

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20191015001

刘芸, 赵旭, 熊涵磊, 等. 化学品足迹法筛查电镀行业潜在高风险化学品[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(3): 184-194

Liu Y, Zhao X, Xiong H L, et al. Application of chemical footprint method in screening of potential high-risk chemicals in electroplating industry [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(3): 184-194 (in Chinese)

化学品足迹法筛查电镀行业潜在高风险化学品

刘芸*, 赵旭, 熊涵磊, 胡小英, 王炜, 胡国成, 温勇

生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 广州 510655

收稿日期: 2019-10-15 录用日期: 2020-06-28

摘要: 现代工业化学品带来了大量潜在的生态环境风险。目前, 国内对工业化学品的风险识别、评估及管理严重缺乏。本研究利用化学品足迹理想模型(USEtox), 计算电镀行业化学品不同生命周期排放产生的生态毒性影响, 筛选电镀行业潜在高风险化学品。结果显示, 电镀行业使用的有机化学品中十二烷基硫酸钠的生态毒性足迹(chemical footprint, ChF)分值最高, 为 2.30×10^{-2} PAF·km³·a; 在重金属中 Cu²⁺ 的生态毒性足迹分值最高, 为 4.20 PAF·km³·a。重金属生态毒性足迹显著高于有机化学品(>2 个数量级)。因此, 重金属是电镀行业主要高风险化学品, 也是电镀行业最主要环境风险源。USEtox 可用于定量表征行业化学品带来的区域环境风险, 为以行业为单位开展工业化学品区域生态环境风险评估提供新思路。

关键词: 化学品; 电镀行业; 化学品足迹; 风险评估

文章编号: 1673-5897(2020)3-184-11 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Application of Chemical Footprint Method in Screening of Potential High-Risk Chemicals in Electroplating Industry

Liu Yun*, Zhao Xu, Xiong Hanlei, Hu Xiaoying, Wang Wei, Hu Guocheng, Wen Yong

State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Guangzhou 510655, China

Received 15 October 2019 accepted 28 June 2020

Abstract: Modern industrial chemicals may bring potential ecological environmental risks. However, at present, the risk identification, assessment and environmental management of industrial chemicals is insufficient in China. In this study, the ideal model based on chemical footprint, i.e. USEtox, was used to calculate the impact of ecotoxicity discharged in the different life circle of chemicals in the electroplating industry, and the environmental risk of chemicals in the industry was characterized and ranked. The results showed that the ecotoxicity footprint score of sodium dodecyl sulfate (2.30×10^{-2} PAF·km³·a) was the highest among the electroplating organic chemicals and the ecotoxicity footprint score of Cu²⁺ (4.20 PAF·km³·a) was highest among the heavy metals. All heavy metals had significantly higher ecotoxicity footprint score (ChF) than that of organic chemicals (more than two orders of magnitude), and they can be considered as the main high-risk chemicals and the most important risk source from

基金项目: 国家重点研发计划课题(2018YFC1800304, 2018YFC1801505); 生态环境部华南环境科学研究所中央级公益性科研院所基本科研业务专项资助项目(2206030201500040028, PM-zx097-202002-074)

第一作者: 刘芸(1983—), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为化学品环境风险评估, E-mail: liuyun@scies.org

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: liuyun@scies.org

the electroplating industry. USEtox can be used to quantitatively characterize the impact of the ecotoxicity of industrial chemicals on regional environmental risks, providing a new idea for regional ecological environment risk assessment based on industrial chemicals.

Keywords: chemical; electroplating industry; chemical footprint; risk assessment

统计数据显示,全球有CAS号登记的化学品已达1亿多种,其中很大一部分具有毒害效应,但这些化学品普遍缺乏有效的评估与管控,化学品带来的污染问题已经被联合国环境规划署(United Nations Environment Programme, UNEP)列为影响人类生存的重要环境问题。在人类生活越来越依赖化学品的同时,化学工业已成为全球第二大产业,并持续快速发展,预计到2030年化学工业产能还将翻一番^[1]。我国是全球化学品生产、使用和销售的第一大国,面对数以亿计的工业化学品,开展优先化学品的筛选和排序研究,对排放量大、环境停留时间长和对人体及生态健康危害大的物质集中有限资源进行优先管理,是开展化学品风险管控的有效手段。

环境风险评价(environmental risk assessment, ERA)和生命周期评价(life cycle assessment, LCA)是化学品可持续管理的重要分析方法和工具^[2]。ERA对某一特定暴露场景下发生不良反应的可能性进行定量评价^[3],如风险超过一定阈值则需进行风险管控。LCA则是基于功能单位对产品、过程或活动等全生命周期中潜在的环境影响进行定量评价的工具,不局限于化学品本身,能对人类活动可能造成的环境影响进行综合量化评价^[4]。但2种方法均不能满足现有工业化学品风险评估中既需要考虑完整的毒害作用,又需要纳入生命周期评价的需求。化学品足迹(chemical footprint, ChF)方法能体现ERA与LCA的整合,以人类活动排放的化学品为评价主体,将评价主体对生态系统健康的风险转化为直观的环境空间占用量的形式,用于化学品相关的环境风险评价^[5]。

化学品足迹方法中,经济合作与发展组织(Organisation for Economic Cooperation and Development, OECD)推荐的USEtox模型,整合了化学物质毒性、环境介质迁移特征以及暴露等多种因素的影响,符合开展工业化学品风险评估的需求。Hoof等^[6]利用USEtox模型对2种洗涤剂中60余种化学组分进行核算,量化了其通过不同途径产生的环境毒性影响。Roos等^[7]用USEtox模型对不同纺织产品的人体和生态毒性影响进行量化,发现无漂白处

理的产品比漂白处理产品毒性影响更大,化学助剂的毒性影响远高于染料。田泽君等^[8]、李一等^[9]和储江等^[10]分别利用USEtox对纺织行业及产品周期内使用化学品的人体及生态毒性足迹进行核算,并从不同角度对纺织行业化学品开展人群健康与生态环境风险评价。Querini等^[11]基于USEtox模型量化了汽油、柴油和煤3种能源在其生命周期(开采、加工及使用等全过程)中的毒性排放。以上研究均表明了USEtox模型能有效评估污染物排放产生的毒性影响。

