

宁国市大气干湿沉降物地球化学特征及评价

刘超¹, 杜国强¹, 吴正¹, 夏飞强²

(1. 安徽省地质调查院(安徽省地质科学研究所), 安徽合肥 230001; 2. 安徽省地球物理地球化学勘查技术院, 安徽合肥 230001)

摘要 以宁国市大气干湿沉降物为研究对象, 在宁国市全域共 24 个调查点位采集送检干、湿沉降物样品 96 件, 开展大气干湿沉降物元素含量特征、通量及分布特征研究, 分析大气干湿沉降物对周边土壤的影响, 评价大气干湿沉降环境地球化学综合等级。结果表明, 重金属元素主要以矿物相形式存在或吸附在固体颗粒上, 然后通过大气沉降等途径持续地输入到地表环境中, 对环境的生物地球化学循环造成一定的持久负面影响; 宁国市大气中 As、Cd、Cr、Hg、Pb 这 5 种重金属元素年沉降通量密度与全国年沉降通量密度相比, 均低于全国平均值; 大气干湿沉降重金属元素通量受工业生产影响较大; 根据大气干湿沉降环境地球化学评价结果, 宁国市大气干湿沉降物环境地球化学单指标和综合指标评价结果均为一等, 表明宁国市大气环境质量很好, 对土壤影响较小。

关键词 大气干湿沉降物; 含量特征; 通量特征; 分布特征; 土壤

中图分类号 P 59 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2022)13-0064-05

doi: 10. 3969/j. issn. 0517-6611. 2022. 13. 018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Geochemical Characteristics and Evaluation of Atmospheric Dry-Wet Deposition in Ningguo City

LIU Chao, DU Guo-qiang, WU Zheng et al (Geological Survey of Anhui Province (Anhui Institute of Geological Sciences), Hefei, Anhui 230001)

Abstract Taking the atmospheric dry and wet deposition in Ningguo City as the research object, 96 samples of dry and wet deposition were collected and sent for inspection at 24 survey points in Ningguo City. The element content characteristics, flux and distribution characteristics of atmospheric dry and wet deposition were studied, the impact of atmospheric dry and wet deposition on surrounding soil was analyzed, and the comprehensive geochemical grade of atmospheric dry and wet deposition environment was evaluated. The results showed that heavy metal elements mainly existed in the form of mineral phase or adsorbed on solid particles, and then continuously input into the surface environment through atmospheric sedimentation, resulting in a certain lasting negative impact on the biogeochemical cycle of the environment. Compared with the national annual deposition flux density, the annual deposition flux density of As, Cd, Cr, Hg and Pb in the atmosphere of Ningguo City was lower than the national average value. The flux of heavy metals in atmospheric dry and wet deposition was greatly affected by industrial production. According to the environmental geochemical evaluation results of atmospheric dry and wet deposition, the evaluation results of single index and comprehensive index of environmental geochemistry of atmospheric dry and wet deposition in Ningguo City were first-class, indicating that the quality of atmospheric environment in Ningguo City was very good and had little impact on soil

Key words Atmospheric dry-wet deposition; Content characteristics; Flux characteristics; Distribution characteristics; Soil

农田中土壤元素除了来自成土母质外, 大气干湿沉降物、灌溉水也是其重要的元素输入途径^[1-2]。随着人类工业生产的加剧, 大气中重金属元素含量明显增加, 最终以干湿沉降物的形式进入土壤, 从而影响土壤的环境质量。另外 SO₂ 等工业气体的大量排放, 也导致酸雨的产生, 使土壤进一步酸化, 从而增加有害元素 Cd 等动态含量。重金属污染土壤的结果就是农作物安全问题, 作为食物链重要一环, 农作物中重金属元素含量如果过高, 势必会影响到人体的健康^[3-4]。为了综合反映研究区的土地质量, 需要对大气沉降等外部影响因素进行评估, 作为对土地质量地球化学等级划分的补充, 为此, 笔者在研究区布置了 24 个大气干湿沉降物接尘点, 实际收回 24 个样, 通过分别采集区内大气干、湿沉降物, 对比分析了元素含量特征、通量特征, 统计研究了干、湿沉降元素含量及分布特征, 并最终开展了大气干湿沉降物环境地球化学评价, 为该地区土壤污染治理提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况 宁国市位于安徽省东南部, 地处安徽省东南边缘之中段, 属皖南山地丘陵区, 市域地形地貌复杂, 以丘陵

