

DOI:10.7524/j. issn. 0254-6108. 2013. 07. 004

溴代二恶英类的来源、检测与污染现状^{*}

李素梅 郑明辉^{**} 刘国瑞 刘文彬 王 美

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘要 多溴二苯并-对-二恶英和多溴二苯并呋喃(PBDD/Fs)具有与多氯二苯并-对-二恶英和多氯二苯并呋喃(PCDD/Fs)相似的结构和毒性, 广泛存在于多种环境介质和生物体中, 已经引起了广泛的关注。本文讨论了溴代阻燃剂(BFRs)生产和处理、电子垃圾拆解和热处理、垃圾焚烧和金属冶炼等工业热过程中PBDD/Fs排放水平及生成机制。其中, PBDD/Fs在BFRs产品中的含量较高, 范围为0.257—49.605 μg·g⁻¹, 在电子垃圾热解处理中气相和固相的含量分别可达到57 ng TEQ·kg⁻¹和19000 ng TEQ·kg⁻¹, 而在冶金过程烟道气中的含量范围是0.14—1.5 ng TEQ·m⁻³。本文还总结了PBDD/F分析方法研究进展, 包括样品前处理和仪器分析方法, 提出了目前影响准确定量PBDD/Fs的因素以及相关的解决措施。归纳了当前环境介质和生物体及食品中PBDD/Fs的存在水平, 指出电子垃圾热处理、垃圾焚烧等工业热过程已导致周边环境和生物体内PBDD/Fs的浓度增高。最后, 介绍了国外与PBDD/Fs相关的控制措施和政策法规。

关键词 PBDD/Fs, 分析方法, 环境水平, 来源, 控制。

多溴二苯并-对-二恶英和多溴二苯并呋喃(PBDD/Fs)是三环芳香性化合物, 有75种PBDDs和135种PBDFs。PBDD/Fs具有与多氯二苯并-对-二恶英和多氯二苯并呋喃(PCDD/Fs)相似的物理化学性质、环境行为和生物毒性, 在环境中呈现持久性、生物富集和放大性。有研究认为, 四溴二苯并呋喃(TBDF)在小鼠和大鼠中的半衰期均要比四氯二苯并呋喃(TCDF)长^[1], 显示出2,3,7,8位取代的PBDD/Fs的潜在毒性与PCDD/Fs相当, 有些同类物的毒性甚至高于PCDD/Fs, 应当引起足够重视。近年来, PBDD/Fs由于在环境中的污染水平不断升高而日益受到关注, 其来源和在环境中的存在水平也成为了研究热点。

本文主要讨论了PBDD/Fs的来源及生成机理, 总结了PBDD/Fs的净化分析测试方法的研究进展, 归纳了PBDD/Fs的环境污染水平和特征, 介绍了有关PBDD/Fs的控制方法及国外的政策法规。

1 PBDD/Fs的来源

大量文献表明, 溴代阻燃剂(BFRs)及含BFRs材料的生产、使用和回收处理是环境中PBDD/Fs的主要来源^[2-3], 其它工业热过程, 如电子垃圾拆解、垃圾焚烧和金属冶炼等也是PBDD/Fs的重要排放源^[4-5], 如表1所示。

1.1 BFRs的生产和处理

BFRs产品中存在着PBDD/Fs杂质, 如商品多溴联苯醚PBDEs(BDE-71、79和83)中4—8溴代的PBDFs含量在0.257—49.605 μg·g⁻¹之间^[2]。在十溴联苯醚(deca-BDE)中也发现了同样含量水平的PBDD/Fs(3.4—13.6 μg·g⁻¹), 基于2001年商品deca-DBDE的全球产量计算, 伴随产生的PBDD/Fs量约在0.21—0.78吨之间^[3]。

因为某些废旧塑料中含有一定量的BFRs, 在高温回收过程中可能会产生PBDD/Fs。Hamm等研究了热解回收含PBDEs和Sb₂O₃的聚苯乙烯过程中PBDD/Fs的产生情况, 结果显示有两种2,3,7,8位溴取代的五溴二苯并呋喃(PeBDF)同类物被检出, 浓度范围为50—70 μg·g⁻¹^[6]。

2013年3月6日收稿。

*环保公益性行业科研专项(201309067);国家自然科学基金青年基金项目(21107123)资助。

**通讯联系人, Tel:010-62849172; E-mail: zhengmh@rcees.ac.cn

1.2 电子垃圾拆解

实验室模拟研究表明,电子垃圾拆解过程中会产生较高浓度的 PBDD/Fs^[7-8]。在越南某电子垃圾拆解地,研究者测得室内灰尘中 PBDFs 的浓度范围为 $7.7\text{--}63 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[9], 证明了模拟结果。中国广东贵屿电子垃圾拆解厂附近空气中 PBDD/Fs 的存在水平为 $8.12\text{--}461 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($1.62\text{--}104 \text{ pg TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$)^[10], 2,3,7,8-TBDF 在该地区的浓度为 $3.89\text{--}215 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 远高于日本京都大气中的浓度 ($1.76\text{--}12.1 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)^[11]。中国另一个较大的电子垃圾拆解地区(台州)周边大气中 PBDD/Fs 在夏季和冬季样品中浓度范围为 $3.54\text{--}155 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均 TEQ 浓度分别是 0.22 和 $0.18 \text{ pg TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[12], 与广东贵屿所得到的检测结果相当。可见,电子垃圾拆解会对于周边环境中 PBDD/Fs 的浓度产生较大的影响。

1.3 金属冶炼等工业热过程

随着 PCDD/Fs 排放清单的不断扩充,许多国家和地区的研究者确认金属冶炼过程是 PCDD/Fs 的主要排放源^[5, 13-15]。近年来的研究显示,金属冶炼过程不仅是 PCDD/Fs 的重要排放源,也是 PBDD/Fs 的潜在重要排放源。Wang 等在对台湾钢铁企业周边大气样品进行了分析,得到 PBDD/Fs 的浓度为 $46 \text{ fg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($12 \text{ fg TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$), 分别是农村地区和城市地区的 4 倍和 2 倍^[16]。他们还对台湾钢铁企业中电弧炉炼钢(EAFs)和铁矿石烧结两个工艺过程中 PBDD/Fs 的排放水平进行了研究,发现 PBDD/Fs 在 EAFs、飞灰处置处和铁矿石烧结处的 TEQ 浓度的几何平均值分别为 0.00188 、 0.00157 和 $0.00416 \text{ ng TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[5]。

Du 等研究者对几种工业热过程(包括危险废物焚烧、生活垃圾焚烧、火化厂、铁矿石烧结、电弧炉炼钢、再生铅、再生铝、再生铜和再生锌)中的 PBDD/Fs 的存在水平进行了研究,结果表明 PBDD/Fs 在冶金过程中的浓度范围为 $0.14\text{--}1.5 \text{ ng TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$, 显著地高于其它工业热过程的浓度水平 ($0.010\text{--}0.054 \text{ ng TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$)^[4]。

表 1 PBDD/Fs 的排放源

Table 1 Emission source of PBDD/Fs

基质	PBDD/Fs 浓度范围	参考文献
商品 deca-BDE	$3.4\text{--}13.6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[3]
热解回收含 PBDEs 的聚苯乙烯	$50\text{--}70 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[6]
火灾灰烬	$1\text{--}173 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 电视机箱残余物样品: $14.91 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	[24]
露天焚烧灰烬	$87.2\text{--}1580 \text{ ng TEQ}\cdot\text{kg}^{-1} C_{burned}$	[21]
工业垃圾焚烧烟道气	$18.2 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}, 4.17 \text{ pg TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$; 0.148 (电弧炉炼钢的烟道气), 0.0655 (飞灰处置处烟气) 和 0.399 (铁矿石烧结烟气) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$;	[17]
钢铁冶炼过程中烟道气	固相: $19000 \text{ ng TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 液相: $160000 \text{ ng TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 气相: $57 \text{ ng TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$	[5]
焚烧废弃电路板的固、液和气三相		[8]