电镀行业与电子信息等面向未来的制造业密切相关,是主要的化学品消费行业之一,一直是我国重点环境管理行业。随着对电镀产品的要求越来越高,行业化学品种类越来越多,除了最常见的重金属外,还需大量使用如光亮剂、封孔剂、酸雾抑制剂和表面活性剂等有机添加剂,研究表明,这些物质中含有多种毒害作用成分,如谢修银等^[12]发现十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)对乙酰胆碱酯酶有显著抑制作用且为不可逆抑制;余坦健等^[13]研究发现,十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS)浓度 $>0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,罗非鱼免疫功能受到不同程度的抑制,丙烯酰胺能导致小鼠生殖细胞的染色体变异、生殖系统肿瘤和幼鼠骨骼生长发育不全等^[14];梁雪芳^[15]研究发现,苯并三氮唑暴露能通过影响细胞呼吸、钙离子信号通路、G蛋白信号通路以及细胞周期和凋亡等作用通路对稀有鮕鲫产生神经毒害作用。这些化学品在生产使用和处置过程中释放进入环境,带来大量环境健康风险。随着环境保护意识加强,电镀行业管理力度提升,排放标准不断提高,电镀行业污染问题有所改善,但仍存在环境风险管控不足的问题,如电镀有机污染物的管理仍以化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)为主,未考虑不同污染物的不同毒性贡献,无法显示实际风险情况^[16]等。

目前,针对电镀行业化学品的环境健康风险还未开展过系统的研究,利用化学品足迹方法,开展电镀行业化学品风险评估,筛选电镀行业高风险化学品,针对性地开展化学品风险管控,对行业可持续发展及

人群健康与生态环境安全均具有重要意义。本研究采用化学品足迹方法量化园区内电镀化学品的单一与综合生态毒性影响,并以行业为单位开展区域化学品风险评估提供新思路,为电镀行业开展基于全生命周期的风险评价工作有着显著的科学与现实意义。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 信息采集与分析

广东省电镀企业数约占全国 28.9%,研究选择了珠三角地区某大型电镀工业园,园区内有电镀企业 100 余家,电镀类型有电镀和化学镀等,镀种包括铜、铬、镍和锌等。园区电镀废水排入园区污水处理厂统一处理,根据污染物种类采用相应处理方法,电镀污泥按规定交由有资质单位处理。主要电镀工艺的简化流程如图 1 所示。

现场踏勘后,选择园区内电镀工艺及产品类似的 20 家企业作为调查对象,收集企业原辅材料使用数据、生产工艺及三废处理等信息。对收集到的 20 家企业化学品数据进行统计汇总,得到调查企业化学品使用量清单。

1.2 化学物质释放特征

综合考虑原辅料使用,生产工艺环节、产品中化学物质含量及末端处理效率等化学品释放相关因素,建立电镀行业主要化学物质的释放清单。

电镀涉及两大类化学物质,一类是有机添加剂,作为镀液组分用于生产过程,一般不进入产品,消耗部分几乎全部进入环境;另一类是重金属,作为镀层物质存在产品中。总的来说,未进入产品化学物质均可认为是释放进入了环境中,其与总使用量的占比就是化学物质的释放比例。

参考 OECD 中电镀工艺释放场景部分可知,电镀工业中使用的添加剂等有机化学品因其功能和作用原因,100% 进入生产废水中^[17]。另外,由于目前我国对电镀有机污染物的排放仅以 COD 值表示,

没有有机污染物的具体含量信息。根据《污染源强核算技术指南 电镀》(HJ 984—2018)中显示废水末端治理中 COD 去除效率 $\geq 80\%$ ^[18],本研究取电镀废水末端处理后 COD 去除效率最低值 80%,所有有机物的释放比例均与总 COD 的释放比例一致。因此,有机化学物质的释放系数统一为 20%。

电镀废水中还含有大量的重金属离子。目前,我国对电镀行业金属离子污染物已发布了排放量核算系数并制定了相应的排放标准,结合电镀行业产污系数,可以计算电镀废水中金属离子实际排放量,如式(1)所示,产污系数及治理设施去除效率和回收率如表 1 所示^[19]。

核算污染物排放量公式如下。

$$D = M \times \beta \times (1 - \frac{\theta_1}{100}) \times (1 - \frac{\theta_2}{100}) \times 10^{-6} \quad (1)$$

式中: D 为污染物排放量(t); M 为产品产量(m^2); β 为废水中污染物产污系数($g \cdot m^{-2}$); θ_1 为污水处理设施对污染物的去除效率(%); θ_2 为废水回用率(%)。

1.3 生态毒性表征与风险量化

1.3.1 USEtox 模型概述

USEtox 是联合国环境规划署-环境毒理学和化学学会在同类模型比对研究的基础上开发的一种科学共识模型,用于 LCA 中表征化学品排放对人体健康和生态毒性的影响^[20-21]。在当前化学物质全生命周期评价领域,USEtox 被认为是描述化学品危害效应的权威模型,可量化化学品从进入环境介质到最终产生毒性效应的全过程,用于计算人体健康毒性和淡水生态毒性的表征因数,为化学品排放的生命周期毒性影响评价提供了一个完整而透明的计算工具^[22-23]。本研究通过计算调查企业排放污染物的 ChF(即污染物被稀释到不对生态系统造成损害的程度所占据的淡水体积)来量化污染物对淡水生态环境的毒性影响。不考虑企业排放污染物的人体健康风险。

