

大山包黑颈鹤对旅游干扰的行为反应研究

向丹凤¹, 王金亮¹, 钟兴耀², 边彦朝¹

(1. 云南师范大学 旅游与地理科学学院, 云南 昆明 650500;
2. 大山包黑颈鹤国家自然保护区管理局, 云南 昭通 657000)

摘要: 利用警戒距离和惊飞距离两个指标来反映黑颈鹤对旅游干扰的耐受性。实验表明人数的不同对黑颈鹤的惊飞距离有所不同。研究还表明游客的干扰类型以喧哗为主, 占总数的 73.10%。噪音分贝对黑颈鹤的警戒距离有极显著影响 ($p=0.000 < 0.05$)。为了在提高游客旅游体验的同时, 消除旅游活动对黑颈鹤的不利影响, 建议最小接近区域面积 $=\pi \times 39.112 = 4802.92\text{m}^2$, 该区域范围内限制游客进入, 并在外围设立障碍物。

关键词: 黑颈鹤; 旅游干扰; 大山包自然保护区; 行为反应

中图分类号: X176 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0001-05

云南昭通大山包既是国家级自然保护区, 又是“国际重要湿地”, 以其独特的湿地景观、丰富的生物多样性、一级保护的濒危物种黑颈鹤^[1] 闻名。随着城区至大山包公路改扩建工程的顺利完成, 交通的便捷带来了省内外游客的剧增。2009 年以来, 每逢周末, 来自重庆、成都、自贡、宜宾和昆明等地的自驾车游客明显增多, 给保护区生态保护带来较大的压力。游客的干扰行为对越冬期黑颈鹤产生的影响问题越来越受到关注。

本文利用野外直接观测法和实验分析法两种方法对黑颈鹤的警戒距离和惊飞距离进行了实验研究, 为黑颈鹤的保护提供参考依据。

1 研究地概况

大山包国家级自然保护区位于云南省昭通市昭阳区西北部的大山包乡境内, 保护区总面积 19200hm^2 , 其中核心区 8686hm^2 。大山包自然保护区海拔多在 $3000 \sim 3200\text{m}$, 属于长江上游金沙江水系。植被主要为亚高山沼泽化草甸, 湿地分布地点较多, 多属于亚高山湖泊、水库和沼泽化草甸湿地, 这些湿地冬季水位下降, 浅水区面积增加, 为黑颈鹤提供了良好的越冬栖息地。是已知的最大最集中的黑颈鹤越冬栖息地, 是候鸟越冬的天堂。

2 数据处理

本研究数据均在 Excel 2010 和 Spss 20.0 中处理。采用 Pearson 相关性分析法分析游客人数与警戒距离及惊飞距离的关系; 噪音分贝与警戒距离的

关系。用单因素方差分析法 (One-way ANOVA) 分别分析喧哗、摄影、行走等因素对黑颈鹤的行为是否具有显著影响。并用非参数多个独立样本检验不同干扰情况下, 对黑颈鹤最小接近距离的影响是否具有明显差异^[2]。

3 结果分析

3.1 最小接近距离实验结果分析

在样本分布统计过程中, 首先采用 Q-Q 图分别对不同干扰条件下黑颈鹤的警戒距离、惊飞距离进行正态分布检验。将不同的干扰类型分为一人、两人或多人行走三种方式。检验结果大致服从正态分布。因此可以用单因素方差分析法分析不同干扰因子对黑颈鹤警戒距离、惊飞距离的影响。本实验共进行 352 次, 由表 1、图 1 可以看出, 一人行走惊飞距离均值为 62.51m , 两个人行走惊飞距离均值为 63.52m , 多人行走惊飞距离均值为 76.45m ; 一人行走警戒距离均值 134.00m , 两人行走警戒距离均值 145.65m , 多人行走警戒距离均值 154.86m 。不同干扰人数测定的最小接近距离差异不大。警戒距离是惊飞距离的 2.19 倍。

表 1 惊飞距离、警戒距离统计数值表

项目	样本数	平均数	最小值	最大值	
惊飞距离	一人行走	77	62.5130	19.00	148.00
	二人行走	77	63.5195	22.00	136.00
	多人行走	22	76.4545	54.00	108.00
	合计	176	64.6960	19.00	148.00
警戒距离	一人行走	77	134.0000	56.00	297.00
	二人行走	77	145.6494	48.00	201.00
	多人行走	22	154.8636	101.00	201.00
	合计	176	141.7045	48.00	297.00

收稿日期: 2013-11-18

作者简介: 向丹凤 (1986-), 湖北广水人, 硕士研究生。研究方向: 区域生态与景观规划。

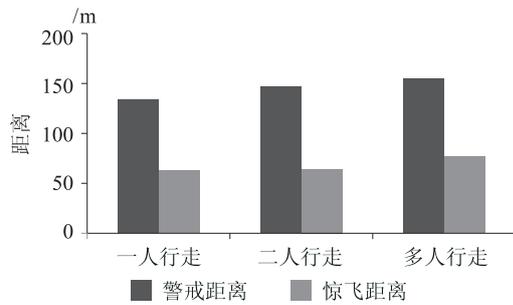


图1 不同人数行走时黑颈鹤的反应距离

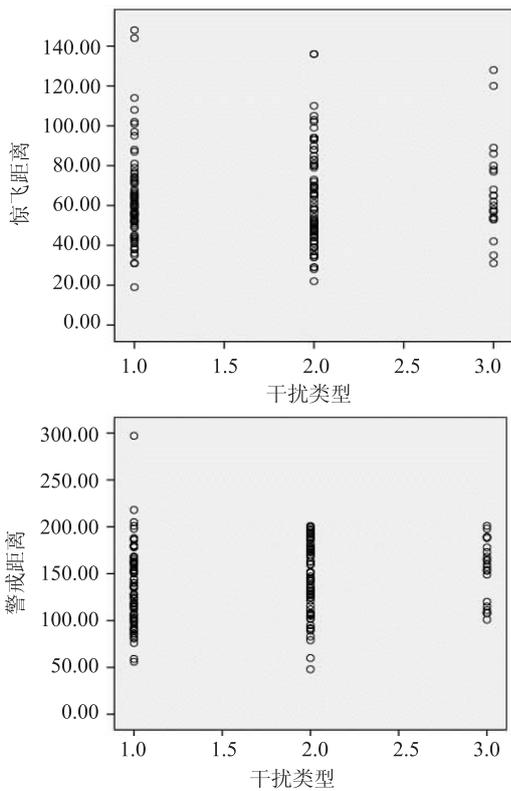


图2 不同干扰类型与黑颈鹤行为反应的相关分析

表2 不同干扰人数黑颈鹤行为反应方差分析表

项目	平方和	df	平均组间平方和	F	显著性水平	
惊飞距离	组间	344.131	2	172.065	0.305	0.738
	组内	98785.489	175	564.489		
	合计	99129.619	177			
警戒距离	组间	8246.731	2	4123.365	2.836	0.061
	组内	254398.533	175	1453.706		
	合计	262645.264	177			

P = 0.05

偏相关分析用于计算两个变量间的偏相关系数，以利于更准确地判断变量之间的相关关系和相关程度。从图2可以看出不同的干扰类型与黑颈鹤的行为反应具有相关性；表2表明黑颈鹤惊飞距离在3

个小组间无显著差异 ($P=0.738 > 0.05$)，表明3种干扰人数对其惊飞距离无显著影响；黑颈鹤警戒距离在3个小组间也无显著差异 ($P=0.061 > 0.05$)，表明3种干扰人数对其警戒距离无显著影响。但惊飞距离 $F=0.305$ ；警戒距离 $F=2.836$ 说明，这些因素（分类变量）对因变量是有显著影响的^[3]，因素的不同水平会影响到因变量的取值。这种结果说明是由于几种因子交互作用产生了显著影响。

3.2 干扰类型及结果分析

对野外直接观测的结果分析中，首先采用P-P图对3种干扰类型条件下黑颈鹤的警戒距离进行正态分布检验，从图3可以看出各点呈对角直线分布，表明服从正态分布，因此用F检验分析喧哗、摄影、行走对黑颈鹤警戒距离的影响。并将这3种干扰类型分为3组，分别用1、2、3表示。从表3、表4、图3可以看出，干扰次数661次，其中喧哗483次，摄影126次，行走52次。喧哗警戒距离均值为40.56m，摄影警戒距离均值为34.73m，行走警戒距离均值为36.26m；喧哗分贝均值为66.70dB，摄影分贝均值为59.32dB，喧哗分贝均值为58.78dB。游客的喧哗比例最大，占73.10%，黑颈鹤对喧哗的反应距离大于摄影和行走。

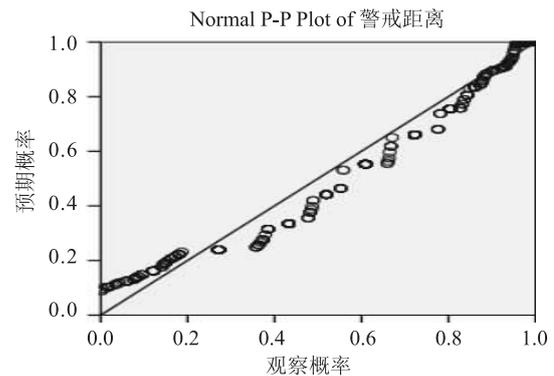


图3 警戒距离正态分布检验图

表3 不同干扰类型警戒距离统计数值表

干扰类型	平均数	样本数	最大值	最小值	百分比/%
喧哗	40.5631	483	120	16.5	73.10
摄影	34.7262	126	100.5	15	19.10
行走	36.2635	52	64.5	16.5	7.90
合计	39.1123	661	120	15	100.00

表4 不同干扰类型噪音分贝统计数值表

项目	样本数	平均值	标准差	标准误	最小值	最大值
喧哗	483	66.7008	7.64553	0.34788	48.9	96.7
摄影	126	59.323	6.94363	0.61859	42	78.5
行走	52	58.7769	5.56979	0.77239	41.5	71.7
合计	661	64.6711	8.0889	0.31462	41.5	96.7

表5 黑颈鹤警戒距离与变量的相关性

		分贝	警戒距离	鹤数
分贝	Pearson Correlation	1.000	.307**	.187**
	Sig. (2-tailed)		0.000	0.000
	N	661.000	661.000	537.000
警戒距离	Pearson Correlation	.307**	1.000	.266**
	Sig. (2-tailed)	0.000		0.000
	N	661.000	661.000	537.000
鹤数	Pearson Correlation	.187**	.266**	1.000
	Sig. (2-tailed)	0.000	0.000	
	N	537.000	537.000	537.000

注: **表示在0.01水平上显著相关(双尾)。

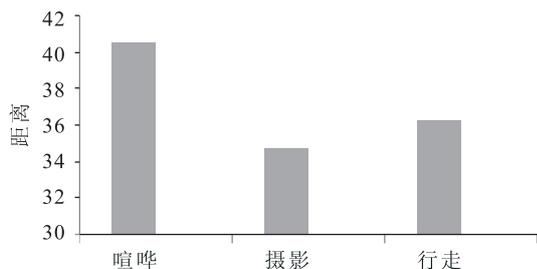


图4 不同活动类型黑颈鹤的反应距离

采用皮尔森(Pearson)相关分析黑颈鹤警戒距离与变量的相关性,并用Two-tailed 双侧显著性检验方法对其检验。把噪音分贝、鹤数量作为自变量,警戒距离作为因变量,进行单因素方差分析。用LSD(Least-significant difference)法假定方差齐性,并用T检验进行各组均值配对比较。从表5可以看出,分贝、警戒距离、鹤数在0.01水平上显著相关。

从表6、表7方差分析结果可以看出噪音分贝($P=0.000 < 0.05$)、鹤数($P=0.000 < 0.05$)对黑颈鹤警戒距离有极显著影响。从图5、图6均值分布图可以看出警戒距离除受噪音分贝、鹤数的影响外,还受其他因素的影响。这几种影响因子对其警戒距离产生交互影响。

表6 噪音分贝对警戒距离影响方差分析

项目	平方和	df	平均组间平方和	F	显著性水平
组间	121468.771	275.000	441.705	1.911	0.000
组内	89003.039	385.000	231.177		
合计	210471.811	660.000			

表7 鹤数量对警戒距离的影响方差分析

项目	平方和	df	平均组间平方和	F	显著性水平
组间	26345.629	18	1463.646	5.000	0.000
组内	151622.670	518	292.708		
合计	177968.299	536			

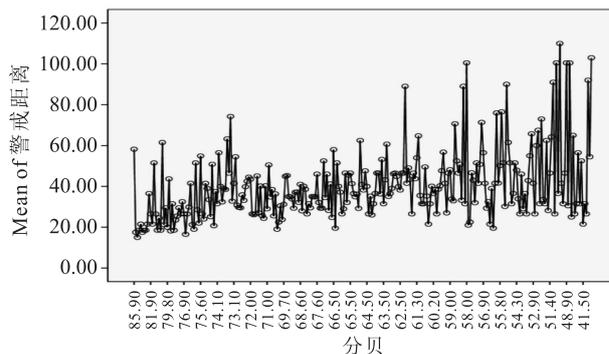


图5 分贝与警戒距离均值图

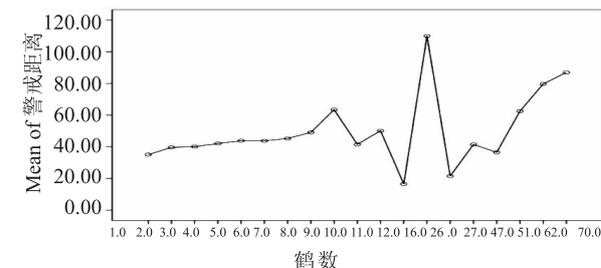


图6 鹤数与警戒距离均值图

从表8中可以看出,3种干扰类型的噪音分贝在3个组间有极显著差($P=0.000 < 0.05$),表明3种不同强度干扰对黑颈鹤警戒距离有极显著影响,因此采用LSD法作均数间多重比较。表9结果表明1类型在3种干扰中强度最大。从图7可以看出,1类型干扰分贝大于2、3类型(1代表喧哗,2代表摄影,3代表行走)。

表8 不同干扰类型噪音分贝方差分析表

项目	平方和	df	平均组间平方和	F	显著性水平
组间	7400.26	2.00	3700.13	68.04	0.000
组内	35783.78	658.00	54.38		
合计	43184.04	660.00			

表9 LSD法多重比较结果表

分贝	(I) 干扰类型	(J) 干扰类型	平均差 (I-J)	标准误	显著性水平	95% 置信区间 I	
						Lower Bound	Upper Bound
多重比较	1	2	7.37781*	0.738	0.000	5.929	8.826
		3	7.92391*	1.076	0.000	5.811	10.037
	2	1	-7.37781*	0.738	0.000	-8.826	-5.929
		3	0.546	1.216	0.653	-1.841	2.933
	3	1	-7.92391*	1.076	0.000	-10.037	-5.811
		2	-0.546	1.216	0.653	-2.933	1.841
检验	1	2	7.37781*	0.710	0.000	5.670	9.086
		3	7.92391*	0.847	0.000	5.854	9.994
	2	1	-7.37781*	0.710	0.000	-9.086	-5.670
		3	0.546	0.990	0.927	-1.851	2.943
	3	1	-7.92391*	0.847	0.000	-9.994	-5.854
		2	-0.546	0.990	0.927	-2.943	1.851

注: *. The mean difference is significant at the 0.05 level.

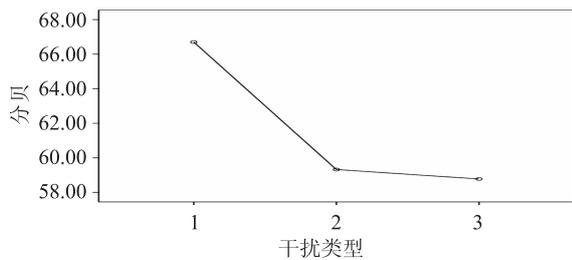


图7 干扰类型与分贝均值图

3.3 不同环境下黑颈鹤警戒距离对比分析

由于大山包环境的特殊性，实验过程中发现，黑颈鹤的警戒距离和惊飞距离在野外与在观鹤屋外差别很大，故对在这两种不同环境下的实验结果进行对比分析。如图8所示，在野外黑颈鹤的警戒距离为76.45m；观鹤屋外黑颈鹤的警戒距离为40.56m。由于观鹤屋的隐蔽性，主要是游客的声音对黑颈鹤的行为产生影响，在野外由于黑颈鹤周围无遮挡物，一旦有游客接近，黑颈鹤就会有警戒反应。除了对游客的声音干扰产生警戒外，游客的穿着、行进速度、接近方向等都会成为干扰因子。当游客继续接近达到其耐受范围时，黑颈鹤会惊飞。而在观鹤屋黑颈鹤对游客的声音干扰很少出现惊飞反应。

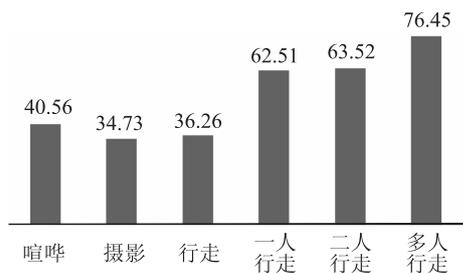


图8 不同干扰因子黑颈鹤警戒距离差异分析

4 讨论

干扰人数的影响，即1个实验者与2个实验者匀速直线接近黑颈鹤，对黑颈鹤的警戒距离、惊飞距离影响无显著差别。分析其原因可能是存在一个阈值，只有当实验者数量超过这个阈值，才会表现出较大的警戒距离和惊飞距离；受地形及接近方向的影响，在农田觅食的黑颈鹤行为反应耐受性高于在草地、湿地的耐受性；野外视野开阔，自然环境影响下（风大），黑颈鹤对实验者的声音不敏感。

游客在观鹤屋具有隐蔽性，黑颈鹤对声音比较敏感。当干扰者人数较多或者快速活动类型较多时，受干扰的黑颈鹤会显著减少觅食频率，增加警戒频率^[5]。当干扰减少时进行补偿性觅食。

5 保护对策

(1) 提高宣传力度。在黑颈鹤出现频率较高的地方设立该鸟类的资料牌或鸟类宣传栏，用照片、文字或游戏的方式向游客介绍黑颈鹤的习性、特点。要充分发挥导游的宣教作用，让游客在游览中自觉地规范自己的行为。

(2) 建立缓冲区。缓冲区的建立可以有效保护黑颈鹤免受游客的惊扰，为了更好地保护黑颈鹤，以黑颈鹤的警戒距离作为耐受性指标，最小接近区域面积应该是以警戒距离（AD）为半径的圆形区域，即最小接近区域面积 = $\pi \times 39.112 = 4802.92\text{m}^2$ ，此范围内应禁止游客进入。

(3) 加强监测和研究。大山包冬季天气比较恶劣，雾多对黑颈鹤的飞行产生困扰，风大增加黑颈鹤飞行的难度，下雪结冰严寒天气情况下黑颈鹤会冻死。针对这一情况，应加强对越冬期黑颈鹤的监测和研究，减少在极端天气下黑颈鹤的伤亡，河面结冰时避免将救助性食物投在冰面上，避免增加安全隐患^[6]。

参考文献：

- [1] 孔德军, 杨晓君, 钟兴耀. 云南大山包黑颈鹤日间越冬时间分配和活动节律 [J]. 动物学研究, 2008, 29 (2): 195-202.
- [2] Humphrey P S, Livezey B C, Siegel - IC D. Tameness of birds of the Falkland Islands: An index of preliminary results [J]. Bird Behaviour, 1987, (1): 67-72.
- [3] Erwin R M. Responses to human intruders by birds nesting in colonia: I Experiments results and management guidelines [J]. Colonial Waterbirds, 1989, 12 (1): 104-108.
- [4] Swarthout E CH, Steidl R J. Flush responses of Mexican spotted owls to recreationists [J]. Journal of Wild life Management, 2001, 65 (2): 312-317.
- [5] 杨月伟, 夏贵荣, 丁平, 等. 人为干扰对黑腹滨鹬觅食行为的影响 [J]. 动物学研究, 2005, 26 (2): 136-141.
- [6] 张文开. 保护珍稀栖息环境与食源迫在眉睫 [J]. 野生动物, 1988, (1): 48.

Dashanbao on Grusnigricollis behavioral responses to tourism disturbance

XIANG Dan-feng¹, WANG Jin-liang¹, ZHONG Xing-yao², BIAN Yan-chao¹

(1. College of Tourism & Geographical Sciences, Yunnan Normal University, Kunming Yunnan 650500 China)

Abstract: This paper mainly studies the Grusnigricollis' reaction to the tourism activities, the warning distance and flight distance of these two indicators to reflect the tolerance of black necked cranes to human disturbance. Experiments show that the number of black necked cranes flight distance is different. In addition, studies also show that the interference to noise types of visitors, accounting for 73. 10% of the total. It has a very significant effect on the noise decibel black warning distance ($p=0.000 < 0.05$). In order to improve the tourist experience at the same time, and to eliminate the negative effects of tourism activities on the Grusnigricollis, it is recommended the minimum access area $= \pi \times 39.112 = 4802.92\text{m}^2$, within which the number of visitors is limited, and the barriers be set up in the periphery.

Key words: Grusnigricollis; tourism disturbance; Dashanbao nature reserve; behavioral response

《环境科学导刊》 征稿简则

《环境科学导刊》，投稿及联系邮箱：ynhjkx@yies.org.cn；电话（传真）：0871-64142389；国内统一刊号：CN53-1205/X；国际标准刊号：ISSN1673-9655。

《环境科学导刊》是云南省环境保护厅主管，云南省环境科学研究院主办的学术类环境科技双月刊。刊物力求反映环境科学的研究成果、应用技术、新理论、新方法，活跃学术气氛，促进学术交流。《环境科学导刊》设置有科研专题研究、环境管理、水环境保护、生态环境保护、污染防治、污染治理技术、农业环境保护、环境与人体健康、环境监测、环境影响评价等栏目。欢迎广大作者惠赐文稿。为使杂志严谨、规范，特对来稿作如下要求：

1. 文章论点明确，数据准确、可靠，文约字简，以8000字以内为宜；
2. 来稿应附有200字以内的中英文摘要、关键词和英文题目；
3. 稿件需留足够行距以备修改用，并附详细地址、邮编及联系电话或e-mail地址；
4. 文内标题序号、层次按国家统一标准用阿拉伯数字连续编号；
5. 严格按《中华人民共和国法定计量单位》标称，表达量值时一律使用国际符号；
6. 附图及图内文字、字母、数字等均清晰、规范；
7. 参考文献标注齐全。

来稿文责自负，本刊编辑可作必要删改，一经选用即酌付稿酬，并赠当期刊物两本。因人力有限，来稿未录用恕不退还，1个月内未收到录用通知，作者可另行处理。

《环境科学导刊》的数字版本已全文入编《中国期刊网》、《中国知网》、《万方数据——数字化期刊群》、《中国核心期刊（遴选）数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中文科技期刊数据库（全文版）》等。所有被本刊录用并发表的稿件文章，将一律由本刊编辑部统一制作成数字版本在以上各数据库发布，并参与光盘版汇编，同时在我刊网站 Http://hjkxdk.yies.org.cn 发布。若作者不同意稿件参与数字版发行，请另投他刊。本刊所付稿酬包含刊物数字版发行的稿酬，不再另付。

《环境科学导刊》编辑部

汞污染土壤稳定化固化修复技术 工程应用试验研究

吴学勇, 张 涛

(云南省重金属污染控制工程技术研究中心, 云南 昆明 650034)

摘 要: 选用稳定化固化修复技术对云南一化工企业场地受汞污染的土壤进行修复工程应用研究。使用不同的稳定化、固定化试剂考察稳定化固化修复技术对该场地污染土壤的修复效果; 同时也考察了土壤性质、样品形态、混合方式等因素对污染土壤处理效率的影响。研究结果显示: 所选用的稳定化固化试剂添加量、不同样品性质和混合方式对该化工场地的土壤污染修复效果具有显著的影响。

关键词: 汞污染; 土壤污染; 稳定化; 固定化; 修复; 试验

中图分类号: X171.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0006-05

引言

近几年来, 我国城市发展和经济结构调整导致大量工厂的搬迁和土地的再开发利用。这些工厂地块由于历史及化学品使用等原因, 常常伴随土地污染。为了保护人体健康和社区环境, 污染土地再开发利用前, 应该进行必要的修复。

土壤修复主要是通过工程的手段降低土壤中污染物的浓度或者将污染物转化为毒性低或者无毒的物质, 阻断污染物在生态系统中的转移途径, 减小污染物对环境、人体或其他生物的危害。随着科学的发展和技术的进步, 各种土壤修复技术应运而生。目前, 土壤修复的方法主要有: 生物修复、物理修复、化学修复以及联合修复^[1]。例如, 电动修复、电热修复、土壤淋洗技术是物理和化学修复技术的联用^[2]。不同污染物污染的土壤应该有针对性地采用不同的修复方法来治理^[3-4]。工业场地土壤污染因子主要包括重金属类污染和有机物类污染。随着污染物种类的增加, 污染物之间具有伴生性和结合性, 即不同污染物之间产生联合作用, 如: 协同、相加、拮抗等, 形成了复合污染^[5], 因此对修复方法提出了更高的要求。另外, 场地土壤介质的分布通常具有很大的差异性, 而污染修复的效果在很大程度上受土壤介质的属性影响。因此, 修复技术在实践应用中能否经济有效, 除了修复技术内在的效能外, 也取决于外在的工程及环境要素。

该研究涉及的云南某化工企业, 1958 年开始

氯碱化工生产一直到 2011 年停产, 长达半个多世纪的生产使场地积蓄了大量的重金属和有机污染物。2006—2012 年的调查报告显示, 场地内主要的污染物为汞和六氯苯, 场地主要污染介质有: 土壤和盐泥, 部分污染介质出现了汞和六氯苯复合污染。根据对潜在修复效果、修复技术成熟度、修复成本、修复时间、未来场地规划利用情况、修复过程对环境和安全的影响、是否符合法律法规的要求等因素的综合考虑, 稳定化固化修复技术被选中作为进一步评估的修复技术之一。

稳定化固化技术是通过物理和化学作用来固定土壤中污染物的技术组合。稳定化和固化试剂能与土壤中的重金属污染物发生化学或物理反应, 使之转化为不易溶解、迁移能力弱、毒性更小的形态^[6]。稳定化固化技术是比较成熟的土壤处置技术, 与其他技术相比, 该技术具有处理时间短、成本低、适用范围广等优势^[7]。

为了进一步论证稳定化固化技术对该特定场地土壤污染处理的效果, 以及评估工程实施过程中需要重点考虑的影响因素, 开展本工程应用试验研究。本文是对实际场地采集到的汞污染土壤样品, 进行了稳定化固化技术的各种对比研究, 考察该修复技术对目标污染物的处理效果和其它影响因素。

1 试验材料与方法

1.1 土壤样品

本研究涉及三种土壤样品: ①现场采集到的试验样品原样, 呈深褐色、无气味; ②自然风干后的散状土壤样品; ③风干并研磨成混合均匀的粉末状土壤样品。各类样品形貌如图 1 所示。

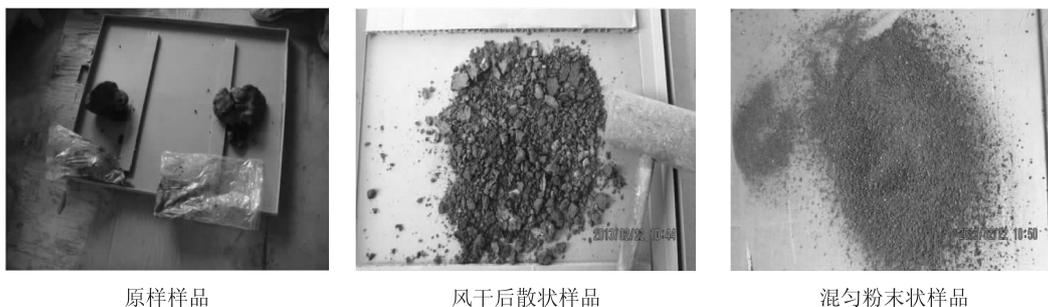


图1 土壤样品形貌

1.2 试验仪器与试剂

试验所用到的仪器和耗材见表1。

表1 稳定化固化实验所用仪器和试剂

	名称	用途
试验仪器	聚丙烯密封罐	样品/药剂混合物容器
	红外水分测定仪	含水率测试
	不锈钢棒、筛	研磨、筛分、混合土样
	分析天平	称量样品和药剂
	电动搅拌器	搅拌样品/药剂
试验耗材	橡胶手套	个人防护
	一次性口罩	个人防护
	PVC自封袋	装样品
	天平	称量样品
固化/稳定化试剂	分子键合®专利药剂	稳定化试剂
	EHC®-M专利药剂稳定化试剂	稳定化试剂
	水泥	固化试剂
其他	硫酸、硝酸	浸出试验用
	去离子水	清洗仪器/配制溶液

1.3 试验类型

本研究考虑以下两种类型的稳定化试验：

稳定化试验类型一：考察不同稳定化药剂及其配比稳定化处理的效果。该类试验取用充分研磨和混合均匀的土壤样品，以尽量避免混合不均对处理效果的影响。该类试验选用了以下三种稳定化药剂：①氧化镁系稳定化药剂。试验中，氧化镁系稳定化试剂用量选择按土壤质量的3%、10%、20%、30%的剂量进行掺加，然后与土壤进行搅拌、混匀处理，混合均匀后放于室内自然养护3d；对养护3d后的样品进行浸出液中重金属汞的浓度测试。②分子键合™稳定剂是一种专利重金属稳定剂，并主要应用于土壤及固体废物的处理，它可以和存在于污染物中以不稳定的形式存在的重金属反应，生成多种重金属的矿石晶体，等同于将重金属转化为其在自然界中存在形式中的最稳定的化合物，从而丧失毒性和迁移性，并有效切断污染暴露

途径。试验中，分子键合™稳定剂用量选择按土壤质量的3%、4%、7%的剂量进行掺加，然后与土壤进行搅拌、混匀处理，混合均匀后养护24h；对养护24h后的样品进行浸出液中重金属汞的浓度测试。③EHC®-M是一种专利金属稳定化的复合修复产品，结合了缓释碳、微米零价铁（ZVI）和缓释硫酸盐。当EHC®-M与土壤混合后，一些化学和微生物反应相结合创造了很强的还原环境。在此条件下，一些重金属可以通过还原后沉淀进行螯合，形成相对不溶性的铁金属硫化物并吸附到二价的ZVI腐蚀产物上从而变得相对稳定，不容易析出。试验中，EHC®-M稳定剂用量选择按土壤质量的1%、3%、5%的剂量进行掺加，然后与土壤进行搅拌、混匀处理，混合均匀后养护12h；对养护12h后的样品进行浸出液中重金属汞的浓度测试。

稳定化试验类型二：考察外在工程环境条件（土壤介质性质和混合状况）对稳定化处理效果的影响。试验对不同土壤样品进行稳定化处理测试。

在以上稳定化试验基础上，选择性进行固化试验。固化试验将水泥与稳定化处理后的汞污染土壤进行搅拌、混匀，制作成尺寸为4cm×4cm×16cm的试块，并在标准条件下养护28d；测定28d时的无侧限抗压强度和浸出液中汞的浓度。

1.4 试验方法和步骤

稳定化试验方法和步骤：

- (1) 准确称量一定量样品若干份；
- (2) 向已称好的土壤样品中分别加入一定比例的稳定化药剂，药剂添加的比例是根据以往试验的经验结合实际土壤的检测浓度而定的；
- (3) 混合搅拌5~10min后，将样品密封罐盖紧，室温下放置24h；
- (4) 采用《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》^[8]进行毒性浸出测试，并将结果与《危险

废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 汞毒性浸出的标准(表2.2)进行对比;

(5) 清洗仪器。

表2 浸出毒性鉴别标准值

标准	危害成分项目	浸出液浓度限值/(mg/L)
《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》 ^[9]	总汞	0.1
《生活垃圾填埋场污染控制标准》 ^[10]	汞	0.05
《污水综合排放标准》 ^[11]	总汞	0.05

固定化试验方法和步骤:

(1) 将水泥与样品按一定比例混合、搅拌均匀;

(2) 制作成尺寸为4 cm × 4 cm × 16 cm的试块,并在标准条件下养护28d;

(3) 测定28d时的无侧限抗压强度和浸出液中污染物的浓度,浸出液毒性测试方法同稳定化试验,无侧限抗压强度采用《土工试验方法标准》^[12]。

2 结果与讨论

2.1 药剂及配比试验结果

2.1.1 稳定化试验

该部分试验选择充分研磨混匀的土壤样品进行。该样品初始汞浓度为1446.7mg/kg,对应的汞浸出液浓度为2.45mg/L,超过危险废物鉴别标准浸出毒性标准(0.1 mg/L)约24倍。稳定化试验结果如表3所示。

表3 不同稳定化试剂及配比对汞浸出浓度的影响

稳定化试剂类型(添加比例)	浸出液汞浓度/(mg/L)
实验A: 分子键合®专利药剂	
无添加试剂	2.45
分子键合®药剂(3%)	0.323
分子键合®药剂(4%)	0.168
分子键合®药剂(7%)	0.087
实验B: EHC®-M专利药剂	
无添加试剂	2.45
专利药剂E-1(1%)	1.95
专利药剂E-1(3%)	0.201
专利药剂E-1(5%)	0.172
实验C: 氧化镁系药剂	
无添加试剂	2.45
氧化镁掺量(5%)	0.449
氧化镁掺量(10%)	0.093
氧化镁掺量(20%)	0.109
氧化镁掺量(30%)	0.101

从表3可以看出,几种选用的稳定化试剂的加入都使土壤中汞浸出浓度显著降低,其中:当分子键合®药剂添加到7%左右时,该充分研磨混合的土壤样品稳定化处理后汞浸出浓度达到了危险废物浸出毒性鉴别标准值以下;而EHC®-M专利药剂添加到3%~5%左右时,土壤样品稳定化处理后汞浸出浓度达到了与经分子键合®药剂处理后汞浸出浓度相当的数量级,但还略高于危险废物浸出毒性鉴别标准值;对于氧化镁系药剂,当加入量达到10%以上时,土壤样品稳定化处理后汞浸出浓度基本达到了危险废物浸出毒性鉴别标准值,但持续添加更多的稳定药剂对处理效果基本没有影响。

该结果说明,通过加大药剂添加量,到一定程度,充分研磨混合的土壤样品稳定化处理后汞浸出浓度能基本达到或接近危险废物浸出毒性鉴别标准值,而过量添加稳定药剂对处理效果提升不明显。当然,药剂添加量的增加必然会增加修复成本,在实际应用中需要特别关注。

2.1.2 固定化试验

经过稳定化处理的土壤通常与处理前的土壤物理属性基本一致,即处于相对松散状态。固化作用一方面可以增强土壤的强度以用作他用,另一方面也可以进一步加强对污染物的固定效果,减少污染浸出。

对于上面经过分子键合®药剂(3%)和氧化镁掺量(5%)稳定化处理过的样品,进一步进行了以下固化试验。试验结果见表4。

表4 汞污染土壤、盐泥固化处理后性能检测结果

样品	添加剂(配比)	汞浸出浓度/(mg/L)	无侧限抗压强度/MPa
分子键合®药剂处理过的土壤-a	无	0.323	/
分子键合®药剂处理过的土壤-b	水泥(15%)	<0.001	19.6
分子键合®药剂处理过的土壤-c	水泥(30%)	<0.001	19.9
氧化镁药剂处理过的土壤-d	无	0.449	/
氧化镁药剂处理过的土壤-e	水泥(15%)	<0.001	19.8
氧化镁药剂处理过的土壤-f	水泥(30%)	0.001	20.1

表4中结果表明,2个水泥配比条件下,经过稳定化处理后的土壤再进行固化处理,固化体浸出

液中汞的浓度都显著下降, 远低于危险废物鉴别标准浸出毒性标准值 (0.1mg/L), 甚至达到了生活饮用水卫生标准限值 (0.001mg/L)^[13]。另外, 固化体的无侧限抗压强度也远超过国际固化稳定化修复技术在应用中的常规要求 (50psi 或约0.4MPa)。

2.2 样品形态及混合试验结果

土壤测试样品性质如表5。原状土壤样品有明显的颗粒分布不均匀性, 加上湿润粘稠, 该样品在测试操作过程中与稳定化药剂混合较不充分。另外, 对土壤样品的处理 (风干、研磨) 可能导致了样品中总汞质量的部分损失。稳定化试验测试结果见表6。

表5 不同土壤样品处理前的汞浓度和浸出液浓度

土壤样品	样品性状	土壤汞浓度 / (mg/kg)	浸出液汞浓度 / (mg/L)
原状土壤	粉质粘土、夹带硬块、褐色、湿润	2600	2.88
风干土壤	粗细分布、散状、干燥	1820	2.73
研磨土壤	均匀微细粉末、干燥	1446.7	2.45

表6 不同稳定化药剂对不同土壤样品处理后的汞浸出浓度

土壤样品	试剂类型 (添加比例)	浸出液汞浓度 / (mg/L)	浸出液汞浓度 (平行实验) / (mg/L)
原状土壤	分子键合®药剂 (4%)	0.552	1.23
风干土壤	分子键合®药剂 (4%)	0.246	0.273
研磨土壤	分子键合®药剂 (4%)	0.168	0.154
原状土壤	氧化镁掺量 (10%)	0.995	0.643
风干土壤	氧化镁掺量 (10%)	0.131	0.124
研磨土壤	氧化镁掺量 (10%)	0.093	0.102

根据试验结果可以看出, 污染土壤样品的预处理 (风干、研磨) 对于稳定化处理的效果有明显的影响。虽然对土壤样品的预处理 (风干、研磨) 可能导致了样品中总汞质量的部分损失, 从而可能在一定程度上导致稳定化处理后的浸出液浓度降低, 但从两组平行试验结果分析可知, 对于未经预处理的土壤样品, 因为与稳定化药剂的混合难以充分 (在相同的混合方式和时间情况下), 导致处理后的浸出液浓度存在很大的差异。因此可以判断, 未经预处理的土壤样品的不均匀性和与稳定化药剂的充分混合程度的不确定性, 是导致稳定化处理效果欠佳及不确定的主要原因。经过风干和研磨处理后的土壤样品非常均匀, 与稳定化药剂的混合十分充分, 因此其处理的效果较好, 且平行试验结果非常一致。

3 结论及建议

3.1 结论

(1) 本试验选择的几类稳定化试剂对土壤中汞污染的稳定化处理都有显著的效果。在添加量较少时, 处理效果与添加量有显著的正相关关系; 然而, 当添加量达到一定程度后, 持续添加更多的稳定药剂的处理效果趋于平缓。

(2) 经过稳定化处理后的土壤再进行固化处理, 能使固化体浸出液中汞的浓度进一步显著降低, 甚至达到很低的水平; 另外, 固化处理还能显著提高土壤固化体的抗压强度, 方便重新利用。

(3) 场地原状土壤样品的不均匀性和与稳定化药剂的充分混合程度的不确定性, 可以导致稳定化处理效果的不确定。而经过预处理后的均匀土壤样品与稳定化药剂的充分混合, 能增强稳定化处理效果和一致性。

3.2 建议

(1) 稳定化和固化分别都有降低土壤污染物浸出的效果, 从而限制污染物迁移的能力, 达到污染控制的目的。在实践应用中, 因为稳定化和固化药剂的费用差别和 (或) 材料的可得性, 合理地将稳定化和固化技术组合使用, 优化配置两种药剂的用量, 可使工程应用更经济可行。在该场地修复应用中 (或其它类似项目), 可以考虑进一步的稳定化和固化优化配置试验, 从而获得能满足场地修复目标的最佳的稳定化和固化试剂组合。

(2) 因为场地原状土壤样品的不均匀性 (以及其它不确定因素, 如污染物类型、污染分布不均匀等), 现场工程应用中稳定化固化药剂通常很难与土壤充分混合, 可能难以达到试验效果。另外药剂的添加剂量也需要针对现场污染物类型和分布有所变化。因此, 在实践应用中还需要充分考虑现场的环境和工程因素, 必要情况下, 应该深入进行现场中试, 以获取实际工程设计施工中更符合现场条件的技术和操作参数。

参考文献:

- [1] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势 [J]. 化学进展, 2009, 21 (Z1): 558 - 565.
- [2] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展 [J]. 土壤通报, 2004, 35 (3): 366 - 370.
- [3] Khan F I, Husain T, Hejazil R. An overview and analysis of site remediation technologies [J]. Journal of Environmental Management, 2004, (71): 95 - 122.
- [4] Ho S V, Athmer C, Sheridan P W, et al. The Lasagna Technology for in situ soil remediation: 2. Large field test [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33 (7): 1092 - 1099.

- [5] 万莹. 土壤重金属污染修复研究进展 [J]. 环境科学, 2012, (15): 90-91.
- [6] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation [J]. Engineering Geology, 2001, 60 (1-4): 193-207.
- [7] Suman Raj D C, Aparna C, Rekh P, et al. Stabilization and solidification technologies for the remediation of contaminated soils and sediments: An overview [J]. Land Contamination and Reclamation, 2005, 13 (1): 23-48.
- [8] HJ/T 299-2007, 固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法 [S].
- [9] GB 5085. 3-2007, 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别 [S].
- [10] GB 16889-2008, 生活垃圾填埋场污染控制标准 [S].
- [11] GB 8978-1996, 污水综合排放标准 [S].
- [12] GB/T 50123-1999, 土工试验方法标准 [S].
- [13] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准限值 [S].

Application Research in Stabilization/Solidification for the Remediation of Mercury Contaminated Soil

WU Xue-yong, ZHANG Tao

(Yunnan Provincial Heavy Metal Pollution Control Technical Research Center, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: This research studies the application of solidification/stabilization technology for the remediation of mercury contaminated soil at a chemical plant site in Yunnan province, China. The study used different stabilization and solidification reagents, and assessed their effects on different soil types or characteristics, with different mixing styles. The research results showed that the remedial effectiveness varies significantly with the dosage of reagents, soil types or characteristics, and the mixing style.

Key words: mercury contamination; soil contamination; stabilization; solidification; restoration; experiment

春季南充城区 PM₁₀ 污染水平 及其水溶性离子特征研究

张福庆, 李文卿, 杜良梅

(云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

摘要: 采用中流量颗粒物采样器采集了 60 个可吸入颗粒物 (PM₁₀) 环境样品, 并用离子色谱法 (IC) 对所采集样品中的 8 种水溶性离子组成特征进行了分析。结果显示, 春季南充城区空气质量良好, PM₁₀ 中 8 种水溶性离子浓度大小为 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Ca²⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > K⁺ > F⁻ > Mg²⁺。其中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 Ca²⁺ 的平均质量浓度分别占总水溶性无机离子 (TWSII) 的 62.4%、23.9% 和 4.7%。NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 及 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 具有良好的相关关系, 燃煤源对 PM₁₀ 的贡献大于机动车移动排放源的贡献; 水溶性无机离子主要以 NaCl、MgSO₄ 和 Mg(NO₃)₂ 的形式存在。

关键词: 大气颗粒物; 可吸入颗粒物; 水溶性离子; 特征; 春季; 南充

中图分类号: X82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0011-06

大气气溶胶 (atmospheric aerosol) 是指空气动力学直径为 0.001 ~ 100 μm 的固体或液体微粒均匀分散于空气中而形成的分散体系。其中, 分散相中的固体和液体微粒统称为大气颗粒物 (Atmospheric particulates)。气溶胶可以散射、吸收太阳辐射和地球表面发射出来的热辐射, 直接影响大气的辐射平衡^[1], 还可以参与多种大气过程, 如降低大气能见度^[2], 作为云的凝结核改变云的物理结构、化学性质和寿命等而间接地影响气候^[3]。

我国是空气污染比较严重的国家之一, 城市空气污染尤为突出。目前, 大气颗粒物是影响我国大部分城市空气环境质量的首要污染物^[4]。颗粒物的空气动力学直径大小决定了其在空气中的悬浮停留时间及其对空气中多种有害气体和金属离子的吸附, 同时也直接关系到其在人体呼吸系统内的沉积、滞留和消除过程, 因而与人体健康密切相关^[5]。空气中的悬浮的动力学直径 < 10 μm 的颗粒物, 可以在肺部和支气管内沉积, 甚至通过肺泡进入血液循环, 从而引起流行病或对人体健康造成毒性危害^[6-7]。颗粒物组分的鉴定分析及来源解析一直是大气环境化学研究的热点问题, 对颗粒物的化学组分进行分析, 有助于判定其来源, 从而制定相应的控制措施, 同时可以为环境空气风险评价提供相应的信息和依据。

过去对南充市大气颗粒物的研究主要集中于环

境空气中的总悬浮物颗粒物 (Total suspended particulates, TSP) 的污染水平和可吸入颗粒物 (PM₁₀) 的污染水平^[8-9], 而对悬浮颗粒物及可吸入颗粒物的离子组成的研究涉及甚少, 其确切的离子组成尚不清楚。本文利用离子色谱 (IC) 技术测定了南充市城区典型站点环境空气中 PM₁₀ 的水溶性离子组成, 并对其来源、特征及存在状态等做简单分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

采样器 (青岛崂山电子仪器总厂 KC-6120 型); 石英采样滤膜 (天津中天环保科技发展有限公司, 其直径为 80mm); KQ5200 型超声振荡仪 (昆山市超声仪器有限公司); UPT-I-10T 超纯水器 (成都超纯科技有限公司); 美国戴安离子色谱仪/ICS-1000 (色谱柱: AS14 + AG14, CS12A + CG12A; 抑制柱: ASRS-ULTRALL 4mm; 电导检测器电流: 43mA); 淋洗液: Na₂CO₃/NaHCO₃, CH₃SO₃H; 0.22 μm 醋酸纤维过滤膜; 离子标准溶液 (国家标准物质研究中心)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集

于 2012 年 3 月—2012 年 5 月, 在南充市政府附近距离地面高度为 22m 的高楼上设置采样点, 采样点的四周空旷, 没有明显影响采样过程的人为源和高大建筑及植被等, 可以很好地代表该城区的环境空气中的可吸入颗粒物。采样点周围没有等物

体的影响。采样过程以周期间歇性完成，每月连续采集10d，共采集时长为30d，每天平行采集2个样品，共采集60个样品。采样过程使用两台中流量采样器（采样流量为100L/min，采样前已校正）同时进行，每24h更换一次滤膜（24h连续采样）。滤膜均在400℃下灼烧4h以除去其中的有机物及其他成分，采样前后滤膜均在干燥器中干燥恒重24h后称重，采样时同时记录当时气压和气温。

1.2.2 标准曲线绘制

用购买自国家标准物质研究中心的阴离子（F⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻）和阳离子（Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）标准溶液分别配制不同质量浓度的混合标准溶液，然后用离子色谱（IC）外标法定量测定。结果（表1）显示，各种离子标准曲线的线性回归系数均>0.999，具有良好的线性，可以满足定量分析要求。

表1 混合标准离子溶液的标准曲线

离子	不同质量浓度的混合标准溶液 ρ / (mg/L)					标准曲线方程	回归系数
	1	2	3	4	5		
F ⁻	0.200	0.600	1.000	1.400	2.000	Y = 0.2738ρ + 0.0029	0.9998
NO ₃ ⁻	1.000	3.000	5.000	7.000	10.000	Y = 0.1086ρ + 0.0382	0.9998
SO ₄ ²⁻	1.000	3.000	5.000	7.000	10.000	Y = 0.1469ρ + 0.0843	0.9997
Cl ⁻	1.000	3.000	5.000	7.000	10.000	Y = 0.2051ρ + 0.0261	0.9999
Na ⁺	0.246	0.492	0.738	0.984	1.230	Y = 0.0725ρ - 0.0018	0.9997
K ⁺	0.390	0.780	1.170	1.560	1.950	Y = 0.2374ρ + 0.0759	0.9994
Ca ²⁺	0.566	1.132	1.698	2.264	2.830	Y = 0.5619ρ + 0.0614	0.9992
Mg ²⁺	0.055	0.110	0.165	0.165	0.275	Y = 0.7746ρ - 0.0071	0.9994

1.2.3 样品分析

分别割取两个平行采样滤膜的1/2，将其剪成1~2cm²的碎片装入150ml的锥形瓶中，并向其中加入20ml超纯水进行40min的超声提取（设定超声波条件为100W，25℃恒温水浴），然后使用0.22μm的醋酸纤维滤膜过滤提取液，使用美国戴安ICS-1000离子色谱仪（IC）测定其中的F⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺8种水溶性离子的浓度。

1.3 分析质量控制

采样器流量（100L/min）经过准确校正，采样过程中所用的镊子、剪刀等均依次使用洗涤剂、自来水、蒸馏水和超纯水清洗，并用擦镜纸擦拭干净。

离子色谱过程中使用的容器瓶依次使用洗涤剂、自来水、蒸馏水和超纯水清洗干净后，加入一定量的超纯水超声提取40min后，上机检测，均未发现水溶性离子检出。

取空白滤膜3份作与采集样品的滤膜同样的处理并用离子色谱仪测定，结果发现有水溶性离子F⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺检出。因而试验所得的各水溶性离子的实际浓度为样品测量值减去空白滤膜所测得的值。离子色谱测试过程中每测试5个样品后进一针混合标准溶液进

行标准曲线的漂移校正。另取空白滤膜进行水溶性离子高低浓度两个浓度的离子色谱分析加标回收率实验，且每个浓度平行做2份。结果显示，空白滤膜的加标回收率均在89%~103%，回收效果优良。

2 结果与讨论

2.1 环境空气中PM₁₀的质量浓度及其与总水溶性无机离子的关系

对实验检测的PM₁₀浓度和总水溶性无机离子（TWSII）浓度按如下公式处理，并取两台采样器计算的PM₁₀浓度的平均值作为环境空气PM₁₀和TWSII的浓度。其结果显示在表2中。

$$\rho_{PM_{10}} = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot \rho_{TWSII} = \frac{2 \times \sum_{i=1}^8 C_i \times 0.020}{V}$$

式中： m_1 —采样前恒重滤膜的质量，mg；
 m_2 —采样后恒重滤膜的质量，mg；
 C_i —超声提取后第*i*种离子的浓度，μg/L；
 V —采样空气的标准体积，m³。

试验结果显示，南充市环境空气质量良好，所监测时间内的日环境空气质量均能满足《环境空气质量标准》（GB3095-1996）中规定的PM₁₀的二级标准（0.05~0.15 mg/m³）的要求。PM₁₀的日均浓度最高为0.143mg/m³，日均最低浓度为

0.114 mg/m³。4月12日 PM₁₀ 日均浓度最低, 同时四月份的 PM₁₀ 的日均浓度变化相对较剧烈 (相对标准偏差为 39.6), 根据采集数据时的环境条件推定其是由气象条件导致的, 并非人为源的干扰所致。从所监测的 PM₁₀ 日均浓度的整体情况来看, 春季南充城区的 PM₁₀ 日均浓度变化不剧烈, 最大与最小日均浓度仅相差 0.029 mg/m³, 这说明其来源比较稳定, 这有利于利用特征离子的方法追溯其来源, 制定相应的改善环境空气质量的方法。

表2 环境空气中 PM₁₀ 及其总水溶性无机离子

采样日期	(TWSII) 质量浓度 (μg/m ³)					
	3月		4月		5月	
	PM ₁₀ 浓度	8种离子总浓度	PM ₁₀ 浓度	8种离子总浓度	PM ₁₀ 浓度	8种离子总浓度
11	136.2	45.467	132.2	42.558	116.3	38.94
12	125.1	41.825	113.8	39.145	136.1	45.573
13	131.3	43.926	116.3	39.221	133.7	44.751
14	130.8	43.786	143.4	48.021	127.3	42.589
15	127.6	42.643	137.7	45.623	130.2	43.630
16	127.3	42.602	136.3	45.597	135.7	45.915
17	127.4	42.589	126.2	42.236	134.4	45.523
18	133.2	44.913	121.7	41.162	129.9	43.879
19	136.8	45.756	128.8	43.106	130.1	43.908
20	136.3	45.623	126.4	42.311	131.3	43.923
平均	131.2	43.91	127.8	42.90	130.5	43.86
	(4.1)	(1.4)	(39.6)	(2.7)	(5.4)	(1.9)

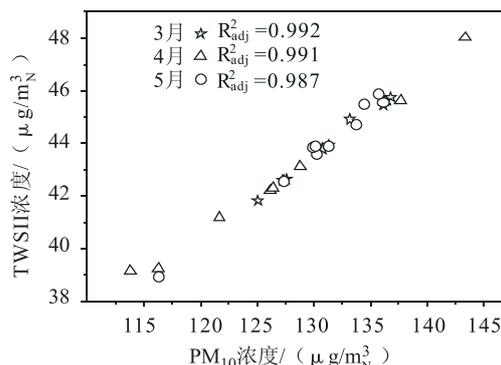
注: * 括号内数字代表该组数字的相对标准偏差。

近年来南充市政府在注重经济发展的同时也加大了对环境的保护力度, 对产业结构实行调整优化, 同时也对包括机动车在内的行业的燃料使用情况作了引导性规划, 这些措施的实施都对降低环境空气中的 PM₁₀ 浓度有直接性促进作用。杨勇杰等对北京市大气颗粒物中 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度及其化学组分的特征分析^[10] 的研究显示, 北京市 PM₁₀ 的质量浓度变化范围为 0.042 ~ 0.207 mg/m³, 南充市的 PM₁₀ 环境空气质量较为优良, 这与两座城市的经济产业结构及人口数量等因素相关。同四川省规模相当的城市, 如遂宁^[11]、泸州^[12] 等相比较, 春季南充的 PM₁₀ 浓度稍高于遂宁市而稍低于泸州市。方云祥等^[9] 于 2004 年也对南充城区的 PM₁₀ 污染情况作了调查, 将其结果与本文的结果相比可以发现, 南充市城区的可吸入颗粒物的污染状况有所改善, 但程度不大。这也说明必须通过分析来源对其进行严格控制治理, 环境空气质量才能得以大幅度改善。

2.2 PM₁₀ 中的水溶性离子

2.2.1 水溶性离子的浓度

对颗粒物的水溶性离子组成检测结果显示, 8 种水溶性离子在所有采集的样品中的检出率为 100%。水溶性无机离子的总量平均占到 PM₁₀ 的总量的 33.5%, 可见可吸入离子中有相当部分的水溶性盐成分, 其多半来自于颗粒物的形成过程。分别将 30d 所检测到的 PM₁₀ 浓度和总水溶性无机离子的浓度进行线下回归分析, 如图 1 所示, 两者之间具有良好的线性关系, 这也表明离子色谱法能够很好地检测出 PM₁₀ 中的水溶性离子, 从而也为通过特制离子来追溯可吸入颗粒物的源提供有力保证。

图1 PM₁₀ 浓度与总水溶性无机离子浓度的回归分析

F⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 8 种水溶性离子各自在可吸入颗粒物 (PM₁₀) 中的平均质量浓度如表 3 所示, 各水溶性离子的比例关系如图 2 所示。大气 PM₁₀ 中总水溶性无机离子 (TWSII) 的平均浓度为 43.56 μg/m³。TWSII 浓度均值与 PM₁₀ 浓度均值之比为 33.55%, 由此可见, 水溶性离子是 PM₁₀ 的重要组成部分, 空气中的一些相应的污染物很容易吸附在 PM₁₀ 上。PM₁₀ 中水溶性离子的平均浓度由大到小为: SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Ca²⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > K⁺ > F⁻ > Mg²⁺, 其中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 Ca²⁺ 是最主要的水溶性无机离子, 占大气 PM₁₀ 中总水溶性无机离子 (TWSII) 的 93%。以上结果同崔蓉等^[13] 对北京市大气颗粒物 PM₁₀ 中 8 种 (NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 NH₄⁺) 水溶性离子研究的浓度范围 0.69 ~ 12.61 μg/m³ 相比, 南充市环境空气中水溶性离子的浓度范围 (0.32 ~ 27.41) 更广, 说明南充城区 PM₁₀ 的主要污染源比较单一, 这有利于从源头上采取措施控制其对环境空气质量的影响。

表3 水溶性离子在空气中的平均质量浓度 ρ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

离子	F ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
3月	0.396	10.213	27.020	1.059	1.368	0.766	1.968	0.325
4月	0.420	11.491	27.876	1.162	1.465	0.720	2.159	0.318
5月	0.374	9.738	27.342	0.947	1.476	0.743	2.074	0.334
平均	0.397	10.480	27.410	1.056	1.436	0.742	2.067	0.326

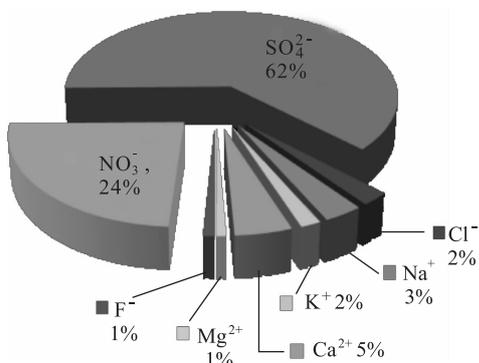


图2 各水溶性离子所占总水溶性离子质量浓度的百分比

2.2.2 水溶性离子来源及存在状态

硝酸盐和硫酸盐颗粒属二次粒子，主要由化石燃料（煤和石油等）燃烧和汽车尾气产生的 SO₂ 和 NO_x，在大气中经过化学和光化学反应分别生成的 HNO₃、HNO₂ 和 H₂SO₄，同其他大气污染物（主要为大气中的 NH₃）反应生成盐类物质。经富集因子法^[14]分析，F、Na 和 Mg 属地壳元素，主要来源为自然源的排放，而 K 和 Ca 则属于双重元素，既受到自然源的影响又受到人为源的影响。对采样期间所有样品的阴、阳离子组分进行相关性分析，结果如表 4 所示。

