

天津市城区大气干湿沉降地球化学研究

侯佳渝¹,刘金成¹,曹淑萍²,程绪江²,张亚娜²,王卫星²

(1. 天津市国土资源和房屋管理局地质事务中心,天津 300042;

2. 天津市地质调查研究院,天津 300191)

摘要:为了研究天津市城区大气中各种元素的赋存和迁移转化特征,开展了为期一年的大气干湿沉降物质采集及相关研究工作。研究结果显示:1)大气干湿沉降物中Cd、Hg、Zn、S等元素质量分数为土壤背景值10倍以上;2)燃煤是天津市大气干湿沉降物的重要来源;3)大气干湿沉降尘量以及各元素质量分数与周边的环境密切相关,工业区沉降物质中重金属元素含量更高;4)通过模型计算可知大气干湿沉降会显著改变表层土壤中的元素含量,也证明大气干湿沉降是城区及近郊的土壤重金属富集的重要原因。

关键词:天津 大气干湿沉降 地球化学

中图分类号: X820.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-4135(2013)02-0131-05

从1999年开始启动的中国多目标地球化学调查项目,至今已取得了许多重大的进展,项目将大气、水体、农作物等以往研究较少的介质也纳入调查体系中,取得了大量突破性的成果^[1-3]。

大气沉降是大气圈物质下沉或降落到达地表的过程或现象,通过降水过程表现的大气沉降为湿沉降,通过气体扩散、固体物降落表现的大气沉降为干沉降,国内外学者开展的相关研究^[4-7]表明,大气干湿沉降是元素在环境中迁移、循环的重要环节,与生态、农业、健康、气候等领域都关系密切。作为中国北方的经济重镇,天津市近年来发展迅速,燃煤、工业排放、机动车数量的增长给城市的生态环境带来巨大压力。因此,对大气干湿沉降开展地球化学研究,可以帮助我们反思现有的生产、生活方式,推进可持续发展模式。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本次研究的对象是天津市城市生态系统,因此在天津主城区和近郊的东丽区、西青区共设置了13个大气干湿沉降点,如图1所示。

采样点选择的原则包括:①采样点四周25 m内无遮挡雨、雪、风的高大树木或建筑物;采样点四周

100 m内无烟囱、供热站等显著的污染源。②由于市区建筑物普遍较高,如果采样装置安置过低会受到周围建筑的遮挡,因此集尘缸都安放于高度为15 m以上的屋顶平台上。

为了避免屋顶平台扬尘的影响,制作高约1.2 m的集尘缸金属支架。将金属支架固定后,在上面放置口径约25.5 cm,高约34 cm的圆筒形集尘缸1个。采样器具在使用前,用10% (V/V) HCl浸泡24 h,再用蒸馏水洗净。洗干净的集尘缸用盖子盖好,携至采样点后再取下盖,加适量蒸馏水。

样品采集时间是2006年12月 - 2007年12月,为期一年。

1.2 样品处理

回收沉降缸后,将其放置约2~3天,使上部溶液澄清。用虹吸法吸取上清液至另一容器中,测定上清液的总体积或重量。将剩余的沉淀物和悬浊液转移至合适的容器中,测定其总体积和重量。将上清液搅拌均匀,取2500 mL至塑料容器中,用于检测溶液中固形物和其他须检测项目。其中取上清液500 mL于塑料容器中,加入1:1硝酸(保护剂)10 mL,用于检测溶液中多项金属元素。取上清液500 mL于塑料容器中,加入5%重铬酸钾(保护剂)溶液5 mL,用于检测溶液中汞元素。余下的1500 mL上清液,移至塑料

收稿日期: 2013-02-17

资助项目:中国地质调查项目:天津市城市地质调查(1212010511104)

