

进口废电器拆解对周围土壤和作物的污染性研究

沈东升¹, 王君琴¹, 朱荫湄¹, 牟义军²

(1. 浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310029; 2. 浙江台州市环境监测站, 浙江 台州 318000)

摘 要: 对进口废电器拆解场内、外土壤和作物的现状监测及分析研究的结果表明: 进口废电器拆解场内的土壤已受到重金属、矿物油的极严重污染, 尤其是矿物油、Cu、Pb、Zn 的污染最严重; 拆解场外的土壤也已受到了重金属 (Cu 和 Ni) 及矿物油的污染, 但是污染相对轻些。拆解场周围的农田大米也已受到不程度的污染, 其特征污染物是增塑剂, 主要成分是邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二丁酯。

关键词: 进口废电器; 拆解场; 重金属污染; 邻苯二甲酸二异丁酯; 邻苯二甲酸二丁酯

中图分类号: X53, X76 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043 (2004) 02 – 0352 – 03

Pollution of Dismantling Import Waste Electrical Equipment to the surrounding Soil and Crops

SHEN Dong-sheng¹, WANG Jun-qin¹, ZHU Yin-mei¹, MOU Yi-jun²

(1. Department of Environment and Resource, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Taizhou Environmental Monitoring Station, Taizhou 318000, China)

Abstract: The soil and crops in the region and the encompassing region of dismantling import waste electrical equipment were monitored and analyzed. The results showed that the soil in the dismantling region was polluted by heavy metal and mineral oil seriously, especially mineral oil, Cu, Pb and Zn, and the soil in the encompassing dismantling region was also polluted by heavy metal (Cu and Ni) and mineral oil but the degree of pollution was not the same serious as that in the dismantling region. The crops in the dismantling surrounding region were contaminated in varying degrees, the main contaminations are hetero – di – n – butylphthalate and di – n – butylphthalate.

Keywords: import waste electrical equipment; dismantling; heavy metal pollution; hetero – di – n – butylphthalate; di – n – butylphthalate

进口废电器包括废电机、废电线电缆、废五金电器、废箱壳和废机械零件等。进口废电器拆解在我国已有 20 多年的历史。由于进口废电器种类繁多, 其拆解过程中的环境污染因子复杂多变以及由此而引起环境管理上的困难等原因, 进口废电器拆解业的环境污染也日益成为众人注目和警觉的问题。为此本文主要研究了进口废电器拆解对周围土壤和作物的污染性影响, 可为我国进口废物科学管理提供重要的参考依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

收稿日期: 2003 – 05 – 27

基金项目: 浙江省环保局科技计划项目 (9817)

作者简介: 沈东升 (1963—), 男, 博士, 副教授, 主要从事废水、固体废物废弃物与环境生物技术方面的研究。

E – mail: shends@mail. hz. zj. cn

试验土壤分别采自浙江某地 2 个 (恒盛和柳柏) 进口废电器拆解场内场外, 并在相同土壤类型及耕作方式的农田中选一个对照点; 此外, 为了解历史污染状况, 还在历史上曾有多氯联苯污染事件的旧拆解点取土壤样。所有土壤样品均取 0 ~ 15 cm 层, 取回后于室内自然风干, 磨细, 过 100 目筛后备用。

试验作物选用当地的主要作物水稻, 分别在 2 个拆解场和历史上有多氯联苯污染的旧拆解点采取稻谷, 并在相同的土壤类型、耕作方式及相同作物品种的农田上取对照稻谷, 然后晒干, 去壳后的稻米经过磨细, 过 100 目筛后备用。

1.2 测定项目和测定方法

1.2.1 样品制备

测重金属的样品制备: 称取过 100 目筛后的土壤或者稻米 1.00 g, 放入 150 mL 三角瓶中, 以 1.0 mL 去离子水使样品湿润。先用 10 mL 浓 HNO₃ 与样品完

全混匀并置样品于电热板上煮沸,直至溶液近干,再用 5 mL HNO₃,继续煮沸至全部可见的有机物彻底分解。然后取下三角瓶,冷至室温后,加入 3 mL 浓 HNO₃和 10 mL30% 的 HClO₄,再次消解直至不再冒泡为止。最后用去离子水反复淋洗三角瓶,用中孔无灰滤纸过滤,再用去离子水定容、备测。

