

电镀废水对人体的危害及其集中处理

蔡玉婷

(福建省水产研究所,福建 厦门 361012)

摘要:漳浦集控区排污口主要是排放电镀厂处理后的废水,通过监测分析了其附近海域 2007 年营养盐和重金属等变化特征,研究了排污口对邻近海域环境的影响。结果表明,该海域的水动力作用较强,对污染物的迁移、扩散极为有利,在水体自净过程中起主导作用,重金属污染尚未能对环境和大型底栖生物造成严重后果。

关键词:排污口;重金属污染;对人体危害;水体自净;影响因素

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2010)增刊-0205-04

The Harm of Electroplating Wastewater on Human Body and Its Central Treatment

CAI Yu-ting

(Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361012, China)

Abstract: The sewage outfall of central treatment district in Zhangpu county is mainly to discharge treated electroplating wastewater. According to monitoring and analysis on the variation characteristic of nutrient and heavy metal in the sea area around the outfall in 2007, effect of sewage outfall on adjacent sea area was studied. The results showed that hydrodynamic action was strong in this sea area, which was extremely favorable for pollutants migration and diffusion and played a leading role in process of water self-purification. Heavy metal pollution had not caused serious consequence on environment and macrobenthos.

Keywords: sewage outfall; heavy metal; harm on human body; water-self purification; affecting factors

漳浦集控区排污口排放电镀厂处理后的废水,废水通过管道排放入海的排放量为 $100 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 。电镀厂废水的特征污染物是:pH、重金属、总铬、镍和氰化物。

排污口包括直排口、混排口、市政下水口等,是各种污染物的重要来源。该排污口是直排口,混排口是指以排放城市生活污水为主的人工沟渠入海口,而市政下水口是指包括污水处理厂在内的城市市政下水管网终端直接入海口,是营养盐、COD 等污染物的重要来源。丁菁^[1],贝竹园等^[2]关于排污口对海域环境质量的影响进行过研究。本文研究的重点是排污口废水对邻近海域的环境影响。

电镀废水就总量来说,比造纸、印染、化工和农药行业等的水量小,污染面窄。但由于电镀厂点分布

广,废水中所含毒物质的种类多,其危害性很大。未经处理达标的电镀废水排入河道、池塘、渗入地下,不但会危害环境,而且会污染饮用水和农作物用水。

随着污水长期排放,排污口附近水域生态环境会恶化,生物多样性也可能逐渐减少。底栖生物的种类组成上耐污种的数量将增加,鱼、虾、贝类生物体内污染物质的残留量也会逐渐增加。因此,应加强营运期间排污口附近海域的水质、生物体的环境监测与管理,同时要防止污水事故排放。

1 材料和方法

1.1 监测站位

从 2004 年开始,福建省对污水排海量大,且对当地的社会和环境影响较大的排污口及其邻近海域环境进行了监测。对每个排污口的邻近海域以排污口为中心点,按扇形分布设 7 个站位^[3],最远的一个站位设在距排污口 5 km 处。

收稿日期:2009-08-12

作者简介:蔡玉婷(1980—),女,福建省厦门人,硕士,助理研究员,从事海洋与渔业生态环境研究。

E-mail: yuting_cai@163.com

2 结果与分析

2.1 排污口水环境中污染物的含量

重金属污染物的毒性大,属于非降解的保守物质,进入水环境后,高浓度时会引起水生生物急性中毒,低浓度时会产生慢性中毒。许多国家试图把它们限制在安全的水平,然而许多资料表明,安全排放也会在水环境中造成不安全的后果,对重金属来说,由于在环境中会产生累积,低浓度也会产生污染效应。表 1 为排污口水环境中各类污染物浓度。

表 1 漳浦排污口水环境中各类污染物浓度

Table 1 Pollutants concentration of seawater environment of Zhangpu sewage outfall

项目	COD/ mg · L ⁻¹	氨氮/ mg · L ⁻¹	磷酸盐/ mg · L ⁻¹	粪大肠菌群/ 个 · L ⁻¹	BOD ₅ / mg · L ⁻¹	油类/ mg · L ⁻¹	悬浮物/ mg · L ⁻¹
监测平均值	22.08	0.132	0.074	202 500	3.10	0.006	110.1
项目	挥发酚/ mg · L ⁻¹	Hg/ mg · L ⁻¹	Cd/ mg · L ⁻¹	Pb/ mg · L ⁻¹	As/ mg · L ⁻¹	总铬/ mg · L ⁻¹	总镍/ mg · L ⁻¹
监测平均值	0.009 7	0.000 08	0.000 14	0.001 11	0.000 56	0.033 1	0.053 4