1.4 垃圾焚烧和火灾

垃圾焚烧一直是研究 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 生成和排放的重点领域。Wang 等调查了大规模连续运行的生活垃圾焚烧炉(MSWI)、小规模分批处理的生活垃圾焚烧炉以及工业垃圾焚烧炉中 2,3,7,8-PBDD/Fs 的浓度水平,结果显示 2,3,7,8 位溴取代的 PBDD/Fs 在工业垃圾焚烧炉烟道气中的最高含量 ($18.2 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}, 4.17 \text{ pg TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$) 是生活垃圾焚烧炉 ($2.28 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}, 0.557 \text{ pg TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 8 倍以上^[17]。他们还研究了生活垃圾焚烧炉烟道气和灰中 PBDEs、PBDD/Fs 和 PCDD/Fs 的排放特征,其中底灰中的 PBDD/Fs 含量 ($8.11\text{--}52.2 \text{ pg TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 PBDEs 含量 ($20.4\text{--}186 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 均高于飞灰(分别为 $0.0932\text{--}2.02 \text{ pg TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.332\text{--}25.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),这表明 PBDEs 和 PBDD/Fs 在底灰中并没有被完全焚毁,而且 PBDEs 在烟道气和灰渣中的含量比背景大气和土壤高出 3 个数量级^[18]。Lai 等报道了 PBDD/Fs 在两个台湾 MSWI 中的排放因子为 $(0.69 \pm 0.787) \mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$, 约为 PCDD/Fs 排放因子的十分之一 ($(14.4 \pm 5.67) \mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 垃圾)^[19]。

保持垃圾焚烧炉平稳连续的运行可以减少二恶英类等有害物质的产生。Wyrzykowska-Ceradini 等对

生活垃圾焚烧炉正常工况和过渡工况时除尘器前后烟气的 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 浓度变化情况进行了研究,发现这两种污染物在过渡工况时除尘器前后烟气中的浓度会同时增大,其中 PBDDs/Fs 在除尘器前由 $72.7 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 增大到 $700 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,在除尘器后烟气中由 $1.45 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 增大到 $9.53 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[20].

露天焚烧垃圾是 PBDD/Fs 的另一个排放源。2010 年 Gullett 等报道了现场研究露天焚烧家庭废弃物时 PBDD/Fs 的排放因子,平均值为 $0.47 \text{ ng TEQ} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}_{\text{burned}}$ (0.087 — $1.578 \text{ ng TEQ} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}_{\text{burned}}$)^[21]。Aurell 等模拟了焚烧军事废物过程中的 PBDD/Fs 排放情况,得到的排放因子范围为 (3.5 ± 5.6) $\text{ng TEQ} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}_{\text{burned}}$ ^[22]。另一个类似的研究得到小规模露天焚烧军事废物所产生的 PBDD/Fs 的排放因子,所得平均值为 $0.020 \text{ ng TEQ} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}_{\text{burned}}$ ^[23],远低于 Aurell 等的研究,但与露天焚烧家庭废物时的排放水平相当。

Zelinski 等在 1993 年的研究显示,居民楼火灾过后室内灰烬中的 PBDD/Fs 的浓度范围为 1 — $173 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中在一个电视机箱残余物样品中检测到的浓度高达 $14.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[24]。2001 年美国“911 事件”过后,研究人员对于纽约世贸大厦附近的水体、沉积物和下水道污泥中的 PBDD/Fs 等有害物质进行了检测,发现在一些沉积物样品中 PBDD/Fs 的 TEQ 浓度甚至高于 PCDD/Fs^[25]。

由已有研究可以得出如下结论,在 PBDD/Fs 的主要排放源中,与 BFRs 相关的生产和处理过程排放的 PBDD/Fs 浓度最高,电子垃圾拆解居次;生活垃圾焚烧和冶金过程中排放的烟道气浓度相当。但鉴于冶金行业产量巨大,对环境污染的贡献总量也不容忽视,因而其 PBDD/Fs 的排放特征和排放量值得深入研究。

2 溴代二恶英类的检测

PBDD/Fs 通常在环境中的含量很低,其检测属于超痕量分析,检测限 (LOD) 要求在 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ (或 $\text{fg} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 $\text{fg} \cdot \text{g}^{-1}$ (或 $\text{fg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的级别。PBDD/Fs 的检测在国际上属于难点和热点问题,目前还没有标准的检测方法出台。因此,在 PBDD/Fs 的检测过程中需要严格的前处理分离步骤和高灵敏度的精密仪器。表 2 罗列了近年来报道的 PBDD/Fs 的分析方法。

2.1 样品前处理方法

2.1.1 样品提取方法

PBDD/Fs 在不同介质中的提取方法与 PCDD/Fs 基本相同,主要有索氏提取、加速溶剂萃取 (ASE)、超临界流体萃取、液-液萃取和微波辅助提取法等。

索氏提取法是最常用的二恶英类提取方法,因其搭建容易和稳定性高而得到广泛应用,大部分研究者采用甲苯或二氯甲烷作为索氏提取 PBDD/Fs 的溶剂。鉴于 PBDD/Fs 和 PBDEs 等溴代有机物(尤其是 BDE209)容易热解,Wyrzykowska 等建议先用具有低沸点的二氯甲烷提取 3.5 h,然后再用高沸点的甲苯提取 16 h,使得大部分的溴代有机物存在于二氯甲烷组分中(99.7% 的 PBDEs 和 94.1% 的 PBDD/Fs),而甲苯组分中则含有大部分的氯代有机物及少量的 PBDEs 和 PBDD/Fs^[26]。

利用索式提取样品的方法耗时较长,使用之前需要进行至少 6 h 系统清洗(预提),样品提取需要 16—24 h,因此在样品量较大时会严重影响工作效率。近年来 ASE 等自动提取技术在环境监测中得到大量应用。ASE 操作简单,可多通道运行,提取样品的时间可缩短至 1 h 以内,能大大提高工作效率。但是,ASE 价格较高,萃取池的容积也有局限性,不适于提取较大体积的样品。

溴代化合物通常要比氯代化合物更易脱卤,在一定程度上易热解和光解^[27],因此在 PBDD/Fs 提取过程要注意避免紫外光照射以减少其光解反应^[28]。

2.1.2 净化分离方法

PBDD/Fs 的样品净化与分离方法大都参照 PCDD/Fs 的分析方法^[11, 29-30],多采用两步或三步色谱柱,即样品提取液首先经过一根硅胶柱(酸性硅胶柱或复合硅胶柱),再经过活性炭柱、氧化铝柱或弗罗里土柱^[8, 21, 29, 31-32]。

PBDEs 是 PBDD/Fs 样品分析中的最大干扰物,因此在净化过程中要尽量实现与 PBDD/Fs 分离,以避免相同碎片离子的干扰。弗罗里土柱和活性炭柱均可以实现 PBDD/Fs 和 PBDEs 较为彻底的分离^[29, 33]。Wang 等在 2007 年所采用的净化方法则实现了 PBDD/Fs 和 PBDEs 的基线分离,他们依次使用

