全球约 70% 的电子垃圾通过各种途径进入我国,而我国自身也产生大量的电子垃圾。我国电子垃圾拆解活动采用的工艺较为原始,位于广东的贵屿和浙江的台州是我国最大的两个电子垃圾拆解地,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、二 英类、溴代阻燃剂等)释放到环境中,对拆解地生态系统及居民健康造成严重的威胁。本文重点针对我国电子垃圾拆解所造成的持久性有毒污染物(PTS)污染现状、管理措施和法规、拆解区居民所面临的持久性有毒污染物暴露健康风险及其相关研究最新进展进行了分析和概括,并对电子垃圾拆解区域持久性有毒污染物及新型环境污染物研究和发展方向作了展望。

关键词 电子垃圾 持久性有毒污染物 重金属 二 英类污染物 新型污染物

中图分类号: X131; X503 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2011)08-1755-14

Pollution Status and Perspectives of Persistent Toxic Substances in E-Waste Dismantling Area in China

Fu Jianjie¹ Wang Yawei¹ Zhou Linjia² Zhang Aiqian^{1**} Jiang Guibin¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for
Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

2. College of Landscape Architecture, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract The environmental problems caused by e-waste dismantling have been continuously concerned around the world in recent years. About 70% of the global e-waste was imported to China through various routes according to statistical data by UNEP. As a country with high economy development, China generates amounts of e-waste itself. Guiyu in Guangdong Province and Taizhou in Zhejiang Province are two main e-waste dismantling areas in China. The processes of e-waste dismantling activities adopted are usually very primitive in these areas. Large numbers of persistent toxic substances (such as dioxin-like compounds, heavy metals and brominated flame retardants) were released to ambient environment during the dismantling processes, which had brought serious environmental pollution and health risk to the inhabitants lived in these regions. This paper reviewed the policies of e-waste recycling in China during the last decades, PTS pollution status in environment, and health risk assessment on human in e-waste dismantling areas in Guiyu and Taizhou. The future research areas on typical PTS and

收稿: 2010 年 11 月, 收修改稿: 2011 年 3 月

* 国家自然科学基金重点项目 (No. 20737003)、中国科学院知识创新工程重要方向项目 (No. KZCX2-YW-Q02-05) 和国家重点基础研究发展计划(973)项目 (No. 2009CB421605) 资助

** Corresponding author e-mail: aqzhang@rcees.ac.cn

emerging pollutants in e-waste dismantling areas are also prospected.

Key words e-waste; persistent toxic substances (PTS); heavy metals; dioxin-like compounds; emerging chemicals

Contents

- 1 Introduction
- 2 Relevant policies on e-waste dismantling
- 3 Summary of e-waste dismantling area and activity
- 4 PTS pollution status in e-waste dismantling area
 - 4.1 Pollution status in environment
 - 4.2 Pollution status in human and health risk assessment
- 5 Conclusion and perspective

1 引言

电子垃圾 (e-waste) 是指不能再使用或被废弃

的电子电器产品,包括废旧电子和废旧电器产品,如废旧手机、电脑、电冰箱、电视机、电动机、变压器等。随着全球电子技术的发展,电器产品更新换代速度也在不断加快,每年约有2 000—5 000万吨电子垃圾产生,并以约4%的年增长速度不断增加,是目前全球增长速度最快的固体废弃物^[1-3]。电子垃圾所含化学成分复杂,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毒物(PTS)(表1)。电子垃圾安全回收处置过程复杂,回收自动化程度低,其安全处置是一个全球性的难题,不规范的拆解及回收已经给环境和人类健康带来了一定的负面影响,电子垃圾不规范处置过程导致严重的环境污染问题已成为环境科学研究热点之一。

表1 电子垃圾拆解可能释放的部分 PTS

Table 1 Potential PTS released during e-waste dismantling

	pollutant	source
dioxin-like pollutants	PCDD/Fs; PBDD/Fs	incineration of PVC, by-product of incineration of circuit board
	PCBs	insulation oil and heat conducting oil in transformer
	PBDEs	brominated flame retardant
inorganic pollutants (heavy metals)	Cd	battery, phosphorescent green emitters, cathode ray tube, printed circuit boards, plastic-curing agent
	Cr	coating, hardening agent
	Ba	electronic components
	Pb	welding, radiation protection, cathode ray tube, printed circuit boards
	Hg	battery, switch, printed circuit boards
	Be	thermal conductors, printed circuit boards, connectors
	As	doping agent in transistor, printed circuit boards
	Cu	conductor, printed circuit boards
	Si	glass, cathode ray tube
	other organic pollutants	short-chain chlorinated paraffins (SCCPs)
polycyclic aromatic hydrocarbon		by-product of pyrolysis process and insulation
hexabromocyclododecane (HBCD)		brominated flame retardant
dechlorane plus (DP)		chlorinated flame retardant
tetrabromobisphenol A (TBBPA)		brominated flame retardant
1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy) ethane (BTBPE)		brominated flame retardant
	decabromo diphenyl ethane (DBDPE)	brominated flame retardant

电子垃圾的快速增长及其不规范拆解已经引起了全球的重视,2002年2月,美国西海岸的两个环保组织——巴塞尔行动网络(Basel Action Network, BAN)和硅谷防止有毒物质联盟(Silicon Valley

Toxics Coalition, SVTC)联合发表了长篇报告《Exporting Harm: The High-Tech Trashing of Asia》。通过大量实地的调查和访问,绿色和平组织于2005年出版了《汕头贵屿镇电子废物拆解业的人类学研

究报告》。国内外环境科学工作者也对电子垃圾拆解造成的区域PTS污染及其导致的健康风险问题高度关注,从2000年到2010年,国际学术期刊上关于电子垃圾的论文呈显著增长(图1),*Science*, *Environmental Health and Perspective* 和 *Environmental Science and Technology* 等国际权威学术期刊都对电子垃圾及其处置不当所造成污染表示担忧^[4-6]。

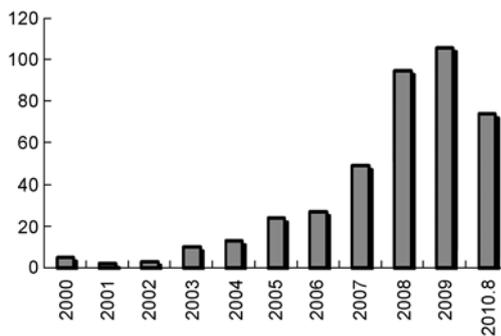


图1 2000—2010年“e-waste”学术论文趋势(自 ISI Web of Knowledge,至2010-8-25)

Fig. 1 Papers with the theme of "e-waste" in last decade (data accessed from ISI Web of Knowledge, 2010-8-25)

2 电子垃圾拆解相关政策

1990年,我国作为第一批成员国签署了旨在控制危险废料越境转移及其处置的《巴塞尔公约》(Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal)。1995年,我国公布了《固体废物污染环境防治法》,并于2004年通过了该法的修正案,对包括电子垃圾在内的有毒有害固体废物的回收处置等方面进行了规范。环境保护部、海关总署等部门在《关于进口第七类废物有关问题的通知》中明确规定,自2000年4月1日起,禁止进口废电视机及显像管、废计算机、废显示器及显示管、废复印机、废摄(录)像机、废家用电话机等十一类废电器。2002年6月,国家环保部重申了我国将采取三大措施打击危险废物非法越境转移,禁止进口污染环境的电子垃圾。2003年2月,欧盟颁布了关于控制电子产品及废弃物中有毒有害物质的两个指令:《废弃电子电器设备指令》(WEEE指令)和《关于在电子电器设备中限制使用某些有害物质指令》(RoHS指令),从源头和归宿两方面对这些有毒有害物质进行了控制,我国政府也于2003年8月出台了《电子信息产品污染防治管理办法》,对电子产品中所含的有毒有害物质进行了限制。

然而,由于监控不力、地方保护、违法成本较低等众多原因,每年仍有大量的电子垃圾通过走私等非法途径源源不断地流入我国境内进行拆解。此外,随着我国居民生活水平的提高,我国自身所产生的电子废弃物也成为拆解区电子垃圾的重要来源。从2005到2007年,相关部门连续颁布了一系列的条例办法,如《废旧家电及电子产品回收处理管理条例》、《废弃家用电器与电子产品污染防治技术政策》、《电子信息产品污染控制管理办法》等,并于2007和2008年分别由国家环保部和国务院公布了《电子废物污染防治管理办法》及《废弃电器电子产品回收处理管理条例》,对电子垃圾的回收及相关拆解产业及场所进行了规范化和法制化。

3 电子垃圾拆解活动及拆解地概况

根据UNEP2005年^[1]的一份报告,全世界的电子垃圾有80%流入亚洲,其中输入到中国的电子垃圾占90%。另一方面,我国居民对各种电子产品的内在需求也在逐年增加^[3],自2003年以来,我国电子垃圾自身产量达到每年110万吨,并且增长速度在5%以上^[7]。目前,电子垃圾拆解业主要分布在我国的沿海区域,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。

贵屿镇位于广东省汕头市朝阳区西部,总面积约52平方公里,属亚热带气候区,年平均气温21.4℃,年均降水量1515mm。电子垃圾拆解活动在20世纪90年代早期就已经在贵屿兴起。目前,贵屿每年拆解处理废旧电子电器和塑料达到155万吨。贵屿镇各乡村的“垃圾产业”分工较为明确,按照拆解垃圾种类的不同分为塑料/五金加工利用村、电子及线路板拆解村、电器拆解村、电线电缆拆解村等。贵屿镇中心所在地华美、北林以及南阳等村是电子垃圾拆解的主要区域,而龙港、仙彭、仙马、渡头等几个村主要从事的是废旧塑料回收。若按贵屿人口15万计算,估计有80%的家庭参与到废旧电子电器拆解和再生五金塑料行业中。此外,贵屿还有约20万外来农民工,也几乎全部参与到当地的电子垃圾产业中。贵屿从垃圾回收、拆解到加工、销售已经形成较完整的产业链,行业创产值占全镇工业总产值90%以上,成为当地经济的支柱产业和农民增收的主要来源。