表4 PM₁₀中水溶性离子间相关性系数矩阵

相关性系数	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
F ⁻	1							
Cl ⁻	0.59	1						
NO ₃ ⁻	0.01	0.31	1					
SO ₄ ²⁻	0.09	0.15	0.96	1				
K ⁺	0.99	0.61	0.01	0.08	1			
Na ⁺	0.25	0.88	0.66	0.47	0.26	1		
Ca ²⁺	0.11	0.12	0.94	0.99	0.1	0.42	1	
Mg ²⁺	0.14	0.1	0.93	0.99	0.12	0.39	0.99	1

Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的相关性系数为 0.99，二者具有良好的共变关系，因此 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 可能有相同的来源。由于 Na⁺ 和 Cl⁻ 的线性回归方程的斜率为 1.01，很可能以 NaCl 的形态存在。Mg²⁺ 与 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 之间也有较好的相关性，同时 Mg²⁺ 与

SO₄²⁻ 及 NO₃⁻ 的回归方程的斜率介于形成 MgSO₄ 的摩尔比 1 和形成 Mg(NO₃)₂ 的摩尔比 0.5 之间，可见在采样时期内采样点区域空气或颗粒物中既有 MgSO₄，又有 Mg(NO₃)₂ 形态的盐类物存在。

2.2.3 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 水溶性离子

NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 分别占水溶性离子总浓度的 23.9% 和 62.4%，两者之和达 86.3%。它们是大气颗粒物中两种非常重要的成分，是大气中 NO_x 和 SO₂ 污染物来源的指示剂。大气中的 NO_x 和 SO₂ 经过化学和光化学反应分别生成 HNO₃ 和 H₂SO₄，当大气中的原生粒子浓度很高时，它们会在这些粒子的表面凝结并与其中的某些物质发生反应，从而生成硝酸盐和硫酸盐类二次粒子。因此，大气颗粒物中的 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的质量浓度主要取决于大气中 NO_x 和 SO₂ 的含量和其在大气中的气-粒转化速率（硫转化率 SOR 和氮转化率 NOR）以及当地的气候条件^[15-16]。夏季气温高、光照强等条件有利于硝酸盐和硫酸盐类二次颗粒物的生成^[14]。这就促成了在很多地区，尽管冬季污染物来源比夏季多，但这些二次离子的浓度却比夏季低。

研究表明，我国大气颗粒物中的 NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 含量比其他亚洲国家大气颗粒物中相应离子的含量都大^[17]。由主因子分析法分析得知，大气中的 NO_x 和 SO₂ 主要来自煤炭、生物质的燃烧，工业废气，交通尾气的排放^[18]。对采样期间 PM₁₀ 中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度进行相关性分析，其结果如表 4 所示，在 PM₁₀ 中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 具有较好的相关关系 ($r=0.96$)，PM₁₀ 中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度变化具有同步性，因此颗粒物中的这两种离子很可能具有某种共同的来源。

大气颗粒物中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的质量浓度比值 ($[\text{NO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$) 可以用来比较固定源（如含硫燃煤）和移动源（如汽车尾气排放）对空气中硫和氮的贡献量^[19-22]。若 $[\text{NO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$ 值较低，表明固定污染源的贡献占主要地位；若 $[\text{NO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$ 值较高，则说明移动污染源为空气污染的主要贡献者。发达国家空气中的 NO_x 的绝大部分来自于汽车尾气，因此大气颗粒物中 $[\text{NO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$ 比较大，例如，美国洛杉矶市区颗粒物中 $[\text{NO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$ 比值曾高达 2.0^[23]。现阶段我国污染状况仍以煤烟型污染为主，一些大城市的污染类型已经从煤烟型污染转变为机动车尾气型污染^[24]。而大部分城市正处于煤烟—机动车尾气综合污染型时期。因此，燃煤排放

的燃料型 NO_x 仍然是我国大气中 NO_x 的主要来源, 其 [NO₃⁻] / [SO₄²⁻] 值一般在 0.3 ~ 0.5^[25]。由实验所测得的数据计算得到南充城区空气中颗粒物中的 [NO₃⁻] / [SO₄²⁻] 值为 0.38, 这表明现阶段该城区空气污染仍以煤烟型为主, PM₁₀ 的主要来源仍是煤等化石燃料的燃烧。

3 结论及建议

南充城区可吸入颗粒物的浓度水平符合《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 二级环境空气质量标准, 环境空气质量良好。

采样所得的可吸入颗粒物 (PM₁₀) 中均检出 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Ca²⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 8 种水溶性离子, 其在 PM₁₀ 中的含量大小顺序为 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Ca²⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > K⁺ > F⁻ > Mg²⁺。SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 Ca²⁺ 是 PM₁₀ 中水溶性离子的主要组成部分, 其质量浓度分别为 27.4 μg/m³_N、10.5 μg/m³_N 和 2.1 μg/m³_N, 三者之和占到总水溶性无机离子 (TWSII) 的 93%。水溶性无机离子以 NaCl、MgSO₄ 和 Mg(NO₃)₂ 等化合物的形式存在于 PM₁₀ 中。

水溶性离子之间的相关性分析显示, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 及 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 具有相同的来源。[NO₃⁻] / [SO₄²⁻] 值为 0.38, 表明固定排放源 (燃煤) 对 PM₁₀ 水溶性组分的贡献大于移动排放源 (机动车) 的贡献。目前, 南充城区环境空气的污染仍以煤烟型为主, PM₁₀ 主要来自于煤等化石燃料的燃烧过程。

大气颗粒物中的水溶性组分对大气能见度有重要的影响。Waston 的研究表明, 大气细粒子 (PM_{2.5}) 中的硫酸盐、硝酸盐及含碳颗粒等组分, 通过对太阳辐射较强的散射和吸收作用, 对城市能见度有显著的影响^[2]。为了改善城区的灰霾天气状况, 基于以上分析结论, 提出以下建议:

(1) 正确引导机动车发展, 加紧完善交通结构。健全机构, 设立南充市控制机动车污染管理机构; 依法治污, 制定管理办法, 限制或减少机动车污染物的排放; 对在用机动车进行分类管理; 加强在用机动车排放污染的监督检查; 实施控制机动车污染的技术措施; 加强市政建设与交通管理措施。

(2) 改善能源结构并优化产业结构布局。南充市目前的能源结构中煤的消耗量仍占很大的比重, 因此对于能源结构, 应充分利用西部丰富的天然气资源, 大力鼓励天然气的使用, 同时引导太阳能、生物能等新能源的应用, 增加其所占比重, 减

少结构中煤的比重。

参考文献:

- [1] Bellouin N, Boucher O, Haywood J, et al. Global estimate of aerosol direct radioactive forcing from satellite measurements [J]. Nature, 2005, 438 (7071): 1138-1141.
- [2] Watson J G. Visibility: Science and regulation [J]. Journal of Air and Waste Management Association, 2002, 52: 628-713.
- [3] Rosenfeld D, Lohmann U, Raga G B, et al. Foold or drought: how do aerosols affect precipitation [J]. Science, 2008, 321 (5894): 1309-1313.
- [4] 赵素平, 余晔, 陈晋北, 等. 兰州市夏秋季颗粒物谱分布特征研究 [J]. 环境科学, 2012, 33 (3): 687-693.
- [5] Ham W A, Herner J D, Green P G, et al. Size distribution of health-relevant trace elements in airborne particulate matter during a severe winter stagnation event: implications for epidemiology and inhalation exposure studies [J]. Aerosol Science and Technology, 2010, 44 (9): 753-765.
- [6] Chen L C, Lippmann M. Effects of metals within ambient air particulate matter (PM) on human health [J]. Inhalation Toxicology, 2009, 21 (1): 1-31.
- [7] 邓芙蓉, 郭新彪, 胡婧, 等. 气管滴注大气细颗粒对鼠心脏的急性毒性及其机制研究 [J]. 生态毒理学报, 2009, 4 (1): 57-62.
- [8] 何平, 卢霞明, 蒋祖斌, 等. 南充市“九五”期间大气中总悬浮颗粒物污染现状及防治对策 [J]. 四川环境, 2002, 21 (3): 64-67.
- [9] 方云祥, 李铁松, 李成柱. 南充市大气 PM₁₀ 污染水平的分布特征 [J]. 四川环境, 2004, 23 (4): 43-45.
- [10] 杨勇杰, 王跃思, 温天雪, 等. 北京市大气颗粒物中 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度及其化学组分的特征分析 [J]. 环境化学, 2008, 27 (1): 117-118.
- [11] 刘泉, 黎志. 遂宁城区大气污染时空分布特征分析 [J]. 宁夏农业科技, 2012, 53 (07): 61-64.
- [12] 陈贵斌, 童小双. 泸州市城区 2004-2009 年空气质量时空变化 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35 (61): 217-220.
- [13] 崔蓉, 郭新彪, 刘红, 等. 大气颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中水溶性离子及元素分析 [J]. 环境与健康杂志, 2008, 25 (4): 291-293.
- [14] 戴树桂. 环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 138-140, 108.
- [15] 周敏, 陈长虹, 工红丽, 等. 上海市秋季典型大气高污染过程中颗粒物的化学组成变化特征 [J]. 环境科学学报, 2012, 32 (1): 81-92.
- [16] Yao X H, Lau A P S, Fang M, et al. Size distributions and formation of ionic speices in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1-inorganic ions [J]. Atmospheric Environment, 2003, (37): 2991-3000.
- [17] Guor Cheng Fang, Chia Kuan Liu. Ambient suspended particulate matter and ionic speciation in Asian countries during 1998-2007 [J]. Toxicology and Industrial Health, 2009, 8 (3): 79-92.
- [18] Ying Wang, Guoshun Zhang, Aohan tang, et al. The ion chemistry and source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmospheric En-

- vironment, 2005, 39 (21): 3771 - 3784.
- [19] 王玮, 岳欣, 刘红杰, 等. 交通来源颗粒物排放因子的研究 [J]. 环境科学研究, 2001, 14 (4): 36 - 40.
- [20] 杨乐苏, 周光益, 于彬, 等. 广州市酸雨成分及其相关分析 [J]. 生态科学, 2005, 24 (3): 254 - 257.
- [21] 梅自良, 刘仲秋, 刘丽, 等. 成都市区酸雨变化及降雨化学组成分析 [J]. 四川环境, 2005, 24 (3): 52 - 55.
- [22] YE Boming, JI Xueli, YANG Haizhen, et al. Mulawa Concentration and chemical composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai for 1 - year period [J]. Atmospheric Environment, 2003, (37): 499 - 510.
- [23] Kim B M, Teffera S, Zeldin M D. Characterization of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in the South Coast Air Basin of Southern California: Part I Spatial Variations [J]. Air and Water Management Association, 2000, (50): 2034 - 2044.
- [24] 邓芙蓉, 郭新彪. 我国机动车尾气污染及其健康影响研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2008, (2): 174 - 176.
- [25] 宋燕, 徐殿斗, 柴之芳. 北京市大气颗粒物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中水溶性阴离子的组成及特征 [J]. 分析实验室, 2006, 25 (2): 80 - 85.

Water - Soluble Ion Characteristics of Inhalable Atmospheric Particulates in Nanchong

ZHANG Fu-qing, LI Wen-qing, DU Liang-mei

(Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: The eight kinds of water - soluble ions (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) of the 60 sampled specimens were analyzed with the ion chromatographic (IC). The results show that the air quality in Nanchong was good in spring, and the mass concentrations of eight water - soluble ions in PM_{10} was ranked as $SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca^{2+} > Na^+ > Cl^- > K^+ > F^- > Mg^{2+}$, which may be in the form of NaCl, $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ and so on. SO_4^{2-} , NO_3^- and Ca^{2+} , occupied respectively 62.4%, 23.9% and 4.7% of the total water - soluble inorganic ions (TWSII) with mean concentrations of $27.4 \mu g/m^3$, $10.5 \mu g/m^3$ and $2.1 \mu g/m^3$. NO_3^- and SO_4^{2-} , Ca^{2+} and Mg^{2+} may have the same sources according to the correlation coefficient analyzed, which also demonstrated the stationary emission sources contributed more to the PM_{10} pollution than the mobile emission sources.

Key words: atmospheric particle; inhalable particles; water - soluble ion; characteristics; spring; Nanchong

生物炭修复污染土壤的研究进展

唐行灿¹, 张 民²

(1. 南京林业大学森林资源与环境学院, 江苏 南京 210037;

2. 山东农业大学资源与环境学院, 山东 泰安 271018)

摘要:介绍了生物炭的一些基本性质如碱性、表面积、官能团、CEC、元素组成和稳定性。然后对生物炭在污染土壤修复领域中的研究做了综述, 例如用作土壤改良剂提高土壤对污水中有机污染物和重金属的吸附能力以及降低土壤中污染物的生物有效性。并对今后生物炭的研究方向作出了展望。

关键词:生物炭; 性质; 有机污染物; 重金属; 污染土壤修复

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0017-10

科学界对生物炭的关注源于对亚马逊地区原始农业所形成的特殊黑土“Terra Preta”的研究, 这类黑土由于富含生物炭而保持了较高的土壤肥力^[1]。生物质在完全或部分缺氧的条件下低温热解产生的固体残渣称为生物炭。制备生物炭的原料来源广泛, 可以是动物废弃物(如禽畜粪便、动物骨骼等); 林业废弃物和木材加工过程中产生的废弃物(如废木材、树木的掉落物、木屑等); 工业和生活中产生的有机废弃物(如造纸黑液、污泥、城市固体垃圾等); 生物量大, 生命力顽强, 可在逆境中较好地生长的植物(如高丹草、柳枝稷、象草、棕榈树、赤桉树等); 农业废弃物和农产品加工过程中产生的废弃物(如种壳、秸秆、玉米棒芯、菌菇栽培废基质、榨油之后的油籽、甘蔗渣、甜菜渣、果渣、棉籽粕等)以及在质量较差的水中生长的植物和藻类等。有多种制备生物炭的热解方法, 包括快速热解、慢速热解、闪速热解、湿法热解和微波加热热解等, 这些热解过程在升温快慢、热解温度、时间和最终产品分布等方面存在差异, 其中慢速热解利用相对低的温度热解生物质, 不但比快速热解消耗更少的能量而且可优化条件以生产出更多生物炭^[2]。生物炭主要组成是碳、氢、氧、氮和灰分, 含有大量的高分子、高密度的碳水化合物, 与钙、镁等矿物质以及无机碳酸盐^[3]。生物炭大多呈碱性, 多孔, 容重小, 比表面积大, 吸水、吸气能力强, 不仅具有高度的芳香

化、物理的热稳定性和生物化学抗分解性, 还具有较高的 CEC 和表面负电荷以及高电荷密度的特征, 并含有一定的矿质养分^[4,5]。向土壤中施入生物炭可以产生多方面的有益影响, 但也有部分学者报道了应用生物炭的一些负面效果(表1)。

目前, 我国土壤持久性有机污染物(比如有机氯农药)和重金属污染非常严重^[43,44]。自从1963年 Hilton 等^[45]观察到土壤中生物黑炭对非草隆等农药的良好吸附效果之后, 关于生物炭对污染物质在土壤环境中的迁移、归趋以及生物有效性影响的研究一直是热点。生物炭所具有的物理化学性质使它可以作为污染土壤的一种化学钝化修复剂, 通过吸附、沉淀、络合、离子交换等一系列反应, 使污染物向稳定化形态转化, 以降低污染物的可迁移性和生物可利用性, 从而达到污染土壤原位修复目的。国内外学者就施用生物炭在污染土壤修复领域已发表了一些综述文章^[46,47], 为从某一角度深入认识生物炭的环境作用提供了帮助。

1 生物炭的性质

制备生物炭的原料和热解条件如温度、限氧程度和时间对生物炭的性质有较大的影响, 从而使生物炭具备不同的环境效应。

1.1 碱性

由于生物质种类和热解参数的差异, 生物炭的 pH 在 4~12^[16]。一般随着热解温度的升高, 生物炭的 pH 增加。畜禽粪便由于灰分含量较高, 以它作为原料制备的生物炭通常具有较高的 pH^[13]。同样温度条件下, 豆科植物秸秆制备的生物炭 pH 和碱含量较高 (pH > 9), 稻壳和麦秸生物炭的 pH 和碱含量较低^[48]。X 射线衍射图谱显示高温制备

收稿日期: 2013-10-18

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAD11B01, 2011BAD11B02); 国家“948”重点项目(2011-G30)。

作者简介: 唐行灿(1989-), 男, 汉族, 南京林业大学森林资源与环境学院生态学专业, 在读博士研究生, 研究方向: 生物炭的环境效应与应用。

的生物炭中碱性物质主要以碳酸盐形态存在，而且随着热解温度的升高碳酸盐总量和结晶碳酸盐含量均增加，碱性增强。低温制备生物炭的碱度主要是由生物炭含有的 $-COO^-$ ($-COOH$) 和 $-O^-$

($-OH$) 造成的。这些官能团在 pH 较高条件下以阴离子形态存在，可以与 H^+ 发生缔合反应，是生物炭中碱性物质的另一种存在形态^[49]。生物炭具备的石灰效应使其具有改良酸性土壤的潜力。

表1 不同文献报道的应用生物炭的效果

正面效果	负面效果
生物炭与肥料配合施用促进作物生长和增加产量 ^[6,7] 。	有的生物炭矿化速率很快 ^[8] 。
提高土壤有机质含量和 C/N 比，从而提高土壤对氮素及其它营养元素的吸附容量 ^[9] ，降低土壤氨挥发 ^[10] ，减少养分淋失，促进硝化作用，抑制反硝化作用 ^[11] ，提高肥料利用率。	施生物炭对作物的生长产生负面效果 ^[12-15] 。
固碳 ^[16] ，降低土壤有机质矿化速率，抑制产甲烷菌的活力 ^[17] ，缓解温室效应 ^[18] 。	生物炭在热解过程中会残留少量的多环芳烃、二噁英 ^[19] 等有毒物质。
加深土壤颜色，提高土壤吸热能力和土壤温度 ^[20] 。	施加大量生物炭会降低豆科植物固氮量 ^[21] 。施加竹炭可抑制养分贫瘠土壤上植物固氮菌的生长和结瘤 ^[36] 。
施加生物炭后土壤的 pH、EC、有效磷、可交换阳离子、盐基饱和度、CEC 增加，土壤强度和可交换态 Al 降低 ^[7,12] 。	施加大量的生物炭可影响蚯蚓的生长和行为 ^[22] 。
降低粘质土壤容重、硬度，改善土壤质地及耕作性能 ^[2] ，增加土壤总孔隙度、大孔隙度 ^[23] 和土壤的通气性 ^[24] ，稳定或增加土壤团聚体 ^[25] ，可随水分沿土壤剖面向下迁移，使底层土壤的物理性状得到改善 ^[26] 。	降低土壤微生物对农药的降解速率，增加了土壤中有机污染物的滞留时间 ^[27,28] 。
生物炭可吸持水分，提高土壤持水量，降低灌溉需求 ^[29-31] 。	对从枝菌根真菌有负面影响 ^[25] 。
增加农作物对于气候变化的韧性，降低干旱条件下作物根的伸长受到的抑制 ^[12] ，增加植物对病害的抗性 ^[32] 。	土壤 C/N 比增大导致土壤有效氮含量降低，从而降低植物对于氮素吸收 ^[33] 。
生物肥料接种剂（如根瘤菌、溶磷菌等）的潜力载体材料，支撑其在土壤中的生长和释放 ^[2] 以及肥料的缓释载体 ^[34,35] 。	对土壤有机质的品质产生不良影响，降低土壤有机质的活性 ^[39] 。
增加土壤微生物的基础呼吸作用和生物量 ^[37] ；从而增强了微生物对有机污染物的降解能力 ^[38] 和大豆的固氮能力 ^[21] 。	增加稻田 CH_4 排放 ^[40] 。
有益于蚯蚓生长、降低有机污染物在蚯蚓体内积累 ^[41] 。	污泥生物炭中重金属含量很高 ^[42] 。

1.2 比表面积

生物炭的比表面积有的随热解温度变化较大，比如松针 300℃ 和 700℃ 生物炭的比表面积分别为 19.92 和 490.8 m^2/g ^[50]。有的随热解温度变化较小，比如 Uchimiya 等^[51]报道鸡粪 350℃ 和 700℃ 制备的生物炭比表面积分别只有 2.3 和 10.1 m^2/g 。一般来说，随热解温度升高，生物炭的比表面积增加^[16,52]。活性炭的比表面积要比生物炭的比表面积高得多。Demiral 等制备的甜菜渣活性生物炭比表面积在 1000 m^2/g 以上^[53]，甘蔗、稻壳、污泥、牛粪制备的生物炭未活化时比表面积 < 100 m^2/g ，而活化后 200 m^2/g ^[54]。

1.3 表面功能基团

生物质的前处理及其热解条件可以导致生物炭表面功能基团的改变。比如与蔗渣 600℃ 生物炭相比，酵解后的蔗渣 600℃ 生物炭主要功能基团伸缩振动峰的位置发生了一定程度的改变^[55]。研究发

现随着热解温度的升高，生物炭表面的 $-OH$ 、醚键 ($C-O-C$)、 $-CH_2-$ 、酯基 ($C=O$) 和芳香环上 $C=C$ 、 $C=O$ 等基团吸收峰逐渐减小，高温制备生物炭仅有芳香环上的 $C=C$ 、 $C=O$ 得以较好地保留^[56]。不同温度制备的生物炭有相同的化学结构，都以芳环骨架为主，但所含官能团种类有一定差异，同种官能团振动形式也不同^[57]。

1.4 CEC

生物质在一定温度范围内热解得到的生物炭具有最大 CEC 值。Gaskin 等^[58]发现 400℃ 制备的生物炭具有最大的 CEC，温度升高或降低都会使得 CEC 降低。吴成等^[52]研究表明热解温度由 150℃ 上升到 300℃ 时，黑碳 CEC 增大；热解温度由 300℃ 上升到 500℃ 时，黑碳 CEC 降低。与之对应的热解温度由 150℃ 上升到 300℃ 时，黑碳表面单位质量酸碱基团总数和表面基团密度都增加。热解温度由 300℃ 上升到 500℃ 时，黑碳表面单位质量

酸碱基团总数和表面基团密度都降低。说明黑碳中极性基团含量增加,黑碳 CEC 相应增大。不同生物质制备的生物炭 CEC 也有较大的差异,比如有研究表明鸡粪、花生壳和松木屑 400℃ 生物炭的 CEC 分别为 61.1、14.2 和 7.27 cmol/kg^[59]。厌氧发酵后的蔗渣制备的生物炭比未发酵蔗渣制备的生物炭具有更高的阳离子交换量 (CEC) 和阴离子交换量 (AEC)^[55]。

Lee 等^[60]认为生物炭的 CEC 与其 O/C 比有很好的相关性, O/C 比值高与生物炭含有更多的羟基、羧基和羰基等含氧官能团相一致。热解温度较低时玉米秸碳化不彻底,含氧官能团如羟基、羧基和羰基被保留,这可能是 450℃ 玉米秸生物炭比 700℃ 玉米秸生物炭的 CEC 显著更高的原因。新制备的生物炭在空气、水中或土壤中暴露一段时间后,生物炭经过生物和非生物表面氧化作用,其表面含氧官能团增加,生物炭表面的电荷量和 CEC 增大^[61]。

1.5 元素组成

生物炭的元素组成受热解温度和生物质种类的影响。元素分析结果表明热解温度 150→500℃ 时,反映芳构化程度的 H/C 摩尔比迅速减少,而热解温度为 500→700℃ 时, H/C 摩尔比缓慢减少;随着热解温度升高 (150→700℃),橘皮炭的 O/C 摩尔比降低,说明生物炭疏水性增加,橘皮炭极性指数 $[(O+N)/C]$ 的降低表明生物炭表面极性功能团的减少^[56]。随着热解温度的升高,生物炭中 C、P 以及矿质元素富集; O、H、S 减少; N 比较特殊,对于木材或秸秆生物炭稍有富集,对于畜禽粪便生物炭则减少^[62],而且生物炭中植株可吸收的有效态 N 含量很低^[63]。生物质中元素含量对其制备的生物炭中元素含量有重要影响。比如原料中的营养元素 (N、P、K、Ca、Mg) 含量高低次序为:鸡粪 > 花生壳 > 松木木屑,碳含量相反,这与制备的生物炭营养元素含量和碳含量高低顺序相同,而且由于热解过程中某些养分被浓缩和富集,使得生物炭中 P、K、Ca、Mg 等元素的含量高于原料^[59]。生物炭中矿物质含量一般顺序为:畜禽粪便 > 草本植物 > 木本植物^[2],植物废弃物生物炭可起到土壤改良的作用,但不能把它当成一种肥料使用,而粪便生物炭可以起到土壤改良剂和肥料的双重作用^[64]。骨炭中磷、钙含量很高,是重金属污染土壤的有效修复剂^[65]。造纸厂污泥制备的生物炭的总 Ca、可交换 Ca 和 CaCO₃ 的含量均较高,

其富含钙离子可以显著提高酸性土壤的 pH 值,不过其中全铜含量也很高^[66]。污水污泥生物炭中某些重金属元素 (Cu、Zn、Pb、Ni、Cr) 含量很高,但是随着热解温度的增加,生物炭中某些重金属 DTPA 可提取态含量下降,表明生物炭中重金属的生物有效性降低,但是即便如此也必须考虑施加这种生物炭可能造成的重金属污染^[42]。

1.6 稳定性

生物炭的稳定性与生物质种类、炭化条件以及土壤环境条件有关^[67,68]。巴西亚马逊河流域的黑土“Terra Preta”^[1]和澳洲发现的黑土“Terra Preta Australis”^[69]中的生物炭经过若干个世纪的氧化分解含量依然很高。Nguyen 等^[67]研究发现:350℃ 玉米秸炭在土壤水分不饱和条件下 C 损失最大,橡木刨花生物炭在土壤水分饱和、不饱和和交替条件下 C 损失最大,4 种生物炭均在土壤水分饱和条件下氧化和矿化速率最慢。玉米秸炭矿化速率高于橡木刨花生物炭。玉米秸 600℃ 生物炭在各种条件下矿化和氧化速率慢于玉米秸秆 350℃ 生物炭。Luo 等^[68]研究发现:土壤培养 87d 后,700℃ 制备的生物炭在 pH 3.7 和 pH 7.6 土壤中的矿化率分别为 0.14% 和 0.18%; 350℃ 生物炭在 pH 3.7 和 pH 7.6 土壤中的矿化率分别为 0.61% 和 0.84%。有机质施入土壤使得 350℃ 生物炭在 pH 3.7 和 pH 7.6 土壤中的矿化率分别增加了 33% 和 40%,也使得 700℃ 生物炭在 pH 3.7 和 pH 7.6 土壤中矿化率分别增加了 137% 和 70%。

Spokas^[70]通过归纳大量文献的结果发现 O/C 摩尔比 < 0.2 的生物炭很稳定,其半衰期超过 1000a; O/C 摩尔比 0.2 ~ 0.6 的生物炭的半衰期大约 100 - 1000a, O/C 摩尔比 0.6 的生物炭,半衰期在 100a 左右。生物炭的 O/C 摩尔比随热解温度的升高而降低,也受生物质种类和生物炭在环境中的氧化过程影响。生物炭颗粒在土壤表面发生氧化作用导致 O/C 比值增加,使得生物炭在土壤中的周转速度随着时间延长而逐渐减弱^[46]。但也有很少的研究得出了相反的结论, Hamer 等^[71]发现生物炭的 O/C 摩尔比 < 0.2,但是预测的半衰期只有不到 100a。生物炭在土壤中周转周期较长可能由以下两个方面的原因造成:①生物炭的高度芳香化结构比其它任何形式的有机碳具有更高的生物化学和热稳定性以及对微生物的惰性。生物炭主要由稠合芳烃 C 组成,生物炭含脂肪 C 或单环芳烃 C 越多,其降解也越

快^[16]。Baldock 等^[72]发现随着热解温度升高 (70 ~ 350℃), 松树边材制备生物炭含有的 O - 烷基结构转变为类似呋喃的 O - 芳基结构, 同时生物炭的矿质化速率降低。②生物炭复杂成分中的丰

富的碳水化合物、长链烯烃等有机结构, 通过稳定力作用与土壤中的矿物形成有机 - 无机复合体, 即土壤团聚体, 这种土壤微团聚体的物理保护作用降低了微生物对生物炭的降解^[73]。

表2 不同文献报道的生物炭对溶液中污染物的吸附

生物质	热解温度/℃	施加量/%	污染物	主要实验结果	文献
牛粪	200、300	100	Pb	200℃炭吸附能力最强, 最大吸附量 (680mmol/g) 是活性炭的6倍多。	[78]
鸡粪、木材、椰壳	700	100	Cd、Cu、Ni、Zn	鸡粪炭吸附重金属离子的能力要显著强于木炭和椰壳炭, 这可能是鸡粪在缓慢热解条件下表面保留了更多可以结合重金属离子的磷酸根的缘故。	[79]
花生秸、大豆秸、菜籽粕	400	100	Cu	吸附能力花生秸炭 > 大豆秸炭 > 油菜秸炭, 花生秸炭、大豆秸炭、油菜秸炭在 pH 5.0 和 pH 4.5 的条件下最大吸附量分别为 0.58 ~ 1.40 和 0.48 ~ 0.79 mol/kg。	[77]
硬木、玉米秸	450、600	100	Cu、Zn	600℃玉米秸炭对 Cu 和 Zn 的最大吸附量分别为 12.5 和 11.0 mg/g, 450℃木炭对 Cu 和 Zn 的最大吸附量为 6.79 和 4.54 mg/g; 相对 Zn, 生物炭对 Cu 亲和力更高。	[80]
甜菜渣	300	100	Cr (VI)	最大吸附量为 123 mg/g, 大部分 Cr 吸附到生物炭后其价态由 +6 价下降到 +3 价。	[81]
橘皮	250、400、700	100	磷、对硝基甲苯、萘	生物炭含有纳米级的氧化铁颗粒和无定型结构, 以复合方式去除污染物, 400℃炭对有机物的吸附能力最强, 而 700℃炭对磷的吸附能力最强。	[82]
橘皮	150 ~ 700	100	α - 萘酚、萘	700℃炭对萘的吸附能力最强; α - 萘酚浓度较高时, 200℃炭对其吸附能力最强; α - 萘酚浓度较低时, 700℃炭对其吸附能力最强。	[56]
大豆秸	300 ~ 700	100	菲、萘和芘	700℃炭吸附效果最好, 生物炭的吸附能力优于活性炭, 在相同生物炭用量条件下, 多环芳烃的去除率: 菲 > 萘 > 芘。	[83]
赤桉树木屑	450、800	0.1 ~ 5 (w/w)	敌草隆	添加 450℃和 850℃炭土壤吸附量分别增大了 7 ~ 80 倍和 5 ~ 125 倍, 随生物炭施加量增加, 吸附等温线的非线性和解吸迟滞也逐渐明显。	[84]
麦秸	自然状态 燃烧温度	1 (w/w)	敌草隆	施加生物炭使土壤吸附量增加了 7 ~ 80 倍。	[85]
松木	350、700	1 (w/w)	特丁津	施加 700℃炭和 350℃炭吸附能力分别增加 63 和 2.7 倍。	[74]
稻秆	自然状态 燃烧温度	0.5 ~ 10 (w/w)	五氯苯酚	稻秆生物炭比沉积物本身对五氯苯酚吸附能力强 1200 ~ 2300 倍, 施入后可显著提高沉积物的吸附能力。	[86]
硬木	450	30 (v/v)	As、Cd、Cu、Zn	施加生物炭的土壤淋滤液中 Cd 和 Zn 的浓度分别下降到了 1/300 和 1/45, 且扫描电镜结果也证明生物炭表面存在明显的 Cd 和 Zn 吸附。	[87]
松木	350、700	0.1、0.5 (w/w)	菲	700℃炭施入土壤后吸附能力增加了 6 ~ 700 倍, 而 350℃炭施入土壤后吸附能力增加了 2 ~ 51 倍, 生物炭施入沙土后的老化过程使得其吸附能力显著减弱。	[88]
松针	100 ~ 700	0.1 ~ 5 (w/w)	萘、菲和芘	高温制备的生物炭使吸附等温线的非线性程度增大, 吸附能力增强; 300℃炭含量超过 0.5%, 400℃和 700℃炭含量超过 0.1% 时, 吸附主要由生物炭控制。	[50]
锯末	500	5 (w/w)	莠去津和乙草胺	施加生物炭可以使土壤对乙草胺的吸附能力增加 1.6 倍。	[89]

2 生物炭对溶液中污染物的吸附

生物炭本身以及含有生物炭的土壤/沉积物对于疏水性有机污染物的吸附可采用二元吸附模式来描述。生物炭对疏水性有机污染物的吸附一部分是由生物炭中含有的未完全碳化的有机质引起的非竞争的分配吸附, 受其结构中的无定形脂肪碳或芳香

碳 (软碳) 组分控制, 动力学过程较快; 而另一部分是与微孔填充及表面吸附有关的非线性吸附, 动力学过程较慢, 是由碳化的有机质 (硬碳) 引起的竞争表面吸附模式。比如 Chen 等^[56]发现随着热解温度的升高 (150 → 700℃), 橘皮炭对疏水的极性有机物 α - 萘酚和疏水的非极性有机物萘的吸

附等温线由线性模型逐渐转变为 Freundlich 模型,说明随着热解温度升高,橘皮炭中未碳化有机质含量下降,吸附反应由分配效应主导转变为表面吸附效应主导,生物炭的吸附能力也逐渐增强。土壤本身含有的高浓度溶解有机质(DOC)可能会竞争生物炭的吸附位点,有研究表明施加松木 700℃ 生物炭对土壤吸附特丁津能力的提高受土壤内源性有机质的影响,而 350℃ 生物炭对土壤吸附能力的提高不受土壤内源性有机质的影响,生物炭对内源性有机质含量低的土壤吸附能力的提高较明显^[74]。生物炭对不同有机污染物的吸附强度和解吸滞后程度不仅取决于生物炭的比表面积、孔隙结构、极性以及芳香度等结构参数,还取决于有机污染物的分子大小、疏水性、陪伴有机污染物和水质参数(pH、陪伴无机离子、肥料和溶解有机质)。有研究表明^[75],随着莠去津或久效磷陪伴浓度的增加,木炭对溶液中硫丹的去除率下降。硫丹在 pH > 6.3 时变成离子态,致使木炭对硫丹的去除率增加;pH 在小于 6.3 范围内变动时,去除率几乎不变。在 pH = 6 时,硫丹以非离子态存在;除了 200mg/L 的 Cl⁻,陪伴离子种类(Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NO₃⁻)和强度对木炭吸附硫丹没有显著影响。陪伴过磷酸钙比陪伴尿素对木炭吸附硫丹的影响更大。作为溶解有机质的代表腐植酸和聚丙烯酸均显著地抑制木炭对硫丹的吸附,而且腐植酸的抑制效果更明显。

重金属在生物炭表面的吸附是一个迅速的过程,在短时间内即可达到吸附平衡,且该过程似乎与生物炭的种类无关。这与粘土矿物的吸附过程类似^[76]。生物炭表面一般带负电荷,具有很高的 CEC,可以增加土壤对重金属的静电吸附量;此外生物炭表面含有丰富的含氧官能团,可以通过与重金属形成表面络合物增加土壤对重金属的专性吸附量。因此,向土壤中添加生物炭可同时提高重金属的静电吸附和专性吸附量,增加土壤对重金属的固定能力。生物炭对重金属离子的吸附效果与表面结构等性状密切相关,并且吸附量随着溶液 pH 值的大小以及溶液中陪伴电解质浓度的改变而变化。吴成等^[52]研究发现热解温度由 150℃ 上升到 300℃ 时,生物炭吸附 Pb 和 Cd 的量显著增大;热解温度由 300℃ 上升到 500℃ 时,黑碳阳离子交换量及黑碳吸附 Pb 和 Cd 的量显著降低,吸附量与生物炭极性基团含量随热解温度的变化显著相关^[54]。在某些情况下,生物炭提高污水 pH,通过沉淀作

用去除重金属是其固定重金属的一种重要方式。Tong 等^[77]报道了生物炭的碱度越大,吸附反应过后电镀废水的 pH 和铜的去除率也越高。在溶液 pH 较低时,生物炭去除铜主要通过表面吸附;随着 pH 值的升高,靠沉淀作用除去的铜比例越来越大;pH 超过 6.0 时,铜在生物炭表面形成沉淀成为被除去的主要方式。Cao 等^[78]证实生物炭吸附后因沉淀减少的 Pb 的量(84% ~ 87%)要远高于因表面吸附而减少的 Pb 的量(13% ~ 16%)。在牛粪 200℃ 炭表面 Pb 以 β -Pb₉(PO₄)₆ 形成沉淀,而在牛粪 350℃ 生物炭表面以 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ 形成沉淀。而活性炭主要通过表面吸附去除 Pb,这是由于活性炭 π 电子基团和含氧官能团与 Pb 的 d 电子作用的结果。

3 生物炭对土壤中污染物的固定

利用生物炭降低污染物风险的研究越来越为人们所关注,向污染土壤中添加生物炭已经被认为是控制外源污染物的迁移转化及毒性的一种有效办法。土壤中疏水性有机污染物主要是由于被吸附而导致其生物有效性降低^[90]。生物炭对疏水性有机污染物具有比土壤有机质高几个数量级的吸附亲和性^[41],所以将其施加到土壤中必然会降低土壤中有机污染物的生物有效性。与重金属不同,土壤中的有机污染物可以通过水解、氧化、光解等化学作用和生物作用进行降解,大多数研究表明生物炭对有机污染物的固定作用在降低污染物的生物有效性的同时也降低了土著微生物对污染物的降解率,增加了土壤中有机污染物的滞留时间;不过也有文献报道生物炭能增强土壤中微生物的活性,从而也增强了微生物对有机污染物的降解能力^[91]。高温条件下制备的生物炭的极性往往较强,这样的生物炭对有机物质的亲和力较强,因此通常能够更有效地降低有机污染物的毒性。比如 Wang 等^[72]证实 700℃ 和 350℃ 制备的生物炭对特丁津的吸附能力是土壤有机质的 63 倍和 2.7 倍。生物炭具有较强的疏水性使得疏水性强、溶解度低的有机污染物易通过范德华力聚集到炭表面。比如 Bornemann 等^[92]研究证实相对于甲苯,生物炭对疏水性更强的苯的吸附量明显增大。

生物炭的施用一方面可以通过表面吸附固定重金属,还可以使其因形成氢氧化物、碳酸盐和磷酸盐沉淀从而能够显著影响土壤中重金属的形态和迁移行为^[13]。生物炭对土壤中重金属生物有效性的改变受生物炭性质以及重金属自身特性的影响。骨

炭对重金属 Pb、Cu、Cd 和 Zn 均有一定的固定效果，由于含磷丰富，可以与铅形成磷酸盐沉淀，对铅污染土壤的修复效果更好^[65,93]。施加松木生物炭可提高土壤 pH 值，使得土壤中重金属 Pb、Cd 的酸可提取态含量下降，残渣态含量增加，对重金属生物有效性降低的效果：700℃ 生物炭 > 500℃ 生物炭 > 300℃ 生物炭^[94]。侯艳伟等^[95]报道施加 400℃ 制备的鸡粪生物炭或木屑生物炭后土壤中不同

重金属元素化学形态响应状况不同，其中 Cu、Zn 的生物有效态比例增加，而 Cd、Pb 的生物有效态比例略有降低。Beesley 等^[87,91]研究发现施加硬木 400℃ 制备的生物炭可以有效地固定土壤中的 Cd、Pb，却不能有效固定土壤中的 Cu、As，生物炭施入土壤后，土壤孔隙水 pH 增加，使得 As 的生物有效性增加，同时土壤中增加的溶解有机质与铜结合，导致 Cu 在孔隙水中的浓度和生物有效性增加。

表 3 不同文献报道的生物炭对土壤中污染物的固定

生物质	热解温度/℃	施加量/%	污染物	主要实验结果	文献
稻秆	自然状态 燃烧温度	0.5 ~ 10 (w/w)	五氯苯酚	生物炭施加量增加，沉积物可提取五氯苯酚含量下降，种子发芽率和根长增加。	[86]
麦秸	自然状态 燃烧温度	0.05 ~ 1 (w/w)	敌草隆	随着生物炭施加量的增加，稗草的存活率和地上部分鲜重均增加；施加生物炭可以减缓土壤中敌草隆的微生物降解过程同时使敌草隆对稗草毒性降低。	[85]
牛粪	450	5 (w/w)	Pb、莠去津	浸提出的 Pb 和莠去津浓度减少 57% 和 66%，蚯蚓富集的 Pb 和莠去津减少 79% 和 73%，活性炭能固定莠去津，不能固定 Pb，牛粪炭可同时固定莠去津和铅。	[90]
硬木	400	20 (v/v)	As	施加生物炭对芒草的生长，土壤中 As 的形态和芒草对 As 的吸收无显著影响，两种土壤孔隙水中 As 的浓度增加。	[96]
棉秆屑	450、850	0.1、0.5、 1 (w/w)	毒死蜱、 氟虫腈	850℃ 炭可更好地固定杀虫剂，施加 1.0 % 850℃ 炭的土壤中毒死蜱和氟虫腈的半衰期增加 161% 和 129%，韭菜对毒死蜱和氟虫腈吸收下降 81% 和 52%。	[27]
桉树	550	0.5、1.5 (w/w)	As、Cd、 Cu、Pb、Zn	玉米植株干物质质量无显著变化，地上部 As、Cd 和 Cu 含量降低，土壤中 As、Zn 可提取态含量增加，Cu 可提取态含量未发生变化，Pb 可提取态含量降低。	[97]
果园修剪 下的残枝	500	1、5、10 (w/w)	尾矿砂	随着生物炭施加量的增加，尾矿砂中 Cd、Pb 和 Zn 的生物有效性显著降低；10 % 的生物炭施加量显著减少了 Cd、Pb、Al 和 Cr 的可浸提态含量。	[98]
硬木	450	33.3 (v/v)	As、Cd、Cu、 Zn、PAHs	孔隙水中 Cu 和 As 浓度显著增加，Zn、Cd 浓度显著降低，其中孔隙水中 Cd 浓度降低了 10 倍，生物炭施入复合污染土壤后黑麦草的发芽率显著提高。	[91]
桉树木屑	450、850	0.1、0.5、 1 (w/w)	毒死蜱、 卡巴呋喃	850℃ 炭比 450℃ 炭更有效降低杀虫剂的植物毒性，施加 1 % 850℃ 炭后植株体内残留的毒死蜱和卡巴呋喃下降到未施加生物炭对照的 10 % 和 25 %。	[28]
绿色垃圾、 鸡粪	550	1、5、15 (w/w)	Cd、Cu、Pb	施加生物炭后，Cd、Cu、Pb 由植物易利用的形态转变为难利用的形态。鸡粪炭能更好地降低土壤中重金属的生物有效性和促进印度芥菜的生长。	[13]
桉树	450、850	0.5 (w/w)	氯虫酰胺	850℃ 炭比 450℃ 炭更有效地降低杀虫剂对蚯蚓的生物有效性，土壤本身性质对生物炭发挥其功能有重要的影响。	[99]

4 研究展望

(1) 目前关于生物炭的制备方法没有严格的要求，不同学者采用的生产生物炭的设备和方法存在一定的差异，这将导致生物炭的性质以及污染土壤修复效果的不同，生物炭的生产需要制定一个统一的标准，以使得不同学者的研究结果更具可比性。

(2) 原料和热解温度条件对生物炭性质的影响最大，在取舍时应“具体问题具体分析”。比如重金属轻微污染的果园土或菜园土可施加低温热解

制备的生物炭，这类生物炭往往具有较大的 CEC 和表面基团密度^[52,58]，对养分有较强的吸持能力，可以较好地提高肥料利用率；不适宜农用的重金属重度污染的土壤可施加高温热解制备的生物炭，因为这类生物炭具有更高的 pH。生物炭的施加量也是必须要仔细考虑的一个因素，施加大量的生物炭可以有效地降低污染物的生物有效性，但成本也会越高而且可能导致土壤肥力的降低^[21]和对土壤动植物的毒害^[100]。对于特定的污染土壤，首先需要

模地应用于田间。

(3) 生物炭的土壤施用是一个不可逆的过程, 由于其高度的稳定性, 在土壤中可长期存在, 这需要对污染土壤中施加生物炭的各种生物效应 (包括对土壤植物、动物和微生物的影响) 进行研究。另外, 生物炭在热解过程中会残留少量的多环芳烃、二噁英^[19] 等有毒物质, 而且有些生物炭 (比如污泥和禽畜粪便制备的生物炭) 中某些重金属含量很高^[42], 这就需要对这些生物炭长期农业利用的环境风险进行评估。

(4) 目前关于生物炭降低污染物生物有效性的研究通常在室内或较为理想化条件下进行, 生物炭在污染土壤修复领域非常缺乏长期的田间实验, 而且为了短期内获得更好的污染修复效果, 绝大多数学者使用的生物炭通常磨细过筛之后再施入土壤中, 这可能不利于生物炭的大面积应用和推广。

(5) 目前的研究认为, 生物炭可以通过静电吸附、专性吸附和沉淀作用去除污水中的重金属离子; 也可以通过表面吸附和沉淀作用固定污染土壤中的重金属。所以有必要通过吸附-解吸试验研究生物炭通过静电吸附、专性吸附和沉淀作用吸附重金属的量。生物炭吸附重金属之后, 依次分别用中性盐 (NaNO_3)、重金属螯合剂 (DTPA) 以及 HCl 解吸; 中性盐解吸的部分是静电吸附的量, DTPA 解吸的部分是专性吸附的量, HCl 溶解的部分是沉淀的量。以及研究生物炭施入重金属污染土壤后, 通过表面吸附和沉淀作用降低重金属酸可溶态的量。重金属污染土壤, 分别施入生物炭和石灰, 土壤培养结束后测定土壤的 pH 和重金属形态; 在相同 pH 条件下, 施加生物炭后重金属酸可溶态减少的量减去施加石灰后重金属酸可溶态减少的量就等于生物炭通过表面吸附作用而导致的重金属酸可溶态减少的量。

参考文献:

- [1] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems - A review [J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, (11): 403 - 427.
- [2] 何绪生, 张树清, 余雕, 等. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究 [J]. *中国农学通报*, 2011, 27 (15): 16 - 25.
- [3] 张忠河, 林振衡, 付娅琦, 等. 生物炭在农业上的应用 [J]. *安徽农业科学*, 2010, 38 (22): 11880 - 11882.
- [4] 全顺子, 李宗铁. 神奇的木醋液和木炭粉 [M]. 吉林: 延边大学出版社, 2007: 7 - 10, 73 - 76.
- [5] 张阿娇, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义 [J]. *农业环境科学报*, 2009, 28 (12): 2459 - 2463.
- [6] Hossain MK, Strezov V, Chan KY, et al. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*) [J]. *Chemosphere*, 2010, (78): 1167 - 1171.
- [7] Chan KY, Van Zwieten L, Meszaros I, et al. Using poultry litter biochar as soil amendments [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2008, (46): 437 - 444.
- [8] Nguyen BT, Lehmann J, Kinyangi J, et al. Long-term black carbon dynamics in cultivated soil [J]. *Biogeochemistry*, 2008, (89): 295 - 308.
- [9] Steiner C, Glaser B, Teixeira WG, et al. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferrasol amended with compost and charcoal [J]. *Plant Nutr. Soil Sci.*, 2008, 171 (6): 893 - 899.
- [10] Steiner C, Das KC, Melear N, et al. Reducing nitrogen loss during poultry litter composting using biochar [J]. *Environ. Qual.*, 2010, 39 (4): 1236 - 1242.
- [11] 李力, 刘娅, 陆宇超, 等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展 [J]. *环境化学*, 2011, 30 (8): 1411 - 1421.
- [12] Chan KY, Van Zwieten L, Meszaros I, et al. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment [J]. *Soil Research*, 2007, 45 (8): 629 - 634.
- [13] Park JH, Choppala GK, Bolan NS, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals [J]. *Plant Soil*, 2011, (348): 439 - 45.
- [14] Zwieten LV, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility [J]. *Plant and Soil*, 2010, (327): 235 - 246.
- [15] Gundale MJ, DeLuca TH. Charcoal effects on soil solution chemistry and growth of *Koeleria macrantha* in the ponderosa pine/Douglasfir ecosystem [J]. *Biol. Fertil. Soils*, 2007, (43): 303 - 311.
- [16] Lehmann J. Bio-energy in the black [J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2007, 5 (7): 381 - 387.
- [17] Spokas KA, Reicosky DC. Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production [J]. *Annals of Environmental Science*, 2009, 3 (11): 179 - 193.
- [18] Taghizadeh - Toosi A, Clough TJ, Condon LM, et al. Biochar incorporation into pasture soil suppresses in situ nitrous oxide emissions from ruminant urine patches [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2011, (40): 468 - 476.
- [19] Hale SE, Lehmann J, Rutherford D, et al. Quantifying the total and bioavailable PAHs and dioxins in biochars [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46 (5): 2830 - 2838.
- [20] Oguntunde PG, Abiodun BJ, Ajayi A, et al. Effects of charcoal production on soil physical properties in Ghana [J]. *Plant Nutr. Soil Sci.*, 2008, 171 (4): 591 - 596.
- [21] Rondon MA, Lehmann J, Ramirez J, et al. Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with biochar additions [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2007, (43): 699 - 708.
- [22] Dong XL, Ma LQ, Li YC. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190 (1 - 3): 909 - 915.
- [23] 陈红霞, 杜章留, 郭伟, 等. 施用生物炭对华北平原农田土

- 壤容重、阳离子交换量和颗粒有机质含量的影响 [J]. 应用生态学报, 2011, 22 (11): 2930 - 2934.
- [24] Laird DA, Fleming P, Davis DD, et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil [J]. *Geoderma*, 2010, 158 (3 - 4): 443 - 449.
- [25] Warnock DD, Lehmann J, Kuyper TW, et al. Mycorrhizal responses to biochar in soil - concepts and mechanisms [J]. *Plant and Soil*, 2007, (300): 9 - 20.
- [26] Leifeld J, Fenner S, Muller M. Mobility of black carbon in drained peatland soils [J]. *Biogeosciences*, 2007, (4): 425 - 432.
- [27] Yang XB, Ying GG, Peng PP, et al. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil [J]. *Agric. Food Chem.*, 2010, (58): 7915 - 7921.
- [28] Yu XY, Ying GG, Kookana RS. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil [J]. *Chemosphere*, 2009, (76): 665 - 671.
- [29] Steiner C., Teixeira WG, Lehmann J, et al. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil [J]. *Plant and Soil*, 2007, (291): 275 - 290.
- [30] Dugan E, Verhoef A, Robinson S, et al. Biochar from sawdust, maize stover and charcoal: Impact on water holding capacities (WHC) of three soils from Ghana [J]. *World Congress of Soil Science*, 2010, (8): 1 - 6.
- [31] Christians NE, Killom RJ, Horton R, et al. Physical and mineral nutrition properties of sand based turfgrass root zones amended with biochar [J]. *Agronomy Journal*, 2010, 102 (6): 1627 - 1631.
- [32] Ishii T, Kadoya K. Effects of charcoal as a soil conditioner on citrus growth and VA mycorrhizal development [J]. *Journal of the Japanese Society of Horticultural Science*, 1994, 63 (3): 529 - 535.
- [33] Deenik JL, McClellan AT, Uehara G. Biochar volatile matter content effects on plant growth and nitrogen transformations in a tropical soil [R]. *Western Nutrient Management Conference*, Salt Lake City, UT, USA, 2009, 8: 26 - 31
- [34] Khan MA, Kim KW, Wang MZ, et al. Nutrient - impregnated charcoal: an environmentally friendly slow - release fertilizer [J]. *Environmentalist*, 2008, 28 (3): 231 - 236.
- [35] 钟雪梅, 朱义年, 刘杰, 等. 竹炭包膜对肥料氮淋溶和有效性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25 (S1): 154 - 157.
- [36] Yan GZ, Kazuto S, Satoshi F, et al. The effects of bamboo charcoal and phosphorus fertilization on mixed planting with grasses and soil improving species under the nutrients poor condition [J]. *Journal of the Japanese Society of Revegetation Technology*, 2004, 30 (1): 33 - 38.
- [37] Steiner C, Das KC, Garcia M, et al. Charcoal and smoke extract stimulate the soil microbial community in a highly weathered xanthic Ferralsol [J]. *Pedobiologia*, 2008, (51): 359 - 366.
- [38] Zhang P, Sheng GY, Feng YH, et al. Predominance of char sorption over substrate concentration and soil pH in influencing biodegradation of benzonitrile [J]. *Biodegradation*, 2006, (17): 1 - 8.
- [39] 章明奎, Bayou WD, 唐红娟. 生物质炭对土壤有机质活性的影响 [J]. *水土保持学报*, 2012, 26 (2): 127 - 137.
- [40] Zhang AF, Cui LQ, Pan GX, et al. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from TaiLake plain, China [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2010, 139 (4): 469 - 475.
- [41] Gomez - Eyles JL, Sizmur T, Collins CD, et al. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159 (2): 616 - 622.
- [42] Hossain MK, Strezov V, Chan KY, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92 (1): 223 - 228.
- [43] 曹启民, 王华, 张黎明, 等. 中国持久性有机污染物污染现状及治理技术进展 [J]. *中国农学通报*, 2006, 22 (2): 361 - 365.
- [44] 傅国伟. 中国水土重金属污染的防治对策 [J]. *中国环境科学*, 2012, 32 (2): 373 - 376.
- [45] Hilton HW, Yuen QH. Soil adsorption of herbicides, adsorption of several pre - emergence herbicides by Hawaiian sugar cane soils [J]. *Agric. Food Chem.*, 1963, 11 (3): 230 - 234.
- [46] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2011, 20 (4): 779 - 785.
- [47] Beesley L, Moreno - Jiménez E, Gomez - Eyles JL, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2011, (159): 3269 - 3282.
- [48] Yuan JH, Xu RK. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol [J]. *Soil Use and Management*, 2011, 27 (1): 110 - 115.
- [49] Yuan JH, Xu RK, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. *Biore-source Technology*, 2011, 102 (3): 3488 - 3497.
- [50] Chen BL, Yuan MX. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar [J]. *Soils Sediments*, 2011, (11): 62 - 71.
- [51] Uchimiya M, Lima IM, Klasson T, et al. Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter - derived biochars in water and soil [J]. *Agric. Food Chem.*, 2010, (58): 5538 - 5544.
- [52] 吴成, 张晓丽, 李关宾. 热解温度对黑碳阳离子交换量和铅镉吸附量的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26 (3): 1169 - 1172.
- [53] Demiral H, Gunduzoglu G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse [J]. *Biore-source Technol.*, 2010, 101 (6): 1675 - 1680.
- [54] Shinogi Y, Kanri Y. Pyrolysis of plant, animal and human waste: Physical and chemical characterization of the pyrolytic products [J]. *Biore-source Technology*, 2003, (90): 241 - 247.
- [55] Inyang M, Gao B, Pullammanappallil P, et al. Biochar from

- anaerobically digested sugarcane bagasse [J]. *Bioresource Technology*, 2010, (101): 8868–8872.
- [56] Chen BL, Chen ZM. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures [J]. *Chemosphere*, 2009, 76 (1): 127–133.
- [57] 郝蓉, 彭少麟, 宋艳墩, 等. 不同温度对黑碳表面官能团的影响 [J]. *生态环境学报*, 2010, 19 (3): 528–531.
- [58] Gaskin JW, Speir A, Morris LM. Potential for pyrolysis char to affect soil moisture and nutrient status of a loamy sand soil [R]. *Proceedings of the 2007 Georgia Water Resources Conference*, University of Georgia, 2007.
- [59] Gaskin JW, Steiner C, Harris K, et al. Effects of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use [J]. *Transactions of the ASABE*, 2008, 51 (6): 2061–2069.
- [60] Lee JW, Kidder M, Evans BR. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (20): 7970–7974.
- [61] Cheng CH, Lehmann J, Thies JE, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, (37): 1477–1488.
- [62] 谢祖彬, 刘琦, 许燕萍, 等. 生物炭研究进展及其研究方向 [J]. *土壤*, 2011, 43 (6): 857–861.
- [63] Hossain MK, Strezov V, Chan KY, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar [R]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92 (1): 223–228.
- [64] Uchimiya M, Lima IM, Klasson KT, et al. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter [J]. *Chemosphere*, 2010, (80): 935–940.
- [65] 林爱军, 张旭红, 苏玉红, 等. 骨炭修复重金属污染土壤和降低基因毒性的研究 [J]. *环境科学*, 2007, 28 (2): 232–237.
- [66] Singh B, Singh BP, Cowie AL. Characterization and evaluation of biochars for their application as a soil amendment [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, (48): 516–525.
- [67] Nguyen BT, Lehmann J. Black carbon decomposition under varying water regimes [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, (40): 846–853.
- [68] Luo Y, Durenkamp M, Nobili MD, et al. Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different Ph [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43 (11): 2304–2314.
- [69] Downie AE, Zwietenc LV, Smernik RJ, et al. Terra Preta Australis: Reassessing the carbon storage capacity of temperate soils [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2011, (140): 137–147.
- [70] Spokas KA. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O: C molar ratios [J]. *Carbon Management*, 2010, 1 (2): 289–303.
- [71] Hamer U, Marschner B, Brodowski S, et al. Interactive priming of black carbon and glucose mineralization [J]. *Org. Geochem.*, 2004, 35 (7), 823–830.
- [72] Baldock JA, Smernik RJ. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, (33): 1093–1109.
- [73] 潘根兴, 周萍, 李恋卿, 等. 固碳土壤学的核心科学问题与研究进展 [J]. *土壤学报*, 2007, 44 (2): 327–337.
- [74] Wang HL, Lin KD, Hou ZN, et al. Sorption of the herbicide terbutylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, (10): 283–289.
- [75] Sudhakar Y, Dikshit AK. Competitive sorption of pesticides onto treated wood charcoal and the effect of organic and inorganic parameters on adsorption capacity [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2010, (136): 1096–1104.
- [76] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物炭对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性 [J]. *生态环境学报*, 2012, 21 (1): 146–152.
- [77] Tong XJ, Li JY, Yuan JH, et al. Adsorption of Cu (II) by biochars generated from three crop straws [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, (172): 828–834.
- [78] Cao XD, Ma L, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43 (9): 3285–3291.
- [79] Lima IM, Boateng AA, Klasson KT. Pyrolysis of Broiler Manure: Char and Product Gas Characterization [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48 (3): 1292–1297.
- [80] Chen XC, Chen GC, Chen LG, et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2011, (102): 8877–8884.
- [81] Dong XL, Ma LQ, Li YC. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190 (1–3): 909–915.
- [82] Chen BL, Chen ZM, Lv SF. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (2): 716–723.
- [83] Kong HL, He J, Han J, et al. Utilizing stalk-based biochar to control the risk of persistent organic pollutants (POPs) in environment [R]. *Biochar Res. Dev. Appl.*, Nanjing, 2011, 10–15.
- [84] Yu XY, Ying GG, Kookana RS. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, (54): 8545–8550.
- [85] Yang YN, Sheng GY, Huang MS. Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, (354): 170–178.
- [86] Lou LP, Wu BB, Wang LN, et al. Sorption and ecotoxicity of pentachlorophenol polluted sediment amended with rice-straw derived biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (5): 4036–4041.
- [87] Beesley L, Marmiroli M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2011, (9): 474–480.
- [88] Zhang H, Lin K, Wang H, et al. Effect of *Pinus radiata* derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene [J].