了酸性硅胶柱、中性氧化铝柱和弗罗里土柱^[34]。Takahashi 等采用两根活性炭柱来分离 PBDD/Fs 和 PBDEs^[35],但是 Wyrzykowska 等指出活性炭柱在净化分离高溴代的 PBDEs 和 PBDD/Fs 时可能存在一些问题,原因是活性炭的空间位阻效应(steric hindrance effect)会导致回收率显著下降^[26]。

PBDD/Fs 也可以借鉴 PCDD/Fs 的自动净化技术,通过使用标准化的多层硅胶柱、碱性氧化铝柱和活性炭柱来减少人工填充色谱柱所带来的操作误差^[26]。然而,活性炭柱的使用可能会导致回收率的下降。Wyrzykowska 等在使用 FMS 自动净化系统净化分离 PBDD/Fs 时免去通过活性炭柱的步骤,发现 PBDD/Fs 的回收率可以达到 53.9%—108.9%,显著高于通过活性炭柱后的回收率(10.4%—35.4%)^[26]。

对于基质含硫的样品,有些研究者采用硝酸银硅胶来去除硫元素^[11,28],但在复合硅胶柱中加入 10% 硝酸银硅胶时会明显地造成 PBDD/Fs 同类物的损失^[29]。许多研究者采用单独或在复合硅胶柱中加入铜粉除硫^[25, 29, 36-37],但由于铜粉在高温下可能会促进 PBDEs 脱溴或环化生成 PBDFs,因此不推荐在索氏提取过程中就加入铜粉^[35]。

表 2 PBDD/Fs 的前处理及仪器方法汇总

Table 2 Pretreatment and instrument method of PBDD/Fs

基质	提取方法	净化方法	仪器分析	进样方式	回收率	参考文献
沉积物	索氏提取 30 g 铜粉加入到 10 g 干底泥中用甲苯提取 24 h)	复合酸性-碱性硅胶柱(10 g 44% 酸性硅胶 (H_2SO_4) + 5 g 2% 碱性硅胶 (KOH))	HRGC/HRMS DB5-HT 30 m × 0.25 mm × 0.1 μm	不分流进样	4—5Br 代 PBDD/Fs 的回收率: 80%—94%	[29]
土壤(台州)	索氏提取 二氯甲烷/正己烷 (3/1)	复合硅胶柱 (4 g 40% 酸性硅胶 + 1 g 硅胶) + 4 mL 浓 H_2SO_4 + 1 g 活性炭修饰硅胶柱	HRGC/HRMS Rxi-5MS 15 m × 0.25 mm × 0.25 μm; GC-MS DB56 m × 0.25 mm × 0.25 μm (OBDF)	不分流进样	4—8Br 代 PBDD/Fs 的回收率: 97% ± 24%	[30]
大气(台州电子垃圾处理厂周边)	加速溶剂萃取 颗粒相: 甲苯; PUP: 正己烷/二氯甲烷(1/1)	复合硅胶柱 + 活性炭硅胶柱	HRGC/HRMS DB-5HT 15 m × 0.1 mm × 0.1 μm	不分流进样	4—7Br 代 PBDD/Fs 的回收率: 38%—124%	[12]
烟道气 (垃圾焚烧)	索氏提取 二氯甲烷 3.5 h, 甲苯, 16 h	FMS 自动净化系统	HRGC/HRMS	不分流进样	4—8Br 代 PBDD/Fs 的回收率: 85.8% ± 14%	[20]
肝脏和蛋(鸽子)	肝脏和蛋: ASE (二氯甲烷); 鱼肉: 索氏提取 (二氯甲烷, 12 h)	浓硫酸处理 + 复合硅胶柱 + 活性炭柱	HRGC/HRMS DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.10 μm	柱上进样	4—7Br 代 PBDD/Fs 的回收率: 50%—120%	[39]
人体组织	索氏提取(二氯甲烷, 6 h)	长酸性硅胶柱 (44% H_2SO_4 酸性硅胶 20 g + 40 g 无水硫酸钠) + 弗罗里土柱	HRGC/HRMS DB-5HT 15 m × 0.25 mm × 0.10 μm	不分流进样	4—5Br 代 PBDD/Fs 的回收率: 57%—95%	[57]

2.2 仪器分析方法

PBDD/Fs 在环境中的检测属于超痕量分析,高分辨质谱仪器可以通过精确单离子检测将低分辨质谱不能区分的干扰物质分离,表现出高选择性。常用的分析 PBDD/Fs 的仪器方法是,气相色谱和高分辨质谱联用(GC/HRMS)法,以及高分辨气相色谱和高分辨质谱联用(HRGC/HRMS)法。HRMS 所配的离子源一般为 EI 源,通常采用选择离子监测(SIM)模式,检测限可达到 $pg \cdot g^{-1}$ (或 $pg \cdot L^{-1}$) 级别^[30]。为了达到分离 PBDFs 和 PBDEs 的目的,HRGC/HRMS 的分辨率通常要在 10000 以上^[26]。

溴代有机物如 PBDEs 和 PBDD/Fs 对高温较敏感,如果色谱(GC)条件不适合,在进样和色谱分离的

过程中均可能发生降解反应。PBDEs 的降解可使 PBDFs 含量升高,对 PBDFs 的定量产生干扰^[38]。当前采用的 GC 进样方式多数是不分流进样(Splitless),进样口的温度范围在 240—300 °C 之间。为了降低 PBDD/Fs 和 PBDEs 热降解的可能性,Watanabe 等研究者推荐使用冷柱头进样技术^[39-40],即样品直接进入色谱柱,省略了样品进入色谱柱前的汽化步骤。对于基质复杂的样品,程序升温进样方式(PTV)可以提高高溴代 PBDD/Fs 的响应。Björklund 等在分析 PBDEs 时发现 PTV 脉冲进样模式与冷柱头进样模式均可以得到较高的回收率^[40]。

为了避免 PBDD/Fs 在色谱柱分离过程中发生降解,研究者通常选用柱长较短(15—30 m)、固定相较薄(0.1 μm)的色谱柱^[5, 9, 29, 40-42]。使用短色谱柱虽然可以提高检测高溴代物质的灵敏度,但是会降低其分离效率^[40],因此,一些研究者采用两根不同长度的色谱柱分别用来分离低溴代(4—6 溴代)和高溴代(7—8 溴代)的 PBDD/Fs^[9],可以得到较好的分离效果和较高的回收率。

综上,PBDD/Fs 的分析方法仍在不断完善中,仍面临着诸多困难。这些困难具体表现在:(1) PBDEs 在 PBDD/Fs 分析过程中的干扰;(2) PBDD/Fs 同位素标记内标的缺乏;(3)一些高溴代的二恶英类容易热解和光解,导致回收率太低不能满足分析质量控制要求。

3 PBDD/Fs 在环境、食品和生物体中的存在水平

3.1 PBDD/Fs 在环境介质、生物体中的水平

3.1.1 大气和沉降物中 PBDD/Fs 的存在水平

大气是二恶英类物质在传输和沉降过程中的重要媒介,随着 PBDD/Fs 污染日益受到关注,研究者对于 PBDD/Fs 在大气中的存在水平进行了研究。结果显示,日本京都 2000—2001 年间大气和干湿沉降中,PBDD/Fs 在空气颗粒相中的含量范围是 0.17—1.2 pg·m⁻³,在气相中的含量范围是 1.1—11 pg·m⁻³,干湿沉降中的含量范围是 130—2200 pg·m^{-2·d}⁻¹,土壤中的含量是 280 pg·g⁻¹。这项研究还发现 PBDD/Fs 的含量水平与 PBDEs 的含量水平有着正相关的关系^[11]。