作者简介:侯佳渝(1981-),男,工程师,2006年毕业于成都理工大学,地球化学硕士,从事地球化学研究工作,Email:putaodaxian@qq.com。

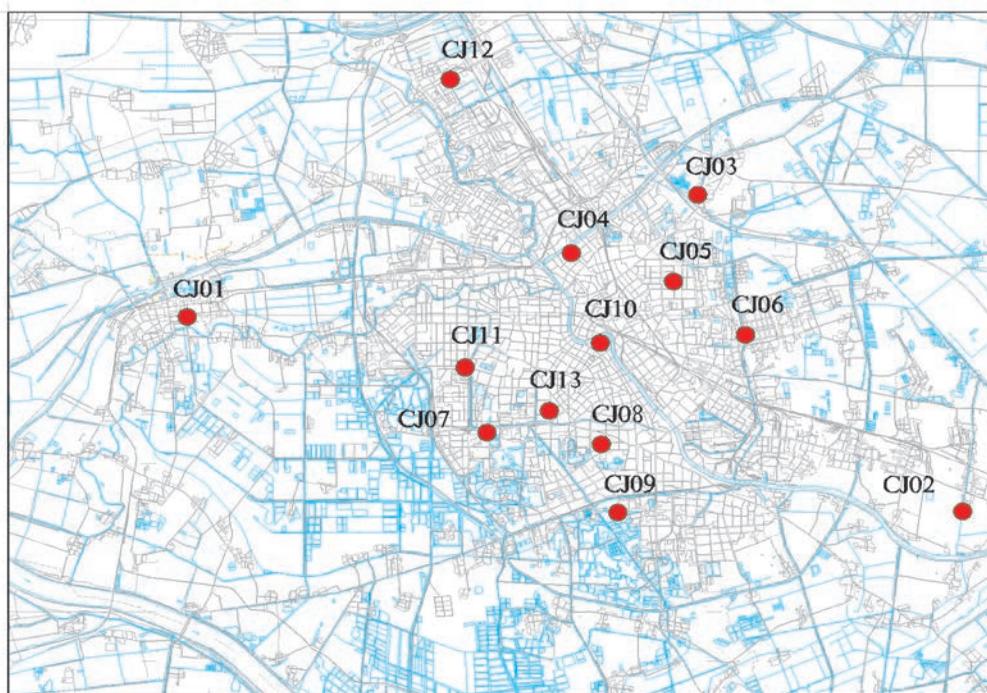


图1 大气干湿沉降采样点位图

Fig.1 Atmospheric deposition sampling sites in Tianjin urban area

CJ01-CJ13为采样点

容器中,作为清水样或付样。并将准备好的样品密封送至实验室。将剩余的沉淀物和悬浊液转移至合适的容器中,密封送至实验室。

1.3 样品分析

经过前期处理的样品,由安徽省地质实验中心严格按照《区域生态地球化学评价技术要求》(DD2005-02)和《生态地球化学评价样品分析技术要求》(DD2005-03)进行分析,项目包括干、湿沉降样品中的As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ag、Pb、Zn、Ni、Bi、F、Se、B、Mo、Mn、Ca、Mg、K、S、N、P、W。分析质量通过国家一级标准物质进行监控,样品分析精密度和准确度都达到了规范要求。

2 结果与讨论

2.1 大气干湿沉降量

采样点的大气干湿沉降总量由两部分组成:一是样品中固态物质的重量,占总量的80%以上;另一部分是液体中固形物总质量。将二者质量加合再结合集尘缸的直径,计算得到各采样点大气干湿沉降量(表1)。

天津市城区大气干湿沉降量的平均值为 $245.51 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (表1),在另外一次针对天津市农业

生态系统大气干湿沉降研究中,天津市农业区大气干湿沉降量的平均值为 $156 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。由此可见城市中由于人类活动频繁,降尘量显著高于农业区。除了CJ10号点外,各点降尘量在 $140\sim 290 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 的范围内。降尘量受周边环境的影响很大:采样点上风向是否有高大的楼群、与交通干线的距离、周边供热站的规模和距离等都会造成沉降量的差异。例如CJ07和CJ09都位于南开区,CJ07附近以居民区和机关事业单位为主,且远离主干道和供热站,降尘量仅为 $155.12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,与天津市农业区相近;而CJ09号点附近有两条交通干道,沉降量高出CJ07点85%。CJ10的降尘量为 $515.36 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,大大高于其他样品,根据调查确定是由附近天津市火车站改扩建工程产生的大量扬尘所致。

2.2 大气干湿沉降元素质量分数研究

大气干湿沉降物中测试的22种元素除了K外平均含量都高于天津市表层土壤背景值,S元素高达背景值的99.13倍,Se、Cd、Zn、Hg、N元素平均质量分数都在天津市表层土壤背景值的10倍以上,Ag、Pb也分别达到9.21和9.26倍(表2)。由于较大的浓度差异,沉降物质会在一定程度上改变地表土壤中元素的质量分数。