- Environmental Pollution, 2010, (158): 2821–2825.
- [89] Spokas KA, Koskinen WC, Baker JM, et al. Impacts of wood chip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil [J]. Chemosphere, 2009, (77): 574–581.
- [90] Cao X, Ma L, Liang Y, Gao B, et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy–manure biochar. Environ [J]. Sci. Technol., 2011, (45): 4884–4889.
- [91] Beesley L, Moreno–Jiménez E, Gomez–Eyles JL. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi–element polluted soil [J]. Environmental Pollution, 2010, (158): 2282–2287.
- [92] Bornemann LC, Kookana RS, Welp G. Differential sorption behavior of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood [J]. Chemosphere, 2007, (67): 1033–1042.
- [93] Chen SB, Zhu YG, Ma YB, et al. Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb–contaminated soil [J]. Environmental Pollution, 2006, 139 (3): 433–439.
- [94] 丁文川, 朱庆祥, 曾晓岚, 等. 不同热解温度生物炭改良铅和镉污染土壤的研究 [J]. 科技导报, 2011, 29 (14): 22–25.
- [95] 侯艳伟, 曾月芬, 安增莉. 生物炭施用对污染红壤中重金属化学形态的影响 [J]. 内蒙古大学学报 (自然科学版), 2011, 42 (4): 460–466.
- [96] Hartley W, Dickinson NM, Riby P, et al. Arsenic mobility in brownfield soils amended with greenwaste compost or biochar and planted with Miscanthus [J]. Environmental Pollution, 2009, (157): 2654–2662.
- [97] Namgay T, Singh B, Singh BP. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays L.*) [J]. Soil Res., 2010, (48): 638–647.
- [98] Fellet G, Marchiol L, Delle Vedove G, et al. Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives for land reclamation [J]. Chemosphere, 2011, (83): 1262–1297.
- [99] Wang TT, Cheng J, Liu XJ, et al. Effect of biochar amendment on the bioavailability of pesticide chlorantraniliprole in soil to earthworm [J]. Ecotoxicol Environ. Saf., 2012, (83): 96–101.
- [100] Beesley L, Moreno–Jiménez E, Gomez–Eyles JL. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi–element polluted soil [J]. Environmental Pollution, 2010, (158): 2282–2287.

Review on the Remediation of Contaminated Soil by Biochar Amendment

TANG Xing-can¹, ZHANG Min²

(1. College of Forest Resources and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing Jiangsu 210037 China)

Abstract: In this paper, the properties of biochar such as the alkalinity, surface area, functional group, CEC, element content and stability were introduced. Also, the application of biochar in the field of remediation and restoration of contaminated soils was summarized, such as the utilization of soil amendment for enhancing sorption of organic pollutants or heavy metals from wastewater and reducing the bioavailability of these contaminants. Finally, the future research direction of biochar was forecasted briefly.

Key words: biochar; property; organic pollutant; heavy metal; remediation of contaminated soil

云南省涉汞重点排放源及区域环境 介质监控方案与可行性分析

聂晶晶¹, 施 择¹, 张渝霞¹, 李 元²

(1. 云南省环境监测总站, 云南 昆明 650034; 2. 云南农业大学资源与环境学院, 云南 昆明 650201)

摘 要:介绍了重点排放源及区域环境介质汞污染防治监控方案, 做了可行性分析, 希望对汞污染防治有所启发。

关键词:汞; 重点排放源; 重点区域; 监控; 云南省

中图分类号: X32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0027-03

汞是常温下呈液态的金属, 由于其特殊的理化性质, 被广泛应用于不同产品和工艺中。汞的使用与排放不当可造成严重的环境污染并危及人体健康与生态环境安全, 成为国际上备受关注的全球性重大环境问题。联合国环境规划署已从 2010 年起针对全球汞污染问题就拟定一项具有法律约束力的国际文书展开谈判。

我国是汞的生产、使用和排放大国, 汞环境污染现状不容乐观。随着我国工业化和城市化进程的加快, 包括汞在内的重金属污染进一步加剧, 党中央和国务院对此高度重视, 发布了《国务院办公厅转发环境保护等部门关于加强重金属污染防治工作的指导意见的通知》(国办发〔2009〕61号), 批复了《重金属污染综合防治“十二五”规划》(国函〔2011〕13号)。为加强汞污染的防控, 根据环保部《关于开展全国汞污染排放源现状调查评估的通知》(环办〔2011〕34号)和《关于印发〈全国汞污染排放源现状调查技术指南〉的通知》(环办〔2011〕47号)要求, 云南省在 2011 年开展了汞污染排放源调查的工作, 基本摸清云南省在汞生产、加工、使用和排放的基本情况。在前期调查工作的基础上, 组织开展云南省重点涉汞领域污染防控监管对策的研究, 是为了削减汞使用与排放, 加强含汞废物的监管, 规范完善汞污染的常态化监管机制。结合云南省的实际情况, 制定了重点排放源及区域环境介质监控方案与可行性的分析研究。

1 云南省涉汞企业调查情况

2010 年云南省涉汞 4 个调查行业汞污染产生量共计 6543.51kg, 其中废水中排放 3.61kg, 废气中排放 481.26kg, 固废中汞污染产生量为 6058.64kg; 各行业中, 电石法聚氯乙烯 (PVC) 生产中产生总汞量 6058.21kg, 占总产生量的 92.58%, 电池生产行业排放 0.50kg, 占总排放量的 0.01%, 铅锌冶炼行业排放量 375.12kg, 占总排放量的 5.73%, 铜冶炼行业排放 109.66kg, 占总排放量的 1.68%; 各州市中, 昆明市排放 6090.94kg, 占总排放量的 93.06%。

表 1 云南省各州市汞产量

行政区	汞产生量/kg	所占比例/%
昆明市	6090.94	93.08
文山州	168.82	2.58
红河州	134.13	2.05
玉溪市	57.00	0.87
大理州	35.28	0.54
怒江州	33.32	0.51
曲靖市	8.98	0.14
保山市	5.88	0.090
昭通市	4.36	0.067
临沧市	3.12	0.048
楚雄州	1.67	0.026
普洱市	0.0009	0.00001
总计	6543.51	100

2 重点排放源及区域环境介质监控方案及可行性分析

2.1 审批和验收阶段监控

2.1.1 重点排放源

重点排放源为电石法聚氯乙烯 (PVC) 生产企

收稿日期: 2013-11-07

基金项目:《关于开展全国汞污染排放源现状调查评估的通知》(环办〔2011〕34号)。

作者简介: 聂晶晶 (1981-), 男, 安徽省安庆市人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事环境监测工作。

业,也是汞排放占的比重最高的行业。所以对PVC生产企业的监控尤其重要。

(1) 新建、改建、扩建电石法聚氯乙烯生产企业,环评报告中必须要求采用低汞触媒作为催化剂,降低单位聚氯乙烯的汞消耗量。将“三废”的监管放在首位,对于“三废”的处置工艺必须遵循国家对汞污染监控的要求。废气的排放应采用盐酸深度脱洗、气相汞高效回收等先进工艺和设施削减其排放;含汞废水采用硫化钠处理,尽量循环利用,达到零排放;固体废物应交给有资质的企业对其进行回收利用,含汞危险废物管理应执行国家有关危险废物管理规定。

(2) 对新建、改建、扩建电石法聚氯乙烯生产的企业的验收监测方案中,必须对企业的“三废”处理设施、排放情况进行监测。

2.1.2 重点区域

重点区域的环境监管部门要综合了解到汞污染的现状,了解汞排放量的变化,从总量源头上加以控制。在目前排放总量的水平上,按照国家规划要求,逐年实行减排。还可以参考环保部的方法,对于重点区域实行涉汞的限制性审批政策。

(1) 新建、改建、扩建生产企业的环评报告中必须将“三废”的监管放在首位,对于“三废”的处置工艺必须遵循国家对汞污染监控的要求。废气的排放应采用旋风除尘、电除尘、电除雾、烟气净化塔、盐酸深度脱洗、气相汞高效回收等先进工艺和设施削减其排放;含汞废水采用硫化钠等处理工艺,尽量循环利用,达到零排放;固体废物应转移至渣场进行填埋或者交给有资质的企业对其进行回收利用,含汞危险废物管理应执行国家有关危险废物管理规定。

(2) 对新建、改建、扩建的企业的竣工验收监测方案中,必须对企业的“三废”处理设施、排放情况进行汞监测。

2.2 企业投入生产阶段

2.2.1 企业自身监控

企业作为环保管理的主体部门,要充分认识到汞污染的严重性,对于国家开展汞污染监控的意义,企业要配合环保部门,遵循国家重金属污染防治工作的规定,做好废水、废气监测。配合好当地环保部门的监管工作;加强废汞触媒、废活性炭、废锯末和泥渣的堆放、存储、转运,符合危险废物转移规定。

2.2.2 管理部门监控措施

(1) 企业废水总排放口,进行监测,制定专

门的PVC行业汞废水排放标准;

(2) 加强对废酸、废碱中汞污染物的监测,并制定有关废酸、废碱中汞含量的强制性标准,规范统一监测方法;

(3) 固废中心做好危险废物的堆放、存储、转运中的监管;

(4) 环境监察部门对于企业的监察过程中,重点巡查重点涉汞排放源内污染物企业,将污染治理设施、生产原料、生产工艺变更情况作为重点,应规范台账的管理。

2.2.3 技术部门监控措施

监督性监测对于重点排放源监控是不可或缺的手段,结合企业自身的监测部门,加强日常的监测管理。及时做好监测数据的上报。

(1) 加强无组织排放的监测,汞平衡的结果表明,汞无组织排放比例较高;

(2) 环保部门作好危险含汞固废的监测,了解汞元素在固废中确切含量;

(3) 做好基础数据的积累工作,汞污染调查提出时间不久,很多环境介质的监测数据欠缺,应加强各种环境介质的监测工作。

监督性监测的频次:每个季度1次,采样频次为1天3次;包括废气、废水;对于企业的原料和生产工艺没有重大变更的情况下,废酸、废碱、含汞固废每年监测1次;采样频次为随机抽取混合样品。考虑到汞的迁移性,对企业周围地下水的监测,每年1次,时间为枯水期。

企业监测频次:对废水、废气每天监测1次。废酸、废碱、含汞固废每月监测1次,并作好样品的保存,以便监督性监测部门抽查。对于重点排放源可以运用抽查比对的形式加强对电石法聚氯乙烯(PVC)生产企业的监管。

2.3 重点排放源及环境介质监控方案可行性分析

按照国家要求,目前对电石法聚氯乙烯(PVC)生产企业采用低汞触媒替换高汞触媒还有一定的技术难题;企业采用先进工艺处理废气、废水也遇到一些技术性难题。目前废酸、废碱没有规范的环境监测方法(参考国标的监测方法),国标监测方法需要冷原子吸收测汞仪,企业和地方环境监测部门都没有专门的仪器设备专门对其进行监测;另外在探索监测方法运用中,有萃取法、热裂解法、微波消解冷原子吸收法、微波消解冷原子荧光法等,这些分析方法不同程度地存在样品处理容量小、代表性差、稀释级数多、误差控制有一定难

度、不能解决元素汞和氯化汞鉴别等问题。为了给汞污染防治工作提供全面的支持，建立更为有效的分析系统是有必要的。另外要充分考虑到基层监测站的监督性监测的任务，需合理安排，确定频次和监测项目是否合理，在现有的条件下，能否满足环境管理部门对于汞污染监控的要求。

3 小结

调查中也暴露出基层监督性监测力量的薄弱，很多监督性监测项目没有包含汞元素，一个原因是基层监测站监测力量的缺乏，缺少专门的

测汞仪器；另一个原因是人员素质的制约。企业对于汞污染的重视程度不够也是汞污染防治的限制性因素之一。结合重点企业和重点区域的特点，制定的监控方案内容应包括项目从审批到竣工验收到监督性监测方案的实施。加强对汞污染的危害性的宣传教育工作，利用重金属专项资金，对汞减排有突出贡献的企业实行奖励；从政策上引导企业自行开展汞的减排工作；鼓励采用先进技术、先进工艺替换老的技术和工艺；可从根本上减少汞的排放。

Mercury Emission Sources and Regional Environmental Media Monitoring Scheme and Feasibility Analysis of Yunnan Province

NIE Jing-jing¹, SHI Ze¹, ZHANG Yu-Xia¹, LI Yuan²

(1. Yunnan Provincial Environmental Monitoring Centre, Kunming Yunnan 650034China)

Abstract: This paper briefly introduces the key emission sources and regional environmental media mercury pollution prevention monitoring scheme and feasibility, hoping to be useful for the mercury pollution prevention and control.

Key words: mercury; key emission sources; important area; supervision; Yunnan Province

以“蓝天工程”治理沈阳城市 雾霾污染的对策建议

张嘉治

(沈阳市环境技术评估中心, 辽宁 沈阳 110014)

摘要: 分析了我国城市雾霾的成因, 阐述了沈阳市能源利用及大气污染控制现存的主要问题, 并提出了建设区域一体化的高效供热工程、建设气化沈阳工程、全面优化城市工业布局、推进城市抑尘工程、推进城市绿色交通工程、实施大气监控预警工程、实施雾霾污染控制工程等治理沈阳城市雾霾污染的对策建议。

关键词: 蓝天工程; 雾霾; 污染; 控制; 建议; 沈阳

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0030-03

环境问题事关人类的健康和生存, 一直是人们关心和科学研究的热点课题。2013年1月以来, 雾霾天气持续在我国东北、华北、黄淮、长江中下游及华南地区等大范围地区弥漫, 严重影响了人民群众的身心健康、环境质量、社会稳定。可以说, 加速调整产业结构, 完善城市布局, 优化经济增长方式, 有效地解决我国城市现存的大气环境污染问题, 已经刻不容缓、迫在眉睫。

沈阳是我国以燃煤为主要供暖方式的北方城市, 为了建设美丽沈阳, 应举全市之力, 预防雾霾天气, 并以此雾霾事件为契机, 转变观念, 升华认识, 力争在城市供暖、城市布局和产业调整、抑尘工程、绿标路建设工程等方面取得长足进步, 在改善城市大气环境质量上取得突破, 有所作为。

1 城市雾霾成因

近年来, 每到秋冬季节特别是入冬以后, 我国大部分地区不时会出现城市雾霾污染, 其中既有气象原因, 也有污染排放原因^[1]。通常认为, 目前我国城市雾霾成因主要体现在如下五个方面^[2]: 一是取暖、工业生产产生的燃煤污染; 二是机动车尾气污染; 三是生产、生活过程中排放的油烟污染; 四是城市建筑工地、农村裸露土地造成的二次扬尘污染; 五是由于城市热岛效应导致的空气扩散不力造成的污染。

“十一五”期间, 我国通过采取对大批重污染企业实施搬迁改造, 淘汰燃煤小锅炉、发展热电联

产和集中供热、对城市供暖实施清洁能源改造, 在京津冀、长三角、珠三角等地启动加油站油气回收治理等一系列举措, 加大了城市空气污染治理整治力度, 并取得了一定的治理效果^[1,3]。但由于“十一五”期间城镇化建设大潮, 中国的重化工业快速发展, 能源消费和机动车保有量都出现快速增长, 持续排放的大量二氧化硫、氮氧化物与挥发性有机物导致细颗粒物、臭氧、酸雨等二次污染逐年呈加剧态势^[2,3]。可以说, 产业结构低下, 城市布局混乱, 已经成为我国城市雾霾的主要成因^[4]。因此, 调整产业结构和能源结构, 已经成为防治以雾霾污染为代表性的城市空气污染的必由之路。

2 沈阳市能源利用及大气污染控制现存主要问题

2.1 能源利用问题

(1) 能源利用结构不合理

受地域、能源和价格等因素制约, 沈阳市能源一直以煤炭为主, 燃气、轻油、电等清洁能源利用率低, 煤炭占全市能源实际供应的70%左右, 且煤炭多为直接燃烧而非采用清洁燃烧方式, 排放了大量的烟尘、二氧化硫和氮氧化物等大气污染物。

(2) 煤炭消耗量增加过快

随着城市建设和经济发展, 在GDP快速增长的同时, 全市能源消耗也在同步增加。仅规模以上工业企业的煤炭消耗量从2001年到2010年增长了2倍。由于燃煤大幅增加, 排放累加效应削弱了其相对效果的体现。

2.2 大气污染控制问题

(1) 城市建设活动频繁

“十一五”以来是沈阳城市基础建设快速发展

收稿日期: 2013-10-17

作者简介: 张嘉治 (1978-), 男, 硕士, 辽宁沈阳人, 高级工程师, 主要从事环境管理工作。

的重要阶段,随着动迁、扩域工作不断深入,城市范围不断扩大,随之而来的是建筑、市政、拆迁等各种建设施工活动日益频繁,整个城市被建设工地所填充,直接导致了扬尘污染恶化。

(2) 现有除尘设施净化效率低下

目前,沈阳锅炉除尘以陶瓷多管式为主,除尘效率低下,静电、布袋等高效除尘器尚未开始大规模建设运行。

(3) 机动车保有量增加

随着社会发展和市民物质生活需求提升,全市的机动车保有量不断增加,且增速加快。机动车保有量的增加直接导致机动车尾气污染(PM_{2.5}、VOCs等)和交通二次扬尘污染不断加重。

3 破解沈阳城市雾霾污染的对策建议

对一座城市而言,地方政府是大气污染防治的责任主体,对当地的环境空气质量负责。为了进一步加大大气污染防治力度,沈阳应该实行政府领导下的环保部门综合协调、各部门分工负责制度和责任追究制度,举全市之力,增加大气污染治理项目种类和数量,全面开展实施大气污染防治工程建设,形成齐抓共管的工作态势,达到全面、快速提升全市大气环境质量的目的。

3.1 建设区域一体化的高效供热工程

应根据沈阳城市发展总体规划和全市供热现状,依据国家《重点区域大气污染防治“十二五”规划》的要求,重新编制全市中远期区域一体化高效供热规划。供热规划要定位沈阳未来城区供热的发展方式和方向,合理解决当前大热源不足、城区小热源盲目扩建,致使污染治理设施改造难以开展、空气污染难以解决的现实情况。在三环内强制推广非社会化供暖单位使用天然气等清洁能源。严格控制新热源选址,特别是严禁在高污染燃料禁燃区(二环)内新建、改建、扩建燃煤热源。优先支持大型热电联产企业或大型国有企业建设热源,提倡网源合一,为拆除并网做准备。

同时,应深入推进“一县一热源”战略;积极鼓励推广应用天然气、地源热泵、污水源热泵、电热蓄能及太阳能等清洁能源项目。

3.2 建设气化沈阳工程

应加快全市气源的引入和天然气管网建设速度,加强用气安全保障措施建设;要求在天然气管网覆盖范围内所有新建工业企业和三产行业,必须使用天然气或其它清洁能源;大力推进新能源汽车的使用,新增和更新的公交车全部采用液化天然气

(LNG)等新能源汽车。

3.3 全面优化城市工业布局

在沈阳城市建成区内已建的重污染企业,应该结合产业布局调整实施搬迁改造,推动工业项目向工业园区集中,提升工业园区的环境管理水平,提高企业准入环境保护门槛。

制定和实施项目建设准入条件和限制的方案。例如:在城市中心区、自然保护区、风景名胜区等重点保护地区除集中供热和基础设施项目外,禁止新建、扩建除工艺美术旅游品、服装服饰、食品加工制造、包装与广告印刷、室内装饰装潢产品设计以外的一切工业项目。在二环以内的高污染燃料禁燃区内,继续实施搬迁、改造实现无燃煤控制。将铸造、电镀、陶瓷和造纸等能耗高、污染重的企业全部集中搬迁到辽中、新民、法库等县的工业园区。上述企业在新厂建设阶段,须采用先进、实用、高效的污染控制技术,使污染物达标排放。严格禁止污染转移。

3.4 推进城市抑尘工程

全市应该建立城市抑尘监管体系,明确责任分工和工作制度,形成由市政府负总责,环保综合协调,城建、房产等部门各负其责、相互配合的协调机构和工作格局,探讨建立公众参与、舆论监督相结合的扬尘监管新机制。

一是要加大城市绿化、净化、美化工作投入力度,提高水面和地面软硬覆盖面积比率,裸露地面要实施绿化、硬化治理,建成区内要全面消除裸露地面。

二是应严控建筑施工、拆迁工地及建筑材料运输环节扬尘污染,建筑和拆迁工地四周实施高围挡封闭。建设城市扬尘视频监控平台,新增建筑工地在开工建设前要安装视频监控设施。

三是应控制道路扬尘污染,市区景观路和一级、二级马路应实施喷水作业或机械化湿式清扫,对渣土运输车辆实施资质管理与备案制度。

四是应禁止将农作物秸秆、城市清扫废物、园林废物、建筑废弃物等进行露天焚烧。建立项目生态补偿机制,积极推进城市周边地区生态恢复工程,抵御外来风沙污染。

3.5 推进城市绿色交通工程

全市应合理规划路网,大力发展地铁、城市轨道交通和新能源汽车,扩大“环保绿标路”范围,开展绿标区的创建工作,加强电子监控系统和机动车环境监管信息系统能力建设。

3.6 实施大气监控预警工程

应完善环境空气质量监测体系,开展PM_{2.5}、臭氧监测,重点区域灰霾监测,空气动态监测,区县空气质量考核等监测体系建设,完善数据传输与网络化管理平台建设,实现全市所有区县(市)全部建有自动空气质量监测点位、远程监控各点位空气自动监测数据的能力。

应建设大气重点监控管理信息系统,对电力、水泥、石化行业重点企业和燃煤热源等大气污染源实行自动实时监控和超标预警。

3.7 实施雾霾污染控制工程

严把审批关,新建、改建、扩建的一切燃烧设施,应安装高效脱硫、除尘和脱硝等污染防治设施。

开展加油站、油库、油罐车油气回收改造工程,要求所有新建、改建、扩建的加油站、油库必须配备油气回收设施。

严格规范新建饮食服务经营场所的环保审批,新建饮食服务企业应安装高效油烟净化设施。

4 结束语

党的“十八大”报告中明确提出要建立“美丽中国”,而“美丽中国”包含的概念虽然是多方面的,但是环境友好显然是最基本的条件之一^[4,5]。近年来,环境保护越来越成为公众关心的

话题之一,建设美丽中国显然不能忽视,并且应该十分重视城市雾霾污染问题^[6,7]。

过去20年,我们一直在讲“不能走发达国家先污染再治理的老路”,而最近几年,严峻的事实再一次告诉我们,污染伴随着中国的发展业已形成,再也不能期待它的不到来或者无视,现在最重要的是如何重视并治理环境问题,因为“美丽中国”必然是一个山清水秀的中国,而不是一个迷雾重重的中国。

参考文献:

- [1] 李培,王新,柴发合,等.我国城市大气污染控制综合管理对策[J].环境与可持续发展,2011,(5):49-54.
- [2] 辽宁省人民政府办公厅转发省环保厅关于做好全省大气污染联防联控工作意见的通知,辽宁省人民政府公报[Z].2011,(12).
- [3] 唐孝炎,张远航.大气环境化学(第二版)[M].北京:高等教育出版社,2006.
- [4] 周涛,汝小龙.北京市雾霾天气成因及治理措施研究[J].华北电力大学学报(社会科学版),2012,(4):13-16.
- [5] 孙亮.灰霾天气成因危害及控制治理[J].环境科学与管理,2012,37(10):71-75.
- [6] 金均,吴建,蔡菊珍,等.杭州市灰霾天气基本特征及成因分析[J].环境污染与防治,2010,32(5):61-63.
- [7] 刘恩莲,闫怀忠.济南市空气中颗粒物来源与防治对策[J].中国环境监测,2005,(2):86-89.

Countermeasures for Treating the Urban Smog Pollution in Shenyang under Blue Sky Programme

ZHANG Jia-zhi

(Shenyang Municipal Environmental Technical Evaluation Center, Shenyang Liaoning 110014 China)

Abstract: This paper analyzes the causes of the smog in the cities of our country, and elaborates the main existing problems of Shenyang city on energy utilization and air pollution controlling, and puts forward the countermeasures and suggestions on management of Shenyang city smog pollution by implementing the regional integrated efficiency heating engineering, the city gasification engineering, optimization of the city industrial layout, controlling the city dust, promotion of green traffic engineering, implementing the atmospheric monitoring and warning engineering, smog pollution control engineering and etc.

Key words: Blue Sky Programme; smog; pollution; control; suggestion; Shenyang

2012年丰都县酸雨特征及其相关分析

郭小路

(丰都县环境监测站, 重庆 丰都 408200)

摘要: 根据2012年丰都县降水监测资料, 对该地区的酸雨状况进行研究。结果表明, 丰都县酸雨污染状况较重, 各月的酸雨频率均在90%以上, 降雨酸性的季节变化明显, 冬季较夏季高。降雨成分中以 SO_4^{2-} 为主要阴离子, 仍为硫酸型酸雨。相关矩阵分析表明, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 相关性较好。

关键词: 酸雨; 酸雨特征; 相关分析; 丰都县

中图分类号: X517 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0033-03

丰都县位于重庆市版图中心, 东经 $107^{\circ}28'03''$ ~ $108^{\circ}12'37''$, 北纬 $29^{\circ}33'18''$ ~ $30^{\circ}16'25''$, 呈西北—东南走向分布。全县属亚热带季风气候, 降水充沛, 四季分明, 季风明显, 立体气候明显。近年来, 伴随着经济的快速发展, 日益严重的酸雨污染已引起人们广泛关注。本文根据丰都县环境监测站2012全年的降水监测数据, 对其降水pH值的特征及其雨水成分相关性进行分析。

1 降水监测概况

选择丰都县环保局7楼顶楼为降水采样点, 通过雨水采集器采集雨样。取样后储于 $4^{\circ}C$ 冰箱内, 样品在分析前用 $0.45\mu m$ 的微孔滤膜过滤, 在实验室进行pH值、电导率和各种化学组成成分分析。其中, 降水的pH值采用新加坡Eutech pH700型酸度计测定, 电导率采用德国WTW公司cond3110型电导率仪测定, 阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})用美国DIONEX(戴安)公司生产的ICS-900离子色谱分析。

2 结果与分析

2.1 pH值的变化特征

根据中国气象局的有关规定, 降水的pH值分为三个等级: $pH < 4.5$ 为强酸降水样本; $4.5 \leq pH < 5.6$ 为弱酸降水样本; $pH \geq 5.6$ 为非酸性降水样本^[1]。

根据降水的pH值等级划分, 在2012年1月至12月所采集的76个降水样本中, pH值 < 5.6 的酸性样本68个, 占89.5%, 非酸性样本8个, 占10.5%。在酸性降水中, 强酸性降水出现了18

次, 占总降水样本数的23.7%。

降水pH值的月际变化表明(图1), 降水月均pH值范围在4.14~5.71, pH值的最低值出现在1月, 最高值出现在8月。酸雨频率的月际变化表明(图2), 各月的酸雨频率($pH < 5.6$)均在90%以上, 较强酸雨频率($pH < 4.5$)总体为夏季低冬季高, 其中以12月最高, 为93.3%。这与重庆地区降水酸性的季节变化规律相同^[2]。

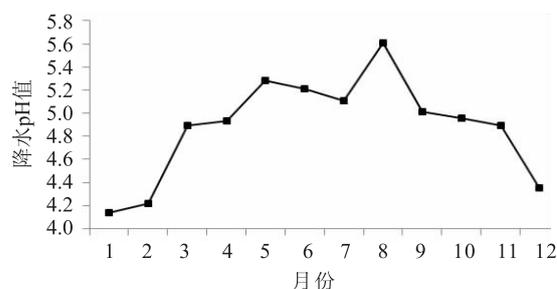


图1 丰都县年降水pH值的月际变化

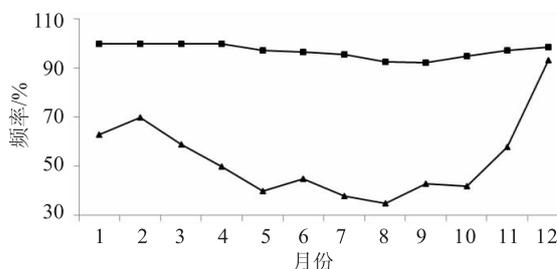


图2 丰都县酸雨频率的月际变化

2.2 电导率

电导率是度量降水纯度和总离子浓度及大气污染程度的一个重要指标^[3]。电导率值越低, 表示雨水污染的程度越小; 电导率越高, 则污染程度越大, 其降水的离子总量浓度也越高。丰都县2012年全年的76次降水电导率日变化如图3所示, 可

收稿日期: 2013-10-09

作者简介: 郭小路 (1982-), 女, 重庆人, 理学硕士, 丰都县环境监测站, 工程师, 研究方向: 环境监测。

以看出其日变化较大,其中以 $50\mu\text{s}/\text{cm} \sim 150\mu\text{s}/\text{cm}$ 范围为多。跟日本的雨水(电导率 $10\mu\text{s}/\text{cm} \sim 50\mu\text{s}/\text{cm}$)^[4]和广州的雨水($32.1\mu\text{s}/\text{cm} \sim 93.8\mu\text{s}/\text{cm}$)^[5]相比较,丰都县雨水中含有较多的污染物。同时,其变化幅度表明雨水中所含污染物的日变化较大。

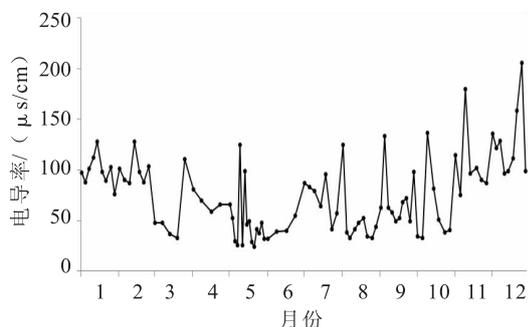


图3 电导率的日变化曲线图

2.3 降雨化学成分分析

一个地区的降雨酸度跟该区的能源结构和排放

源及其特征等因素密切相关^[6]。从表1可知,降雨中阴离子含量大小依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, 主要成分是 SO_4^{2-} , 占阴离子总量的 68.1% ~ 76.1%, 其含量远远大于排名第二的 NO_3^- 含量。丰都县酸雨的致酸因子是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 且主要是受到了 SO_2 的影响, 这与重庆地区的高硫煤为主的能源结构的大环境有关^[7]。 SO_4^{2-} 虽然是降雨中阴离子的主要成分, 但 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是影响大气酸度的重要成分, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值常被用来表征酸雨的类型^[8], 丰都县 2012 年单次降雨的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 在 2.9 ~ 17.05, 年均比值为 7.68, 因此可称硫酸型酸雨。但根据同一地点 5a 前的监测结果, SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的当量比值在逐渐减小, 这又与重庆市近些年推进清洁生产, 改变燃料方式和能源结构的大环境密不可分。同时城市交通的不断发展导致汽车尾气污染加重, 使得 NO_3^- 对降雨的酸性贡献作用在不断加强。

表1 丰都县 2012 年 1~12 月月均降雨化学离子浓度

(mg/L)

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
SO_4^{2-}	21.300	25.900	21.885	21.204	13.105	13.209	16.926	7.693	10.721	25.431	26.127	13.100
NO_3^-	4.090	5.310	5.727	4.846	2.759	2.846	4.246	0.451	0.770	6.523	9.122	2.880
Cl^-	2.853	2.626	2.545	3.123	2.578	2.184	2.067	1.715	2.276	2.681	1.994	1.670
F^-	0.359	0.238	0.297	0.332	0.780	0.309	0.342	0.239	0.448	0.419	0.074	0.234
Σ 阴	28.602	34.074	30.454	29.505	19.222	18.548	23.581	10.098	14.215	35.054	37.317	17.884

2.4 降雨离子间的相关性分析

通过 SPSS 软件输入 4 种阴离子的数据, 采用

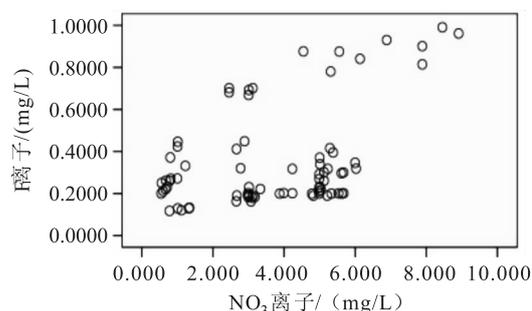
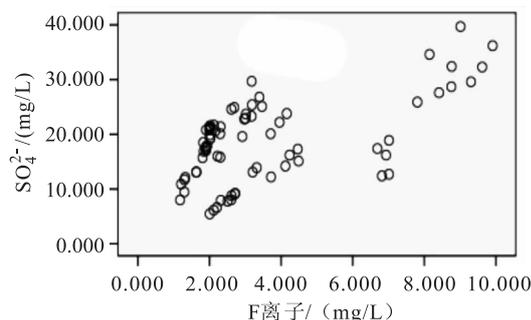
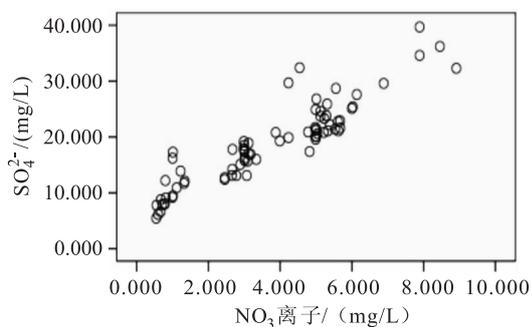


图4 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 三种离子相关性的散点图

pearson 积距相关系数法对 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 之间的相关性进行分析。在相关矩阵中显示 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 离子在 0.01 水平(双侧检验), 明显相关。分析得出 SO_4^{2-} 、 F^- 均源于燃煤而 NO_3^- 主要由交通污染带入^[9], 表明这 3 种离子的来源有较强的同一性。 Cl^- 主要是反映海洋源的贡献^[10], 而丰都县居于西南地区受到海洋影响较小。其散点图如图 4 所示。

2.5 降雨量和降雨时间对 pH 值的影响

降雨的 pH 值与降雨量和降雨的时间都存在一

定的关系,对2012年丰都县的降雨数据进行统计分析,发现对于不连续降雨(时间间隔>24h)和连续降雨(时间间隔<24h)的过程,随着降水时间的延长,出现酸性降水的频率都在逐渐增大;图5的散点图明显可看出:随着降雨量的增大,酸性降水的频率也越来越大。这与沈箐等人研究一致^[11]。

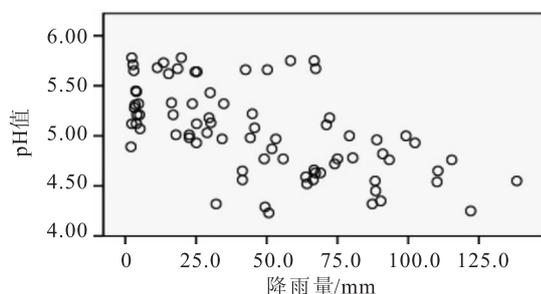


图5 pH值与降雨量关系的散点图

3 小结

(1) 2012年丰都县降雨pH值较低,各月酸雨频率(pH<5.6)均在90%以上,降雨酸性的季节变化较明显,酸雨频率夏季低冬季高。

(2) 2012年丰都县降雨的电导率日变化较大,雨水中含有较多的污染物。

(3) 降雨的阴离子组成中, SO_4^{2-} 占阴离子总量的68.1%~76.1%,对降雨的酸化起主要作用,但随着 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值当量逐渐减小, NO_3^- 的致酸作用呈上升趋势。

(4) 通过SPSS统计分析,在相关矩阵中显示 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 离子明显相关,表明这三种离子的来源具有较强的同源性。

(5) 降雨量增大和降雨时间延长,出现酸性降雨频率增加。

将继续采集雨水做好降雨阳离子分析,查明丰都县降雨的化学组成的季节变化的具体特征。

参考文献:

- [1] 张秀艳,刘传顺. 虎林市酸性降水的季节变化及其气象条件[J]. 黑龙江气象, 2010, 27(2): 23-25.
- [2] 巴金,汤洁,王淑凤,等. 重庆地区近10年酸雨时空分布和季节变化特征分析[J]. 气象, 2008, 34(9): 81-88.
- [3] 罗继英,陈小扬. 广州市酸雨状况及其化学组成对比分析[J]. 广东科技, 2008, 20(2): 26-27.
- [4] 柳泽文孝,赤田尚史,贾疏源,等. 成都市2001年9月和10月雨水的化学组成[J]. 四川环境, 2002, 21(3): 51-55.
- [5] 杨乐苏,周光益,于彬,等. 广州市酸雨成分及其相关分析[J]. 生态科学, 2005, 24(3): 254-257.
- [6] 周竹渝,陈德容,殷捷,等. 重庆市降水化学特征分析[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(11): 112-114.
- [7] 何泽能,高阳华,谭炳全,等. 重庆市主城区15年来酸雨变化趋势分析[J]. 高原山地气象研究, 2009, 29(1): 59-62.
- [8] 许国,吴艳. 广州市酸雨现状及离子组成特征分析[J]. 广东化工, 2010, 37(3): 190.
- [9] 张俊平,胡月明,王长委,等. 深圳市酸雨特征及其成因分析[J]. 水土保持学报, 2007, 21(2): 165-169.
- [10] 杨松,周光益,邱治军,等. 深圳市宝安区酸雨成分及相关分析[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(14): 6559-6563.
- [11] 沈箐,黄建. 酸性降水研究[J]. 四川环境, 1996, 15(2): 18-20.

Characteristic of Acid Rain of Fengdu in 2012 and Its Correlation Analysis

GUO Xiao-lu

(Fengdu Environmental Monitoring Station, Fengdu Chongqing 408200 China)

Abstract: The acid rain situation in Fengdu District was studied according to the rainfall monitoring data of this region in 2012. It came to the conclusion that the acid rain pollution was serious in Fengdu District. The acid rain frequency in every month was above 90%, the rainfall acidity changed obviously from season to season and the severity was higher in winter than in summer. SO_4^{2-} was the major anion in the rainfall which should be sulfate acid rain, and the correlation matrix analysis showed the definite correlation among the concentration of SO_4^{2-} , NO_3^- and F^- in the rainfall.

Key words: acid rain; characteristic of acid rain; correlation analysis; Fengdu County

以美国为鉴探讨中国参与公海保护区建设的对策建议

公衍芬, 姜丽, 王群

(国家海洋信息中心, 天津 300171)

摘要:介绍了美国海洋保护区的主要管理模式和管理机构及相关法律与政策, 建立公海保护区的立场和实践活动, 提出了我国参与公海保护区建设的对策建议。

关键词: 美国; 公海保护区; 管理; 立场; 实践; 对策; 建议

中图分类号: X32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0036-06

美国是世界上最早建立国家自然保护区的国家。虽然其海洋保护区的发展落后于陆地保护区, 但是由于对海洋环境问题的重视, 其海洋保护区的建设相对完善。

1 自然保护区管理模式与主要管理机构

1.1 自然保护区管理模式

对于海洋自然保护区的管理, 美国实行部门分工负责模式。由商务部负责与政府各有关部门和各州协商, 将海洋保护区的选址和拟建区方案确定后, 报总统批准。一旦报批的海洋保护区获准, 即交由国家海洋和大气局下属的海洋和河口管理处负责实施^[1]。内政部具体负责国家野生生物庇护区、国家公园和荒野保持体系的管理。海洋保护区体系, 则主要由商务部下属的国家海洋与大气管理局负责管理。根据美国的相关法律, 0~3海里范围属州政府管辖范围, 而3~200海里则由联邦政府管辖, 因此, 0~3海里范围内的海洋保护区由各州自行管理, 而3~200海里范围内的保护区则由联邦政府相关部门管理, 如果保护区一旦同时涉及州属海域和联邦管辖海域, 则需相互协商进行管理^[2]。海洋和河口管理处每年还会定期收集数据, 对已经划定的海洋自然保护区进行再次评估, 并做出评价。这样很好地督促了海洋自然保护区的后期建设^[3]。

1.2 主要管理机构

美国建立了完整的海洋自然保护区管理机构,

其中最主要的是2000年5月在国家海洋大气局建立的国家海洋保护区中心(The National Marine Protected Areas Center)。此外, 还有国家海洋和大气管理局(NOAA)、美国海洋服务中心(NOS)、美国海事管理局(MARAD)、美国海岸测量局(Office of Coast Survey, OCS)、国家公园服务局(NPS)等一系列的管理机构。

(1) 美国国家海洋保护区中心

美国国家海洋保护区中心^[4]于2000年5月26日, 美国政府针对海洋保护区的建设和管理发布的《第13158号行政令》生效后建立。美国商务部及内政部通过国家海洋保护区中心执行《第13158号行政令》。国家海洋保护区中心设在NOAA之内, 隶属商务部, 是NOAA海洋与沿岸资源管理办公室的下属机构。

美国国家海洋保护区中心的任务是运用科学、技术、教育和信息共享化的方法让政府可以正确地制定自己的管理体系来管理海洋自然保护区, 制订政策, 提供信息、技术、管理工具以及协调海洋保护区科学研究等, 推进国家海洋保护区系统科学、技术、培训及有关规划、管理、评估信息的有效使用。美国国家海洋保护区中心与联邦、州、地方政府及利益相关者共同开展和执行基于科学的综合国家海洋保护区系统, 通过这些合作和努力, 以确保更有效、更高效地对当下和未来海洋保护区加以使用, 同时保护国家重要海洋资源, 确保其可持续发展。

美国国家海洋保护区中心的发展目标: 加强海洋保护区规划、管理和评估能力, 改善海洋保护区的公共管理; 有利于全国和地方海洋保护区活动的协调; 有利于有效而有科学依据的全国海洋保护区

收稿日期: 2013-09-11

基金项目: 海洋公益性行业科研专项“国际海底资源开发与公海保护区选划技术支持系统及应用示范”(201005003)。

作者简介: 公衍芬(1982-), 女, 山东省新泰市人, 中国海洋大学和德国不来梅大学海洋地质专业双硕士, 国家海洋信息中心助理研究员。

体系的选划^[5]。

2003年,海洋保护区中心成立海洋保护区咨询委员会。咨询委员会的主要任务是为商务部长和内务部长提供与建立国家海洋保护区系统有关的信息与情况。2008年,海洋保护区中心发布《美国海洋保护区国家系统框架》,就建立国家海洋保护区问题提出了一系列建议^[6]。

(2) 国家海洋和大气管理局

NOAA隶属于美国商务部的科技部门,于1970年10月3日由尼克松总统建议,将原有的三个政府部门“美国海岸测量局”(1807年成立)、“气象局”(1870年成立)和“渔业管理局”(1871年成立)收编成立。1972年的《国家海洋庇护区法》规定由NOAA负责编制未来可能的海洋庇护区备选海域。

《第13158号行政令》指定商务部NOAA和内务部为海洋保护区工作牵头部门,并负责编制美国海洋保护区清单;建立国家海洋保护区网站;建立国家海洋保护区中心,为提高海洋保护区效率而提供所需手段和制订相关战略;建立海洋保护区咨询委员会,以便更好地听取联邦政府以外利益相关者的意见与建议;与政府和非政府利益相关者开展磋商。NOAA管理的海洋保护区包括与渔业管理有关的保护区(负责部门为国家海洋渔业服务局)、国家河口研究保护区系统的一些保护区(属于国家海洋服务局的近海计划)和国家海洋保护区计划(负责部门为国家海洋服务局)^[6]。

(3) 美国海洋服务中心

属于美国海洋服务中心(NOS)管辖的国家海洋自然保护区办公室直接负责国家级海洋自然保护区的行政管理,定期修订自然保护区管理计划和监测计划,加强国家级海洋自然保护区管理、保护和养护的力度。在国家海洋自然保护区办公室组织下,科学家经常进行国家级自然保护区调查、监测和研究,报告受保护资源及影响这些资源的人类活动的现状和发展趋势。国家海洋自然保护区办公室还组织志愿者参与自然保护区的管理、监测和教育。

2 相关法律与政策

目前,美国还没有一个专门法律对所有类型的海洋保护区进行认定和管理,只有一些单项法规对不同的海洋保护区类型进行指导和规范,包括1972年的《国家海洋保护区法》、1976年的《渔业保全和管理法》、1970年的《国家公园服务组织

法》、1972年的《海岸带管理法》以及《国家野生生物保护系统》、《国家原生地保全系统》等相关法律规定,分别对国家海洋保护区、海洋渔业管理区、国家公园、国家河口湾研究保护区、野生生物保护区和原生地保护区的认定和管理进行指导和规范。《国家海洋保护区法》授权商务部部长负责国家级海洋保护区的选划和管理,该法案分别于1980、1984、1988、1992、1996、2000年进行了修订^[7],变更了保护区的选划程序,进一步授权商务部部长颁发保护区特别利用许可证,同时加强执法管理。

1999年和2000年,美国出台相关行动计划,要求联邦政府与各州、海外领地和非政府组织合作,扩大美国海洋保护区范围和强化海洋保护区工作。2000年5月26日,克林顿总统发布海洋保护区《第13158号行政令》,要求“加强和扩大美国的海洋保护区系统,……以便更好地保护国家的海洋自然遗产与文化遗产,为了子孙后代的利益,从生态和经济角度对海洋环境进行可持续利用”。

除此之外,联邦还有其他许多法规也通过加强对海洋活动的管理来保护海洋环境。但这些法规设定的环境标准很低,或者只保护海洋环境的一部分,而不是将一些区域指定为保护区或利用区。1972年的《海洋哺乳动物保护法》授权国家海洋渔业服务局采取措施保护海洋哺乳动物,禁止捕猎。而1973年的《濒危物种法》则允许商务部确认受到威胁和濒危的海洋物种及其生存的关键生境,并对其进行保护。其他与海洋环境保护相关的联邦立法还包括:《鱼类和野生生物协调法》(1934)、《外大陆架土地法》(1953)、《国家环境政策法》(1969)、《海洋倾废法》(1972)、《清洁水法》(1977)、《考古资源保护法》(1979)、《海岸带堡礁资源法》(1980)、《综合环境响应、补偿和义务法》(1980)、《海洋塑料污染研究和控制法》(1987)、《石油污染法》(1990)、《文物法》(1906)、《荒野法》、《洁净水法》、《西北海峡海洋保护区行动计划法》、1998年(即国际海洋年)6月,克林顿发布关于保护珊瑚礁的《第13089号行政令》等。

目前,美国国内没有专门针对公海保护区的法律与政策,相关海洋保护区的管理、立法,可以为公海保护区提供参考和借鉴。

3 建立公海保护区的立场

3.1 在与美国海岸邻接的公海中设立渔业保护区

美国既设立了200海里专属渔区,又设立了渔

业保护区。美国早在1945年9月25日发布了第2667号总统公告《美国关于公海水域的沿岸渔业政策》，以迫切需要保护美国沿海渔业资源免遭破坏性开发为理由，声明在与美国海岸邻接的公海中，在过去进行相当规模的渔业活动或今后将进行渔业活动的水域中设立渔业保护区，1966年设立12海里的渔区，1976年又通过《渔业养护管理法》，对200海里的海域主张渔业专属管辖权。

3.2 参与公海捕鱼但反对使用毁灭性的捕鱼方法对公海海域进行捕捞

美国是世界上主要的公海捕鱼国，尤其是对金枪鱼的捕捞，但美国历来反对使用毁灭性的捕鱼方法在公海海域进行捕捞。联合国大会第52届会议议程项目39(c)——《海洋和海洋法：大型中上层流网捕鱼，在国家管辖区内未经许可捕鱼以及副渔获物和废弃物》的秘书长报告中，大型中上层流网捕鱼及其对世界大洋大海海洋生物资源的影响(A)一般情况下，各国提供的资料涉及到美国在1997年7月29日给秘书长的复文提出了如下报告：

美国是联合国大会第46/215(1991)号决议以及第44/225(1989)45/197(1990)50/25(1995)和51/36(1996)号决议的主要提案国之一，也是第47/443(1992)48/445(1993)和49/436(1994)号决定的支持者，因此认为大会确认了在公海中进行大型中上层流网捕鱼所产生的影响是不可接受的，很恰当地呼吁国际社会所有成员确保在1992年12月31日以前全面实施关于禁止在公海上进行一切大型中上层流网捕鱼的全球暂禁令。

“美国仍然非常重视遵循第46/215号决议，并已在个别地及与其他国家集体采取措施，防止在公海进行大型中上层流网捕鱼，美国吁请国际社会所有成员履行和遵守该决议。此外，美国已促请国际社会所有成员，政府间组织、非政府组织和具有海洋生物资源专门知识的科学研究机构向秘书长汇报任何不符合第46/215号决议规定的活动或行为。”

“自1990年以来，根据马格努森渔业养护和管理法(马格努森法)，任何美国国民或渔船在美国渔业管辖范围内任何地区或在任何国家的专属经济区以外进行任何大型中上层流网捕鱼均属非法。”

“1990年流网法修正案(公法第101-627号)，以及于1992年11月颁布的公海流网渔业实施法(公法第102-582号)，确立了美国的政策

除其他外实施第46/215号决议，争取永久禁止个人或船只在任何国家的专属经济区以外使用毁灭性的捕鱼方法，特别是大型流网。此外，该法规定不让任何大型流网捕鱼渔船享受港口特权，并禁止从任何有国民或船只在任何国家的专属经济区以外进行大型流网捕鱼的国家进口某些产品。”

“《暂禁公海流网捕鱼保护法》(公法第104-43号)于1995年11月颁布，该法禁止美国或任何机构或官员以美国的名义加入养护和管理海洋生物资源或渔船使用公海而有碍于第46/215号决议充分实施的任何国际协定。该法明确规定，美国总统应利用国防部的适当资产，美国海岸警卫队和其他联邦机构来侦察监测和防止美国管辖区内所有捕捞作业发生违反联合国公海上大型流网暂禁令的情事，对于在美国管辖范围以外的渔船作业，则为此目的采取国际法所允许的一切行动。”

3.3 积极参与相关国际会议并讨论建立公海保护区的相关议题

2003年，海洋事务和海洋法不限成员名额非正式协商会议的辩论中，大多数代表团都发表了意见，表达了海洋和海岸带区域综合管理是保护易受损害的海洋生态系统的有效管理方法的观点。联合主席发言摘要强调这种方法“旨在包含了一系列应用于不同环境的不同方法，包括建立海洋保护区”。特别是，各国代表团都表示支持通过建立海洋保护区，作为国家管辖范围外海域综合海洋管理工具。一份非正式资料摘要提供了更多代表团关于参与海洋事务和海洋法不限成员名额非正式协商的国家和其他实体的立场和态度，其中美国代表团提出了关于建立海洋保护区的标准及海洋保护区网络，并指出这些标准和网络应当建立在科学的基础上，必须是有效的、可执行的，且需与生态方法及国际法相协调^[8]。

2006年2月13—17日联大不限成员名额非正式特设工作组会议在联合国总部召开，研究国家管辖范围以外海洋生物多样性的养护和可持续利用问题^[9]。关于目前国家管辖范围以外海洋生物多样性的法律制度的执行和法律制度本身存在空白的问题，以美国为代表的集团明确反对制订一部新协定的提议，认为谈判出台一部新的国际条约既费时间、也存在着许多不确定的因素，强调就深海生物多样性保护而言，充分有效地执行现有协定与利用现有机制完全可以解决当前面临的最紧迫问题。关于公海保护区问题，会议讨论围绕世界可持续发展

峰会确定的至 2012 年建立全球海洋保护区网络的目标, 是否应建立多功能的海洋保护区, 以及界定、设立和管理海洋保护区的标准等问题, 美国强调海洋保护区应是对环境影响有明确定义的区域, 反对将海洋保护区设定成禁止一切活动的区域, 主张应发挥区域渔业管理组织等机制的作用。

总之, 美国政府拥护基于生态系统对海洋区域, 包括公海进行管理的方法。海洋生态保护区被定义为基于生态系统管理的一种基本方法。美国政府尤其支持这样一种观点, 即强调包括利用海洋保护区在内的管理方法应当集中于某一特定的海洋资源以及威胁这种海洋资源可持续发展的活动。同时, 美国也强调公海保护区的建立必须与国际法制度, 尤其是与《联合国海洋法公约》的相关规定相衔接。作为海洋保护区的专门研究机构, 美国国家海洋保护区中心目前正致力于研究公海保护区作为防止地球上最后也是最大的全球共同财产——海洋生物多样性锐减工具的前景。

4 建立公海保护区的实践活动

美国积极参与以建立系统的公海保护措施为目的的国际实践活动。例如, 国际社会曾为了保护著名的泰坦尼克沉船的文化遗址, 于 2004 年在加拿大、法国、美国 and 英国之间产生了一个多国协议。在该协议中, 各国承诺规范和管制影响泰坦尼克沉船遗址并悬挂其国籍的船舶和船旗国的船舶, 以保护沉船遗址。虽然该行动并没有直接针对生物多样性的保护, 但是该协议可以作为通过法律协议的方式执行海洋保护区措施的一种范例和尝试。一个成功的公海保护区范本应当是尽量减小政治上的分歧和反对, 并在优先区域发展公海保护区示例的一种操作模式。这也有利于执行全球目标的推进。

4.1 积极推动马尾藻海公海保护区的建设

世界自然保护联盟、区域海洋组织等国际组织积极推动建立公海保护区。2008 年, 海洋保护生物研究所、世界自然保护联盟、世界保护区委员会等共同宣布将推动 10 个公海区域的保护, 其中美国东部大西洋马尾藻海为其中之一^[10]。

马尾藻海又称萨加索海, 位于北大西洋中部, 是地球上唯一没有任何陆地边界的海, 位于北纬 20~35°、西经 35~70°, 大部分水域位于国家专属经济区之外。作为国家管辖范围以外的海域, 该海域享有最小的保护, 被认为“向公众开放”。目前, 该海域面临的威胁包括来自船舶和陆地的垃圾和废物, 船舶排放的油气, 捕鱼的负面效应如对栖

息地的影响, 马尾藻的减少, 气候变化和海洋酸化等, 高污染使该海域越来越靠近水上荒地的边缘。因此, 给予该海域尽可能多的保护是当务之急。许多濒危动物依赖于这些马尾藻的保护, 帮助平衡食物链——如鼠鲨、欧美鳗、梭鱼、金枪鱼, 各种龟, 候鸟和鲸类。

马尾藻海公海保护区的建立, 将是保护世界海洋正确方向的重要一步^[11], 将促进公海保护的国际合作。2010 年成立以百慕大政府为首的马尾藻海联盟, 合作伙伴包括 Mission Blue、IUCN、IUCN 的世界保护区委员会 (WCPA)、NOAA、斯坦福大学、海洋保护生物研究所 (MCBI) 以及世界自然基金会 (WWF)。

4.2 提出在罗斯海建立海洋保护区的建议

2011 年在 CCAMLR 第 30 次会议, 美国与新西兰代表团提交在罗斯海建立海洋保护区的建议。

拟议中的罗斯海 MPA 包括普遍保护区、特别研究区和产卵期保护区等三个部分, 总面积为 227 万 km², 相当于 9 个新西兰国土面积。其中普遍保护区有 160 万 km², 相当于 6 个新西兰国土或 4 个加州的面积, 其内不允许除鲸鱼外的任何渔猎活动, 而产卵期保护区则在冬季禁止捕捞磷虾和南极犬牙鱼。拟议的罗斯海地区 MPA 包含罗斯海海洋区域的关键领域, 致力于实现如下保护和科学目标: 通过在栖息地禁止捕鱼, 捕鱼对整个罗斯海地区的本地哺乳动物、鸟类、鱼类和无脊椎动物是非常重要的, 保护各层级生物组织的生态结构和供能; 保留一个参考区域, 该区禁止捕鱼, 以更好地理解气候变化和捕鱼对生态系统的影响, 为更好地理解南极海洋生态系统提供机会; 促进集中在海洋生物资源方面的研究和其他科学活动 (如监测); 保护具有代表性的底栖生物和浮游生物海洋环境; 保护具有生态重要性的沿海区域; 保护稀有或脆弱底栖生物栖息地。

美国与新西兰的提案引起了日本、挪威、乌克兰、俄罗斯等远洋渔业比较发达国家的反对。因为这个提案一旦通过, 这些国家的远洋捕捞事业将大大受损。在 2013 年 7 月 11 日-16 日的不来梅谈判中, 美国和俄罗斯身后分别形成了一个阵营。这两个阵营针锋相对, 让提案在短时间内难以达成。为了达成妥协, 挪威提出了一个方案: 先行设立一个海洋保护区, 随着时间的推移, 再不断缩小这个保护区的范围。挪威的这项提议引起了支持设立保护区的国家的反对。

5 对策、建议

进入21世纪以来,国家管辖范围以外区域海洋生物多样性保护问题得到国际社会和各国的高度重视,公海保护区建设开始成为热点。有共同意愿的国家可依照《公约》共同建立公海保护区。结合美国等发达海洋国家开展公海保护区工作的经验,综合考虑我国现有情况,提出我国参与公海保护区建设的对策建议。

5.1 推进公海事务法律法规的研究和制订

对相关国际法律制度的研究水平是各沿海国争夺海洋权益的软实力。各国对海洋利益的争夺和拓展,需在国际法律制度的框架内进行。目前,涉及公海保护区的相关制度尚在制定和完善过程中。由于制度形成的过程也是利益分配的过程,我国必须在深入研究的基础上,根据维护我国利益的需要,参与相关法律制度的制定。由于公海涉及世界各国利益,建立公海保护区也必须经过多边场合的商议。为在多边国际场合中有效维护自身利益,需具备较高的国际法律制度研究水平,应鼓励和优先支持对相关海洋法律制度的跟踪和深入研究。

5.2 加大对公海资源和环境的调查与研究

建立公海保护区对于保护生态系统具有重要意义,同时,也将限制各国享有的公海自由。从表面上看,公海保护区对公海自由的限制适用于所有国家,各国在这个问题上平等的,但事实并非如此。以公海科学研究为例。作为保护公海的必要手段,在公海保护区内开展科研活动必须遵守比其他公海区域更为严格的生态环境保护准则,这相当于对进入公海保护区的科学研究设定门槛。发达国家较早开始了对公海各类海洋生态系统的研究,已经完成了大量的调查,获得了大批科学数据和样品;而由于资金不足和技术落后等方面的原因,包括我国在内的发展中国家的相关研究才刚起步。在这种背景下,建立公海保护区对已经取得研究优势的发达国家影响很小,但是对尚未开展相关研究的国家影响很大^[14]。过早建立公海保护区将限制我国在公海的科学研究和开发利用活动,并且巩固先进国家的发达国家所拥有的认知和资源开发优势。宜尽快在公海保护区建设之前,开展对我国关注海域的科学调查和研究。考虑到我国大洋科学调查和研究力量有限,应集中力量,先期选择重点海域进行科学调查和生物取样。

5.3 搞好公海相关区域的规划和建设

新建海洋保护区和海洋保护区网络以保护海洋

生物多样性是世界趋势。从国际趋势和我国海洋保护区建设现状看,我国仍需建设更多海洋保护区。我国可以借鉴其他国家的做法,充分发挥海洋保护区建设在维护海洋权益方面的积极作用。我国现有海洋保护区绝大多数都分布在领海或者内水。从海洋生物多样性保护的角度考虑,应该在领海以外建设适当面积的保护区,形成自然保护区网络,以有效保护海洋生物多样性;从维护海洋权益的角度,可在领海以外海域建设保护区以加强对该海域的管控。首先应考量哪些海域建立公海保护区有利于维护我国海洋权益,并利于反驳国外的反对意见,还要考虑以何种方式建立,与何国进行谈判协商方可实施等,并对此进行充分的调查研究,制订科学有效的规划,以便更好地维护国家海洋权益。

5.4 专门机构强化对公海事务的管理

近年来,随着陆地资源的日益匮乏,人们愈加重视海洋,沿海国在巩固本国管辖海域的基础上,纷纷将视角扩展到公海,通过在公海设立保护区、敏感海域等方式,变相扩大本国的管辖权和海洋利益;而且,公海也正面临着环境污染日趋严重,各种生物保护任务繁重,各种非传统安全事件频发的严峻形势和突出问题。作为海洋不可分割的一部分,公海的地位和作用更加凸显,我国在公海中也有着重要而广泛的海洋利益,迫切需要紧密追踪国际社会海洋形势,积极参与公海事务。为此,应借鉴和吸收国外成熟的经验和做法,进一步提高海洋主管部门的机构设置和综合管理协调能力,并成立专门机构,赋予其更大的权威和职责,加大对我国参与公海事务的管理,做好与各国的协调沟通,在维护好我国在公海海洋权益的前提下,与国际社会一道,共同维护好公海的秩序。

6 结语

当前,一些沿海国为了更好地维护和拓展本国海洋利益,借重海洋环境保护和科学研究的名义和需要,通过在公海设立保护区、敏感海域等方式,变相扩大本国的管辖海域。为此,作为对海洋依赖愈加凸显的我国,更需密切关注国际海洋动态,积极参与公海事务,采取切实可行的措施和行动,有效维护我国在公海海域应当享有和拓展的海洋权益。

参考文献:

- [1] 王敏敏. 国际海洋自然保护区法律制度及其对我国的启示[J]. 法制与社会, 2009, (5): 37-38.
- [2] 林新珍. 美国海洋保护区法律制度探析[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(4): 594-598.