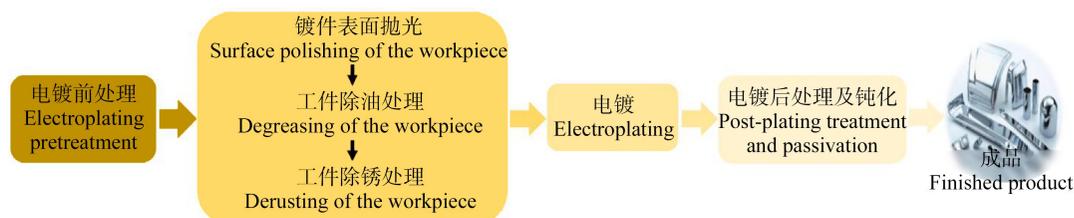


图 1 电镀工艺流程概括图

Fig. 1 Electroplating process outline

1.3.2 参数确定

USEtox 模型所需参数分为污染物性质参数、地理信息参数和暴露参数3类。其中,性质参数描述了污染物的环境行为和毒性效应,是毒性影响计算的最主要参数,包括(1)理化性质;(2)实验动物的毒性效应数据;(3)淡水生物的生态毒理效应数据。模型自带的数据库涵盖了3 037种有机污染物和27种金属离子的性质参数,地理信息参数包括全球、大陆和城市尺度上的基本地理信息,暴露参数包括人体暴露及摄入等信息^[20]。根据研究区域的地理位置结合模型附带的参数,本研究选取中国东部地理信息参数和模型默认的暴露参数进行计算,地理信息参数取值如表2所示。

1.3.3 生态毒性计算

通过选定的信息参数,USEtox 模型可计算化学物质的生态毒性特征化因子,结合化学物质排放量,进一步计算其生态毒性影响。

计算公式如下。

$$I_{\text{USEtox}} = \sum_j \text{CF}_{\text{USEtox}_{ij}} \times E_{ij} \quad (2)$$

式中: I_{USEtox} 表示在一段时间间隔内,由于化学物质排放到环境中而导致潜在受影响物种的比例(potentially affected fraction of species, PAF)变化($\text{PAF} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}$),PAF(无量纲)为受到潜在影响的部分物种; E 是化学物质*i*进入环境介质*j*中的日排放量(kg); $\text{CF}_{\text{USEtox}}$ 为化学物质特征化因子($\text{PAF} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

表1 电镀废水污染物产污系数及治理效率

Table 1 The pollution coefficients of electroplating waste water

产品名称 Product	工艺 Processes	污染物指标 Pollutant indexes	产污系数/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) [*] Pollutants producing coefficient/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) [*]	污染治理设施去除效率 [#] Removal efficiency of pollution control facilities [#]
镀锌件 Galvanized	前处理—电镀—镀后处理 Electroplating pretreatment— electroplating—post-plating treatment	六价铬 Cr(VI)	13.73	去除率≥98% Removal rate≥98% 回收率≥90% Recovery rate≥90%
		锌 Zn	28.50	去除率≥98% Removal rate≥98% 回收率≥95% Recovery rate≥95%
镀铬件 Chromium-plated	前处理—电镀—镀后处理 Electroplating pretreatment— electroplating—post-plating treatment	六价铬 Cr(VI)	41.55	去除率≥98% Removal rate≥98% 回收率≥90% Recovery rate≥90%
其他镀种件 (镀铜、镍和银等) Other type (copper, nickel, silver, etc.)	前处理—电镀—镀后处理 Electroplating pretreatment— electroplating—post-plating treatment	镍 Ni	电镀镍:63.00 Electroplating nickel: 63.00 化学镀镍:31.50 Electroless nickel: 31.50	去除率≥98% Removal rate≥98% 回收率≥95% Recovery rate≥95%
		银 Ag	31.50	去除率≥98% Removal rate≥98% 回收率≥90% Recovery rate≥90%
		铜 Cu	酸性镀铜:63.00 Acidic copper plating: 63.00 焦磷酸镀铜:31.50 Pyrophosphate copper plating: 31.50	去除率≥98% Removal rate≥98% 回收率≥95% Recovery rate≥95%

注:*产污系数参考中国《关于发布计算污染物排放量的排污系数和物料衡算方法的公告》中电镀行业污染物实际排放量核算方法附录A中系数^[19];#污染治理设施去除效率和回收率参考《污染源核算技术指南电镀》(HJ 984—2018)附录F中数值^[18]。

Note: * the pollution production coefficient refers to the coefficients in Appendix A of the calculation method for the actual emission of pollutants in the electroplating industry “Announcement on Issuing the Method of Pollutant Emissions Coefficient and Material Balance for Calculating the Pollutant Emissions” in China^[19]; # the removal efficiency and recovery rate of pollution control facilities refer to the Appendix F of the “Technical Guidelines of Accounting Method for Pollution Source Intensity in Electroplating Industry” (HJ 984—2018).

表2 模型计算地理信息参数(选取中国东部)
Table 2 Landscape parameters for model calculation (Eastern China)

参数 Parameters	单位 Unit	数值 Value
大陆陆地面积 Area of land in the continent	km ²	6 426 355.95
大陆海洋面积 Area of sea in the continent	km ²	844 137.04
大陆淡水比例 Fraction of freshwater in the continent	-	0.05
大陆自然土地比例 Fraction of nature soil in the continent	-	0.85
大陆农业土地比例 Fraction of agricultural soil in the continent	-	0.10
大陆其他土地比例 Fraction of other soil in the continent	-	0.00
大陆平均温度 Mean temperature in the continent	°C	12.00
大陆风速 Wind speed	m·s ⁻¹	3.00
大陆平均降雨量 Mean rainfall rate in the continent	mm·a ⁻¹	1 226.40
大陆平均淡水深度 Mean freshwater depth in the continent	m	13.00
大陆平均冲刷比例 Mean runoff in the continent	-	0.27
大陆平均渗透比例 Mean infiltration in the continent	-	0.27
大陆土壤腐蚀 Mean erosion in the continent	mm·a ⁻¹	0.03
大陆平均灌溉 Mean irrigation in the continent	km ³	350.62

$$CF_{USEtox\ ij} = EF_{USEtox} \times XF_{USEtox\ ij} \times FF_{USEtox\ ij} \quad (3)$$

式中: EF_{USEtox} 为效应因子, 以污染物单位浓度变化造成物种受影响比例变化($PAF \cdot m^3 \cdot kg^{-1}$); XF_{USEtox} 为暴露因子(无量纲), 对于生态毒性, 表示为化学污染物在淡水中的溶解比例; FF_{USEtox} 为环境归宿因子, 以某种化学物质在环境中的停留时间表示(d)。