表1 各采样点大气干湿沉降量($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)Table 1 Atmospheric deposit weight of the each sampling site($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)

采样点编号	CJ01	CJ02	CJ03	CJ04	CJ05	CJ06	CJ07
降尘量	206.01	285.59	236.21	266.05	142.79	222.48	155.12
采样点编号	CJ08	CJ09	CJ10	CJ11	CJ12	CJ13	平均值
降尘量	229.33	212.20	515.36	286.98	266.88	166.56	245.51

根据已有的研究成果^[8-11],大气沉降物质中S、Se、Hg主要来自煤的燃烧,这些元素在燃煤中大量存在,燃烧过程中一部分通过烟尘扩散到大气被干湿沉降带到地表,一部分生成气体(如二氧化硫),随后在大气中经过物理化学变化再通过湿沉降到达地表。根据天津市环境保护局发布的数据^[8]:天津市燃料过程中产生的烟尘80%以上来自燃煤;这几个元素的高含量印证了天津市的大气污染以燃煤污染为主。因此,供热、发电、工业生产燃煤产生的烟尘是天津市干湿沉降物的主要来源。Cd、Pb、Zn、Ag这几种重金属的应用领域很广,与人类生产生活密切相关,工业废弃物排放、汽车尾气排放、废物焚烧等是其潜在来源。

CJ03号样品中的Cd、Cr、Cu、Ag、Bi、Se、Mo、W元素都是平均含量的1.5倍以上。采样点位于天津市东丽区大毕庄镇,采样点周边分布有多家化学试剂厂及其他工矿企业,工业排放是沉降物质中重金属

元素含量较高的直接原因。同时,大毕庄镇是天津市土壤重金属污染比较突出的地区,表层土壤中以Cd为首的多种重金属富集,从本次研究的结果来看,大气干湿沉降也是造成该地区土壤污染的原因之一。

CJ10点位于天津市和平区解放北路,周边为商业区和游览区,没有工业。该点的降尘量是平均值的2.1倍,降尘中除了Cr、Ca、Pb、Zn外大多数元素的含量都低于平均值;Pb、Zn、Ca、Cr元素分别为平均值的3.2、4.3、1.3、1.2倍。Ca为建筑源粉尘的指示元素,该点Ca元素质量分数明显高于其他点,证明建筑粉尘是该点沉降物质的重要来源。与采样点隔海河相望的天津市火车站距离该点约800 m,在样品采集期间进行了大规模的改扩建工程。因为工程浩大,施工中产生的粉尘造成该采样点沉降量显著高于其他点;工程中使用的石灰、水泥进入粉尘使Ca的质量分数较高;同时Pb、Zn、Cr元素在建筑行业广泛的用于各类建材、涂料,因此这三种元素在沉降物质

表2 大气干湿沉降样品部分元素质量分数(mg/kg)

Table 2 Elements concentration in atmospheric deposit(mg/kg)

样品编号	S	Se	Cd	Zn	Hg	N	Ag	Pb
CJ01	40497	3.90	4.75	692	0.21	9658	0.44	158
CJ02	30618	4.89	2.60	1003	0.29	11991	0.54	189
CJ03	50418	7.79	5.39	1075	0.47	9562	2.92	319
CJ04	43892	0.95	2.72	624	1.08	10313	0.79	171
CJ05	40442	9.64	4.11	999	0.53	11973	0.83	222
CJ06	30860	6.07	3.02	861	0.39	7918	1.13	179
CJ07	39464	8.14	4.22	1190	0.41	10678	0.44	203
CJ08	33900	1.03	2.89	1058	0.72	10629	0.76	202
CJ09	35311	1.53	3.27	1415	0.61	14621	0.59	185
CJ10	20598	3.21	1.71	5677	0.32	5528	0.30	770
CJ11	39601	5.69	2.83	765	0.41	7800	0.55	158
CJ12	34903	3.86	2.79	908	0.26	8449	0.60	197
CJ13	55661	6.82	3.67	970	0.52	12375	0.94	200
平均值	41623	5.59	3.69	1171	0.89	11555	0.88	234
天津市表层土壤背景值	385	0.23	0.165	86.2	0.040	997	0.090	26.2
平均值/背景值	99.13	21.25	20.52	15.38	12.01	10.15	9.21	9.26