- [3] 张骥, 姚泊, 陈南, 等. 中美两国海洋自然保护区之比较 [J]. 海洋开发与管理, 2007, (2).
- [4] <http://www.mpa.gov/nationalsystem/international/highseas>.
- [5] 石莉, 林绍花, 吴克勤, 等. 美国海洋问题研究 [M]. 北京: 海洋出版社, 2011: 171-175.
- [6] 国家海洋局国际合作司. 美国的海洋保护区: 综述 [J]. 国外海洋工作信息, 2011, (2).
- [7] 赵曾春. 美国国家海洋自然保护区监测及其对我国的启示 [J]. 海洋环境科学, 2006, 25 (4): 99-102.
- [8] International Institute for Sustainable Development, Earth Negotiations Bulletin, No. 6, 9 June 2003, p. 5.
- [9] 中华人民共和国常驻国际海底管理局代表处. 国家管辖范围以外海洋生物多样性养护与可持续利用问题非正式工作组会议若干热点议题 [EB/OL]. <http://china-isa.jm.china-embassy.org/chn/xwdt/t240388.htm>.
- [10] 国家海洋局海洋发展战略研究所. 中国海洋发展报告 [M]. 北京: 海洋出版社, 2010: 319-320.
- [11] <http://blog.protectplanetocan.org/2011/02/introducing-sargasso-sea-alliance.html>
- [12] Delegations of New Zealand and the United States. 2013. A proposal for the establishment of a Ross sea region marine protected area [EB/OL]. http://www.nmfs.noaa.gov/ia/slider_stories/2013/07/ross_sea/ross_sea_mpa_proposal_for_web_story.pdf
- [13] 南大洋海洋保护区方案迟未达成, 要环保还是要资源 [EB/OL]. http://caijing.chinadaily.com.cn/xfly/2013-07-17/content_9606400.html.
- [14] 丘君. “新海洋圈地运动” 态势及我国应对策略建议 [J]. 海洋发展战略研究动态, 2010, (3).

Countermeasures for China's Participation in High Seas Marine Protected Areas Building Based on USA Practice

GONG Yan-fen, JIANG Li, WANG Qun

(National Marine Data and Information Service, Tianjin 300171 China)

Abstract: This paper introduces the main management mode, management institution, the laws and policies related to MPAs in the United States, as well as its attitudes and actions of building HSMPAs. The countermeasures are proposed for China's participation in HSMPAs.

Key words: USA; HSMPA; management; attitude; action; countermeasure; suggestion

浅析大沽河流域水质状况及变化趋势

曹正梅, 张 韬, 亓 靓

(青岛市环境监测中心站, 山东 青岛 266003)

摘 要: 大沽河流域监测数据显示: 2012 年, 大沽河干流水质良好, 功能区达标率为 100%, 多数断面综合污染指数呈丰水期 > 枯水期 > 平水期。大沽河主要支流水质总体为轻度污染, 主要污染指标为五日生化需氧量、化学需氧量、氟化物, 功能区达标率为 68.8%, 从污染较重河流(桃源河、云溪河、洙河下游)不同水期综合污染指数来看, 桃源河和洙河下游呈丰水期 > 平水期 > 枯水期; 云溪河由于贯穿胶州城区, 受农业面源、降水因素影响较小, 呈枯水期 > 丰水期 > 平水期。2006—2012 年, 大沽河干流水质基本保持稳定, 主要支流水质呈改善趋势。

关键词: 流域; 水质; 状况; 趋势; 大沽河; 青岛

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0042-03

大沽河是青岛市重要的自备水源地, 素有青岛的“母亲河”之称。发源于烟台市招远的阜山, 青岛境内干流长 179.7km, 流经莱西、平度、即墨、胶州、城阳, 于胶州市码头村南入胶州湾。主要支流有芝河、小沽河、五沽河、流浩河、猪洞河、南胶莱河、胶河、墨河、洙河、落药河、云溪河等。流域面积 4850.7km², 占全市总面积的 45%。本文依据 2006—2012 年大沽河流域监测数据, 对其水质现状及变化趋势进行分析评价, 以为环境保护管理部门执法提供基础数据和技术支持。

1 监测范围及评价内容

1.1 监测范围

青岛市环境监测中心站组织对大沽河干流及其主要支流水质开展了例行监测, 其中在干流布设了西巨家、马连庄、早朝、江家庄、后沙湾庄、青平公路桥、移风坝、麻湾桥、斜拉桥 9 个控制断面, 在芝河、小沽河、五沽河、流浩河、猪洞河、南胶莱河、胶河、墨河、洙河、落药河、云溪河、桃源河 12 条主要支流布设了 16 个控制断面。

1.2 监测项目及频次

监测项目为《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)^[1]中表 1 和表 2 的 29 个项目。其中大沽河干流马连庄、江家庄、麻湾桥、斜拉桥为省(国)控断面, 每月监测 1 次; 干流的其余断面及支流各断面每年枯、丰、平水期各监测 2 次。

收稿日期: 2013-10-21

作者简介: 曹正梅 (1972-), 女, 高级工程师, 硕士研究生, 主要从事环境质量评价。

1.3 现状评价

水质类别评价采用单因子评价法; 定性评价采用《地表水环境质量评价方法》(试行); 综合评价采用综合污染指数法, 根据青岛市水环境现状, 筛选出高锰酸盐指数、五日生化需氧量、氨氮、硝酸盐、石油类、总磷、氟化物、硫酸盐、化学需氧量、挥发酚、汞、铅、镉 13 项指标作为综合污染指数的评价指标。综合污染指数计算方法如下:

$$P_j = \sum_{i=1}^n P_{ij}; P_{ij} = C_{ij}/C_{io}$$

式中: P_j —— j 断面水污染综合指数;

P_{ij} —— j 断面 i 项污染指标的污染指数;

C_{ij} —— j 断面 i 项污染指标的年平均值;

C_{io} —— i 项污染指标评价标准采用地表水 III 类标准。

1.4 趋势评价

变化趋势分析采用 Spearman 秩相关系数法, 时间周期为 2006—2012 年, $W_{p(0.05)} = 0.714$, $r_s > W_p$ 表明变化趋势有显著意义, $r_s \leq W_p$ 表明变化趋势没有显著意义。

1.5 评价标准

评价标准执行《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)。

2 现状及趋势分析

2.1 大沽河干流

根据《青岛市人民政府关于印发青岛市水功能区划的通知》^[2], 大沽河干流 9 个控制断面中, 西巨家、马连庄、江家庄、后沙湾庄、移风坝、青平公路桥、麻湾桥属饮用水源区, 执行地表水 III 类

标准；早朝属农业用水区，执行V类标准；斜拉桥属工业用水区，执行IV类标准。

2.1.1 2012年现状

大沽河干流9个断面的功能区达标率为100%，与上年持平。其中，II类断面2个，III类断面6个，达到或好于III类标准的断面比例为88.9%，水质状况良好。与上年相比，早朝断面水质好转，其余断面水质保持稳定。

从综合污染指数看，早朝断面最高，西巨家最低。从不同水期看，多数断面综合污染指数呈丰水期>枯水期>平水期。干流各断面综合污染指数比较见图1。

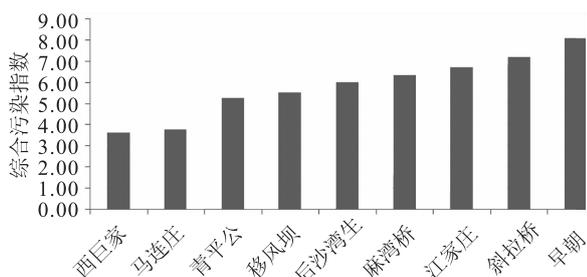


图1 大沽河干流各断面综合污染指数比较

2.1.2 变化趋势

2006年、2008年，大沽河干流功能区达标率分别为77.8%和88.9%，自2009年起均为100%。大沽河干流水质综合污染指数2006年最高，2010年最低，秩相关系数为-0.179^[3]，未达到显著水平，表明干流水质基本保持稳定。大沽河干流综合污染指数年际变化见图2。

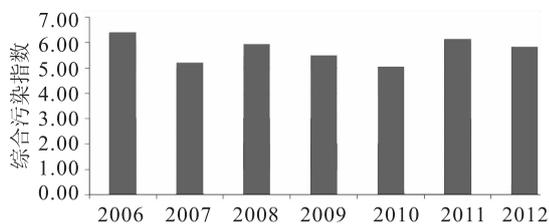


图2 大沽河干流综合污染指数年际变化

2.2 大沽河主要支流

2.2.1 2012年现状

大沽河12条支流16个断面中，II类断面3个，III类断面5个，水质为轻度污染。将水质超过III类标准的指标按其断面超标率大小排列，主要污染指标为五日生化需氧量、化学需氧量、氟化物，断面超标率分别为31.2%、31.2%、18.8%。

按功能区评价，达标率为68.8%。芝河、小沽河、五沽河、流浩河、南胶莱河、胶河、墨水河

(胶州)、洙河、云溪河中上游水质达标。落药河、猪洞河、桃源河、云溪河下游水质不达标。与上年相比，达标率下降6.2个百分点。其中芝河、小沽河、落药河、五沽河、流浩河、南胶莱河、胶河、墨水河(胶州)、云溪河、桃源河、洙河上游水质保持稳定，猪洞河、洙河下游水质下降。

从综合污染指数看，桃源河、云溪河中下游、洙河下游、猪洞河较高，污染相对较重；洙河上游最低，水质最好。支流各断面综合污染指数比较见图3。

从污染较重河流(桃源河、云溪河、洙河下游)不同水期综合污染指数来看，桃源河和洙河下游呈丰水期>平水期>枯水期；云溪河由于贯穿胶州城区，受农业面源、降水因素影响较小，枯水期>丰水期>平水期。各水期综合污染指数比较见图4。

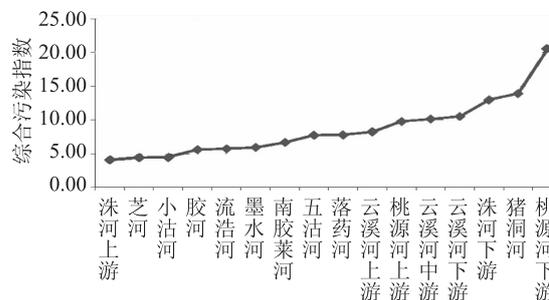


图3 大沽河支流各断面综合污染指数比较

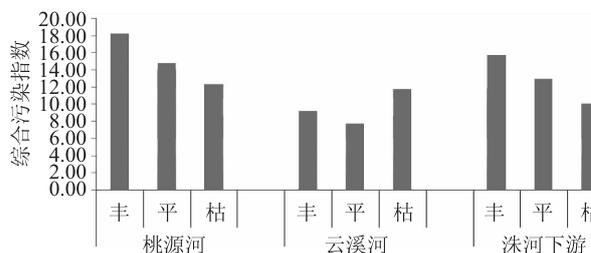


图4 污染较重支流各水期综合污染指数比较

2.2.2 水质变化趋势

2006—2012年，芝河、小沽河、五沽河、流浩河、胶河、洙河水水质总体保持稳定，均达到相应水环境功能区要求；南胶莱河、猪洞河、落药河、云溪河不能稳定达标；桃源河污染较重，水质不达标。

大沽河支流功能区达标率为56.2%~81.2%，其秩相关系数为0.857，达到显著水平，表明大沽河支流功能区达标率总体逐年升高，水质呈改善趋势。

对污染较重的桃源河、云溪河、洙河下游的综

合污染指数按秩相关系数评价, 桃源河年际变化不显著, 污染没有明显减轻, 云溪河、洙河下游显著降低, 污染明显减轻。污染较重河流综合污染指数年际变化见图5。

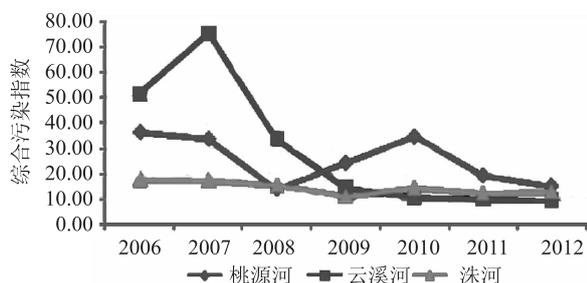


图5 污染较重河流综合污染指数年际变化

3 存在的主要问题

大沽河流域内干流水质良好, 支流为轻度污染, 水质不达标或污染相对较重的河段主要为猪洞河、落药河、桃源河及云溪河下游。污染原因分析如下: 大沽河干流一级支流落药河、二级支流猪洞河主要是受农村生活源及农业面源影响, 导致水质不达标; 由于汇区内企业排放废水不能稳定达标且沿岸大量生活污水未经处理直接排入河道, 导致桃源河污染较重; 由于污水管网不配套、截污不完

善、污水处理能力不够, 存在污水溢入河道现象, 导致云溪河下游水质不能稳定达标。

4 建议及对策

扎实推进大沽河流域, 特别是干流一级支流落药河、二级支流猪洞河汇水流域内重点镇、村庄的污水收集治理。严格畜禽养殖环境管理, 深入推进畜禽养殖污染治理, 积极发展生态农业, 科学施用肥料, 严格控制农药污染, 减少农村地区各类污水直接排入河道的现象, 努力改善农村水环境质量。

强化企业污水排放的日常监测和监管, 确保企业污水集中收集或污水处理设施稳定正常运行, 确保企业生产废水稳定达标排放; 加强沿岸生活污水的收集、处置, 减少污水排放量, 减轻对河道的污染。

继续推进对流经城区污染较重河流的截污工程, 督促尽快启动新污水处理厂建设; 选择合适地点开展河流生态化治理试点, 建设截蓄导用工程, 增加河道生态流量。

参考文献:

- [1] GB3838-2002, 地表水环境质量标准 [S].
- [2] 青岛市人民政府. 关于印发青岛市水功能区划的通知 [Z]. 青政发(2003)43号.
- [3] 地表水环境质量评价方法(试行) [S].

Analysis of Development Trend and Status of Water Quality of Dagu River

CAO Zheng-mei, Zhang Tao, Qi Liang

(Environmental Monitoring Centre Station of Qingdao, Shandong Qingdao 266003 China)

Abstract: The monitoring data of water quality of Dagu River showed that the water quality of the mainstream of Dagu River in 2012 was generally good, and the compliance rate of functional zone was 100%, the comprehensive pollution index of most monitoring sections had the trend for wet season > dry season > normal season. The water quality of the main branches of Dagu River was at the light pollution level, and the pollutants were biochemical oxygen demand, chemical oxygen demand, fluoride. The compliance rate of functional zone was 68.8%, and from the comprehensive index of different water period for the rivers which were heavily polluted, Taoyuan River and the downstream of Zhu River had the pollution trend for wet season > normal season > dry season. Yunxi River flowed through the city area of Jiaozhou, which was lightly influenced by agricultural area - source pollution and precipitation, and had the trend for dry season > wet season > season. From 2006 to 2012, the water quality of mainstream of Dagu River was kept steadily, and the water quality of the main branches of Dagu River has been improving.

Key words: basin; water quality; status; trend; Dagu River; Qingdao

镇雄县乌江水系郭家河流域污染现状调查及总量预测分析

黄 梅, 李宗全, 郑绍武, 黄 芳
(镇雄县环境科研监测站, 云南 镇雄 657200)

摘 要: 对郭家河流域进行系统的数据收集、实地调查、污染因子监测, 并通过总量预测分析, 掌握境内乌江水系郭家河流域各污染源, 确定流域水质超标主要原因, 提出针对性的保护措施。

关键词: 流域; 现状; 调查; 总量; 预测; 郭家河; 乌江水系; 镇雄

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0045-04

1 基本概况

1.1 郭家河上游水体组成

郭家河源出镇雄县乌峰山北麓称马跃河, 左纳木纳湾溪水至毡帽营称沱洛河, 经顶拉至石场坝称以头河, 至万年桥右纳沱泊河后称纳冲河, 经中屯镇平坝、柳林至郭家河马鞍山出境入贵州。县境河长 33.6km, 县境流域面积 160km², 多年平均水资源量 0.768 亿 m³。

郭家河上游水体由各集雨区域形成的径流、溪流水、煤矿废水、流域生活污水等组成。出境水总量枯水期 9.56 万 m³/d。丰水期 21.41 万 m³/d, 其中, 丰水期煤矿开采废水总量为 0.932 万 m³/d, 占出境水总量的 4.4%; 县城生活污水排放量为 2.59 万 m³/d, 占出境水总量的 12.1%; 郭家河花鱼洞水量为 8.16 万 m³/d, 占出境水总量的 38.1%;

其余为流域内溪流水、上游历史开采遗留小煤窑产生的废水、农村生活污水、农田径流等, 占总量的 44.6%。枯水期煤矿开采废水总量为 0.932 万 m³/d, 占出境水总量的 9.7%; 县城生活污水排放量为 2.28 万 m³/d, 占出境水总量的 23.8%; 郭家河花鱼洞水量为 5.17 万 m³/d, 占出境水总量的 54.1%; 其余为流域内溪流水、上游历史开采小煤窑产生的废水、农村生活污水、农田径流水等, 占总量的 12.4%。

1.2 郭家河出境水质现状

据镇雄县环境科研监测站历年对郭家河出境断面的水质监测结果, 对照《地表水环境质量标准》Ⅲ类标准要求, 郭家河出境水体中主要超标因子有: COD_{Cr}、BOD₅、氨氮、石油类、总磷、粪大肠菌群, 详见表 1。

表 1 郭家河出境监测断面近 5 年主要污染物监测统计表

(mg/L)

	2009 年		2010 年		2011 年		2012 年		2013 年	
	枯水期	丰水期								
COD _{Cr}	(10)	(10)	(10)	17	32	(10)	(10)	18	28.20	16.7
BOD ₅	18.0	2.00	22.0	7.00	5	4	2	3	12	2
氨氮	4.52	1.330	2.260	1.670	4.10	1.303	1.690	1.680	2.03	0.863
石油类	0.750	0.566	0.446	0.084	0.937	0.576	0.382	0.077	0.284	0.078
总磷	0.087	0.130	0.037	0.058	0.087	0.150	0.052	0.072	0.112	0.127
粪大肠菌群/(个/L)	24000	24000	24000	3500	4700	24000	24000	24000	24000	24000

2 调查目的、技术路线

2.1 目的

根据现状调查数据, 拟在郭家河上游镇雄县城生活污水、现有煤矿废水污染物达标排放的基础

上, 计算郭家河出境水体主要污染物总量, 对照地表水环境质量标准 (GB3838-2002) 中Ⅲ类水体功能进行环境容量分析。

2.2 技术路线

对郭家河上游各主要支流进行流量调查, 主要污染物削减效果监测, 计算上游污水处理厂达

标排放量、煤矿废水达标排放量及农村生活、农田径流污染物入河量以及上游水污染物排放总量、自净削减量、水体主要污染物残存量，并根据《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中Ⅲ类水体主要污染物最高允许量，核查出境水水质达标情况。

3 郭家河流域主要水环境污染源

3.1 工业企业污染

包括现已整合关闭的示范二厂、雄河、林沟及原有小煤窑持续产生的矿井废水，现有杨家沟、兴斌、毡帽营、新厂、周家沟、兴源、大成、和顺、融安、久源、狮子山、大顺、张家院、正在建设的柳林煤矿产生的废水和矸石淋滤液等14家煤矿污染；以及氧气、乙炔气生产厂，集雨区域内华电镇雄电厂灰场影响。

3.2 县城生活污水、生活垃圾影响

县城生活污水汇入造成严重污染，县城垃圾填埋场、旧府县城垃圾原堆放场淋滤液也产生一定的污染影响。

3.3 农村生活污染及农业面源污染

除县城污水总排口上游涉及到的乌峰镇五谷、上街两个村外，郭家河上游流域还涉及乌峰镇小河、毡帽营、松林湾、陈贝屯、旧府、高山6个村共计7.5万人、塘房镇顶拉村10458人、中屯镇坪坝村11000人、柳林村10001人、郭家河村10400人、泼机鹿角村9970人。农村人口共计12.683万人。农村生活污水、生活垃圾和农业面源污染都对郭家河流域水体产生不同程度的影响。

4 郭家河河流水流量调查

郭家河各断面水量调查统计见表2。

表2 郭家河河流水流量调查统计表 (万 m³/d)

断面名称	丰水期流量	枯水期流量
生活污水	2.592	2.278
以头河下游(与县城污水交汇处)	4.75	1.74
平坝河污水处理厂排口	7.37	4.02
郭家河花鱼洞汇入前	13.24	4.39
郭家河花鱼洞	8.16	5.17
郭家河出境水(贵州拉罗田坝)	21.41	9.56

5 郭家河上游流域污染物排放量计算结果

5.1 县城污水处理厂达标排放量计算

县城污水达《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中一级B标准，主要污染物排放量核算见表3。

表3 县城污水处理厂达标排放

指标	达标排放标准 /(mg/L)	丰水期排放量 /(kg/d)	枯水期排放量 /(kg/d)
COD _{Cr}	60	1555.2	1366.7
氨氮	8	207.4	182.2
石油类	3	77.8	68.3
BOD ₅	20	518.4	455.6
SS	20	518.4	455.6
T-P	1	25.9	22.8

5.2 煤矿废水污染物达标排放量计算

郭家河上游流域煤矿废水排放量0.932万t/d, 279.6万t/a, 煤矿废水污染物实测数据达标排放量COD_{Cr}: 101.1kg/d; 氨氮: 7.26kg/d; 石油类: 3.47kg/d; BOD₅: 6.74kg/d; SS: 90.2kg/d。

5.3 农村生活污染及农业面源污染源强计算

实地调查乌江水系马尿河、木纳湾至郭家河流域共有人口12.683万人, 人均耕地0.5亩, 共有耕地6.342万亩。根据中国环境科学研究院《全国饮用水水源地环境保护规划培训讲义》有关源强系数进行计算。

(1) 农村生活污染源源强系数。流域农村生活污水排放量为1.015万t/d, 370.5万t/a, 农村生活污染物排放量为: COD_{Cr}: 2.08t/d, 759.2t/a; 总氮: 0.634t/d, 231.4t/a; 总磷: 0.056t/d, 20.4t/a; 氨氮: 0.507t/d, 185.2t/a。

(2) 农田径流污染物流失源强系数。标准农田源强系数为COD_{Cr}10kg/亩·a, 氨氮2kg/亩·a。根据坡度修正、土壤类型修正、化肥施用量修正、降水量修正(源强系数总体修正值为1.40)。COD_{Cr}: 887.9t/a; 氨氮: 177.6t/a。

查阅国家环保总局关于印发《主要水污染物总量分配指导意见》的通知以及环境规划水容量相关资料, 本次调查入河系数按照1 < L ≤ 10km, 入河系数取0.9; 入河系数修正以通过未衬砌明渠入河, 修正系数取0.6~0.9, 本次修正系数取0.8; 温度修正系数按照气温在10℃和30℃之间时, 入河系数乘以0.8~0.95, 本次取值为0.9。以上污染物入河系数总体修正值为0.65。污染物排放入河量按系数0.65修正后计算。修正后农村生活污水入河量为: COD_{Cr}: 1352kg/d; NH₃-N: 329.6kg/d; T-P: 36.4kg/d。农田径流污染物入河量为: COD_{Cr}: 1581.2kg/d; NH₃-N: 316.3kg/d。

5.4 郭家河上游流域主要污染物排放量统计

由表4可知, 煤矿废水经达标排放后占郭家河上游流域主要污染物总量比例极低, 郭家河上游主要受县城生活污水污染、农村生活污染及农田径流污染。

表4 郭家河上游流域主要污染物排放量统计汇总表

	煤矿废水	县城污水处理厂		农村生活污染	农田径流污染	合计	
		枯水期	丰水期			枯水期	丰水期
COD _{Cr}	101.14	1366.7	1555.2	1352	1581.2	4401	4589.5
NH ₃ -N	7.26	188.22	207.36	329.6	316.3	841.4	860.6
BOD ₅	6.70	455.6	518.4	/	/	462.3	525.1
石油类	3.47	68.33	77.76	/	/	71.8	81.23
SS	90.16	455.6	518.4	/	/	545.8	608.6
T-P	/	22.78	25.92	36.4	/	59.18	62.32
备注	达标排放量	达标排放量		按源强系数计算并修正	按源强系数计算并修正		

6 自污水处理厂以下至郭家河水体自净效果

丰水期水体自净能力最佳, 镇雄县环境科研监测站于2013年6月19日在污水处理厂以下(平坝河)及郭家河花鱼洞水未汇入之前设置断面进行监测, 河段长度9.0km。主要污染物监测结果及削减见表5。

表5 主要污染物浓度及削减量计算 (mg/L)

	平坝河控制断面污染物浓度	郭家河削减断面污染物浓度	污染物浓度自净效果计算/%	污染物总量削减率/%
COD _{Cr}	36	12	66.7	40.1
NH ₃ -N	14.1	4.77	66.2	39.2
石油类	1.10	0.596	45.8	2.6
BOD ₅	24	6	75	55.1
SS	337	329	2.4	-75.4
T-P	0.252	0.043	83	69.4

监测期间属于镇雄境内降水丰富、水体自净能力最佳时期, 河流主要污染物经稀释后, 污染物浓度明显降低。为便于对照出境水体中污染物最高允许总量(按照Ⅲ类水体标准计算), 本次调查以污染物总量削减率进行核算。

本次监测水体削减断面设置位于郭家河花鱼洞出水且下游电站分水之前, 水体自净测算距离为9.0km, 至出境断面2.0km。花鱼洞出水汇同上游部分河流水由电站排水后汇入郭家河出境水体, 出境距离仅0.7km, 水体有明显的稀释作用, 且由于花鱼洞水质极好, 其水中污染物量忽略不计。

7 郭家河出境水体按照Ⅲ类水功能计算纳污容量

郭家河出境水体按照《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中Ⅲ类水功能计算主要污染物纳污容量, 见表6。

表6 郭家河出境水体Ⅲ类水功能纳污容量

指标	地表水Ⅲ类标准/(mg/L)	枯水期容量/(kg/d)	丰水期容量/(kg/d)	备注
COD _{Cr}	20	1991.2	4281.5	
氨氮	1	95.6	214.1	枯水期流量:
石油类	0.05	4.78	10.7	9.56万m ³ /d;
BOD ₅	4	382.2	856.3	丰水期流量:
T-N	1	95.6	214.1	21.41万m ³ /d
T-P	0.2	19.1	42.8	

8 调查分析计算结果

调查考虑到削减监测断面至出境断面有2.0km, 对污染物削减在河长距离上加以修正, 污染物削减修正系数为1.2(11/9)。污染物削减量修正数据见表7。

由表7可知COD_{Cr}枯水期超标; NH₃-N、石油类枯水期、丰水期均超标。其中, 石油类枯水期最大超标14.6倍。

表7 调查分析计算结果汇总表

(kg/d)

污染物名称	上游污染物排放量		削减量		残存量		出境Ⅲ类水体最高允许量		预测结果	
	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期
COD _{Cr}	4401	4589.5	2117.8	2208.5	2283.2	2381	1911.2	4281.5	超标	达标
NH ₃ -N	841.4	860.6	395.8	404.8	445.6	455.8	95.56	214.1	超标	超标
石油类	71.8	81.23	2.24	2.534	69.56	78.7	4.778	10.7	超标	超标
BOD ₅	462.3	525.1	305.7	347.2	156.6	177.9	382.2	856.3	达标	达标
SS	545.8	608.6	/	/	/	/	/	/	/	/
T-P	59.18	62.32	49.29	51.9	9.89	10.42	19.11	42.82	达标	达标

注: 地表水环境质量标准中悬浮物未列入考核指标, 没有达标与否的计算依据。

9 调查分析结论

根据调查分析计算结果,乌江水系郭家河上游在污水处理厂达标排放、上游煤矿废水全部达标排放的情况下,由于上游汇入的稀释水量较少,以及流域内水土流失、农村生活、农业面源污染,加之河道历年沉积淤泥影响,郭家河出境水体在丰水期仍然会存在 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、石油类超过地表水Ⅲ类标准;枯水期仍然会存在 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、石油类超过地表水Ⅲ类标准;石油类枯水期最大超标14.6倍。

10 超标原因及保护措施

10.1 县城生活污水

县城生活污水达《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级B标准后排放。其主要污染物达标排放量占流域总量的比例分别为: COD_{Cr} : 31.05% ~ 33.89%; $\text{NH}_3 - \text{N}$: 22.37% ~ 24.09%; 石油类 95.17% ~ 95.73%。由此可知,县城生活污水即使达标排放后,其主要污染物所占比例仍然较高,尤其石油类是对下游水体超标贡献最大的污染因子。污水处理厂应保持正常运行,并加大对县城生活污水的处理效率。

10.2 农村生活及农业面源污染

郭家河上游流域共有人口12.683万人,耕地6.342万亩,整个流域河长33.6km,农村住户分

散,农村生活污水无法集中收集处理。污染物入河量按系数0.65修正后,主要污染物排放量占流域总量的比例分别为: COD_{Cr} : 63.91% ~ 66.65%; $\text{NH}_3 - \text{N}$: 75.05% ~ 76.76%。可见,农村生活及农业面源污染是造成郭家河出境水体超标的主要原因。应对流域内居民进行环境保护宣传,提高居民环保意识。

10.3 河道淤泥

现场调查过程中发现平坝河至郭家河水体发黑、发臭,河道历年沉积的污泥较多,枯水季节尤其明显,雨水季节经冲刷后仍残留部分淤泥,厚度达0.2m~0.7m,洪水期或暴雨季节河道内底泥经雨水冲刷进入水体造成水中污染物浓度超标。削减断面监测结果表明:平坝河至郭家河水体中SS浓度300mg/L,SS浓度无下降趋势。相关部门应适时组织对河道进行保洁。

参考文献:

- [1] GB20426-2006, 煤炭工业污染物排放标准 [S].
- [2] GB18918-2002, 城镇污水处理厂污染物排放标准 [S].
- [3] GB3838-2002, 地表水环境质量标准 [S].
- [4] 中国环境科学研究院. 全国饮用水水源地环境保护规划技术培训讲义 [Z]. 2013.
- [5] 国家环境保护总局. 主要水污染物总量分配指导意见环发[2006]189号 [Z].

Pollution Status Quo Investigation and Total Load Forecast of Guojiahe Basins of Wujiang River System in Zhenxiong County

HUANG Mei, LI Zong-quan, ZHENG Shao-wu, HUANG Fang

(Zhenxiong County Environmental Monitoring Station, Zhenxiong Yunnan 657200 China)

Abstract: Data collection, field investigation and pollution monitoring have been carried out for Guojiahe Basin. Through the total load forecast analysis, various pollution sources and the pollution factors were identified for the basin which belongs to the Wujiang River System. The corresponding protection measures are put forward.

Key words: basin; status quo; investigation; total load; forecast; Guojiahe; Wujiang River System; Zhenxiong

腾冲北海湿地资源现状及其保护对策措施研究

赵庆娟, 杜良梅

- (1. 云南省水文水资源局保山分局, 云南 保山 678000;
2. 云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

摘要: 研究了北海湿地的自然环境、生态功能、资源现状, 分析了湿地资源减少与退化的主要原因, 结合社会需要, 提出了北海湿地生态保护对策与措施。

关键词: 北海湿地; 资源; 退化; 现状; 对策; 腾冲

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0049-04

湿地与森林、海洋并称为全球三大生态系统, 湿地生态系统是指介于水、陆生态系统之间的一类生态单元, 其生物群落由水生和陆生种类组成, 物质循环、能量流动和物种迁移与演变活跃, 具有较高的生态多样性、物种多样性和生物生产力, 具有保护水源、净化水质、蓄洪防旱、调节气候和维护生物多样性等重要生态功能。健康的湿地生态系统是国家生态安全体系的重要组成部分和经济社会可持续发展的重要基础。因此保护湿地, 对于维护生态平衡, 改善生态状况, 实现人与自然和谐, 促进经济社会可持续发展, 具有十分重要意义。

1 湿地资源现状

腾冲北海湿地自然保护区地处保山市腾冲县中部山区, 属伊洛瓦底江流域大盈江水系, 北纬 $25^{\circ}06'42'' \sim 25^{\circ}08'38''$, 东经 $98^{\circ}30'30'' \sim 98^{\circ}34'50''$, 地处高黎贡山西坡的浅割中山地貌地带, 为典型的亚热带火山熔岩堰塞湖沼泽湿地。年平均气温 14°C , 最高气温 31°C , 最低气温 -3°C , 有霜期 110d, 多年平均降雨量 1740mm, 多年平均日照 2153h。是 1994 年 12 月国家首批公布的全国三十三处国家重点保护湿地之一, 云南省唯一的国家湿地保护区, 西南唯一的典型的高原火山熔岩堰塞湖沼泽湿地。保护区面积 16.29km^2 , 北海面积 0.46km^2 , 其中水面面积 0.146km^2 , 海排面积 0.32km^2 。北海边海口村农民主要产业为农业和手工业, 农业又以传统种植业为主, 手工业主要为编草席、编斗笠、打竹笋、编溪笼、石活与木活。

1.1 北海湿地是蓄水调洪的巨大贮库

每年汛期洪水到来, 湿地以其自身的容积、深厚疏松的底层土壤(沉积物)蓄存洪水, 形成了天然的蓄水水库, 起到分洪削峰、调节水位的作用。正常情况下, 可蓄约 1600万 m^3 的洪水, 对北海流域起着蓄水兴利、缓洪滞洪的作用, 是大盈江水量调节的重要枢纽, 对北海、马站、芒棒、小西、曲石等乡镇的工业、农业、生产及生态用水起到十分重要的作用。

1.2 北海湿地是重要的集中式供水水源地

北海湿地之水是生产、生活用水的重要来源, 是腾冲县重要集中式供水水源地之一。其通过渗透补充地下蓄水层的水源, 对维持周围地下水的水位、保证持续供水具有重要作用。

1.3 北海湿地是北海流域生态环境的优化器

湿地通过蒸腾作用能够产生大量水蒸气, 不仅可以提高周围地区空气湿度, 减少土壤水分丧失, 还可诱发降雨, 增加地表和地下水资源。据调查, 北海湿地周围的空气湿度比远离湿地地区的空气湿度要高 $5\% \sim 20\%$, 降水量相对也多, 有助于调节区域小气候, 优化自然环境, 对减少风沙、干旱等自然灾害十分有利; 同时北海湿地还具有通过水生植物的作用, 以化学、生物过程, 吸收、固定、转化土壤和水中营养物质含量, 降解有毒和污染物, 净化水体, 消减环境污染的重要作用。

1.4 北海湿地是重要的物种资源库

腾冲北海湿地生物资源十分丰富。据调查统计, 有国家级水生保护植物 5 种、国家级保护树种 9 种, 28 种鸟类被分别列入中国和全球重要鸟类保护名录, 亚洲 57 种濒危鸟类中, 北海湿地内就有 12 种, 占 21% , 是难得的野生动植物富集地和自

收稿日期: 2013-10-21

作者简介: 赵庆娟 (1973-), 女, 本科毕业, 工程师, 主要从事水环境监测与评价工作。

然生态系统。生物资源主要有植物108科,250个属,347种维管束植物,其中有国家一级保护植物莼菜,国家二级保护植物鸢尾兰、鹅毛玉凤花等。国家级保护树种有银杏(*Gingobiloba*)、云南红豆杉(*Taxusyunnanensis*)、秃杉(*TaiwaniaCryptomerioides*)、喜树(*Camptothecaacuminata*)、水青树(*Tetra2centronsinese*)、木莲(*Manglietiasp1*)、红花油茶(*Camelliareticulata*)、香叶树(*Linderacommunis*)、滇润楠(*Machilusyunnanensis*)等。其他乡土特有树种如滇秋(*Catalpafargesiifl duclouxii*)、滇木荷(*Schimanoronhae*)等虽未列入国家保护树种行列,但也应作为优先保护的珍稀乡土特有树种。这些物种不仅具有重要的经济价值,还具有重要的生态价值和科学研究价值。

1.5 北海湿地具有丰富的自然旅游资源和人文旅游资源

北海湿地保护区四面环山,大片漂浮于水面的陆地水草繁茂,根交错在一起,日复一日,年复一年,旧草腐烂,新的长在腐烂的草根上,形成良性生态循环,最后整片整片的草甸各自浮在水面上,宛如一个个小草岛,北海兰开放的季节景色更是美不胜收。随着旅游业的发展,腾冲北海湿地成为中国西南地区理想的旅游胜地,是腾冲SPA康乐园的重要组成部分,被誉为腾冲县城的“后花园”。

2 湿地资源减少与退化的主要原因分析

湿地减少退化的原因主要有湿地被人工排水、围湖造田、疏浚河道、筑堤建坝,人为施用化肥、农药等污染;被动物过度啃噬、被家庭等排放的污染物、污水所污染;周围坡地森林植被的破坏导致泥石流和水土流失也加速了对湿地的侵蚀,使北海湿地的生态系统功能降低,生物多样性损坏严重。

2.1 政府的无序管理导致湿地减少与退化

腾冲北海湿地的管理大致分为三个阶段。第一阶段为1953年以前,第二阶段为1953—2000年,2000年以后为第三阶段。

在第一阶段中,北海湿地按家户划归各家管理。每户人家拥有所属范围内自然资源的获取与使用权,从别人管辖范围内获取资源一般需要首先征得主人的同意或是付给相应的经济补偿。总体来说,这一阶段由于获取的资源形式比较初级,个人所需资源有限,多占无益,因此村民对资源的占有较为平均,前述规矩执行起来并不严格,越界的情况时有发生,也多不追究。

1953年,湿地收归公有,管理权由私人移交

生产队,但具体分配并未发生根本性变化,资源的管理利用仍基本处于平均的状态。这个阶段中最值得注意的事件是1975—1976年的围湖造田及草坝田的分配。1975年,双海大队在“农业学大寨”热潮的冲击下通过挖深拉直中沟使北海水面下降,从而在草排上造田,这些草坝田于1976年1月被分配给各生产队进行耕种,据双海村现存资料,当时双海大队共开荒312.8亩,分配到各队的共281亩。这些田中的大部分只耕种了3—5年,如今绝大部分恢复为草排。

2000年12月,腾冲县环保局、县旅游局与北海乡政府联合组建了腾冲北海湿地生态旅游发展公司,湿地的管理权再次发生转移,关于北海湿地的权属及管理被确定为:北海湿地的水域、河流、草地属于国有,行政主管部门为县环保局,由旅游公司进行具体管理,至于草地周围的农田,若农户持有家庭联产承包合同等合法凭证,则确认为集体承包土地,反之,则视为国有土地,此后政府向村民购买了湿地景区靠公路一段田地,同时北海公司与双海村委会签订了《关于合理解决北海湿地保护区现存问题协议书》,双方商定由公司在其正常经营年限内每3年付给北海乡政府一定的资金作为补偿,目前为止,北海湿地外围还剩约150亩田地尚未被征收。随着旅游公司的建立,吸引了全国各地无数的游客到北海湿地观光旅游,而政府对旅游业的管理又不到位,促使当地一些环保意识薄弱的居民铤而走险,在湿地内搭建游船,开办农家餐馆,向游客出租雨鞋,低价私带逃票的游客从田埂小路进入湿地,践踏草排,使得部分草排变成了泥排,时间久了,导致湖泊沼泽化,水生植物死亡,这样既蕴藏着安全隐患,又严重影响了湿地生态环境,扰乱了旅游秩序。

2.2 森林覆盖率低下,水土流失加剧

20世纪40年代以来,北海湿地保护区面山森林植被遭受严重破坏,目前森林覆盖率只有21.3%。根据实地考察,野生动植物栖息地及种类不断减少。森林覆盖率低下,水土流失加剧使得湿地面山植被退化严重,湖体淤积严重,湿地面积不断减少,开发成本不断增加。

2.3 外来物种入侵,导致湿地生境改变

近年来,随着紫茎泽兰(*Eupatoriuncoelestinum*)和水葫芦(*Eichhorniacrassipes*)等外来有害杂草的大量侵入,湿地原生生境已发生改变,加之外来鱼种的人工养殖导致本地鱼种大幅度减少,导

致北海湿地原生种群或物种流失严重。此外,还存在偷猎候鸟、采挖稀有植物的现象,如从20世纪50年代至70年代,村民对野生禽类和鱼类无节制的捕猎使得“野鳧数千”的景观成为历史,湿地湖区鱼类也由原来的28种减少到2005年的7种,曾经以鲜美著称的北海鱼更是难觅踪迹。如不加强对北海湿地资源与环境的有效保护,湿地野生动植物将面临栖息地丧失、种群数量减少和生物多样性流失严重的威胁。

2.4 旅游开发过度、湖泊水质受到污染

北海湿地独特的旅游景观常年对外开放,游客人数大大超过其承载量。例如2000年前后,村民率先在湿地内搭建游船,开办农家餐馆。此后,虽然政府进行了一系列整治,对湿地进行统一管理,拆除了草排内所有违章建筑,并将湿地景区内私人经营的项目全部撤出,但是景区外的餐馆有增无减。截至2006年8月,北海湿地景区外已有餐馆21家,凉粉铺2家,音像服务部1家。这些店铺全部为海口村民开设,服务对象都为景区游客。由于北海湿地面积小、环境容量低,过度的旅游开发和其他人为活动对湿地生态系统起到了明显的干扰和破坏作用。据保山市水环境监测中心2013年对北海水体水质监测数据,按照《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)进行评价,得出所监测项目氨氮和总磷超标,超标倍数分别为0.10、0.22倍,其余项目为I~III类标准。评价结果表明北海湿地现阶段水质已受污染。随着人口增长、农业生产和旅游产业的发展,必将导致北海湿地水质的污染及营养化,如在开发和保护中忽视这一问题,北海湿地的景观、资源特色会逐步消失。

3 北海湿地生态环境综合保护对策与措施

3.1 主要对策

根据自然保护区的自然地理特征和具体情况科学划分保护功能区划,依据《中华人民共和国自然保护区管理条例》和《云南省自然保护区管理条例》实施管理。

(1)核心区:北海湖滨带和湖盆浅水区,北海湿地除汇水区的南部外,周围汇水区包括东北部的青海湖盆及其汇水区,面积384.5hm²,禁止任何人进入自然保护区的核心区。

(2)缓冲区:北海汇水面山上部核心区下部的森林植被分布区,青海湖东面、南面汇水面山森林植被分布区,面积236.4hm²,不得建设任何生产设施。

(3)实验区:北海湖滨带以外的湖岸陆地部分,包括较为平缓的西面汇水坡面和水位控制线内的出水口下游区域,农耕地及村寨所在地,目前已经存在的道路和旅游景点区域,青海湖盆东部、南部汇水区以外的区域,面积1008.1hm²。不得建设污染环境、破坏资源或者景观的生产设施;建设其他拟建工程,其污染物排放不得超过国家和地方规定的污染物排放标准。对已经建成的设施,其污染物排放超过国家和地方规定的排放标准的,限期治理,造成损害的,采取补救措施。

3.2 具体措施

3.2.1 保护工程

保护工程主要包括地质灾害预防治理工程和面山小流域绿化工程两大内容。

地质灾害预防治理工程是对小弯子泥石流沟、滚白牛泥石流沟进行工程措施和生物措施结合的综合治理,对海口冲子沟和白果园沟侧重生物工程措施。

面山小流域绿化工程是在北海湿地保护区面山12.24km²范围内,适宜植树造林的荒山、荒草地、退耕还林的耕地及原泥石流治理区的绿化。面山生物工程技术方案以封山育林、植树造林为主,主要营造水土保持和水源涵养林。

3.2.2 环境工程

(1)临水村落环境治理工程:对临水村落农村生活、生产产生的废水、固废,遵循无害化、减量化、资源化的原则进行治理。对垃圾的处理主要是建设垃圾房,对垃圾进行集中收集,并由北海行政村负责派专人定期运送至腾冲垃圾填埋场。在进垃圾房前,先分拣出有回收利用价值的废品,有机的垃圾进入沼气池,达到资源化利用的目的。对柴营、海口、邵营、大营4村落居民粪便处理主要进入沼气池,实施“一池三改”工程,即沼气池的建设与厨房、农户厕所的改造一起进行。畜禽粪便的收集主要是进入沼气池,沼渣、沼液可以作为有机肥还田。村落的污水则采用管道进行收集,建设处理站进行。在人群集中的地方推广生物净化公厕,对于农田固废推广双室堆沤肥系统。

(2)沿湖截污及处理工程:对北海湿地周围的海口、柴营、邵营、大营村等共4个村的生活污水和地面初期雨水进行收集后送入下游污水处理厂进行处理,出水排入北海湿地下游河道,达到污水处理厂排放标准一级A标准。

(3)暴雨沉淀池工程:暴雨沉淀池工程主要

是对4条主要汇入北海湿地的冲沟,北海村冲沟、柴营村冲沟、邵营村冲沟、大营村冲沟,设置暴雨沉淀池,以减少入北海的泥沙量和削减部分初期雨水的污染负荷。

(4) 污水处理工程:在保护区下游设置相应

处理能力的污水处理厂对保护区的污水进行处理。

3.2.3 退耕还湿工程

征收围湖造田耕地,在湿地下游束口处修筑挡水坝抬高湖面水位,扩大喜水鸟类和水生动植物的繁衍栖息场所,逐步恢复湿地原生态功能。

Current Resources Situation and Protection Measures for Beihai Wetland in Tengchong

ZHAO Qing-juan, DU Liang-mei

(1. Baoshan Division of Yunnan Provincial Hydrology
and Water Resources Bureau, Baoshan Yunnan 678000 China)

Abstract: The natural environment, ecological functions and current resources were studied. The factors which caused the reduction and deterioration of the wetland resources were analyzed. The measures for the ecological protection have been put forward.

