废水代谢污染的识别、核算及其时空特性分析

工业化和城市化进程加快导致工业废水污染已经成为一项不可忽视的区域性生态问题^[1]。由于工业废水中污染物种类多、浓度高且处理难度大,当大量工业废水排入自然界水体时,不仅会造成水体混浊、水质恶化,还会使得大量营养性物质进入湖泊、江、海等水体。当水体中氮、磷浓度分别超过 0.20 mg/L 和 0.02 mg/L,就会引起水体富营养化现象,使得藻类和浮游生物迅速繁殖,水体溶解氧下降,导致大量鱼类和其他水生生物的突然死亡,从而对水生生态系统造成难以挽回的损害^[2]。另一方面,工业废水排放所造成的重金属污染问题也日趋严重^[3]。由于重金属具有富集性且很难难在环境中降解性^[4,5],随废水排出的重金属,即使浓度很小,也可在藻类和底泥中富集,从而被鱼和贝类体表吸附,并通过食物链浓缩,对浮游生物、水生动植物产生毒害作用^[6],从而对水生态系统造成直接和长期的影响。重金属更会通过食物链进入人体,造成人体急性、亚急性、慢性中毒,从而导致严重的社会影响^[7]。因此,有必要针对不同类型工业废水的代谢问题展开深入讨论,以明确各产业减排责任,从而寻求更加高效的生态减排方案。

作为"改革开放的窗口",广东省在经历前所未有的经济繁荣和人口爆炸增长的同时,也遭受着严重的废水污染问题,其废水排放量占全国废水排放总量的7%~10%,位居全国第二位^[8]。而珠三角城市群作为造成广东省工业废水污染问题的主要来源,每年排放的工业废水和生活污水分别高达全省的60%和70%左右^[8]。2015年,珠三角劣于III类水的河长占51.3%,高于全国平均水平34%。其中,劣V类水河长占28%,水功能区个数达标率仅53%,流域河长达标率仅39.9%。2018年,珠三角城市群废水排放总量达69.15亿吨,其中工业废水排放高达9.06亿吨。大量工业和生活废水排入江河,使该区的河湖水体受到严重污染^[10]。同时,随着珠三角区域经济一体化进程的加快,地区之间、城乡之间产业准入标准、环保执法力度、污染治理水平存在差异,造成跨区域水体污染问题突出,使得废水污染治理难以单靠各个城市、各个部门自身的力量解决。鉴于废水污染相关的生态问题所呈现的区域化、复合化态势,必须促进珠三角城市群环境保护一体化的发展,加强部门联合、城市联动、创新体制机制改革,促进区域内高污染、高排

放产业重组,从而对珠三角的废水排放进行统筹管理,提升区域性复合生态系统 的可持续发展能力,解决区域生态难题、提高生态系统安全性。

因此,本研究开发了动态工业废水污染特征分析模型,耦合多项水污染指标,使用投入产出模型(IOA)、生态网络分析模型(ENA)以及结构分解分析(SDA)方法,对珠三角和广东省区域性废水排放总量、化学需氧量(COD)、氨氮(AND)以及重金属污染问题进行动态核算。在此基础上,从水污染角度对生态系统健康问题提出动态多判据分析体系,并对造成废水污染的特征排放源进行溯源,解析废水及其污染物排放的时空变化特性,并开发多层级生态要素模拟方法,从多角度揭示造成区域内、区域间废水污染的内在机理。从而为减轻工业废水污染,提升区域生态系统安全提供重要的政策支持。

具体而言,本研究首先将 SDA 与 IOA、ENA 进行耦合,从排放强度、生产投入结构、最终需求结构、最终需求水平和人口五个方面入手,溯源驱动废水及其污染物排放的主要因素,具体方程可表示为:

$$W = E \times L \times F \times f \times P$$

$$E = [e_i], \quad e_i = w_i / T_i$$

$$L = (I - A)^{-1}$$

$$F = [\frac{F_i}{F_{total}}]$$

$$f = \frac{F_{total}}{p}$$

基于上述公式,对废水排放进行可加性分解处理,进一步分析了五个方面引起废水排放的因素,可表示为:

SDA 能够从多角度、多方位对废水排放过程进行溯源,以明确驱动废水排放的具体因子,该方法具有注重系统的结构与功能关系的特征,在 ENA 中占有重要地位,是认知、探索复杂系统的行之有效的方法与工具。然而,废水排放不仅与区域内生态系统各组成部门具有复杂的交互关系,同时也与生态系统外部因素之间有着复杂的信息、物质交换关系。因此,本研究随后引入高斯逆矩阵开发多层

级生态要素模拟方法,模拟省内生产、省外投资对废水污染的影响。省内生产相关计算过程如下:

$$M_k^{in} = M_k \times \alpha$$

$$\varepsilon_k^{in} = M_k^{in} [X - H]^{-1}$$

$$IM_k^{in} = \varepsilon_k^{in} H$$

$$TM_k^{in} = M_k^{in} + IM_k^{in}$$

随后,为了以解析外省投资对废水污染的重要影响,利用高斯逆矩阵对省外投资进行模拟,计算过程如下:

$$B = H./Y$$

$$G = (I - B)^{-1}$$

$$INP = rG\frac{M_k}{Y}$$

$$r^{ex} = r \times \beta$$

$$Y^{ex} = r^{ex}G$$

$$M_k^{ex} = \varepsilon_k [Y^{ex} - H^{ex}]$$

$$IM_k^{ex} = \varepsilon_k H^{ex}$$

$$TM_k^{ex} = M_k^{ex} + IM_k^{ex}$$

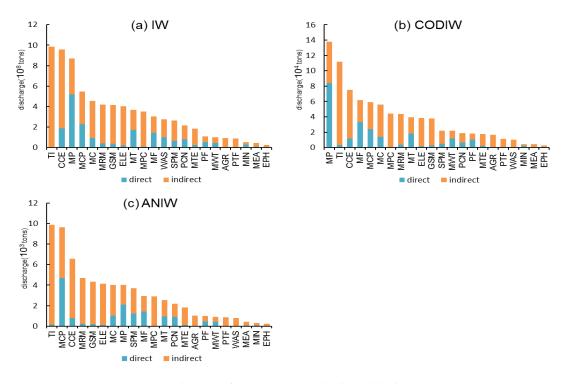


图 1 各行业废水、COD、氨氮的排放状况

由于废水排放总量、化学需氧量、氨氮和重金属排放量是评价生态系统健康与否的重要指标,本研究基于动态水污染特征分析模型,首先对区域生态系统内的上述指标进行动、静态核算。从图1可以看出,广东省内废水的排放量为75.3亿吨,其中直接排放量和间接排放量分别为18.6亿吨和56.6亿吨。第三产业、通信设备制造业和造纸业是排放量最大的三个部门,约占排放总量的37%。另外,废水造成的COD排放总量为85.2万吨,其中直接排放和间接排放分别为23.8万吨和61.4万吨。造成COD排放最多的部门是造纸业,其次是服务行业和通信设备制造业。AND总量为6.9万吨,直接和间接排放量分别为1.5万吨和5.4万吨。排放最大的两个部门分别是服务业(14.4%)和化学材料制造业(14%)。