山地为主, 间有岗岗、河谷平原和盆地等, 地貌组合分异明显, 位于北亚热带季风亚湿润气候区, 气候温和、雨量充沛、日照尚足、四季分明, 风向以东风为主, 其次为东北风-东南风。

研究区位于扬子地块下扬子地区的东南部, 江南造山带的北东端, 元古代以来的多次构造变动留下了丰富的构造形迹, 至中生代形成基本构造格架。属扬子地层区江南地层分区, 主要出露震旦纪、寒武纪、奥陶纪、志留纪、泥盆纪、石炭纪、二叠纪、侏罗纪、白垩纪地层及河谷地带发育的第四纪地层(图 1), 成矿地质条件良好。土壤母质以浅色碎屑岩风化物母质和酸性岩类风化物母质为主。土壤类型以红壤为主, 具有弱富铝化作用, 呈红色或棕红色。

1.2 样点布设 研究区共布设了 24 个大气干湿沉降物采样点, 平均采样密度为 1 个点/100 km², 放置周期为 1 年。主要选择离公路相对较远、周围环境较好、无餐饮、无工矿企业废气排放、住户相对较少的村庄布设样点, 其中在汪溪街道布设一个厂矿企业控制点, 其东南有在产大型化工企业, 在南山街道布设一个城乡接合部控制点, 主城区未布设点位。接尘缸大小根据宁国市雨季最大降雨量选定, 以不满溢为准, 选用上口径 51.5 cm、下口径 44 cm、高 70 cm 无污染塑料桶, 加盖后实际接收直径为 41 cm, 经处理后用 1 m 高的三脚架固定放置在距地面三层楼房平台上。接尘缸安装尼龙防护网, 防止外来枯枝落叶、动物粪便等杂质落入缸内^[5]。

