

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.07.019

铜冶炼场地优控污染物的筛选排序

郑洁琼¹, 杨文勇², 马倩玲¹

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 白银有色集团股份有限公司, 甘肃 白银 730900)

摘要:针对场地污染管控的需求,遵循全生命周期的理念,以“原料中的含量”、“吨产品排放量”、“最大污染指数”和“毒性危害”为筛选指标,构建了一套场地优控污染物筛选排序的方法,并以铜冶炼场地为例,筛选得到其优控污染物排序为 As、Cd、Pb、Hg。

关键词:铜冶炼场地;优控污染物;多参数评分法

中图分类号:X758

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)07-0117-05

Method of Screening and Sorting Priority Pollutants in Copper Smelting Site

ZHENG Jie-qiong¹, YANG Wen-yong², MA Qian-ling¹

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. Baiyin Nonferrous Group Co., Ltd., Baiyin 730900, Gansu, China)

Abstract: According to the demand of site pollution control, following the concept of full life cycle, a set of screening and sorting methods for priority pollutants were established with “content of raw materials”, “emissions per ton of product”, “maximum pollution index”, and “toxic hazard” as the screening indexes. Taking copper smelting site as an example, the priority pollutants are As, Cd, Pb, and Hg.

Key words: copper smelting site; priority pollutants; multi-parameter scoring method

近年来,随着我国城镇化进程的加快和产业结构的调整,大批工业企业搬迁,棕地修复和治理成为一个重大的环境问题,由此也引发了对在产企业场地污染的风险管控研究。尤其是有色金属冶炼行业,作为土壤污染重点监管单位,识别场地优控污染物对于加强污染监控、严格污染排放和精准溯源治污有着非常重要的意义。

优控污染物的概念最早由美国环境保护署于 20 世纪 70 年代中期提出,应用于水环境领域^[1]。之后,欧盟和其他各国也相继列出水体优先控制污染物的黑名单^[2]。其筛选的方法有潜在危害指数法、综合评判法、Hasse 图解法、密切值法等^[3-6]。我

国的优控污染物研究起步较晚,但也主要针对水环境介质。目前国内外针对场地的优控污染物研究鲜有报道,其筛选方法也尚未成熟。以铜冶炼为例,研究污染物经历产生、排放到落地的整个全过程后,各种重金属的综合排序,将为场地优控污染物的筛选提供一种思路和方法,指导铜冶炼行业的场地污染管理。

1 筛选原则与方法

1.1 筛选原则

场地优控污染物是企业生产过程中通过废气、废水和固体废物排放到外环境并影响到场地受体(土壤和地下水),需要优先控制的有毒有害污染

收稿日期:2022-03-23

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1800401)

作者简介:郑洁琼(1984-),女,博士,高级工程师

物,因此应综合考虑行业的特征污染物和对人体健康有危害的场地潜在污染物,筛选的原则应包括以下几点:

- 1) 优先选择生产过程中使用输入量大、排放量大的污染物;
- 2) 优先选择行业排放标准和场地受体环境质量标准中控制的污染物;
- 3) 优先选择对人体健康危害大的污染物;
- 4) 优先选择在场地土壤和地下水中超标严重的污染物。

1.2 筛选方法

场地优控污染物的筛选分初筛和复筛两个步骤。

1) 初筛:通过资料查阅、现场调研和样品检测,按照全生命周期的理念,全面分析筛选生产原料中含有的元素、生产工艺中产生与排放的物质和场地受体环境质量所控制的污染物,从而形成场地优控污染物的初筛清单;

2) 复筛:考虑场地人体健康风险,从污染物的暴露水平和毒性危害两方面,选取“原料中的含量”、“吨产品排放量”、“最大污染指数”和“毒性危害”4

个关键指标,结合统计数据对各指标进行归一化处理、赋值、评分,再通过层次分析法确定指标权重后,最终加和得到污染物的综合分值,确定初筛清单中的元素排序。

2 铜冶炼场地优控污染物筛选排序

2.1 初筛

通过收集铜精矿的全成分分析结果可知,我国铜冶炼厂的原料铜精矿中可能含有重金属 Cu、Pb、As、Cd、Hg、Zn、Cd 等,部分铜精矿伴生有 Ni 和 Co。根据《重金属精矿产品中有害元素的限量规范》(GB 20424—2006),铜冶炼厂原料铜精矿中的 Pb、As、Cd、Hg 需满足一定的限量要求。铜冶炼行业生产工艺中产生与排放的物质通过《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)进行控制。建设场地受体环境质量则是通过《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)和《地下水质量标准》(GB 14848—2017)实现管控。选取上述标准规范中出现频率最多的元素作为铜冶炼行业场地优控污染物的初筛名单,即 Pb、As、Cd、Hg,具体见表 1。