中也显著富集。

CJ12点位于北辰区北仓工业区。样品中的Cr、W、Ni、Cu元素质量分数分别是平均值的2.0、2.1、1.6和1.4倍,采样点周边1 km范围内分布有发电设备厂、机械铸造厂、电动自行车厂、自行车车锁厂、金属冷拉厂等企业。Cr、W、Ni、Cu元素是金属制品的常用原料,而周边企业都涉及到金属加工,由此判断周边的工业生产是造成该点大气干湿沉降物质的元素异常的原因。

2.3 大气干湿沉降通量研究

结合采样点的沉降量和元素质量分数,计算得到的大气沉降通量,将平均值与天津市农业区以及国内其他地区进行对比^[12-14],如表3所示。

表3可见,天津市城区各元素的大气干湿沉降值通量均高于本市农业区,Zn、Hg、Pb元素沉降通量分别是农业区的4.88、5.34和3.02倍,反映天津市城区大气质量较农业区更差。与国内其他地方相比,Cd、Hg、N元素沉降量均高于长春市城区、大庆市城区和北京农业区;但低于成都及周边5城市的农业区。

为了研究大气干湿沉降对土壤元素含量的影响,我们用元素大气沉降通量数据来简单预测10年后城区土壤中元素的增加量。由于城区土壤主要为绿化用地,一般不存在作物收割对元素的带出作用;同时由于绿化用地平整性较好,忽略地表径流对元素的带出作用;假设大气干湿沉降物质到达地表后

各元素都积累于0 ~ 20 cm的表层土壤,土壤的容重按1.4 g/cm³计,则每平方米表层土壤的重量为280 kg。各元素10年后在表层土壤中的增加值计算公式如公式1所示:

$$C_{\text{增}} = \frac{T \times 10 + C_{bi} \times 280}{M \times 10 + 280} - C_{bi} \quad (1)$$

$C_{\text{增}}$ —10年后城区土壤中元素的增加量; T — i 元素的大气干湿沉降通量平均值; C_{bi} —土壤中 i 元素的背景值; M —大气干湿沉降平均年沉降量。

通过公式计算得到10年后土壤中各元素的增加值,其中相对天津市土壤背景值上升幅度较高的12种元素如表4所示。

根据预测数据,S元素累积程度最高,10年后将升高310.57 mg/kg,是天津市土壤背景值的80.57%。虽然在实际情况下,S元素的迁移转化能力较强,相当一部分S会进入深层土壤或者水体,但S的大量沉降必然会带来负面作用,一是造成土壤和水体的酸化,二是造成土壤盐渍化程度加重。

Se、Zn、Cd元素的增加量都在15%以上,Hg、Cd元素增加量也都大于8%。这也从侧面证明了大气干湿沉降是造成天津市城区及近郊土壤重金属富集的重要原因。

3 结论

(1)大气干湿沉降物中S元素质量分数达到背景

表3 天津城区元素大气干湿沉降年通量平均值和其他地区的对比(mg·m⁻²·a⁻¹)

Table 3 Annual atmospheric deposit flux of elements in Tianjin urban area and comparison with other places

	S	Se	Cd	Zn	Hg	N	Ag	Pb
天津市城区平均值	8867	1.10	0.772	420	0.114	2345	0.193	71
天津农业区		0.57	0.284	86	0.021	1656	0.080	24
北京农业区			0.236	54	0.024			22
成都及周边5城市农业区			4.040		0.182			107
长春市城区			0.250	48	0.300			12
大庆市城区			0.170	79	0.300			16

表4 城区表层土壤中各元素含量10年后的预测增加量

Table 4 Predicted elements concentration in urban top soil in 10 years

	S	Se	Zn	Cd	Hg	Pb
10年增加量(mg/kg)	311	0.04	14.1	0.026	0.004	2.3
天津市背景值(mg/kg)	385	0.23	86.2	0.165	0.040	26.2
增加量/背景值	80.67%	16.26%	16.38%	15.51%	9.27%	8.73%
	N	Ag	Mo	Bi	Cu	F
10年增加量(mg/kg)	74	0.006	0.04	0.014	1.0	15
天津市背景值(mg/kg)	997	0.090	0.75	0.36	30.5	604
增加量/背景值	7.45%	6.75%	4.83%	3.89%	3.41%	2.45%

