

铅冶炼企业周边大气降尘中铅、镉、砷量及其对土壤的影响

卢一富¹ 邱坤艳²

(1. 济源市环境科学研究所, 河南 济源 459000; 2. 济源市环境监测站, 河南 济源 459000)

摘要: 通过在2012年5月—2013年4月1个周期年内,对修复基地和对照点每月大气降尘中铅、镉、砷沉降量的监测,结果表明:修复基地大气降尘中铅、镉、砷含量明显较对照点高,年总沉降量分别是对照点的17.6倍、16.3倍和14.1倍,表明铅冶炼企业对基地大气降尘中铅、镉、砷含量影响显著;大气降尘中铅、镉、砷沉降量受位置和时间影响较大,在相距不到100m的测点间,沉降量相差1倍以上,冬季主导风明显、地面植被少、二次扬尘大,使处于铅冶炼企业下风向的基地降尘中铅、镉、砷沉降量较大。沉降量时空不均匀与土壤污染不均匀现状一致,也验证了铅冶炼企业是基地大气和土壤重金属污染的主要来源。以降尘缸模拟土壤进行测算,结果表明大气降尘中镉对土壤污染速度最快,风险最大。

关键词: 大气降尘; 铅; 镉; 砷; 土壤; 铅冶炼企业

中图分类号: X142; X831 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)03-0060-04

The Quantum of Pb ,Cd and As in the Ambient Air of Lead Smelting Enterprises and Their Effects on Soils

LU Yi-fu¹ , QIU Kun-yan²

(1. Jiyuan Environmental Science Research Institute ,Jiyuan Henan 459000 ,China;

2. Jiyuan Environmental Monitoring Station ,Jiyuan Henan 459000 ,China)

Abstract: Monitoring of atmospheric deposition of Pb ,Cd and As in the dusts during May 2012 to April 2013 indicated that the concentration of these three elements in the dusts of remediation site were clearly higher than those of the control site ,and the total annual dusts is 17.6 times ,16.3 times ,14.1 times more than control site. This results indicated that lead smelting factories have significant impact on the Pb ,Cd and As content of base air. The atmospheric deposition of Pb ,Cd and As is greatly influenced by location and time. The settlement values vary more than one time between two measuring points ,which is less than 100 m apart. The reason why the base deposition under the wind in the lead smelting enterprises of Pb ,Cd and As is higher than control sites is that the dominant wind is obviously ,the ground vegetation is less and the secondary dust is big. Deferential settlement in location and time is consistent with the status of uneven soil pollution. This also verify the main source of heavy metal in base air and soil is come from lead smelting factories. We perform simulation using dust cylinder , through calculation we found Cd in atmospheric deposition is faster and higher risk to soil pollution than other elements.

Key words: Atmospheric deposition; Pb; Cd; As; Soils; Lead smelting factories

济源市是国家规划的重金属污染防控重点区域,铅冶炼产业起步于上世纪70年代,生产工艺经历烧结锅、烧结机、鼓风机、液态高铅渣直接还原等技术革命,清洁生产水平现处于全国领先水平,污染物排放量近十年大幅度降低。由于重金属在环境中的积累,铅冶炼企业周边土壤中镉、铅、砷已有

不同程度富集,局部区域出现超标。2011年济源市启动了区域土壤重金属污染修复试点研究工作。今在土壤修复基地开展大气降尘中重金属监测,分

收稿日期:2013-12-23; 修订日期:2014-01-27

作者简介:卢一富(1967—),男,河南济源人,高级工程师,本科,从事环境监测和科研工作。

析其变化规律^[1-2], 计算大气降尘对土壤重金属污染的贡献^[3]和土壤污染发展速度, 提出土壤重金属污染预警和修复控制建议。

1 试验方法

1.1 背景介绍

降尘是指在空气中可沉降的颗粒物, 采样周期以月为单位, 采样成本低, 可长期连续采样。通过分析降尘中重金属, 可计算单位面积上、一定时间内从大气中沉降的重金属质量, 测算大气污染物对土壤重金属污染的贡献, 方法直接简便。

土壤修复基地为 200 m × 50 m 平整的自然农田, 土层无人为扰动, 地面无异物堆存, 长期种植小麦、玉米, 农灌取用深层地下水, 水质达到Ⅲ类标准, 距某铅冶炼企业 700 m, 相对于企业在区域长年主导风的下风向和地表水、地下水的上游。铅冶炼企业占地约 70 万 m², 已存在 30 多年, 试验期间正常生产, 排放的生产废水、废气实现在线监控并稳定达到行业排放标准。修复基地受铅冶炼企业废气点源和面源共同作用, 主要污染因子为镉、铅、砷, 污染深度 20 cm, 污染物分布不均匀。调查区域 30 a 风速、气温等气象资料统计见表 1。