Key words: Beihai wetland; resource; deterioration; current situation; countermeasure; Tengchong

《环境科学导刊》发行数字期刊的声明

《环境科学导刊》,投稿及联系邮箱: ynhjkx@yies.org.cn; 电话(传真): 0871-64142389; 国内统一刊号: CN53-1205/X; 国际标准刊号: ISSN1673-9655。

《环境科学导刊》的数字版本已全文入编《中国期刊网》、《中国知网》、《万方数据-数字化期刊群》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中文科技期刊数据库(全文版)》等。所有被本刊录用并发表的稿件文章,将一律由本刊编辑部统一制作成数字版本在以上各数据库发布,并参与光盘版汇编,同时在我刊网站 [Http://hjkxdk.yies.org.cn](http://hjkxdk.yies.org.cn) 发布。若作者不同意稿件参与数字版发行,请另投他刊。本刊所付稿酬包含刊物数字版发行的稿酬,不再另付。

《环境科学导刊》编辑部

氟化铵制备氟化钙最优条件研究

廖靖华, 王丽琼

(云南云天化国际化工有限公司三环分公司, 云南 昆明 650113)

摘要: 试验采用氟化铵与石灰石粉、石灰乳反应制取氟化钙, 研究了反应温度、物料浓度、物料过量系数等各主要参数变化对氟化钙结晶、过滤速度、氟收率及其含量的影响, 摸索出最优反应条件。

关键词: 氟化铵; 制备; 氟化钙; 试验; 研究; 最优条件

中图分类号: X38 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0053-09

1 项目提出的背景

氟化钙主要用于生产氢氟酸, 氢氟酸是制备氟化化合物的原料。随着氟化工产业迅速发展, 对氟化钙需求量逐年增大。根据资源状况, 萤石矿储量正在逐渐减少, 人工合成氟化钙具有较大的市场空间。为拓展氟硅酸用途, 提高氟硅酸附加值, 开展用氟化铵溶液与碳酸钙、氧化钙(石灰)反应生产氟化钙的试验研究。

2 试验目的及原理

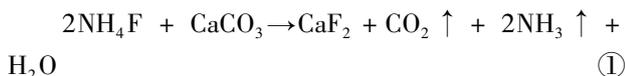
2.1 目的

目前, 氟硅酸综合利用产品氟硅酸钠产量供大于求, 其售价直线下降, 生产该产品严重亏损。为了充分利用分公司产生的氟硅酸, 防范处理不当造成的环境污染, 拓展分公司氟盐产品品种, 开发附加值较高的氟盐产品, 开展了以氟硅酸为原料生产氟化钙产品的试验研究。

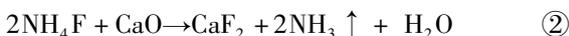
2.2 原理

以氟硅酸为原料生产氟化钙反应分两步: ①氟硅酸与氨反应生成氟化铵; ②氟化铵与石灰石(或石灰)反应, 生成氟化钙。因步骤①已是国内成熟的生产技术, 本试验仅进行步骤②的研究。

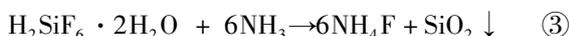
以氟化铵、石灰乳(或石灰石)为原料制备氟化钙, 反应为:



氟化铵与石灰乳为原料制备氟化钙, 反应为:



氟硅酸与氨的反应式为:



反应式③以实际生产中 12% 浓度的氟硅酸为原料。假如以参加反应的氟硅酸重量为 100g 计,

氟硅酸中水的重量为 88g, 反应完全时反应消耗水量为 3g, 反应溶液中的水量为 85g, 氟化铵生成量为 18.5g, 假如分离沉淀物 SiO_2 带走的水份忽略不计, 氟化铵的浓度即为 17.87%, 以 18% 氟化铵浓度进行试验。

本试验需对氟化铵与石灰石、氟化铵与石灰乳液的反应参数进行研究, 如反应温度、原料浓度、石灰或石灰石中氧化钙的过量系数、氟化钙产品的结晶、过滤速度等。摸索出较佳的反应参数。

3 试验原料、仪器

3.1 试验原料

氟化铵: 分析纯, 含量 $\geq 96\%$ 。

石灰石粉: 细度 100 目, CaCO_3 含量 99.29%, CaCO_3 溶度积在 18~25℃ 时为 4.8×10^{-9} 。

石灰: 1# 石灰粉制成石灰乳, CaO 含量 221.42g/L; 2# 石灰粉制成石灰乳, CaO 含量 40.76g/L。

3.2 试验仪器

反应釜: 带搅拌器、温度计、水浴锅、气体吸收瓶; 布氏漏斗; 抽滤瓶; 真空泵; 瓷盘; 干燥箱。

4 分析方法

石灰乳液中氧化钙含量分析方法采用《快速测定石灰乳中氢氧化钙的方法》, 用该方法测定已知浓度溶液, 结果差值 $\leq 2.0\text{tt}$, 该方法具有准确又及时的特点。

石灰石粉中碳酸钙的测定方法采用《碳酸盐分析方法》(GB/T19281-2003)。

反应液及气体吸收液中氟化物含量采用氟离子选择电极法测定。

氟化钙含量的测定方法采用《萤石 氟化钙含量的测定》(GB/T5195.1-2006) 方法测定。氟化钙中碳酸盐含量的测定采用《萤石 碳酸盐含量的测定》(GB/T5195.2-2006) 方法测定。反应

液中氨含量的测定采用《标准盐酸滴定法》。

反应排放气体以水为吸收液，吸收液和反应液中的氨含量分析方法采用次氯酸钠-水杨酸分光光度法。

5 试验内容及结果

5.1 试验方法

称取一定量的氟化铵，配制成一定浓度的氟化铵溶液；称取一定量的石灰石粉或石灰粉，调成一定浓度的溶液，采取单向、双向加入法加料，反应一定时间后进行真空过滤，产品（部分经洗涤）经干燥后进行检验；取滤液、吸收液分析其中的氟化物、氨含量。

5.2 定性试验

为考察氟化铵溶液与石灰石粉或石灰乳反应，在氟化铵浓度极低时反应生成的氨是否能以氨水的形式留存在反应液中，而不会随反应气体溢出，试验配制了最低浓度为3.2%的氟化铵系列溶液。当该溶液与石灰石、石灰乳混合后，在反应温度40℃以上时均会有氨随着反应气体溢出。试验得出，随着氟化铵溶液浓度升高和反应温度提高，反应气体溢出的氨浓度随之升高。

定性结论：在以氟化铵制备氟化钙产品时，反

应气体中都会含有氨的成份，需对反应排出气体中的氨进行回收利用。

5.3 碳酸钙粉与氟化铵溶液制备氟化钙的定量试验

5.3.1 试验条件的选择

因CaCO₃难溶，在18~25℃时，CaCO₃的溶度积为4.8×10⁻⁹，CaCO₃的溶解度随温度升高而升高。①试验选择反应温度为40℃~90℃（以反应溶液温度计），通过该组试验确定最佳的反应温度；②在反应温度确定后，选择反应时间为30~120min，通过该组试验确定最佳的反应时间。③在反应温度和反应时间确定后，考察加料方式对氟化钙质量的影响。④选择不同碳酸钙浓度，考察氟化钙产品的收率及纯度。⑤选择不同氟化铵过量系数，考察氟化钙产品的收率及纯度。⑥选择不同氟化铵浓度，考察氟化钙产品收率及纯度。

5.3.2 不同反应温度下氟化钙产品的收率及纯度

反应条件：氟化铵浓度18%，CaCO₃加量为理论量的105%，将碳酸钙粉调成浓度为46.16%的浆直接加入氟化铵溶液中。反应时间为2h，搅拌速度150r/min。

表1 在不同反应温度下的试验数据

样品号	反应温度/℃	氟化铵量/g	碳酸钙重量/g	碳酸钙浓度/%	反应生成氟化钙重量/g	氟化钙含量/%	氟的收率/%	反应母液中氟化物浓度/(mg/L)	反应母液中氨浓度/%
1 [#]	40~50	190.35	257.23	46.162	203.24	78.35	79.37	5473.75	4.93
2 [#]	55~70	190.35	257.23	46.162	216	81.45	87.69	2322.37	4.02
3 [#]	63~78	95.17	128.61	46.161	104.12	88.65	92.01	818.9	1.97
4 [#]	74~87	95.17	128.61	46.161	105.66	92.54	97.47	518.53	0.56

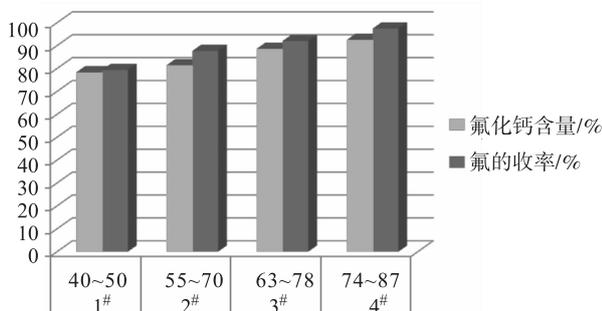


图1 反应温度与氟化钙产品纯度、氟收率的关系图

从表1和图1可知：随着反应温度的升高，氟化钙产品的纯度增加，氟的收率提高。由于云南昆明海口地区的大气压为80.87kPa，常压下水的沸点在95℃左右，氟化铵与碳酸钙反应最佳控制温度为75~85℃较适宜。

5.3.3 不同反应时间下氟化钙产品的收率及纯度

反应条件：氟化铵浓度18%，CaCO₃加量为理论量的105%，碳酸钙粉直接加入氟化铵溶液中。优化5.3.2的反应温度，搅拌速度150r/min，选择反应温度在75~85℃，选择不同的反应时间。

从表2可看出：氟化铵与碳酸钙反应温度75~85℃时，反应时间达30min时几乎反应完全。所以，最佳的反应时间为30min。

5.3.4 不同加料方式下氟化钙产品的收率及纯度

反应条件：氟化铵浓度18%，CaCO₃加量为理论量的105%，两种加料方式：①碳酸钙粉调浆后放入反应釜中加热，之后将氟化铵溶液加入碳酸钙料浆中；②碳酸钙粉调浆后与氟化铵溶液同时以一定的速度双向加料；③分别用水、反应母液加入碳酸钙粉中调制浆液。选择反应温度75~85℃，反应时间30min，搅拌速度80r/min。

表2 不同反应时间下的试验数据

样品号	反应时间 /min	氟化铵量 /g	碳酸钙重量/g	碳酸钙浓度/%	反应生成的氟化钙重量/g	氟化钙含量/%	氟收率 /%	反应母液中氟化物浓度 / (mg/L)	反应母液中氨浓度 /%	反应母液 pH
1#	30	95.17	128.61	46.161	107.49	92.03	98.61	2061.75	3.63	9.77
2#	45	95.17	128.61	46.161	105.84	93.04	98.16	1748.31	2.84	9.92
3#	60	95.17	128.61	46.161	104.60	93.65	97.65	1479.51	3.59	9.59
4#	75	95.17	128.61	46.161	106.64	89.68	95.34	883.93	1.96	9.92
5#	90	95.17	128.61	46.161	109.79	91.29	99.91	1664.94	1.21	9.98
6#	105	95.17	128.61	46.161	109.82	90.33	98.89	1053.07	2.16	10.02
7#	120	95.17	128.61	46.161	106.78	86.9	92.50	2372.71	3.44	9.89

表3 不同加料方式下的试验数据

样品编号	加料方式	氟化铵量 /g	碳酸钙重量/g	碳酸钙调浆用水	碳酸钙浓度/%	反应生成氟化钙重量 /g	氟化钙含量/%	氟收率 /%	反应母液中氟化物浓度 / (mg/L)	反应母液中氨浓度 /%	反应母液 pH
1#	单向	95.17	129	蒸馏水	46.16	119.76	78.59	93.82	178	0.44	9.18
2#	单向	95.17	129	反应母液	46.16	122.62	78.42	95.86	233	0.48	9.06
3#	双向	95.17	129	蒸馏水	46.16	122.44	78.44	95.74	180	0.39	9.25
4#	双向	95.17	129	反应母液	46.16	120.8	78.58	94.63	186	0.51	9.15
5#	双向	95.17	129	蒸馏水	46.16	124.21	78.42	97.10	193	0.48	9.15
6#	双向	95.17	129	反应母液	46.16	126.01	78.38	98.46	219	0.55	8.91

从表3可以看出：加料方式对产品氟化钙纯度及氟的收率几乎无影响，采用反应母液或水作为碳酸钙粉的调浆剂对氟化钙纯度几乎无影响，但采用反应母液作为碳酸钙粉的调浆剂可提高氟的收率。

本组试验氟化钙含量较低，分析其影响因素，主要是试验人员将反应升温段的时间纳入反应要求的30min内，使温度75~85℃的反应时间不足所致。

5.3.5 不同碳酸钙浓度下氟化钙产品的收率及纯度

反应条件：氟化铵浓度18%，氟化铵加量比理论加量过量5%，CaCO₃加量为理论量的100%，双向加料。反应温度控制在75~85℃，反应时间

在30min，搅拌速度100r/min。

从表4可看出：当碳酸钙浓度在30%~56%时，碳酸钙浓度变化对产品氟化钙纯度及氟的收率几乎无影响。

本组试验确保了在反应温度75~85℃的反应时间30min，产品氟化钙纯度及氟的收率均有较大的提高。

5.3.6 用碳酸钙粉直接与氟化铵溶液反应得到的氟化钙产品的收率及纯度

反应条件：氟化铵浓度18%，氟化铵加量为理论加量的100%，CaCO₃加量为理论量的100%。反应温度控制在75~85℃，反应时间30min，搅拌速度100r/min。

表4 不同碳酸钙浓度下的试验数据

样品编号	氟化铵量 /g	碳酸钙重量/g	碳酸钙浓度/%	反应生成氟化钙重量/g	氟化钙含量/%	氟收率 /%	反应母液中氟化物浓度 / (mg/L)	反应母液中氨的浓度/%	反应母液 pH
1#	99.93	128.61	56.26	107.64	89.57	96.11	8254.95	3.33	9.61
2#	99.93	128.61	46.16	107.76	88.35	94.91	10181.35	3.33	9.96
3#	99.93	128.61	39.14	106.64	92.09	97.90	9085.65	3.46	9.68
4#	99.93	128.61	33.97	109.18	88.78	96.63	15333.79	6.06	9.87
5#	99.93	128.61	30.01	106.1	89.76	94.94	4261.49	2.73	9.81

表5 碳酸钙与氟化铵反应的试验数据

样品编号	氟化铵量/g	氟化铵浓度/%	碳酸钙重量/g	碳酸钙浓度/%	反应生成氟化钙重量/g	氟化钙含量/%	氟收率/%	反应母液中氟化物浓度/(mg/L)	反应母液中氨浓度/%	反应母液pH
1#	160	18	216.22	46.5	172.08	93.94	95.85	5506.86	3.24	9.88
2#	160	18	216.22	46.5	177.97	93.10	98.25	6506.64	4.44	9.71
3#	160	18	216.22	100	177.02	93.28	97.91	7261.11	3.88	9.83
4#	160	18	216.22	100	173.01	93.37	95.78	5949.24	3.75	9.77

样品编号	反应后的料浆体积/ml	过滤材质	反应物料经布氏漏斗的过滤速度/(L/m ² ·s)	自然沉降清液体积/ml	自然沉降清液占料浆的体积百分比/%	自然沉降时间/min	搅拌速度/(r/min)	备注
1#	900	400目滤布	0.8471	820	91.11		100	双向加料方法
2#	955	快速定性滤纸	0.1862	885	92.67		100	双向加料方法
3#	710	快速定性滤纸	0.1986	625	88.03	5~8	100	将碳酸钙粉加到75~85℃的氟化铵溶液中
4#	790	快速定性滤纸	0.2141	630	79.75		100	将碳酸钙粉加到常温下的氟化铵溶液中,然后一起加热到75~85℃。

由表5可知:碳酸钙调成浆状与直接加入碳酸钙粉到氟化铵溶液中得到的氟化钙,其纯度、氟收率基本相同,无明显差异。反应得到的氟化钙料浆自然沉降速度较快,沉降时间仅用5~8min,自然沉降清液体积与占料浆体积的比例较大,自然沉降效果较好。在试验过程中,用400目的滤布对料浆进行过滤时,有少量的物料穿过滤布,说明400目的滤布用来过滤氟化钙料浆,孔径还是较大,但试验过程中资源有限,没有用孔径更小的滤布做试验。

5.3.7 不同氟化铵过量系数下氟化钙产品的收率及纯度

反应条件:氟化铵浓度18%,CaCO₃加量为理论量的100%,碳酸钙浓度46.16%,反应温度控制在75~85℃,反应时间30min,搅拌速度100r/min。

从表6可以看出:随着加入氟化铵过量系数的增加,氟收率逐渐降低,而氟化钙纯度没有随氟化铵过量系数增加而增加。产品氟化钙含量较低,经过分析后得出其原因:主要是反应过程中,反应温度在75~85℃时段低于30min。

5.3.8 不同氟化铵浓度下氟化钙产品的收率及纯度

优化反应条件:氟化铵的投加量是理论投加量的105%,CaCO₃加量为理论量的100%,碳酸钙浓度46.17%~46.38%,反应温度控制在75~85℃,反应时间30min,搅拌速度100r/min。

从表7可以看出:在氟化铵浓度<20%时,氟化铵浓度变化对氟化钙纯度影响不大;用水洗涤可提高氟化钙产品纯度。在100r/min搅拌速度下,生产的氟化钙过滤速度较好。

5.3.9 氟化钙产品含量的验证性分析

将本试验的4个氟化钙样品送到三环分公司质量控制部进行验证性分析,其结果见表8。

两试验室采用氟化钙含量测定方法均为《萤石 氟化钙含量的测定》(GB/T5195.1-2006)规定方法,此方法允许误差为:在氟化钙的质量分数90.00时,允许差在0.5%以内。从表8可看出:两试验室分析误差在允许差范围。氟化钙中碳酸盐含量测定采用《萤石 碳酸盐含量的测定》(GB/T5195.2-2006)方法测定,此方法允许误差为:在碳酸钙的质量分数0.50%~3.00%时,允许差在0.1%以内。从表8可看出:两试验室分析误差在允许差范围内。

表6 不同氟化铵过量系数下的试验数据

样品编号	氟化铵量/g	氟化铵加量占理论量比率/%	碳酸钙重量/g	碳酸钙浓度/%	反应生成氟化钙重量/g	氟化钙含量/%	氟收率/%	反应母液中氟化物浓度/(mg/L)	反应母液中氨浓度/%	反应母液pH
1#	95.17	100	128.61	46.16	108.69	91.65	99.30	7220.87	3.75	9.53
2#	99.93	105	128.61	46.16	107.76	88.35	90.39	10181.35	3.33	9.96
3#	104.69	110	128.61	46.16	107.83	89.96	87.91	10263.02	3.41	9.53
4#	109.45	115	128.61	46.16	107.67	91.31	85.22	12861.94	4.31	9.62

表 7 不同氟化铵浓度下的试验数据

样品编号	氟化铵的量/g	氟化铵浓度/%	碳酸钙重量/g	碳酸钙浓度/%	反应生成氟化钙重量/g	氟化钙含量/%	氟收率/%	反应母液中氟化物浓度/(mg/L)	反应母液中氨浓度/%	反应母液pH	反应物料经布氏漏斗的过滤速度/(L/m ² ·s)	搅拌速度/(r/min)	备注
1#	30	5	38.61	46.2	31.77	93.67 93.83	94.19	986.32	1.24	9.52	0.097	100	未用水洗涤过的氟化钙 用100ml水洗涤过的氟化钙
2#	77.8	10	100.13	46.8	80.58	95.02 96.15	93.92	11496.86	2.67	9.64	0.114	100	未用水洗涤过的氟化钙 用100ml水洗涤过的氟化钙
3#	80.65	15	103.8	46.4	86.41	93.61 96.31	96.52	12779.08	2.98	9.63	0.099	100	未用水洗涤过的氟化钙 用100ml水洗涤过的氟化钙
4#	114	20	146.72	46.3	123.33	94.71 95.39	97.56	6401.06	3.75	9.89	0.0910	100	未用水洗涤过的氟化钙 用100ml水洗涤过的氟化钙

表 8 4个氟化钙样品验证性分析结果

序号	试验课题组分析结果		质量控制部分分析结果		碳酸钙含量分析误差/%	氟化钙含量分析误差/%
	碳酸钙含量/%	氟化钙含量(安环部分分析)/%	碳酸钙含量/%	氟化钙含量/%		
1	1.71	94.36	1.66	93.94	0.05	0.42
2	1.95	93.53	1.97	93.1	0.02	0.43
3	1.50	93.78	1.47	93.28	0.03	0.50
4	1.72	93.80	1.80	93.37	0.08	0.43

表 9 未用水洗涤过的氟化钙产品物理性质

中位径: 19.33μm			体积平均径: 23.89μm			面积平均径: 9.99μm			遮光率: 46.58		
比表面积: 222.26m ² /kg			物质折射率: 1.596 + 0.100i			介质折射率: 1.333			跨度: 2.48		
D3: 2.45μm			D6: 3.17μm			D10: 4.08μm			D16: 5.49μm		
D75: 35.86μm			D84: 44.44μm			D90: 52.10μm			D97: 66.58μm		
粒径/μm	区间/%	累积/%	粒径/μm	区间/%	累积/%	粒径/μm	区间/%	累积/%	粒径/μm	区间/%	累积/%
0.10~0.11	0	0	0.76~0.85	0	0	5.85~6.51	2.73	20.17	44.69~49.74	4.14	88.38
0.11~0.12	0	0	0.85~0.95	0	0	6.51~7.24	3.03	23.2	49.74~55.36	3.85	92.23
0.12~0.14	0	0	0.95~1.05	0	0	7.24~8.06	3.26	26.46	55.36~61.62	3.23	95.46
0.14~0.15	0	0	1.05~1.17	0	0	8.06~8.97	3.36	29.82	61.62~68.58	2.16	97.62
0.15~0.17	0	0	1.17~1.31	0.03	0.03	8.97~9.98	3.3	33.12	68.58~76.33	1.27	98.89
0.17~0.19	0	0	1.31~1.45	0.11	0.14	9.98~11.11	3.1	36.22	76.33~84.96	0.65	99.54
0.19~0.21	0	0	1.45~1.62	0.27	0.41	11.11~12.37	2.8	39.02	84.96~94.56	0.3	99.84
0.21~0.24	0	0	1.62~1.80	0.42	0.83	12.37~13.77	2.54	41.56	94.56~105.24	0.16	100
0.24~0.26	0	0	1.80~2.00	0.59	1.42	13.77~15.32	2.44	44	105.24~117.13	0	100
0.26~0.29	0	0	2.00~2.23	0.76	2.18	15.32~17.05	2.55	46.55	117.13~130.37	0	100
0.29~0.32	0	0	2.23~2.48	0.92	3.1	17.05~18.98	2.89	49.44	130.37~145.10	0	100
0.32~0.36	0	0	2.48~2.76	1.15	4.25	18.98~21.12	3.37	52.81	145.10~161.50	0	100
0.36~0.40	0	0	2.76~3.08	1.33	5.58	21.12~23.51	3.9	56.71	161.50~179.75	0	100
0.40~0.45	0	0	3.08~3.42	1.53	7.11	23.51~26.17	4.35	61.06	179.75~200.06	0	100
0.45~0.50	0	0	3.42~3.81	1.71	8.82	26.17~29.12	4.66	65.72	200.06~222.66	0	100
0.50~0.55	0	0	3.81~4.24	1.87	10.69	29.12~32.41	4.8	70.52	222.66~247.83	0	100
0.55~0.62	0	0	4.24~4.72	2.06	12.75	32.41~36.08	4.75	75.27	247.83~275.83	0	100
0.62~0.69	0	0	4.72~5.25	2.22	14.97	36.08~40.15	4.61	79.88	275.83~307.00	0	100
0.69~0.76	0	0	5.25~5.85	2.47	17.44	40.15~44.69	4.36	84.24	307.00~341.69	0	100

5.3.10 氟化铵与碳酸钙反应生产产品氟化钙的物理性质

以表7中3#产品为例，未用水洗涤过的氟化钙产品经粒度仪测定，其结果见表9。

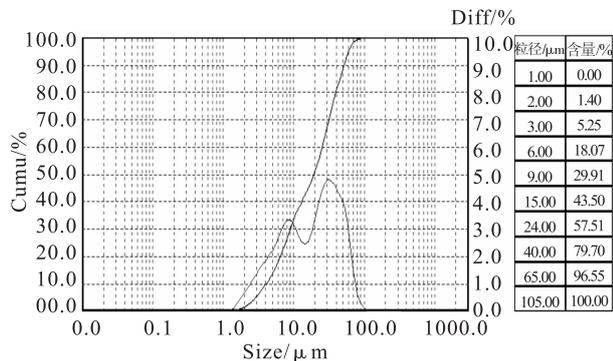


图2 未用水洗涤过的氟化钙产品粒径分布图

以表7中的3#产品为例，用水洗涤过的氟化钙产品经粒度仪测定，其结果如表10。

碳酸钙粉与氟化铵溶液制成的氟化钙产品，外观为淡黄色粉末状，其主要杂质为未反应的CaCO₃粉。

5.3.11 物料衡算

以氟化铵与碳酸钙配料比为1:1，反应温度为

75~85℃，反应时间为30min，搅拌速度为100r/min，氟化铵浓度为18%，制备氟化钙产品的试验数据为依据。

原料：

碳酸钙粉：CaCO₃含量99%，以碳酸钙粉直接加入到氟化铵溶液计。

氟化铵：浓度18%，以生产1t氟化钙产品（氟化钙含量95%），以氟的回收率为95%，氟化钙中碳酸钙含量计。

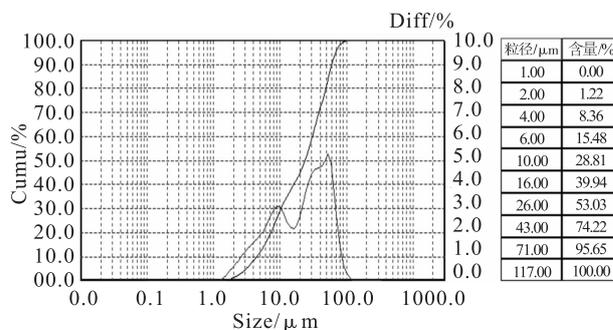


图3 用水洗涤过的氟化钙产品粒径分布图

5.3.11.1 物料平衡

表10 用水洗涤过的氟化钙产品物理性质

中位径：23.85μm			体积平均径：28.30μm			面积平均径：11.17μm			遮光率：30.66					
比表面积：198.78m ² /kg			物质折射率：1.596+0.100i			介质折射率：1.333			跨度：2.33					
D3：2.55μm			D6：3.37μm			D10：4.44μm			D16：6.14μm			D25：8.76μm		
D75：43.75μm			D84：52.96μm			D90：60.13μm			D97：75.38μm			D98：80.52μm		
粒径/μm	区间/%	累积/%	粒径/μm	区间/%	累积/%	粒径/μm	区间/%	累积/%	粒径/μm	区间/%	累积/%			
0.10~0.11	0	0	0.76~0.85	0	0	5.85~6.51	2.29	17.24	44.69~49.74	5	80.98			
0.11~0.12	0	0	0.85~0.95	0	0	6.51~7.24	2.56	19.8	49.74~55.36	5.27	86.25			
0.12~0.14	0	0	0.95~1.05	0	0	7.24~8.06	2.84	22.64	55.36~61.62	4.92	91.17			
0.14~0.15	0	0	1.05~1.17	0	0	8.06~8.97	3.03	25.67	61.62~68.58	3.68	94.85			
0.15~0.17	0	0	1.17~1.31	0.01	0.01	8.97~9.98	3.1	28.77	68.58~76.33	2.45	97.3			
0.17~0.19	0	0	1.31~1.45	0.09	0.1	9.98~11.11	2.99	31.76	76.33~84.96	1.44	98.74			
0.19~0.21	0	0	1.45~1.62	0.24	0.34	11.11~12.37	2.73	34.49	84.96~94.56	0.74	99.48			
0.21~0.24	0	0	1.62~1.80	0.38	0.72	12.37~13.77	2.42	36.91	94.56~105.24	0.34	99.82			
0.24~0.26	0	0	1.80~2.00	0.52	1.24	13.77~15.32	2.19	39.1	105.24~117.13	0.18	100			
0.26~0.29	0	0	2.00~2.23	0.67	1.91	15.32~17.05	2.14	41.24	117.13~130.37	0	100			
0.29~0.32	0	0	2.23~2.48	0.82	2.73	17.05~18.98	2.33	43.57	130.37~145.10	0	100			
0.32~0.36	0	0	2.48~2.76	1	3.73	18.98~21.12	2.72	46.29	145.10~161.50	0	100			
0.36~0.40	0	0	2.76~3.08	1.14	4.87	21.12~23.51	3.23	49.52	161.50~179.75	0	100			
0.40~0.45	0	0	3.08~3.42	1.33	6.2	23.51~26.17	3.75	53.27	179.75~200.06	0	100			
0.45~0.50	0	0	3.42~3.81	1.46	7.66	26.17~29.12	4.18	57.45	200.06~222.66	0	100			
0.50~0.55	0	0	3.81~4.24	1.6	9.26	29.12~32.41	4.47	61.92	222.66~247.83	0	100			
0.55~0.62	0	0	4.24~4.72	1.76	11.02	32.41~36.08	4.63	66.55	247.83~275.83	0	100			
0.62~0.69	0	0	4.72~5.25	1.89	12.91	36.08~40.15	4.68	71.23	275.83~307.00	0	100			
0.69~0.76	0	0	5.25~5.85	2.04	14.95	40.15~44.69	4.75	75.98	307.00~341.69	0	100			

表 11 物料平衡表

输入		输出	
物料名称	数量/t	物料名称	数量/t
碳酸钙粉 (99% CaCO ₃)	1.23	氟化钙固体产品 (95%)	1
氟化铵溶液 (18%)	5.271	母液 (t)	4.008
		蒸发气体量	1
		损失	0.493
合计	6.501		6.501

物料平衡图如图 4 所示。

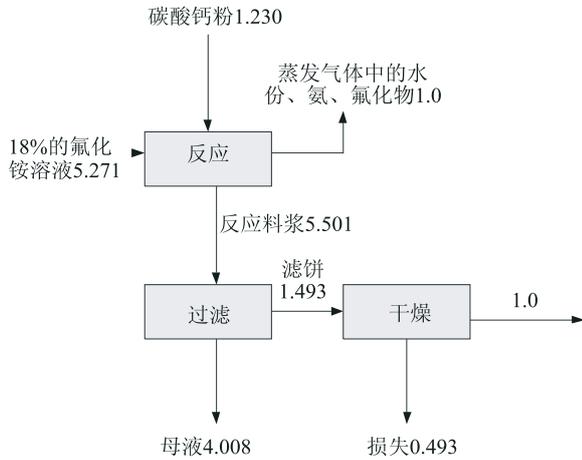


图4 物料平衡图 (t)

5.3.11.2 氟平衡

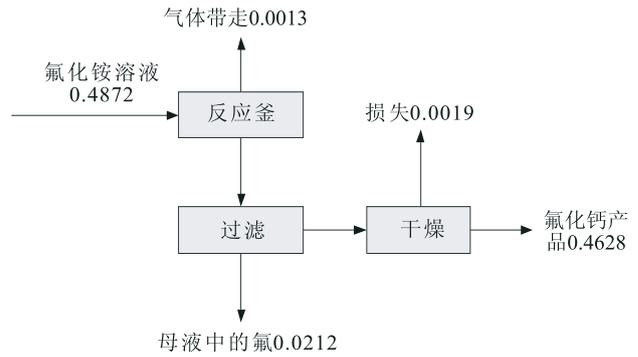


图5 氟平衡图 (t)

5.3.11.3 氨平衡

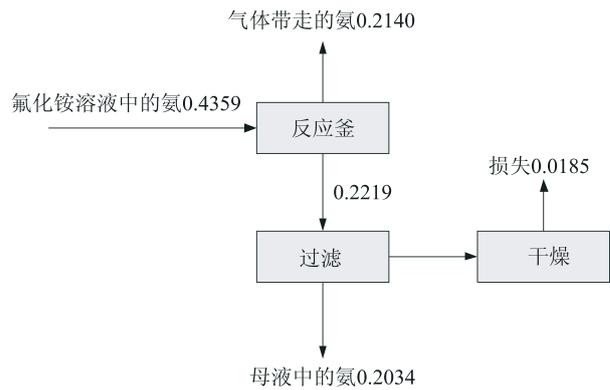


图6 氨平衡图 (t)

表 12 氟平衡表

输入			输出			
物料名称	氟化铵溶液数量/t	氟/t	物料名称	数量/t	含量/%	氟/t
氟化铵溶液 (18%) 带入的氟	5.271	0.4872	氟化钙固体产品 (95%) 中的氟	1.00	46.28	0.4628
			母液 (t) 中的氟	5.423	3900mg/L	0.0212
			反应气体带走的氟	*	*	0.0013
			滤饼水分带走的氟	0.493	3900mg/L	0.0019
合计	5.721	0.4872	合计			0.4872

表 13 氨平衡表

输入			输出			
物料名称	氟化铵溶液数量/t	氨/t	物料名称	数量/t	含量/%	氨/t
氟化铵溶液 (18%) 带入的氨	5.271	0.4359	反应气体带走的氨	*	*	0.2140
			母液中的氨	5.423	3.75	0.2034
			滤饼干燥损失	0.493	3.75	0.0185
合计	5.721	0.4359	合计			0.4359

5.3.12 碳酸钙粉与氟化铵溶液制备氟化钙的最优反应条件

碳酸钙粉与氟化铵溶液制备氟化钙的最优反应条件为：氟化铵与碳酸钙粉的配料比为理论值的

1:1，磷酸钙粉纯度 >99%，氟化铵溶液选择浓度约为 10% 的氟硅酸氨化反应后生产的浓度约为 18% 的氟化铵溶液，碳酸钙以粉状加入，反应时间为 0.5h，搅拌速度为 100r/min，反应温度为 75 ~ 85℃。

5.4 石灰乳与氟化铵溶液的定量试验

5.4.1 试验条件的选择

在 18 ~ 25℃ 时, Ca(OH)₂ 的溶度积为 8 × 10⁻⁶, 且 CaCO₃ 的溶解度随温度升高而降低。

试验原计划选择碳酸钙粉与氟化铵溶液制备氟化钙的试验条件来进行试验, 但由于在对石灰乳与氟化铵溶液反应生产的氟化钙产品进行过滤时, 过滤时间较长, 过滤速度低, 在实际生产中的应用意义不大, 故只进行了反应温度 40 ~ 90℃ (以反应溶液温度计) 的试验。

5.4.2 不同反应温度下氟化钙产品纯度

反应条件: 氟化铵的浓度 18%, 氟化铵加量为理论量的 105%, 将石灰粉调成不同氧化钙浓度的浆液直接加入氟化铵溶液。反应时间 30min, 搅拌速度 100r/min。

5.4.3 石灰乳与氟化铵溶液反应生产氟化钙产品的物理性质

以表 14 中的序号为 5 产品为例, 石灰乳与氟化铵溶液反应生产产品氟化钙经粒度仪测定, 其结果如表 15。

表 14 不同反应温度下的试验数据

序号	反应温度 /℃	反应时间 /min	氟化铵量 /g	石灰粉量 /g	石灰乳中 CaO 浓度 /%	氟化钙含量 /%	反应母液中氟化物浓度 / (mg/L)	反应母液 pH	反应物料过滤速度 / (L/m ² ·s)	搅拌速度 / (r/min)	备注
1	40 ~ 55	40	49.97	116.76	4.70	42.11	986.32	13.55	0.020	100	
2	55 ~ 65	40	49.97	116.76	5.84	47.35	828.51	13.49	0.019	100	
3	65 ~ 75	40	49.97	116.76	5.84	48.30	828.51	13.49	0.020	100	
4	75 ~ 85	40	49.97	116.76	5.84	50.09	808.78	12.35	0.019	100	
5	75 ~ 85	40	34.73	39.04	15.1	89.71	262.88	10.55	0.019	100	

表 15 氟化钙产品物理性质

中位径: 17.77μm			体积平均径: 24.05μm			面积平均径: 10.12μm			遮光率: 36.28		
比表面积: 219.42m ² /kg			物质折射率: 1.596 + 0.100i			介质折射率: 1.333			跨度: 2.76		
D3: 2.50μm			D6: 3.29μm			D10: 4.28μm			D16: 5.77μm		
D75: 34.95μm			D84: 44.19μm			D90: 53.52μm			D97: 73.77μm		
D25: 7.92μm			D98: 79.55μm								
粒径/μm	区间/%	累积%	粒径/μm	区间/%	累积%	粒径/μm	区间/%	累积%	粒径/μm	区间/%	累积%
0.10 ~ 0.11	0	0	0.76 ~ 0.85	0	0	5.85 ~ 6.51	2.73	19.01	44.69 ~ 49.74	3.5	87.92
0.11 ~ 0.12	0	0	0.85 ~ 0.95	0	0	6.51 ~ 7.24	3.11	22.12	49.74 ~ 55.36	3.09	91.01
0.12 ~ 0.14	0	0	0.95 ~ 1.05	0	0	7.24 ~ 8.06	3.47	25.59	55.36 ~ 61.62	2.64	93.65
0.14 ~ 0.15	0	0	1.05 ~ 1.17	0	0	8.06 ~ 8.97	3.72	29.31	61.62 ~ 68.58	2.19	95.84
0.15 ~ 0.17	0	0	1.17 ~ 1.31	0.01	0.01	8.97 ~ 9.98	3.8	33.11	68.58 ~ 76.33	1.73	97.57
0.17 ~ 0.19	0	0	1.31 ~ 1.45	0.1	0.11	9.98 ~ 11.11	3.7	36.81	76.33 ~ 84.96	1.15	98.72
0.19 ~ 0.21	0	0	1.45 ~ 1.62	0.28	0.39	11.11 ~ 12.37	3.41	40.22	84.96 ~ 94.56	0.68	99.4
0.21 ~ 0.24	0	0	1.62 ~ 1.80	0.42	0.81	12.37 ~ 13.77	3.08	43.3	94.56 ~ 105.24	0.35	99.75
0.24 ~ 0.26	0	0	1.80 ~ 2.00	0.56	1.37	13.77 ~ 15.32	2.83	46.13	105.24 ~ 117.13	0.16	99.91
0.26 ~ 0.29	0	0	2.00 ~ 2.23	0.69	2.06	15.32 ~ 17.05	2.76	48.89	117.13 ~ 130.37	0.09	100
0.29 ~ 0.32	0	0	2.23 ~ 2.48	0.85	2.91	17.05 ~ 18.98	2.94	51.83	130.37 ~ 145.10	0	100
0.32 ~ 0.36	0	0	2.48 ~ 2.76	1.02	3.93	18.98 ~ 21.12	3.3	55.13	145.10 ~ 161.50	0	100
0.36 ~ 0.40	0	0	2.76 ~ 3.08	1.2	5.13	21.12 ~ 23.51	3.75	58.88	161.50 ~ 179.75	0	100
0.40 ~ 0.45	0	0	3.08 ~ 3.42	1.37	6.5	23.51 ~ 26.17	4.15	63.03	179.75 ~ 200.06	0	100
0.45 ~ 0.50	0	0	3.42 ~ 3.81	1.56	8.06	26.17 ~ 29.12	4.4	67.43	200.06 ~ 222.66	0	100
0.50 ~ 0.55	0	0	3.81 ~ 4.24	1.75	9.81	29.12 ~ 32.41	4.5	71.93	222.66 ~ 247.83	0	100
0.55 ~ 0.62	0	0	4.24 ~ 4.72	1.92	11.73	32.41 ~ 36.08	4.42	76.35	247.83 ~ 275.83	0	100
0.62 ~ 0.69	0	0	4.72 ~ 5.25	2.14	13.87	36.08 ~ 40.15	4.2	80.55	275.83 ~ 307.00	0	100
0.69 ~ 0.76	0	0	5.25 ~ 5.85	2.41	16.28	40.15 ~ 44.69	3.87	84.42	307.00 ~ 341.69	0	100

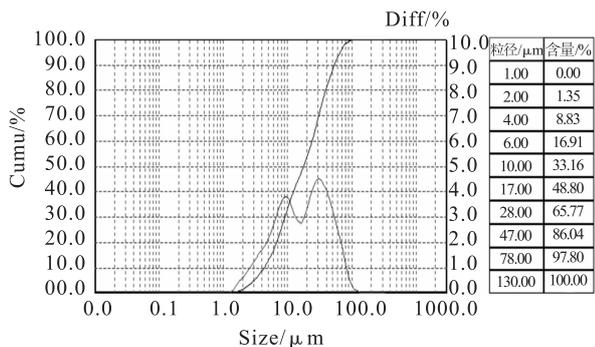


图7 氟化钙产品粒径分布图

5.4.4 石灰乳与氟化铵溶液制备氟化钙的可行性分析

由表 15 可以看出：由于石灰粉杂质含量高，其氟化钙产品纯度较低，氟化钙产品纯度随着石灰乳纯度增加而升高；石灰粉杂质主要为碳渣、灰分、石灰头等。用石灰乳和氟化铵反应生产的氟化钙产品粒径较小，反应料浆过滤速度约为用碳酸钙粉和氟化铵反应生成的料浆过滤速度的 0.2 倍，过滤所需时间较长，不适用于实际生产。

6 试验结论与讨论

6.1 反应最优条件

碳酸钙粉与氟化铵溶液制备氟化钙的最优反应条件为：氟化铵与碳酸钙粉的配料比 1:1，碳酸钙粉纯度 >99%，氟化铵溶液选择浓度约 10% 氟硅酸氨化反应后生产的浓度约为 18% 的氟化铵溶液，反应时间 0.5h，搅拌速度为 100r/min，反应温度

为 75 ~ 85℃。由于用碳酸钙粉浆液或直接用碳酸钙粉加入到氟化铵溶液中反应，所得到氟化钙的纯度和氟收率基本相同，为减少反应后料浆水分含量，建议用碳酸钙粉直接加入到氟化铵溶液内。

6.2 碳酸钙粉与氟化铵溶液制备氟化钙产品质量及氟收率

从试验条件优化后的试验分析结果表 7 可看出：碳酸钙粉与氟化铵溶液制备氟化钙产品的纯度为 93.61% ~ 96.31%，氟回收率为 93.92% ~ 97.56%。

6.3 石灰乳与氟化铵溶液制备氟化钙产品质量及氟收率

由于石灰粉杂质含量高，其氟化钙产品纯度较低，氟化钙产品纯度随着石灰乳纯度增加而升高；石灰粉杂质主要为碳渣、灰分、石灰头等，经过 140 目筛后的石灰粉，去除了部分杂质，其反应生产的氟化钙纯度仅为 89.71%。用石灰乳和氟化铵反应生产的氟化钙产品粒径较小，反应料浆过滤速度约为用碳酸钙粉和氟化铵反应生成的料浆过滤速度的 0.2 倍，过滤所需时间较长，不适用于实际生产。

参考文献：

[1] 张欣露. 含氟混合酸制氟化钙的研究 [J]. 无机盐工业, 2011, (6).
 [2] 李洁. 用磷肥副产氟硅酸制氟化铵和白炭黑工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2009, (1).
 [3] 罗运红. 氟硅酸连续生产装置技术改进 [J]. 磷肥与复肥, 2010, (5).

Optimized Conditions for Calcium Fluoride Preparation by Ammonium Fluoride

LIAO Jing-hua, WANG Li-qiong

(Sanhuan Division of Yunnan Yuntianhua International Chemical Industry Company Limited, Kunming Yunnan 650113, China)

Abstract: The ammonium fluoride was used during the experiment together with the limestone powder and lime milk to extract calcium fluoride through reaction. The reaction temperature, material concentration and excess coefficient were analyzed to find out their impact on the crystallization of calcium fluoride, filtering speed, fluoride yield and content. The optimized reaction conditions was explored.

Key words: ammonium fluoride; preparation; calcium fluoride; experiment; research; optimised condition

汞矿区土壤汞的影响因素及修复技术进展

尹德良, 何天容, 罗光俊, 阳 许

(贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要:以贵州万山汞矿区为例, 对汞矿开采冶炼活动所产生的土壤环境污染状况进行了介绍, 并综述了影响土壤中汞迁移转化的基本因素, 最后论述了最近几年汞污染土壤修复技术的研究成果, 以及修复技术实施的建议。

关键词:汞矿区; 土壤; 汞污染; 影响因素; 修复技术; 综述; 万山

中图分类号: X75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0062-06

汞是一种人体非必须的有毒元素, 是最受全球关注的环境污染物之一。环境中的无机汞在各种生物和非生物作用下能转化为脂溶性强、毒性更大的甲基汞^[1,2], 世界上发生的一系列汞中毒事件(如日本“水俣病”事件)就是由甲基汞中毒引起的。有研究表明, 几乎100%被消化的甲基汞都能被吸收进入血液循环^[3]。我国汞矿分布就各省区来看, 贵州储量最多, 占全国汞储量的38.3%。万山特区长期汞矿山开采活动造成的汞矿废渣、废水、废气, 几乎都没有经过任何处理直接排放于自然环境中, 现在还能看到大量的坑道废石和冶炼炉渣随意地堆在矿区的河谷、河流两岸或河床内。据不完全统计, 1950—1995年, 共排放含汞废水5192万t, 含汞废气202.4亿m³, 炼汞炉渣947万t, 坑道废石263万t^[4]。这些随着三废排放的汞不断进入水体、大气、土壤以及食物链中, 造成当地生态环境不断恶化, 修复难度大。

本文对已经废弃的汞矿所产生的土壤环境污染状况及其影响因素进行了基本综述, 详细论述了最近几年汞污染土壤修复技术的研究成果。

1 废弃汞矿对环境产生的污染

1.1 汞污染现状

据不完全统计, 截止矿山政策性关闭, 万山汞矿山的开采冶炼共排放了废气202.4亿m³, 含汞量为109~304mg/L; 含汞废水5192万m³; 含汞废渣426万m³, 含汞量为0.5~1.35mg/kg。仇广

乐等对贵州万山汞矿区表层土壤进行了系统的调查研究, 万山汞矿区土壤THg平均含量208mg/kg, MeHg平均含量3.4μg/kg^[5]。当地农业的主要灌溉水源与矿山开采和冶炼活动产生的废弃物密切接触, 导致河流水体中汞含量异常升高, 其中总汞平均达到1220ng/L, 远远超过了国家环境保护总局I、II类地表水饮用标准≤50ng/L。万山矿区稻田一直采用矿区内汞污染严重的河流进行污灌, 并受到矿渣堆淋滤液以及大气汞污染颗粒沉降的影响, 导致稻田土壤中Hg含量很高, 总汞含量在1.1~790mg/kg, 甲基汞含量在0.10~15μg/kg^[5]。

1.2 汞矿区甲基汞污染的主要途径

很多研究表明矿区稻米汞含量尤其是甲基汞含量也异常富集, 矿山复垦农田稻米中甲基汞含量达144μg/kg^[6], 远超过了国家食品污染物限量标准规定粮食中汞含量20mg/kg(GB2762-2005)。大米是贵州居民的主食, 提供了人体所需的绝大部分能量, 稻米甲基汞含量占总汞的比例达50%~91%。同时, 研究认为稻米是矿区甲基汞暴露的最主要途径^[5,7]。稻米中甲基汞的高含量、高比率, 是因为稻米具有很强的甲基汞积累效应。李平对万山汞矿区居民做了食用大米的甲基汞暴露及健康风险评价, 证实了相对于饮用水、猪肉、蔬菜等, 食用大米是贵州汞矿区居民甲基汞暴露的主要途径, 部分居民通过食用大米而摄入的MeHg已经超过JECFA制定的标准(0.23μg/d·kg)^[8]。

1.3 对人体产生的危害

众多的研究表明Hg是一种特殊的有毒物质, 而我们更加关注对人体毒性更强的汞的衍生物。中枢神经系统(CNS)被认为是甲基汞重要的靶器官^[9], 典型的甲基汞中毒症状为末梢感觉错乱、

收稿日期: 2013-11-27

基金项目: 贵州省地勘基金公益项目(黔国土资地勘函[2011]13号)。

作者简介: 尹德良(1987-), 男, 山东日照人, 硕士研究生, 研究方向: 环境污染控制工程。

通讯作者: 何天容, 女, 博士, 硕士生导师。

视野收缩、运动性共济失调、构音障碍、听觉错乱以及震颤等,患者表现症状一般随着时间的增加而加深^[10]。Thomas 认为鱼类消费是人体获取甲基汞的重要来源之一,无机汞所导致的肢痛症被认为是一种高敏反应,表现在疼痛,手指和脚趾见光红肿,烦躁,乏力,高血压等^[11]。婴幼儿可以通过接种疫苗获得乙基汞毒素,而甲基汞可穿透血脑屏障,对胎儿脑细胞造成严重损害^[8]。人体心血管系统^[12]、生殖系统^[13]、免疫系统^[9]对甲基汞的胁迫响应机制也逐渐受到密切的关注。

2 土壤中汞的影响因素

2.1 有机质

土壤中汞的迁移转化与土壤有机质有着密切的关系。研究表明,土壤有机质本身具有很强的吸附和络合汞的能力,可以与 Hg 结合形成稳定的复合物,降低 Hg 的可移动性^[14]。土壤有机质在分解转化过程中产生腐植酸、富里酸等次生物质,姚爱军的研究认为,腐植酸对结合态汞的迁移活性兼具抑制与活化的双重效应,而富里酸极显著促进汞的迁移活化^[15]。富里酸对 Hg 有强的亲和力,且形成化合物的稳定性很高。土壤特别是稻田土壤中有有机质含量高,研究认为,土壤中 Hg 的积累能力是随着土壤有机质的增加而增加的^[16],并且有机质的存在有利于汞的甲基化作用的进行^[17],因此从一定角度讲,农业上过量施用有机肥并不是一个明智的选择。

2.2 pH

仇广乐的研究发现,土壤 pH < 7.5 时,土壤中 Hg 随着 pH 变化相对稳定,当 pH 值介于 7.5 ~ 9 时, Hg 含量显著上升, MeHg 也表现出较高的相似性^[18]。当 pH 为 3 ~ 5 时,土壤对 Hg 的保持能力最大^[19]。Steffan 认为酸性条件下,沉积物中的甲基化进程会受到抑制^[20],稻田土壤具有与沉积物相似的生态条件,所以稻田土壤环境的甲基化作用可能与沉积物环境表现出一定的相似性。但是土壤环境是及其复杂的,不同的耕作方式和耕作用途导致 pH 对 Hg 及其甲基化都会产生不同的效果,也有观点认为 pH 并不能影响 Hg 的甲基化进程^[5]。

2.3 基本元素

研究认为,土壤中存在的 $S_2O_3^{2-}$ 可与汞形成易被植物吸收的溶解态 $HgS_2O_3^{2-}$ 配合物^[21]。Schuster 认为,处于淹水条件下的土壤, SO_4^{2-} 容易被微生物还原成 S^{2-} 或者单质 S,大量 S^{2-} 游离在土壤中,容易生成极难溶的 HgS ^[22]。Berman 通过试验发现

S^{2-} 使 Hg^{2+} 形成 HgS 而不能进行甲基化^[23],但是 Benoit 的观点却认为 HgS 正是可被微生物利用进行甲基化的形态,并且控制着沉积物中甲基汞的产生^[24]。硅 (Si) 是水稻生长的必需营养元素^[25],被认为是仅次于 N、P、K 的第四种土壤肥料^[26],土壤溶液中的 Si 主要以单硅酸 (H_4SiO_4) 的形态存在^[25],资料显示,酸性条件下硅酸形成的硅胶可吸附带正电荷的汞离子,一定程度上能够降低可甲基化的 Hg 形态^[27]。 Cl^- 对 Hg^{2+} 有很强的亲和力,结合成易转移的 $HgCl$ 形态,但是这种亲和力极易受土壤有机质和 pH 的影响,在大量有机质或者偏碱性条件下,这种作用就不明显了^[28]。

2.4 微生物

有关报道认为, Hg 的甲基化过程主要受相关微生物的控制,甲基化速率也与微生物的关系非常密切^[29,30]。经过 γ 射线照射处理腐植酸,低处理残留的 Hg 多于高处理的残留,证实了微生物可能通过影响腐植酸的活性从而影响土壤有机质对 Hg 的吸附的结论^[31]。King 发现沉积物中的硫酸盐还原菌是影响甲基化速率的重要原因^[32],土壤表现出与沉积物环境相似的特点,广泛存在的硫酸盐还原菌具有强烈的甲基化能力,其高度依赖环境中的硫酸盐,硫酸盐的存在是刺激甲基化作用产生的重要因素^[33]。Warner 的研究认为沉积物中还存在另一种可甲基化的微生物,并推测主要是由铁还原菌参与了这一机制^[34]。Fleming 利用钼酸盐抑制硫酸盐还原菌后发现还存在甲基化反应,并且在纯培养铁还原菌时的甲基化速率与硫还原菌相当^[35]。大量的报道证实,具有甲基化能力的微生物不仅上述两种,大量的微生物包括真菌和细菌都或多或少参与 Hg 的甲基化过程。土壤中微生物是联系各种理化性质和土壤基本元素的枢纽,对于土壤 Hg 的迁移转化具有重要作用,这也是受到各个领域持续关注的原因之一。

3 汞污染土壤修复技术

3.1 物理法

物理法是最先发展的修复技术之一,是采用一定的工程手段对受 Hg 污染土壤进行修复的一种方式。

3.1.1 更换受污染的农耕土壤

由于 Hg 污染对人体产生的危害已初现端倪,所以通过土壤—植物—人体而富集的途径必然受到更多的关注。这种土壤的更换方法也称为客土法,是指将受 Hg 污染的土壤转移并覆盖大量 Hg 含量

背景值以下的土壤,直接降低土壤中 Hg 的含量以减少作物对 Hg 的直接吸收,从而达成减轻危害的目的^[36]。在采用未受污染的水源灌溉和无人输入 Hg 的前提下,这种修复方式可以认为是彻底改良土壤的根本途径,但是缺点在于工程量和耗资太大,并且一定程度上破坏了原土壤基本结构和肥力^[37]。

3.1.2 热脱附法

Hg 具有易挥发性,在常温下就有一定的气态汞从土壤中进入大气中,万山汞矿区土壤向大气的净释汞通量最高可达 $18393 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,温度是重要的影响因素^[38]。Taube 等在 460°C 下处理受 Hg 污染土壤 20min 即可获得高达 99% 的去除率^[39]。热脱附后产生的 Hg 蒸气通过净化-冷却后收集液态汞。Chang 等构建了一套 Hg 污染土壤热脱附装置,热脱附后的土壤 Hg 含量低于 $2 \text{ mg}/\text{kg}$,冷却回收率达 96%,处理成本在 $834 \text{ 美元}/\text{m}^3$ 。热脱附法能够有效降低受污染的土壤,并且可以避免二次污染,但是其能耗高、处理能力有限的缺点更适合于高浓度点污染源的净化。

3.1.3 电动修复法

电动修复是指在受 Hg 污染的土壤外加一直流电场,利用电动力学效应使离子发生迁移,富集在电极上并利用离子交换树脂等方法做后续处理,从而达到去除土壤中 Hg 的目的。但是 Hg 在自然土壤中主要以溶解度低的 HgS 、 Hg^+ 和 Hg_2Cl_2 等形式存在,单纯的电动修复效率偏低,Chris 等在阴极使用浸滤剂 I/KI 将 HgS 转化为 HgI_4^{2-} 离子形式而向阳极迁移,实验条件下有高达 99% 的 Hg 被去除^[40]。电动法对周围环境影响小、去除效率高,对于疏松粘土处理效果更为明显,但是容易受土壤 pH、杂质和电流密度等条件的影响^[41]。

3.2 物理化学法

物理化学修复就是向土壤投入改良剂,通过对 Hg 的吸附、氧化还原、拮抗或沉淀作用,降低 Hg 的生物有效性和迁移性。目前化学法是主要的修复方式,其机理大致有:调控土壤 pH;化学沉淀;有机络合;离子交换等。目的是改变 Hg 在土壤中的存在形态,降低其生物有效性。

3.2.1 pH 调控

研究表明,土壤中 Hg 在酸性条件下生物有效性形态增加,随着 pH 的升高,土壤中吸附的各形态 Hg 明显增加^[42,43]。Mark 等利用骨粉(主要成分为磷酸三钙盐)使土壤 pH 值升高,降低了土壤

Hg 的生物有效性^[44]。王凯荣做了碱煤渣、石灰和高炉渣三者对土壤 pH 的调节能力的对比,认为碱煤渣的作用最大,石灰和高炉渣次之,都能有效抑制水稻对重金属的吸收^[45]。

3.2.2 物理化学固定

凹凸棒石是典型的 2:1 型粘土矿物,具有非常高的阳离子交换和吸附能力,能降低土壤重金属的有效性^[46]。刘琴在凹凸棒石中添加 Fe、Mn、P 制成改性凹凸棒石,显著降低了植物对重金属的吸收^[47]。活性炭具有较大的比表面积和很强的吸附能力,它可以直接吸附污染土壤中的重金属,胡钟胜采用活性炭作为 Hg 污染土壤的改良剂,一定程度上降低了烟草根对 Hg 的吸收和转运系数^[48]。物理化学固定法采用的修复剂经济廉价,能有效阻止植物对 Hg 的吸收,但是并不能从根本上把 Hg 从土壤中去除。土壤腐殖质是有机质经过微生物分解后再合成的一种大分子胶体物质,含有的羧基、巯基等基团容易和 Hg 发生络合或螯合反应^[49],利用有机肥料以提高农田中有机质的做法已经很常见,但是研究表明有机质对 Hg 的吸附能力受 pH 影响,酸性条件下吸附固定能力要比碱性条件下吸附能力大^[28],所以施肥要因地制宜才能取得更好地效果。其他改良剂比如:海泡石、磷矿粉、粉煤灰等已经被广泛运用到降低重金属植物有效性的验证实验中,今后如何择优应用到实际土壤环境修复必将是研究重点。

3.3 植物修复法

土壤 Hg 污染的植物修复是利用绿色植物来转移、容纳或转化 Hg 使其对环境无害并加以回收利用的技术。植物通过富集、挥发、根滤、稳定等作用净化土壤重金属,与传统的物理、物理化学等技术手段相比,具有实际操作方便、投入小、无二次污染且容易产生一定的经济效益等优点。因而植物修复是一种很有潜力、正在发展的绿色修复技术。

3.3.1 单纯的植物修复法

单纯的植物修复法是通过寻求自然界中对 Hg 存在富集和转化等作用的植物,特别是超量积累植物,对于植物本身并不做任何处理。龙育堂曾尝试利用苎麻做盆栽试验。苎麻耐 Hg 能力较强,年净净化率达 41%,土壤恢复年限比正常种植水稻缩短 8.5 倍,且头麻积累 Hg 量低于糙米,后续利用安全系数高^[50]。田吉林发现大米草具有较强的抗 Hg 性,大米草能够吸收有机汞并转化为无机汞贮存在根部,因为其强大的繁殖能力,所以其降低土壤

Hg 方面的作用是不容忽视的^[51]。韩志萍研究了芦竹对 Hg 的富集量、生物富集系数和转运系数,结果显示芦竹茎部吸收量为 30 ~ 19mg/kg、富集系数 > 1、转运系数 < 1,表明芦竹对 Hg 具有一定的超积累能力且主要集中在芦竹发达的根部^[52]。这种方式的优点在于操作简单、经济,还可以利用工程技术回收 Hg,但是筛选抗性植物或者超积累植物周期较长。

3.3.2 改性的植物修复法

如何寻求高效的超量积累植物或者通过技术措施改良植物的积累或抗性能力成为重点研究内容,一方面在土壤中添加有机配体、施用肥料等改进措施提高植物对重金属的提取效率^[53],另一方面利用基因工程改良具有积累能力的植物促进植物的积累或抗性能力^[54]。王建旭通过室内盆栽模拟试验,添加硫代硫酸铵处理后,芥菜型油菜的根、茎、叶对 Hg 的富集系数有了显著提高,根系的富集能力比对照增加了 105 ~ 223 倍,效果非常明显,并且这种良好效果在野外大田得到验证,每公顷大黄油菜地上部分可收获 0.5kg Hg^[55]。利用高效表达的外源基因植入植物中以修复土壤污染日益受到研究者的青睐,Bizily 从细菌中分离出有机汞裂解酶编码基因 merB 和汞离子还原酶编码基 merA,裂解酶还原有机汞为 Hg²⁺,还原酶还原 Hg²⁺ 为 Hg⁰,将 merB 和 merA 转入阿拉伯芥,同时表达这两个基因的阿拉伯芥表现出比野生型植物 50 倍甲基汞的耐受性,merB 基因的单独表达提高了 10 倍的耐受能力^[56]。Takeshi 等将 merB 整合到包含聚磷酸盐激酶基因 (ppk) 和 Hg 转运编码基因 (merT) 的烟草中构建了一个复合表达的转基因植物,相比野生烟草和 ppk/merT 转基因烟草,这种基因工程烟草的愈伤组织表现出良好的甲基汞抵抗和 Hg 积累能力,并且阻止了 Hg⁰ 的蒸腾释放,为工程化获取富含 Hg 的残体和回收 Hg 提供了基础技术支持^[57]。基因工程在土壤环境污染治理方面的优势正得到各领域的持续关注,但是必要的生物安全性评价需要被执行。

4 讨论

土壤 Hg 污染直接关系到食品的安全性,通过食物链对人产生的危害已不能被忽视,因此如何寻求一套卓有成效的技术措施修复被 Hg 污染的土壤问题已是迫在眉睫。

在土壤 Hg 污染治理措施中,目前采用最多的是物理及物理化学方法,其往往需要巨大的工程保

障才能有效,适合小范围内开展。物理化学途径针对低浓度污染较为有效,但人为添加物一定程度上改变了土壤结构且不能有效将 Hg 从土壤中去。植物修复的出现恰恰为人们提供了一种廉价且有效的方式解决土壤中的 Hg 污染问题,植物吸收的 Hg 可以通过工程化措施回收利用,做到了无二次污染的产生,特别是最近基因工程的发展增强了植物对土壤中 Hg 的作用效果,但是存在修复周期长的问题,寻求超积累植物和转基因安全风险评估将是未来关注的焦点之一。土壤中广泛存在的微生物也是不容忽视的,其对 Hg 的迁移转化起到了非常关键的作用,有研究将富汞微生物收集,再利用活性炭等措施吸附净化土壤 Hg 污染^[58]。不同的措施有其优点也有缺点,在具体实施时,应综合修复目标、经济成本、场地条件、污染特征等因素进行确定。

未来的修复技术不应靠单个方法来支撑,应该试验不同的方式结合产生的效果,例如:研究超积累植物与共生微生物对 Hg 吸收的协同或拮抗作用;添加改良剂来增强转基因植物对 Hg 的抵抗或吸收能力;利用电动迁移并借助超积累植物或富汞微生物集中处理;添加植物和微生物生存必需营养元素以增强对 Hg 的迁移转化能力等等。为尽可能提高修复的有效性,修复过程中应避免外源 Hg 重新进入土壤,在汞矿区应特别注意农业灌溉水源携带的 Hg 污染。

参考文献:

- [1] C. C, Henry, E. A, Mitchell, R. Sulfate Stimulation of Mercury Methylation in Fresh - Water Sediments [J]. Environmental Science & Technology, 1992, (11): 2281 - 2287.
- [2] Ullrich, S. M, Tanton, T. W, Abdrashitova, S. A. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation [J]. Critical reviews in Environmental Science and Technology, 2001, 31 (3): 241 - 293.
- [3] WHO. UN committee recommends new dietary intake limits for mercury [Z].
- [4] 刘家彦. 贵州省环境污染对农业生态环境的影响 [J]. 环保科技, 1998, (4).
- [5] 仇广乐, 冯新斌, 王少峰, 等. 贵州汞矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究 [J]. 环境科学, 2006, 27 (3): 550 - 555.
- [6] Milena Horvat, Natasa Nolde, Vesna Fajon, et al. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury Horpolluted areas in the province Guizhou, China [J]. Science of the Total Environment, 2003, 304 (1): 231 - 256.
- [7] 袁立立, 姜庆太, 赵秀范, 等. 整株水稻对甲基汞的吸收和积累 [J]. 吉林农业大学学报, 1982, (2): 60 - 67.
- [8] 李平, 冯新斌, 仇广乐. 贵州汞矿区居民食用大米的甲基汞暴露及健康风险评估 [J]. 生态学杂志, 2011, 30 (5): 914

- 921.
- [9] Bo Häggqvist, Said Havarinasab, Erik Björn, et al. The immuno suppressive effect of methylmercury does not preclude development of autoimmunity in genetically susceptible mice [J]. *Toxicology*, 2005, 208 (1): 149 - 164.
- [10] Masazumi Harada. Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 1995, 25 (1): 1 - 4.
- [11] Thomas W, Clarkson, Ph. D. Laszlo, et al. The toxicology of Mercury: Current exposures and clinical manifestations [J]. *New England Journal of Medicine*, 2003, 349 (18): 1731 - 1737.
- [12] Alan H. Stern. A review of the studies of the cardiovascular health effects of methylmercury with consideration of their suitability for risk assessment [J]. *Environmental Research*, 2005, 98 (1): 133 - 142.
- [13] Itai Y, Fujino T, Ueno K, et al. An epidemiological study of the incidence of abnormal pregnancy in area sheavily contaminated with methylmercury [J]. *Environmental Sciences*, 2004, 11 (2): 83 - 97.
- [14] Takashi Tomiyasu, Morimichi Okada, Ryusuke Imura, et al. Vertical Variations in the Concentration of Mercury in soils Around Sakurajima Volcano, Southern Kyushu, Japan [J]. *The Science of Total Environment*, 2003, 304 (1): 221 - 230.
- [15] 姚爱军, 青长乐, 牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞环境迁移性的影响及其机制研究 [J]. *生态学报*, 2004, 24 (2): 274 - 277.
- [16] 黄银晓, 王美林, 林舜华, 等. 腐殖质、硫、氯化钠对水稻积累汞的影响试验研究 [J]. *生态学报*, 1982, 2 (1): 1 - 9.
- [17] Wright D R, Hamilton R D. Release of Methyl Mercury from Sediments: Effects of Mercury Concentration, Low Temperature, and Nutrient Addition [J]. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*, 1982, 39 (11): 1459 - 1466.
- [18] 仇广乐. 贵州省典型汞矿区地区汞的环境地球化学研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院 (地球化学研究所), 2005.
- [19] Yujun Yin, Herbert E, Allen, et al. Adsorption of Mercury (II) by Soil: Effects of pH, Chloride, and Organic Matter [J]. *Journal of environmental quality*, 1996, 25 (4): 837 - 844.
- [20] R J Steffan, E T Korthals, M R Winfrey. Effects of acidification on mercury methylation, demethylation, and volatilization in sediments from an acid - susceptible lake [J]. *Applied and environmental microbiology*, 1988, 54 (8): 2003 - 2009.
- [21] Fabio N, Moreno, Christopher W. N, et al. Induced plant uptake and transport of mercury in the presence of sulphur - containing ligands and humic acid [J]. *New phytologist*, 2005, 166 (2): 445 - 454.
- [22] E. Schuster. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature [J]. *Water, air and soil pollution*, 1991, 56 (1): 667 - 680.
- [23] Mitchell Berman, Richard Bartha. Levels of chemical versus biological methylation of mercury in sediments [J]. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 1986, 36 (1): 401 - 404.
- [24] Janina M, Benoit, Cynthia C, et al. Sulfide Controls on Mercury Speciation and Bioavailability to Methylating Bacteria in Sediment Pore Waters [J]. *Environmental science & technology*, 1999, 33 (6): 951 - 957.
- [25] 田福平, 陈子萱, 苗小林, 等. 土壤和植物的硅素营养研究 [J]. *山东农业科学*, 2007, (1): 81 - 84.
- [26] 邵建华. 硅肥的应用研究进展 [J]. *四川化工与腐蚀控制*, 2001, (3): 44 - 47.
- [27] 刘鸣达, 陈蕾蕾, 王耀晶. 外源硅对不同 pH 水田土壤吸附铅的影响 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6 (5): 1658 - 1662.
- [28] 丁疆华. 土壤汞吸附和甲基化的影响因素 [J]. *中山大学研究生学刊 (自然科学版)*, 2000, 21 (2): 104 - 109.
- [29] J. C. Raposo, G. Ozamiz, N. Etxebarria, et al. Mercury bi-methylation assessment in the estuary of Bilbao (North of Spain) [J]. *Environmental pollution*, 2008, 156 (2): 482 - 488.
- [30] J. L. Macalady, E. E. Mack, D. C. Nelson, et al. Sediment Microbial Community Structure and Mercury Methylation in Mercury - Polluted Clear Lake, California [J]. *Applied and environmental microbiology*, 2000, 66 (4): 1479 - 1488.
- [31] D. Y. Wang, C. L. Qing, T. Y. Guo, et al. Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil - plant systems [J]. *Water, air and soil pollution*, 1997, 95 (1 - 4): 35 - 43.
- [32] Jeffreyk, King, Joeel, et al. A Quantitative Relationship that Demonstrates Mercury Methylation Rates in Marine Sediments Are Based on the Community Composition and Activity of Sulfate - Reducing Bacteria [J]. *Environmental science & technology*, 2001, 35 (12): 2491 - 2496.
- [33] 刘金铃, 丁振华. 汞的甲基化研究进展 [J]. *地球与环境*, 2007, 35 (3): 215 - 222.
- [34] Kimberly A, Warner, Eric E, Roden, et al. Microbial Mercury Transformation in Anoxic Freshwater Sediments under Iron - Reducing and Other Electron - Accepting Conditions [J]. *Environmental science & technology*, 2003, 37 (10): 2159 - 2165.
- [35] Emily J, Fleming, E, Erin Mack, et al. Mercury Methylation from Unexpected Sources: Molybdate - Inhibited Freshwater Sediments and an Iron - Reducing Bacterium [J]. *Applied and environmental microbiology*, 2006, 72 (1): 457 - 464.
- [36] 李永涛, 吴启堂. 土壤污染治理方法研究 [J]. *农业环境保护*, 1997, 16 (3): 118 - 122.
- [37] 邱蓉, 董泽琴, 张军方, 等. 土壤汞污染及修复措施研究进展 [J]. *环保科技*, 2013, 19 (30): 21 - 26.
- [38] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 万山汞矿区地表与大气界面间汞交换通量研究 [J]. *环境科学*, 2006, 27 (8): 1487 - 1494.
- [39] F. Taube, L. Pommer, T. Larsson, et al. Soil Remediation - Mercury Speciation in Soil and Vapor Phase During Thermal Treatment [J]. *Water, air and soil pollution*, 2008, 193 (1 - 4): 155 - 163.
- [40] Chris D. Cox, Matthew A. Shoesmith, Mriganka M. Ghosh. Electrokinetic Remediation of Mercury - Contaminated Soils Using

- Iodine/Iodide Lixiviant [J]. Environmental science & technology, 1996, 30 (6): 1933-1938.
- [41] 金春姬, 李鸿江, 贾永刚, 等. 电动力学法修复土壤环境重金属污染的研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2004, 26 (5): 341-344.
- [42] 李杰颖. 污染土壤中汞的形态特征及其释放的初步研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2008.
- [43] 李永华, 杨林生, 李海蓉, 等. 湘黔汞矿区土壤汞的化学形态及污染特征 [J]. 环境科学, 2007, 28 (3): 654-658.
- [44] Mark E. Hodson, Eva Valsami-Jones, et al. Bonemeal Additions as a Remediation Treatment for Metal Contaminated Soil [J]. Environmental science & technology, 2000, 34 (16): 3501-3507.
- [45] 王凯荣, 张玉焯, 胡荣桂. 不同土壤改良剂对降低重金属污染土壤上水稻糙米铅镉含量的作用 [J]. 农业环境科学学报, 2007, 26 (2): 476-481.
- [46] Haydn H, Murray. Overview - clay mineral applications [J]. Applied clay science, 1991, 5 (5): 379-395.
- [47] 刘琴, 乔显亮, 王宜成, 等. Zn/Cd 污染土壤的化学钝化修复 [J]. 土壤, 2008, 40 (1): 78-82.
- [48] 胡钟胜, 章钢娅, 王广志, 等. 烟草对复合污染中汞的响应与改良剂调控研究 [J]. 安徽农业科学, 2005, 33 (5): 792-794.
- [49] Abdul R, Khwaja, Paul R, et al. Brezonik. Binding Constants of Divalent Mercury (Hg²⁺) in Soil Humic Acids and Soil Organic Matter [J]. Environ. Sci. Technol, 2006, 40 (3): 844-849.
- [50] 龙育堂, 刘世凡, 熊建平. 苈麻对稻田土壤汞净化效果研究 [J]. 农业环境保护, 1994, 13 (1): 30-33.
- [51] 田吉林, 诸海焘, 杨玉爱, 等. 大米草对有机汞的耐性、吸收及转化 [J]. 植物生理与分子生物学学报, 2004, 30 (5): 577-582.
- [52] 韩志萍, 王趁义. 不同生态型芦竹对 Cd、Hg、Pb、Cu 的富集与分布 [J]. 生态环境, 2007, 16 (4): 1092-1097.
- [53] 宗良纲, 李义纯, 张丽娜. 土壤重金属污染的植物修复中转基因技术的应用 [J]. 生态环境, 2005, 14 (6): 976-980.
- [54] 赵丽红, 杨宝玉, 吴礼树, 等. 重金属污染的转基因植物修复—原理与应用 [J]. 中国生物工程杂志, 2004, 24 (6): 68-73.
- [55] 王建旭, 冯新斌, 商立海, 等. 添加硫代硫酸铵对植物修复汞污染土壤的影响 [J]. 生态学杂志, 2010, 29 (10): 1998-2002.
- [56] Scott P, Bizily, Clayton L, et al. Phytodetoxification of hazardous organomercurials by genetically engineered plants [J]. Nature biotechnology, 2000, 18 (2): 213-217.
- [57] Takeshi Nagata, Hirofumi Morita, Toshifumi Akizawa, et al. Development of a transgenic tobacco plant for phytoremediation of methylmercury pollution [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 87 (2): 781-786.
- [58] 张均. 污染环境微生物学 [M]. 昆明: 云南大学出版社, 1997.

The Affecting Factors of Mercury in Soil and Progress of Remediation Technologies in Mercury Mines

YIN De-liang, HE Tian-rong, LUO Guang-jun, YANG Xu
(Key Laboratory of Karst Environment and Geo-Disaster Prevention and Control of Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025 China)

Abstract: Taking mercury mines of Wanshan (Guizhou) for an example, the authors introduced the impact of exploitation and smelting activities of mercury on the environmental pollution. Furthermore, the influencing factors of migration and transformation of mercury in soil were summarized. Finally, the achievement of remediation technology in mercury contaminated soils in the recent years and the suggestion of implementation were discussed.

Key words: mercury mine; soil; mercury contamination; influencing factors; repair technology; review; Wanshan

昆明市大气 PM₁₀ 污染分析与防治对策研究

赵 铮¹, 张 丽², 李发荣³

(1. 云南中仪科技有限公司, 云南 昆明 650000; 2. 昆明启迪管理咨询有限公司, 云南 昆明 650000;
3. 昆明市环境监测中心, 云南 昆明 650035)

摘 要: 通过分析昆明市建成区 PM₁₀ 污染水平、时空变化、气象影响、与 PM_{2.5} 的关联性, 提出相应的防治对策和措施。

关键词: PM₁₀; 污染; 分析; 防治; 对策; 昆明

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0068-02

昆明市为西南高原大城市, 气候干、湿分明, 雨季为每年的 5 月至 10 月, 旱季为每年的 11 月至次年的 4 月。旱季空气相对湿度仅有 20%, 风大。城市主要能源以燃煤为主, 百万辆计的机动车每天排放大量的细颗粒物。对昆明市空气质量监测数据的分析研究显示, 在大气污染物中 PM₁₀ 污染最大, 成为城市空气首要污染物^[1], 而且污染呈现加重趋势。本文拟通过分析昆明市建成区 PM₁₀ 污染水平、时空变化、气象影响、与 PM_{2.5} 的关联性, 提出相应的防治对策和措施。

1 方法与材料

1.1 研究区域

2010 年昆明市城市规划建设区已经发展到 180km²。建成区主要包括五华区、盘龙区、官渡区、西山区以及呈贡新区, 城市人口 300 万人。本项目在建成区设置了 6 个环境大气监测点位, 即西山区的马街办事处、西山森林公园, 五华区的金鼎山、金马碧鸡坊, 盘龙区的东风东路, 官渡区的龙泉镇、关上。

1.2 研究方法及时间

按大气监测技术规范采用美国 thermai 自动大气监测仪器采集昆明市 PM₁₀、PM_{2.5} 样品, 采样点位高度 5~12m, 每天 24h 采样监测。

2 结果与讨论

2.1 PM₁₀ 月变化分析

2010 年、2011 年昆明市 PM₁₀ 浓度变化具有明显的规律性, 一年中 PM₁₀ 浓度出现 3 次峰值: 每年的 3 月、8 月及 11 月; 谷值在 6-7 月出现。

2.2 PM₁₀ 空间分布

到 2012 年昆明市规划建成区面积已达

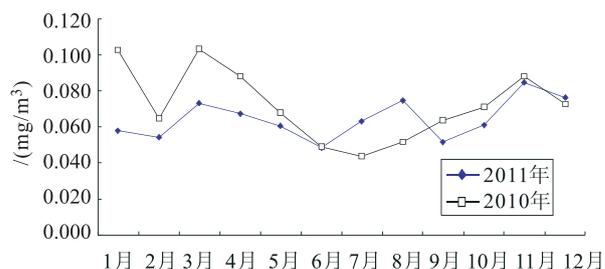


图1 昆明市PM₁₀浓度月变化曲线

220km², 城市功能布局日趋合理。但城市能源结构还是以煤为主要能源, 空气中主要污染物仍然为 PM₁₀。对马街、东风东路、关上、金鼎科技园、龙泉镇、西山森林公园测点 PM₁₀ 的监测数据进行分析, 结果显示西山公园空气中 PM₁₀ 浓度最低, 关上测点空气中 PM₁₀ 浓度最高, 东风东路、马街和龙泉镇测点 PM₁₀ 浓度基本处在同一水平上。

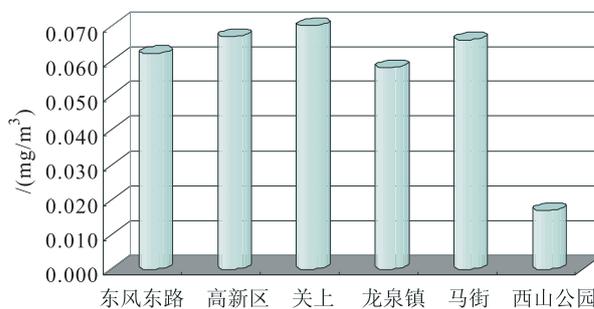


图2 昆明市主城区PM₁₀浓度空间分布

2.3 气象因素影响

PM₁₀ 由于极小颗粒物的性质, 会受空气动力的影响随风飘移扩散^[3]。对昆明 PM₁₀ 浓度和风速数据进行统计分析, PM₁₀ 浓度和风速呈明显的正相关性, 相关系数 R 为 0.17 (图 3)。而 PM₁₀ 浓度与降水呈负相关性, 即降水少时 PM₁₀ 浓度增大, 降水多时 PM₁₀ 浓度较小 (图 4)。

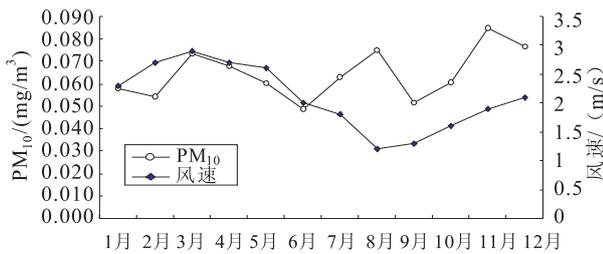


图3 PM₁₀浓度与风速关系

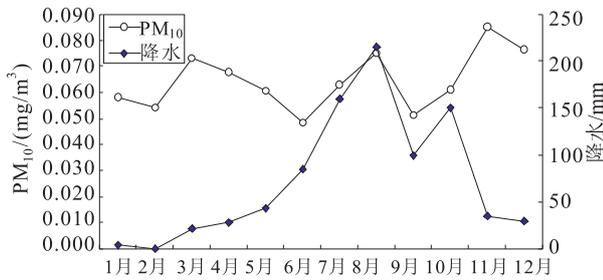


图4 PM₁₀浓度与降水相关性

2.4 PM₁₀与PM_{2.5}的关联性分析

表1 昆明市空气中PM₁₀和PM_{2.5}的关联性统计结果

	PM ₁₀ (h)	PM _{2.5} (h)	PM _{2.5} 占		PM _{2.5} 占	
			PM ₁₀ 比 例 (%)	PM ₁₀ (24h)	PM _{2.5} (24h)	PM ₁₀ 比 例 (%)
碧鸡广场	189	57	30.1	120	79	65.8
呈贡新区	154	41	26.6	105	70	66.7
西山森林公园	42	20	47.6	80	57	71.3
龙泉镇	330	97	29.4	120	71	59.2
东风东路	91	52	57.1	94	87	92.6
金鼎山	170	75	44.1	117	74	63.2
关上	215	59	27.4	124	76	61.3
平均值			37.5			68.6

根据颗粒物的粒径划分, PM₁₀是指粒径 ≤ 10μm的颗粒物, 而PM_{2.5}是粒径 ≤ 2.5μm的颗粒物。对昆明市2013年4月26日的实时监测数据进

行统计分析, 结果显示, 小时PM_{2.5}平均占到PM₁₀的37.5%, 而24h PM_{2.5}占到PM₁₀的68.6%。因此, 控制住空气中大的颗粒物总量, 就能有效控制住空气中细小微粒 (PM_{2.5}) 的含量, 从而减轻对人群健康的影响^[4]。

3 防治对策研究

PM₁₀是一种极小的颗粒性物质, 受气象因素影响较大, 当风速大时PM₁₀能随风扩散到较远的区域, 减轻局部地区污染物的堆积, 降低空气污染; 当降水增加时能有效洗刷空气中PM₁₀, 将其携带到地面而净化空气^[5]。

根据PM₁₀可吸入颗粒物的污染特征以及与气象因子的关系, 可加大城市绿化覆盖率, 加大高大阔叶乔木种植率; 在滇池盆地干燥的冬春季, 暂停城市建设, 道路洒水增加城市空气湿度, 抑制扬尘扩散; 加大整治力度提高烟控区覆盖率, 提高烟气尾气除尘效率和达标排放率; 严控柴油燃料机动车排放标准和监管力度。只有通过多管齐下的管理措施和治理措施, 昆明市空气PM₁₀污染态势才能得到有效控制。

参考文献:

- [1] 昆明市环境保护局. 昆明市环境质量报告书 (2006-2010) [R]. 2011.
- [2] 徐虹, 林丰妹, 毕晓辉, 等. 杭州市大气降尘与PM₁₀化学组成特征的研究 [J]. 中国环境科学 2011, 31 (1): 1-7.
- [3] 刘宁, 王雪松, 胡泳涛, 等. 珠江三角洲秋季PM₁₀污染模拟与形成过程分析 [J]. 中国环境科学 2012, 32 (9): 1537-1545.
- [4] 王珩, 于金莲. 大气中PM₁₀浓度的影响因素及其污染变化特征分析 [J]. 上海师范大学学报 (自然科学版), 2004, 33 (3): 98-102.
- [5] 周颖, 程水源, 陈东升, 等. 后奥运时期大气污染控制措施对北京PM₁₀影响 [J]. 北京工业大学学报, 2012, 38 (1): 139-144.

PM₁₀ Pollution and Its Prevention and Control in Kunming

ZHAO Zheng¹, ZHANG Li², LI Fa-rong³

(1. Yunnan Zhongyi Science and Technology Company, Kunming Yunnan 650000 China)

Abstract: Through the analysis of the PM₁₀ pollution level, the temporal and spatial change, meteorological influence and relation to PM_{2.5}, the prevention and control measures are proposed in this paper.

Key words: PM₁₀; pollution; analysis; prevention; countermeasure; Kunming

新乡市工业“三废”污染及治理措施

沙涛

(新乡市环境保护监测站, 河南 新乡 453003)

摘要:以新乡市2006—2012年工业“三废”排放监测数据为依据,通过对城市废水、废气及工业固体废弃物排放情况的分析,找出主要污染特征并提出相关治理对策。

关键词:工业“三废”污染;排放状况;治理措施;新乡市

中图分类号:X7 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-9655(2014)01-0070-03

工业污染是指工业生产中所形成的废气、废水和固体废弃排放物对环境的污染。污染主要是由工业生产中的“三废”(废水、废气、废渣)造成的,可分为废水污染、废气污染、废渣污染^[1]。在我国的工业化进程中,伴随经济快速发展而产生的一系列环境污染问题已成为21世纪影响我国经济持续发展的重要障碍因素。经济发展过程中,第一产业和第三产业所产生的污染较小,而第二产业特别是工业部门是污染的主要来源^[2]。

新乡市地处黄河中下游的河南省北部,是一座以电子电器、化纤纺织、生物工程、医药、机械加工为主的工业城市,是中原地区重要的工业基地,由于其特殊的地理位置及产业结构,工业污染状况备受关注。本文对新乡市近6年间工业污染物排放状况进行了分析,并提出了工业污染物排放治理措施。

1 工业“三废”排放情况及变化趋势分析

1.1 废气排放情况

近年来,随着新乡市工业生产的持续增长,全市单位GDP能耗逐年降低,全市的工业废气排放量也由“十一五”初2006年的1692亿标m³削减到2012年的1205亿标m³,减幅达28.8%,详见图1。2012年,全市的工业废气污染物二氧化硫由2006年的5.80万t削减到2012年的3.91万t,削减率为35.6%;烟尘排放总量由2006年的3.16万t削减到2012年的1.38万t,削减率为56.3%;工业粉尘排放总量由2006年的2.54万t削减到2012年的0.97万t,削减率为61.8%。三种主要废气污染物排放量均呈现明显下降趋势。近7年废

气主要污染物排放情况见图2。

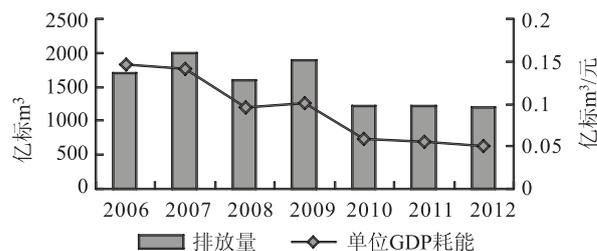


图1 2006—2012年工业污染物排放量与单位GDP能耗变化趋势

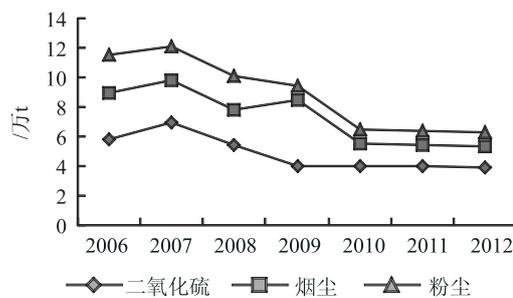


图2 2006—2012年工业废气污染物排放情况

1.2 废水排放状况

近6年新上市城市污染源排放量与达标排放量基本情况见图3,图4,新乡市城市工业废水排放总量、单位GDP能耗呈现逐年下降趋势。近7年来新乡市工业企业废水COD、氨氮排放量总体呈下降趋势。2012年工业企业废水COD排放量3.98万t,比2008年(5.03万t)减少了1.05万t,降幅达20.9%;2012年工业企业废水氨氮排放量0.23万t,比2006年(0.49万t)降低了0.26万t,降幅达53.1%。

1.3 工业固体废弃物排放状况

2006—2012年间,工业固体废弃物“十五”(2000—2005年)期间翻了一番,工业废物的回收利用率却比同期有所上升,详见表1。

收稿日期:2013-09-27

作者简介:沙涛(1984-),女,回族,河南郑州人,河南师范大学生命科学院生物遗传专业硕士研究生,助理工程师,研究方向:环境监测。

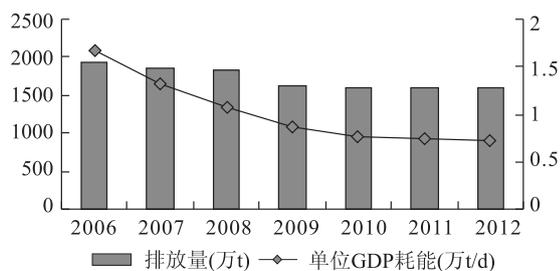


图3 2006—2012年工业废水排放量和达标率

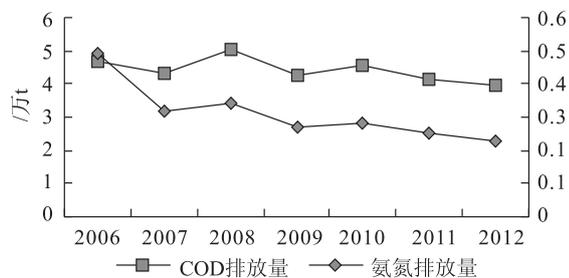


图4 2006—2012年工业废水污染物排放情况

表1 固体废弃物综合利用及排放情况比较

时间	年产生量/万t	年排放量/万t	回收利用/%
2006	229.50	28.78	87.46
2007	311.59	29.14	90.65
2008	302.54	29.98	90.09
2009	276.34	30.25	89.05
2010	299.18	30.77	89.72
2011	302.4	29.1	90.38
2012	298.33	28.9	90.31

2 污染特征和有效治理措施

2.1 工业废气

2.1.1 污染特征

电力、化学纤维制造业、化工原料及化学制品制造业是新乡市工业废气二氧化硫及烟尘排放的主要污染行业。随着人口增长、城镇化步伐的加快，人均资源占有量进一步下降，“十一五”期间新乡市经济的快速发展，能源的消耗量不断增加，但是工业废气比“十五”期间明显改善，并保持基本稳定。

2.1.2 治理措施

(1) 严格环保执法，加强对火电厂二氧化硫排放的控制和水泥行业污染治理的监督力度，对不能稳定达标的水泥企业的立窑生产线进行拆除，减少粉尘排放量。取缔污染严重的燃煤小锅炉，大力发展清洁能源，加大对清洁生产技术进步的支持力度，大力推广采用先进的工艺、技术与设备，促进企业使用清洁的能源和原料，从源头削减污染，减少和避免生产、服

务和新产品使用过程中污染物的产生和排放，确保城市环境空气质量的逐步好转。

(2) 落实科学发展观，加大产业和能源结构调整力度，加强建材行业的宏观控制和合理的行业布局；积极采用新技术，淘汰旧工业与设备，以减少工业废气的排放；改变人员组成和能源结构，改进燃烧装置、燃烧技术和运转条件；大力开展综合利用，实现工业废物资源化。

(3) 努力降低能耗和原料消耗，改革工艺，采用先进的玻璃钢环保设备及工艺，减少生产工艺废气的排放；积极采用高效节能的治理方法和设备，强化废气的治理、回收；大力开展综合利用。

2.2 工业废水

2.2.1 污染特征

新乡市城市工业发展特征明显，行业集中，工业排放废水水量大，废水中的污染物较为单一，以COD和氨氮为主，对新乡市整个地表水质量影响较大。重点污染源行业、地域分布集中，对该区域的环境质量的改善造成巨大压力。“十一五”期间新乡市工业废水排放总量逐年下降，工业废水排放达标率由2006年的96.59%上升到2010年的98.74%。

2.2.2 治理措施

(1) 连续组织开展整治违法排污企业保障群众健康环保专项行动、严厉打击环境违法行为专项行动、化工行业专项整治行动、“大排查、大检查、大整治”专项行动、涉及重金属企业专项整治行动，关闭取缔小冶炼、小电镀、小炼油、小造纸等“十五小”企业137家。不断加大重点流域和重点区域的整顿治理。

(2) 加快产业结构调整，加快工艺技术作为改进工业企业污染防治的重点，对现有的重点污染企业进一步严格管理，做到稳定达标排放的情况下，逐步削减污染物排放总量。

(3) 加大废水的再利用率，努力实现清洁生产，减轻环境压力。采取清洁生产措施，实现节水减污，如使用无毒、低毒的原料替代高毒的原料，使用反应周期、时间短，收率高的先进生产工艺，使用一些先进的生产设备和过程控制技术，提高生产效率，提高原料的利用率，原辅料回收与重复利用，减少废水中的污染物浓度，对废水本身采取清污分流措施。不同的废水采取不同的处理措施，有利于废水的处理或综合利用，降低末端治理的成本。

2.3 工业固体废物

2.3.1 污染特征

新乡市的能源结构以煤炭为主,且火力发电业较为发达,锅炉渣、粉煤灰、冶炼废渣、危险废物、尾矿、其他工业废物及生活垃圾构成了新乡市固体废弃物的主要组成部分,其中锅炉渣、粉煤灰和生活垃圾产生量占全市固体废弃物总量的88.9%。截止2012年粉煤灰、锅炉渣、冶炼废渣、煤矸石基本做到了全部回收利用,危险废物的综合利用率达到了100%。

2.3.2 治理措施

(1) 加强对固体废物防治工作的领导,强化监督管理,逐步更新生产工艺,大力推行清洁生产,减少固体废物的产生量。

(2) 对有害固体废物实行全过程管理,严格控制有害固体废物对环境的污染。加强对危险废物贮存、安全处置的管理,减少对环境的污染。

(3) 加强科学研究,促进固体废物的综合利用,提高固体废物的综合利用率及回收利用率,步入固体废物资源化的轨道。2007年5月新乡市城市生活垃圾无害化处理场通过国家建设部检查验收,2007年6月正式投入运行,该处理场总投资1.169亿元,占地31hm²,其中包括管理区、卫生填埋一期和二期工程、堆肥区,日设计处理能力865t,设计使用年限10—15a。2008年7月17日,新乡市首座压缩式垃圾中转运站在洪门镇建成,填补了新乡市无压缩式垃圾中转运站的空白,缩小了垃圾清运行业与先进城市的差距,有利于解决垃圾散装运输带来的脏乱差问题,也极大地改善了垃圾中转运站附近居民的生活环境。今后,全市原有的垃圾中转运站将逐步改造成压缩式垃圾

中转运站。

(4) 积极加强对广大市民的宣传引导,在其环境意识得到提高的基础上,逐步推进垃圾袋装及分类,做到可回收垃圾和不可回收垃圾分类处置,使全市的环境质量较“十五”有了显著提高。

3 结论

“十二五”期间新乡市仍然处于工业化阶段的加速期,工业经济增长仍将长期建立在能源资源消耗增长的基础上,经济增长方式粗放。产业和能源结构不合理,技术水平相对落后,资源能源利用率低,污染物产生量大。能源消费结构中煤炭占主要地位^[3],大部分入洗率很低,燃烧不完全,热效率低,且污染严重。应重点做好电力、水泥、建材等重污染行业的二氧化硫和尘污染的治理。固体废物仍为影响环境的主要污染物之一^[4-5],我们环保工作应进一步推广清洁生产工艺,促进循环经济的发展,提高固废的综合利用率及回收率,变废为宝,减少资源浪费,改善生活环境和生态环境,进一步落实全面、协调、可持续发展的科学发展观,做到环境与经济的“双赢”,为建设资源节约型、环境友好型社会做出更大的贡献。

参考文献:

- [1] 唐孝炎. 我国环境污染、环境健康、环境经济与发展战略[J]. 市场与人口分析, 2005, (2): 33.
- [2] 张鹏, 马小红. 中国经济发展与环境污染关系的实证研究[J]. 湖南科技学院学报, 2005, (5): 246.
- [3] 郝明家, 赵玉强, 张丽君, 等. 沈阳市“十一五”期间环境保护措施与对策[J]. 环境保护科学, 2006, 32(3): 52-63.
- [4] 周静, 杨桂山. 江苏省工业污染排放特征及其成因分析[J]. 中国环境科学, 2007, 27(2): 284-288.
- [5] 钱水苗. 略论我国控制污染物排放的新对策[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(2): 39-41.

Environmental Pollution by Industrial “Three Wastes” and Its Treatment Countermeasures in Xinxiang City

SHA Tao

(Xinxiang Municipal Environmental Protection Monitoring Station, Xinxiang Henan 453003 China)

Abstract: In this paper, based on the monitoring data of industrial pollutant emissions during 2006–2012 in Xinxiang City, we analyzed the emissions of urban wastewater, waste gas and industrial solid waste and exhaust gas. The major pollution characteristics were identified and the countermeasures were proposed.

Key words: industrial Three Wastes pollution; emission conditions; control measures; Xinxiang City

农村沼气在北方农业源减排中的应用浅析

白莹莹

(沈阳市环境保护局, 辽宁 沈阳 110011)

摘要:农村沼气作为一种特殊的清洁能源,在沈阳市农村节能减排、应对气候变化和发展低碳经济、促进新农村建设方面发挥了巨大的作用。本文通过对沼气工程在北方地区应用的阐述,力图推动北方农村沼气在农业源减排工作中的应用。

关键词:农村沼气;节能减排;农业源;应用;北方

中图分类号: X382.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0073-03

沼气是适合我国农村推广利用的可再生能源,既提供了农村的能源保障,又是农业源减排中削减主要污染物的最有利措施。近年来农村沼气建设和以沼气为纽带的生态家园技术模式的推广,在实施农业可持续发展战略中发挥了越来越重要的作用,引起了各级政府的高度重视和全社会的普遍关注。我国农村沼气工程实施以来,对于改善农村的能源结构和卫生条件,提高农民生活质量、健康水平和文明素质,推动农民持续增收节支,加快农村基础设施建设,倡导生态文明建设,建设资源节约型、环境友好型社会起到了积极作用,收到了良好的经济、社会、生态效益。但是,沼气工程在东北寒冷地区的应用情况并不乐观,有很多报废池、病态池,二次污染及综合利用差^[7,9]。本文以沈阳市农村沼气工程为例,对其在农业源减排中的应用进行了简要分析。

1 北方农村沼气存在的主要问题

1.1 环境恒温技术问题

温度是沼气发酵的重要外因条件,温度适宜则细菌繁殖旺盛,活力增强,厌氧分解和生成甲烷的速度就快,产气就多。然而,由于我国北方四季的温差较大,在冬季甚至出现不产气或产气少的不足,致使北方沼气普遍存在着开半年、关半年的状态。因此,在寒冷地区的冬季,持续恒定地保持池体适宜温度,是沼气推广利用的关键技术^[9]。大量实践证明,中温发酵技术(指沼气发酵温度28℃~38℃)在实际应用中产气率最好,目前该技术在辽宁省甚至吉林黑龙江等寒冷地区得到广泛

应用。

1.2 管理机制问题

现行运行管理机制不健全缺乏质量意识。“三分建,七分管”,加强建池的质量管理和日常管理尤为重要。一是农户整体科技素质较低,经营分散;二是政府专业技术队伍明显不足,缺乏有效的社会化服务机制和竞争激励机制;三是沼气使用方缺乏专门技术人员的专岗管理机制,科学管理和综合利用知识了解少,安全意识差,使沼气池能建起来,但运行管理不善,造成报废池、病态池、二次污染、综合利用差等,影响沼气的使用效果和生命力^[3,8,9]。

1.3 沼渣沼液综合利用问题

沼渣是沼气发酵后残留在沼气池底部的半固体物质,含有丰富的有机质、腐殖酸、粗蛋白、氮、磷、钾和微量元素等,是一种优质肥料和养殖饵料。

沼液是沼气发酵后的残留液体,沼液中含有作物生长所需的氮、磷、钾等营养元素,是很好的有机肥料。同时,沼液中存留了丰富的氨基酸、B族维生素、各种水解酶、某些植物生长素、对病虫害有抑制作用的物质或因子,因此可以作为添加剂喂鱼、养牛、养猪等,还可以用作防治作物的病虫害。

可以说,沼渣、沼液是现代农业生产中非常宝贵的有机肥资源,目前社会已经对沼渣、沼液利用有较为广泛的认可。但是由于在沼气工程的后续管理中缺乏社会化服务运营机构,应用技术不成熟,沼气用户分散,后续服务脱节,缺乏运营资金和信息沟通^[2],导致综合利用不彻底,挫伤用户建池的积极性,不但浪费能源而且很容易造成对环境的

收稿日期: 2013-11-25

作者简介: 白莹莹 (1970-), 女, 硕士, 辽宁沈阳人, 工程师, 从事环境管理工作。

二次污染。

1.4 资金问题

按照国债项目沼气建设标准,建1口 10m^3 的户用沼气池总投资需要3000余元,除国债补助与地方配套资金1000余元外,还需用户自筹2000元左右,而适宜建池的农户大都是以农牧业收入为主要经济来源,人均收入较低,自筹2000元,农户难以承担。而规模化养殖场建立 500m^3 以上的沼气工程一般大约投资要在200万元以上。加之部分用户存在“等、靠、要”的思想,给项目开展造成了一定困难,直接影响沼气池的建设^[9]。

2 实例应用分析

2.1 沈阳可福养殖场沼气工程项目^[1]

沈阳可福养殖场位于沈阳市东陵区王滨街道后沟村,占地面积 0.67hm^2 ,猪舍占地 0.2hm^2 ,年存栏量3000头。其养猪粪便的处理采用预处理+CSTR中温发酵工艺,产生的沼气、沼渣和沼液全部实行循环利用,实现污染物零排放。其产生的沼气经过配套的沼气锅炉燃烧后用于养殖场供暖并为沼气发酵罐体加温,还用于日常生活燃料,多余的沼气可免费为附近30户农户提供生活燃料,沼渣和沼液做为养殖场及周边种植户的农田肥料。该养殖场沼气工程在冬季运行稳定,为其它同类工程的实施提供了宝贵的经验。

2.2 关键措施

2.2.1 保温设计

该项目采取中温发酵技术进行沼气生产,同时配套建设沼气锅炉。该工程发酵罐体的保温层厚度比一般的保温层要内外各加厚300mm,底层和侧保温层内部均布设加温管,在10月份沼气尚能满足需求时启动沼气锅炉,对发酵罐体进行供热。这样,在保温方面为中温发酵奠定了基础,为沼气工程北方冬季越冬提供了有力保障。

2.2.2 专职专岗管理

由于沼气的运行是不间断的,为此该养殖场实行专职专岗管理,沼气站定岗2名运行管理人员,上岗前经过安全生产和专业知识培训,做到熟悉沼气处理工艺和设施、设备的运行要求与技术指标,轮流负责沼气的运行、记录,配备兼职机修人员1名,在管理方面保证沼气的长期稳定运行。

2.3 综合效益

2.3.1 减排效果^[1]

按照《畜禽养殖业污染排放标准》核算,该

养殖场3000头猪年产生32850t粪污水,采用沼气污染治理技术后,粪污水全部处理。

粪污水中COD含量按 13000mg/L 、氨氮含量按 500mg/L 计算,该养殖场减排量如下:

COD减排量为 $13000 \times 32850 \times 10^{-6} = 427.05\text{t/a}$;

氨氮减排量为 $500 \times 32850 \times 10^{-6} = 16.43\text{t/a}$ 。

2.3.2 经济效益

预测可福养殖场日产生沼气 300m^3 ,按 1m^3 煤气3.3元计算,沼气车间每年300个工作日可产生 $3.3 \times 30 \times 300 = 29.7$ 万元。

3 结论与建议

3.1 结论

(1) 沈阳可福养殖场沼气工程项目的成功应用为解决北方地区养殖场普遍存在的畜禽粪便流失、污染环境的问题找到了一条科学途径,减排效果明显,提升了周边农村地区清洁能源使用率,改善了养殖场周围的环境和农民的传统生活方式;给附近的种植农户带来了良好的经济效益。是促进循环农业经济发展的一项良好措施。

(2) 该项目的养殖粪便经过无害化处理后形成的沼渣、沼液是优质有机肥料,能够改善土壤颗粒结构,增加土壤肥力,使有害有机粪污变为生产绿色无公害有机农副产品的必须肥料,使农业增产增收,提高肥源品质,符合可持续发展战略的需要。

(3) 该项目畜禽粪便经过治理,杀灭了大量有毒害病菌,切断了病疫传播途径,养殖场周边环境得到彻底改善。

3.2 建议

(1) 北方寒冷地区沼气工程在推广应用中要在设计初期加强保温措施,最有效的措施是发酵罐体加厚保温层和布设加温管、配套建设沼气锅炉,沼气锅炉在秋季末(例如沈阳农村地区10月中旬)就要启动运行对发酵罐体加温,保障沼气的中温冬季发酵条件。

(2) 在运行管理中实行专人专岗负责制,培训管理人员,加强维护与维修,保证沼气工程运行效果稳定。

(3) 增强沼气、沼渣、沼液的综合利用。各地区政府应当鼓励或建立社会化服务机构,通过有能力资质的社会化服务机构用收集、运输等手段加强沼渣和沼液的后续管理,大力发展有机肥产业,发展绿色农业,提高农民收入,增强土地利用效

果,改善环境,促进循环农业经济发展。

4 结束语

我国作为一个最大的发展中农业大国,不仅具有丰富的人畜粪便和农作物秸秆等生物质能资源,而且农村地区对清洁能源的需求越来越大,这为农村沼气的发展提供了巨大的空间和潜在市场。在发展循环经济、节能减排、建立节约型社会和开展社会主义新农村建设中,农村沼气建设将会作为一个切实可行的抓手,发挥其重要的作用,为环境保护和可再生能源发展做出应有的贡献。

参考文献:

- [1] 沈阳市环境保护工程设计研究院. 可福养殖场畜禽粪便治理工程可行性研究报告 [R]. 2011.
- [2] 张邦龙. 建管并重和后续服务是沼气项目顺利实施的关键和保证 [J]. 循环农业, 2008, (2): 48-49.
- [3] 白莉, 石岩, 齐子姝. 我国北方农村沼气冬季使用技术研究 [J]. 中国沼气, 2008, 26 (1): 37-41.
- [4] 沈连峰, 王谦, 马巧丽, 等. 户用沼气池建设的节能减排和农民增收效果 [J]. 农业工程学报, 2009, 25 (10): 220-225.
- [5] 张从. 北方四位一体生态农业模式的环境影响评价——以山西交城县安定村为例 [J]. 环境保护, 2001, 5: 25-26.
- [6] 阎竣, 陈玉萍. 西部户用沼气系统的社会经济效益评价以四川陕西和内蒙古为例 [J]. 农业技术经济, 2006, (3): 37-42.
- [7] 张全国. 沼气技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社. 2005: 69-73.
- [8] 张敏, 赖敏. 农村沼气发展建设问题与对策研究 [J]. 安徽农业科学, 2007, 35 (7): 2108-2110.
- [9] 赫兰霞, 卢振兰. 北方农村沼气工程存在的弊端 [J]. 教育理论研究, 2009.
- [10] 姜辉. 关于户用沼气系统服务体系物业化管理模式推广和普及的构想 [J]. 可再生能源, 2005, (3): 82-84.

Rural Biogas in Reduction of Agricultural Pollution in North China

BAI Ying-ying

(Shenyang Municipal Environmental Protection Bureau, Shenyang Liaoning 110011 China)

Abstract: Rural biogas as a special kind of clean energy has played an important role in rural energy conservation, emissions reduction, response to climate change and the development of low-carbon economy, promotion of the new rural construction. This article promotes the application of the rural biogas in agricultural source emission reduction based on the biogas project in the North China.

Key words: rural biogas; energy conservation and emissions reduction; agricultural source; application; North China

黔江区环境空气质量评价及变化趋势

张永江, 张宗庆, 罗永洪, 徐光宏, 王祥柄

(重庆市黔江区环境监测中心站, 重庆 409000)

摘要: 利用黔江区环境空气的监测资料, 采用空气综合污染指数、Daniel 趋势检验方法等评价和分析方法, 研究了黔江区 2012 年环境空气质量状况及变化趋势。结果表明: 2012 年, 黔江区环境空气综合污染指数为 1.67, 满足国家二级标准天数比例为 94.2%, 影响环境空气质量等级的首要污染物为可吸入颗粒物; 2006—2012 年环境空气质量变化趋势表明, 二氧化氮和可吸入颗粒物随年份变化呈增长趋势; 月变化结果表明, 黔江城区环境空气质量夏季和秋季质量比春季和冬季好。

关键词: 环境空气质量; 评价; 变化趋势; 黔江区

中图分类号: X82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0076-04

近年来, 我国大气污染已经成为公众关注的焦点, 尤其是 2013 年, 全国各地的雾霾天气频繁发生, 表明我国大气污染问题的严重性和区域复合型污染特征^[1]。大气污染会影响植物生长、降低能见度、危害人类健康, 给人类生活带来了不利影响^[2-5]。我国城市空气质量变化的研究主要集中在京津冀、长三角和珠三角、大中型城市等^[6-12]。因此, 改善城市环境空气质量, 为城市居民提供宜居环境, 研究城市大气污染特征及变化规律, 准确掌握污染物的种类及浓度含量, 掌握环境空气质量状况, 揭示时空变化规律成为当前研究重点和热点问题。

重庆市黔江区位于渝东南边缘, 是重庆市委、市政府确定的渝东南地区中心城市, 也是国家《武陵山片区区域发展与扶贫攻坚规划》定位的武陵山片区 6 个中心城市之一。本研究利用黔江区空气自动监测资料, 对空气质量进行分析和评价, 以揭示其城市环境空气质量的演变规律。

1 研究方法

1.1 监测项目及频率

黔江区城区环境空气质量自动监测点位为国控监测点位, 监测频率为 24 小时连续自动监测, 执行《环境空气质量自动监测技术规范》(HJ/T193-2005)。自动监测项目为二氧化硫、二氧化氮、可吸入颗粒物 (PM₁₀)、臭氧、风向、风速、气温、气压、湿度等相关参数。

1.2 大气监测数据统计及评价

环境空气质量监测数据依照国家《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 二级标准进行统计。

环境空气质量综合评价采用综合污染指数法和环境空气质量日报 (API) 评价体系进行评价^[13]。综合污染指数法选取二氧化硫、二氧化氮、可吸入颗粒物 3 种污染物作为评价参数, 评价标准采用国家《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 二级标准和《环境质量报告书编写技术规定》中有关推荐标准和空气污染状况分级标准, 空气综合污染指数分级标准见表 1。

综合污染指数计算公式为:

$$P = \sum_{i=1}^n P_i$$

单项污染物的污染分指数计算公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

污染负荷系数计算公式为:

$$F_i = \frac{P_i}{p}$$

式中: P 为空气综合污染指数; P_i 为 i 项空气污染物的分指数; F_i 为 i 项空气污染物的污染负荷系数; C_i 为 i 项空气污染物浓度的年均值; S_i 为 i 项空气污染物的环境质量标准限制; n 为计入空气综合污染指数的污染物项数。

表 1 空气综合污染指数分级标准

空气质量状况	清洁	轻度污染	中度污染	较重污染	严重污染
综合污染指数 P 值	$P \leq 1.3$	$1.3 < P \leq 4$	$4 < P \leq 8$	$8 < P \leq 12$	$P > 12$

收稿日期: 2013-12-06

作者简介: 张永江 (1983-), 男, 重庆彭水人, 硕士, 工程师, 主要从事环境监测和环境保护研究。

1.3 分析方法

空气污染物的变化趋势及其统计学显著特征采用 Daniel 趋势检验方法 (又名 Spearman 秩相关系数法)^[14]。公式为:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{n(n^2 - 1)}$$

式中: r_s 为秩相关系数; n 为时间周期数; x_i 为年均值从小到大排列的顺序; y_i 为年先后排列顺序。

将秩相关系数 r_s 的绝对值与 Spearman 秩相关系数统计表中 (显著性水平 $\alpha = 0.05$ 或 $\alpha = 0.01$) 的临界值 W_p 进行比较,如果 $|r_s| \geq W_p$,表明趋势变化有显著性,如果 r_s 是正值,则表明为上升趋势;如果 r_s 是负值,则表明为下降趋势;如果 $|r_s| \leq W_p$,则表明变化趋势无显著意义,说明在评价时段内指标变化稳定或者平稳。

2 结果与讨论

2.1 监测结果

2012 年黔江区环境空气中主要污染物监测结果^[15]表明:2012 年,黔江区环境空气中二氧化硫年均值为 $0.037\text{mg}/\text{m}^3$,满足环境空气质量标准 (GB3095-1996) 二级标准,年均值未出现超标,日均值超标率为 1.2%,最大超标倍数为 0.01;二氧化氮年均值浓度 $0.019\text{mg}/\text{m}^3$,达到国家二级标准,日均值和年均值均未出现超标;可吸入颗粒物年均浓度值为 $0.082\text{mg}/\text{m}^3$,满足国家二级标准,日均超标率为 7.9%,最大超标倍数为 0.76。

2.2 评价结果

黔江区环境空气质量主要污染物污染分指数评价结果及污染物负荷比如表 2 所示。由表 2 可知,2012 年黔江区环境空气综合污染指数为 1.67,属于轻污染。二氧化硫、二氧化氮和可吸入颗粒物的污染负荷系数分别为 36.9%、14.2% 和 49.1%。说明可吸入颗粒物对黔江区环境空气质量的影响最大,其次是二氧化硫。

表 2 2012 年黔江区主要污染物污染分指数评价结果及污染物负荷比

污染物	年均浓度 (C_i) / (mg/m^3)	分指数 (P_i)	污染负荷系数 (F_i) / %
SO ₂	0.037	0.62	36.9
NO ₂	0.019	0.24	14.2
PM ₁₀	0.082	0.82	49.1
合计	/	1.67	100

2012 年黔江区日空气质量属于一级、二级和

三级的天数分别为 68d、277d 和 21d,所占全年的比例为 18.6%、75.6% 和 5.8%,满足二级以上日空气质量天数的比例为 94.2%。影响黔江城区环境空气质量未能满足二级标准的首要污染物为可吸入颗粒物和二氧化硫。

2.3 环境空气质量年际变化趋势

2006—2012 年黔江区空气主要污染物年际变化见图 1,空气综合污染指数和满足 II 级天数比例年际变化见图 2。

采用 Daniel 趋势检验方法分析黔江区环境空气质量变化趋势。由图 1 可知,黔江区环境空气中主要污染物二氧化硫、二氧化氮和可吸入颗粒物的浓度呈波浪式变化趋势,2006—2008 年呈下降趋势,2009—2010 年呈上升趋势,2011—2012 年呈明显下降趋势。2006—2012 年,二氧化硫、二氧化氮和可吸入颗粒物的 Spearman 秩相关系数法检验表明, $|r_s|$ 分别为 0.536、0.857 和 0.741,由于 $n=7$,查表得 $W_{\rho,0.05}=0.714$ 。如果 $|r_s| > W_{\rho,0.05}$,则表明二氧化氮和可吸入颗粒物随年份变化趋势有显著意义, r_s 为正值,表明 2006—2012 年评价时段内二氧化氮和可吸入颗粒物指标变化呈上升趋势。由于二氧化硫在 2008 年浓度达到最低值,随后逐渐上升,在 2010 年后又开始下降,因此, Spearman 秩相关系数法检验表明二氧化硫随年际变化无显著意义。

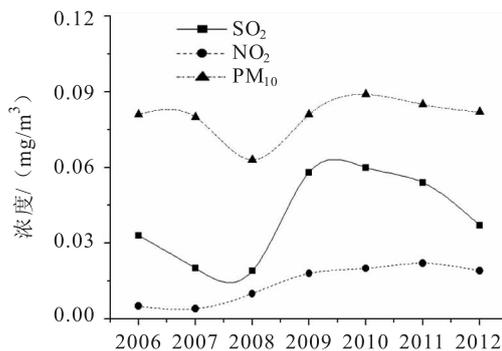


图1 主要污染物浓度年际变化

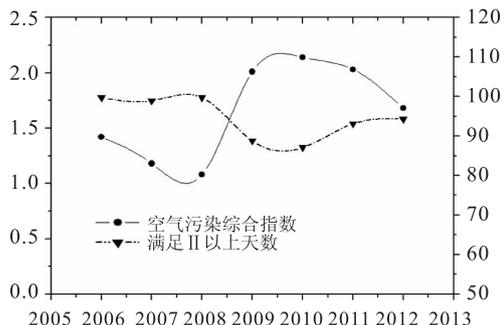


图2 综合污染指数及满足二级天数比例年际变化

由图2可以看出,2006—2012年,空气污染指数呈S型变化,在2008年出现最低值,随后逐渐增大,到2010年出现最高值,之后逐渐降低,到2012年时,空气综合污染指数为1.68。满足二级天数比例变化呈波浪型,呈现先减少再增加的趋势,在2006年和2008年达到最高值,随后在2010年出现一个低谷,之后逐渐上升,Spearman秩相关系数法检验结果为 $|r_s| = 0.203$, $n = 7$,查表得 $W_{p0.05} = 0.786 > 0.203$,表明变化趋势没有显著意义,说明在评价时段内满足二级天数比例总体变化稳定或者平稳。

2.4 环境空气质量月变化

以2012年为例,黔江区环境空气中主要污染物浓度的月变化见图3。空气综合污染指数和满足II级天数比例月变化如图4所示。

由图3可知:2012年1—12月份,二氧化硫和可吸入颗粒物的变化趋势类似,呈凹形变化,即二氧化硫和可吸入颗粒在1月和12月份浓度较高,7、8月份浓度较低,最高浓度和最低浓度分别相差 $0.039\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.057\text{mg}/\text{m}^3$;而二氧化氮全年变化趋势平缓,呈小波浪型变化,浓度随月份变化幅度较小。

在春季和冬季城区环境空气中二氧化硫和可吸入颗粒物的浓度相对较高的主要原因为黔江城区海拔较高,较为寒冷,城区及城郊区部分居民使用黔江本地煤(含硫量5%~6%)取暖,导致城区环境空气中二氧化硫和可吸入颗粒物污染负荷明显增加,加上黔江属于亚热带湿润性季风气候,不利于大气污染物扩散。这与该文献报道环境空气中二氧化硫和可吸入颗粒物推测主要来源于煤炭等燃料的燃烧过程相一致^[16]。

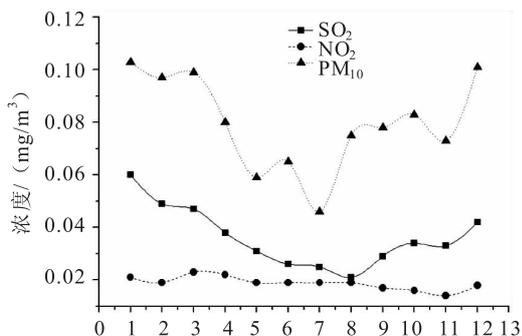


图3 2012年黔江区环境空气中主要污染物浓度月变化

由图4可以看出,2012年,黔江区空气综合污染指数月均范围为1.11~2.27,其中7月份空气质量状况为清洁,为轻度污染;从变化趋势看,

空气综合污染指数在1月份最高,随后逐渐降低,到7月份达到最低值,随后逐渐增加,全年月均空气综合污染指数呈凹型变化。1—12月环境空气质量满足二级天数比例范围为80.6%~100%,其中5—10月份,一直保持在100%水平,10月份后呈逐月下降趋势。

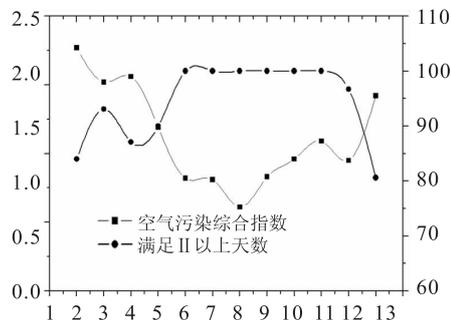


图4 2012年黔江区空气综合污染指数及满足二级天数比例月变化

2.5 二氧化硫/可吸入颗粒物相关性分析

二氧化硫、二氧化氮和可吸入颗粒物是表征环境空气质量污染程度的重要指标,因此分析三者之间的相关性判断其空气污染组成具有重要意义。二氧化硫和可吸入颗粒物相关分析结果表明呈明显正相关,相关系数为0.6692,表明黔江区大气环境中二氧化硫和可吸入颗粒物的含量有紧密关系。

3 结论

(1) 2012年,黔江区环境空气中二氧化硫、二氧化氮和可吸入颗粒物年均值分别为 $0.037\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.019\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.082\text{mg}/\text{m}^3$,均满足环境空气质量标准(GB3095-1996)二级标准限值要求。

(2) 2012年黔江区环境空气质量满足国家二级标准天数比例为94.2%,环境空气综合污染指数为1.67,属于轻污染。二氧化硫、二氧化氮和可吸入颗粒物的污染负荷系数分别为36.9%、14.2%和49.1%,污染负荷最大的是可吸入颗粒物。

(3) 2006—2012年,黔江区环境空气中二氧化硫、二氧化氮和可吸入颗粒物的Spearman秩相关系数法检验结果表明,二氧化氮和可吸入颗粒物浓度随年份变化呈增长趋势,二氧化硫秩相关系数法分析结果表明无显著意义;而评价年份时段内满足二级天数比例总体变化稳定或者平稳。

(4) 2012年,黔江区环境空气质量中二氧化硫和可吸入颗粒物的变化趋势类似,呈凹形变化,而二氧化氮全年变化趋势平缓,浓度随变化幅度较小。黔江区空气综合污染指数月均范围为1.11~

2.27, 满足空气质量二级标准天数比例范围为 80.6% ~ 100%。

参考文献:

- [1] 刘俊, 袁鸾, 刘衍君, 等. 珠江三角洲一次大范围灰霾天气下的空气污染特征分析 [J]. 环境科学导刊, 2009, 28 (4): 78-82.
- [2] Kan Haidong, Chen Bingheng. Particulate air pollution in urban areas of Shanghai, China; health - based economic assessment [J]. Science of the Total Environment, 2004, 322 (1/2/3): 71-79.
- [3] Hing - Cho Cheng, Tao Wang, Karstern Baumann, et al. Influence of regional pollution outflow on the concentrations of fine particulate matter and visibility in the coastal area of southern China [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39 (24): 6463-6474.
- [4] Englert N. Fine Particles and Human Health - A Review of Epidemiological Studies [J]. Toxicology Letters, 2004, 149: 235-242.
- [5] 张庆阳, 张玩, 曹学柱. 城市大气污染治理有关研究 [J]. 气象科技, 2001, (4): 6-10.
- [6] 杨俊益, 辛金元, 吉东生, 等. 2008 ~ 2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析 [J]. 环境科学, 2012, 33 (11): 3693-3704.
- [7] 冯加武, 彭晓武, 许振成, 等. 珠三角地区 2005 - 2009 年灰霾天气污染水平分析 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35 (11): 75-78.
- [8] 王英, 李令军, 刘阳. 京津冀与长三角区域大气 NO₂ 污染特征 [J]. 环境科学, 2012, 33 (11): 3685-3692.
- [9] 李礼, 余家燕. 重庆城区空气中有机碳和元素碳浓度水平的监测分析 [J]. 三峡环境与生态, 2012, 34 (2): 41-42.
- [10] 张丹, 周志恩, 张灿, 等. 重庆市主城区 PM_{2.5} 污染源成份谱的建立 [J]. 三峡环境与生态, 2011, 33 (5): 14-18.
- [11] 刘永祺, 李大鹏, 倪长健. 重庆市大气污染特征及其影响因素分析 [J]. 四川环境, 2009, 28 (3): 28-32.
- [12] 耿雅妮. 西安市大气环境质量现状分析与评价 [J]. 河南科学, 2013, 31 (2): 197-200.
- [13] 孙鸿良, 祁国伟. 空气污染指数及其在杭州市空气质量周报中的运用 [J]. 环境污染与防治, 1999, 21 (S1): 59-61.
- [14] 曲格平. 中国环境保护工作全书 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] 重庆市黔江区环境保护局. 重庆市黔江区环境质量报告书 [R]. 2012.
- [16] Zhang Renjian, Cao Junji, Lee Shuncheng, et al. Carbonaceous aerosols in PM₁₀ and pollution gases in winter in Beijing [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19 (5): 564-571.