浙江省台州地区位于浙江中部沿海区域,属中亚热带季风气候,年平均气温在16.6—17.5℃,年平均降水量1632mm。该地区从上个世纪70年代

末就开始拆解以废旧变压器、电机、电路板为主的国内废旧物资,活动主要集中在峰江一带。从 90 年代初期,台州固废拆解业开始境外废物的再回收,进口废物从 1996 年的 10 万吨逐年上升到 2008 年的 178 万吨,已成为进口电子垃圾大规模拆解处理的集散地,同时也是国内目前最大的固废金属拆解加工基地。经过多年的发展,电子废弃物的拆解已在当地形成产业链,固体废物拆解产业直接从业人员 5 万人,相关人员超过 15 万人。固废拆解已经成为台州经济的重要组成部分,2008 年共拆解各类废旧金属 250 万吨,回收利用铜 30 万吨、铝 36 万吨、废铁废钢 110 多万吨、可利用矽钢片和不锈钢 24 万吨,占其国民生产总值的 7% 左右,而在主要拆解区峰江街道,该比例估计在 50% 以上。

4 电子垃圾拆解区域 PTS 污染现状

我国电子垃圾拆解区域拆解点小而分散,拆解过程手段原始,一般通过焚烧、破碎、浓酸(如王水)提取贵金属等方法进行。拆解残渣和废液通过倾倒直接排放,导致电子电气产品中很多有害化学物质进入环境中。此外,电子垃圾焚烧过程还可能产生一系列卤代二 英(PCDD/Fs, PBDD/Fs)^[8-13]。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潜在的威胁。

4.1 环境污染状况

4.1.1 大气

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。

Wong^[14]及 Deng 等^[15,16]于 2004 年研究了贵屿大气中总悬浮颗粒物(TSP)和粒径小于 2.5 μm 的颗粒物(PM_{2.5})中的 22 种 PBDEs 单体、17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 单体、16 种美国环境保护署优先控制的 PAHs 以及包括 Pb, Cd, Cu 在内的重金属元素的含量。其中 TSP 和 PM_{2.5} 中 PBDEs 总量分别达到了 21.5 和 16.6 ng/m³,且毒性较高的 1 溴至 5 溴取代二苯醚(brominated diphenyl ether, 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[a]芘(BaP)达到 15.4 ng/m³,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, 1 161, 483 和

444 ng/m³,表明大气颗粒物中存在较为严重的重金属污染。Li 等^[11]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,分别达到了 64.9—2 365 和 8.12—461 pg/m³,是其相邻乡镇陈店镇的 12—18 倍,两地污染物污染特征具有较好的相关性。Chen 等^[17,18]研究了贵屿以及周边乡镇陈店大气中 PBDEs 的浓度水平、污染特征和昼夜变化趋势,结果表明电子垃圾拆解造成了当地比较严重的 PBDEs 污染,不同单体的 PBDEs 在气相和颗粒相的分布比例相差很大,从低溴至高溴 PBDEs 在气相中的比例呈降低趋势,而在颗粒相中的比例则呈上升趋势。贵屿白天和晚上的 PBDEs 浓度分别是 11 742 和 4 830 pg/m³,陈店为 376 和 237 pg/m³,两地都是白天浓度大于晚上,但陈店相对要稳定一些。从单体变化规律来看,贵屿的 PBDEs 各单体变化趋势明显,而陈店几乎没有,两地区 PBDEs 的单体分布结果显示,BDE209 占总量的 22% 以上。这种垃圾拆解对于周边地区环境的影响,从 PCB 等其他 PTS 也可观察到。Xing 等^[19]测得贵屿户外焚烧点大气中 PCBs 的平均浓度达到 414.8 ng/m³,而当地非焚烧点也可检测到 PCBs 污染,然而含量要低很多,仅为 1.1—4.7 ng/m³。研究表明,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。

关于台州大气的报道相对较少,孟庆昱等^[20]在 2000 年分析了台州污染区大气气相及颗粒物中 PCBs 含量,测得气相中 PCBs 浓度为 191—641 ng/m³,颗粒物中 PCBs 浓度为 0.191—0.373 μg/g。Li 等^[21]在台州峰江街道进行了为期三天的大气主动采样,对大气中 PCDD/Fs, PCBs 和 PBDEs 进行了分析,该区域大气中 ΣPCDD/Fs 浓度为 2.91—50.6 pg/m³,毒性当量为 0.20—3.45 pg I-TEQ/m³, ΣPCBs 的浓度为 4.23—11.35 ng/m³, ΣPBDEs 的浓度为 92—3 086 pg/m³,结果显示,这三类污染物的浓度明显高于一般城市地区,但 PCBs 浓度远远低于孟庆昱等^[20]的研究结果。在后续的大气被动采样工作中发现,拆解点大气中 PCBs、PBDEs 污染水平明显高于周边区域,说明电子垃圾拆解活动是该区域的 PCBs、PBDEs 的主要源。Han 等^[22]对台州大气中 PBDEs 的季节性变化进行了研究,他们发现电子垃圾拆解点冬季大气中 PBDEs 浓度是夏季的三倍(1 662 vs 506 pg/m³),这个浓度是周边对照点的 7 倍,但要低于贵屿大气中 PBDEs 的浓度。大气

中主要的 PBDEs 单体为 BDE209, 而 BDE47, 99 及 183 含量也相对较高。此外, Gu 等^[23]对台州采集的 PM_{2.5} 中的 PAHs 和酞酸酯等有机污染物进行了测定和源分析, 得到台州大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的污染水平与贵屿较为一致的结论, 认为电子垃圾拆解活动中聚合塑料的焚烧是该区域这些污染物的重要源。

电子垃圾拆解地大气污染特征表现为污染物种类复杂, 通过与其它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。

4.1.2 土壤、水、底泥及生物圈

4.1.2.1 重金属

Wang 等^[24]对贵屿地表水、地下水以及底泥中重金属进行了分析, 表明电子垃圾拆解点的各环境介质污染严重, 其中地表水中的铅含量高于我国地表水标准 8 倍, 底泥中 Cd 和 Cu 的浓度分别达到 10.3 和 4 540 μg/g。Guo 等^[25]的研究也表明练江和贵屿河 30 个采样点中, 50% 以上的水样中 Pb, Hg 和 Cd 含量超出我国二级水质标准。Wong 等^[26, 27]对贵屿练江和南阳河两条河水中可溶解重金属及底泥中的重金属污染进行了研究, 发现尽管水体中重金属污染特征有所不同, 但 Ag、Cd、Cu 和 Ni 的污染水平都比较严重, 通过水体中 Pb 的同位素比例对比, 认为两地都有多个 Pb 的本地排放源, 同时底泥中 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的污染均很严重, 他们认为这些重金属主要来自于电子垃圾酸处理的过程。由于这两条河流在当地还起着灌溉和水产养殖的功能, 因此河水中的重金属污染有可能通过农业活动转移到土壤中, 进一步进入到农作物中, 最后通过饮食威胁到贵屿生态系统中动物安全及居民健康。Leung 等^[28]研究了贵屿电子垃圾拆解棚、附近道路、学校和一个露天食品市场灰尘中的各种重金属, 在拆解棚灰尘中 Pb 和 Cu 的含量高达 110 000 和 8 360 μg/g, 道路灰尘中 Pb 和 Cu 的含量也高达 22 600 和 6 170 μg/g, 是 8 公里以外非电子垃圾拆解点的 300 倍以上。学校收集到的灰尘中 Pb 和 Ni 的含量也很高, 分别达到了 1 110 和 2 911 μg/g。Leung 等^[29]对贵屿电子垃圾倾卸点的土壤进行了分析, 表明 Cu、Pb 和 Zn 是土壤中最严重的污染元素, 其中 Pb 和 Cu 的含量最高分别达到 104 和 712 μg/g。罗勇等^[30]的研究也表明, Cu、Pb 是电子垃圾拆解区最严重的污染物, 此外, 电子垃圾拆解区域 Cd 和 Zn 也处于较高的污染水平, 部分采样点重金属浓度为对照区域的 100—1 000 倍。本研究组研究了贵

屿及其周边乡镇陈店稻田土中的重金属元素, 发现贵屿镇土壤中 Cd、Cu 和 Pb 浓度为 0.1, 32.6 和 53.8 μg/g, 分别是陈店的 5 倍、2 倍和 1.2 倍(未发表数据)。Guo 等^[25]报道了贵屿一些农作物中重金属的浓度, 其中大米中 Ni 的浓度在 0.289—1.52 μg/g (干重), 莴苣中 Pb 含量在 0.223—0.667 μg/g (干重), 花椰菜和黄瓜中 Cd 的含量分别达到 0.133 和 0.112 μg/g (干重)。当前关于贵屿的重金属研究都表明该地区各种环境介质都已被严重污染, 并且重金属污染已经影响到拆解地近距离乡镇以及下游区域的环境安全。

台州电子垃圾拆解地的重金属污染也很严重。王世纪等^[31]对路桥整个区域土壤中的重金属污染特征进行了研究, 认为 Cd、Cu、Pb 和 Zn 是当地最重要的重金属污染。潘虹梅等^[32]对路桥下谷岙村的研究也表明, Cu 和 Pb 是该电子垃圾拆解区最重要的重金属污染。Zhang 等^[33, 34]对台州路桥等 8 个点的稻田土中重金属的生态毒性进行了测定, 其中有一个采样点的 Cd 浓度高达 6.37 μg/g, 并且该点 Cu 的浓度也达到了 256 μg/g。进一步利用通过顺序提取得到的提取液对水稻根部细胞以及微生物毒性进行研究, 结果显示其中几个采样点的提取液对细胞有明显的毒性, 并对微生物产生抑制作用。但是由于电子垃圾拆解地污染复杂, 他们的研究并没有对其他污染物进行分析, 因此把细胞毒性归结于重金属污染或许并不全面和准确。