EF_{USEtox} 所代表的污染物对生态系统的影响, 通常是基于 EC_{50} 值计算得到的 HC_{50} 作为毒性参考点, 该数据无法满足“对生态系统无破坏”的目标要求。因此, 采用了欧盟水框架(EU Water Framework)指令中 HC_5 (NOEC)的概念, 指基于无观察影响浓度(no observed effect concentration, NOEC)拟合得到的物种敏感度分布曲线上物种潜在影响比例为 5% 时

对应的浓度值, 用于定义环境质量标准或“安全浓度”, 假设当生态系统结构受到充分保护时, 生态系统的功能和服务也受到保护^[24-25], $USEtox$ 模型以 HC_5 (NOEC)作为 ChF 毒性参考点指标, 因此, 根据 EF 的毒性参考指标的不同, CF_{ChF} 和 CF_{USEtox} 存在如下转换关系:

$$CF_{ChF\ ij} = FF_{USEtox\ ij} \times XF_{USEtox\ ij} \times EF_{ChF\ ij} = \frac{EF_{ChF\ ij}}{EF_{USEtox}} \times CF_{USEtox\ ij} \quad (4)$$

利用校正因子(f)将 I_{USEtox} 换算成 ChF 值。转化公式如下。

$$ChF = f \times \sum_{ij} CF_{USEtox\ ij} \times E_{ij} = f \times I_{USEtox} \quad (5)$$

式中: ChF 为化学品足迹, $PAF \cdot km^3 \cdot a$ (文中用化学品的生态毒性足迹表征); f 是校正因子(取 8.1×10^{-10} , 无量纲)^[25]。基于上式计算得到的化学品生态毒性足迹值, 可理解为对生态环境系统不造成任何损坏的情况下, 稀释化学品污染所需要的淡水体积或化学品在淡水中降解所需要的时间, 即为基于化学品足迹方法量化表征的污染物对生态环境的毒性影响。

2 结果(Results)

根据在工艺流程中的作用与环境释放行为的差异, 将电镀工艺涉及的化学品分为有机添加剂类与重金属类分别开展研究。

2.1 化学品使用量和排放量清单

2.1.1 电镀有机添加剂

按照 1.1 节和 1.2 节的方法得出调查企业有机化学添加剂的使用量和排放量清单, 如表 3 所示。可以看出, 调查企业电镀添加剂使用量之间有较大差异, 最大使用量表面活性剂十二烷基硫酸钠使用量达 $57.18 t \cdot a^{-1}$, 而退镀工艺添加剂乙二胺使用量仅 $0.1 t \cdot a^{-1}$, 使用量和排放量排名比较靠前的有: SDS、硫脲、柠檬酸、氨基磺酸和 SDBS 等, 它们分布于不同电镀工艺环节中, 如 SDBS 主要添加在电镀前处理阶段, SDS、柠檬酸和氨基磺酸则主要添加在电镀过程中, 而硫脲在电镀后处理阶段使用。由此可见, 在整个电镀工艺环节中, 各个工序段都存在高使用量化学品, 且种类繁多, 只有开展行业化学品生命周期分析, 才能对其进行完整的风险评价(图 2)。

2.1.2 电镀金属

根据企业镀种种类及各镀种年镀件面积, 结合电镀污染物产污系数核算调查企业主要金属离子污

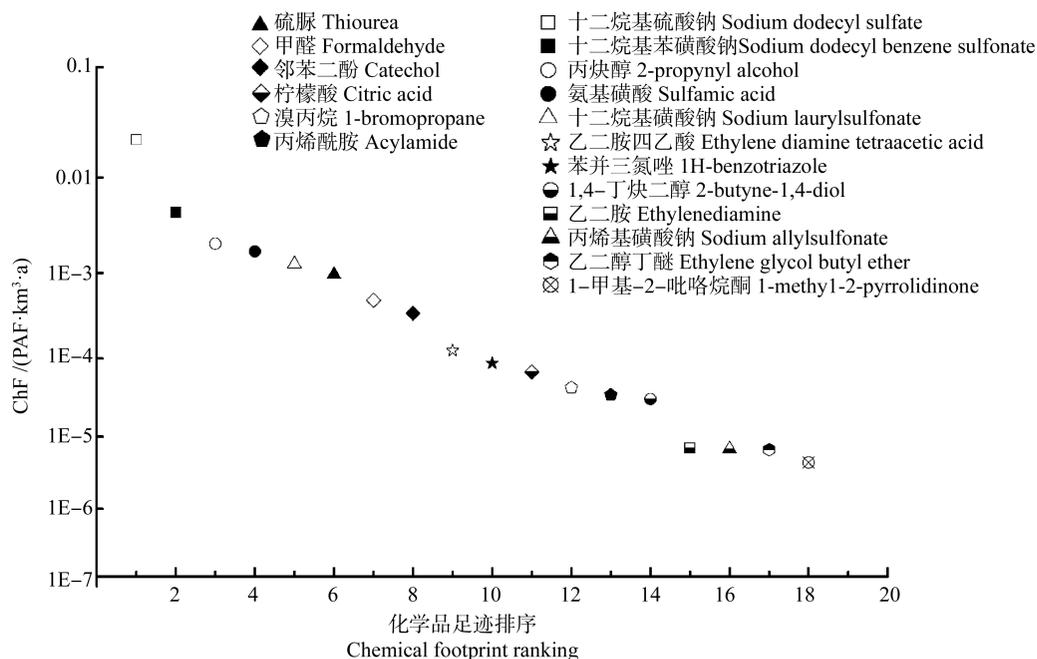


图2 电镀有机污染物生态毒性足迹排序

Fig. 2 Ecotoxicity footprints of electroplated organic pollutants

染物排放量,如表4所示。由表4可知,不同电镀工艺对金属污染物排放有显著影响,如酸性镀铜工艺铜排放量显著高于焦磷酸铜镀铜工艺,镍排放量在电镀镍工艺中显著高于化学镀镍工艺。酸性镀铜工艺产生的铜年排放量高达111.21 kg,其次为电镀镍工艺产生的镍,镀铬工艺产生的六价铬,镀锌产生的锌,镀焦铜产生的铜,其他镀种产生的六价铬和银。重金属的大量排放易造成环境污染,这与针对珠三角地区土壤污染的大量研究中报道的铜、镍等重金属超标的结果一致^[26-27]。电镀行业重金属的污染排放量一直是重要的研究与环境管理对象。