表 1 研究区域 30 a 气象观测结果统计

Table 1 The statistics of 30 a meteorological observation results in study area

项目	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	全年
风速 $v/(m \cdot s^{-1})$	2.3	2.4	2.5	2.5	2.2	2.5	1.9	1.7	1.6	1.9	2.2	2.3	2.2
气温 $\theta/^\circ C$	-0.1	2.3	8.3	14.9	21.1	26.6	27.3	25.9	20.6	15.0	7.9	1.7	14.3
主导风频率 $f/\%$	20.2	35.6	14.6	18.8	15.3	19.0	21.0	18.9	23.9	25.8	30.3	23.2	22.2

1.2 点位布设

将 1 万 m² 的修复基地等面积分成 3 块, 分别布设 I 号、II 号、III 号 3 个降尘监测点, 测点利用已有科研建筑设施, 基本位于每地块中心, 相邻点位间距小于 70 m。另外在距基地 50 km 外无重金属冶炼的农村增设 1 个对照点。采样缸固定放置在已有矮建筑物的顶部, 采样口均距地面 5 m, 四周开阔无遮挡。

1.3 样品采集与分析

采样参照《环境空气 降尘的测定 重量法》(GB/T 15265-94) 进行。月初放样时在采样缸中定量加入 2% 硝酸溶液(因按降尘方法加乙二醇, 影响实验室样品消解)。采样过程中定量补加溶液, 保证缸底湿润; 雨季及时更换新缸, 保证采样有效。月末取回降尘缸先除去杂物, 将降尘及溶液完全转入烧杯中, 电热板加热浓缩至适量体积。采用硝酸-盐酸电热板消解处理试样。

铅、镉分析采用《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657-2013), 仪器为电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7700X 型); 砷采用原子荧光法^[4]分析, 仪器为原子荧光分光光度计(北京吉天 AFS-9330 型)。分析结果换算为月沉降量 $kg/(km^2 \cdot 30d)$ 。

1.4 质量控制与评价方法

质量控制措施包括, 降尘缸口径规范统一(缸

内径 15 cm, 高 30 cm), 个体相差不超过 ± 2 mm; 采样时间精确记录至 0.1 h。实验室采用全程序空白样、有证标准(水)样品和加标回收率试验, 加标回收率在 98% ~ 104% 之间。

土壤质量按《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)(以下简称《标准》)中二级标准评价; 降尘中重金属无质量标准, 可与对照点比较, 或与其他地区大气降尘中重金属沉降通量比较^[5]。

2 结果与讨论

2.1 大气降尘中铅、镉、砷沉降量及时空差异

修复基地和对照点在 2012 年 5 月—2013 年 4 月 1 个周期年内每月大气降尘中铅、镉、砷沉降量监测结果及时空差异比较见表 2、表 3。

由表 2、表 3 可知:

(1) 修复基地大气降尘中铅、镉、砷月沉降量远大于对照点, 均值与对照点相比最大倍数分别为 47.4 倍、64.4 倍和 70.6 倍, 发生在 9 月和 8 月。铅、镉、砷年总沉降量分别是对照点的 17.6 倍、16.3 倍和 14.1 倍。查阅本区域土壤污染调查监测资料、土壤背景值^[6]和其他不同地区大气中铅、镉、砷年沉降通量^[5], 比较发现, 基地大气降尘中铅、镉、砷量较其他地区明显高, 且是对照点的 14 倍以上, 表明铅冶炼企业对基地大气降尘中铅、镉、砷含量影响显著。

表 2 基地大气降尘中铅、镉、砷沉降量监测结果 $\text{kg}/(\text{km}^2 \cdot 30\text{d})$
 Table 2 The results of atmospheric deposition of Pb, Cd and As in the dusts $\text{kg}/(\text{km}^2 \cdot 30\text{d})$