Fu 等^[35]研究了台州电子垃圾拆解地大米、水稻稻壳及对应的水稻田土样中的重金属污染, 稻壳中重金属浓度高于大米中的浓度(Co 除外), 电子垃圾拆解区域大米样品中 Pb 浓度的几何平均值(GM)达到 0.69 μg/g, 是国家无公害食品标准所规定的 3.5 倍; 大米样品中的 Cd 和 Pb 浓度要高于市售大米和其他大米中的报道值。Tang 等^[36]对台州温岭土壤中的重金属污染进行了分析, 研究结果显示, 该电子垃圾拆解区土壤中的 Hg、Cu、Cd、Pb 和 Zn 含量大部分都超过了我国环保部颁发的二级土壤标准, 其中 Hg 的最高浓度达到 654.1 μg/g。与 Zhang^[33]的研究相比, 温岭的重金属污染似乎更为严重一些。该地区有以获取 Au 等贵金属为主要目的的拆解企业存在, 而获取这些贵金属的原始方法之一就是电路印刷板进行酸浴, 这可能造成重金属的大量排放, 因此该区域重金属的污染特征与贵屿类似也不足为奇。

Wang 等^[37]采集并利用细菌、甲壳类以及鱼类

等不同营养级生物对贵屿河流底泥做了淘洗毒性实验及全毒性实验。贵屿河流底泥样品均表现出急性毒性。存活率、EC50 等毒性指标与底泥的酸性、PAHs 以及重金属(Cu, Zn 和 Pb)的浓度显著相关。此外,徐莉等^[38]的研究结果还认为电子垃圾拆解对土壤的理化性质产生了一定影响,土壤 pH 值降低至 4.1,酸化比较严重。土壤的酸化能导致重金属的活性增加,使得能被生物利用的重金属比例增加,从而造成更为严重的生态风险。

4.1.2.2 二 英类污染物

二 英类污染物是电子垃圾拆解产生的主要污染物之一,其中 PCBs 是旧变压器和电容器中的导热或绝缘油,在拆解过程中不可避免地会释放到环境中,PBDEs 是塑料中一种添加型溴代阻燃剂。这些电子垃圾在堆放以及加热过程中都会不同程度地释放污染物到环境中,而 PCDD/Fs 则可在电子垃圾焚烧过程中生成^[39],而且 PCDD/Fs 的毒性比上述两种污染物质都要大得多,这三类 POPs 是电子垃圾拆解区域环境污染的主要研究对象。

Luksemburg 等^[40]于 2002 年首次报道了贵屿电子垃圾拆解地的底泥和飞灰中的 PCDD/Fs 的污染状况,其中电子垃圾焚烧废渣堆放处的河流底泥中 WHO-TEQ 达到 35 200pg/g(干重),而路边飞尘中的 WHO 毒性当量也达到 14 400pg/g(干重)。Wang 等^[41]发现取自贵屿不同点的土壤及底泥中的 PBDEs 浓度范围(0.26—824ng/g)和单体分布差异都较大,这也显示了电子垃圾拆解区域污染源的复杂性。Leung 等^[29]对贵屿底泥和土壤中的 PCBs 和 PBDEs 进行了测定,在练江的一个底泥样品中测得 PCBs 浓度高达 743ng/g,而 PBDEs 的浓度也达到了 32.3ng/g。除该点以外,其他底泥中 PCBs 浓度平均为 8.3ng/g,而在离电子拆解点约 15 公里的一个水库的底泥以及下游 16 公里处和平镇底泥样品中 PCBs 则低于检测限,在拆解点的塑料焚烧地以及堆放地土壤中的 PCBs 为 62.3ng/g,而这两个点的 PBDEs 浓度达到了 1 155ng/g,这个浓度是截止 2006 年全球报道的 PBDEs 浓度的最高值。Luo 等^[12, 42]采集了贵屿南阳河与练江中的底泥,南阳河靠岸底泥中 PBDEs 含量在 4 434—16 088ng/g(干重),河心底泥中也在 55—545ng/g(干重),练江河心底泥中浓度为 51.3—365ng/g(干重),而在香港某污水处理厂出水河底泥中 PBDEs 浓度仅为 16.1—21.4ng/g(干重)。Leung 等^[43]研究了贵屿一个村庄的表层土以及垃圾焚烧残余中的 PBDEs 和 PCDD/Fs 的空

间分布,他们发现,在塑料芯片和电缆线焚烧区域中,PBDEs 含量最高(33 000—97 400ng/g(干重)),是离该点约 10km 左右对照点浓度的 930 倍。在酸溶区域和打印机废件堆放区域的土壤中 PBDEs 含量分别为 2 720—4 250ng/g(干重)和 593—2 890ng/g(干重),BDE209 是该区域 PBDEs 最主要的单体,占 PBDEs 总量的 35%—82%,通过同 PBDEs 商业混合物成分比较,Deca-BDE 是该区域最主要的 PBDEs 污染来源。PCDD/Fs 含量在酸溶区域土壤中最高(12 500—89 800pg/g(干重),WHO-TEQ:203—1 100pg/g),此外在燃烧残渣中也具有相当高的含量(13 500—25 300pg/g(干重),WHO-TEQ 为 84.3—174pg/g)。在他们的研究中发现,附近电子垃圾焚烧点稻田土中 PBDEs 和 PCDD/Fs 的含量分别为 48.2ng/g 和 2 730pg/g(干重)。而对照点水库土壤中这两种污染物浓度仅为 3.8ng/g 和 460pg/g(干重),与国内外非污染区污染水平相比并未有严重的污染。Luo 等^[44]也在广东清远电子垃圾土壤中检测出高浓度的 PBDEs 等污染物质,污染源及污染特征都与前面的研究结果比较一致。

总体上来说,2007 年以后,科研人员对电子垃圾拆解地的污染研究逐渐深入,从对环境介质中污染水平研究开始转向区域生态系统中污染水平及迁移转化发展。Liu 等^[45]在贵屿地区的动植物样品中检测出了高浓度的 PCBs, PBDEs 和 PCDD/Fs。Wu 等^[46]在贵屿电子垃圾拆解地和附近一个水库对照点采集了水、螺类、鱼类以及水蛇等生物样品,研究了 PBDEs 和 PCBs 在该区域食物链中的富集,PCBs 和 PBDEs 生物富集因子的对数值分别在 1.2—8.4 和 2.9—5.3,研究发现这两种污染物的富集因子随单体的 Kow 值和生物种类不同而不同。他们在水蛇中检测出的 PCBs 和 PBDEs 含量平均高达 16 512 和 7 052ng/g(湿重),富集行为非常显著。Xing 等^[19]报道贵屿鱼类样品中 PCBs 浓度范围在 1.95—58.43ng/g(湿重),比 Wu 等^[46]报道的要低。Luo 等^[12]测得贵屿鱼类肝脏中 PBDEs 最高达 2 687ng/g(湿重),腹肌中也高达 1 088ng/g(湿重),该污染水平与 Wu 等^[46]的研究比较一致。此外,Wu 等^[47]还对清远当地蛙类的 PBDEs 组织分布以及母子污染物传递做了研究,结果发现,蛙类中 PBDEs 的同系物分布与其生活习性相关,介于水生生物以及陆地生物之间,大多数同系物在肝脏中含量要比肌肉中高(总量平均值 7.26 vs 2.28ng/g(湿重))。此外,通过对当地昆虫类体内的污染物进行

检测,发现有显著的昆虫-蛙食物链的生物富集途径。他们通过卵内污染物浓度与母体肝脏中污染物浓度之比来评价污染物的母子传递能力,发现随着PBDEs中溴原子的增加,母子传递能力也增加,直到溴原子大于7,传递能力才开始递减。Luo等^[48]检测了清远鸟样品中的一些持久性有机卤化物,发现PCBs占总有机卤化物的80%—90%,最高达1 400 000ng/g(脂重),在同一种鸟(白胸苦恶, *Amaurornis*)中PBDEs最高达14 000ng/g(脂重)。他们还对比贵屿家禽体内的PBDEs浓度与单体特征进行了研究^[49],发现鸡体内的PBDEs浓度要高于鸭,肌肉中最高浓度达到4 381ng/g(脂重),这与两种家禽不同的生活习惯和生活环境相关。家禽中PBDE单体分布以高溴代BDE为主(九溴代及十溴代),在家禽中没有发现该污染物浓度或单体分布与性别相关。通过家禽中PBDEs污染水平估算,当地居民每日通过家禽摄入的PBDEs高达67.8ng,而Meng等^[50]研究表明广东区域居民通过水产品摄入的PBDEs仅为每天5.4ng。此外,该区域电子垃圾拆解区的PBDEs可通过地表径流、大气传输等方式向整个珠江三角洲,甚至南海迁移。台州的电器拆解历史可以追溯到70年代末,其在开始阶段以拆解国内废旧电气设备为主,如变压器、电动机等。储少岗等^[51]在1995年就对该地一废旧电容器堆放点附近饮用水源、农田土壤、底泥以及鱼类中的PCBs污染水平进行了研究,测得饮用水中PCBs的浓度为3.0ng/L,污染并不严重,且远低于两年前环境监测数据,初步调查认为这可能是当地充沛的降水稀释作用导致。Bi和Chu等^[52, 53]对温台区域水稻田生态系统中的PCBs污染状况及迁移转化进行了研究。他们通过对该区域1993,1997和1999三年的土壤、空气以及水稻样品中PCBs的测定,发现低氯代水平的PCBs下降趋势明显,而高氯代的PCBs在环境中更为持久。此外,由于大气沉降等原因,水稻叶子、稻壳中PCBs含量要高于大米,而水稻样品中PCBs含量要低于土壤,说明当时污染水平下水稻并没有富集土壤中的PCBs。Zhao等^[54]2006年对台州的地下水、河水、底泥、稻田土以及包括稻谷、鸡蛋、鱼等生物在内的一系列环境介质中的PCBs进行了研究,发现除地下水外,当地的环境和食品都被PCBs所污染,其中银鲤中PCBs含量最高,平均浓度高达989ng/g(湿重)。他们于2007年^[55]对该区域的水稻、鸡蛋以及鲫鱼样品中的PCBs污染水平再一次进行了研究,表明水稻中PCBs污染水平(48.6