2.2 电镀化学品的生态毒性影响排序

2.2.1 有机污染物

利用USEtox模型计算化学品的生态毒性足迹并进行排序,发现污染物基于生态毒性足迹排序与基于排放量的排序差异明显,其中,邻苯二酚排放量(304.00 kg)是乙二胺四乙酸排放量(2 300.00 kg)的1/7,但其生态毒性足迹($\text{ChF} = 3.48 \times 10^{-4} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$)是乙二胺四乙酸生态毒性足迹($\text{ChF} = 1.25 \times 10^{-4} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$)的2.7倍;排放量相当的丙炔醇(478.00 kg)和丙烯基磺酸钠(448.00 kg),其生态毒性足迹结果相差达3个数量级,ChF分别为 $2.09 \times 10^{-3} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$ 和 $6.86 \times 10^{-6} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$;还有排放量相当的甲醛(1 800.00 kg)和SDBS(1 635.20 kg),其生态毒性足迹

分值也相差达1个数量级。另一方面,不同物质生态毒性足迹值存在巨大差异,其中,有机污染物十二烷基硫酸钠的生态毒性足迹($\text{ChF} = 2.30 \times 10^{-2} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$),位列有机污染物生态毒性足迹排序榜首,对有机污染物总毒性贡献率为66.28%,其排放量也最高,远高于其他污染物。十二烷基硫酸钠生态毒性足迹是1-甲基-2-吡咯烷酮生态毒性足迹($\text{ChF} = 4.48 \times 10^{-6} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$)的 5×10^4 倍。总的来看,排名前10位的有机化学物质的毒性贡献率占全部有机化学物质的99%。Ortiz de García等^[28]同样利用USEtox模型计算45种药品及个人护理用品组分的生态毒性足迹并进行排序,评估了这些药品及个人护理用品的环境风险。可见,USEtox模型适用于有机污染物的生态毒性影响评估。

2.2.2 重金属污染物

重金属污染物的生态足迹计算结果同样不同于其基于排放量的顺序,如表4和图3所示。排放量和生态毒性足迹值最高的污染物分别为六价铬(镀铬)和酸性镀铜产生的铜,镀铬产生的六价铬(128.81 kg)排放量是酸性镀铜工艺产生的铜排放量的4倍,但其生态毒性足迹($\text{ChF} = 5.40 \times 10^{-2} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$)是酸性镀铜产生铜生态毒性足迹($\text{ChF} = 4.20 \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$)的1/78;电镀镍工艺产生镍的排放量约为焦磷酸铜镀铜工艺产生铜的排放量的2倍,但焦磷酸铜镀

表3 所调查企业主要有机添加剂使用量、排放量及生态毒性足迹(ChF) of organics in surveyed companies

工艺 Processes	CAS No.	成分 Component	年使用量/t# Annual usage/t#	年排放量/kg* Annual emissions/kg*	特征化因子 Ecotoxicity characterization factor (PAF·km ³ ·d·kg ⁻¹)	ChF (PAF·km ³ ·a)
除油、光剂	151-21-3	十二烷基硫酸钠(SDS)	57.18	1.14×10 ⁴	2 486.84	2.30×10 ⁻²
除油	2386-53-0	十二烷基磺酸钠 Sodium laurylsulfonate	13.58	2.72×10 ³	572.24	1.26×10 ⁻³
除油	25155-30-0	十二烷基苯磺酸钠(SDBS)	8.18	1.64×10 ³	3 362.32	4.45×10 ⁻³
除蜡	6863-42-9	椰子油二乙醇酰胺 Coconut oil acid diethanolamine	4.43	8.86×10 ²	-	-
除蜡	111-76-2	乙二醇醚 Ethylene glycol butyl ether	4.38	8.76×10 ²	9.43	6.69×10 ⁻⁶
清洗剂、除蜡	106-94-5	溴丙烷 1-溴丙烷	1.51	3.02×10 ²	177.40	4.34×10 ⁻⁵
镀铜	50-00-0	甲醛 Formaldehyde	9.00	1.80×10 ³	338.24	4.93×10 ⁻⁴
镀铜	5329-14-6	氨基磺酸 Sulfamic acid	16.16	3.23×10 ³	659.97	1.73×10 ⁻³
焦磷酸盐镀铜	2682-49-7	四氢噻唑硫酮 Tetrahydrothiazoly1 thione	2.79	5.58×10 ²	-	-
Pyrophosphate copper plating	77-92-9	柠檬酸 Citric acid	17.97	3.59×10 ³	23.46	6.84×10 ⁻⁵
电镀 Electroplating	75-75-2	甲基磺酸 Methanesulfonic acid	13.29	2.66×10 ³	-	-
柔软剂 Softening agent	2495-39-8	丙烯基磺酸钠 Sodium allylsulfonate	2.24	4.48×10 ²	18.91	6.86×10 ⁻⁶
主光剂 Main brightener	107-19-7	丙炔醇(2-丙炔-1-醇) 2-propynyl alcohol	2.39	4.78×10 ²	5 399.59	2.09×10 ⁻³
主光剂 Main brightener	110-65-6	1,4-丁二醇 2-butyn-1,4-diol	1.89	3.78×10 ²	101.29	3.09×10 ⁻⁵
镀镍 Nickelplate	13770-89-3	氨基磺酸镍 Nickel sulfamate	4.09	8.18×10 ²	-	-
络雾抑制剂 Mist inhibitor	56773-42-3	全氟辛基磺酸四乙基胺 Tetraethylammonium perfluorooctanesulfonate	0.25	5.00×10 ¹	-	-
酸雾抑制剂 Acid mist suppressants	143-19-1	油酸钠 Sodium oleate	3.76	7.53×10 ²	-	-
保护剂 Protective agent	95-14-7	苯并三氮唑 1H-benzotriazole	1.63	3.29×10 ²	332.59	8.82×10 ⁻⁵
络合剂 Complexing agent	60-00-4	乙二胺四乙酸(EDTA)	11.50	2.30×10 ³	67.28	1.25×10 ⁻⁴
稳定剂 Stabilizer	120-80-9	邻苯二酚 Catechol	1.52	3.04×10 ²	1 412.19	3.48×10 ⁻⁴
封孔剂 Sealing agent	10277-04-0	三乙醇胺油酸酯 2-[bis(2-hydroxyethyl)amino]ethyl oleate	0.60	1.20×10 ²	-	-
封闭剂 Sealing agent	6018-89-9	乙酸镍 Nickel(II) acetate tetrahydrate	0.41	8.09×10 ¹	-	-
封闭剂 Sealing agent	872-50-4	1-甲基-2-吡咯烷酮 1-methyl-2-pyrrolidinone	2.10	4.20×10 ²	13.16	4.48×10 ⁻⁶
脱水剂 Dehydrant	79-06-1	丙烯酰胺 Acrylamide	1.64	3.28×10 ²	132.31	3.51×10 ⁻⁵