表 1 铜冶炼行业场地优控污染物初筛清单

Table 1 Preliminary screening lists of priority pollutants in copper smelting site

标准名称	Cu	Pb	As	Cd	Hg	Zn	Cr	Ni	Co	有机物
《重金属精矿产品中有害元素的限量规范》(GB 20424—2006)		✓	✓	✓	✓					
《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	
《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓
《地下水质量标准》(GB14848—2017)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

2.2 复筛

2.2.1 分类指标评估

1) 污染物暴露水平

根据产排污节点的分析,其废水、废气和固体废物中的特征污染物主要来源于原料,因此原料中各元素的占比在一定程度上决定了该场地优控污染物的排序;由于不同元素在不同生产工序中的物质流向不同,末端的污染治理措施不同,原料中各元素排放到环境的量也会有所不同,所以“吨产品排放量”也会影响场地优控污染物的排序;场地土壤和地下水的污染情况直接反映了场地人体健康的风险,故“最大污染指数”是“污染物暴露水平”的重要表征指标。

(1) 原料中重金属的含量

选取我国南北方 7 家铜冶炼行业的大型典型企业进行原料铜精矿中重金属含量的调查,调查结果如表 2 所示。可见,绝大部分企业的原料铜精矿中

各元素含量为 $Pb > As > Cd > Hg$ 。

(2) 吨产品排放量

吨产品排放量为每吨铜冶炼产品中重金属的排放量。铜冶炼行业的重金属通过废气、废水和固体废物排放到周边环境,其中废气排放包括环集和制酸系统的有组织高架烟囱排放、备配料系统的有组织低架烟囱排放,以及备配料车间、熔炼车间的无组织排放;含重金属废水包括污酸、酸性废水和初期雨水经过处理后全部回用,不外排;除中和渣外的其他固体废物临时堆存后可实现综合利用;中和渣场和其他固体废物的临时堆场均有防扬尘、防渗漏措施。因此,在污染防治措施落实到位的情况下,铜冶炼场地受体接纳的重金属主要来自废气的大气沉降。在污染防治措施有疏漏的情况下,如污酸污水处理站、初期雨水处理站和固废堆场的防渗膜老化破裂或铺设不到位,污酸污水、初期雨水和固废(中和渣)渗滤

液中的重金属将通过地表漫流和垂直入渗影响场地土壤和地下水环境质量。

根据《铜行业重金属产排污系数》以及铜冶炼企

业现场调研,铜冶炼行业典型工艺废气、废水和固废(中和渣)中各重金属吨产品排放量见表 3。可见,铜冶炼行业重金属吨产品排放量为 As>Pb>Cd>Hg。

表 2 铜冶炼行业铜精矿中重金属含量(每吨产品铜计)

Table 2 Heavy metal contents in copper concentrate of copper smelting industry(Calculated by one ton Cu)				
典型企业	Pb	As	Hg	Cd
A 企业	0.024 8	0.018 9	4.77E-07	/
B 企业	0.026 8	0.013 4	4.47E-07	1.79E-05
C 企业	0.015 4	0.005 1	5.12E-07	7.17E-04
D 企业	0.064 0	0.002 56	/	/
E 企业	0.013 4	0.011 2	/	/
F 企业	0.022 6	0.006 0	4.43E-07	1.77E-04
G 企业	0.015 8	0.019 8	9.00E-07	4.50E-04
汇总	0.013 4~0.064	0.002 56~0.019 8	4.43E-07~9.00E-07	1.79E-05~7.17E-04

表 3 铜冶炼重金属排污系数(每吨产品铜计)

Table 3 Emission coefficients of heavy metals in copper smelting(Calculated by one ton Cu)				
种类	Pb	As	Hg	Cd
废气	3.42~8.05	4.33~8.05	0.002~0.223	0.021~0.712
废水	1.367~3.761	4.33~7.059	0.000 33~0.000 34	0.412~1.711
固废	182 182	409 636	1 091	3 164

(3)最大污染指数

最大污染指数是指场地土壤中污染物最大浓度与《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)一类用地筛选值的比值,或场地地下水中污染物最大浓度与《地下水质量标准》(GB 14848—2017)Ⅲ类标准值的比值。