在中国,相关研究工作也正在进行。Li 等报道了上海城区大气中 PBDD/Fs 的含量,浓度范围是 0.699—1.358 pg·m⁻³(0.147—3.041 pg I-TEQ·m⁻³),与日本京都大气的水平相当^[43]。Ren 等对广州地区大气干湿沉降随季节性变化的规律进行了报道,沉降物中 PBDD/Fs 的浓度年度变化范围是 36—51 pg·m^{-2·d}⁻¹,相应 TEQ 值的范围是 7.9—11.3 pg·m^{-2·d}⁻¹;雨季收集的沉降物中 PBDD/Fs 浓度是旱季收集的沉降物的 2—4 倍;降水和温度与 PBDD/Fs 的沉降量呈正相关的关系^[44]。图 1 显示了近年来文献所报道的 PBDD/Fs 在大气中的存在水平。电子垃圾拆解地广东贵屿和浙江台州的周边空气中 PBDD/Fs 的浓度要远远高于一般大型城市,给周边生态环境和居民的身体健康带来很大的隐患。

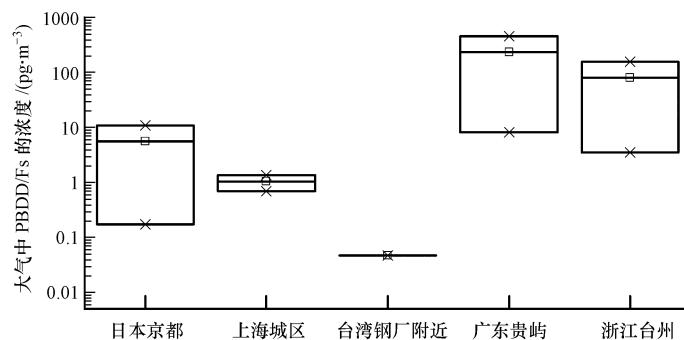


图 1 大气中 PBDD/Fs 的存在水平

Fig. 1 Levels of PBDD/Fs in atmosphere

研究者对人类可能通过直接接触等途径摄入 PBDD/Fs 展开了研究。Suzuki 等对人们在日常生活中接触 PBDD/Fs 的水平进行了研究,选取了日本家庭和办公室的室内灰尘作为样本,家庭灰尘中总 PBDD/Fs 的浓度范围是 0.61—7.70 ng·g⁻¹(中位值是 1.80 ng·g⁻¹),办公室灰尘中的浓度范围是 1.00—8.80 ng·g⁻¹(中位值是 2.50 ng·g⁻¹)^[45]。宾馆灰尘中 PBDD/Fs 浓度在 0.74—6.30 ng·g⁻¹之间(中位值 3.80 ng·g⁻¹),与日本家庭和办公室灰尘的浓度相当^[46]。Tue 等所调查的越南一家电子垃圾拆

解厂室内灰尘中 PBDD/Fs 的浓度是 $7.70\text{--}63.00 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[9], 远高于日本家庭、办公室和宾馆内的灰尘。Ma 等在中国东部一个电子垃圾拆解厂的室内灰尘中也检测到了高达 $89.60\text{--}143.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 PBDD/Fs^[30]。以上研究充分说明电子垃圾拆解点的工人是长期暴露在较高浓度 PBDD/Fs 中的主要人群之一,亟需加强对工人的劳动保护,进一步规范对电子垃圾处理的管理。

3.1.2 土壤、水体和沉积物中 PBDD/Fs 的存在水平

近年来,关于 PBDD/Fs 在土壤、水体和沉积物中存在水平的报道也在增多。Ma 等检测到电子垃圾拆解地附近的土壤中 PBDD/Fs 的浓度范围为 $716\text{--}800000 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($46.30\text{--}3680 \text{ pg TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$), 综合化工厂附近土壤为 $\text{ND}\text{--}427 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{ND}\text{--}3.93 \text{ pg TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$), 铜矿场附近土壤为 $\text{ND}\text{--}8.94 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{ND}\text{--}6.25 \text{ pg TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$), 但在城市、农村和农田的土壤中均未检测到 PBDD/Fs 存在^[30]。

有研究者从电子垃圾处理厂附近河流沉积物中检测到微量的 PBDFs ($0.025\text{--}0.92 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重), 其中 PBDDs 的含量低于检测限^[34]。Ren 等在珠江支流东河表层底泥中测得 PBDD/Fs 含量是 $0.32\text{--}110 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重 (平均值是 $13.00 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重), 对应的 TEQ 值为 $0.087\text{--}18 \text{ pg TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值是 $2.00 \text{ pg TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$)^[47]。Zhou 等对于太湖表层底泥中 PBDD/Fs 的含量进行了检测, 浓度范围是 $0.16\text{--}1.60 \text{ pg TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均浓度 $0.52 \text{ pg TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$)^[48], 与 Wang 和 Ren 等报道的河流底泥浓度处于同一数量级。还有研究人员发现,香港和韩国表层海洋底泥中 PBDD/Fs 的浓度水平通常要比 PCDD/Fs 低 1—2 个数量级,而在韩国底泥中 PBDFs 的浓度要高于 PBDDs^[37]。

可见,PBDD/Fs 已经广泛存在于环境介质中,电子垃圾拆解、垃圾焚烧厂等工业热过程的会明显影响周边环境中 PBDD/Fs 的浓度。随着含有 BFRs 的家用电器和办公用品的大量使用,室内空气和灰尘也是使人类暴露于 PBDD/Fs 中的重要因素。

3.2 生物体和食品中 PBDD/Fs 的存在水平

现有的文献报道普遍认为生物体可以通过食物摄入 PBDD/Fs,并可能通过食物链进行富集和放大,因此研究 PBDD/Fs 在生物体中存在的水平,对于评估其污染现状有着重要意义。

3.2.1 生物体和食品中 PBDD/Fs 的存在水平

目前 PBDD/Fs 在生物体和食品中存在水平的研究尚处于起步阶段,现有的报道主要集中在水生生物体。Watanabe 等在日本鸬鹚的肝脏组织、蛋中检测到了 PBDD/Fs,其中肝脏中的含量范围是 $21\text{--}470 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 脂重,蛋中的含量范围是 $31\text{--}160 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$,同片水域鱼体内(整体混匀)PBDD/Fs 的含量为 $20 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[39]。

研究者对波罗的海的海产品中溴代污染物的存在水平做了长期深入的研究。2005 年在波罗的海的蓝贻贝中检测到 PBDDs,发现其同类物以三溴二苯并-对-二恶英 (triBDD) 为主,含量是 $170 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 脂重^[49]。2007 年他们对波罗的湾、波罗的海和瑞典西海岸等地海产品(鱼和贝类)和海水中的二至四溴代的 PBDDs 进行了检测,结果显示在海水和淡水鱼样本中的浓度均低于检测限,而在样本中的海鱼、贻贝、海蟹和海虾中的浓度分别是 $0.01\text{--}51 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $24\text{--}4100 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $10 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.90 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重^[50]。TriBDD 在更低等的生物体内,如波罗的海的红水藻中的浓度约是 $45 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[51],海绵中浓度范围为 $1\text{--}80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,约是 2,3,7,8-TCDD 浓度的 25000 倍^[52]。同时,他们还对 1990—2005 年间波罗的海鱼类的 PBDDs 浓度进行了跟踪研究,发现 PBDDs 在鱼类中的含量随着时间变化并没有表现出明显的趋势,却在连续两年之间出现了较大波动(约有 160 倍的差异),由此推测溴代污染物尤其是 PBDDs 在海水中的半衰期相对较短,其中含有相邻氢原子的 1,3,6,8-tetraBDD 和 1,3,7,9-tetraBDD 的半衰期要比其它的 PBDDs 长^[53]。