有毒有机污染物的定性定量分析样品的制备:称取适量过 100 目筛后的土壤或者稻米,用 20 mL 正己烷于索氏提取器中浸提,然后于 K-D 浓缩器中浓缩至 1 mL 后供 GC-MS 定性分析,并根据定性分析结果选取多氯联苯、萘和增塑剂(邻苯二甲酸二异丁脂)进行 GC-MS 定量分析。

测定矿物油、挥发酚样品制备:取适量过 100 目筛后的土壤或稻米,按 1:10 的比例加入重蒸水后,振荡提取 2 h,过滤,收集滤液后备用。

1.2.2. 测定项目及测定方法

重金属:主要测定 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Hg,用原子吸收法测定。

有毒有机污染物定性分析:GC-MS 法。

矿物油:紫外分光光度法。

挥发酚:4-氨基安替比林光度法。
邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁脂、多氯联苯、萘:GC-MS 法。

2 结果与讨论

2.1 进口废电器拆解对周围土壤的污染性分析

2.1.1 有毒有机污染物的定性分析

在恒盛公司拆解场内外的土壤样品中检测出大量长链烷烃和一定量的苯基取代长链烷烃及十氢二甲基萘异构体;在柳柏公司拆解场内外的土壤样品中测到有大量的长链烷烃和环己烷的烷基取代物,以及一定量的十氢二甲基萘异构体;而在对照样品中则仅测得有大量的长链烷烃和一定量的十氢二甲基萘异构体。由此可以推知,拆解场周围土壤中已测出对照样品中所没有的苯基取代长链烷烃或环己烷的烷基取代物。

2.1.2 定量分析

根据定性分析结果,选取 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Hg 等重金属及矿物油、挥发酚、萘等有机污染物进行定量分析。结果列于表 1。

表 1 土壤监测结果(mg·kg⁻¹)
Table 1 Monitoring results of the soil(mg·kg⁻¹)

样品来源	Hg	矿物油	挥发酚	Zn	Pb	Ni	Cu	萘
1#柳柏公司内	0.057	105 000	0.024	140	2510	30.8	5 290	0.128
2#柳柏公司外	0.119	501	0.014	64.9	36.6	31.9	75.3	0.338
3#柳柏公司内	0.232	75 800	0.032	193	2 460	530	12 600	0.138
4#柳柏公司外	0.138	307	0.017	64.9	31.2	27.1	75.0	0.020 8
对照点	0.053	205	0.014	58.5	36.2	12.3	20.1	0.370
多氯联苯	0.057	452	0.016	64.6	25.4	31.2	40.7	0.092
台州地区土壤背景值	0.16±0.12	-	-	71.17±23.7	30.21±15.9	21.18±12.6	17.32±8.31	-
土壤一级标准值	0.15	-	-	100	35	40	35	-
土壤二级标准值(pH6.5~7.5)	0.5	-	-	250	300	50	100	-
土壤三级标准值(pH>6.5)	1.5	-	-	500	500	200	400	-

与对照点相比,拆解场内的土壤已受到重金属、矿物油的严重污染,尤其是矿物油、Cu、Pb、Zn 的污染最严重;旧拆解场除受矿物油及 Cu 的污染外,其他未见异常;拆解场外的土壤也已受到了重金属(Cu 和 Ni)及矿物油的污染,但是污染相对轻些。

2.2 进口废电器拆解对周围农作物的污染性分析

2.2.1 有毒有机污染物大米样的定性分析

大米样的定性分析结果表明,对照和拆解场周围农田的大米样品之间有机污染物种类的最大不同是增塑剂的种类和含量,即在对照样品中无增塑剂,而在拆解场周围的农田大米样中含有大量的增塑剂,主

要成分是邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二丁酯;具体分析结果详见表 2~4。这说明进口废电器拆解物周围农田的大米已受到增塑剂的污染,而这种污染物正好和拆解过程中因电线电缆焚烧而使增塑剂挥发进入大气的情况基本一致。

2.2.2 定量分析

根据定性分析结果及废电器拆解业的特点,选择 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Hg 等重金属及多氯联苯、邻苯二甲酸二丁酯等有机污染物进行定量分析结果列于表 5。

与对照点相比,拆解场附近农田的大米除受到增塑剂的污染、2#柳柏公司外农田大米受 Cu 污染外,其

表 2 大米对照样定性分析结果

Table 2 Qualitative analysis of rice in the control field

序号	化合物	峰面积	匹配率 /%
1	丙酸	1 159 469	80
2	二甲苯	726 974	94
3	邻二甲苯	171 609	72
4	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	2 959 245	78
5	丙三醇	23 680 448	64
6	丙三醇	22 167 067	64
7	苯甲酸	311 950	81
8	3-甲氧基苯乙酮	1 919 250	72
9	2,3-二氢苯并呋喃	561 809	72
10	3-甲氧基-4-羟基苯甲醛	254 449	92
11	正十六酸	14 776 525	98