vs 77.0ng/g)与先前报道比较一致,但鸡蛋(32.6 vs 341ng/g)和鲫鱼均要高于前一次报道,尤其是鲫鱼,PCBs含量平均高达15 682ng/g(湿重),远高于上次报道,说明台州各点的PCBs污染水平也不一致,可能还存在严重的点源污染。Cai等^[56]首次报道了台州土壤中的PBDEs浓度高达600ng/g(干重)。Yang等^[57, 58]对台州拆解区域土壤、5种树叶、底泥以及泥螺中的PBDEs进行了研究,土壤中PBDEs浓度高达25 479ng/g,5种树叶中浓度均低于土壤(116.15—326.00ng/g),主要单体为BDE47,99,209。底泥中PBDEs浓度在15.05—3 526ng/g(干重),泥螺中为10.24—25.96ng/g(干重),其中底泥中最主要的单体是BDE209(80%以上)。泥螺样品中除BDE209外其他PBDEs单体都与相对应的底泥样品显著相关,但富集现象并不明显。Liang等^[59]研究了PBDEs在台州电子垃圾拆解点附近散养的鸡各组织中浓度与分布(包括肌肉、肝脏、心脏、皮、脂肪、血液和鸡蛋等),发现肌肉中PBDEs含量最高,达到17 977ng/g(脂重),而蛋中浓度最低,为125ng/g(脂重),所有检测单体中BDE209所占比例最大。Jiang等^[60]测得台州电子垃圾拆解区域的几种鱼类和贝类中PBDEs平均含量分别为1.38和0.858ng/g(湿重),与其他台州生物中的污染水平基本一致。

Liu等^[61]对类二英PCBs,PCDD/Fs在整个台州土壤及底泥中的空间分布进行了研究,发现该区域主要二英类污染物为PCDD/Fs,只有在电子垃圾拆解区附近土样中的PCBs浓度较高,背景点土样除个别dl-PCBs浓度比较高(54.5ng/g)以外,其余大部分点的dl-PCBs都未检出。Zhao等^[62]利用香樟树叶研究了电子垃圾拆解点PBDEs向周边环境扩散的情况与规律,香樟树叶中PBDEs的总浓度范围在0.46—400ng/g,他们的研究表明,电子垃圾拆解地PBDEs的扩散半径至少在74 km以上,其浓度对数与距离成线性关系,并且低溴代和高溴代单体在这种小尺度的传输过程中相差不大。Wen等^[63]通过树木表皮指示该区域大气中的PCDD/Fs、PBDEs以及PCBs,对路桥以及周边环境中的这些污染物的污染水平以及单体分布进行了监测。树皮中PCDD/Fs、PBDEs以及PCBs的含量分别为100,1 400和6 500ng/g(脂重),在单体分布上,4氯取代的苯并呋喃,BDE209以及三氯取代的PCBs分别占总量的47%,79.3%和33.2%。

Wang等^[64]对台州电子垃圾拆解点不同功能区

土壤中的 PBDEs 和 PBBs 进行了测定,发现电子垃圾拆解废弃物堆放处的土壤中 PBDEs 和 PBBs 含量最高,分别达到 991 和 1 944ng/g (干重);其次是拆解区,酸浴区域浓度相对最低,但也分别达到 171 和 109ng/g (干重)。赵高峰等^[65]对该区域土壤中 PBDEs 和 PBBs 来源进行了分析,认为电子垃圾拆解是土壤环境中多卤代芳烃的主要污染源。Ma 等^[66,67]将电子垃圾拆解地与上海一个传统工业区以及一个乡村对照点的污染状况进行了研究。他们检测了拆解地区多环境介质(表层土壤、灰尘、植物叶片和电子垃圾碎屑)中的 PBDEs、PCDD/Fs、PBDD/Fs,这几种 POPs 物质在废弃电子电器拆解地各环境介质中的检出率为 100%,并且比对照点以及化工区域均要高 2—4 个数量级,他们在对照点环境介质中没有检测到 PBDD/Fs。电子垃圾碎屑中 PBDEs 达到了 163 000ng/g (干重),拆解车间地面灰尘中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 最高达到 148 000 和 143 000pg/g (干重),PBDD/Fs 和 PCDD/Fs 浓度之间存在显著的相关性。

4. 1. 2. 3 其他污染物

电子垃圾拆解活动所释放的污染物中,PAHs 是除重金属和二 英类化合物外被关注最多的污染物。PAHs 与二 英类似,也是人类各种生产活动中所产生的副产品。Yu 等^[68]对贵屿土壤中 PAHs 的污染水平、空间分布以及可能的来源进行了研究,测得 16 种美国 EPA 优先控制 PAHs 的总浓度在 44.8—3 206ng/g(干重),主要 PAHs 为萘、菲和荧蒽,并认为这些 PAHs 可能是来源于电子垃圾的不完全燃烧。Leung 等^[29]采集贵屿土壤及河流底泥样品,对其中的 PAHs 进行了分析,测得贵屿土壤和河流底泥中 PAHs 浓度分别在 93.7—428ng/g (干重)和 92.8—514ng/g (干重),与 Wong 等^[27]报道贵屿底泥中 PAHs 的浓度平均值 143ng/g 相似,低于太湖梅梁湾的水平。此外,Zhang 等^[69]的研究认为贵屿土壤中 PAHs 污染对土壤微生物群落有影响。Shen 等^[70]对台州拆解点农田土中 16 种优控 PAHs 进行了测定,测得的结果显示,最高值达到 20 000ng/g(干重),其它采样点浓度范围在 330—790ng/g (干重),这与贵屿的污染基本处于同一水平,这也说明了在电子垃圾拆解区域可能具有 PAHs 污染极为严重的点源存在。Ma 等^[71]的研究表明台州电子垃圾拆解地各环境介质中 PAHs 浓度范围在 150—49 700ng/g (干重)。此外,他们还在拆解地各环境介质中 100% 检出了氯代多环芳烃(CIPAHs,

指 PAHs 上氢原子被氯取代),各介质中平均浓度分别为:拆解车间地面灰尘(103ng/g (干重)),植物叶片(87.5ng/g (干重)),电子垃圾碎屑(51.9ng/g (干重)),拆解区表层土(26.8ng/g (干重)),且 PAHs 和氯代多环芳烃之间、苯并[a]芘(BaP)和 6-ClBaP 之间均具有显著相关性。他们在距离废弃电子电器拆解地区以南 25 km 左右的参照点温岭市市区表层土壤样品中未检出氯代多环芳烃,可见氯代多环芳烃很可能是电子垃圾拆解活动所释放的污染物。

六溴环十二烷(HBCD)和短链氯化石蜡(SCCPs)已被列入斯德哥尔摩公约候选 POPs 名单,其中 HBCD 是一种广泛应用的溴代阻燃剂,SCCPs 也作为金属切削液、密封剂、增塑剂而在工业生产中有广泛的使用。Zhang 等^[72]对台州采集的底泥、螺类、鲫鱼以及泥鳅等环境介质中的 HBCDs 现状做了研究,测得底泥中 HBCDs 为 14ng/g (干重),螺类、鲫鱼以及泥鳅中分别为 186,377 和 1 791ng/g (脂重),该浓度与 Covaci 等^[73]报道的北美和欧洲的生物样品相比要高得多,而与曾经生产过 HBCD 区域的样品含量相当或略高,这说明在电子垃圾拆解区域有明显的 HBCD 输入源。底泥中 γ -HBCD 是最主要的异构体(63%),而在生物样品中 α -HBCD 占 60% 以上。袁博等^[74]首次研究了台州地区土壤中的短链氯化石蜡污染状况,该区域土壤中 SCCPs 平均浓度达到 2 689ng/g(干重),而四川卧龙自然保护区土壤中 SCCPs 浓度仅为 192ng/g (干重),表明该地存在一定程度的 SCCPs 污染。

除了以上污染物之外,不少电子产品在生产过程中都添加有阻燃剂。阻燃剂品种繁多,并且在环境中一般都具有持久性,除 PBDEs 外,当前已有不少其他阻燃剂在电子垃圾拆解地被检出。Shi 等^[75]研究了珠江三角洲与电子垃圾拆解地清远的环境及生物样品中的非 PBDEs 溴代阻燃剂污染状况(包括 1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷(BTBPE, 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy) ethane),十溴二苯乙烷(DBDPE, decabromodiphenylethane)和四溴双酚 A 双(2,3-二溴烯丙基)醚(TBBPA-DBPE, tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropyl ether))。这些阻燃剂在电子垃圾拆解区环境中广泛存在,其中在灰尘中检测到了较高浓度的 BTBPE,最高达 232ng/g (干重),非 PBDEs 溴代阻燃剂浓度增加趋势明显,其中 TBBPA-DBPE 和 DBDPE 在珠江三角洲最近几年的底泥中甚至高过

BDE209。电子垃圾拆解点与珠江三角洲溴代阻燃剂污染特征不同,在电子垃圾拆解地 PBDEs 和 BTBPE 所占比例较高,而珠江三角洲 DBDPE 和 TBBPA-DBPE 比例比较高。此外,在电子垃圾拆解点的鸟类样品中检测到了 BTBPE 和 DBDPE,鱼样品中检测到了 BTBPE。Luo 等^[48]在清远水鸟样品中也检出了 DBDPE 和 PBB153,浓度分别在 10—176ng/g 和 3—140ng/g (脂重)。Wang 等^[76]对电子垃圾拆解区室内灰尘中的溴代阻燃剂进行了研究,虽然 PBDEs 仍是灰尘中主要的溴代阻燃剂,但 DBDPE 的检出率也达到 100%,且在电子垃圾拆解区灰尘几何平均值为 89.4ng/g。此外,室内灰尘中 BTBPE、PBT、PEB 和 HBB 等溴代阻燃剂也有较高的检出率(85.2%—100%)。He 等^[77]对广东电子垃圾拆解点鸟类及其食物中的 TBBPA 和 HBCD 进行了测定,鸟类肌肉中 TBBPA 和 HBCD 浓度分别在 28—173ng/g 和未检出—1995ng/g (脂重), α -HBCD 表现出一定的生物积累性。