基金项目 安徽省公益性地质调查基金项目“宁国市土地质量地球化学调查与评价”(2016-g-3-11)。

作者简介 刘超(1988—), 男, 四川屏山人, 工程师, 从事勘查地球化学、农业地质、环境地球化学调查等研究。

收稿日期 2022-01-24

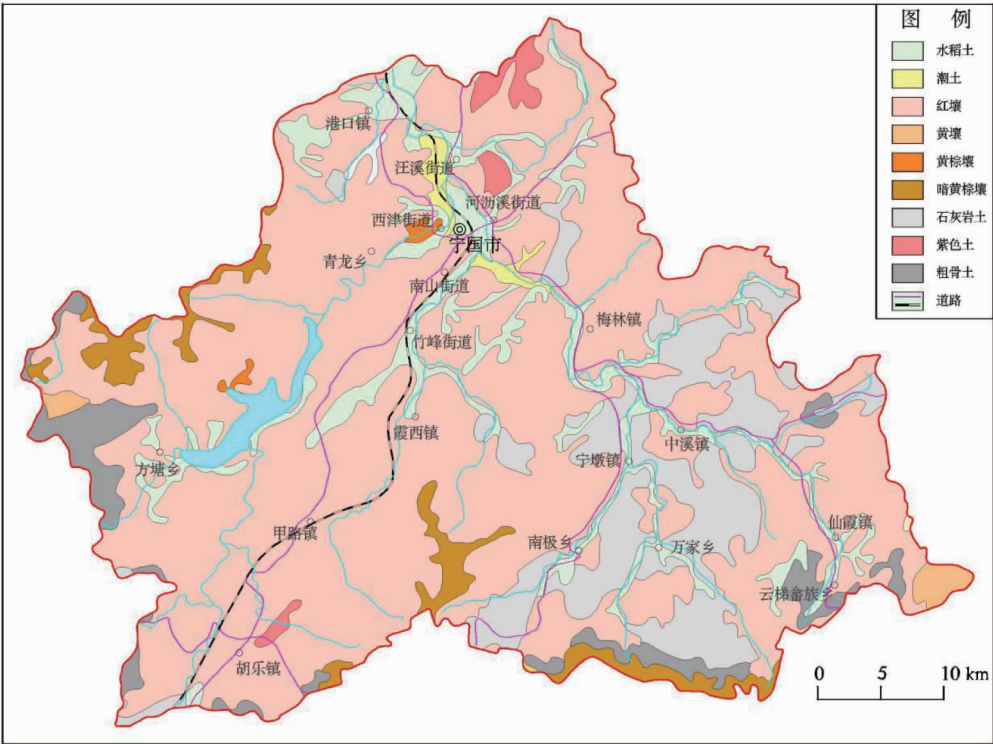


图 1 宁国市土壤类型
Fig.1 Soil type of Ningguo City

1.3 样品采集 对接收一年的大气干湿沉降物样品进行收集与处理^[6],吸取上清液至干净塑料容器中搅拌均匀,记录上清液总体积;取上清液 2 500 mL 至干净塑料容器中作为原样;取上清液 500 mL 至干净塑料容器中,加入 1:1 硝酸 10 mL 用于测定 Cd 等元素;取上清液 500 mL 至干净塑料容器中,加入 5% 的重铬酸钾溶液 5 mL,用于测定 Hg 元素;将接尘缸中剩余的沉淀物和悬浊液移至干净塑料容器中并记录其质量。每个样点采集 4 件样品分别密封、编号,连同送样单和记录数据送实验室进行测试分析。

1.4 样品检测 样品检测工作由安徽省地质实验研究所(国土资源部合肥矿产资源监督检测中心)承担,检测 As、Cd、Cr、Hg、Pb 这 5 种重金属元素,针对不同检测项目制定了分析方法配套方案。湿沉降依据国家标准方法《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2006)和相关行业标准分析方法《地下水水质检验方法》(DZ/T 0064—93)采用等离子体质谱法(ICP-MS)、原子荧光光谱法(AFS)为主的配套方案,见表 1;干沉降依据国家标准方法和相关行业标准分析方法《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279—2016)制定分析方法配套方案,见表 2。

2 结果与分析

2.1 大气干湿沉降中元素含量特征 从研究区大气干湿沉降物元素含量特征(表 3)可以看出,研究区干沉降 As、Cd、Cr、Hg、Pb 元素含量远高于湿沉降(假定湿沉降比重为 1 计算)^[7],表明区内大气中这 5 种元素主要以矿物相形式存在或吸附于固体颗粒上,通过大气沉降等途径持续地输入到地表环境中,一定程度上对周边土壤环境质量存在影响^[8-10]。

表 1 大气干沉降物分析方法配套方案
Table 1 Supporting scheme for analysis method of atmospheric dry deposition

分析项目 Analysis item	样品处理方法 Sample processing method	分析方法 Analysis method
As	王水溶样	原子荧光光谱法(AFS)
Cd	HCl-HNO ₃ -HF-HClO ₄ 溶样	稀释 10 倍、等离子体质谱法(ICP-MS)
Cr	HCl-HNO ₃ -HF-HClO ₄ 溶样	ICP-AES
Hg	王水溶样	AFS
Pb	HCl-HNO ₃ -HF-HClO ₄ 溶样	稀释 10 倍、ICP-MS

表 2 大气湿沉降物分析方法配套方案
Table 2 Supporting scheme for analysis method of atmospheric wet deposition

分析项目 Analysis item	样品处理方法 Sample processing method	分析方法 Analysis method
As	加酸水、1+1 王水溶样	AFS
Cd	直接取加酸水测定	ICP-MS
Cr	直接取原水,二苯碳酰二肼比色法	COL
Hg	加重铬酸钾水、1+1 王水溶样	AFS
Pb	直接取加酸水测定	ICP-MS

2.2 干沉降元素含量及分布特征 干沉降中 As、Cd、Cr、Hg、Pb 这 5 种重金属采用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中筛选值和管制值从严取值进行评价,结果发现(表 4),干沉降中 Hg 有 2 个样点超过筛选值;As 有 1 个样点超过筛选值;Cd、Pb 均超过筛选值,其中 Cd 有 19 个样点超过管制值,Pb 只有 1 个样点超

过管制值;Cr 有 6 个样点超过筛选值,无样点超过管制值。统计发现干沉降 5 种元素高含量或超过管制值的样点主要集中在 01~05 号共 5 个样点。因此,01~05 号样点控制范围

内大气干沉降中 As、Cd、Cr、Hg、Pb 对土壤环境质量影响相对于其他样点较大,尤其是 02 号样点。

表 3 研究区大气干湿沉降物中元素含量特征
Table 3 Content characteristics of elements in atmospheric dry and wet depositions in the study area