Analysis on the Variation Trends and Evaluation of Ambient Air Quality in Qianjiang District of Chongqing

ZHANG Yong-jiang, ZHANG Zong-qing, LUO Yong-hong, XU Guang-hong, WANG Xiang-bing
(Environmental Monitoring Center Station of Qianjiang District in Chongqing, Chongqing 409000)

Abstract: The environmental monitoring data of air pollutants in Qianjiang District were evaluated by air quality comprehensive pollution index and Daniel trend test method to study the quality status and variation trend of air quality in 2012. Results showed that air quality comprehensive pollution index is 1.67, and the percentage of the days attaining the national air quality standards of Grade II is 94.2%. Inhalable particles are the primary air pollutant in Qianjiang District. The development trends of ambient air quality indicated that the concentration of nitrogen dioxide and inhalable particles were increased during the year 2006 to 2012; Research of the monthly change indicated that ambient air quality in spring and summer was significantly better than in autumn and winter.

Key words: ambient air quality; evaluation; development trend; Qianjiang District

湖库富营养化状态的快速评价

白爱民

(云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650034)

摘要:介绍了实现富营养化评价的 EXCEL 自定义函数的代码编写、模块保存与导入、函数使用等。以富营养化评价的实例, 说明使用自定义函数求解含多参数的复杂计算是很方便的。

关键词:富营养化; 综合营养状态指数; EXCEL; 自定义函数; 湖(库)

中图分类号: X82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0080-04

近 20 年来, 随着经济和社会的发展, 江河湖海的富营养化也日益严重。据调查, 我国有大小湖泊 24800 多个, 而处于富营养化的占湖泊总量的 65%, 处于中营养化转化富营养化的湖泊占湖泊总量的 20%^[1]。水体富营养化不仅使当地饮用水源地受到威胁, 水质普遍恶化, 而且也制约了当地的社会经济的可持续发展和人民的生活^[2], 因此, 对湖泊、水库富营养化程度做常规性评价对掌握水体富营养化及变化情况十分重要, 也是环境监测部门的常规例行工作之一。

水体富营养化 (eutrophication) 是指水体中含有过多的氮、磷等可溶性营养物质, 导致水体中的藻类及其他浮游生物迅速繁殖, 水体溶氧量下降, 水质恶化, 鱼虾等生物大量死亡的现象^[3]。湖泊、水库富营养化程度的评价一般采用综合营养状态指数法。由于计算公式较复杂和麻烦, 不仅工作量大, 而且极易出现错误^[4]。

Microsoft EXCEL 是使用最广泛的电子表格软件之一, 它在数据综合管理和分析方面具有功能强大、技术先进、使用方便等特点。但很多工作人员使用 EXCEL 仍停留在初级水平, 找出一种简单、易用的求解湖(库)富营养化指数方法是很有必要的。

1 湖(库)富营养化程度评价方法

1.1 评价指标

湖泊(水库)富营养化状况评价指标有五项: 叶绿素 a (chla)、总磷 (TP)、总氮 (TN)、透明度 (SD)、高锰酸盐指数 (COD_{Mn})。

1.2 计算公式

湖泊(水库)富营养化状况评价方法是综合营养状态指数法, 其计算公式为:

$$TLI(\sum) = \sum_{j=1}^m W_j \cdot TLI(j)$$

式中: $TLI(\sum)$ - 综合营养状态指数;

W_j - 第 j 种参数的营养状态指数的相关权重;

$TLI(j)$ - 代表第 j 种参数的营养状态指数。

以 chla 作为基准参数, 则第 j 种参数的归一化的相关权重计算公式为:

$$W_j = \frac{r_{ij}^2}{\sum_{j=1}^m r_{ij}^2}$$

式中: r_{ij} - 第 j 种参数与基准参数 chla 的相关系数;

m - 评价参数的个数。

中国湖泊(水库)的 chla 与其它参数之间的相关关系 r_{ij} 及 r_{ij}^2 见表 1。

表 1 中国湖泊(水库)部分参数与 chla 的相关关系 r_{ij} 及 r_{ij}^2 值

参数	chla	TP	TN	SD	COD _{Mn}
r_{ij}	1	0.84	0.82	-0.83	0.83
r_{ij}^2	1	0.7056	0.6724	0.6889	0.6889

注: 引自金相灿等著《中国湖泊环境》, 表中 r_{ij} 来源于中国 26 个主要湖泊调查数据的计算结果。

各项目营养状态指数计算:

$$(1) TLI(\text{chla}) = 10 \times (2.5 + 1.086 \times \ln(\text{chla}))$$

$$(2) TLI(\text{TP}) = 10 \times (9.436 + 1.624 \times \ln(\text{TP}))$$

$$(3) TLI(\text{TN}) = 10 \times (5.453 + 1.694 \times \ln(\text{TN}))$$

$$(4) TLI(\text{SD}) = 10 \times (5.118 - 1.94 \times \ln$$

收稿日期: 2013-10-11

作者简介: 白爱民 (1955-), 男, 高级工程师, 现从事环境信息、网络管理、自动监测站、数据库研究等工作。

(SD))

$$(5) TLI (COD_{Mn}) = 10 \times (0.109 + 2.661 \times \ln (COD_{Mn}))$$

式中：叶绿素 a (chl_a) 单位为 mg/m³，透明度 (SD) 单位为 m；其它指标单位均为 mg/L。

1.3 湖泊（水库）营养状态分级

采用 0 ~ 100 的一系列连续数字对湖泊（水库）营养状态进行分级：

TLI (Σ) < 30 贫营养 (Oligotropher)；

30 ≤ TLI (Σ) ≤ 50 中营养 (Mesotropher)；

TLI (Σ) > 50 富营养 (Eutropher)；

50 < TLI (Σ) ≤ 60 轻度富营养 (light eutropher)；

60 < TLI (Σ) ≤ 70 中度富营养 (Middle eutropher)；

TLI (Σ) > 70 重度富营养 (Hyper eutropher)。

在同一营养状态下，指数值越高，其营养程度越重。

2 EXCEL 自定义函数及其优势

EXCEL 有强大的函数库，内置函数使用也很方便，不过 EXCEL 的内置函数常常不能满足具有特殊性和专业性的计算任务，这时，就可以通过定义自己的函数来解决问题。

EXCEL 自定义函数是使用者预先定义，可执行计算、分析等处理数据任务的特殊公式。自定义函数是用通用应用程序脚本编程语言 VBA (Visual Basic for Application) 创建的。自定义函数和内置函数一样，由函数名、括号及括号内的参数组成。一个函数只有唯一的一个名称，它决定了函数的功能和用途。参数是函数中最复杂的组成部分，它规定了函数的运算对象、顺序或结构等，使用户可以对某些单元格或区域进行处理。

使用自定义函数还有下面优点：

(1) 自定义函数像 EXCEL 内置函数一样简单易用；

(2) 自定义函数能满足具有特殊性和专业性计算任务的需要，功能比内置函数更强大，使用更灵活；

(3) 有多种方法来输出和调用自定义函数，易于在同行业和有同样需求的部门推广使用；

(4) 自定义函数可包含多个参数，函数名和参数名可用汉字或英文字母表示，增加报表的可读性。

3 自定义函数的编写、保存与使用

3.1 编写自定义函数

(1) 启动 EXCEL，选择菜单“工具→宏→Visual Basic 编辑器”命令（或按下键盘 Alt + F11 组合键），打开 Visual Basic 窗口。

(2) 选择菜单“插入→模块”命令，于是得到“模块 1”，将“模块 1”改名为“Eutro 模块”（见图 1 左侧），（取富营养化的英文前 5 个字符作为模块名。在代码窗口完成自定义函数的编写（见图 1 右侧。本例中只保留了自定义函数的格式，省略了代码部分）。

(3) 自定义函数的编写由“Function”开始，后跟函数名和括在括号中参数，并可明确自定义函数返回值的数据类型，以“End Function”语句结束。开始语句和结束语句之间（图 1 中省略部分）是实现自定义函数功能的代码或说明。本例中两个自定义函数名为“EutroIndex”（富营养化指数）和“EutroState”（富营养化程度），均有 5 个参数：Chl, TP, TN, Tr 和 COD，参数名与湖（库）富营养化状况评价指标中的英文符号基本一致，方便记忆，使用时也不易弄错顺序。

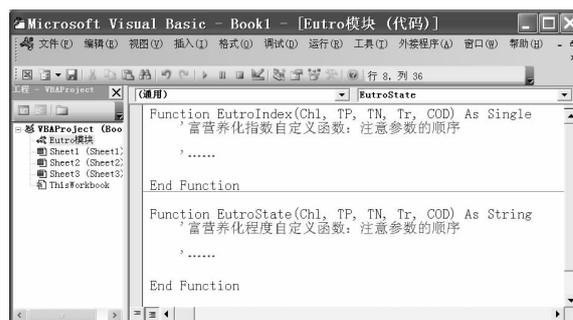


图1 自定义函数的编写格式

3.2 保存自定义函数

完成“富营养化指数”和“富营养化程度”自定义函数的编写与调试后，为方便推广或在以后



图2 导出自定义函数

的工作中使用，可将模块以文件的形式保存。方法：鼠标右键点击该模块——选择导出文件——选择拟存放文件的目录并输入文件名（本例使用缺省文件名“Eutro 模块.bas”）后保存即可。见图2和图3。

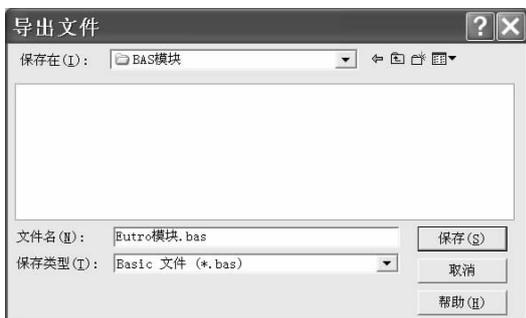


图3 保存自定义函数

3.3 导入自定义函数

当需要在 EXCEL 数据报表中使用自定义函数时，须先将自定义函数模块导入。方法：打开数据报表——按 Alt + F11（组合功能键）——在 Visual Basic 窗口的文件菜单中选择“导入文件”（见图4）——选择模块保存的文件夹和文件名——“打开”该文件即完成模块的导入。



图4 导入自定义函数

3.4 使用自定义函数

自定义函数导入到 EXCEL 工作簿后，就可像内置函数一样使用了。在“AD9”单元格输入计算富营养化指数的公式“=eutroindex(AA9, I9, J9, Z9, E9)”（见图5的公式栏），公式中引用的单元格按顺序分别代表了湖库1的参数：叶绿素a、总磷、总氮、透明度和高锰酸盐指数（为使自定义函数的使用更简明，本例隐藏了 EXCEL 工作表中无关的行和列）。同理，在“AE9”单元格输入描述富营养化程度的公式“=eutrostate(AA9, I9, J9, Z9, E9)”，就可获得第一个湖库的评价结果。通过公式复制粘贴（或句柄拖动方式）快

速输入公式后，整张报表的富营养化评价完成（见图5）。

	A	E	I	J	Z	AA	AD	AE
1								
2	湖							
3	库	高锰	总	总	透		富营养化	富营养化
4	名	酸盐			明		指数	程度
5	称	指数	磷	氮	度			
9	湖库1	10.81	0.149	2.62	0.50	0.066	47	中营养
10	湖库2	4.97	0.062	1.41	0.56	13.576	54	轻度富营养
11	湖库3	1.07	0.005	0.15	10.67	0.003	(3)	贫营养
12	湖库4	7.99	0.466	1.65	0.76	41.560	65	中度富营养
13	湖库5	20.04	0.129	4.62	0.27	157.232	76	重度富营养
17	湖库9	0.89	0.011	-	-	-	(100)	缺项

图5 自定义函数的使用

本例中，使用自定义函数计算出了富营养化指数，对富营养化程度给出了文字描述。在报表中，数据缺测时用“-”表示，当参与计算的参数出现缺测时，富营养化指数用红色的“(100)”（负一百，）表示，富营养化程度用“缺项”描述。

3.5 自定义函数的推广

如果想要其它人员（或在其它计算机上）使用自定义函数，只要把保存的模块文件（本例为“Eutro 模块.bas”）发送给推广对象，再按上面叙述的方法，将模块导入到拟评价富营养化程度的 EXCEL 文件中即可。当然，也可使用加载宏文件的方式来保存和使用自定义函数，但使用方法更复杂一些。

4 结语

监测和评价湖（库）的富营养化程度是环境监测部门的常规例行工作之一。评价工作涉及的指标多，计算公式复杂。EXCEL 功能非常强大^[5]，但很多使用者只会分步计算，工作量很大，远没有体现出 EXCEL 的优越性。本文介绍了评价湖（库）的富营养化程度的 Excel 自定义函数，以及函数的编写、保存、导入与使用方法。自定义函数能够实现复杂的数据处理与分析，象 EXCEL 的内置函数一样简单直观，使用方便，且易于推广。利用 EXCEL 的引用功能，可方便快捷地完成大量重复计算的公式输入 [6]，快速获得多个湖（库）的富营养化评价结果。

参考文献：

[1] 刘光钊. 水体富营养化及其藻害 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
 [2] 刘慧. 水体富营养化及其防治 [J]. 应用能源技术, 2006,

- (5). 用 [J]. 城市建设理论研究, 2013, (43).
- [3] 谢小东. 水体富营养化及其治理措施 [J]. 城市建设理论研究, 2013, (21).
- [4] 郑婷婷. EXCEL 在湖泊 \ 水库水质富营养化程度评价中的应
- [5] 张迎新. EXCEL2003 函数应用完全手册 [M]. 2004
- [6] 白爱民. EXCEL 与底泥数据的分析 [J]. 环境科学导刊, 2010, 29 (5): 109 - 112.

Rapid Assessment of Lake or Reservoir Eutrophication

BAI Ai-min

(Yunnan Provincial Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: This paper makes an introduction about the code-writing of the customized EXCEL functions, module saving and output and the use of the functions. The example of the eutrophication assessment shows that it is simple to use the customized function to make calculation with multiple parameters.

Key words: eutrophication; comprehensive trophic level index; EXCEL; customized function; lake or reservoir



《环境科学导刊》杂志

《环境科学导刊》，投稿及联系邮箱：ynhjkx@yies.org.cn；电话（传真）：0871 - 64142389；国内统一刊号：CN53 - 1205/X；国际标准刊号：ISSN1673 - 9655。

《环境科学导刊》（原《云南环境科学》）创刊于1982年，是云南省环境保护厅主管，云南省环境科学研究院主办，全国公开发行的环保科技期刊。本刊主要刊登环境科学学术性论文、环境科研报告及介绍环境工程应用技术的文章。主要栏目有：科研专题研究、环境管理、水环境保护、生态环境保护、污染防治、污染治理技术、农业环境保护、环境与人体健康、环境监测、环境影响评价等。适合所有从事环境保护工作的人员和大专院校有关专业的师生阅读，也可供规划、农、林、水、土、卫生等部门的有关人员参阅。

《环境科学导刊》为双月刊，每双月25日出版，全年定价60元。读者可通过邮局汇款到本刊编辑部或通过银行转帐到云南省环境科学研究院订阅。

邮局汇款

邮政编码：650034

汇款地址：昆明市西山区气象路王家坝23号

收款人：《环境科学导刊》杂志社

电话：0871 - 64142389

银行转帐

开户名：云南省环境科学研究院

（中国昆明高原湖泊国际研究中心）

开户银行：建行昆明市西园南路支行

帐号：53001615637050309169

E-mail: ynhjkx@yies.org.cn

高压输电线路电磁环境影响浅析

朱雅琼

(云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

摘要: 结合输变电工程环境影响评价实例, 参照相应的国家标准, 客观阐述了高压输电线路周围电场和磁场的电磁环境影响程度。结果表明, 110/220kV 高压输电线路周围的电磁场强度值远低于国家标准要求限值, 不会对公众生活造成不利影响。

关键词: 高压输电线路; 工频电磁场; 电磁环境; 影响

中图分类号: X591 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0084-02

电能不仅能满足人们日常生活的需要, 更能推动社会经济的发展。而电网即是电能输送到各用电点的工具, 因此电网建设的重要性不言而喻, 电网改造与建设也是国家产业政策中鼓励类项目。我国高压电力网系统呈 500kV—220kV (300kV) —110kV—35kV—10kV 系列, 500kV 架空输电线路功能为远距离输送电能及特大城市周边环线网, 而城乡交界处多分布为 220kV/110kV 高压架空输电线路走廊^[1]。另一方面, 人们的环保意识和维权意识日益增强, 对电磁环境的诉求也越来越高, 导致出现对输变电工程的抵制情绪。为更好地了解高压输电线路周围的电磁环境, 本文结合输变电工程环境影响评价实例, 参照相应的国家标准, 客观阐述高压输电线路周围电场和磁场的电磁环境影响程度。

1 电磁环境

1.1 工频电场

我国电力系统所加电压为工频交变电压, 所以导线就带有低频的交变电荷, 同时在导线与大地之间形成低频电场, 即工频电场。电场强度用沿某方向单位距离内的电位差 (“电压”) 度量, 计量单位为每米的伏特数 (V/m)。

1.2 工频磁场

当输电线路流有工频电流, 则在载流导体周围感应出工频磁场, 表征磁场能力的物理量为磁场强度, 而同样大小的磁场强度在周围空间中产生的相应感应强度取决于周围空间介质的磁导率。在做磁场环境影响分析时, 一般采用磁感应强度作为评价指标, 计量单位为特斯拉 (T)。

1.3 环境影响评价

我国电力系统的电源工作频率 (简称工频) 为 50Hz, 在临近输电线路或电力设施的周围环境中产生工频电场与工频磁场, 它们属于低频感应场, 其波长长达 6000km, 相对于如此之长的 “波” 而言, 输电线路本身的长度远远不足以构成有效的 “发射天线”, 从而不能形成有效的辐射。目前, 我国对高压输电线路电磁环境的评价参照《500kV 超高压送变电工程电磁辐射环境影响评价技术规范》(HJ/T24-1998) 居民区工频电场限值和磁感应强度限值, 即居民区工频电场强度 $\leq 4\text{kV/m}$, 磁感应强度 $\leq 0.1\text{mT}$ 。

2 电磁环境的理论计算

2.1 工频电场强度计算

交流输电线路的电场强度采用等效电荷法进行计算, 计算分两步进行:

(1) 由输电线路的电压和电位系数矩阵, 计算单位长度导线上的电荷。

(2) 计算由这些电荷产生的电场。在计算时, 一般认为输电线路是无限长平行于地面的, 且把地面视为良导体。计算多导线线路中单位到线上的等效电荷 Q , 是通过电压 U 和麦克斯韦点位系数 λ 求解。

$$[Q] = [\lambda] [U]$$

导线对地高度通常取最大弧垂时导线的最小对地高度。对分裂导线的情况, 可以用等效的单根导线代替。

2.2 工频磁感应强度计算

磁感应强度采用镜像法计算, 基本原理是将大地的影响等效成为地下一等值反向电流所产生的影

响,其镜像深度 d 近似可取。

$$d = 600 \sqrt{\frac{\rho}{f}}$$

式中: ρ 为大地电阻率, $\Omega \cdot m$; f 为频率, Hz。

如果取大地电阻率 $50 \Omega \cdot m$, 则 d 远远大于导线距地面的距离, 所以, 忽略它的镜像进行计算。

磁感场强度的计算公式为:

$$H = \frac{I}{2\pi \sqrt{h^2 + L^2}}$$

3 理论计算与实际监测对比分析

本研究结合 220kV 七果 I、II 回线路进行对比分析, 该线路为同塔双回架空建设, 从 500kV 七甸变电站出线, 接入 220kV 果林变电站。

表 1 220kV 七果同塔双回线工频电场强度、磁感应强度

序号	测量点位	电场强度/(V/m)		磁感应强度/(μ T)	
		现场监测值	理论计算值	现场监测值	理论计算值
1	中导线中心投影点	53.18	920	1.817	4.09
2	边导线下方	672.2	1430	1.743	4.02
3	距边导线 5m	810.4	1150	1.704	3.63
4	距边导线 10m	634.8	600	1.498	3.09
5	距边导线 15m	331.0	270	1.268	2.63
6	距边导线 20m	128.5	110	1.027	2.26
7	距边导线 25m	34.43	40	1.845	1.98
8	距边导线 30m	13.59	30	0.690	1.75

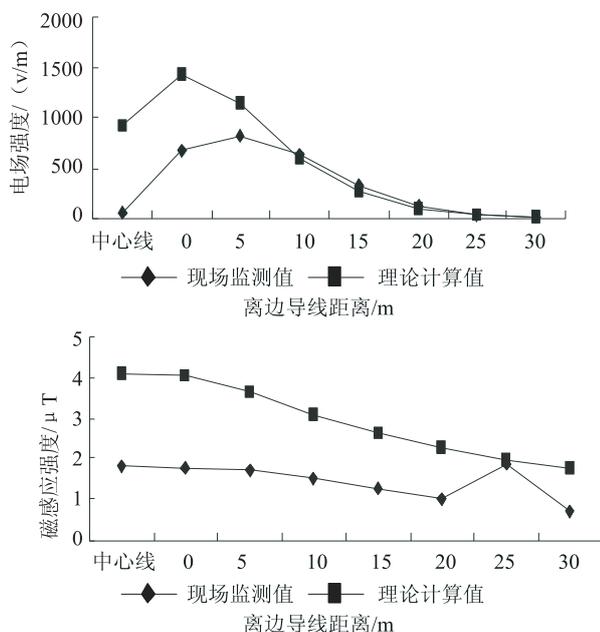


图 1 220kV 同塔双回架空线路电磁场监测值与理论值对比分析图

从现场监测和理论计算的结果看, 220kV 同塔双回架空线路的电场强度在距离边导 10m 范围以内, 理论计算值远大于现场监测值; 在距离边导 10m 范围外, 理论计算值与现场监测值基本吻合。由于建筑和树木对电场有很强的屏蔽作用^[2,3], 现场监测的电场强度值已经受到周围植被的削减, 监测点位的实际电场强度值小于理论计算值。从现场监测情况看, 220kV 同塔双回架空线路周围的电场强度最大值为 0.81kV/m, 远小于国家限值 4kV/m 的标准要求。

磁感应强度的理论计算值与现场监测值相差不大, 随着距离加大变化趋势大致相同, 但并不完全一致。这是由于生活中常见的材料或物体, 如木材、砖瓦、石块、水泥等材料或人体、墙壁、树木等物体的磁导率与空气差别很小, 磁力线基本上不因上述物体或材料的存在而产生畸变或削弱^[4]。而高压输电线路中的磁感应强度与线路电流有关, 实际的磁感应强度也随用电负荷的变化产生一系列不稳定值^[5]。从理论计算和现场监测结果来看, 220kV 同塔双回架空线路周围的磁感强度远远小于国家限值 0.1mT 的标准要求。

4 结论

与人们生活距离较近的高压线主要是 110/220kV 架空线路, 从实际的电磁场强度来看, 110/220kV 高压输电线路工频辐射能量非常小, 完全没有必要造成恐慌。目前, 高压送电线路在施工时必须严格遵照相应的技术规范, 同时国内外有关专家、学者正着力研究高压输电线路电磁屏蔽材料和方法, 并逐步运用于实践。因此, 110/220kV 架空线路不会对公众生活带来不利影响。

参考文献:

[1] 王毅, 刘嘉林, 麻桂荣. 高压架空输电线走廊周边楼房电磁环境研究 [J]. 城市管理与科技, 2005, 7 (3): 110-112.
 [2] 梁保英, 高升宇, 尤一安, 等. 高压输变电设备电磁辐射环境影响分析 [J]. 电力环境保护, 2000, 16 (3): 57-59.
 [3] 吴健, 吕平海, 张格红, 等. 建筑物对高压输电线路工频电磁场屏蔽效果分析 [J]. 华东电力, 2010, 38 (8): 1217-1219.
 [4] 郭雄, 万保权. 输变电工程的电磁环境 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2009.
 [5] 王群, 李永卿, 陈静, 等. 110kV 高压输电线路电磁场分析及评价 [J]. 北京工业大学学报, 2005, 31 (3): 308-312.

(下转第 98 页)

天津市工业污染源污染状况分析

李莉, 张征云, 刘琼琼

(天津市环境保护科学研究院, 天津 300191)

摘要: 为了掌握天津市工业污染源污染状况, 对2010年天津市各区县工业污染源进行调查统计。结果表明, 2010年天津市各区县工业废水入河量共计6556.79万t, COD入河量共计9656.67t, 氨氮入河量共计1939.87t。大沽排污河中污染物COD和氨氮的排入量最大, 分别为5783.56t和1274.87t。滨海新区COD等标污染负荷值和氨氮等标污染负荷比均最高, 分别为50.49%和56.34%; 东丽区、西青区、蓟县、宁河县的COD和氨氮等标污染负荷比也较高。因此在进行水环境管理时, 应对这些区县作为核心管理对象。

关键词: 工业污染源; 污染负荷; 调查统计; 天津市

中图分类号: X708 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0086-03

随着天津工业总体规模不断壮大, 2010年天津工业总产值突破17000亿元, 达到17016.01亿元^[1]。然而, 工业生产实现高增长的同时产生的工业废水也通过各种途径排入水环境中。为了充分了解天津市工业污染源环境污染中存在的问题, 本文结合调查和统计资料对天津市工业污染源的环境污染现状进行分析。

1 研究内容

本文主要对2010年天津市滨海新区、宝坻区、东丽区、西青区、武清区、蓟县、静海县、宁河县等十一个主要区县的工业废水入河量和COD、氨氮入河量进行统计分析, 并对以上区县工业污染源的污染负荷进行综合评价。

2 研究方法

等标污染负荷法将不同行业排放的不同污染物(浓度或总量)经过标准化处理转化成同一尺度上可以相互比较的量, 由值的大小确定区域的重点污染物、重点污染行业、重点污染区域等, 被广泛应用于污染源调查评价^[2-3]中。通过计算某污染物的等标污染负荷 P_i ($P_i = q_i/C_{ii}$), 及某区域的等标污染负荷 P , 即该区域内所有污染源的等标污染负荷之和, 对天津市各区县工业污染源COD污染负荷进行计算。

①某污染物的等标污染负荷 (P_i)

$$P_i = q_i/C_{ii} \quad (1)$$

式中, P_i - i 污染物的等标污染负荷;

q_i - i 污染物的绝对排放量 (t/a);

C_{ii} - i 污染物的评价标准 (废水为 mg/L)。

②某区域的等标污染负荷 (P)

$$P = \sum P_n \quad (n = 1, 2, \dots, j) \quad (2)$$

3 结果与分析

3.1 工业污染源废水排放基本情况

我们对天津市各区县2010年主要工业污染源的废水排放总量、废水中COD排放总量和氨氮排放总量进行了比较, 见图1和图2。

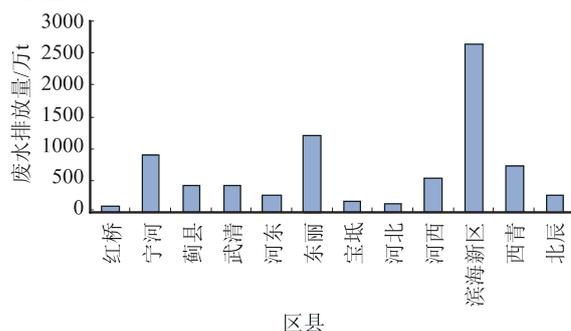


图1 2010年天津市各区县主要工业污染源废水排放总量

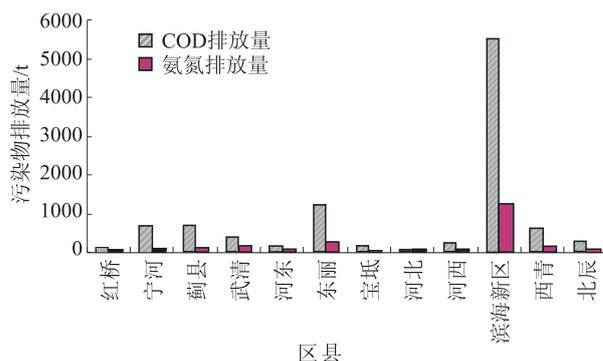


图2 2010年天津市各区县主要工业污染源废水COD和氨氮排放总量

收稿日期: 2013-10-10

作者简介: 李莉 (1974-), 女, 硕士, 从事环境科学和环境工程研究。

调查统计显示,天津市各区县主要工业污染源的废水排放总量、废水中 COD 排放总量和氨氮排放总量均以滨海新区最高,其工业废水排放总量为 2604.52 万 t,主要污染物 COD 和氨氮排放总量分别为 5504.48t 和 1187.77t。东丽区污染物排放量次之,工业废水排放总量为 1179.21 万 t,主要污染物 COD 和氨氮排放总量分别为 1211.93t 和 217.12t。宁河县、西青区和蓟县的污染物排放量也较高,红桥区 and 河北区主要工业污染源污染物排放量较少。工业源污水中主要污染因子为 COD,污水绝大部分排入大沽排污河、北塘排污河、蓟运河、北京排污河和永定新河,对其水质有较大的影响。

3.2 天津市工业污染源入河量

对天津市各区县工业废水入河量、COD 和氨氮入河量进行了统计分析。各区县工业源污水接纳水体见表 1。

表 1 天津市各区县工业源污水的接纳水体

区县名称	养殖企业污水的最终接纳水体
滨海新区	大沽排污河、蓟运河、渤海、北塘排污河、永定新河
宝坻区	潮白河、蓟运河、洵河、青龙湾河
东丽区	北塘排污河、海河
西青区	大沽排污河、独流减河
蓟县	蓟运河
静海县	南运河、大清河、子牙河、黑龙港河
宁河县	蓟运河、永定新河、青龙湾河
武清区	北京排污河、永定新河、北运河

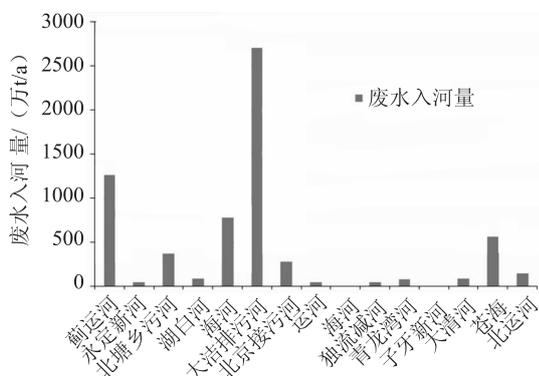


图3 2010年天津市工业污染源入河量分布图

根据对天津市各区县工业废水入河量、COD 和氨氮入河量的统计分析,计算了天津市各区县工业污染源和污染物入河量,2010 年天津市工业废水入河量共计 6556.79 万 t, COD 入河量共计 9656.67t,氨氮入河量共计 1939.87t。图 3 和图 4 分别为 2010 年天津市工业污染源和污染物入河量

分布图,从图中可以看出,大沽排污河中污染物 COD 和氨氮的排入量最大,分别为 5783.56t 和 1274.87t;蓟运河中污染物 COD 和氨氮的排入量也较大,分别为 1227.4t 和 141.66t;洵河中污染物排入量最小。

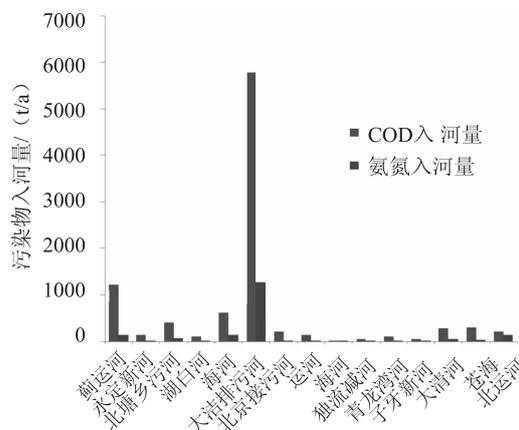


图4 2010年天津市工业污染源入河量分布图

3.3 工业污染源等标污染负荷评价

通过统计调查,获得了天津市各区县工业污染源及各污染物排放量。为使计算结果具有可比性并客观地评价各污染源对该市地表水环境的影响,采用《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中的第IV类水质标准作为参比标准(IV类水代表了天津市地表水质的总体状况)。根据公式 1 和公式 2,对天津市各区县工业污染源污染负荷进行了计算,见表 2。

表 2 天津市各区县工业污染源污染负荷值

区县名称	COD 等标污染负荷值	COD 等标污染负荷比/%	氨氮等标污染负荷值	氨氮等标污染负荷比/%
滨海新区	184.30	50.49	794	56.34
东丽区	33.36	9.14	134.44	9.41
西青区	23.33	6.39	83.71	5.93
蓟县	22.85	6.26	52.26	3.69
宁河县	21.37	5.86	44.22	3.13
静海县	17.13	4.69	46.20	3.27
武清区	14.13	3.87	114.38	8.12
津南区	11.90	3.26	13.61	0.96
北辰区	10.00	2.74	24.35	1.72
河西区	9.20	2.52	23.98	1.70
河东区	7.04	1.93	37.45	2.65
宝坻区	6.39	1.75	11.10	0.78
河北区	2.81	0.77	15.00	1.06
红桥区	2.12	0.58	8.03	0.56
南开区	2.04	0.56	7.77	0.55

对天津市各县工业污染源的污染负荷综合评价

结果表明,滨海新区 COD 等标污染负荷值和氨氮等标污染负荷比均最高,分别为 50.49% 和 56.34%,东丽区、西青区、蓟县、宁河县的 COD 等标污染负荷比也较高,均 >5%。武清区、东丽区、西青区、蓟县、宁河县、静海县和河东区的氨氮等标污染负荷比也较高。因此在进行水环境管理时,应把这些区县作为核心管理对象。

4 结论

(1) 2010 年天津市工业源废水排放量较大的区县为滨海新区、大港区、西青区、汉沽区,其工业废水排放量之和占全市工业废水排放总量的 60%;工业源 COD 排放量较大的区县依次为滨海新区、汉沽区、北辰区和东丽区,其工业 COD 排放量之和占全市工业 COD 排放总量的 50%;工业源氨氮排放量较大的区县依次为滨海新区、汉沽区及武清区,其工业氨氮排放量之和占全市工业氨氮排放总量的 66.0%。

(2) 2010 年天津市各区县工业废水入河量共计 6556.79 万 t, COD 入河量共计 9656.67t, 氨氮入河量共计 1939.87t。大沽排污河中污染物 COD

和氨氮的排入量最大,分别为 5783.56t 和 1274.87t;蓟运河中污染物 COD 和氨氮的排入量也较大,污水绝大部分排入大沽排污河、北塘排污河、蓟运河、北京排污河和永定新河,对其水质有较大的影响。

(3) 对天津市各县工业污染源的污染负荷综合评价结果表明,滨海新区 COD 等标污染负荷值和氨氮等标污染负荷比均最高,分别为 50.49% 和 56.34%;东丽区、西青区、蓟县、宁河县的 COD 等标污染负荷比也较高,均 >5%;武清区、东丽区、西青区、蓟县、宁河县、静海县和河东区的氨氮等标污染负荷比也较高。因此在进行水环境管理时,应把这些区县作为核心管理对象。

参考文献:

- [1] 天津市统计局. 2010 年天津市国民经济和社会发展统计公报 [M]. 天津统计年鉴, 2011.
- [2] 钟定胜, 张宏伟. 等标污染负荷法评价污染源对水环境的影响 [J]. 中国给水排水, 2005 (5): 101 - 103.
- [3] 赵喜梅. 天津市工业污染源结构分析与产业政策建议 [J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13 (5): 33 - 35.

Analysis on Pollution of Industrial Pollution Sources in Tianjin

LI Li, ZHANG Zheng-yun, LIU Qiong-qiong

(Tianjin Academy of Environmental Science, Tianjin 300191, China)

Abstract: To have an overall understanding of the pollution of the industrial pollution sources in Tianjin, an investigation has been conducted in counties of Tianjin in 2010. The results showed that, the quantity of industrial pollutants poured into river of Tianjin in 2010 reached more than 65 million tons, of which COD totaled 9656.67 tons, and a total of 1939.87 tons of ammonia into rivers. Dagou Sewage River suffered the most with the largest amount of COD and total nitrogen reaching 5783.56 tons and 1274.87 tons respectively. The equivalent standard pollution load of COD and total nitrogen of Binhai New Area were quite high with a ratio of 50.49% and 56.34% respectively. The equivalent standard pollution load of COD and total nitrogen of Dongli District, Xiqing District, Jixian County and Ninghe Country were also subject to large amount of pollutants. The water environment management needs to be the key aspect of the environmental management.

Key words: industrial pollution source; pollution load; investigation and statistics; Tianjin City

液液萃取气相色谱质谱法 测定水中的四乙基铅

朱奕^{1,2}, 瞿白露², 莫婷², 禹颖², 范秋云², 易建宏², 许雄飞²

(1. 湘潭大学化工学院, 湖南湘潭 411105;

2. 长沙市环境监测中心站, 湖南长沙 410001)

摘要: 采用液液萃取前处理与气相色谱-质谱联用技术, 初步建立了水中四乙基铅的检测方法。研究了不同萃取剂、pH、盐度、萃取时间等条件的选择对萃取效率的影响, 其中萃取溶剂种类对萃取效率影响最显著。用所建立的方法测定长沙地表水和地下水实际样品中四乙基铅的含量, 检测结果令人满意。检出限为 0.03 μg/L, 相对标准偏差为 2.6% ~ 7.8% ($n=6$), 加标回收率为 88.0% ~ 108%。

关键词: 液液萃取; 萃取效率; 气质联用; 四乙基铅

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0089-05

四乙基铅是脂溶性化合物^[1], 易燃, 遇明火、高热能引起燃烧爆炸, 遇水或受热分解放出有毒的腐蚀性气体。四乙基铅在我国一度广泛作为提高汽车燃油中辛烷值的抗暴添加剂, 储存不当以及产生的废物都会对地表水、地下水造成污染。因此研究四乙基铅的定量测试技术是必要的。《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 表 3 中规定四乙基铅标准限值为 0.0001 mg/L^[2]。

目前对环境水质中四乙基铅污染的测定, 国标方法是双硫脲比色法^[3], 但此方法定量方式是目视比色, 其精密度难以控制, 需使用剧毒试剂氰化钾, 且方法检出限与标准限值相同, 无法满足环境监测的需要。目前对四乙基铅的分析测试技术主要有石墨炉原子吸收法 (GF-AAS)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)、气相色谱法 (GC) 和高效液相色谱法 (HPLC) 等^[4-7]。GF-AAS 采用液液萃取 (LLE) 或固相微萃取 (SPME) 等方式分离无机铅和有机铅后对元素铅进行检测, 虽然灵敏度得到有效提高, 但测定的只是样品中烷基铅的总量。ICP-MS 和 HPLC 应用推广受到限制, 难以在大多数基层实验室普遍采用。本方法标准采用 LLE 处理水样、氮吹浓缩后以 GC-MS 测定四乙基铅, 获得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

气相色谱仪: Agilent7890A5975MS 型, 美国安捷伦公司, 具电子轰击 (EI) 电离源和四极杆质量检测器; 吹氮浓缩仪: 配 1.00ml 刻度的浓缩管。

四乙基铅标液: 1000mg/L; 正己烷: (色谱纯); 氯化钠 (优级纯); 无水硫酸钠 (优级纯): 使用前在 450℃ 烘 4h; 全氟三丁胺溶液 (市售有证标准品); 玻璃棉; 氮气: 纯度 ≥ 99.999%; 氦气: 纯度 ≥ 99.999%; 1000ml 棕色具塞磨口玻璃采样瓶; 100 ~ 1000 μl 可调式移液枪; 微量注射器; 带聚四氟乙烯衬里密封螺旋盖 1.5ml 棕色样品瓶; 1000ml 分液漏斗。

1.2 分析条件

色谱条件: 色谱柱: HP-5 毛细管柱 (0.25mm × 30m × 0.25 μm), 柱温 50℃ (3min) 20℃/min 220℃ (4min), 柱流量: 1.0ml/min, 进样口温度: 280℃, 载气为高纯氦气, 恒压模式: 50kPa, 分流比 10:1, 进样量: 1.0 μl。

质谱条件: EI 离子源温度: 230℃; 离子化能量: 70eV; 四极杆温度: 150℃; 接口温度: 280℃; 溶剂延迟时间: 5min; 扫描方式: 选择离子扫描 (SIM); 扫描范围: m/z 35 ~ 400amu; 选择 m/z 295 为定量离子, m/z 237 为辅助离子。

四乙基铅标准溶液的标准总离子流图如图 1 所示, 色谱峰的保留时间为 8.385min。

1.3 测定方法

收稿日期: 2013-10-18

基金项目: 湖南省地方标准制修订项目 (2011009)。

作者简介: 朱奕 (1983-), 女, 汉族, 湖南湘潭人, 硕士, 工程师。主要从事环境监测研究。

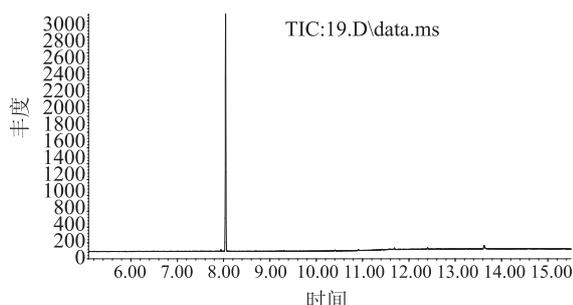


图1 四乙基铅的标准样品总离子流图

1.3.1 标准溶液的配制

四乙基铅贮备液：市购 1000mg/L 标液。

四乙基铅标准中间液： $\rho = 100\text{mg/L}$ 。用微量注射器准确移取四乙基铅标准储备液 100 μl 于 1.5ml 具聚四氟乙烯密封垫旋塞的棕色样品瓶中，用正己烷稀释至 1.0ml 摇匀。

四乙基铅标准使用液： $\rho = 10\text{mg/L}$ 。用微量注射器准确移取四乙基铅标准储备液 10 μl 于 1.5ml 具聚四氟乙烯密封垫旋塞的棕色样品瓶中，用正己烷稀释至 1.0ml 摇匀。

1.3.2 校准曲线的绘制

用微量注射器准确移取四乙基铅标准使用液 2.5 μl 、5 μl 、10 μl 、50 μl 、100 μl 、200 μl 于 1.5ml 棕色样品瓶中，分别用正己烷稀释至 1ml。制备 5 个浓度点的标准溶液系列，各组分质量浓度分别为 0.025 $\mu\text{g/ml}$ 、0.050 $\mu\text{g/ml}$ 、0.100 $\mu\text{g/ml}$ 、0.500 $\mu\text{g/ml}$ 、1.00 $\mu\text{g/ml}$ 、2.00 $\mu\text{g/ml}$ 。分别移取标准溶液系列各 1 μl 注入气相色谱质谱仪，以四乙基铅的质量浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

1.3.3 样品的测定

使用磨口玻璃瓶采集水样，采样前用待测水样将样品瓶清洗 2~3 次；采样后，水样应充满样品瓶并加盖密封。水样采集后应尽快分析。摇匀水样，准确量取 500ml 适量水样于 1000ml 分液漏斗中，在样品萃取前加入氯化钠 25g，混合均匀。加入 40ml 正己烷到水样中，振荡萃取 3min，在萃取时注意放气。静置 5min 使两相分层，收集有机相于 250ml 锥形瓶中，以上萃取步骤重复两遍。将萃取液合并于锥形瓶中，并将有机相通过装有无水硫酸钠的漏斗脱水后逐步分批转移至氮吹浓缩管中。用正己烷淋洗无水硫酸钠，淋洗液合并于同一根浓缩管中，将浓缩管置于吹氮浓缩仪中，在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下以高纯氮气吹至约 0.9ml，用正己烷定容至 1.0ml，取 1.0 μl 待测样品注入气相色谱质谱仪中，按照与绘制标准曲线相同分析条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 计算

水样中四乙基铅的浓度 ($\mu\text{g/L}$)，按照以下公式进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_x \times V}{0.5}$$

式中：

ρ —样品中四乙基铅的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_x —从标准曲线中查得四乙基铅的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V —萃取液浓缩后的体积，ml；

0.5—水样的体积，L。

2.2 萃取剂的选择

对浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 的四乙基铅的空白加标水样，加入氯化钠 25g，分别以二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯、环己烷、正己烷、四氯化碳 40ml 各萃取 1 次，萃取后静置 5min。萃取液经浓缩后，以 GC-MS 测定。萃取剂性质参数及回收率比较表明（见表 1），在本方法条件下正己烷的萃取效率最高，同时具有非极性、毒性小、沸点低等优点。因此选择正己烷为方法前处理萃取剂。

表 1 萃取剂性质参数及对萃取效率的影响

萃取剂名称	介电常数 (25 $^{\circ}\text{C}$)	毒性 ^①	加入 40ml 萃取 1 次回收率/%
二氯甲烷	9	1	38.6
三氯甲烷	4.7	4	65.5
乙酸乙酯	6.02	1	54.2
环己烷	2	1	86.6
正己烷	1.88	1	94.2
四氯化碳	2.24	4	91.2

^①4 表示毒性最强，4>3>2>1。数据摘自 Gordon A J, Ford R A. The Chemists Companion, Wiley-Interscience, New York; 1973。

2.3 pH 的选择

四乙基铅在通常条件下，不溶于水、稀酸、稀碱液，溶于多数有机溶剂，化学性质相对稳定。本文考察了 pH 对萃取效率的影响，对浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样，加入 25g 氯化钠，分别在酸性 pH < 2、pH = 7、pH > 12 条件下用 40ml 正己烷萃取 1 次，萃取时振荡 3min，每次萃取后静置 5min。萃取液经氮吹浓缩后，以 GC-MS 测定。表 2 给出了酸碱度对萃取效率影响情况。结果表明，在不同酸碱度时测得的样品加标回收率没有明显差异，所以萃取前不必调节水样酸碱度。

表2 酸碱度对四乙基铅萃取效率的影响

酸碱度	加标回收率/%
pH < 2	91.4
pH = 7	94.2
pH > 12	91.0

2.4 盐度的选择

氯化钠在低浓度水平萃取时使用主要为了增加水相中溶液离子强度,进而使被萃取组分更容易分配到有机相中。在高浓度水平下(饱和食盐水)主要改变水相密度,使与水互溶的有机相分层以便组分的萃取和脱水。本试验对浓度为 $0.10\mu\text{g/L}$ 的四乙基铅的空白加标水样,加入氯化钠分别为 0g 、 10g 、 25g ,使样品中盐度分别为 0% 、 2% 、 5% ,分别用正己烷 40ml 萃取1次。每次萃取后静置 5min 。萃取液经浓缩后,以GC-MS测定。试验结果表明(图2),加入氯化钠的回收率要明显高于未加氯化钠的回收率,加入接近饱和浓度 5% 氯化钠的萃取效率会略高于加入 2% 氯化钠的试验。因此采用 500ml 样品中加入 25g 氯化钠作为方法萃取时样品盐度。

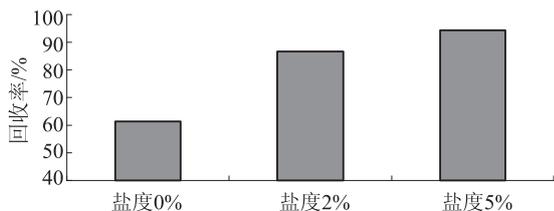


图2 盐度对萃取效率的影响

2.5 萃取溶剂体积的选择

溶剂的使用量对萃取的效率有一定影响。本试验对浓度为 $0.10\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样,用正己烷体积分别为 10ml 、 20ml 、 40ml 、 50ml 萃取1次,每次萃取振荡 3min ,萃取后静置 10min 。结果如图3所示,萃取溶剂正己烷体积为 40ml 时萃取效率较为理想。

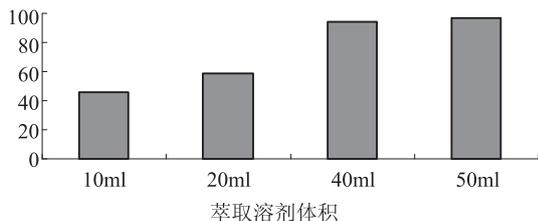


图3 萃取溶剂体积对萃取效率的影响

2.6 萃取次数、振荡时间、萃取后静置时间的选择

被萃取物在水相和有机相中达到萃取平衡,与萃取的次数、萃取时振荡的时间和萃取后静置时间都有关系。本方法对浓度为 $0.10\mu\text{g/L}$ 的四乙基铅的空白加标水样,每次用正己烷 40ml ,加入 25g 氯化钠,分别进行如下试验:萃取振荡时间的选择:萃取1次,萃取时振荡时间分别为 1min 、 3min 和 5min ,每次萃取后静置 5min ;萃取后静置时间的选择:萃取1次,每次萃取振荡时间 3min ,萃取后静置时间分别为 1min 、 5min 、 10min 及 20min ;萃取次数的选择:萃取次数分别为1次、2次和3次,每次振荡 3min ,萃取后静置 5min 。

振荡时间试验结果表明振荡时间 5min 时的回收率略高于振荡时间 1min 和 3min 时的回收率(图4);萃取后静置时间试验表明(图5),静置时间过短会影响回收率,静置时间为 $5\sim 20\text{min}$ 时的回收率差异不大;萃取次数试验表明(图6),萃取次数为1次时的回收率低于萃取次数为2次和3次时的回收率(接近 100%)。综合考虑萃取效率和经济成本,选择萃取溶剂正己烷体积为 40ml ,萃取次数为2次,振荡时间为 3min ,萃取后静置时间为 5min 作为本方法的萃取条件。

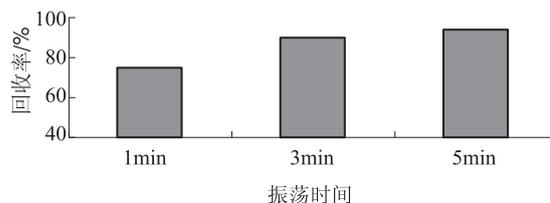


图4 振荡时间试验

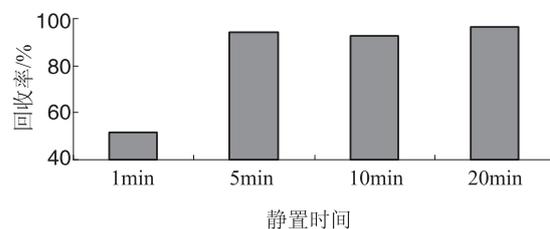


图5 静置时间试验

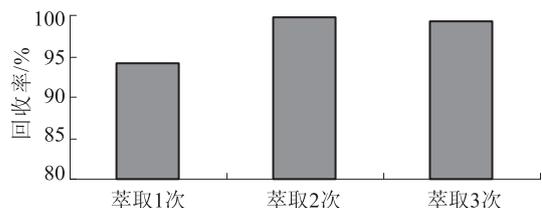


图6 萃取次数试验

2.7 校准曲线和检测限

按所选实验方法,四乙基铅在 0.025mg/L ~

2.00mg/L (相当于 500ml 水样中浓度 0.050 ~ 4.00 $\mu\text{g/L}$) 质量浓度范围内线性关系良好, 线性回归方程为: $y = 6.36 + 2638.55x$, $r = 0.9999$ 。如分析高含量样品, 可适当稀释样品, 以得到更宽的检测范围。

以浓度为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 的水样测定检测限。按照样品分析的全部步骤对样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差, 按 $MDL = t(n-1, 0.99) \times S$ 计算方法检出限。其中: $t(n-1, 0.99)$

为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值; n 为重复分析的样品数, 连续分析 7 个样品, 在 99% 的置信区间, $t(6, 0.99) = 3.143$ 。计算得出方法的检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$, 远低于 GB 3838-2002 中推荐使用的分析方法的检出限 0.0001mg/L。

2.8 全程空白样品测定

取 500ml 实验用水代替水样, 按照与样品的相同预处理步骤, 制备全程空白试样。全程空白的色谱图见图 7, 未见检出四乙基铅。

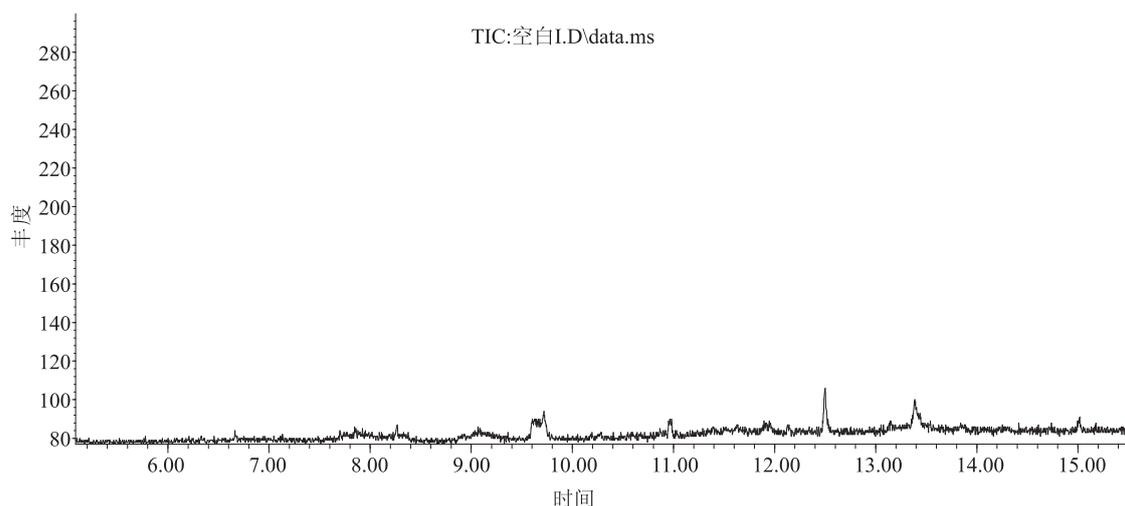


图7 全程空白的色谱图

2.9 方法的精密度及样品加标回收率

用本方法对采集自湘江的五一桥 (1#)、昭山 (2#)、猴子石 (3#)、三汊矶 (4#) 4 个地表水断面以及长沙市白沙井 (5#)、白鹤泉 (6#)、五里牌肉食厂 (7#) 3 个地下水点位的实际水样进行测

定, 并进行不同浓度的加标回收试验, 每个浓度平行处理 6 份, 由表 3 可见, 分析结果的相对标准偏差为 2.6% ~ 7.8%, 平均加标回收率为 88.0% ~ 108%, 可以满足分析方法要求。

表 3 实际样品测定的精密度和加标回收率

样品	本底值/ ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	测得平均浓度 / ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 / %	RSD/%
1#	ND	0.050	0.045	90.0	7.8
2#	ND	0.100	0.088	88.0	5.6
3#	ND	0.400	0.394	98.5	5.2
4#	ND	1.000	1.082	108	4.7
5#	ND	0.100	0.089	89.0	6.5
6#	ND	0.400	0.378	94.5	4.8
7#	ND	1.000	0.936	93.6	2.6

注: ND 表示未检出。

2.10 干扰试验

对不同基体的废水样品进行加标回收率测定以检验方法的干扰适应性, 分析结果见表 4。由表 4

可见, 4 种不同废水样品基体的加标回收率为 79.0% ~ 114%, 该方法可以适用于废水样品的分析。

表4 废水基体干扰试验结果

样品	本底值 / ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 / ($\mu\text{g/L}$)	测得平均浓 度/ ($\mu\text{g/L}$)	平均回收 率/%
污水处理厂出水	ND	0.100	0.083	83.0
铜锌矿冶炼废水	ND	0.100	0.087	87.0
颜料工业废水	ND	0.100	0.114	114
洗涤工业废水	ND	0.100	0.079	79.0

3 结论

用液液萃取气相色谱质谱法测定水样中的四乙基铅具有回收率高、精密度好和测定线性范围宽的优点,能大大提高检测的灵敏度。该方法检出限为 $0.03\mu\text{g/L}$,达到地表水环境质量标准 GB3838 - 2002 表3 中四乙基铅标准限值 0.0001mg/L 的要求,是一种可以值得推广的分析方法。

参考文献:

- [1] 胡文凌,叶朝霞,庞明,等.分散液液微萃取-气相色谱/质谱联用法测定饮用水源水中的四乙基铅[J].中国环境监测,2011,27(4):57-60.
- [2] GB 3838-2002,地表水环境质量标准[S].
- [3] GB/T 5750.6-2006,生活饮用水标准检验方法[S].
- [4] 彭利,罗钰,朱奕,等.石墨炉原子吸收法测定环境水样中四乙基铅的方法探讨[J].中国环境监测,2009,25(6):46-49.
- [5] 李明,李爱荣,帅琴,等.双气路校正-固相萃取电感耦合等离子体质谱法测定四乙基铅[J].分析试验室,2007,26(6):107-110.
- [6] 王晋宇,彭亮,陈玲瑚,等.液液萃取处理样品-毛细管柱气相色谱法测定水中四乙基铅[J].理化检验(化学分册),2011,47(8):972-973.
- [7] 李世荣,吕鹏,姜涛,等.液液萃取-高效液相色谱法测定水中四乙基铅[J].环境监测管理与技术,2011,23(2):45-47.