4.2 人体污染现状及风险评估

人类是生物圈的重要组成部分,在日常生产生活中不可避免地与环境介质接触,这些环境介质中的污染物能通过呼吸、皮肤接触、摄食等多种途径进入人体,从而对人类健康造成危害。我国电子垃圾拆解区人群存在两种暴露方式:直接参与拆解工作工人的职业暴露及当地居民的环境暴露。由于人体样本的特殊性,对电子垃圾拆解区工人及居民的研究主要集中在比较容易取得的血液、尿液及头发样品上。胎儿和儿童对于环境污染更加敏感,因此对胎儿及儿童的研究相对较多,该类研究中样本以母乳、脐带血、胎便为主。此外,已有研究针对拆解点病人组织中污染物浓度及污染物在人体引起响应的生化指标开展工作。

4.2.1 人体污染现状

Huo 等^[78]对贵屿与相邻乡镇陈店儿童血铅现状进行了研究,贵屿儿童血铅浓度范围在 44.0—326.7ng/ml,平均为 153ng/ml;陈店儿童血铅浓度为 40.9—231.0ng/ml,平均为 99.4ng/ml。参与研究的对象中,81.8%的贵屿儿童和 37.7%的陈店儿童血铅超标(100ng/ml)。Zheng 等^[79]也对贵屿与陈店儿童血铅与血镉现状进行了研究,血铅结果与 Huo 等^[78]的研究结果类似,70.8%和 20.1%贵屿和陈店儿童血铅超标。贵屿儿童中血镉平均值为 1.58ng/ml,显著高于陈店儿童(0.97ng/ml),尽管超过 5ng/mL 血镉标准的儿童较少,但贵屿电子垃圾

拆解区儿童血镉要显著高于中国其他城市。张裕曾等^[80]测定了贵屿拆解地及农业区居民血液及尿液中铅、镉和铜等重金属含量,未发现拆解区和农业区人群中重金属含量水平存在显著性差异,这可能是由于电子垃圾拆解已经给当地造成了严重的污染,导致当地居民所受暴露水平与职业工人相当。Wang 等^[81]采集了台州电子垃圾拆解地居民头发样品,并将距离台州约 150 km 左右的绍兴及宁波设置为对照点,分析了头发样品中的重金属含量。研究发现,电子垃圾拆解区居民头发中 Cd、Pb 和 Cu 三种元素含量较对照点高,均值分别达到 0.52, 39.8 和 49.5 $\mu\text{g/g}$ (干重),并且这三种元素具有很好的相关性。

Xing 等^[19]对贵屿母乳中 PCBs 进行了研究,其中 PCBs 总量为 9.50ng/g (脂重),PCB-WHO-TEQ 为 0.93pg/g (脂重),并没有超过美国 USFDA 对商品乳所规定的阈值(1500ng/g (脂重))。Wu 等^[82]为了评估贵屿新生儿的 PBDEs 暴露,测定了贵屿和对照点中新生儿脐带血中 PBDEs,研究发现贵屿镇所采集的脐带血中 PBDEs 含量为 1.14—505ng/g (脂重),显著高于对照点(0.29—364ng/g (脂重))。分析还显示,正常出生新生儿脐带血中 PBDEs 中值(9.88ng/g (脂重))要低于非正常出生新生儿(包括早产、体重低于标准以及病婴)(41.97ng/g (脂重)),BDE209 是脐带血中最主要的 PBDEs 单体。研究说明贵屿存在较高浓度的 PBDEs 母体暴露,由于污染的母婴传递可能会对新生儿的健康造成一定影响。Luksemburg 等^[40]收集并测定了贵屿头发样品中的 PCDD/Fs,头发中 WHO-TEQ 分别为 25.6 和 16.4pg/g,低于 Tirlor 等报道的一个五氯酚工厂附近采集到的头发样。Bi 等^[83]对贵屿居民及附近的一个渔村(濠江)居民血清中的 PCBs、PBDEs 和有机氯农药(OCPs)进行了研究,发现两地居民血清中 PCBs 总量相当(69 vs 65ng/g (脂重)),但贵屿居民血清中 PBDEs 的中值是濠江的 3 倍,BDE209 最高达到 3100ng/g (脂重)。贵屿居民中 PBDEs 占总有机卤化物的 46%,但是在濠江居民中只占 8.7%。濠江居民血清中 OCPs 显著高于贵屿,这也显示了电子垃圾拆解区居民所受有机卤化合物污染的特征。Yu 等^[84]在拆解区工人血清样品中检测出了三种高溴代羟基化 PBDEs (两种八溴代,一种九溴代),认为在人体中高溴代的 PBDEs 可能被氧化代谢成羟基化 PBDEs。Yuan 等^[85]测得贵屿拆解区居民血清中 PBDEs 浓度范围

在 77—8 452ng/g (脂重),而距离其 50km 远对照点居民则仅为 18—436ng/g (脂重)。通过对血清中促甲状腺激素 (TSH) 等生化指标及彗星实验分析,贵屿居民与对照点居民具有显著差异,研究结果显示,电子垃圾拆解活动对居民的促甲状腺激素以及基因毒性有一定的影响。居颖等^[86]研究了贵屿居民血清中促甲状腺激素和性激素水平,也发现拆解区居民甲状腺激素显著高于对照区。Zhang 等^[87]通过对电子垃圾拆解区及对照区居民血清中 PCBs、PCDD/Fs 和 PBDEs 及甲状腺激素的测定,认为电子垃圾拆解区 PCBs、PCDD/Fs 和 PBDEs 的污染对暴露人群甲状腺激素的动态平衡有影响。Guo 等^[88]测定了贵屿及附近无电子垃圾拆解活动对照区胎盘样品中铅、镉、铬和镍等重金属的含量,发现贵屿样品中 Pb 含量中值(302ng/g)要高于对照区(165ng/g),而其他重金属则没有显著性差异。

Zhao 等^[54,55,89-91]对台州电子垃圾拆解地居民 PCBs 暴露进行了系统性的研究,通过采集污染区路桥以及对照点临安和平桥新生儿脐血和胎便样品,发现路桥脐血样品中 PCBs 含量(GM = 348.3ng/g (脂重); n = 26)明显高于近对照点平桥(GM = 194.1ng/g (脂重); n = 60)和远对照点临安(GM = 194.0ng/g (脂重); n = 4)。胎便样品中 PCBs 浓度及单体特征具有类似的规律,拆解区路桥的母乳样品中 PCBs 的浓度为 377.84ng/g (脂重),分别是近对照点平桥(207.62ng/g (脂重))和远对照点临安(101.33ng/g (脂重))样品的 1.8 和 3.7 倍。在三种介质的人体样品中,以 PCB 101, 138, 153, 180, 183 和 187 等 6 种单体为主。通过对三个采样区乳汁、脐血和胎便配对样品中污染物的检测,乳汁与脐血中都存在显著的相关性。在胎便中均能检测出 PCBs,并且脐血与胎便中的 PCBs 存在显著相关性,说明胎儿在母体内已经受到 PCBs 的暴露。他们利用头发作为指示物,对该区域居民 PCBs、PBDEs 及 PBBs 负荷进行了研究,研究发现电子垃圾拆解区域居民头发中的污染水平要高于对照点,PCBs、PBDEs 及 PBBs 最高浓度分别达到 736, 59.5 和 103ng/g (干重),是对照点的 2—7 倍。他们还检测了电子垃圾拆解点癌症患者器官(肾、肝和肺)中的 PCBs、PBDEs 及 PBBs 负荷,污染物在三器官中没有显著差异,除 BDE209 以外,PCBs 是这三个污染物中含量最高的(257.9—455.1ng/g (脂重)),PBDEs 和 PBBs 分别为 174.1—183ng/g (脂重)和 180.6—191.8ng/g (脂重)。PCB 单体分布与前面的研究类

似,CB138, 153 和 180 是最主要的单体。对于 PBDEs 而言,BDE28 和 47 是最主要的单体。组织中 PBBs 含量要远远高于 Sjödin 等^[92]报道的美国人血清中的 PBBs 含量(3—8ng/g (脂重)),但低于美国密歇根事件人群血清中 PBBs 的含量^[93]。马静^[94]对台州电子垃圾拆解区的研究发现,超过 90% 的拆解工人头发中能检出 PBDEs 和 PCDD/Fs,且浓度高出普通居民头发中浓度的 4 倍和 18 倍,头发与植物叶片 PBDEs 和 PCDD/Fs 的指纹图谱吻合,从而认为头发中的 PBDEs 和 PCDD/Fs 主要来自外源污染。Ling 等^[95]也研究了路桥及对照点一系列人体及环境样品中的 PCBs。在电子垃圾拆解镇,男孩和女孩血液中 PCBs 含量分别为 222 和 153ng/g (脂重),在研究 PCBs 母子传递方面与 Zhao 等结果类似,路桥新生儿脐带血中 PCBs 浓度为 566.8ng/g (脂重),对照点为 168.2ng/g (脂重),并且母子间血液中 PCBs 具有较好的相关性。