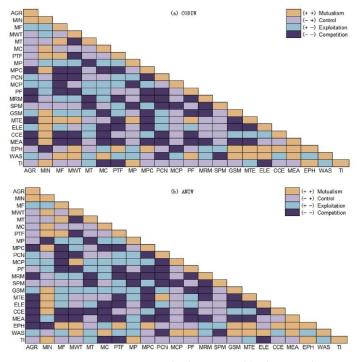


图 2 部门间 COD (a) 和氨氮 (b) 排放量的交互关系

随后,利用 ENA,对部门间的污染排放关系进行解析(详见图 2)。其中剥削关系占 52%,竞争关系占 26%,互惠关系占 22%。互惠关系主要发生在采矿业和电力热力供应业。废旧资源和废旧材料回收加工业在 COD 排放中,与其他行业的互惠关系比在废水排放中更多,说明如果该行业的 COD 排行不能得到有效控制,那么其他行业的 COD 排放也会随之增加。同样,如果改进该部门的减排技术,其他部门的 COD 排放量也会相应减少。这说明控制该行业的 COD 排放是系统 COD 减排的当务之急。此外,在造纸业和冶炼业中,超过一半的关系是剥削关系。由于这两个部门的 COD 排放量较大,因此降低这两个部门废水中的 COD 含量对于生态系统的健康也非常重要。对于部门间的氨氮排放关系来说,剥削关系仍然是部门间的主要相互关系。值得注意的是,剥削关系占据了化学品制造业的 2/3,说明该行业遭受其他大多数行业的剥削。因此,对化学品制造业实施节能减排措施对于减轻生态系统氨氮污染具有重要意义。此外,促进服务业、服装制造业与木材和家具加工业的产业结构调整对于减轻废水中的氨氮排放也十分重要。

广东省直接排放的氨氮为 1.5 万吨,约占中国氨氮排放总量的 5.7%。如前所述,化学品制造业会带来大量的氨氮排放。该行业包括 7 个子行业:基础化工原料制造业,化肥制造业,农药制造业,油漆、油墨、颜料及类似制品制造、合

成材料制造、特种化工产品制造及日化产品制造。石化行业在广东已经基本形成了从上游原油、天然气开发到下游合成材料、精细化工工业和橡胶加工制造业的完整工业体系。广东省化学工业的资产约 3600 亿元,在所有工业资产中排名第四,也是主要工业之一,为工业发展做出巨大贡献。除此之外,广东省更是乙烯生产大省,年产量为 230 万吨,这更造成了大量高浓度氨氮废水排入自然水体中。同时,传统的化学工业已经发展到一定的规模,相关设备和条件已经为发展精细化工做好了准备,而精细化工废水是典型的有毒、难降解废水,具有高 COD、高氨氮、高色度的特征。因此,对这些行业来说,有必要建立一个具有综合优势的工业区,结合原材料供应、设备设施、交通、和废水处理一体化的优势,从而避免高污染废水带来的巨额罚款,以及摊平先进污水处理技术所带来的成本问题。此外,控制电子产品制造业和服务业的大量氨氮间接排放也是减轻生态系统水体富营养化不可忽视的一环。

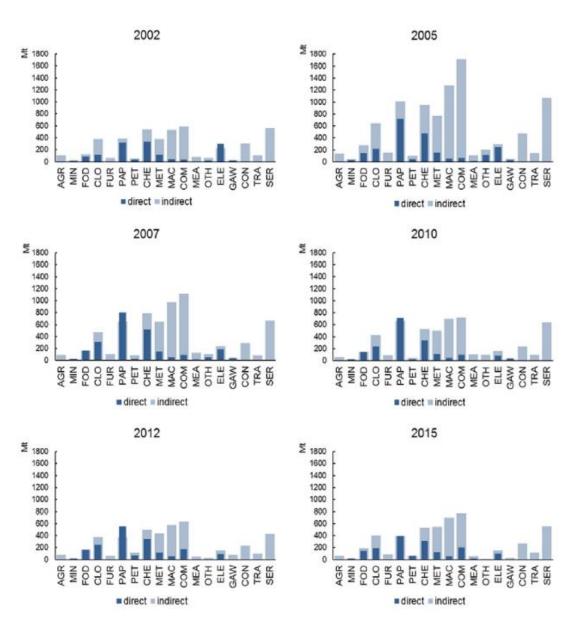


图 3 2002 - 2015 年广东省废水排放情况

另外,对多年废水排放的动态状况和其驱动因子进行分析,是解析废水及其污染物排放时空变化特性的重点,对了解废水污染给生态系统造成的动态风险具有重要意义。结合 IOA, ENA 和 SDA, 我们对广东省各行业废水的直接排放和间接排放、各种污染物之间的关系以及废水排放的驱动因子进行了深入分析。从聚合的角度分析了广东省 2002 年至 2015 年间,废水排放量的动态变化(图 3)。在此期间,废水排放量从 2002 年的 59.94 亿吨急剧上升到 2005 年 117.45 亿吨,随后持续下降至 2012 年的 62.68 亿,之后,在 2015 年小幅反弹至 65.59 亿吨。为进一步调查污水排放的变化,我们将 18 个部门进行聚合,对其直接废水排放