月份	铅				镉				砷			
	I	II	III	均值	I	II	III	均值	I	II	III	均值
2012 年 5 月	44.4	51.5	28.0	41.3	1.47	1.69	1.13	1.43	9.85	10.0	6.95	8.93
2012 年 6 月	53.7	47.0	54.6	51.8	1.85	1.70	2.06	1.87	9.95	8.49	11.6	10.0
2012 年 7 月	60.9	60.3	53.8	58.3	1.81	1.90	1.74	1.82	11.1	11.4	11.3	11.3
2012 年 8 月	53.1	51.3	41.9	48.8	2.43	2.35	2.11	2.30	10.2	9.59	7.74	9.18
2012 年 9 月	69.6	72.1	60.1	67.3	5.43	5.71	4.51	5.22	9.38	9.08	8.25	8.90
2012 年 10 月	74.1	72.3	51.0	65.8	3.21	3.24	2.19	2.88	16.1	12.2	12.4	13.6
2012 年 11 月	62.9	54.0	44.0	53.6	3.09	2.67	2.27	2.68	21.1	16.8	20.0	19.3
2012 年 12 月	67.7	58.4	61.2	62.4	3.18	2.98	3.44	3.20	10.8	10.3	20.5	13.9
2013 年 1 月	82.4	70.6	66.4	73.1	4.33	3.85	3.40	3.86	19.9	20.3	13.3	17.8
2013 年 2 月	83.3	72.7	39.2	65.1	4.54	3.83	1.76	3.38	13.6	12.5	9.89	12.0
2013 年 3 月	49.6	42.9	20.8	37.8	2.04	1.90	1.03	1.66	11.1	10.6	7.28	9.66
2013 年 4 月	42.7	39.6	28.0	36.8	1.50	1.58	1.13	1.40	10.3	9.75	6.95	9.00
年平均	62.0	57.7	45.8	55.2	2.91	2.78	2.23	2.64	12.8	11.8	11.3	12.0
年总沉降量 ^①	744	692	550	662	34.9	33.4	26.8	31.7	154	142	136	144

①单位为: $\text{kg}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。

表 3 大气降尘中铅、镉、砷沉降量时空差异比较
 Table 3 The difference of atmospheric deposition of Pb, Cd and As in time and location

月份	铅			镉			砷		
	基地最大 相对偏差 /%	对照点测定值 / $[\text{kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot 30\text{d})^{-1}]$	基地均值 /对照点	基地最大 相对偏差 /%	对照点测定值 / $[\text{kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot 30\text{d})^{-1}]$	基地均值 /对照点	基地最大 相对偏差 /%	对照点测定值 / $[\text{kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot 30\text{d})^{-1}]$	基地均值 /对照点
2012 年 5 月	24.7	3.83	10.8	18.2	0.170	8.4	11.9	0.83	10.8
2012 年 6 月	5.5	5.30	9.8	10.2	0.117	16.0	15.8	1.87	5.3
2012 年 7 月	4.4	4.36	13.4	4.6	0.266	6.8	1.2	0.6	18.8
2012 年 8 月	8.9	1.92	25.4	5.8	0.104	22.1	11.2	0.13	70.6
2012 年 9 月	7.2	1.42	47.4	9.5	0.081	64.4	5.4	0.39	22.8
2012 年 10 月	12.6	3.28	20.1	12.5	0.178	16.2	18.7	0.65	20.9
2012 年 11 月	17.3	1.71	31.3	15.4	0.102	26.3	9.3	0.79	24.4
2012 年 12 月	8.4	2.40	26.0	7.5	0.119	26.9	47.8	0.76	18.3
2013 年 1 月	12.7	4.91	14.9	12.2	0.310	12.4	13.8	2.67	6.7
2013 年 2 月	28.0	2.89	22.5	34.5	0.230	14.7	13.4	0.34	35.3
2013 年 3 月	31.3	2.92	12.9	23.1	0.165	10.1	14.9	0.72	13.4
2013 年 4 月	16.1	2.70	13.6	12.6	0.096	14.6	14.4	0.49	18.4
年平均		3.14	17.6		0.162	16.3		0.85	14.1
年总沉降量		37.6 ^①	17.6		1.9 ^①	16.3		10.2 ^①	14.1

①单位为: $\text{kg}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。

(2) 基地 3 个测点间铅、镉、砷月沉降量最大相对偏差范围分别在 4.4% ~ 31.3%、4.6% ~ 34.5% 和 1.2% ~ 47.8% 之间,最大值发生在 3 月、2 月和 12 月。表明降尘中铅、镉、砷沉降量受位置影响较大,测点位置又与污染源距离和风向相关,在相距不到 100 m 的测点间,沉降量相差 1 倍以上。铅、镉、砷年总沉降量均为 I 号 > II 号 > III 号。

(3) 将表 2 与表 1 对照比较发现,冬季(12 月、1 月、2 月)主导风风频和风速较大、气温较低,处

于铅冶炼企业下风向的基地降尘中铅、镉、砷沉降量出现较高值,对照点在 1 月也出现了全年最大值。另外,冬季地面植被覆盖率和湿度也较低,二次扬尘较大,可能也是污染重的原因之一。

2.2 大气降尘中铅、镉、砷沉降量对土壤的影响

2.2.1 模拟计算

以降尘缸模拟计算一定区域(1 km × 1 km)土壤对大气降尘中重金属的接纳吸收,在设想的理想状态下,大气中重金属单向落入土壤并在 20 cm 耕作层均匀混合,且土壤中重金属不流失,测算大气