Chan 等^[96]选择孕期妇女作为研究对象,将母乳、胎盘及头发作为一套完整的样品,研究了台州电子垃圾拆解地孕妇的二 英负荷。在该研究中,他们选择临安作为对照点,在对照点和拆解点各采集了 5 套样本。电子垃圾拆解点样本中 PCDD/Fs 负荷要显著高于对照区域,两区域母乳、胎盘样品中的 WHO-TEQ 分别为 21.02 和 9.35pg/g, 31.15 和 11.91pg/g (脂重),头发中为 33.82 和 5.59pg/g (干重)。Wen 等^[97]采集并测定了台州路桥电子垃圾拆解棚中 64 位工人头发中的 PCBs、PBDEs 以及 PCDD/Fs,结果显示这些居民头发中的 PCBs 平均值高达 1 600 000ng/g (干重),PBDEs 达 27 500ng/g (干重),PCDD/Fs 为 50ng/g (干重),其 WHO-TEQ 为 724.1ng/g (干重),要高于 Luksemburg 等对贵屿的研究。他们对拆解工人工作前后的尿样进行了收集,测定了指示 DNA 氧化损伤的尿 8-羟-2'-脱氧鸟苷,发现工作后比工作前有显著提高,即从 6.40 升高到 24.55 $\mu\text{mol/mol}$ 肌酐酸,认为这些电子垃圾拆解工人具有较高的致癌风险。Zhao 等^[98]调查研究了台州路桥和温岭两电子垃圾拆解点附近居民血液中的 PCBs 和 PBDEs 污染水平,路桥居民中 PCBs 和 PBDEs 为 204.20 和 117.58ng/g (脂重),温岭居民中为 83.80 和 357.44ng/g (脂重)。这与两地电子垃圾拆解特征相符,路桥历史上曾拆解大量含 PCBs 的废弃变压器,而温岭则主要拆解含 PBDEs 的电器。Leung 等^[99]在台州电子垃圾拆解点育龄妇女一系列介质(包括母乳、胎盘、头发)中检测出了较高

浓度的 PBDEs,其中头发中的 PBDEs 含量最高,最高达 486ng/g(干重),母乳和胎盘中分别为 8.89—457 和 1.28—72.1ng/g(脂重)。Shen 等^[100]研究了台州儿童血液中的 PCDD/Fs、PCBs、PBDEs 及有机氯农药残留,污染区域血样中 PCDD/Fs、PCBs、PBDEs、HCB 和 pp'-DDE 分别达到 206, 40.6, 32.1, 14.6 和 108ng/g(脂重),浓度要显著高于对照区域。

除这些已经引起广泛关注的污染物以外, Ren 等^[101]报道了电子垃圾拆解工人及距离贵屿 50 km 左右的濠江居民血清内的一种氯代阻燃剂——敌可燃在所有的样品中均有检出,电子垃圾拆解工人中最高达 465ng/g(脂重),中位值为 42.6ng/g(脂重),濠江居民中位值为 13.7ng/g(脂重),最高 50.5ng/g(脂重)。贵屿工人血清中敌可燃与 BDE209 浓度显著相关,但是在濠江居民血清中两者没有相关性。这都说明了电子垃圾是敌可燃的潜在源,污染物质通过拆解活动被释放到环境,并且能够在人体中富集。

4.2.2 健康风险评估

污染物的毒性和污染水平与人群的健康效应有着密切的关系。电子垃圾拆解区域环境介质中很多污染物都处于较高的污染水平,有些已超出了国家环境浓度限值等,这些都说明污染区居民的健康面临着一定的威胁。

Li 等^[11]通过大气主动采样对贵屿电子垃圾拆解地的 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 的污染水平进行了研究,根据大气中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 单体分布及浓度,计算得到该区域居民每天仅通过大气吸入 PCDD/Fs 的毒性当量就达到 1.81—5.81pg TEQ kg⁻¹-body weight day⁻¹(bw day⁻¹),高于 WHO^[102]在 1998 年设定的最大每日容许摄入量(1—4pg TEQ kg⁻¹-bw day⁻¹),如果考虑到通过大气摄入的毒性当量只占每天摄入的一小部分,贵屿居民每天摄入的二英毒性当量将远远高于该阈值。他们进一步估算得到贵屿相邻乡镇陈店居民每天通过各种途径摄入 PCDD/Fs 达到 9.28—10.8pg TEQ kg⁻¹-bw day⁻¹,而儿童的摄入量更大,达到 16.5—19.2pg TEQ kg⁻¹-bw day⁻¹。这充分说明了电子垃圾在拆解过程中对周边环境造成严重污染,给当地及周边居民健康造成了巨大的威胁。灰尘吸入是污染物对人体进行暴露的主要途径之一, Leung 等^[28]通过对贵屿电子垃圾拆解点的灰尘中重金属测定后进行的摄入风险评估,也认为电子垃圾拆解点 Pb 对拆解工

人尤其是儿童造成巨大健康威胁。他们通过灰尘中的重金属浓度与美国环保署重金属容忍吸入阈值的比较,用危害商(HQ, hazard quotient:实际浓度/容忍吸入阈值)对当地居民重金属摄入进行了健康风险评估。结果表明,所有采样点中 Pb 的 HQ 都是最高的,平均达到 50.2,除了 Pb 以外,其他重金属的 HQ 值均小于 1;但是对于儿童,部分采样点的数据显示 Cu 的 HQ 值也大于 1,因此,电子垃圾采样区域的主要重金属污染为 Pb 和 Cu。Wang 等^[76]通过对广东电子垃圾拆解地室内灰尘中的溴代阻燃剂含量测定,估计当地居民每天通过灰尘摄入的溴代阻燃剂要远高于通过食物等其他途径的摄入量。

Zhao 等^[54]根据台州各种环境介质中 PCBs 的浓度,估计当地居民每天 PCBs 可能摄入量为 1.09 μg kg⁻¹-bw day⁻¹,大大超过美国毒物与疾病登记署(Agency for Toxic Substances and Disease Registry)所设定的阈值(0.02 μg kg⁻¹-bw day⁻¹)。从毒性当量来看,当地居民通过食物每天可能摄入的 WHO-TEQ 为 612pg kg⁻¹-bw day⁻¹。他们于 2009 年^[103]通过采集当地居民食品,再次对台州电子垃圾拆解区居民的 PCBs、PBDEs 及 PBB 膳食暴露及其癌症风险做了评估,该区域二英类 PCBs 为居民癌症风险的主要贡献因子,电子垃圾拆解释放出的 PCBs、PBDEs 及 PBBs 通过食物摄入进入居民体内引起的癌症风险要明显高于对照区。李英明等^[104]通过台州大气主动采样得到的该区域 PCBs 和 PCDD/Fs 污染水平,计算了当地居民每天通过大气吸入二英类污染物的毒性当量,结果显示该地成年人和儿童二英类化合物的日摄入量分别达到 10.92pg TEQ kg⁻¹ day⁻¹、19.12pg TEQ kg⁻¹ day⁻¹,仅通过呼吸暴露就是世界卫生组织规定的日容许摄入量标准的 2.5 倍多。Fu 等^[35]通过估算该地区居民通过大米平均每天重金属摄入量与国际粮农组织及世界卫生组织所设定的每天可容忍摄入量(TDI)比较,发现该地区居民仅通过大米摄入的 Pb 就超过 TDI, Cd 则达到 TDI 的 70%,可见电子垃圾拆解区居民处于 Pb 和 Cd 的高风险暴露之下。Chan 等^[96]对台州母乳中的 PCDD/Fs 污染水平进行了评价,估算当地婴儿每天仅通过母乳摄入的二英毒性当量达到 102.98pg TEQ kg⁻¹ day⁻¹,如果考虑到当地较为严重的 PCBs 污染以及通过大气及灰尘摄入等因素,台州电子垃圾拆解区域的婴儿从一出生就处于二英类化合物暴露所带来的高风险中。Ma 等^[66,67]分析了台州环境介质中的 PCDD/Fs 和

PBDD/Fs,对电子垃圾拆解地居民的风险进行了评估。研究表明,台州地区儿童非食物性摄入的PCDD/Fs总量为 $2.3\text{pg TEQ kg}^{-1}\text{day}^{-1}$,成人为 $0.363\text{pg TEQ kg}^{-1}\text{day}^{-1}$,成人非食物性摄入的PBDD/Fs总量为 $0.999\text{pg TEQ kg}^{-1}\text{day}^{-1}$,儿童为 $4.17\text{pg TEQ kg}^{-1}\text{day}^{-1}$,均高于该地区非膳食摄入的PCDD/Fs毒性当量,因此电子垃圾拆解区域PBDD/Fs污染也给拆解工人以及居民造成了较大的健康风险。

Leung等^[99]基于台州电子垃圾拆解地母乳中PBDEs含量,估算了6月龄婴儿摄入PBDEs的量平均为 572ng 每千克体重每天,最高达到 2240ng 每千克体重每天,最高值超过了美国EPA所设定的penta-BDE(2000ng 每千克体重每天)摄入阈值,这也说明了电子垃圾拆解活动所引起的PBDEs污染对当地婴儿生长发育产生了一定的威胁。

5 总结及展望

电子垃圾具有危害性和资源性并存的特点,不规范的拆解活动会导致大量PTS释放到环境中,大量研究都表明了电子垃圾拆解区域内环境污染严重,拆解点附近的各种环境介质PTS污染水平都较高,各类生物甚至人体都受到了PTS的直接暴露,对当地生态系统、拆解工人及当地居民造成了一定的风险。

电子垃圾产品中含有大量化学污染物,当前关注的如PCBs、PBDEs、重金属等污染物仅是其中的一部分,电子垃圾中所含的溴代阻燃剂在原始的处理手段下极易产生如PBDD/Fs,氯代或溴代多环芳烃等二次污染物。虽已有不少研究开始关注这些二次污染物,但对于其产生的源及产生量等分析不透彻,缺乏系统性的研究。此外,当前已有一些工作对电子垃圾拆解区域短链氯化石蜡、六溴环十二烷和敌可燃等新型污染物环境暴露进行了分析,但对这些新型污染物的生态毒理数据比较缺乏,研究并不深入。随着分析技术的提升,对环境问题研究的深入,这些新型污染物在当地生态系统的赋存状态以及对生态系统的影响将有可能成为新的研究热点。