然而,Fernandes 等研究者发现几种海产品中 PBDFs 的浓度通常要比 PBDDs 高,只有在牡蛎中 2,3,7-TriBDD 是主要的浓度贡献同类物。结果显示牡蛎和贻贝的污染水平较高,牡蛎的 2,3,7-TriBDD 浓度尤其高,最高达到 $14.50 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[54]。Ashizuka 等对日本 3 个地区的鱼类中溴代污染物进行了研究,结果显示 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF 是浓度最大同类物,在 7 个鱼类样品中的浓度范围是 $0.10\text{--}25.60 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$;而 PBDD/Fs 在鱼类中的 TEQ 浓度范围是 $0.001\text{--}0.256 \text{ ng TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$,推测其可能来源于周边的工业排放^[41]。

Fernandes 等对爱尔兰食品中的 PBDD/Fs 的动物来源做了调查,食品样本包括牛奶、鸡蛋、牛肉(脂

肪)、猪、羊、家禽等的肉和肝脏,结果显示 PBDD/Fs 的毒性当量范围是 0.09—3.50 ng TEQ·kg⁻¹^[55].

3.2.2 PBDD/Fs 在人体中的存在水平

目前为止,关于人体在 PBDD/Fs 中暴露水平的报道还比较少见。Zober 等在 1992 年从职业暴露人群的血液中发现有 PBDD/Fs 的存在^[56]。Choi 在 2003 年首次报道了日本人体脂肪中 PBDD/Fs 的存在水平,研究发现有 3 种 PBDD/F 的同类物(2,3,7,8-TeBDD、2,3,7,8-TeBDF 和 2,3,4,7,8-PeBDF)在人体脂肪组织中存在;1970 年和 2000 年的浓度中位值(范围)为:5.10(3.40—8.30) 和 3.40(1.90—5.30) pg·g⁻¹ 脂重^[57]。Kotz 等在几个国家的母乳样品中检测到了 PBDD/Fs,TEQ 平均浓度是空白样品的 2—3 倍;母乳中 PBDD/Fs 的主要同类物是 2,3,7,8-TBDF 和 2,3,4,7,8-PeBDF,其中前者几乎在所有样品中都有检出。2,3,7,8-TBDD、1,2,3,7,8-PeBDD、1,2,3,7,8-PeBDF 和 1,2,3,4,7,8-HxBDF 在一些样品中也可检测到^[58]。

2010 年, Jogsten 等检测了人体脂肪和血清中 PBDD/Fs 的含量,结果显示 2,3,7,8-TeBDF 是最高浓度的同类物,范围为 0.27—2.4 pg·g⁻¹ 脂重,然后是 1,2,3,7,8-PeBDF(0.23—0.89 pg·g⁻¹)、2,3,4,7,8-PeBDF(0.44—0.54 pg·g⁻¹) 和 2,7/2,8-DiBDF(0.19—0.30 pg·g⁻¹)。PBDDs 均低于检测限(<0.02—<0.21 pg·g⁻¹)。PBDD/Fs 毒性当量范围为(0.20—0.80 pg TEQ·g⁻¹),是 PCDD/Fs 毒性当量(5—18 pg TEQ·g⁻¹)的 1%—15%^[42]。

现有文献报道的生物体中 PBDD/Fs 浓度水平如图 2 所示。从图 2 中可以看出,海洋低等生物如贝类和藻类中的 PBDD/Fs 的含量最高,鱼类中的 PBDD/Fs 的含量也略高于人体组织和水鸟。海洋生物体内存在的主要是低溴代的 PBDDs,现有的文献报道表明其主要来源于自然界^[53],Malmvärn 等的研究也揭示了海洋中低溴代 PBDDs 来源于生物合成而非人类活动^[51]。

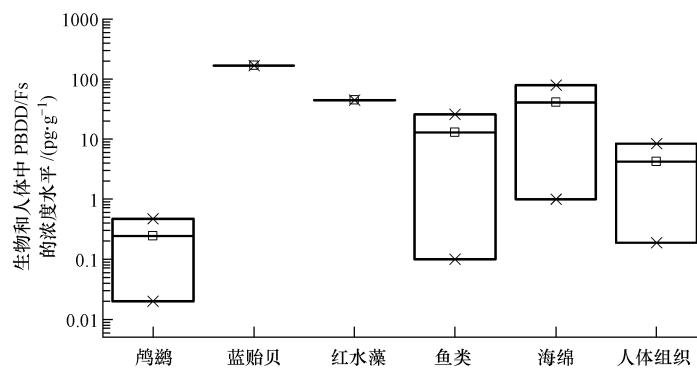


图 2 生物和人体中 PBDD/Fs 的含量

Fig. 2 Levels of PBDD/Fs in organism and human beings

4 PBDD/Fs 的生成机制和控制措施

4.1 PBDD/Fs 的生成机制

大量研究表明,自然界存在的 PBDD/Fs 大部分是人类活动非故意产生的一类副产物,它们可以通过化学反应、光化学反应或者是高温或焚烧过程中的前生体反应和从头合成反应(de novosynthesis)生成。实际热过程中 PBDD/Fs 的生成途径非常复杂,在氧、碳源、溴源以及有合适的高温区间存在的情况下,PBDD/Fs 具有与 PCDD/Fs 相似的生成机制^[59]。

4.1.1 工业热过程中 PBDD/Fs 的生成机制

(1) 焚烧和热解 BFRs 过程

加热含 BFRs 的废物生成 PBDD/Fs 的过程可以分为 4 种情况:高温高压过程、热解/裂解过程、不充分燃烧过程和可控燃烧过程^[59]。在高温高压下生产或回收 BFRs 时,PBDD/Fs 可由 PBDEs 等前生体物质通过简单的消去反应生成;在不充分燃烧(比如火灾)或是热解/裂解过程中,PBDD/Fs 容易通过前生体反应生成^[59]。大量的实验结果证实了热解或焚烧 BFRs 可以生成 PBDD/Fs^[60-61]。许多 BFRs 物质,诸如多溴联苯醚(PBDEs)、四溴双酚 A(TBBP-A)和六溴环十二烷等,均被认为是 PBDD/Fs 的前生体物

质^[59]. 在可控燃烧条件下,BFRs 等前生体物质会在高温下被彻底分解为 HBr、CO₂ 和 H₂O, 产物中存在的 PBDD/Fs 主要是由从头合成反应生成。

实验表明, 过渡金属氧化物(如 Sb₂O₃ 等)会促进 PBDD/Fs 的生成, 纯 BFRs 在高温条件下生成 PBDFs 的最佳温度区间是 600—900 ℃, 而在加入高分子聚合物或 Sb₂O₃ 后, 生成 PBDFs 的最佳温度降到了 400 ℃^[62]. 另外, 金属、水、氧以及焚烧设备的类型等都可能会影响 PBDD/Fs 的生成量和生成特征^[33].