2.2 重金属元素与浮游植物生长的关系

高浓度的 Pb、Hg 和 Cd 等重金属污染物对海洋浮游植物典型优势种,如中对肋骨条藻的生长起抑制作用,而较低浓度则有一定的促进作用^[7]。然而,实验中相应的 EC₃₀-96 h 值 却远远高于海水中实际重金属浓度,这说明重金属污染物对海洋浮游植物优势种群生长效应可能不显著,但不可忽视重金属污染物的长期环境生态效应,如生物多样性下降、生物生产力降低等^[8-10]。

2.3 关于电镀厂废水的危害性

酸、碱废水是电镀废水中数量较大的一种废水,未经处理的电镀废水或呈酸性,或呈碱性。即使不考虑其他有毒物质,单纯的 H⁺ 或 OH⁻ 浓度偏高,其危害性也不可忽视。例如:排入江河池塘中的酸、碱废水会危害水中微生物,而许多微生物对水质起着重要的净化作用。排入农田中的酸、碱废水会破坏土壤的团粒结构,影响土壤的肥力、透气和蓄水性,影响农作物的生长。鱼类、牲畜饮用了酸、碱废水,对其肉质、乳质将产生不良的影响。

锌是人体必需的微量元素之一,正常人每日从食物中摄取 10~15 mg 锌,人体缺锌会出现不良症状,而误食氯化锌会引起腹膜炎,导致休克甚至死亡。由于镀锌在整个电镀业中约占一半,而镀锌的纯化工序绝大部分采用铬酸盐,纯化过程中产生的含铬废水量

重金属的沉积与累积过程为:水体中重金属与海水(弱碱性)会产生沉淀,并很快被悬浮物吸收,转入底泥中,因而海水中的重金属含量较低,在沉积物中的含量较高。重金属在底泥中累积,并通过生物富集、经食用后传递至人体内累积,对人体健康造成不同程度的伤害。

在上述污染物中,除输入量较大的有机污染物外,还有油类和重金属等污染因子。重金属含量虽不高,但当水体中浓度超标时,都可直接或间接对人体健康造成不良影响,因此一直为国内外专家所关注^[5]。

很大。在铜件酸洗、镀铜层的退除、铝件纯化、铝件电化学抛光、铝件氧化后的纯化等作业中也广泛使用铬酸盐。因此,含铬废水是电镀中的主要废水来源之一。

铬是常见的重金属元素,广泛用于冶金、化工、电镀、制革、制药及航空工业中,同时也产生大量的含铬废水,最终排入海洋,是海洋环境中重要污染物。三价铬是在海水的主要存在形式之一,由于三价铬具有很强的形成配位化合物的能力,容易与海水中的浮游动植物以及浮游颗粒结合,具有很强的吸附能力。这一特征对铬元素在海水中的垂直迁移产生了极大的影响。5 月是海洋浮游生物大量繁殖、数量迅速增加季节。由于浮游生物的繁殖活动,悬浮颗粒物表面形成胶体,此时的吸附能力最强,吸附了大量的铬离子,并将其带入表层水体,随着潮水流走。总铬的第一类海水水质是 0.050 mg · L⁻¹,漳浦集控区排污口与邻近海域海水中的总铬平均浓度分别为:6 月 0.0088 mg · L⁻¹,9 月 0.0218 mg · L⁻¹,没有超过一类标准。

三价铬是生物所必需的微量元素,通过动物实验发现三价铬有激活胰岛素的作用,还可以增加对葡萄糖的利用。国外有人认为三价铬与铝一样,基本上不显示毒性。三价铬不易被消化道吸收,可在皮肤表层与蛋白质结合,三价铬在动物体内的肝、肾、脾和血中不易积累,在肺内存留量较多,因而对肺有一定的损