项目 Item	湿沉降 Wet deposition//μg/L					干沉降 Dry deposition//μg/g				
	As	Cd	Cr	Hg	Pb	As	Cd	Cr	Hg	Pb
平均值 Mean	0.99	0.28	6.53	0.07	1.95	9.39	3.62	161.31	0.36	241.28
最大值 Maximum	1.45	0.49	20.46	<0.05	4.46	35.62	8.13	570.45	1.03	475.88
最小值 Minimum	<0.40	0.08	1.39	<0.05	0.14	2.80	0.75	85.28	0.17	120.33

表 4 研究区干沉降元素含量特征
Table 4 Content characteristics of dry deposition elements in the study area

元素 Element	筛选值 Screening value		管制值 Control value	
	含量 Content mg/kg	超标样点数 Exceeded sample points	含量 Content mg/kg	超标样点数 Exceeded sample points
As	20	1	100	0
Cd	0.3	24	1.5	19
Cr	150	6	800	0
Hg	0.5	2	2.0	0
Pb	70	24	400	1

2.3 湿沉降元素含量及分布特征 湿沉降中 As、Hg、Cd、Cr、Pb 依据《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)进行评价时,汪溪街道姚高村(03)、南极乡南极村(18)、万家乡云山

村(19)3 个样点湿沉降中 Cr 达到Ⅱ类水质标准,其他点位各指标均达到Ⅰ类水质标准;依据《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)进行评价时,所有点位各指标均达安全清洁水质标准。

2.4 大气干湿沉降物元素通量密度含量特征 根据《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)的标准,计算大气干湿沉降物元素通量密度,即一年时间单位面积大气干湿沉降物中所含某元素质量,获得各采样点 As、Hg、Cd、Cr、Pb 元素输入通量密度。从研究区大气干湿沉降物元素年通量密度地球化学参数特征(表 5)可以看出,相对于全国平均水平,区内大气干湿沉降物中各元素年通量密度处于相对较低水平,表明宁国市大气干湿沉降物中重金属危害程度低于全国平均水平。

表 5 研究区大气干湿沉降物元素通量密度地球化学参数特征
Table 5 Characteristics of geochemical parameters of element flux density of atmospheric dry and wet deposition in the study area

元素 Element	通量密度 Flux density//mg/(m ² ·a)							区内所处全国百分位数 National percentile in the region//%
	最大值 Maximum	最小值 Minimum	算术平均值 Arithmetic mean	标准偏差 SD	几何平均值 Geometric mean	全国几何平均值 National geometric mean	K	
As	11.26	0.10	0.96	2.21	0.48	2.45	0.20	0.5~90.0
Cd	1.16	0.08	0.25	0.22	0.21	0.48	0.44	10~95
Cr	104.30	2.12	11.12	20.75	6.53	15.08	0.43	0.5~95.0
Hg	0.097	0.003	0.015	0.022	0.009	0.036	0.25	5~75
Pb	140.84	2.77	11.96	27.56	6.77	22.99	0.29	5~90

注:全国几何均值引用自 DZ/T 0295—2016;K=区内几何平均值/全国几何平均值
Note: The national geometric mean is quoted from DZ/T 0295—2016; K = regional geometric mean/national geometric mean

2.5 大气干湿沉降物元素通量密度分布特征 各元素通量密度分布情况具有相似性,总体在宁国市北部分布高通量,其余地区通量较低(图 2~3,以 Cd、Hg 为例)。其中 02 号点位 5 种重金属元素通量密度为全区最高,并远高于其他点位,可能与靠近企业有关;01 号点位 As、Hg、Cr 元素通量密度较高,Cd、Pb 元素通量密度一般;03 号点位只有 Cr 元素通量密度相对较高,其他元素通量密度较低;05 号点位 As、Cr 通量密度较高,15 号点位 As 通量密度较高,其他元素通量密度均较低;其他各点位 5 种重金属通量密度均为一般或较低分布^[11]。

由于研究区内各地区年降雨量差异较小,各元素年通量的差异主要是由大气颗粒物及其重金属浓度所决定,研究区内年输入平均通量密度从大到小依次为 Pb>Cr>As>Cd>Hg,