(2) 金属冶炼过程

有关金属冶炼过程中 PBDD/Fs 的生成机制的研究尚处于起步阶段, 文献报道较少。在金属冶炼过程中, 温度在大部分时段处于较高水平(>800 ℃), PBDD/Fs、PBDEs 和溴酚等在此高温下大部分被彻底分解, 使得 PBDD/Fs 不易通过前生体途径生成, 由此可推断在诸如此类的过程中 de novo 合成反应占主导地位。

4.1.2 环境转化过程中 PBDD/Fs 的生成机制

在海洋环境中, 由 OH-PBDE 光化学反应生成 PBDDs 是可能途径之一。Steen 等利用 OH-PBDE 和 OH-PBCDE 在水溶液中和利用北纬 45° 室外阳光照射合成了 PBDDs 和 PBCDDs, 生成量在 0.7%—3.6% 之间, 并伴随产生了大量的 6-OHBDE47^[63]. Arnoldsson 等的研究显示, 自然界中含量最多的同类物(如 1,3,7-tribD 和 1,3,8- triBDD)可以由 OH-BDEs(如 OH-BDE 47 和 OH-BDE 68)在海洋环境中发生光化学反应, 产量可达到百分之几的范围。然而, 1,3,6,8-tetraBDD 和 1,3,7,9-tetraBDD 在海洋鱼类中存在浓度较高的同类物却没有生成^[64].

Arnoldsson 等对溴代过氧化酶(Bromoperoxidase)催化 2,4,6,-三溴酚生成与自然环境相关的 PBDDs 进行了研究, 发现 2,4,6-三溴酚可以通过直接缩合反应生成 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 级的 1,3,6,8-TeBDD. 其它的同类物如 1,3,7,9-TeBDD、1,2,4,7-TeBDD、1,2,4,8-TeBDD、1,3,7-TrBDD 和 1,3,8-TrBDD 等也有生成但产量较低^[65].

4.2 PBDD/Fs 的控制措施

关于如何削减和控制 PBDD/Fs 排放的研究和报道比较鲜见, 大多数的研究都集中在对 PCDD/Fs 的控制上。由于 PBDD/Fs 和 PCDD/Fs 的生成条件和机制相似, 因此控制 PCDD/Fs 的措施有可能同时控制 PBDD/Fs 的生成。

许多研究者认为在生活垃圾焚烧系统中, 通过在焚烧炉的炉膛燃烧区或尾部烟气控制装置中加入碱性添加剂(如 CaO、CaCO₃、Ca(OH)₂ 和 MgO 等)粉末吸收烟气中的 HCl、HBr 和 HF 等, 可以降低二恶英类的排放^[66-68].

在电子废弃物处置过程中, PBDD/Fs 的排放控制也逐渐受到重视。Blazso 等在对废弃印刷线路板中阻燃聚合物的热解和脱溴动力学的研究中发现, 将溴代聚苯乙烯与 NaOH 和碱性沸石共裂解时, 二溴苯乙烯和三溴苯乙烯的产量显著减少; 而将溴代环氧树脂与 NaOH 共裂解时, 会促进溴化甲烷的转化并抑制溴酚的产生^[69]. Lai 等在高温热解印刷线路板(PCB)工艺过程的二燃室和尾气处理系统中加入 CaO(质量比 CaO:PCB/1:1), 发现 CaO 的加入减少了飞灰中 PBDD/Fs 的生成。在温度为 850—1200 ℃ 时, PBDD/Fs 在飞灰和烟气中的总排放因子大约减少了 50%^[70]. 由上可见, 碱性物质的添加对电子垃圾热解过程中 PBDD/Fs 的生成有一定的抑制作用。

有氧环境在 PBDD/Fs 生成过程中起着重要作用, 而电子垃圾的快速裂解过程处于无氧环境中, 使得 PBDD/Fs 不容易生成^[71]. Liu 等在最近的研究中采用生物燃料和电子垃圾共同高温裂解, 其中大于 90% (湿重) 的溴化物在裂解油和碳化物中被富集并收集进行后续处理, PBDD/Fs 在所有的产品中均未检测到, 推测可能是裂解中的还原性氛围阻止了 PBDD/Fs 的生成^[72].

近年来, 随着 PBDD/Fs 在环境介质、生物和人体组织中存在报道的涌现, PBDD/Fs 的潜在危害日益受到重视, 但专门针对控制和管理 PBDD/Fs 排放的政策法规还鲜有报道。《德国化学品禁用法(German Chemical Prohibition Decree)》(针对化工产品中的 PBDD/Fs 的含量)和美国 EPA 的《美国有毒物质控制行动(American Toxic Substance Control Act)》是为数不多的政策法规的代表^[33], 如表 3 所示。

表3 德国化学品禁用法中规定的PBDD/Fs限值

Table 3 Threshold values of PBDD/Fs according to German chemical Prohibition decree

	单体	限值
Group 1	2,3,7,8-TeBDD	总和≤1 μg·kg⁻¹
	1,2,3,7,8-PeBDD	
	2,3,7,8-TeBDF	
Group 2	2,3,4,7,8-PeBDF	总和≤5 μg·kg⁻¹
	1,2,3,4,7,8-HxBDD	
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	
	1,2,3,7,8-PeBDF	

5 结论与展望

从国内外对于PBDD/Fs分析方法的研究进展来看,PBDD/Fs的分析方法仍在完善阶段。目前,在分析过程中存在的高溴代PBDD/Fs回收率较低等问题,随着色谱柱技术的发展和前处理方法的优化或可以得到较好解决。

世界范围内对无意产生的PBDD/Fs来源研究还比较少,远没有PCDD/Fs广泛。已有的文献报道显示PCDD/Fs的排放来源也可能是PBDD/Fs的排放来源,甚至在有些来源中PBDD/Fs的含量要高于PCDD/Fs的含量^[73]。因此,准确识别和评估PBDD/Fs的来源也应是今后研究工作的重点。

目前,对于PBDD/Fs在环境介质、生物和人体中的存在水平和环境风险的评估的研究尚不充分,今后在研究PBDD/Fs的环境行为的同时,还应当加大力度研究PBDD/Fs在生物和人体中的暴露水平,科学评估PBDD/Fs的环境风险。

参 考 文 献

- [1] Birnbaum Linda S, Staskalb Daniele F, Diliberto Janet J, et al. Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs) [J]. Environment International, 2003, 29:855-860
- [2] Hanari N, Okazawa T, Guruge K, et al. Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40:4400-4405
- [3] Ren Man, Peng Ping'an, Cai Ying, et al. PBDD/F impurities in some commercial deca-BDE [J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 1375-1380
- [4] Du Bing, Zheng Minghui, Huang Yeru, et al. Mixed polybrominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in stack gas emissions from industrial thermal processes [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44:5818-5823
- [5] Wang Lin-Chi, Wang Ya-Fen, Ghsy Hsing-Chen, et al. Characterizing the emissions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) from metallurgical processes [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44:1240-1246
- [6] Hamm Stephen, Strikkeling Matthias, Ranken Paul F, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers and PBDD/Fs during the recycling of high impact polystyrene containing decabromodiphenyl ether and antimony oxide [J]. Chemosphere, 2001, 44:1353-1360
- [7] Schlummer Martin, Gruber Ludwig, Maurer Andreas, et al. Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management [J]. Chemosphere, 2007, 67:1866-1876
- [8] Duan Huabo, Li Jinhu, Liu Yicheng, et al. Characterization and inventory of PCDD/Fs and PBDD/Fs emissions from the incineration of waste printed circuit board [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45:6322-6328
- [9] Tue Nguyen M, Suzuki Go, Itakashi Shin, et al. Evaluation of dioxin-like activities in settled house dust from Vietnamese E-waste recycling sites: Relevance of polychlorinated/brominated dibenzo-p-dioxin/furans and dioxin-like PCBs [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44:9195-9200
- [10] Li Huiru, Yu Liping, Sheng Guoying, et al. Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41:5641-5646
- [11] Hayakawa Kenichi, Takatsuki Hiroshi, Watanabe Isao, 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, 57:343-356
- [12] Zhang Ting, Huang Ye-Ru, Chen She-Jun, 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]. J Environ Monit, 2012, 14:3156-3163
- [13] Xhrouet Céline, De Pauw Edwin. Formation of PCDD/Fs in the Sintering Process: Influence of the raw materials [J]. Environ Sci