当前基于各种环境介质及当地食品中PTS污染水平开展的健康风险评估,均显示我国电子垃圾拆解区域居民尤其是拆解工人的健康受到PTS污染的严重威胁。但目前大多数健康风险评估都基于某一类化合物对拆解区域居民的暴露或是基于某一种特定的暴露方式,PTS污染水平和居民健康状况

之间相关性的研究不多,在整体风险评估方面缺乏关键数据。

由于这些污染物在环境中的迁移,尤其是POPs能通过大气进行长距离的迁移,而重金属污染物也能通过地表径流等因素向下游及海洋转移,污染有向周边区域蔓延的趋势。而污染物从电子垃圾拆解热点区域向周边环境扩散等方面的研究目前只是零星提及,大多数的研究都集中在PTS在电子垃圾拆解点本身及附近的污染状况。由于PTS具有在环境中难以降解的特性,其将对拆解区域产生长期的影响,在拆解活动得到限制后,这些污染物在拆解点及周边区域的归趋方面还有待进一步研究。

从2002年起,电子垃圾拆解所引起的污染问题已经引起了政府及大众的关注,各级政府部门已在电子垃圾拆解问题上做了一些政策法规性的限制,对电子垃圾非法入境进行打击的同时,电子垃圾拆解的问题还需要其他国家尤其发达国家环保部门的合作^[105]。除了从国外输入的电子垃圾以外,当前我国已成为电子产品生产大国,随着经济的发展,对各种电子产品的需求也将大大增加,这些电子产品最终都将废弃,因此在打击电子垃圾非法入境的同时也需要加强对国内自身电子垃圾安全化处理的管理。

参 考 文 献

- [1] United Nations Environment Programme (UNEP), DEWA/GRID-Europe, E-waste, the Hidden Side of IT Equipment's Manufacturing and Use. Chapter 5: Early Warning on Emerging Environmental Threats. 2005, www.grid.unep.ch
- [2] United Nations Environment Programme (UNEP), Call for Global Action on E-waste. 2006, www.grid.unep.ch
- [3] Robinson B H. Sci. Total Environ., 2009, 408 (2): 183—191
- [4] Ogunseitan O A, Schoenung J M, Saphores J D M, Shapiro A A. Science, 2009, 326 (5953): 670—671
- [5] Ni H G, Zeng E Y. Environ. Sci. Technol., 2009, 43 (11): 3991—3994
- [6] Schmidt C W. Environ. Health Perspect., 2002, 110 (4): A188—A194
- [7] 彭平安(Peng P A), 盛国英(Sheng G Y), 傅家谟(Fu J M). 化学进展(Prog. Chem.), 2009, 21 (2/3): 550—557
- [8] Zhu J X, Hirai Y, Sakai S, Zheng M H. Chemosphere, 2008, 73 (1): S72—S77
- [9] Wang D L, Xu X B, Zheng M H, Chung H C. Acta Chim. Sinica, 2000, 58 (12): 1681—1684
- [10] Zheng G J, Leung A O W, Jiao L P, Wong M H. Environ. Int., 2008, 34 (7): 1050—1061
- [11] Li H R, Yu L P, Sheng G Y, Fu J M, Peng P A. Environ. Sci. Technol., 2007, 41 (16): 5641—5646
- [12] Luo Q, Cai Z W, Wong M H. Sci. Total Environ., 2007, 383 (1/3): 115—127
- [13] Zhao X R, Zheng M H, Zhang B, Zhang Q H, Liu W B. Sci. Total Environ., 2006, 368 (2/3): 744—752

- [14] Wong M H, Wu S C, Deng W J, Yu X Z, Luo Q, Leung A O W, Wong C S C, Luksemburg W J, Wong A S. *Environ. Pollut.*, 2007, 149: 131—140
- [15] Deng W J, Louie P K K, Liu W K, Bi X H, Fu J M, Wong M H. *Atmos. Environ.*, 2006, 40 (36): 6945—6955
- [16] Deng W J, Zheng J S, Bi X H, Fu J M, Wong M H. *Environ. Int.*, 2007, 33 (8): 1063—1069
- [17] Chen D H, Bi X H, Zhao J P, Chen L G, Tan J H, Mai B X, Sheng G Y, Fu J M, Wong M H. *Environ. Pollut.*, 2009, 157 (3): 1051—1057
- [18] 陈多宏(Chen D H), 李丽萍(Li L P), 毕新慧(Bi X H), 赵金平(Zhao J P), 盛国英(Sheng G Y), 傅家谟(Fu J M). *环境科学(Environ. Sci.)*, 2008, (8): 2105—2110
- [19] Xing G H, Chan J K Y, Leung A O W, Wu S C, Wong M H. *Environ. Int.*, 2009, 35 (1): 76—82
- [20] 孟庆昱(Meng Q Y), 毕新慧(Bi X H), 储少岗(Chu S G), 徐晓白(Xu X B). *环境化学(Environ. Chem.)*, 2000, 19 (6): 501—506
- [21] Li Y M, Jiang G B, Wang Y W, Wang P, Zhang Q H. *Chinese Sci. Bull.*, 2008, 53 (4): 521—528
- [22] Han W, Feng J, Gu Z, Chen D, Wu M, Fu J. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2009, 83 (6): 783—788
- [23] Gu Z, Feng J, Han W, Wu M, Fu J, Sheng G. *Chemosphere*, 2010, 80 (7): 800—806
- [24] Wang J P, Guo X K. *Biomed. Environ. Sci.*, 2006, 19 (2): 137—142
- [25] Guo Y, Huang C J, Zhang H, Dong Q X. *J. Environ. Qual.*, 2009, 38 (4): 1617—1626
- [26] Wong C S C, Wu S C, Duzgoren-Aydin N S, Aydin A, Wong M H. *Environ. Pollut.*, 2007, 145 (2): 434—442
- [27] Wong C S C, Duzgoren-Aydin N S, Aydin A, Wong M H. *Environ. Pollut.*, 2007, 148 (1): 62—72
- [28] Leung A O W, Duzgoren-Aydin N S, Cheung K C, Wong M H. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (7): 2674—2680
- [29] Leung A, Cai Z W, Wong M H. *J. Mater. Cycles Waste*, 2006, 8: 21—33
- [30] 罗勇(Luo Y), 余晓华(Yu X H), 杨中艺(Yang Z Y), 袁剑刚(Yuan J G), 麦碧娴(Mai B X). *生态毒理学报(Asian Journal of Ecotoxicology)*, 2008, 3 (1): 34—41
- [31] 王世纪(Wang S J), 简中华(Jian Z H), 罗杰(Luo J). *地球与环境(Earth and Environment)*, 2006, (1): 35—43
- [32] 潘虹梅(Pan H M), 李凤全(Li F Q), 叶玮(Ye W), 王俊荆(Wang J J). *浙江师范大学学报(自然科学版)(Journal of Zhejiang Normal University (Natural Sciences))*, 2007, 30 (1): 103—108
- [33] Zhang J H, Min H. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 165 (1/3): 744—750
- [34] 张俊会(Zhang J H), 金则新(Jin Z X), 闵航(Min H), 马国芳(Ma G F), 俞科佳(Yu K J). *农业环境科学学报(Journal of Agro-Environment Science)*, 2006, (3): 678—684
- [35] Fu J J, Zhou Q F, Liu J M, Liu W, Wang T, Zhang Q H, Jiang G B. *Chemosphere*, 2008, 71 (7): 1269—1275
- [36] Tang X, Shen C, Shi D, Cheema S A, Khan M I, Zhang C, Chen Y. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 173 (1/3): 653—660
- [37] Wang F, Leung A O W, Wu S C, Yang M S, Wong M H. *Environ. Pollut.*, 2009, 157 (7): 2082—2090
- [38] 徐莉(Xu L), 骆永明(Luo Y M), 滕应(Teng Y), 卜元卿(Pu Y Q), 张雪莲(Zhang X L), 王家嘉(Wang J J), 李振高(Li Z G), 刘五星(Liu W X). *土壤学报(Acta Pedologica Sinica)*, 2009, 46 (5): 833—839
- [39] Gullett B K, Linak W P, Touati A, Wasson S J, Gatica S, King C J. *J. Mater. Cycles Waste*, 2007, 9 (1): 69—79
- [40] Luksemburg W J, Mitzel R S, Peterson R G, Hedin J M, Maier M M, Schuld M, Zhou H D, Wong A S. *Organohalogen Compd.*, 2002, 55: 347—349
- [41] Wang D L, Cai Z W, Jiang G B, Leung A, Wong M H, Wong W K. *Chemosphere*, 2005, 60 (6): 810—816
- [42] Luo Q, Wong M H, Cai Z W. *Talanta*, 2007, 72 (5): 1644—1649
- [43] Leung A O W, Luksemburg W J, Wong A S, Wong M H. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41 (8): 2730—2737
- [44] Luo Y, Luo X J, Lin Z, Chen S J, Liu J, Mai B X, Yang Z Y. *Sci. Total Environ.*, 2009, 407 (3): 1105—1113
- [45] Liu H X, Zhou Q F, Wang Y W, Zhang Q H, Cai Z W, Jiang G B. *Environ. Int.*, 2008, 34 (1): 67—72
- [46] Wu J P, Luo X J, Zhang Y, Luo Y, Chen S J, Mai B X, Yang Z Y. *Environ. Int.*, 2008, 34 (8): 1109—1113
- [47] Wu J P, Luo X J, Zhang Y, Chen S J, Mai B X, Guan Y T, Yang Z Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43 (14): 5212—5217
- [48] Luo X J, Zhang X L, Liu J, Wu J P, Luo Y, Chen S J, Mai B X, Yang Z Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43 (2): 306—311
- [49] Luo X J, Liu J, Luo Y, Zhang X L, Wu J P, Lin Z, Chen S J, Mai B X, Yang Z Y. *Environ. Int.*, 2009, 35 (2): 253—258
- [50] Meng X Z, Zeng E Y, Yu L P, Mai B X, Luo X J, Ran Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41 (6): 1821—1827
- [51] 储少岗(Chu S G), 徐晓白(Xu X B), 童逸平(Tong Y P). *环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae)*, 1995, 15: 423—432
- [52] Bi X, Chu S, Meng Q, Xu X. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 2002, 89 (3): 241—252
- [53] Chu S, Cai M, Xu X. *Sci. Total Environ.*, 1999, 234 (1/3): 119—126
- [54] Zhao G F, Xu Y, Han G G, Ling B. *Environ. Geochem. Health.*, 2006, 28 (4): 341—351
- [55] Zhao G F, Xu Y, Li W, Han G G, Ling B. *Sci. Total Environ.*, 2007, 378 (3): 281—292
- [56] Cai Z W, Jiang G B. *Talanta*, 2006, 70 (1): 88—90
- [57] Yang Z Z, Zhao X R, Zhao Q, Qin Z F, Qin X F, Xu X B, Jin Z X, Xu C X. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2008, 80 (4): 340—344
- [58] Yang Z Z, Zhao X R, Qin Z F, Fu S, Li X H, Qin X F, Xu X B, Jin Z X. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2009, 82 (2): 206—210
- [59] Liang S X, Zhao Q, Qin Z F, Zhao X R, Yang Z Z, Xu X B. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2008, 27 (6): 1279—1283
- [60] Jiang J H, Shi S D, Chen T. *J. Environ. Sci.-China*, 2010, 22 (5): 723—730
- [61] Liu J S, Liu W P. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 163 (2/3): 959—966
- [62] Zhao Y X, Qin X F, Li Y, Liu P Y, Tian M, Yan S S, Qin Z F, Xu X B, Yang Y J. *Chemosphere*, 2009, 76 (11): 1470—1476
- [63] Wen S, Yang F, Li J G, Gong Y, Zhang X L, Hui Y, Wu Y N, Zhao Y F, Xu Y. *Chemosphere*, 2009, 74 (7): 981—987