除 Hg 元素外,Cd 平均通量密度最小。以 Cd 为例,根据宁国市土地质量地球化学调查评价结果显示研究区表层土壤 Cd 含量平均值为 0.41 mg/kg,如果大气 Cd 以 0.25 mg/m² 的年输入量可使区内表层土壤 Cd 含量年升高 0.000 83~0.001 25 mg/kg(表层土壤深度按 20 cm 计,土壤容重按 1.0~1.5 g/cm³ 计算)。由此可以看出,区内大气 Cd 沉降对土壤环境质量影响总体较为微弱。但值得注意的是,02 号点位 Cd 年输入通量密度达到 1.16 mg/m²,可使影响范围内表层土壤 Cd 含量年升高 0.003 85~0.005 80 mg/kg,因此,应关注 02 号点位附近大气干湿沉降物导致的土壤 Cd 富集作用^[12]。

由各乡镇(街道)大气干湿沉降物元素通量密度平均值统计(表 6)可知,区内 As、Hg、Cd、Cr、Pb 输入通量密度总体上在汪溪街道和港口镇相对较高,其中汪溪街道 Hg 输入通

量密度低于港口镇,汪溪街道其他 4 种元素输入通量密度均高于港口镇。此外南山街道 Cr 元素输入通量密度也相对较高,其他地区 5 种重金属元素输入通量密度均较低。研究区各乡镇(街道)中大型工业企业主要分布在港口镇和汪溪街道,推测区内 5 种元素的大气输入通量密度与工业生产密切相关^[13]。

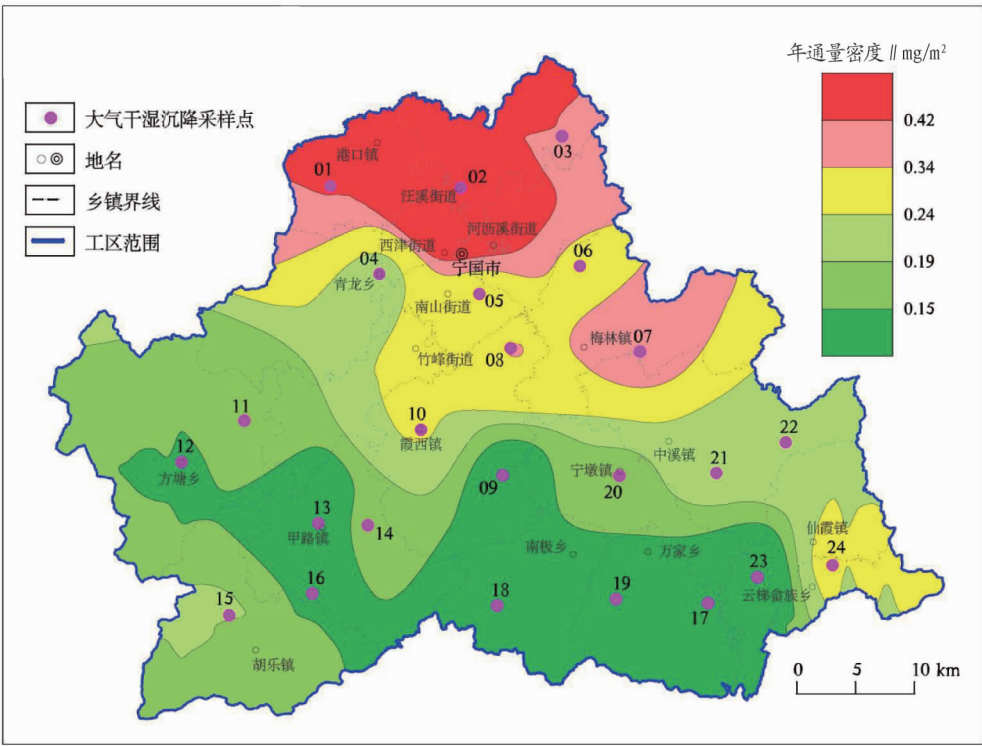


图 2 大气干湿沉降物 Cd 年通量密度分布

Fig. 2 Annual Cd flux density distribution of atmospheric dry and wet deposition

表 6 各乡镇(街道)大气干湿沉降物元素通量密度平均值统计

Table 6 Statistical of average value of element flux density of atmospheric dry and wet deposition in each town(street) $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$