续表 3

工艺 Processes	CAS No.	成分 Component	年使用量/t [#] Annual usage/t [#]	年排放量/kg* Annual emissions/kg*	特征化因子 (PAF·km ³ ·d·kg ⁻¹) Ecotoxicity characterization factor (PAF·km ³ ·d·kg ⁻¹)	ChF (PAF·km ³ ·a)
退镀 Deplate	62-56-6	硫脲 Thiourea	24.55	4.91×10 ³	241.29	9.58×10 ⁻⁴
退镀 Deplate	107-15-3	乙二胺(1,2-乙二胺) Ethylenediamine	0.10	2.00×10 ¹	435.86	7.06×10 ⁻⁶

注: #数据来源于调查企业, *有机物排放量按使用量 20% 计算, -无特征化因子, 未进行生态毒性足迹计算; PAF 表示潜在受影响物种的比例。

Note: # data comes from surveyed companies; * organic pollutant emissions are calculated at 20% of usage; - there were no characterization factors, and the chemical footprint calculation were not performed; PAF stands for the potentially affected fraction of species.

表 4 所调查企业重金属排放量及生态毒性足迹

Table 4 List of heavy metal emissions and ChF in surveyed companies

污染物指标 Pollutant indexes	年产品产量/(×10 ⁴ m ²) Annual yield/(×10 ⁴ m ²)	产污系数/(g·m ⁻²) Pollutants producing coefficient (g·m ⁻²)	去除效率和回用率 Removal rate and recovery rate	产污系数法 核算年排放量/kg Annual emissions calculated by pollution coefficient method/kg	特征化因子 (PAF·m ³ ·d·kg ⁻¹) Characterization factor (PAF·m ³ ·d·kg ⁻¹)	ChF/ (PAF·km ³ ·a)
六价铬(镀铬) Cr(VI) (Chromeplate)	155.00	41.55	去除率≥98% 回收率≥90%	128.81	5.18×10 ⁵	5.40×10 ⁻²
六价铬(其他镀种) Cr(VI) (Others)	112.07	13.73	去除率≥98% 回收率≥90%	30.77	5.18×10 ⁵	1.29×10 ⁻²
镍(电镀镍) Ni (Electroplating)	104.20	63.00	去除率≥98% 回收率≥95%	65.65	1.39×10 ⁶	7.39×10 ⁻²
镍(化学镀镍) Ni (Electroless nickel)	95.10	31.50	去除率≥98% 回收率≥95%	29.96	1.39×10 ⁶	3.37×10 ⁻²
铜(酸性镀铜) Cu (Acidic copper plating)	107.00	63.00	去除率≥98% 回收率≥95%	67.41	7.70×10 ⁷	4.20
铜(焦磷酸镀铜) Cu (Pyrophosphate copper plating)	101.00	31.50	去除率≥98% 回收率≥95%	31.82	7.70×10 ⁷	1.98
锌 Zn	164.00	28.50	去除率≥98% 回收率≥95%	46.74	6.60×10 ⁵	2.50×10 ⁻²
银 Ag	25.00	31.50	去除率≥98% 回收率≥90%	15.75	1.47×10 ⁶	1.88×10 ⁻²