害。与六价铬相比,三价铬的毒性仅为六价铬的百分之一。但也有报道认为,三价铬对鱼的毒性比六价铬还大,例如对鲑鱼的起始致死浓度,三价铬(硫酸铬)为 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,六价铬(重铬酸钾)为 $5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。然而对家兔和狗的实验,发现六价铬的毒性较大,可能是鱼类与家畜的生理构造不同所致。在含铬废水的处理中,由于三价铬的氢氧化物溶度积较小,易于沉淀除去,多数处理废水操作中,均将六价铬还原为三价铬然后除去。

铬化合物浓度过高时会有毒性,其毒性与化学价态和用量有关,二价铬一般被认为是无毒的,而铬主要以六价和三价两种价态存在,六价铬更容易被人体吸收,动物饮水中六价铬的质量分数达 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上时能引起慢性中毒,铬中毒可引起蛋白质变性、核酸和核蛋白沉淀以及酶系统受到干扰^[11]。Cranston 等测得氧化性海水中六价铬占主要形态^[12],并且通常在海水的 pH 值环境下,铬容易吸附在活性有机体和颗粒物中^[13]。由于海水的理化环境复杂,铬常常发生形态的转移,对生物毒性产生较大差异。

六价铬对人体的危害因进入的途径不同,中毒的表现也不同。六价铬化合物对人体皮肤有刺激和过敏作用。在接触铬酸盐、铬酸雾的部位,如手、腕、前臂、颈部等处可能出现皮炎。六价铬经过切口和擦伤处进入皮肤,会因腐蚀作用而引起铬溃疡(又称铬疮)。六价铬对呼吸系统的损害,主要是鼻中隔膜穿孔、咽喉炎和肺炎,经消化道侵入内脏会造成味觉和嗅觉减退,以至消失。剂量小时也会腐蚀内脏,引起肠胃功能降低,出现胃痛,甚至肠胃道溃疡,对肝脏还可能造成不良影响。

镍进入人体后主要存在于脊髓、脑、肺和心脏,以肺为主。如误服镍盐量较大时,则可产生急性胃肠道刺激现象,发生呕吐、腹泻。金属镍粉及镍化合物有可能在动物身上引起肿瘤,肺部可逐渐硬化,镍及盐类对电镀工人的毒害主要是镍皮炎。某些皮肤过敏的人长期接触镍盐,先以发痒起病,在接触镍的皮肤

部位首先产生皮疹,呈红斑,红斑丘疹或毛囊性皮疹,以后出现散布在浅表皮的溃疡、结痂,或出现湿疹样病损。

一般认为铜本身毒性很小,在冶炼铜时所发生的铜中毒,主要是由于与铜同时存在的砷、铅等引起的。皮肤接触铜化合物,可发生皮炎和湿疹,在接触高浓度铜化合物时,可发生皮肤坏死。抛光工人吸入氧化铜粉尘,可发生急性中毒,症状为金属烟尘热,长期接触铜尘及铜烟的工人,常见呼吸系统症状。眼接触铜盐可发生角膜炎和眼脸水肿,严重者可发生眼浑浊和溃疡。

含氰废水是电镀生产中毒性最大的废水,由于氰根具有良好的络合、表面活性活化性能,曾在电镀生产中被大量使用。镀铜、镀锌、镀铜锡合金、镀铜锌合金、镀银、镀金及某些活化液,都曾大量采用氰化物。氰化物(包括硫氰化物)是极毒的物质,人体对氰化钾的致死剂量为 0.25 g (纯净的氰化钾为 0.15 g)。废水中的氰化物,那怕是呈络合状态,当 pH 值呈酸性时,也会成为氰化氢气体逸出。氢氰酸和氰化物能通过皮肤、肺、胃,特别是从黏膜吸入体内,氢氰酸对呼吸中枢极短时间的刺激,就可能迅速使之麻痹。高等动物氰化物中毒症状具有共同之处,即最初呼吸兴奋,经过麻痹、横转侧卧、昏迷不醒等过程,最后致死。

2.4 沉积物中污染物的含量

海底沉积物介质迁移过程主要包括石油烃、重金属、营养盐等在海底沉积的地球化学过程。带有不同电荷的沉积物颗粒在其搬运、悬浮过程中吸附了大量污染物质,最终被富集到底部沉积物中,是对水质有潜在影响的次生污染源,沉积物又是海底生物的栖息场所。

表2显示,排污口1号站沉积物中的总铬超过第三类评价标准,超标率为20%。邻近海域的站位平均值也超过第三类标准,(沉积物中的总铬第二类标准是 150.0×10^{-6} ,第三类标准是 270.0×10^{-6} 。)