进行了深入分析。研究发现,在 2002 年至 2005 年期间,这八个部门的废水排放量均急剧增加。初级制造业和高级制造业废水排放量占总量的 85.4%。由于所有部门在 2005 至 2007 年间都有不同程度的废水排放减少现象,使得排放总量下降近 30 亿吨。其中,高级制造业减排 14.46 亿吨废水,减排程度达 49.1%。而交通运输业的废水排放在 2007 至 2010 年间,却增长了 0.11 亿吨在 2010 至 2012 年期间,减排幅度最大的三个部门分别是:初级制造业,高级制造业和服务业。而农业、能源转换业和运输业则增加了 0.32 亿吨的废水排放。从 2012 年到 2015 年,废水排放量增加的趋势放缓,其中高级制造业贡献了 3.5 亿吨的增量。

对于间接废水排放,计算机制造业、服务业和化学品制造业是其主要源头,表明这些工业需要消耗大量的废水密集型的原材料。另一方面也说明,这些行业与其它行业有紧密的产品交换。天然气和水的生产与采矿业是间接废水排放量较小的产业,说明这些产业是生产驱动型产业。电力生产部门是唯一的废水直接排放高于间接排放的部门。此外,在2015年,各产业的废水直接排放(23.16亿吨)和间接排放(96.29亿吨)均出现了显著增长。造纸业带来了最多的直接废水排放,而计算机制造业则带来了最多的间接废水排放。同时,计算机制造业和机械制造业的间接废水排放比直接排放高得多,表明这些工业消耗了大量高耗水的原材料。在比较废水的直接排放和间接排放时,造纸业是直接排放最高的产业。而在2007至2012年间,食品制造业的直接和间接废水排放量几乎相等。总而言之,高级制造业和服务业废水排放的主要形式是间接排放,而初级制造业排放的主要形式为直接排放。

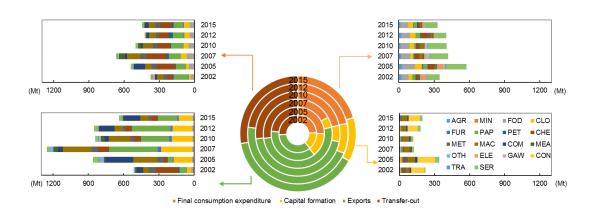


图 4 2002-2015 年最终需求造成不同行业的废水排放

除此之外,计算机和机械制造业及服务业还拥有不健康的排放关系,同时,我们识别出最终需求是广东省废水排放的最大驱动力。如图 4 所示,在这四个组成部分中,出口是排放废水的最大贡献者,占废水总量的 35.2%-50.1%,各种行业(例如造纸业、化学品制造业和计算机制造业)均由于出口产生大量废水排放。其次造成废水排放的主要因素是省外转移、最终消费支出和该期间的资本形成。服务业的最终消费支出是主要的支出来源,而省外转移产生的大部分废水来自化学品制造业、造纸业和机械制造业。此外,作为废水排放的最大贡献者,出口所造成的废水排放增速十分显著,并在 2007 年达到峰值(1.253 亿吨)。另外,由于转移而产生的废水排放量占 23.5%-27.7%。就最终消费支出而言,居民的大多数最终消费都用于服务业,在 2002 至 2015 年期间造成 22.4%至 39.7%的废水排放。因此,从 SDA 的结果可以得出结论:最终需求是导致广东省废水排放的主要因素,若今后不从需求端对废水排放加以控制,会造成更为严重的水污染问题,从而对广东省省内的生态系统安全造成风险,甚至对矛盾(保障经济发展的同时维护生态系统安全)较为突出的珠三角地区带来更大威胁。