通过现场调研和资料收集可知,我国北方某铜冶炼厂 A 场地上 445 个 0~6 m 土壤样品中 Pb、As、Hg 和 Cd 的最大污染指数分别为 5.27、60.5、0.25 和 0.76^[7];场地内 12 口地下水监测井中均未检出这四种重金属。我国南方铜冶炼厂 B 废渣影响区的建设用地 23 个 0~60 cm 土壤样品中 Pb、As、Cd 的最大污染指数分别为 5.9、32.9、4.41^[8]。将俄罗斯 Karabash 百年铜冶炼厂和伊朗 Khatoon Abad 铜冶炼厂周边土壤的重金属监测结果与我国建设用地的一类用地筛选值比对后发现,各铜冶炼厂周边土壤中的铅、砷、

汞、镉均有不同程度的超标,其中砷的最大污染指数明显高于其他重金属^[9-10]。且 Loberkli(1988)在挪威北部一家冶炼厂附近表层土壤中发现铅和镉的浓度分别比背景水平升高 20 倍和 8 倍^[11]。

因此,可以判定铜冶炼行业场地土壤中最大污染指数 As>Pb>Cd>Hg。

2)污染物毒性危害

根据《污染场地风险评估技术导则》(HJ25.3—2014),场地污染物可能会通过呼吸、口和皮肤接触三种方式造成人体健康风险。其中对于非致癌物质,发生健康危害的最低限值为非致癌参考剂量(RfD),对于致癌物质,判断致癌概率大小水平的参数为致癌强度系数(CSF)。本文用 RfD 和 CSF 来表征污染物毒性危害。参考《污染场地风险评估技术导则》(HJ 25.3—2014)附录 B 和相关文献^[12]中的数据,表征结果见表 4。

表 4 重金属的非致癌反应剂量和致癌强度系数

Table 4 Non-carcinogenic reaction doses and carcinogenic intensity coefficients of heavy metals					
重金属种类		Pb	Cd	Hg	As
非致癌参考剂量 RfD/(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	经呼吸摄入 RfD _i	0.003 52	0.000 01	0.000 3	0.000 015
	经皮肤摄入 RfD _d	0.000 522	0.000 025	0.000 3	0.000 123
	经口摄入 RfD _o	0.003 5	0.001	0.000 3	0.000 3
致癌强度系数 CSF/(kg·mg ⁻¹ ·d ⁻¹)	经呼吸摄入 SF _i	0.042	1.8	/	4.3
	经皮肤摄入 SF _d	/	0.38	/	0.03
	经口摄入 SF _o	/	6.1	/	1.5

由表4可知,Pb、Cd、Hg、As均具有慢性非致癌健康风险,Pb、As和Cd还同时具有致癌风险。土壤中单一污染物致癌风险与CSF成正比,危害商与RfD成反比。优先考虑三种途径的致癌强度系数,可得 $Cd>As>Pb$,汞的危害性相对较小。

综上,各重金属的毒性危害为 $Cd>As>Pb>Hg$ 。

2.2.2 指标权重计算

指标权重的计算方法有因子分析法、主成分分析法、层次分析法(AHP)等,本文采用层次分析法。

表5 铜冶炼场地优控污染物筛选指标权重

Table 5 Index weights of screening indicators for priority pollutants in copper smelting site

指标	原料铜精矿的含量	吨产品排放量	最大污染指数	毒性危害
权重	0.04	0.17	0.39	0.40

2.2.3 筛选评分结果

本次评价对各筛选参数按照排序大小,分别赋予0~4的分值,具体评分结果见表6。综合加权得到各重金属排序为 $As>Cd>Pb>Hg$ 。

表6 铜冶炼场地优控污染物筛选评分结果

Table 6 Screening and scoring results of priority pollutants in copper smelting site

指标	Pb	As	Hg	Cd
原料铜精矿的含量	4	3	1	2
吨产品排放量	3	4	1	2
最大污染指数	3	4	1	2
毒性危害	2	3	1	4
综合分值	2.64	3.56	1	2.8

3 结论

1)探索了一套基于全生命周期理念的铜冶炼场地优控污染物筛选方法,得到了铜冶炼场地优控污染物排序为 $As>Cd>Pb>Hg$ 。

2)铜冶炼企业应从原料控制、工艺过程及末端处理进行全链条的跟踪管理,同时加大无组织排放废气的管控措施,做好污酸污水处理站和固体废物贮存场的防渗监管,重点关注场地优控污染物的土壤和地下水隐患排查,预控场地人体健康风险。

参考文献

- [1] US EPA. Toxic and priority pollutants under the clean water act[EB/OL]. [2022-03-01]. <https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>.
- [2] European Commission. Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment[R].