值的99.01倍,Cd、Hg、Zn、Se、S、N都在背景值的10倍以上,Ag、Pb元素也在9倍以上。

(2)大气干湿沉降中燃煤源元素S、Se、Hg质量分数很高,证明燃煤是天津市城区大气干湿沉降的重要来源。

(3)在天津市城区,大气干湿降尘量、元素质量分数与周边的环境密切相关,工业区沉降物质中重金属元素含量偏高。

(4)根据元素干湿沉降通量建立简单的预测模型,预测10年后土壤中各元素的增加值,S元素变化最大;Se、Zn、Cd元素背景值将会提高15%以上,Hg、Cd元素提高8%以上,该模型也证明大气干湿沉降是天津市城区及近郊土壤重金属富集的重要原因。

参考文献:

- [1]谢学锦. 地球化学填图的历史发展[J]. 地质通报, 2007, 26(11):1399-1404.
- [2]杨忠芳,成杭新,陈岳龙,等. 进入21世纪的勘查地球化学:对生态地球化学的展望[J]. 地学前缘. 2004, 11(2): 600-605.
- [3]杨忠芳,奚小环,成杭新,等. 区域生态地球化学评价思路及建议[J]. 地质通报, 2005, 24(8):687-693.
- [4]Gamand S, Mouchel J—M, Chebbo G, et al. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff [J]. Science of The Total Environment, 1999, 235:235-245.
- [5]Golomb D, Ryan D, Eby N, et al. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay. 1. Metals [J]. Atmospheric Environment, 1997, 1:1349-1359.
- [6]Mei Zheng, Zhigang Guo, Ming Fang, et al. Dry and wet deposition of elements in Hong Kong [J]. Marine Chemistry, 2005, 97: 124-139.
- [7]Aysen M, Sibel C, Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area [J]. Atmospheric Research, 2006, 81:1-16.
- [8]天津市环保局,天津市环境质量状况公报2000-2005[R], 2005.
- [9]汤奇峰,杨忠芳,张本仁,等. 成都经济区As等元素大气沉降通量及来源研究[J]. 地学前缘. 2007, 14(3): 213-222.
- [10]高连芬,刘桂建,Chou Chen—Li,等. 中国煤中硫的地球化学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报. 2005, 24(1): 79-86.
- [11]刘大锰,刘志华,李运勇. 煤中有害物质及其对环境的影响研究进展[J]. 地球科学进展. 2002, 17(6): 840-847.
- [12]丛源,陈岳龙,杨忠芳,等. 北京平原区元素的大气干湿沉降通量[J]. 地质通报. 2008, 27(2):257-264.
- [13]汤洁,李娜,李海毅,等. 大庆市大气干湿沉降重金属元素通量及来源[J]. 吉林大学学报. 2012, 42(2): 507-513.
- [14]杨忠平,卢文喜,龙玉桥. 长春市城区重金属大气干湿沉降特征[J]. 环境科学研究. 2009, 22(1):28-34.

Study on the Dry and Wet Atmospheric Deposition in the Urban Area of Tianjin

HOU Jia-yu¹, LIU Jin-cheng¹, CAO Shu-ping², CHENG Xu-jiang²,
ZHANG Ya-na², WANG Wei-xing²

(1. Tianjin Land-resources and housing management bureau geological center, Tianjin 300042, China;

2. Tianjin Institute of Geological Survey, Tianjin 300191, China)

Abstract: In order to find out how the elements host and transfer in the air of Tianjin urban area, we carried out a annual sample collection of dry and wet atmospheric deposit and subsequent study based the data. The results show: (1)the concentration of Cd, Hg, Zn, S in dry and wet atmospheric deposit is more than 10 times of the background concentration.(2)Coal combustion is important source of dry and wet atmospheric deposit.(3)deposit weight and elements concentration in it have high correlation with nearby environment, the heavy metal concentration of deposit in industry area is much higher than others.(4) we found out that dry and wet atmospheric deposition would change the elements concentration of top soil remarkably based on modeling and calculation, which also confirm the deposition is important cause of heavy metal accumulation in urban and suburb soil of Tianjin.

Key words: dry and wet atmospheric deposition; Tianjin; geochemistry