序号 No.	乡镇(街道) Town(street)	As	Cd	Cr	Hg	Pb
1	方塘乡	0.66	0.16	2.65	0.004 4	4.58
2	港口镇	1.10	0.42	12.10	0.072 1	11.89
3	胡乐镇	1.07	0.19	5.59	0.003 6	4.30
4	甲路镇	0.55	0.14	5.99	0.005 7	5.87
5	梅林镇	0.42	0.34	6.22	0.007 1	6.41
6	南极乡	0.10	0.10	3.33	0.004 3	3.74
7	南山街道*	0.99	0.30	32.23	0.013 6	10.00
8	宁墩镇	0.24	0.18	5.39	0.005 3	5.18
9	青龙乡	0.17	0.22	7.15	0.027 1	9.18
10	万家乡	0.43	0.12	5.69	0.008 5	4.18
11	汪溪街道	5.84	0.75	59.62	0.050 7	73.26
12	霞西镇	0.52	0.24	5.56	0.009 4	9.45
13	仙霞镇	0.25	0.08	2.51	0.018 8	2.77
14	云梯畲族乡	0.48	0.27	6.69	0.005 3	5.20
15	中溪镇	0.41	0.22	4.46	0.008 7	6.04
16	竹峰街道**	0.66	0.26	10.83	0.013 0	8.17
平均值 Mean		0.87	0.25	11.00	0.016 1	10.64

注:*.南山街道为宁国市郊边缘控制点;*.由于竹峰街道呈狭长带状分布,且大部分位于林地和青龙湾水库库区,未布设点位,其年通量密度通过周边 04、05、08、10、11 号点位计算平均值

Note:*. Nanshan Street is the edge control point of Ningguo suburb;*. Since Zhufeng Street is distributed in a long and narrow belt, and most of it is located in the forest land and Qinglongwan Reservoir area, no points are arranged, its annual flux density is averaged through the surrounding points 04, 05, 08, 10, and 11

2.6 大气干湿沉降物环境地球化学评价 根据《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)的标准要求(表 7), 大气干湿沉降物环境地球化学综合等级以单指标环境地球化学等级为基础,按照一票否决原则,取 Cd、Hg 单指标环境