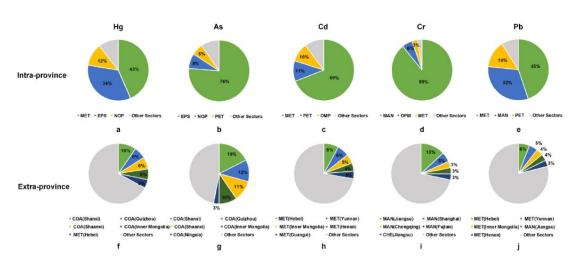


图 5 造成广东省重金属排放最高的三大省内行业和五大省外行业

此外,重金属排放量也是从废水角度评价生态系统健康的重要指标,对于生态系统的健康诊断具有重要意义。在全国各省经济活动的联系日益紧密的今天,区域内、外行业的发展均会对该地区会造成严重的废水重金属污染问题,在研究

区域内不同产业造成废水重金属污染的同时,省外投资同样不可忽视。图 5展示 了广东省内和省外造成重金属排放的重点部门。可以发现, 重金属的直接排放主 要来自于广东省省内。在不同种类重金属排放中,前三个重点行业的排放量占了 每一种重金属总排放量的89%以上。例如,冶金业(主要指采掘、筛选和烧结金 属矿石,并将其进行熔炼和加工)的汞排放量是最大的,占总排放量的43%(图 5a), 其次是能源生产与供应业(34%)和非金属制造业(12%)。此外, 冶金业也 是镉和铅的主要排放源,分别占各自总排放量的 69%和 45%。在冶金业的生产过 程中,可能产生高浓度重金属废水,进而给生态系统造成严重的安全隐患。因此, 对冶金业进行严格管控和检测对于维护生态系统安全具有重要意义。此外,能源 生产与供应业和其他制造业分别是砷和铬排放量最大的部门。另一方面,省外投 资也是导致广东省省内重金属排放的重要因素。从图 5 可以看出,省外 464 个部 门中,造成省内重金属排放排名前五的部门占据了其排放总量的20%以上。例如 山西、贵州、陕西和内蒙古的采矿业是广东省省内汞和砷排放的主要来源,分别 占了其总排放量的 28%和 51%。河北、云南、内蒙古、河南、广西的冶金业业给 广东省造成了大量的镉排放。此外,其他省份的冶金业和其他制造业是广东省铬 和铅排放的主要外部因素。因此,加强省内工业废水中重金属的治理适用于所有 重金属的减排,而减少省外投资只能够有效控制废水中汞和砷的排放。