表 3 恒盛公司拆解场外农田大米样定性分析结果

Table 3 Qualitative analysis of rice in the encompassing Hengsheng company field

序号	化合物	峰面积	匹配率 /%
1	乙酸	293 571	87
2	二甲苯	14 465 920	97
3	邻二甲苯	4 093 233	97
4	异丙苯	2 870 392	91
5	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	2 870 362	78
6	正十烷	818 274	94
7	正十二烷	227 985	85
8	1,2-环己二醇	219 511	87
9	苯甲酸	3 303 946	86
10	3-甲氧基苯乙酮	2 912 336	72
11	正十六烷	703 637	98
12	正十八烷	215 842	96
13	正十四酸	2 030 602	98
14	6,10,14 三甲基-2-十五酮	864 213	72
15	邻苯二甲酸二异丁酯	9 445 846	78
16	正十六酸	164 631 966	93
17	邻苯二甲酸二丁酯	5 091 044	90

表 5 农作物(大米)监测结果(mg·kg⁻¹)

Table 5 Monitoring results of the crop(rice)(mg·kg⁻¹)

样品来源	Cu	Zn	Pb	Ni	Hg	多氯联苯	A*
2#柳柏公司外	5.97	<0.25	<0.50	<0.50	0.037	-	5.40
4#柳柏公司外	1.50	<0.25	<0.50	<0.50	0.061	-	1.78
对照样	2.49	<0.25	<0.50	<0.50	0.015	-	0.94
多氯联苯旧拆解点	0.90	<0.25	<0.50	<0.50	0.076	未检出	1.37
浙江水稻土稻米含量	2.69±1.29	18.5±5.76	0.398±0.174	0.268±0.125	0.009 92±0.005 8	-	-

注:*A——邻苯二甲酸二丁酯。

参考文献:

[1] 沈东升,朱荫渭. 进口废电器拆解残余固体废物中污染物的溶出试验研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(3): 382-384.

[2] 杜欢政,王怡云. 废旧金属拆解业与环境保护:对浙江路桥废旧金属市场的调查[J]. 中国资源综合利用,2000,(6):11-13.

表 4 柳柏公司拆解场外农田大米样定性分析结果

Table 4 Qualitative analysis of rice in the encompassing Liubo company field

序号	化合物	峰面积	匹配率 /%
1	乙苯	3 926 899	93
2	二甲苯	10 478 759	97
3	邻二甲苯	2 995 698	95
4	异丙苯	3 545 698	94
5	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	2 407 100	64
6	正十烷	315 394	94
7	2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷-4-甲醇	2 636 981	74
8	丙三醇	1 030 493	64
9	1,2-环己二醇	341 503	68
10	苯甲酸	311 113	95
11	2,4-二烯正十醛	460 236	76
12	3-甲氧基苯乙酮	458 769	64
13	正十六烷	246 516	83
14	正十四酸	1 730 818	78
15	6,10,14 三甲基-2-十五酮	9 846 484	72
16	邻苯二甲酸二异丁酯	789 036	64
17	正十六酸	181 368 594	98
18	邻苯二甲酸二丁酯	3 586 604	90

注:匹配率(%)指样品中总离子流图中各峰所对应的化合物的质谱棒图 and 标准谱库的此化合物棒图的相匹配程度

它均未见异常。

3 结论

(1) 进口废电器拆解场内的土壤已受到重金属、矿物油的极严重污染,尤其是矿物油、Cu、Pb、Zn 的污染最严重,拆解场外的土壤也已受到了重金属(Cu 和 Ni)及矿物油的污染,但是污染相对轻些。

(2) 拆解场周围农田种植的大米也已受到不同程度的污染,其特征污染物是增塑剂,主要成分是邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二丁酯。

[3] 齐文启,李国刚,文斐. 国外固体废物浸出毒性试验研究现状[J]. 上海环境科学,1995,14(10):1-4.

[4] 范元中,孔福生. 废气净化装置排气中有机物的色谱/质谱分析[J]. 中国环境监测,1997,13(2):25-27.

[5] J Panl Cali. the NBS Standard Reference Matuerals Program: An Upalate[J]. Analytical Chemistry, 1976, 48: 802-809.