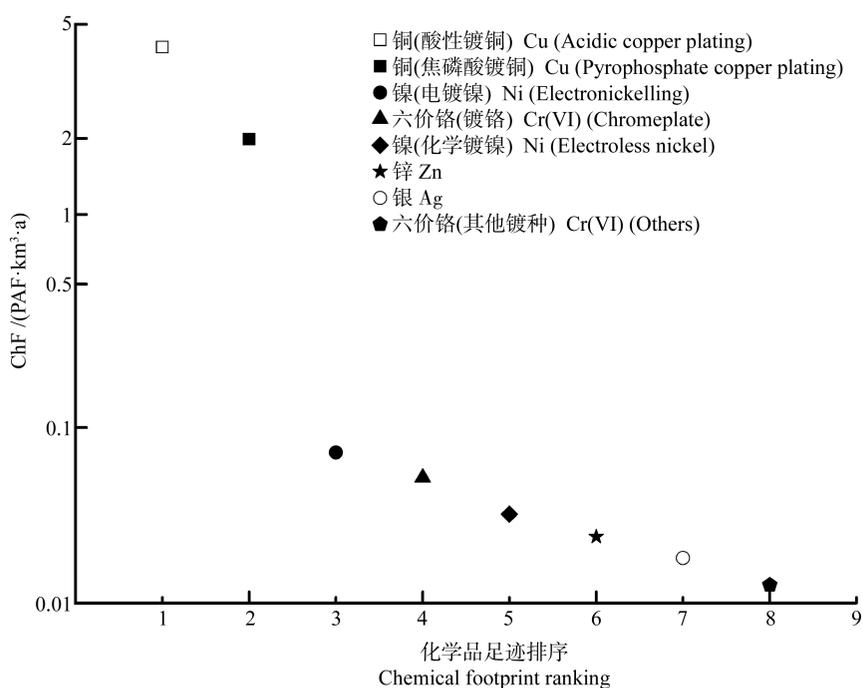


图3 金属离子污染物生态毒性足迹排序

Fig. 3 Ecotoxicity footprints of metal pollutants

铜工艺产生铜的生态毒性足迹分值($\text{ChF}=1.98 \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$)是电镀镍工艺产生镍生态毒性分值($\text{ChF}=7.93 \times 10^{-2} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$)的25倍。排放量相当的电镀锌产生锌(29.96 kg)和酸性镀铜工艺产生铜(30.77 kg)的生态毒性足迹值也相差168倍。所调查企业重金属排放量排序为:六价铬(镀铬)>六价铬(其他镀种)>镍(电镀镍)>镍(化学镍)>铜(焦磷酸铜)>铜(酸性镀铜)>锌>银。重金属生态毒性足迹排序为:铜(酸性镀铜)>铜(焦磷酸铜)>镍(电镀镍)>六价铬(镀铬)>镍(化学镍)>锌>银>六价铬(其他镀种)。

重金属和有机添加剂生态毒性足迹排序显示,金属离子排序较靠前,其对行业化学品生态系统总毒性贡献率超过99%,是行业污染与毒害作用的主要来源。这与重金属的毒性高使用量大等密切相关,重金属仍然是电镀行业污染治理与风险管控重点。

3 讨论(Discussion)

以20家电镀企业使用化学品为研究对象,利用USEtox模型计算化学品生态毒性足迹 $\text{ChF}(\text{PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a})$,量化化学品释放进入环境所产生的生态毒性影响,结果显示,重金属和有机物的 ChF 值分别为 $6.41 \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$ 和 $3.48 \times 10^{-2} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$,即每年排放的重金属和有机物稀释到对生态环境系统不造

成任何影响的水平需要占用 6.41 km^3 和 $3.48 \times 10^{-2} \text{ km}^3$ 体积的淡水。2018年广东省水资源总量为1895.09亿 m^3 ,全省总用水量为421.00亿 m^3 ,其中,生产用水345.40亿 m^3 ^[29];计算可知,所调查的20家企业每年排放重金属和有机污染物至生态安全浓度所需水量至少占广东省水资源总量3.38%和0.18%,占全省用水量的15.22%和0.83%,占全省生产用水的18.56%和1.01%。按照全省具有3000家电镀企业推算,仅电镀一个行业在达标排放的情况下的污染物排放,就可能对区域生态环境产生风险。这种计算方法与结论,在现行废水达标排放管理的基础上提供了一个新的视角,可为将来区域环境风险整体改进提供技术借鉴。

郝天^[30]利用USEtox模型计算1家焦化企业重金属和有机污染物的生态毒性影响,结果表明,其中4个工段重金属和有机污染物的 ChF 值分别为 $3.17 \times 10^{-2} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$ 和 $2.51 \times 10^{-4} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$,其中重金属贡献占比99%以上,与本研究结果一致。可见不管是电镀行业还是焦化行业,重金属污染物的排放对生态环境的影响较大。李一等^[9]基于化学品足迹理论,计算出印染一件1kg的连衣裙使用有机化学品的生态毒性足迹为 $4.76 \times 10^{-9} \text{ PAF} \cdot \text{km}^3 \cdot \text{a}$,笔者所调查的企业生产1 m^2 产品排放有机污染物的生

态毒性足迹为 4.03×10^{-9} PAF \cdot km³ \cdot a, 虽然存在行业差异, 作为有机化学品消耗量较高的 2 种行业, 其生产单位产品排放有机污染物的生态毒性足迹处于相同数量级, 可见 USEtox 模型可在不同行业中用于评价污染物的生态毒性影响。

需要注意的是, 本研究中重金属 ChF 值计算时采用的均为较为理想状态下的企业运行状态, 如废水去除率达到 98%, 回用率达到 90% 以上, 但在实际情况中电镀企业可能达不到这个水平, 实际情况的 ChF 值可能要高于研究得到的数据。另外, 本研究未考虑使用的有机物与重金属环境排放可能带来的人群健康风险。因此, 在下一步研究中还需考虑化学品的健康风险, 并通过现场调研等方法考察企业平均污染设施效率等, 完善与细化行业化学品的风险筛查与评估工作。

参考文献 (References):