- [64] Wang H M, Yu Y J, Han M, Yang S W, Li Q, Yang Y. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2009, 83 (6): 789—793
- [65] 赵高峰(Zhao G F), 王子健(Wang Z J). *环境科学(Environ. Sci.)*, 2009, (6): 1850—1854
- [66] Ma J, Kannan K, Cheng J, Hori Y, Wu Q, Wang W. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (22): 8252—8259
- [67] Ma J, Addink R, Yun S H, Cheng J P, Wang W H, Kannan K. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43 (19): 7350—7356
- [68] Yu X Z, Gao Y, Wu S C, Zhang H B, Cheung K C, Wong M H. *Chemosphere*, 2006, 65 (9): 1500—1509
- [69] Zhang W, Wang H, Zhang R, Yu X Z, Qian P Y, Wong M H. *Ecotoxicology*, 2010, 19 (1): 96—104
- [70] Shen C F, Chen Y X, Huang S B, Wang Z J, Yu C N, Qiao M, Xu Y P, Setty K, Zhang J Y, Zhu Y F, Lin Q. *Environ. Int.*, 2009, 35 (1): 50—55
- [71] Ma J, Horii Y, Cheng J P, Wang W H, Wu Q, Ohura T, Kannan K. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43 (3): 643—649
- [72] Zhang X, Yang F, Luo C, Wen S, Zhang X, Xu Y. *Chemosphere*, 2009, 76 (11): 1572—1578
- [73] Covaci A, Gerecke A C, Law R J, Voorspoels S, Kohler M, Heeb N V, Leslie H, Allchin C R, de Boer J. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40 (12): 3679—3688
- [74] 袁博(Yuan B), 王亚韡(Wang Y W), 傅建捷(Fu J J), 张庆华(Zhang Q H), 江桂斌(Jiang G B). *科学通报(Chinese Sci. Bull.)*, 2010, 55: 1879—1885
- [75] Shi T, Chen S J, Luo X J, Zhang X L, Tang C M, Luo Y, Ma Y J, Wu J P, Peng X Z, Mai B X. *Chemosphere*, 2009, 74 (7): 910—916
- [76] Wang J, Ma Y J, Chen S J, Tian M, Luo X J, Mai B X. *Environ. Int.*, 2010, 36 (6): 535—541
- [77] He M J, Luo X J, Yu L H, Liu J A, Zhang X L, Chen S J, Chen D, Mai B X. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (15): 5748—5754
- [78] Huo X, Peng L, Xu X J, Zheng L K, Qiu B, Qi Z L, Zhang B, Han D, Piao Z X. *Environ. Health Perspect.*, 2007, 115 (7): 1113—1117
- [79] Zheng L K, Wu K S, Li Y, Qi Z L, Han D, Zhang B, Gu C W, Chen G J, Liu J X, Chen S J, Xu X J, Huo X. *Environ. Res.*, 2008, 108 (1): 15—20
- [80] 张裕曾(Zhang Y Z), 陈兰(Chen L), 居颖(Ju Y), 陈永文(Chen Y W), 江琦(Jiang Q), 石吉彬(Shi J B), 徐国建(Xu G J), 李丽萍(Li L P), 邬堂春(Wu T C), 袁晶(Yuan J), 陈学敏(Chen X M). *环境与健康杂志(Journal of Environment and Health)*, 2007, 24 (8): 563—566
- [81] Wang T, Fu J J, Wang Y W, Liao C Y, Tao Y Q, Jiang G B. *Environ. Pollut.*, 2009, 157 (8/9): 2445—2451
- [82] Wu K, Xu X, Liu J, Guo Y, Li Y, Huo X. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (2): 813—819
- [83] Bi X H, Thomas G O, Jones K C, Qu W Y, Sheng G Y, Martin F L, Fu J M. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41 (16): 5647—5653
- [84] Yu Z, Zheng K, Ren G, Zheng Y, Ma S, Peng P, Wu M, Sheng G, Fu J. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (10): 3979—3985
- [85] Yuan J, Chen L, Chen D H, Guo H, Bi X H, Ju Y, Jiang P, Shi J B, Yu Z Q, Yang J, Li L P, Jiang Q, Sheng G Y, Fu J M, Wu T C, Chen X M. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (6): 2195—2200
- [86] 居颖(Ju Y), 陈兰(Chen L), 苏萍(Su P), 石吉彬(Shi J B), 江琦(Jiang Q), 袁晶(Yuan J), 邬堂春(Wu T C), 陈学敏(Chen X M). *环境与健康杂志(Journal of Environment and Health)*, 2008, 25 (6): 499—502
- [87] Zhang J, Jiang Y, Zhou J, Wu B, Liang Y, Peng Z, Fang D, Liu B, Huang H, He C, Wang C, Lu F. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (10): 3956—3962
- [88] Guo Y Y, Huo X, Li Y, Wu K S, Liu J X, Huang J R, Zheng G N, Xiao Q N, Yang H, Wang Y P, Chen A M, Xu X J. *Sci. Total Environ.*, 2010, 408 (16): 3113—3117
- [89] Zhao G F, Xu Y, Li W, Han G G, Ling B. *Sci. Total Environ.*, 2007, 377 (2/3): 179—191
- [90] Zhao G F, Wang Z J, Dong M H, Rao K F, Luo J P, Wang D H, Zha J M, Huang S B, Xu Y P, Ma M. *Sci. Total Environ.*, 2008, 397 (1/3): 46—57
- [91] Zhao G F, Wang Z J, Zhou H D, Zhao Q. *Sci. Total Environ.*, 2009, 407 (17): 4831—4837
- [92] Sjodin A, Jones R S, Focant J F, Lapeza C, Wang R Y, McGahee E E, Zhang Y L, Turner W E, Slazyk B, Needham L L, Patterson D G. *Environ. Health Perspect.*, 2004, 112 (6): 654—658
- [93] Sweeney A M, Symanski E, Burau K D, Kim Y J, Humphrey H E B, Smith M A. *Environ. Res.*, 2001, 86 (2): 128—139
- [94] 马静(Ma J). *上海交通大学博士论文(Doctoral Dissertation of Shanghai Jiaotong University)*, 2009
- [95] Ling B, Han G G, Xu Y. *Environmental Challenges in the Pacific Basin*, 2008, 1140: 135—142
- [96] Chan J K Y, Xing G H, Xu Y, Liang Y, Chen L X, Wu S C, Wong C K C, Leung C K M, Wong M H. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41 (22): 7668—7674
- [97] Wen S, Yang F X, Gong Y, Zhang X L, Hui Y, Li J G, Liu A L, Wu Y N, Lu W Q, Xu Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (11): 4202—4207
- [98] Zhao X R, Qin Z F, Yang Z Z, Zhao Q, Zhao Y X, Qin X F, Zhang Y C, Ruan X L, Zhang Y F, Xu X B. *Chemosphere*, 2010, 78 (6): 659—666
- [99] Leung A O W, Chan J K Y, Xing G H, Xu Y, Wu S C, Wong C K C, Leung C K M, Wong M H. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2010, 17 (7): 1300—1313
- [100] Shen H T, Ding G Q, Han G G, Wang X F, Xu X M, Han J L, Lou X M, Xu C J, Cai D L, Song Y H, Lu W. *Chemosphere*, 2010, 80 (2): 170—175
- [101] Ren G, Yu Z, Ma S, Li H, Peng P, Sheng G, Fu J. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43 (24): 9453—9457
- [102] World Health Organization (WHO). *WHO European Centre for Environment and Health International Programme on Chemical Safety*, 1998
- [103] 赵高峰(Zhao G F), 王子健(Wang Z J). *环境科学(Environ. Sci.)*, 2009, 30 (8): 2414—2418
- [104] 李英明(Li Y M). *中国科学院研究生院博士学位论文(Doctoral Dissertation of Graduate University of the Chinese Academy of Sciences)*, 2008
- [105] Guo L C, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (18): 6911—6913