- Technol, 2004, 38:4222-4226
- [14] Aries Eric, Anderson David R, Fisher Raymond, et al. PCDD/F and "Dioxin-like" PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK [J]. Chemosphere, 2006, 65:1470-1480
- [15] Chiu Jui-Chi, Shen Yun-Hwei, Li Hsing-Wang, et al. Emissions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from an electric arc furnace, secondary aluminum smelter, crematory and joss paper incinerators [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2011, 11:13-20
- [16] Wang L C, Tsai C H, Chang-Chien G P, et al. Characterization of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in different atmospheric environments [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42 (1):75-80
- [17] Wang Lin-Chi, Chang-Chien Guo-Ping. Characterizing the emissions of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from municipal and industrial waste incinerators [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41:1159-1165
- [18] Wang Lin-Chi, Hsi Hsing-Cheng, Wang Ya-Fen, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) in municipal solid waste incinerators [J]. Environmental Pollution, 2010, 158 (1): 1595-1602
- [19] Tu Li-Kai, Wu Yee-Lin, Wang Lin-Chi, et al. Distribution of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in a coal-fired power plant and two municipal solid waste incinerators [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2011, 11: 596-615
- [20] Wyrzykowska-Ceradini Barbara, Gullett Brian K, Tabor Dennis, et al. PBDDs/Fs and PCDDs/Fs in the raw and clean flue gas during steady state and transient operation of a municipal waste combustor [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45:5853-5860
- [21] Gullett Brian K, Wyrzykowska Barbara, Grandesso Emanuela, et al. PCDD/F, PBDD/F, and PBDE emissions from open burning of a residential waste dump [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44:394-399
- [22] Aurell Johanna, Gullett Brian K, Yamamoto Dirk. Emissions from open burning of simulated military waste from forward operating bases [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46:11004-11012
- [23] Brian D Woodall, Dirk P Yamamoto, Brian K Gullett, et al. Emissions from small-scale burns of simulated deployed U.S. military Waste [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46:10997-11003
- [24] Zelinski V, Lorenz W, Bahadir M. Brominated flame retardants and resulting PBDD/Fs in accidental fire residues from private residences [J]. Chemosphere, 1993, 27 (8):1519-1528
- [25] Litten Simon, Mcchesney Dennis J, Hamilton M C, et al. Destruction of the World Trade Center and PCBs, PBDEs, PCDD/Fs, PBDD/Fs, and chlorinated Biphenylenes in water, sediment, and sewage sludge [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37:5502-5510
- [26] Wyrzykowska Barbara, Tabor Dennis, Gullett Brian K. Same-sample determination of ultratrace levels of polybromodiphenylethers, polybromodibenzo-*p*-dioxins/furans, and polychlorodibenzo-*p*-dioxins/furans from combustion flue gas [J]. Anal Chem, 2009, 81: 4334-4342
- [27] Onodera Jun, Ueda Yoshihisa, Choi Jea-won, et al. Study of thermal decomposition at a GC injector in an analysis of PBDDs/PBDFs by high-resolution GC/MS [J]. Bunseki Kagaku, 2003, 52 (7): 505-512
- [28] Nose Kazutoshi, Hashimoto Shunji, Takahashi Shin, et al. Degradation pathways of decabromodiphenyl ether during hydrothermal treatment [J]. Chemosphere, 2007, 68:120-125
- [29] Choi Jae-Won, Onodera Jun, Kitamura Kimiyoshi, et al. Modified clean-up for PBDD, PBDF and PBDE with an active carbon column-Its application to sediments [J]. Chemosphere, 2003, 53:637-643
- [30] Ma Jing, Addink Rudolf, Yu Sehun, et al. Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in soil, vegetation, workshop-floor dust, and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in eastern China [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43:7350-7356
- [31] Wang Mao-Sung, Chen Shui-Jen, Huang Kuo-Lin, et al. Determination of levels of persistent organic pollutants (PCDD/Fs, PBDD/Fs, PBDEs, PCBs, and PBBs) in atmosphere near a municipal solid waste incinerator [J]. Chemosphere, 2010, 80:1220-1226
- [32] Chang Shun-Shiang, Lee Wen-Jhy, Wang Lin-Chi, et al. Influence of the southeast Asian biomass burnings on the atmospheric persistent organic pollutants observed at near sources and receptor site [J]. Atmospheric Environment, 2012, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.074>
- [33] Ebert J, Bahadir M. Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress [J]. Environment International, 2003, 29:711-716
- [34] Wang Dongli, Jiang Guibin, Cai Zongwei. Method development for the analysis of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and diphenyl ethers in sediment samples [J]. Talanta, 2007, 72:668-674
- [35] Takahashi Shin, Sakai Shin-ichi, Watanabe Isao. An intercalibration study on organobromine compounds: Results on polybrominated diphenylethers and related dioxin-like compounds [J]. Chemosphere, 2006, 64:234-244
- [36] Suzuki Go, Someya Masayuki, Takahashi Shin, et al. Dioxin-like activity in Japanese indoor dusts evaluated by means of *in vitro* baioassay and instrumental analysis: Brominated dibenzofurans are an important contributor [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44 (21):8330-8336
- [37] Terauchi Hidenori, Takahashi Shin, Lam Paul K S, et al. Polybrominated, polychlorinated and monobromo-polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in marine surface sediments from Hong Kong and Korea [J]. Environmental Pollution, 2009, 157:724-730
- [38] Hagberg Jessika. Analysis of brominated dioxins and furans by high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry [J].