- [1] United Nations Environment Programme. Global Chemicals Outlook II. From legacies to innovative solutions: Implementing the 2030 agenda for sustainable development—Synthesis report [R]. United Nations Environment Programme, 2019
- [2] 许宜平, 王子健. 面向绿色化学: 融合生命周期的化学品环境风险评价[J]. 过程工程学报, 2018, 18(增刊): 43-51
Xu Y P, Wang Z J. Toward green chemistry: Integrating life cycle with environmental risk assessment of chemicals [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(S1): 43-51 (in Chinese)
- [3] Harder R, Holmquist H, Molander S, et al. Review of environmental assessment case studies blending elements of risk assessment and life cycle assessment [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(22): 13083-13093
- [4] 孙赵鑫, 施晓清, 杨建新. 生命周期评价与环境风险评价方法整合研究述评[G]. 北京: 中国可持续发展研究会, 2015: 210-215
Sun Z X, Shi X Q, Yang J X. Integrated research on life-cycle analysis and environmental risk evaluation methods [G]. Chinese Society for Sustainable Development, 2015: 210-215 (in Chinese)
- [5] 杜翠红, 王中钰, 陈景文, 等. 化学品足迹: 概念、研究进展及挑战[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 18-26
Du C H, Wang Z Y, Chen J W, et al. Chemical footprint: Concepts, research progress and challenges [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 18-26 (in Chinese)
- [6] Hoof G V, Schowanek D, Franceschini H, et al. Ecotoxicity impact assessment of laundry products: A comparison of USEtox and critical dilution volume approaches [J]. International Journal of Life Cycle Assessment, 2011, 16(8): 803-818
- [7] Roos S, Posner S, Jonsson C, et al. Is unbleached cotton better than bleached? Exploring the limits of life-cycle assessment in the textile sector [J]. Clothing & Textiles Research Journal, 2015, 33(4): 250-261
- [8] 田泽君, 王来力, 李一. 纺织服装产品的化学品足迹核算与评价[J]. 纺织, 2019, 56(1): 33-37
Tian Z J, Wang L L, Li Y. Calculation and assessment of chemical footprint of textiles and apparel [J]. Journal of Silk, 2019, 56(1): 33-37 (in Chinese)
- [9] 李一, 牟金莹, 骆艳, 等. 纺织印染工业生态毒性足迹核算与评价示范[J]. 现代纺织技术, 2019, 27(4): 65-70
Li Y, Mou J Y, Luo Y, et al. Demonstration of ecotoxicity footprint assessment of textile dyeing industry [J]. Advanced Textile Technology, 2019, 27(4): 65-70 (in Chinese)
- [10] 储江, 李一, 徐平华, 等. 纺织服装产品环境足迹核算与评价[J]. 浙江理工大学学报: 自然科学版, 2019, 41(6): 707-715
Chu J, Li Y, Xu P H, et al. Calculation and assessment of product environmental footprint of textiles and apparel [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University: Natural Sciences Edition, 2019, 41(6): 707-715 (in Chinese)
- [11] Querini F, Morel S, Boch V, et al. USEtox relevance as an impact indicator for automotive fuels application on diesel fuel gasoline and hard coal electricity [J]. International Journal of Life Cycle Assessment, 2011, 16(16): 829-840
- [12] 谢修银, 汪存信, 王志勇. SDS 抑制乙酰胆碱酯酶反应的热动力学研究[J]. 化学学报, 2006, 64(21): 2151-2156
Xie X Y, Wang C X, Wang Z Y. Thermokinetic studies on the inhibition of acetylcholinesterase reaction by SDS [J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(21): 2151-2156 (in Chinese)
- [13] 余坦健, 简急常, 林兴, 等. 十二烷基苯磺酸钠对尼罗罗非鱼免疫毒性的研究[J]. 南方水产, 2008, 4(3): 33-37
Yu T J, Jian J C, Lin X, et al. Studies on immunotoxicity of phenol and SDBS to hybrid tilapia (*Tilapia nilotica* × *Taurea*) [J]. South China Fisheries Science, 2008, 4(3): 33-37 (in Chinese)
- [14] 鲁静, 周催, 孙娜, 等. 丙烯酰胺生殖和发育毒性及生物标志物的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 457-462
Lu J, Zhou C, Sun N, et al. Review of the biomarker research of acrylamide reproductive and developmental tox-

- icity [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2014, 5(2): 457-462 (in Chinese)
- [15] 梁雪芳. 基于蛋白组学的环境污染物毒性效应评价和作用机制研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2014: 1-5
- Liang X F. Toxicity assessment and mechanisms investigation of environmental pollutants based on proteomic methods [D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2014: 1-5 (in Chinese)
- [16] 中华人民共和国环境保护局, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局. GB 21900—2008 电镀污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008
- [17] Organisation for Economic Co-operation and Development. Environmental health and safety publications series on emission scenario documents No. 25 Emission scenario document for chemicals used in the electronics industry. EVN/JM/MONO(2010)37 [R]. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2010
- [18] 中华人民共和国生态环境部. HJ984—2018 污染源源强核算技术指南 电镀[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018
- [19] 中华人民共和国环境保护部. 关于发布计算污染物排放量的排污系数和物料衡算方法的公告[EB/OL]. [2017-12-28]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201712/t20171229_428887.htm.
- [20] Fantke P (Ed). USEtox[®] 2.0 Documentation (Version 1) [CP]. USEtox[®] International Center, 2017: 1-208
- [21] Rosenbaum R K, Bachmann T M, Gold L S, et al. USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: Recommended characterization factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment [J]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2008, 13(7): 532-546
- [22] Hauschild M Z, Huijbregts M, Jolliet O, et al. Building a model based on scientific consensus for life cycle impact assessment of chemicals: The search for harmony and parsimony [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 7032-7037
- [23] Henderson R K, Hauschild M Z, Meent D V D, et al. USEtox fate and ecotoxicity factors for comparative assessment of toxic emissions in life cycle analysis sensitivity to key chemical properties [J]. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2011, 16(8): 701-709
- [24] European Communities. Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC) Guidance document No. 27 Technical guidance for deriving environmental quality standards [R]. European Communities, 2011
- [25] Bjørn A, Diamond M, Birkved M, et al. Chemical footprint method for improved communication of freshwater ecotoxicity impacts in the context of ecological limits [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 13253-13262
- [26] 赵委托. 东莞地区电镀厂重金属污染与风险评价研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2016: 6-45
- Zhao W T. Study on pollution and risk assessment of heavy metals surrounding electroplating plants in Dongguan [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2016: 6-45 (in Chinese)
- [27] 赵慧, 何博, 王铁宇, 等. 我国南方典型城市土壤重金属污染特征及源汇关系分析[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(7): 2231-2239
- Zhao H, He B, Wang T Y, et al. Pollution characteristics of heavy metals and source-sink relationship in typical city of the South China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(7): 2231-2239 (in Chinese)
- [28] Ortiz de García S, García-Encina P A, Irusta-Mata R. The potential ecotoxicological impact of pharmaceutical and personal care products on humans and freshwater, based on USEtox[™] characterization factors. A Spanish case study of toxicity impact scores [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609(2017): 429-445
- [29] 广东省水利厅. 广东省水资源公报 2018 [EB/OL]. (2019-07-02) [2020-04-09]. http://slt.gd.gov.cn/szyk-fly2018/content/post_2528697.html
- [30] 郝天. 基于 USEtox 模型的焦化行业优先污染物筛选排序研究[D]. 北京: 清华大学, 2013: 10-50
- Hao T. Research on ranking and screening priority to coke industry pollutants in terms of toxicity based on USEtox [D]. Beijing: Tsinghua University, 2013: 10-50 (in Chinese)