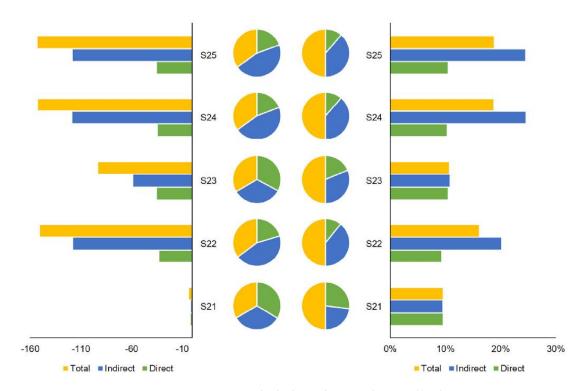


图 6 省外投入和省内生产对废水重金属减排效果

随后,为寻求最有效的重金属减排途径,本研究利用多层级生态要素模拟方法,从省内和省外两个角度模拟不同情景下生态系统的废水重金属减排效果。图6展示了不同情景下五种重金属的减排效果。在 S21 情景下,镉、铬、铅的直接减排、间接减排和总减排量分别为 1.57 吨、1.35 吨、2.92 吨,减排率分别为 9.6%、9.5%、9.5%。该结果说明减少省内生产能够减少这三种重金属的排放。S21 情境下生产活动的减少造成直接排放量显著降低,同时与各部门间的互动相应减少能够进一步带来间接减排。在 S22 情景下,汞、砷减排量变化显著,表明同时减少省内生产和省外投资对于汞减排而言,比单一方式更有效。此外,S23 情景中的总重金属排放的直接、间接和总量的减少是较为显著的,减排量分别为 34.7、58.2 和 92.9 吨,但是其重要性不如 S22 情景。这是因为省外投资减少能够极大促进对汞和砷的减排,对于维护生态系统健康更有现实意义。S24 和 S25 这两种情景在减轻总排放量方面最有效的。相比之下,在 S25 情景中,减少省外投资更能够促进废水中的重金属减排。

此外,图 6显示了在不同情景下,重金属直接、间接排放和总排放的比重。 值得注意的是,S22和S24情景下,间接重金属减排的比例最大。通过比较这五 种情景,双向减排更适用于缓解重金属排放。此外,由于部门间产品的交流是无障碍的,使得间接减排的幅度明显大于直接减排,且间接减排最大的情景是 S24。

从以上结果可得出结论:广东省内的初级制造业和高级制造业主导了省内的直接废水排放;间接废水排放揭示了行业之间频繁的相互作用;最终需求是导致大量废水排放的原因,同时给广东省水生生态系统带来严重的富营养化风险。此外,冶金业是造成广东省重金属排放的主要源头,而省外投资的增加会进一步加剧汞和砷的排放,对危害水生动植物,甚至危及人体健康,从而损害整个生态系统的安全。为了促进废水减排,减弱废水污染对生态系统安全的风险,对制造业进行产业升级和结构重组刻不容缓;对初级制造业以及精细化工业废水处理工艺进行升级,以减少废水中 COD、氨氮以及重金属的排放量迫在眉睫;贯彻落实"供给侧结构性改革"政策,从需求端入手,减少高污染和高排放产品的投入,反向刺激供给端产业升级,形成经济和生态系统的良性、双向循环十分必要;此外,取消对高污染高耗能产业的补贴,同时对减排效果斐然显著?的企业进行适当奖励,进一步调动整个行业的主观能动性,从而自发的、从根本上解决废水排放及其污染物治理问题不可或缺。这些对于珠三角乃至整个广东省的生态系统安全都具有重要意义。

参考文献

- [1] 邱石法.工业废水污染物排放对河流生态环境影响研究[J]. 环境科学与管理, 2021,46(05):155-159.
- [2] 钱瑞,彭福利,薛坤,等.大型湖库滨岸带蓝藻水华堆积风险评估——以巢湖为例[J]. 湖泊科学,2021:1-13.
- [3] 孟多,周立岱,于常武.水体重金属污染现状及治理技术[J]. 辽宁化工,2006(09):534-536.
- [4] 刘勇. 重金属废水处理技术现状与发展趋势的研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2020,1(16):66-71.
- [5] Zhang P, Qin C, Hong X, et al. Risk assessment and source analysis of soil heavy metal pollution from lower reaches of Yellow River irrigation in China[J]. Science of the Total Environment, 2018,633:1136-1147.
- [6] Duruibe J O, Ogwuegbu M, Egwurugwu J N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects[J]. International Journal of physical sciences, 2007,2(5):112-118.
- [7] 陈泽璇, 钟汉杰, 肖杨, 等. 纳米颗粒与重金属污染对水生生物的生态毒理效应研究进展[J]. 广东化工, 2021,48(06):77-78.

- [8] Zheng B, Huang G, Liu L, et al. Metabolism of urban wastewater: ecological network analysis for Guangdong Province, China[J]. Journal of Cleaner Production, 2019,217:510-519.
- [9] 卢鹏宇. 泛珠三角地区经济增长与环境污染关系的实证研究[J]. 统计与决策, 2012(02):146-148.
- [10] Qu J, Wang H, Wang K, et al. Municipal wastewater treatment in China: Development history and future perspectives[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2019,13(6):1-7.