- Journal of Chromatography A, 2009, 1216:376-384
- [39] Watanabe Kiyohiko, Senthilkumar Kurunthachalam, Masunaga Shigeki, et al. Brominated organic contaminants in the liver and egg of the common cormorants (*phalacrocoraxcarbo*) from Japan [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38:4071-4077
- [40] Björklund Jonas, Tollbäck Petter, Hiärne Christian, et al. Influence of the injection technique and the column system on gas chromatographic determination of polybrominated diphenyl ethers [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1041:201-210
- [41] Ashizuka Yuki, Nakagawa Reiko, Hori Tsuguhide, et al. Determination of brominated flame retardants and brominated dioxins in fish collected from three regions of Japan [J]. Mol Nutr Food Res, 2008, 52:273-283
- [42] Jörgen Ingrid Ericson, Hagberg Jessika, Lindström Gunilla, et al. Analysis of POPs in human samples reveal a contribution of brominated dioxin to 15% of the total dioxin TEQ [J]. Chemosphere, 2010, 78:113-120
- [43] Li Huiru, Feng Jiali, Sheng Guoying, et al. The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2008, 70:576-583
- [44] Ren Man, Zhou Lin, Peng Ping'an, et al. Atmospheric deposition of polybrominated dibenz-p-dioxins and dibenzofurans in Guangzhou, China: Seasonal variations and sources [J]. J Environ Monit, 2011, 13: 2880-2885
- [45] Suzuki G, Nose K, Takigami H, et al. PBDEs and PBDD/Fs in house and office dust from Japan [J]. Organohalog Compd, 2006, 66: 1843-1846
- [46] Takigami Hidetaka, Suzuki Go, Hirai Yasuhiro, et al. Flame retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan [J]. Environment International, 2009, 35:688-693
- [47] Ren M, Peng P A, Chen D Y, et al. PBDD/Fs in surface sediments from the East River, China [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2009, 83:440-443
- [48] Zhou Lin, Li Huiru, Yu Zhiqiang, et al. Chlorinated and brominated dibenz-p-dioxins and dibenzofurans in surface sediment from Taihu Lake, China [J]. J Environ Monit, 2012, 14:1935-1942
- [49] Malmvärn Anna, Zebuhr Yngve, Jensen Soren, et al. Identification of polybrominated dibenz-p-dioxins in blue mussels (*Mytilus edulis*) from the Baltic Sea [J]. Enviro Sci Technol, 2005, 39:8235-8242
- [50] Haglund Peter, Malmvärn Anna, Bergek Sture, et al. Brominated dibenz-p-dioxins: A new class of marine toxins [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41:3069-3074
- [51] Malmyärn Anna, Zebühr Yngve, Kautsky Lena, et al. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers and polybrominated dibenz-p-dioxins in red alga and cyanobacteria living in the Baltic Sea [J]. Chemosphere, 2008, 72:910-916
- [52] Ungr Maria, Splund Lil Emora, Haglund Peter, et al. Polybrominated and mixed brominated/chlorinated dibenz-p-dioxins in sponge (*Ephydatia fluviatilis*) from the Baltic Sea [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43:8245-8250
- [53] Haglund Peter, Lofstrand Karin, Malmvärn Anna, et al. Temporal variations of polybrominated dibenz-p-dioxin and methoxylated diphenyl ether concentrations in fish revealing large differences in exposure and metabolic stability [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44:2466-2473
- [54] Fernandes Alwyn, Mortimer David, Gem Martin, et al. Brominated dioxins (PBDD/Fs) and PBDEs in marine shellfish in the UK [J]. Food Additives and Contaminants, 2009, 26(6):918-927
- [55] Fernandes A R, Tlustos C, Smith F, et al. Polybrominated diphenylethers (PBDEs) and brominated dioxins (PBDD/Fs) in Irish food of animal origin [J]. Food Additives and Contaminants: Part B, 2009, 2:86-94
- [56] Zober M A, Ott M G, Papke O, et al. Morbidity study of extruder personnel with potential exposure to brominated dioxins and furans II. Results of blood monitoring and immunological tests [J]. Br J Ind Med, 1992, 49:532-544
- [57] Choi Jae-Won, Fujimaki Susumu, Kitamura Kimiyoshi, et al. Polybrominated dibenz-p-dioxins, dibenzofurans, and diphenyl ethers in Japanese human adipose tissue [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37 (5):817-821
- [58] Kotz Alexander, Malisch Rainier, Kypke Karin, et al. PBDE, PBDD/F and mixed chlorinated-brominated PXDD/F in pooled human milk samples from different countries [J]. Organohalogen Compounds, 2005, 67:1540-1544
- [59] Roland Weber, Bertram Kuch. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans [J]. Environment International, 2003, 29:699-710
- [60] Dumler R, Lenoir D, Thoma H, et al. Thermal formation of polybrominated dibenzofurans and dioxins from decabromodiphenylether flame retardants: Influence of antimony (III) oxide and the polymer matrix [J]. Chemosphere, 1990, 20:1867-1873
- [61] Sakai S, Watanabe J, Honda Y, et al. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts [J]. Chemosphere, 2001, 42:519-531
- [62] Luijk Ronald, Wever Han, Olie Kees, et al. The influence of the polymer matrix on the formation of polybrominated dibenz-p-dioxins (PBDDs) and polybrominated dibenzofurans (PBDFs) [J]. Chemosphere, 1991(23): 1173-1183
- [63] Steen Peter O, Grandbois Matthew, McNeill Kristopher, et al. Photochemical formation of halogenated dioxins from hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) and chlorinated derivatives (OH-PBCDEs) [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 4405-4411
- [64] Arnoldsson Kristina, Andersson Patrik L, Haglund Peter. Formation of environmentally relevant brominated dioxins from 2,4,6,-tribromophenol via bromoperoxidase-catalyzed dimerization [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46:7239-7244
- [65] Arnoldsson Kristina, Andersson Patrik L, Haglund Peter. Photochemical formation of polybrominated dibenz-p-dioxins from environmentally abundant hydroxylated polybrominated diphenyl ethers [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46:7567-7574

- [66] Shemwell Brooke, Atal Ajay, Levendis Yiannis A, et al. A laboratory investigation on combined in-furnace sorbent injection and hot flue-gas filtration to simultaneously capture SO_2 , NO_x , HCl, and particulate emissions [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34 (22):4855-4866
- [67] Fujita Satoru, Ogawa Naoyuki, Yamasaki Tomio, et al. A new sorbent, hydrogarnet, with purging HCl gas at high temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 102:99-104
- [68] Liu Wenbin, Zheng Minghui, Zhang Bing, et al. Inhibition of PCDD/Fs formation from dioxin precursors by calcium oxide [J]. Chemosphere, 2005, 60:785-790
- [69] Blazso M, Czegey Zs, Csoma Cs. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 64:249-261
- [70] Lai Yi-Chieh, Lee Wen-Jhy, Li Hsing-Wang, et al. Inhibition of polybrominated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran formation from the pyrolysis of printed circuit boards [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41:957-962
- [71] Yu Wanni, Hu Jingtian, Xu Fei, et al. Mechanism and direct kinetics study on the homogeneous gas-phase formation of PBDD/Fs from 2-BP, 2,4-DBP, and 2,4,6-TBP as precursors [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45:1917-1925
- [72] Liu Wu-Jun, Tian Ke, Jiang Hong, et al. Preparation of liquid chemical feedstocks by co-pyrolysis of electronic waste and biomass without formation of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins [J]. Bioresource Technology, 2013, 128:1-7
- [73] Du Bing, Zheng Minghui, Tian Honghai, et al. Occurrence and characteristics of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in stack gas emissions from industrial thermal processes [J]. Chemosphere, 2010, 80:1227-1233

Emission sources, analysis and current pollution status of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and polybrominated dibenzofurans(PBDD/Fs)

*LI Sumei ZHENG Minghui** *LIU Guorui LIU Wenbin WANG Mei*
 (State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences,
 Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

ABSTRACT

Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and polybrominated dibenzofurans (PBDD/Fs), widely existing in environment and organism, have similar structure and toxicity to PCDD/Fs. Emission levels and formation mechanism of PBDD/Fs in production and recycling of BFRs, electronic waste dismantling and thermal treatment, waste incineration and metal smelting processes are discussed in the article. High levels of PBDD/Fs were found in BFRs products, which ranged from 0.257 to $49.605 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The TEQ values of PBDD/Fs measured in gas and solid phases in waste treatment were 57 and $19000 \text{ ng TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. In the metal smelting processes, levels of PBDD/Fs ranged from 0.14 to $1.5 \text{ ng TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$ in stack gas. The review also presents a summary of advances in purification and separation methods as well as instrument analysis methods for PBDD/Fs monitoring challenges. Influence factors and solutions of precisely quantifying PBDD/Fs are presented. Reports on the levels of PBDD/Fs in current environment, organism and food supplies are concluded. It is found that electronic waste dismantling and waste incineration could cause obvious pollution in the surrounding environment and human beings. Besides, an introduction of control measures, polices and regulations on PBDD/Fs is presented.

Keywords: PBDD/Fs, analysis, environmental occurrence, emission source, control measures.