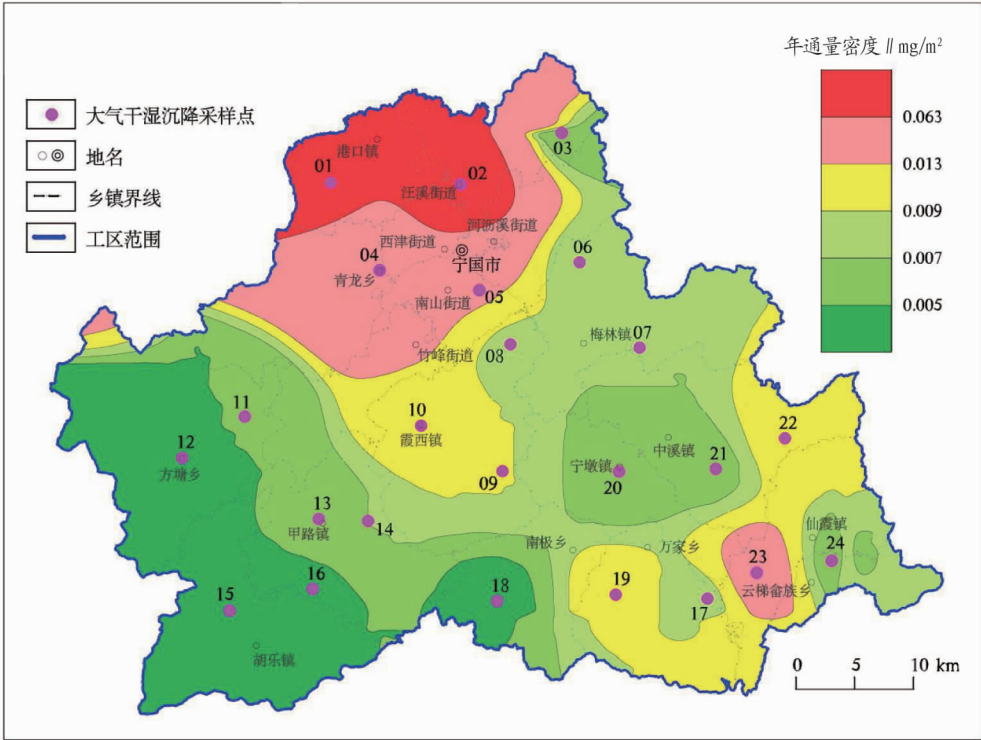


图3 大气干湿沉降物 Hg 年通量密度分布

Fig.3 Annual Hg flux density distribution of atmospheric dry and wet deposition

地球化学等级最差等级。当大气干湿沉降物评价指标年沉降通量密度小于或等于该值时为一等,表示大气干湿沉降物沉降对土壤环境质量影响不大;当大气干湿沉降物评价指标年沉降通量密度大于该值时为二等,表示大气干湿沉降物沉降对土壤环境质量影响较大^[14]。经分析,研究区 24 个点位大气干湿沉降物 Cd、Hg 元素通量密度均达到一等标准,因此研究区大气干湿沉降物环境地球化学综合等级均为一等。

表 7 大气干湿沉降物环境地球化学等级分级标准值

Table 7 Environmental geochemical grade standard values of atmospheric dry-wet deposition fluxes

等级 Grade	沉降通量密度 Deposition flux density//mg/(m ² ·a)	
	Cd	Hg
一等 First class	≤3	≤0.5
二等 Second class	>3	>0.5

3 结论

- (1) 宁国市大气中 As、Cd、Cr、Hg、Pb 这 5 种重金属元素主要以矿物相形式存在或吸附在固体颗粒上,然后通过大气沉降等途径持续地大量输入到地表环境中,对环境的生物地球化学循环造成一定的持久负面影响。
- (2) 宁国市大气中 As、Cd、Cr、Hg、Pb 这 5 种重金属元素年沉降通量密度与全国年沉降通量密度相比,均低于全国平均值。
- (3) 大气干湿沉降重金属元素通量密度受工业生产影响较大。

(4) 根据大气干湿沉降环境地球化学评价结果,宁国市大气干湿沉降物环境地球化学单指标和综合指标评价结果均为一等,表明宁国市大气环境质量很好,对土壤影响总体较小。

参考文献

[1] 陈景春. 重庆市农产品产地大气降尘时空变异研究[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(9): 55-58.

[2] 李延生, 易延辉, 王正奎, 等. 黑龙江省松嫩平原南部大气降尘地球化学特征[J]. 物探与化探, 2011, 35(4): 536-540.

[3] 梁婷, 同延安, 王兵, 等. 黄土区降尘及其元素成分特征分析: 以洛川为例[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(4): 56-58, 64.

[4] 王梦梦, 原梦云, 苏德纯. 我国大气重金属干湿沉降特征及时空变化规律[J]. 中国环境科学, 2017, 37(11): 4085-4096.

[5] 吴正, 邢润华, 陈富荣, 等. 安徽旌德-宁国地区大气干湿沉降地球化学特征及评价研究[J]. 地质与资源, 2021, 30(6): 733-739, 732.

[6] 秦先燕, 彭苗枝, 焦团理, 等. 基于 GIS 的环巢湖地区地质环境承载力评价[J]. 地质与资源, 2020, 29(2): 180-186.

[7] 庞绪贵, 王晓梅, 代杰瑞, 等. 济南市大气降尘地球化学特征及污染源研究[J]. 中国地质, 2014, 41(1): 285-293.

[8] LAWLOR A J, TIPPING E. Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in northern England[J]. Environ Pollut, 2003, 121(2): 153-167.

[9] 孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 等. 典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟[J]. 环境科学, 2021, 42(3): 1093-1104.

[10] 刘国栋, 杨泽, 戴慧敏, 等. 黑龙江省海伦市长发镇土地质量地球化学评价及开发建议[J]. 地质与资源, 2020, 29(6): 533-542.

[11] 刘国栋, 张立, 杨泽, 等. 嫩江流域水体及悬浮物重金属元素分布特征及环境指示意义[J]. 地质与资源, 2021, 30(1): 53-61.

[12] 黄春雷, 宋金秋, 潘卫丰. 浙东沿海某地区大气干湿沉降物对土壤重金属元素含量的影响[J]. 地质通报, 2011, 30(9): 1434-1441.

[13] 赵君, 汪月华, 张哲寰. 多目标地球化学调查数据在松嫩平原油气藏远景预测的应用[J]. 地质与资源, 2020, 29(6): 635-640, 626.

[14] 李随民, 栾文楼, 宋泽峰, 等. 河北省南部平原区大气降尘来源及分布特征[J]. 中国地质, 2010, 37(6): 1769-1774.