在以上四个指标中,考虑场地人体健康风险,“污染物的毒性危害”是最为重要的一个指标;其次是场地受体污染物浓度,其表征指标为“最大污染指数”,之后依次是“吨产品排放量”和“原料铜精矿的含量”。其中“吨产品排放量”决定了污染物排放源强的大小,“原料铜精矿的含量”决定了污染物产生源强的大小,这两个指标补充了场地受体样本的局限性。从追溯场地污染源角度出发,按照层次分析法的步骤,可以得到以下各指标的权重值,结果见表5。

Luxembourg; Office for Official Publications of the European Communities,1999.

- [3] 宋利臣,叶珍,马云,等.潜在危害指数在水环境优先污染物筛选中的改进与应用[J].环境科学与管理,2010,35(9):20-22.
SONG L C, YE Z, MA Y, et al. The improvement and application of potential damage index in screening priority pollutants in the water environment [J]. Environmental Science and Management, 2010, 35(9): 20-22.
- [4] 丁琪琪,龚雄虎,王兆德,等.基于多指标综合评分法筛选地表水环境优先污染物:以湖北涨渡湖为例[J].湖泊科学,2022,34(1):90-108.
DING Q Q, GONG X H, WANG Z D, et al. A proposed multi-criteria scoring method for identifying priority pollutants in surface water: A case study of Lake Zhangdu, Hubei province[J]. Journal of Lake Sciences, 2022, 34(1): 90-108.
- [5] 刘存,韩寒,周雯,等.应用Hasse图解法筛选优先污染物[J].环境化学,2003,22(5):499-502.
LIU C, HAN H, ZHOU W, et al. Applying hasse diagrams to select priority pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2003, 22(5): 499-502.
- [6] 楼文高.用密切值法进行海域有机污染物优先排序和风险分类研究[J].海洋环境科学,2002,21(3):43-48.
LOU W G. Application of osculating method for the prior order and risk classification for the marine organic pollutants[J]. Marine Environmental Science, 2002, 21(3): 43-48.
- [7] ZHENG J Q, MA Q L, LI L, et al. Characteristics of heavy metal pollution in soils of a typical copper smelting site in China[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 865: 012038. DOI:

- 10.1088/1755-1315/865/1/012038.
- [8] 刘鹏.铜冶炼厂污染区域土壤重金属分布特性及其植物有效性研究[D].南京:南京农业大学,2009.
- LIU P. Distribution characteristics and phytoavailability of heavy metals in soil in polluted areas of copper smelter[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009.
- [9] KUMAR A, TRIPTI, MALEVA M, et al. Toxic metal (loid)s contamination and potential human health risk assessment in the vicinity of century-old copper smelter, Karabash, Russia[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020, 42: 4113-4124.
- [10] KESHAVARZI B, MOORE F, ESTAHBANATI N A. Soil trace elements contamination in the vicinity of Khatoon Abad copper smelter, Kerman province, Iran[J]. Toxicology and Environmental Health Sciences, 2015, 7(3): 195-204.
- [11] LOBERSLI E M, STEINNES E. Metal uptake in plants from a birch forest area near a copper smelter in Norway [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1988, 37(1): 25-39.
- [12] 李嘉蕊. 基于土壤-作物-人体系统的耕地重金属污染评价和健康风险评估[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- LI J R. Heavy metal pollution assessment and health risk assessment of cultivated land based on soil-crop-human body system[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.

(上接第 116 页)

- DENG X, LI J M, ZENG H J, et al. Research on computation methods of AHP wight vector and its applications[J]. mathematics in practice and theory, 2012, 42(7): 93-100.
- [27] 王敏, 尹崇鑫, 程金兰, 等. 层次分析-模糊综合评价法在制浆造纸水污染控制技术评估中的应用[J]. 林业工程学报, 2021, 6(4): 107-113.
- WANG M, YIN C X, CHENG J L, et al. Application of AHP-FCE evaluation on the pulping and papermaking water pollution control technology [J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(4): 107-113.
- [28] 王敏, 程金兰, 朱文远. 层次分析-模糊数学综合评价造纸污染控制技术[C]//中国造纸学会第十九届学术年会论文集. 北京: 中国造纸学会, 2020: 340-344.
- WANG M, CHENG J L. Comprehensive evaluation of papermaking pollution control technology by analytic hierarchy process fuzzy mathematics[C]//Proceedings of the 19th Annual Academic Meeting of China Paper Society. Beijing: China Paper Society, 2020: 340-344.
- [29] 黄健平, 刘莉莉, 胡婷莉, 等. 印染前处理节能减排评价模型的建立及应用[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(7): 201-205.
- HUANG J P, LIU L L, HU T L, et al. Establishment and application of energy saving and emission reduction assessment model of the pretreatment technology of dyeing and finishing [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(7): 201-205.