降尘中重金属对土壤污染的影响。实测基地土壤密度为 $1\ 200\ \text{kg}/\text{m}^3$, 则降尘中重金属沉降量每年对模拟区域土壤增加的质量比 (mg/kg) 计算公式为:

$$\text{土壤中重金属 1 a 新增质量比}(\text{mg}/\text{kg}) = \frac{\text{年总沉降量}[\text{kg}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})] \times 10^6 \times 1\ \text{km}^2 \times 1\ \text{a}}{1\ 200\ \text{kg}/\text{m}^3 \times 1\ \text{km} \times 1\ \text{km} \times 0.20\ \text{m}} \quad (1)$$

2.2.2 铅、镉、砷沉降量对土壤污染分析

由公式(1)计算得出基地和对照点土壤中铅、镉、砷 1 a 新增质量比(见表4),同时参照《标准》及相关调查监测资料进行分析评价。

表4 土壤中被测元素年新增值、现值及标准值

项目	铅	镉	砷
基地年新增值	2.76	0.132	0.60
对照点年新增值	0.16	0.008	0.043
基地现值 ^①	123~282	1.17~1.81	20.1~22.8
对照点现值 ^①	21.42	0.203	10.81
标准值 ^②	350	0.6	25

①来源于2011年修复前基地和区域污染调查监测资料;②《标准》中二级标准(pH 值 >7.5)旱地。

结果表明:

(1) 基地土壤污染现状: 镉超标 1~2 倍, 砷、铅低于标准值但显著高于对照点, 在土壤中分布不均匀。

(2) 根据模拟计算结果, 降尘造成基地土壤中铅、镉、砷年增加值分别占土壤标准值的 0.79%、22%、2.4%, 以此推算, 不计背景值时, 由于沉降使土壤超标的累积时间为镉小于 5 a、铅 100 a 以上、砷 40 a 以上。可见计算结果与实际污染现状均为镉污染最重。

(3) 从生产工艺分析, 矿石中铅、镉、砷等元素共生, 铅元素含量最高, 铅熔点 $327.5\ ^\circ\text{C}$, 沸点 $1\ 740\ ^\circ\text{C}$; 镉熔点 $320.9\ ^\circ\text{C}$, 沸点 $765\ ^\circ\text{C}$; 砷是类金属元素, 加热到 $613\ ^\circ\text{C}$, 直接升华, 成为蒸气。铅冶炼工艺是各炉料在高温液相状态下发生氧化还原反应, 形成金属单质, 炉温 $900\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 250\ ^\circ\text{C}$, 铅熔化时, 镉、砷、锌等部分低沸点金属已变为气体或氧

化物颗粒进入废气中, 这些固体颗粒或气溶胶颗粒粒径很小, 是细颗粒物, 容易脱离除尘器, 进入大气环境, 扩散到相当远的距离。现有除尘技术, 大粒径的颗粒物能较好去除并达标排放, 但小粒径的镉、砷细颗粒污染治理较难。近年铅废气污染源得到有效控制, 而镉污染控制缺失, 可能也是造成镉污染最重的原因。

3 结语

铅冶炼企业清洁生产水平已达到国际先进水平, 废气烟粉尘、铅可以实现稳定达标排放, 跟踪监测表明企业周边土壤铅污染趋势达到有效控制, 但大气降尘中镉污染量及土壤镉污染速度仍然较大, 以降尘缸模拟土壤测算也表明大气降尘中镉对土壤污染速度最快、风险最大。这与铅冶炼工艺和镉的物化性质相关, 也与铅冶炼行业污染物排放标准中缺少镉因子控制, 细颗粒物除尘技术水平低相关。

试验的降尘缸是只进不出的单向系统, 而自然的土壤界面是开放的, 受土地附着力、风和人为活动影响, 重金属可在大气与土壤间多次转移。因此, 需进一步开展研究监测, 摸清大气降尘对土壤质量影响的规律, 开展冶炼企业周边大气降尘和土壤重金属例行和长期跟踪监测, 尽快修订铅冶炼企业废气重金属排放标准, 增加镉等污染物原料含量和污染排放控制^[7]。

[参考文献]

- [1] 邹海明, 李粉茹, 官楠, 等. 大气中 TSP 和降尘对土壤重金属累积的影响[J]. 中国农学通报, 2006, 22(5): 393-395.
- [2] 刘媛媛, 姚颖. 南通市降尘时空分布特征及影响因素[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(2): 34-36.
- [3] 张浩, 王济, 曾希柏, 等. 城市土壤重金属污染及其生态环境效应[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(2): 11-18.
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 291-298.
- [5] 郝社锋, 陈素兰, 朱佰万, 等. 城市环境大气降尘重金属研究进展[J]. 地质学刊, 2012, 36(4): 418-422.
- [6] 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 93-500.
- [7] 陆泗进, 何立环. 浅谈我国土壤环境质量监测[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(3): 6-12.