Determination of Tetraethyl Lead in Water using Liquid-liquid Extraction Coupled with Gas Chromatography Mass Spectrometry

ZHU Yi^{1,2}, QU Bai-lu², MO Ting², YU Ying², Fan Qiu-yun², YI Jian-hong², Xu Xiong-fei²
(1. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan Hunan 411105 China)

Abstract: A determination method of Tetraethyl Lead in water by Liquid-liquid Extraction Coupled Gas Chromatography Mass Spectrometry was preliminarily established. The effect on extraction efficiency of different organic solvents, pH, salinity, extraction times and other conditions were investigated. The most important relationship is between the solvent selection and extract efficiency. The method was used for the determination of surface water and groundwater samples collected in Changsha with satisfactory results. The limit of detection was $0.03\mu\text{g/L}$, the RSDs were from 2.6% to 7.8% ($n=6$) and the recoveries were from 88.0% to 108%.

Key words: liquid-liquid extraction; extract efficiency; gas chromatography mass spectrometry; tetraethyl lead

石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中痕量铋

张奇磊

(常州市环境监测中心, 江苏 常州 213001)

摘要: 建立了微波消解土壤、石墨炉原子吸收法测定土壤中痕量铋的方法。采用磷酸二氢铵作为基体改进剂, 热解涂层石墨管, 塞曼扣背景。此方法对测定土壤中铋的灵敏度、准确度都有很大的提高。方法的最低检出浓度为 $0.02\mu\text{g/g}$, 加标回收率为 $94.5\% \sim 103.8\%$, 能够满足环境监测分析的要求。

关键词: 铋; 土壤; 测定; 微波消解; 石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0094-02

铋是环境中的稀有元素, 是人体非必需的有毒元素, 主要累积在哺乳动物的肾脏, 造成病变^[1]。因此, 对环境中特别是农作物土壤铋的监测是有必要的。目前, 铋的测定主要有原子荧光光谱法^[2], 但在测定土壤样品过程中一些共存重金属元素会对铋的测定有较严重干扰, 导致测定不准确。常见的土壤试样消解方法用硝酸-高氯酸-氢氟酸消解前处理样品, 该方法敞开式加热, 消解时间长、消耗酸试剂量大, 在消解过程中产生大量酸雾。本文采用微波消解土壤样品^[3], 0.1% 磷酸二氢铵作为基体改进剂, 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中痕量铋, 消解速度快, 消解效率高, 酸用量少, 避免了测定元素的挥发损失。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

普析通用 TAS-990 原子吸收光谱仪; GF-990 石墨炉; 铋空心阴极灯; ETHOSD 型微波消解仪; 电子控温电热板。

1000mg/L 铋标准储备溶液 (国家钢铁材料测试中心); 0.10 mg/L 铋标准应用液, 由铋标准储备液用 1% 硝酸逐级稀释配制; 硝酸、氢氟酸、盐酸: 均为优级纯; GSS-1 土壤标准参考样: (1.2 ± 0.2) $\mu\text{g/g}$ 。

基体改进剂: 称取 0.1g 磷酸二氢铵, 用 1% 硝酸溶解定容至 100ml, 试验用水均为二次去离子水。

1.2 仪器工作条件

选用铋灯, 氘灯扣除背景吸收, 灯电流 3.0mA, 光谱通带宽度 0.4nm, 波长 223.1nm; 石墨管为热解涂层管; 基体改进剂加 $5\mu\text{l}$; 通过试

验, 确定石墨炉载气流量 250ml/min , 干燥温度与时间为 $110 \sim 120^\circ\text{C}$, 25S; 灰化温度与时间为 1100°C , 25S; 原子化温度与时间为 2400°C , 5S; 热除温度与时间为 2600°C , 3S; 塞曼效应扣除背景。启动石墨炉控制程序, 仪器自动吸取 $10\mu\text{l}$, 微波消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

步骤	功率/W	温度/ $^\circ\text{C}$	升温时间/min	保持时间/min
1	1600	室温 ~ 120	5	3
2	1600	120 ~ 160	4	3
3	1600	160 ~ 200	4	15

1.3 样品前处理

将采集的土壤样品去除杂物后匀后参照《土壤环境监测技术》进行保存和制备。准确称取 0.2g 左右土壤样品于消解罐中, 加少量水湿润, 加入硝酸 4ml、氢氟酸 2ml、盐酸 2ml, 旋紧盖子, 摇动使之混匀, 放入微波消解炉中, 再按照微波消解程序的步骤进行微波消解处理。微波消解后取出消解罐冷却后, 置于 180°C (仪器显示温度) 电子控温电热板上加热蒸发至内容物呈黏稠状, 取下稍冷, 加入 1% 硝酸温热溶解可溶性残渣, 全量转移冷却至 50ml 比色管中, 用 1% 硝酸溶液定容, 待测。

按同样步骤的操作条件消解样品和空白样品, 测定样品和空白样品消解液, 测定的样品的峰高减去空白样品的峰高后由标准曲线得出样品铋的样品浓度。

2 结果与讨论

2.1 标准溶液配制及检出限

取铋 $100\mu\text{g/L}$ 标准使用液稀释为 0.00、2.00、

收稿日期: 2013-11-01

作者简介: 张奇磊 (1979-), 男, 江苏省常州市人, 汉族, 本科毕业。常州市环境监测中心工程师, 长期从事环境监测工作。

5.00、8.00、15.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,采用磷酸二氢铵溶液作为基体改进剂,按仪器条件测定吸光值。实验表明铋的质量浓度在2.00~20.0 $\mu\text{g/L}$ 呈线性,相关系数 $r = 0.9993$,回归方程 $Y = 0.0337X + 0.004$ 。

用空白重复11次测定,测得信号的标准偏差 S 为0.00784 $\mu\text{g/L}$,以公式 L (检出限) $= \kappa S / K$ 计算,式中 $\kappa = 3$ 、 K 为方法灵敏度(既标准曲线斜率)^[4]。计算铋的检出限为0.70 $\mu\text{g/L}$,当称取0.2000g土壤样品时,方法检出限为0.02 $\mu\text{g/g}$ 。

2.2 消解温度的选择

试验表明过低的消解温度或保持时间过短都会使测定结果偏低,当消解温度 $< 180^\circ\text{C}$,土壤标准样品的测定值比标准值偏低;设置为 200°C 时,样品消解后清亮无残渣,消解彻底,测定标样结果较准确。试验设置温度为 200°C ,使一些复杂、难消解的土壤样品也能达到较好的处理效果。

在土壤消解过程中,酸对金属和原子吸收光谱仪均有影响,必须在消解后,将剩余的酸赶走,赶酸不彻底,样品的空白值就会偏高,导致样品测定值偏低。大量的酸的存在也会对测试产生干扰,严重影响试验效果,使实验结果产生误差。

2.3 基体改进剂的确定

用于铋石墨炉原子吸收法测定的基体改进剂有硝酸铵、硝酸镁、钡、抗坏血酸、磷酸二氢铵等。试验中,采用0.1%磷酸二氢铵溶液作为基体改进剂,可将灰化温度提高到 1100°C ,有效地消除基体干扰,又不需使用昂贵的钡试剂。

2.4 精密度和准确度试验

取GSS—1土壤标准参考样,按试验方法消解样品和空白样品,测得的土壤浓度为1.12 $\mu\text{g/g}$,

在定值范围内。称取GSS—1土壤标准参考样4份(均为0.20g),分别加入100 $\mu\text{g/L}$ 铋标准使用液1.00、1.50、2.00、2.50ml后按1.3步骤消解处理进行加标回收试验和精密度试验,结果见表2。

表2 精密度与回收率的测定结果 (n=5)

样品	测定值/ ($\mu\text{g/L}$)	加标量/ ($\mu\text{g/L}$)	测定总量/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率/ %	RSD/%
1	4.48	2.00	6.37	94.5	4.26
2	4.48	3.00	7.38	96.7	3.54
3	4.48	4.00	8.63	103.8	5.49
4	4.48	5.00	9.57	101.8	5.87

由表2可见,土壤铋消解后的溶液测定的结果重现性较好,铋相对标准偏差范围 $< 6\%$,加标回收率为 $94.5\% \sim 103.8\%$,因此该方法精密度和准确度均符合分析测试质量控制要求。

3 结论

本方法采用微波消解土壤样品,磷酸二氢铵作为基体改进剂,石墨炉原子吸收法测定土壤中的铋。方法操作简便,灵敏度高,分析速度快,线性相关系数好,精密度、回收率准确。各项技术参数均符合分析测试质量控制要求,适合于土壤中痕量铋的监测。

参考文献:

- [1] 本书编委会. 水和废水监测分析方法(第4版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 341.
- [2] 郭瑞娣, 王媛, 刘杨. 石墨炉原子吸收光谱法测定水源水、饮用水中痕量铋[J]. 中国卫生检验, 2006, (7): 875-876.
- [3] 杨启霞, 孙海燕, 秦绍燕. 微波消解原子吸收光谱法测定土壤中的铅、镉[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(5): 47-48.
- [4] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册(第2版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

Determination of Trace Bismuth in Soil by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

ZHANG Qi-lei

(Changzhou City Environmental Monitoring Center, Changzhou Jiangsu 213001 China)

Abstract: The method for determination of trace Bismuth in soil by microwave digestion soil and graphite furnace atomic absorption spectrometry was established. The two ammonium hydrogen phosphate as matrix modifier, pyrolytic coated graphite tube and Zeeman background correction were used. The sensitivity and accuracy of this method in the determination of bismuth were greatly improved. The minimum detectable concentration was 0.02 $\mu\text{g/g}$, and the recovery was 94.5% ~ 103.8%. It can meet the requirements of environmental monitoring and analysis.

Key words: bismuth; soil; determination; microwave digestion; graphite furnace atomic absorption spectrometry

二苯碳酰二肼分光光度法测定 饮用水中的铬(六价)

刘娜, 于文芳, 屈静

(新疆油田公司实验检测研究院, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要: 根据 GB/T5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》10.1 中的二苯碳酰二肼分光光度法的规定, 对二苯碳酰二肼分光光度法测定水中铬(六价)的实验条件进行了优化。优化后铬(六价)分析方法的相对标准偏差为 3.12%, 精密度和回收率满足国标的要求。

关键词: 分光光度法; 二苯碳酰二肼; 铬(六价); 测定

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0096-03

随着经济的发展, 人口的增加, 不少地区水源短缺, 有的城市饮用水水源污染严重, 居民生活饮用水安全受到威胁。2012年7月1日 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》全面实施, 克拉玛依作为经济较发达地区, 有条件全面落实 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》。

新标准具有以下三个特点: ①加强了对水质有机物、微生物和水质消毒等方面的要求。新标准中的饮用水水质指标由原标准的 35 项增至 106 项, 增加了 71 项。其中, 微生物指标由 2 项增至 6 项; 饮用水消毒剂指标由 1 项增至 4 项; 毒理指标中无机化合物由 10 项增至 21 项; 毒理指标中有机化合物由 5 项增至 53 项; 感官性状和一般理化指标由 15 项增至 20 项; 放射性指标仍为 2 项。②统一了城镇和农村饮用水卫生标准。③实现饮用水标准与国际接轨。

新标准水质项目和指标值的选择, 充分考虑了我国实际情况, 参考了世界卫生组织的《饮用水水质准则》, 并参考了欧盟、美国、俄罗斯和日本等国饮用水标准。

为使饮用水项目检测全面开展, 进行了饮用水中铬含量方法建标工作。

1 方法原理

铬(六价)测定是水质常规检测项目之一, 在酸性溶液中, 六价铬可与二苯碳酰二肼作用, 生成紫红色铬合物, 比色定量。

2 仪器和试剂

2.1 仪器

7230G 可见分光光度计。

2.2 试剂

二苯碳酰二肼丙酮溶液 (2.5g/L): 称取 0.25g 二苯碳酰二肼 ($\text{OC}(\text{HNNHC}_6\text{H}_5)_2$, 又名二苯氨基脲), 溶于 100 ml 丙酮中; 硫酸溶液 (1+7): 将 10 ml 硫酸缓慢加入 70 ml 纯水中; 六价铬标准溶液: 称取 0.1414g 经 105~110℃ 烘至恒量的重铬酸钾, 溶于纯水中, 并于容量瓶中用纯水定容至 500ml, 此浓度溶液 1.00ml 含 100μg 六价铬, 吸取此浓溶液 10.0ml 于容量瓶中, 用纯水定容至 1000ml。

3 分析步骤

3.1 校准曲线制作

根据 GB/T5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》10.1 节中的二苯碳酰二肼分光光度法的规定进行铬(六价)校准曲线的制作, 得图 1 校准曲线。曲线相关系数 (r) 为 0.9997。

校准曲线公式: $y = 2.2439x + 0.0002$

式中: y —吸光度; 2.2439—校准曲线斜率; 0.0002—校准曲线截距; x —铬含量, mg/L

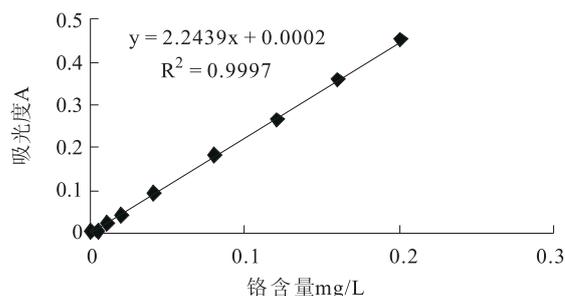


图1 铬校准曲线

3.2 空白值测定

对空白值进行重复测定, 共测定 5 批, 每批 4

个平行样, 共计测定空白 20 次。

校准曲线公式: $y = 2.2439x + 0.0002$

式中: y —吸光度; 2.2439—校准曲线斜率; 0.0002—校准曲线截距; x —铬含量, mg/L。铬分析方法的空白测定值在很小的范围内波动, 空白值的标准偏差很小。

表 1 空白测定值的标准偏差

重复测定次数	测定日期	铬含量测定值 $\mu\text{g/L}$	标准偏差
1	2012-3-23	2.23	0.26
2	2012-3-23	2.23	
3	2012-3-23	2.23	
4	2012-3-23	2.23	
5	2012-3-26	2.23	
6	2012-3-26	2.78	
7	2012-3-26	2.23	
8	2012-3-26	2.23	
9	2012-3-28	2.78	
10	2012-3-28	2.23	
11	2012-3-28	2.23	
12	2012-3-28	1.78	
13	2012-3-30	2.23	
14	2012-3-30	2.78	
15	2012-3-30	2.23	
16	2012-3-30	2.78	
17	2012-4-1	2.23	
18	2012-4-1	2.23	
19	2012-4-1	2.23	
20	2012-4-1	2.23	

注: 7230G 分光光度计仪器编号: 7060209038; 测定环境温度: 21 $^{\circ}\text{C}$; 测定环境湿度: 35%。

3.3 精密度检验

通过对空白溶液、标准溶液、生活饮用水、生活饮用水加标样等几种供试样品的测定, 求得各种偏差检验分析方法的精密度。

在对水样加标的测定中, 由于克拉玛依市生活饮用水样中的铬含量较低, 仅为 3~6 $\mu\text{g/L}$, 铬含量低于本方法的检测限 9 $\mu\text{g/L}$, 因此测定的饮用水的加标回收率很低。采用饮用水加标准溶液配置合成水样 (1000ml 饮用水加浓度 1 $\mu\text{g/ml}$ 铬标准溶液 20ml), 水样铬含量的浓度约为 20 $\mu\text{g/L}$ 。按规定水样含量为样品的 0.5~2 倍, 实验选择加标量为合成水样的 1 倍和 2 倍, 加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 和 40 $\mu\text{g/L}$ 。

标准溶液的浓度选择是校准曲线上限浓度值的 0.1 和 0.9 倍, 即加入标液 1 ml 和 9ml, 铬浓度为

20 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 。在 GB/T5750.6-2006 《生活饮用水标准检验方法 金属指标》中 10.1.7 中对 65 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样相对标准偏差有规定, 因此加入 3 ml 的标液铬浓度为 60 $\mu\text{g/L}$ 。

GB/T5750.6-2006 《生活饮用水标准检验方法 金属指标》10.1.7 中对 65 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样相对标准偏差为 9.2%。可以看出加标水样浓度 60.58 $\mu\text{g/L}$ 相对标准偏差为 0.47%, 标准溶液浓度 60.00 $\mu\text{g/L}$ 相对标准偏差为 0.57%, 都远远小于国标要求的值, 说明测定结果的精密度达到要求。

标准偏差的比较结果显示, 标准偏差都很小, 合成水样的标准偏差都 < 0.3, 标准溶液的标准偏差都 < 0.35, 合成水样的偏差都小于标准溶液的偏差, 说明水样中不存在影响测定精密度的干扰因素。

3.4 准确度检验

GB/T5750.6-2006 《生活饮用水标准检验方法 金属指标》10.1.7 中对 65 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样相对误差为 3.1%。

表 2 标准溶液的绝对误差和相对误差 ($\mu\text{g/L}$)

	标准溶液体积 / (ml)			
	1.00	3.00	9.00	
标准溶液铬含量	20.00	60.00	180.00	
标准溶液 铬含量测 定值	1	19.60	59.23	183.04
	2	19.60	59.23	181.71
	3	19.60	59.23	181.71
	4	20.04	60.12	179.93
	5	19.60	59.68	179.03
	6	19.60	59.68	176.36
	7	19.60	59.23	179.03
	8	19.60	59.23	179.03
平均值	19.66	59.45	179.98	
绝对误差	0.35	0.55	0.02	
相对误差/%	1.73	0.91	0.01	

注: 7230G 分光光度计仪器编号: 7060209038; 测定日期: 2012-4-1; 测定环境温度: 25 $^{\circ}\text{C}$; 测定环境湿度: 40%。

由表 2 可以看出标准溶液铬含量 60 $\mu\text{g/L}$ 时, 相对误差为 0.91%, 小于国标的要求, 准确度符合方法规定的要求。

3.5 加标回收率

由于克拉玛依市生活饮用水样中的铬含量太低, 因此配置铬含量约为 0.02 mg/L 的水样为待测水样, 进行加标样品回收率分析。

实验选择加标量为合成水样的 1 倍和 2 倍, 加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 和 40 $\mu\text{g/L}$ 。

表3 水样加标回收率 (μg/L)

		加标浓度		
		0	20.00	40.00
水样和加标后 测定值	1	21.38	40.97	60.57
	2	21.38	40.97	60.57
	3	21.38	40.97	60.57
	4	21.38	40.53	60.01
	5	20.93	40.97	61.12
	6	21.38	40.97	60.57
	平均值	21.32	40.92	60.58
	回收率/%	/	98.00	98.15

注: 7230G 分光光度计仪器编号: 7060209038; 测定日期: 2012-4-2; 测定环境温度: 24℃; 测定环境湿度: 38%。

由表3可以看出, 加标含量为样品的1倍和2

倍时回收率分别为98%和98.15%, 大于回收率为95%的要求, 说明方法的准确度符合检验要求。

4 结论

实验表明, 按照国标法检测水中铬(六价)线性良好, 对加标20μg/L和40μg/L进行的铬(六价)测定, 结果RSD%为3.12%, 加标回收率为96.1%, 回收率分别为98%和98.15%, 大于回收率为95%的要求, 说明方法的准确度符合检验要求。该法能满足水中微量铬(六价)的检测要求, 是快速、简便、准确度高的检测方法。

参考文献:

[1] GB5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].

Determination of Chromium (VI) in Drinking Water by Diphenylcarbazide Spectrophotometry

LIU Na, YU Wen-fang, QU Jing

(Experiment and Testing Institute of Xinjiang Oil Field Company, Karamay, Xinjiang 834000 China)

Abstract: The experimental conditions were optimized for determination of the Chromium (VI) in the water by the diphenylcarbazide spectrophotometric method, according to the relative regulations stated in Section 10.1 of Domestic Drinking Water Standard Testing Methods Metal Indexes (GB/T5750.6-2006). Its relative standard deviation was 3.12%, and the accuracy and recovery met the national requirements.

Key words: spectrophotometry; diphenylcarbazide; chromium (VI); determination

(上接第85页)

Analysis of Electromagnetic Environment for High Voltage Transmission Line

ZHU Ya-qiong

(Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: The paper presents an example of the environmental impact assessment of the power transmission project, and objectively describes the impact of electric and magnetic fields by referring to the relevant national standards. The results show that the electromagnetic field strength values around the 110/220kV high voltage transmission lines is much lower than the national standard limits, which will not adversely affect the public livings.

Key words: high voltage transmission line; power frequency electromagnetic field; electromagnetic environment; impact

重铬酸钾法测特定化学需氧量几种屏蔽 氯离子干扰方法比较

陈超, 钱玉亭

(江阴市环境监测站, 江苏 江阴 214431)

摘要: 探讨了 COD 为 60mg/L 的情况下, 氯离子对测定值的影响。氯离子浓度在 100mg/L 时, 固态硫酸汞可完全屏蔽其干扰; 氯离子浓度在 500 mg/L 时, 液态硫酸汞可完全屏蔽其干扰; 绘制 COD-氯离子标准曲线, 屏蔽氯离子浓度可达 2000mg/L, 但操作较为繁琐; 在水样环境单纯的情况下, 用低浓度重铬酸钾法, 可忽略氯离子的干扰。

关键词: 重铬酸钾法; 化学需氧量; 氯离子; 干扰; 屏蔽

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0099-02

自《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)^[1] 出台, 城镇污水的化学需氧量(下文简称 COD) 排放标准降低为 60mg/L。江阴地区很大一部分污水厂的 COD 值在 60mg/L 左右, 氯离子浓度最高可达到 5000mg/L。无论用重铬酸钾法或者高氯法^[2] 测定, 氯离子浓度对水样的 COD 测定值影响都较大。如何在这种情况下准确测定 COD 值, 成为一大难题。

1 氯离子对 COD 测定的影响

用 COD 值为 61mg/L 的标准物质(编号 200163 GSBZ50001-88) 加入不等量的 NaCl, 配制成氯离子浓度如表 1 的溶液, 平行测定 2 份: 1 份按照《水和废水监测分析方法》(第四版) 加入 0.4g 硫酸汞; 1 份不做任何处理, 测定步骤按照第四版进行, 结果见表 1。

表 1 加入硫酸汞及不加硫酸汞的 COD 值对比 (mg/L)

	氯离子浓度							
	0	100	300	500	1000	1500	2000	2500
化学加 0.4g 硫酸汞	62	63	78	101	129	161	226	275
需氧量不加硫酸汞	61	89	145	161	235	305	382	501

在不加硫酸汞的情况上, 61mg/L 水样的 COD 值随着氯离子浓度的增高增加, 增加的数值与氯离子的含量成正比。

第四版中, 认为 0.4g 硫酸汞最高可以络合 2000mg/L 的氯离子浓度, 由上述实验可以看出, 在水样环境相对单纯的标准物质中, 氯离子浓度在 100mg/L 以内, COD 的测定结果落在不确定度范

围内, 可以认为水样不受氯离子影响。

2 掩蔽氯离子测 COD 值

2.1 方法 1: 降低重铬酸钾浓度

按照《水和废水监测分析方法》(第四版), 0.02500mol/L 的重铬酸钾测定 COD 值的范围为 5~50mg/L, 可以采取稀释的方法降低 COD 值, 同时降低氯离子浓度。将 61mg/L 的水样稀释 2 倍后进行测定, 结果见表 2。

表 2 0.02500mol/L 重铬酸钾测定 COD 值 (mg/L)

氯离子浓度	500	1000	1500	2000	2500
化学需氧量	62	64	68	65	68

将重铬酸钾浓度降低到 1/10 后, 测定值受氯离子影响较小。但降低重铬酸钾浓度时也同时降低了其氧化能力。在实测过程中发现, 在监测污水厂排放水时, COD 值严重偏低。本方法不建议用于测定排放水, 更适用于水样环境较单纯的地表水等。

2.2 方法 2: 加入 30% 硫酸汞溶液

加入硫酸汞固体时, 硫酸汞直接沉淀在水样底部, 会发生络合不充分的现象, 现用高氯法中 30% 的硫酸汞溶液络合氯离子。在水样中加入 2.0ml 的 HgSO₄ 溶液, 32ml AgSO₄-H₂SO₄ 溶液, 其余步骤仍按照重铬酸钾法进行, 测定 COD 值为 61mg/L 的标准溶液, 结果见表 3。

表 3 加入 30% 硫酸汞溶液测得的 COD 值 (mg/L)

氯离子浓度	0	100	300	500	1000	1500	2000	2500
化学需氧量	61	60	61	65	91	97	143	155

30% 的硫酸汞溶液络合效果好于直接加入硫酸

汞固体, 在 < 500mg/L 氯离子浓度下, COD 值在不确定度范围内, 认为结果不受氯离子影响。

2.3 方法3: 绘制 COD - 氯离子标准曲线

根据《高氯离子水样中 COD 的测定》^[4] 方法介绍, 配制氯离子含量为 100、300、500、1000、2000 mg/L 的溶液, 不加硫酸汞, 测定其 COD 值, 以其氯离子浓度为横坐标, COD 值为纵坐标, 绘制 COD - Cl⁻ 标准曲线, 见图 1。

以 61mg/L 的水样为例。测定时, 将试样分成 2 份: 1 份测定氯离子含量, 并在标准曲线上查出相对应的 COD 值; 另 1 份在标准方法下不加硫酸汞掩蔽剂测定 COD 值, 减去氯离子相对应的 COD 值, 即为水样的真实 COD 值。测定结果见表 4。

绘制标准曲线的方法测 COD 值, 氯离子浓度在 2000mg/L 以下, 对 COD 值的影响在可以接受

的范围内。但同时, 在实验中发现, 氯离子浓度高于 1000mg/L 时, 消解 2h 后出现沉淀, 疑似氯化汞, 怀疑氯离子与硫酸汞产生反应, 降低了氯离子产生的 COD 值, 使最终测得值偏高。

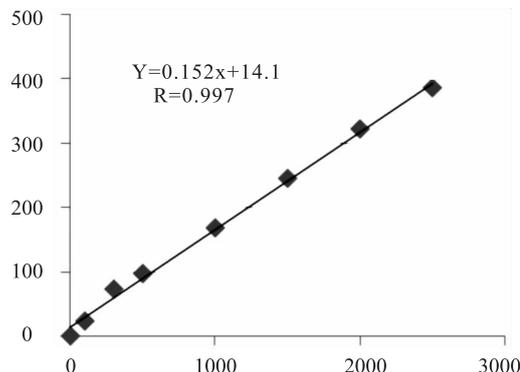


图1 化学需氧量-氯离子标准曲线

表4 氯离子对应的 COD 值 (mg/L)

	氯离子浓度							
	0	100	300	500	1000	1500	2000	2500
氯离子对应 COD	0	29	65	95	170	243	318	410
表观 COD 值	61	89	130	161	235	305	382	462
实际测得值	61	60	65	66	65	63	64	91

3 结果与讨论

当化学需氧量在 60mg/L 左右时, 采取加入 0.4g 硫酸汞最高可络合 100mg/L 的氯离子, 使 COD 值落在不确定度范围内; 加入 30% 硫酸汞溶液, 最高可络合 500mg/L 的氯离子, 使 COD 值落在不确定度范围内; 绘制 COD - 氯离子标准曲线, 可络合的氯离子值达到 2000mg/L, 但操作较为复杂, 不适宜水样多的情况; 降低重铬酸钾浓度可忽视氯离子的影响, 但氧化能力减弱, 不适用于排放水的监测, 适合水样环境简单的地表水等。

因此, 在实际水样的监测过程中, 可根据实际水样情况, 选择较为合适的氯离子屏蔽方法, 有效地开展 COD 值的监测工作。

参考文献:

- [1] GB 18918 - 2002, 城镇污水处理厂污染物排放标准 [S].
- [2] 本书编委会. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 李芳. 高氯离子水样中 COD 的测定 [J]. 中国氯碱, 2011, (10): 32 - 33.

Comparison of Several Methods for the Removal of Chloride Ion When Measuring COD with Potassium Dichromate Method

CHEN Chao, QIAN Yu-ting

(Jiangyin Environmental Monitoring Station, Jiangyin, Jiangsu 214431, China)

Abstract: This paper, presented the influence of chloride ion on COD when it was 60mg/L. When chloride ion concentration was about 100mg/L, solid mercury sulfate could be used to screen the interference of chloride ion. It is the same case when chloride ion concentration was about 500mg/L. By drawing the standard curve with COD as the y - coordinate and chloride ion concentration as the x - coordinate, we could see that the maximum chloride ion concentration was about 2000mg/L without interference. But the operation was complicated. The influence of chloride ion might be negligible in water with low COD measuring by 0.025mol/L potassium dichromate.

Key words: potassium dichromate method; chemical oxygen demand; chloride ion; interference; shield

异烟酸-吡啶啉酮光度法测定水质中总氰化物的有关问题探讨

许卫娟

(启东市环境监测站, 江苏 启东 226200)

摘要: 结合多年的工作经验, 并阅读有关文献, 对异烟酸-吡啶啉酮光度法测定水质中总氰化物的各种影响因素作了较为详尽的论述, 并提出相应的解决方法。

关键词: 异烟酸-吡啶啉酮光度法; 水质; 总氰化物; 影响因素

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0101-03

氰化物属于剧毒物质, 对人、畜、水生动物生命存在严重威胁, 因而是水体监测的一个重要项目。水质中氰化物的主要污染源为电镀、有机、化工、选矿、炼焦、造气、化肥等工业排放废水。水中氰化物可分为简单氰化物和络合氰化物两种。根据蒸馏条件的不同, 可作为总氰化物和易释放氰化物分别加以测定^[1]。向水样中加入磷酸和 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 在 pH 2 左右加热蒸馏, 用 NaOH 溶液吸收所测得的是总氰化物。目前测定总氰化物的方法有硝酸银滴定法、异烟酸-吡啶啉酮光度法和吡啶巴比妥酸光度法。异烟酸-吡啶啉酮光度法是测定水体中总氰化物的国家标准方法 (GB7486-87), 具有简单快捷, 灵敏度、精密度高等特点, 可适用于地表水、饮用水、生活污水和工业废水的总氰化物测定。但在实际测定过程中, 有诸多的影响因素。本文主要从样品的保存与固定, 样品自有成分特点及预处理过程, 重要试剂的配制及显色反应条件等方面加以阐述。

1 水样的采集保存和固定对总氰化物测定的影响

水样的采集必须具有代表性。含氰化物的水样应采集在经充分洗净的聚乙烯塑料瓶和玻璃瓶中, 加 NaOH 至 pH > 12。一般每升水样加 0.5g 固体 NaOH。当水样酸度较高时, 则应适当增加固体 NaOH 的加入量, 使样品 pH > 12。采来的样品应立即进行测定。否则, 必须将样品溶液存放于冷暗处, 并在采样后 24h 内进行测定。因为在含碱金属氰化物的水溶液中, CN 基以 CN^- 和 HCN 分子形式存在, 二者之比取决于 pH, HCN 不稳定, 易挥

发, 会影响测定结果。

2 水样自有成分的影响

(1) 水样中含有大量硫化物时, 在碱性条件下, CN^- 和 S^{2-} 作用形成 $\text{CN}^- \text{S}^{2-}$, 影响测定结果。需调节水样 pH > 11, 先加 CdCO_3 或 PbCO_3 固体粉末, 使之生成 CdS 或 PbS 沉淀, 将溶液过滤, 沉淀物用 0.1mol/L NaOH 溶液洗涤数次。合并滤液与洗液供蒸馏用。若含有少量硫化物, 可在蒸馏前加入 2ml 0.02mol/L 硝酸银溶液, 使之生成硫化银, 以消除干扰。

(2) 水样所含氧化剂 (如有效氯) 的影响。当含有活性氯等氧化剂时, 蒸馏时氰化物会被分解, 从而使测定结果偏低。应在采样时加入相当量的 Na_2SO_3 溶液, 消除干扰。

(3) 水样中含有高浓度 CO_3^{2-} 时, 在加磷酸蒸馏时会释放出大量的 CO_2 , 从而影响蒸馏, 同时会使吸收液中的 NaOH 含量降低, 从而影响测定。消除方法是: 在搅拌情况下, 慢慢加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 使其样品溶液 pH 达到 12~12.5, 生成 CaCO_3 沉淀后, 倒出上清液供蒸馏用。

(4) 水样中含有大量 NO_2^- 时干扰测定。可加入适量氨基磺酸使之分解。2.5mg 氨基磺酸可分解 1mg NO_2^- 。

3 样品的预蒸馏对氰化物测定的影响

3.1 样品预处理方法原理

向水样中加入磷酸和 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 在 pH < 2 条件下, 加热蒸馏, 利用金属离子与 EDTA 络合比 CN^- 络合能力强的特点, 使络合氰化物离解出 CN^- 以 HCN 形式蒸出, 蒸馏出来的 HCN 用 NaOH 液吸收。

收稿日期: 2013-11-18

作者简介: 许卫娟 (1969-), 女, 江苏启东人, 工程师, 学士学位, 从事环境监测工作。

3.2 预蒸馏影响因素及其控制

(1) 确保蒸馏过程中总氰化物的完全释放。在测试样品时要估算样品中氰化物的大概含量, 如果样品中氰化物含量较高, 吸光值超过正常标准曲线的浓度范围, 可适量减少取样量, 使吸光值在正常标准曲线的浓度范围内, 保证络合氰化物全部离解出 CN^- , 总氰化物的完全释放。

(2) 确保蒸馏装置的严密性和 HCN 的全部吸收。蒸馏操作过程中, 馏出液导管上端接冷凝管的出口, 下端插入接收容器的 NaOH 吸收液中, 连接部位必须严密。蒸馏操作过程均应尽快进行, 随时盖紧塞子, 以防 HCN 逸出。蒸馏前先将电炉微热, 当吸收瓶内吸收液面在 30ml 以上时再将电炉温度提高, 保证 HCN 能全部回收。

4 试剂纯度、试验条件以及试剂配制的影响

4.1 试剂纯度、蒸馏水质量和实验环境影响

试剂的纯度、蒸馏水质量和实验环境影响着空白吸光值的高低。空白值高, 会引起标准曲线截距 a 值偏大, 对低浓度样品分析结果影响更大。多年实践经验发现, 在样品分析时, 使用较新鲜的蒸馏水, 高纯度的试剂, 可以降低空白吸光度值, 减少样品的分析误差。最好选择同一厂家、同一标准、同一批进货的比色管, 尽可能地保证系列和样品测定条件的一致性。

4.2 异烟酸-吡唑啉酮溶液配制对总氰化物测定的影响

4.2.1 异烟酸溶液的配制影响

称 1.5g 异烟酸晶体溶解于 24ml 2% NaOH 液, 加水定容至 100ml。如果异烟酸晶体不完全溶解, 会使异烟酸溶液不纯, 从而标准曲线线性差, 相关系数 $r < 0.999$ 。异烟酸晶体为两性化合物, 既溶于酸也溶于碱, 常温下难溶于水, 需加热方可。在实际配制过程中, 即使是优级纯的异烟酸也很难全部溶解, 从而使测定结果比实际真值低。所以配制时, 一般先将异烟酸晶溶于 2% NaOH 溶液中, 在电炉上加热使之全部溶解后, 再用蒸馏水定容至 100ml。这样, 异烟酸晶体才能全部溶解同时不改变其化学性质。所绘制的标准曲线才能成线性, 回归的相关系数 $r > 0.999$, 测定结果才能真实可靠。

4.2.2 吡唑啉酮溶液的配制改进

称 0.25g 吡唑啉酮溶于 20ml N, N-二甲基甲酰胺有机溶剂中。为降低试剂空白值, 实验中选无色的 N, N-二甲基甲酰胺为宜。但 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 是一种重要的化工原料, 其化学性

质不稳定, 易挥发。对人体健康有较大危害, 长期接触对操作者身体健康造成较大影响。于洋等提出了用无水乙醇代替 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 用于吡唑啉酮溶液的配制^[3], 取得了较好的实验效果。陈蓉也进行了方法的改进, 用 NaOH 代替 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为溶剂, 配制吡唑啉酮溶液作实验, 结果表明, 改进法代替标准方法是可行的, 且改进后的显色剂较原显色剂稳定^[4]。

5 显色反应时间、温度以及显色体系 pH 的影响

5.1 显色反应时间对测定结果的影响

标准方法规定, 当环境温度为 35℃ 时, 显色反应时间为 40min。试剂与显色剂反应所得蓝色染料, 在显色时间超过 40min 后, 吸光度变化较大。显色时间 60min, 偏差可达 14.3%^[5]。因此整个校准曲线绘制的显色时间和试样测定的显色时间要严格保持一致, 才能减少测定误差。在实际工作中, 特别要注意时间的控制。

5.2 显色温度对测定结果的影响

多次实验表明, 当显色时间为 40min, 环境温度 $< 25^\circ\text{C}$ 时, 显色不完全; $25 \sim 35^\circ\text{C}$ 时显色较完全; 达到 35°C 时, 吸光值达最大; 当 $> 35^\circ\text{C}$ 时, 吸光值有所下降。因此, 最佳显色温度为 35°C 。

5.3 显色体系 pH 的影响

缓冲溶液的作用就是使溶液 pH 值不因稀释或外加少量酸或碱而发生显著变化。所以, 磷酸盐缓冲液的缓冲容量应足够大。在配制磷酸盐缓冲溶液后, 必须用 pH 计测定它的值是否等于 7, 这样试样中加入一定量的磷酸盐缓冲液后 pH 值在最合适的范围内。试样加入氯胺 T 后形成的 CNCl 与 pH 值有关。溶液酸性时, 氰化物不稳定, 碱性时, 有效氯形成的次氯酸能分解氰化物。因此在待测溶液中加入一定量的磷酸盐缓冲液, 使溶液的 pH 值在最合适的范围内。实验证明, 反应体系 pH 值在 6.8~7.5 范围吸光值较高, 稳定性也好^[6]。

6 结论

异烟酸-吡唑啉酮光度法测定水质中总氰化物的影响因素是众多的, 包括: ①水样的采集保存和固定; ②水样自有成分的影响; ③样品的预蒸馏对测定的影响; ④试剂纯度、试验条件以及试剂配制的影响; ⑤显色反应时间、温度以及显色体系 pH 的影响。只有用科学严谨、实事求是的态度进行认真分析, 掌握每一个细节, 才能使实验得到准确无误的结果。

参考文献:

- [1] 本书编委会. 水和废水监测分析方法 (第4版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] 汪玉艳. 测定总氰化物的影响因素 [J]. 吉林化工学院学报, 2009, 26 (2): 32-34.
- [3] 于洋, 冯云博, 许亮. 乙醇配制异烟酸吡啶酮测定水中氰化物的实验分析 [J]. 河南冶金, 2009, 17 (5): 21-23.
- [4] 陈蓉. 异烟酸-吡啶酮光度法测定水中氰化物方法的探讨 [J]. 上海环境科学, 2001, 20 (11): 554.
- [5] 薛训鸟. 异烟酸-吡啶酮光度法测定水中氰化物显色温度和显色时间对结果的影响 [J]. 浙江冶金, 2011 (1): 37-38.
- [6] 本书编委会. 水和废水监测分析方法指南 (上册) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.

Determination of Total Cyanide in Water Quality with Iso-Nicotinic Acid-Pyrazdone Photometric Method

XU Wei-juan

(Qidong Environmental Monitoring Station, Qidong, Jiangsu 226200, China)

Abstract: With years of experiences and studying relevant literatures, the factors influencing the determination of the total cyanide in water quality with iso-nicotinic acid-pyrazdone photometric method are fully discussed. The corresponding solutions are proposed.

Key words: iso-nicotinic acid-pyrazdone photometric method; water quality; total cyanide; influence factors

氨氮质量控制研究报告

张继华¹, 张黎², 张加萍¹

(1. 昆明市环境监测中心, 云南昆明 650228; 2. 东川监测站, 云南昆明 650000)

摘要:通过对氨氮测试中的空白和标准样品的不同要求的测定, 以及对实际样品的不同要求的测定, 得出在不同要求下测试的真实测定结果。

关键词:氨氮; 全程序空白分析; 空白; 标准样品; 加标; 实际样品

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0104-02

氨氮 ($\text{NH}_3 - \text{N}$) 以游离氨或 NH_4^+ 形式存在于水中, 两者的组成比取决于水中的 pH 值。当 pH 值偏高时, 游离氨的比例较高; 反之, 则铵盐的比例高。水温则相反。鱼类对氨氮比较敏感, 当氨氮含量高时会导致鱼类死亡。

氨氮已成为目前水质监测中的主要项目, 为了更加准确地了解氨氮分析方法的代表性、准确性、精密性、可比性和完整性, 进行本次质量控制研究试验。

1 实验要求

1.1 对氨氮项目的空白加标、标准样品及加标进行测试

分析内容至少测试 3d, 数据不少于 7 组, 不能 1d 完成测试 7 组数据; 每天均需做标准曲线。

(1) 要求做 2 个空白加标。其中一个的加标参考量按检出限的 3~4 倍加入, 另一个加标参考量按检出限的 5~6 倍加入。

(2) 要求做标准样品的浓度值。

(3) 要求做 2 个标准样品加标。其中一个的加标参考量按检出量的 0.5 倍加入, 另一个加标参考量按检出量的 1 倍加入。

1.2 实际样品测试要求

(1) 采样地点。实际样品的采集由各单位自行决定, 要求各测试项目的污染浓度分别在 II~III 类水体污染物限值范围内和 V 类水体污染标准限值附近的湖泊中各采 1 个样品; 若无 V 类水体, 在 II~III 类水体中不同点位采集 2 个样品。按实际样品测试要求选定观音山中心采集的水样为实际水样。

(2) 分析内容。包括全程序空白分析、空白加标、实际样品和实际样品加标。

(3) 要求做 2 个空白加标。其中一个的加标参考量按检出限的 3~4 倍加入, 另一个加标参考量按检出限的 5~6 倍加入。

(4) 要求做 2 个实际样品, 每个样品需做 2d。

(5) 实际样品加标。每个实际样品均要求做加标回收; 每一个实际样品做 2 个实际样品加标。其中一个的加标参考量按检出量的 0.5 倍加入, 另一个加标参考量按检出量的 1 倍加入。

2 测试方法和原理

测试方法: 纳氏试剂光度法 GB/T 7479-1987。

方法的适用范围。本方法最低检出浓度为 0.025mg/L (光度法), 测定上限为 2mg/L。水样作适当的预处理后, 本方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中氨氮的测定。

原理。碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物, 此颜色在较宽的波长内具强烈吸收。通常测量用波长在 410~425nm 范围。

3 测试仪器和试剂

测定仪器为 7230 分光光度计。

测定试剂主要有: 纳氏试剂、酒石酸钾钠溶液和铵标准溶液。

4 测试结果

如表 1、表 2 所示。

5 测试结果分析

(1) 测试结果显示空白结果均低于检出限, 空白加标参考量按检出限的 3~4 倍加入, 结果显示加标回收率范围是 88%~125%; 空白加标参考量按检出限的 5~6 倍加入, 结果显示加标回收率范围是 89%~105%。

收稿日期: 2013-11-25

作者简介: 张继华 (1968-), 女, 大学本科毕业, 主要从事环境监测工作。

(2) 标准样品结果显示准确度为 95%，精密程度相对标准偏差为 0.044，标准样品加标参考量按检出量的 0.5 倍加入，结果显示加标回收率范围是 76% ~ 98%；另一个加标参考量按检出量的 1 倍加入，结果显示加标回收率范围是 92% ~ 102%。

(3) 实际样品加标参考量按检出量的 0.5 倍加入，结果显示加标回收率范围是 87% ~ 93%；另一个加标参考量按检出量的 1 倍加入，结果显示加标回收率范围是 78% ~ 82%。

表 1 空白和标准样品测试结果

(mg/L)

测试内容	测试结果 1#	测试结果 2#	测试结果 3#	测试结果 4#	测试结果 5#	测试结果 6#	测试结果 7#	测试结果 平均值
空白	0.025L							
空白加标①	0.112	0.088	0.084	0.095	0.125	0.076	0.098	0.097
空白加标②	0.140	0.134	0.138	0.155	0.147	0.153	0.158	0.146
标样①	1.491	1.553	1.461	1.557	1.535	1.452	1.535	1.512
标样①加标①	2.280	2.327	2.162	2.162	2.222	2.318	2.250	2.246
标样①加标②	3.100	2.992	2.972	2.972	3.116	3.006	3.088	3.035

表 2 实际样品测试结果

(mg/L)

线性方程及相关系数	标准样厂家和编号	标准样浓度及范围	测试内容	加标量及单位	测试结果 1#	测试结果 2#	测试结果 平均值	加标回收率/%
Y = -0.007424 + 0.007283x 相关系数: 0.9996			空白	/	0.0025L	0.0025L	0.0025L	/
			空白加标①	0.1	0.098	0.095	0.097	97.0
			空白加标②	0.15	0.140	0.153	0.147	98.0
Y = 0.002677 + 0.006461x 相关系数: 0.9997	国家标样 研究所 200531	1.59 ± 0.06	实样 1		0.332	0.336	0.334	/
			实样 1 加标①	0.4	0.705	0.683	0.694	89.9
Y = -0.008618 + 0.007273x 相关系数: 0.9997			实样 1 加标②	0.8	0.958	0.993	0.975	80.1

参考文献:

[1] 本书编委会. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[2] 本书编委会. 环境水质监测质量保证手册 [M]. 北京: 海洋出版社, 2000.

Ammonia Nitrogen Quality Control Research

ZHANG Ji-hua¹, ZHANG Li², ZHANG Jia-ping¹

(1. Kunming Municipal Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650228 China)

Abstract: The actual testing results have been attained after the testing under the different requirements for the blank, standard sample and actual sample in the determination of the ammonia nitrogen.

Key words: ammonia nitrogen; whole process blank analysis; blank; standard sample; standard; actual sample

VBA 在环境监测数据统计中的应用

安贝贝, 李 灵, 蒋昌潭

(重庆市环境监测中心, 重庆 401147)

摘 要: VBA 是 Office 系列软件内嵌的通用编程语言, 用于定制和扩展 Office 的功能。将 VBA 应用在环境监测数据统计中, 并以功能区噪声等效声级日期筛选为例, 通过编制宏代码, 方便快捷地实现功能区噪声数据的自动筛选。

关键词: 环境监测; 数据统计; 应用; VBA

中图分类号: X830 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2014) 01-0106-03

环境监测数据统计需要对大量的环境监测数据进行处理, 工作人员常常需要花费大量的时间完成数据计算、整理和校对, 工作繁琐、重复性强。为了提高环境监测数据统计效率, 本文以功能区噪声数据筛选为例, 将 excel 中的 Visual Basic for Application (简称 VBA) 应用在环境监测数据统计分析中。

1 VBA 介绍

Visual Basic for Applications (简称 VBA) 是新一代标准宏语言, 是一种面向对象的程序设计方法^[1]。使用 VBA 可以使工作自动化; 可以自定义 EXCEL 工具栏、菜单和界面; 可以创建报表; 可以对数据进行复杂的操作和分析等。

VBA 集成开发环境是进行 VBA 程序设计和代码编写的地方, 在 Excel 中通过“工具—宏—Visual Basic 编辑器”进入 VBA 开发环境。

2 功能区噪声数据统计方法

在环境监测数据统计中, 功能区噪声的计算方法相对复杂。各个功能区噪声监测数据需要先根据“声环境质量常规监测暂行技术规定”要求, 利用公式 (1) 分别计算出昼间 (L_d) 和夜间 (L_n) 等效声级, 再按照《声环境质量标准》(GB3096-2008)^[2] 对昼间、夜间等效声级进行独立评价。

$$L_d = 10 \log_{10} \left[\frac{1}{16} \sum_{i=1}^{16} 10^{0.1Leq(i)} \right]$$

$$L_n = 10 \log_{10} \left[\frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 10^{0.1Leq(j)} \right] \quad (1)$$

式中: $Leq(i)$ 为白天 (06:00—22:00) 16 个小时中第 i 个小时的等效声级, $Leq(j)$ 为夜间

(22:00—06:00) 8 个小时中第 j 个小时的等效声级。

3 VBA 在功能区噪声数据统计中的应用

3.1 利用 VBA 计算功能区噪声昼间和夜间等效声级

对某个功能区噪声监测点建立表 1 所示的 excel 表, 启动“宏”编辑器, 首先定义全局变量, 例如: Dim row As Integer。

(定义列变量), Dim Sumval_D As Double (定义昼间等效声级为浮点型变量), 再对变量进行初始化: Sumval_D = 0#, Sumval_N = 0#等。

(定义整型循环变量), Dim Thecell As Range 根据公式 (1), 利用幂函数 Application.WorksheetFunction.Power() 和对数函数 Application.WorksheetFunction.Log10() 进行代码编写, 结果如表 2 所示。

核心代码示范如下:

```
Sumval_D = 0#
Sumval_N = 0#
For row = 1 To 6
Set Thecell = Range (" B2" ) . Offset ( row - 1, 0)
Sumval_N = Sumval_N + Application. WorksheetFunction. Power ( 10, Thecell. Value * 0.1 )
Next row
For row = 1 To 16
Set Thecell = Range (" B8" ) . Offset ( row - 1, 0)
Sumval_D = Sumval_D + Application. WorksheetFunction. Power ( 10, Thecell. Value * 0.1 )
Next row
```

收稿日期: 2013-11-14

作者简介: 安贝贝 (1983-), 女, 河南襄城人, 硕士研究生, 主要从事环境监测数据统计及信息化建设。

```

For row = 1 To 2
Set Thecell = Range (" B24" ) . Offset ( row
- 1 , 0 )
Sumval_ N = Sumval_ N + Application. Work-
sheetFunction. Power ( 10 , Thecell. Value * 0. 1 )
Next row
Sumval_ D = 10 * Application. Worksheet
Function. Log10 ( Sumval_ D / 16 )
Sumval_ N = 10 * Application. Worksheet
Function. Log10 ( Sumval_ N / 8 )
    
```

3.2 利用 VBA 分别筛选出昼间和夜间等效声级最小的日期

在计算昼间和夜间等效声级的基础上，分别筛选出该测点昼间和夜间等效等级最小出现的日期，结果如图 1 所示。

首先利用 excel “工具—宏”（或快捷键 Alt + F8）新建“宏”，再新增一 Button 按钮（Private Sub CommandButton1_ Click () End Sub），以方便今后直接执行该宏。

表 1 功能区噪声原始数据表

时间	1 日	2 日	3 日	4 日	5 日	6 日	7 日	8 日	9 日	10 日
0 点	57.1	52.1	51.0	49.8	51.0	50.9	50.8	51.3	50.0	51.9
1 点	53.0	50.4	50.4	48.6	49.8	49.6	49.7	50.1	49.0	49.8
2 点	53.1	50.4	50.4	47.9	49.4	48.7	49.2	49.1	47.2	49.1
3 点	53.0	48.7	49.3	48.2	48.2	47.3	51.0	48.1	47.8	47.5
4 点	51.5	48.2	49.0	49.2	47.9	46.8	48.2	48.4	47.4	47.6
5 点	49.6	48.2	48.9	54.3	49.5	48.3	48.5	48.6	47.6	48.0
6 点	54.8	53.5	54.7	58.0	54.4	54.0	54.1	53.4	53.4	55.1
7 点	56.7	56.7	56.8	58.4	56.8	56.9	57.5	56.9	56.4	57.6
8 点	56.0	56.3	56.7	57.4	58.1	57.5	56.8	56.2	58.3	58.9
9 点	54.9	55.8	57.5	57.6	57.2	57.2	56.9	56.8	57.7	57.9
10 点	56.0	57.3	56.3	57.0	57.4	57.5	57.7	58.3	58.7	57.6
11 点	55.8	55.9	56.2	55.6	56.9	56.7	58.0	56.4	57.7	57.5
12 点	54.5	54.7	55.8	56.0	55.3	55.5	56.6	55.0	54.7	56.2
13 点	55.6	55.1	55.8	56.0	56.4	55.6	57.0	55.5	56.3	55.1
14 点	55.9	57.3	55.5	56.3	57.7	55.5	56.5	58.2	57.8	56.9
15 点	55.4	55.2	55.3	57.4	58.4	56.0	57.1	55.8	58.2	56.2
16 点	56.6	56.2	56.5	58.4	58.7	57.0	57.5	57.1	59.0	58.6
17 点	57.2	57.1	57.8	58.5	59.2	58.9	58.8	57.8	59.3	58.1
18 点	59.1	57.1	57.7	57.0	58.6	61.1	58.6	57.6	58.0	58.3
19 点	57.0	55.7	56.0	55.8	57.4	57.8	57.5	57.0	58.2	57.3
20 点	57.3	55.2	55.7	53.8	55.7	55.7	56.2	56.1	56.8	56.4
21 点	54.3	53.5	53.4	52.2	55.8	53.6	55.1	55.9	52.8	69.0
22 点	53.8	52.6	52.7	54.2	51.8	52.8	52.1	53.1	52.2	55.1
23 点	53.0	51.4	51.3	41.7	51.8	52.2	51.2	52.1	51.8	52.9

表 2 等效声级计算结果

时间	1 日	2 日	3 日	4 日	5 日	6 日	7 日	8 日	9 日	10 日
昼间等效声级	56.2	55.9	56.2	56.9	57.3	57.0	57.1	56.7	57.4	60.0
夜间等效声级	53.5	50.5	50.6	50.6	50.1	50.1	50.3	50.5	49.6	51.1

核心代码示范如下：

```

For row = 1 To 9
Set Thecell = Range (" B29" ) . Offset ( 0,
    
```

```

row)
If minval > = Thecell. Value Then minval =
Thecell. Value
    
```

```
If minval >= Thecell.Value Then mincol =  
Thecell.Column  
Next row  
MsgBox " 昼间等效声级最小的日期 " & Cells  
(1, mincol_D) & ";" & " 夜间等效声级最小的  
日期: " & Cells (1, mincol_N)
```



图1 宏按钮及宏计算结果

4 结论

针对环境监测数据统计中较为复杂的功能区噪声等效声级监测日期的筛选问题,利用 Excel 中的 VBA 编制宏代码能够方便快捷地实现。此外,Excel VBA 使用简便,功能强大,能够解决环境监测工作中存在的数据量大,计算复杂繁琐等困难。

参考文献:

- [1] 赵志东. Excel VBA 基础入门 (第2版) [M]. 北京: 人民邮电出版社, 2011.
- [2] GB3096-2008. 声环境质量标准 [S].
- [3] 徐浙峰, 林树生, 封龙. 用 EXCEL 统计功能区噪声 [J]. 黑龙江环境通报, 2006, 30 (3): 94-96.

The Application of VBA in Environmental Monitoring Data Statistics

AN Bei-bei, LI Ling, JIANG Chang-tan

(Environmental Monitoring Center of Chongqing, Chongqing 401147, China)

Abstract: Visual Basic for Applications (VBA) is the programming language of the Office software, which is customized and extended the function of the Office software. VBA was applied in environmental monitoring data statistics, and it was used for screening by date of the equivalent sound level of the functional areas. The macro codes were made to facilitate the automatic screening of the noise data of the functional areas.

Key words: VBA; environmental monitoring; data statistics; application