表2 漳浦排污口邻近海域沉积物中各类污染物浓度

Table 2 Pollutants concentration of sediment of Zhangpu sewage outfall

站位	1	2	3	5	7	平均	评价标准
有机质/%	0.92	0.18	0.08	0.08	0.07	0.268	≤ 3.4
硫化物/ $\times 10^{-6}$	12.84	5.59	< 0.3	< 0.3	< 0.3	3.87	≤ 500
石油类/ $\times 10^{-6}$	989.1	66.7	20.2	< 3.0	4.97	216.79	$\leq 1\ 000$
总铬/ $\times 10^{-6}$	1410	14.4	11.1	4.88	3.52	288.78	≤ 150.0

3 结论

(1) 由于各种海洋生物对重金属都具有较强的富集能力,能从周围的海水或沉积物中直接或间接地吸收各种元素,其富集系数可高达几十倍,进入海水中的重金属污染物都可能被海洋生物不同程度地富集。Cu、Zn 为生物必需元素,参与了生物的循环过程,因而受到较多因素的制约;Pb、Cd、Hg 为生物有害元素,它们在水环境中具有较高的富集、累积能力,而且在海洋食物链的传递过程中可将重金属污染物浓缩于食物链最高层次的生物中。

(2) 漳浦污染集控区排污口入海几公里内都是细砂构成的沉积物,细砂对重金属的吸附能力很小,底质中积累的重金属不是很严重。该海域平时风浪大,受较强的潮流冲击,水动力作用很强,对污染物的迁移、扩散极为有利,在水体自净过程中起主导作用。这样的水文条件在福建省不可多得,有利于污染物向外海稀释。

(3) 漳浦集控区电镀污水管道的建设本身就是环保工程基础设施建设,属于社会公益项目,其社会效益和环境效益远远大于其经济效益,污水处理厂的运行,减少了污染物入海量,保护了海域环境质量,对营造良好的投资环境和社会环境,保障人民的身体健康,有着积极的意义,其社会和环境效益是无法定量计算的。

参考文献:

- [1] 丁 菁. 内梅罗污染指数法在排污口邻近海域水环境质量评价中的应用[J]. 福建水产, 2006, 25(1): 1-4.
- [2] 贝竹园, 周晓燕, 祝翔宇, 等. 陆源入海排污口环境监测评价模式的探讨[J]. 海洋开发与管理, 2009, 25(2): 85-88.
- [3] 国家海洋局. 陆源入海排污口监测技术规程[S]. HY/T 076-2005.
- [4] 《海洋监测质量保证手册》编委会. 海洋监测质量保证手册[M]. 北京: 中国海洋出版社, 2000. 7.
- [5] 许青辉, 黄江淮, 杨春瑾, 等. 厦门港海域水体、底质、生物体中重金属污染物含量的调查研究[J]. 海洋环境科学, 1986, 5(1): 69-76.
- [6] 廖先贵. 海洋环境容量//中国大百科全书, 海洋科学[M]. 北京. 上海: 中国大百科全书出版社, 1987: 347.
- [7] 周名江, 朱明远, 张 经. 中国赤潮的发生趋势的研究进展[J]. 生命科学, 2001, 13(2): 54-59.
- [8] 王修仁, 张莹莹, 杨茹君, 等. 不同浓度营养盐($\text{NO}_3 - \text{N}$, $\text{PO}_4 - \text{P}$)条件下 Pb(II) 对 2 种海洋赤潮藻生长影响的研究[J]. 中国海洋大学学报, 2005, 35(1): 133-136.
- [9] 战玉杰. 渤海重金属污染状况及对典型浮游植物生长影响初步分析[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005.
- [10] Johnston R. Marine pollution. Academic press INC. (London) LTD. 1976.
- [11] 李永祺, 丁美丽. 海洋污染生物学[M]. 北京: 海洋出版社, 1991: 244-268.
- [12] 黄华瑞, 庞学忠. 渤海湾海水中铬的形态[J]. 海洋学报, 1985, 7(4): 442-452.
- [13] 刘保元, 王士达, 王永明, 等. 利用底栖动物评价图们江污染的研究[J]. 环境科学学报, 1981, 1(4): 337-348.