

问题讨论

中国工业大气氟环境容量分析*

万国江 徐义芳

(中国科学院地球化学研究所)

研究环境有害物地球化学行为的根本目的在于阐明其环境发展趋势,为有效控制环境质量提供基础依据。自然环境条件的差异,增添了解决这一问题的复杂性,但自然环境条件的地域变化,又是有规律可循的,这为环境预控提供了可能性的方面。为此,我们拟从具体环境有害物的人为释放出发,考虑到它们的环境地球化学行为及环境条件的地区差异性,在实际调查的基础上,探寻不同区域环境条件对环境物质的容纳量,进行某环境物质的容量分析,为探寻综合性的区划创造条件。

就当前环境有害物质的人为释放来看,无论从释放量和对环境的危害性上都以工业氟化物为突出。为此,工业氟的环境容量研究,便成了我们工作的第一步。

一、人为环境氟的释放及其地球化学特征

人为环境氟的释放主要有热分解、酸分解、水溶析、机械扩散等类型。

大量研究表明,人为释放水体环境中的氟离子,虽然在自然背景条件下起了叠加作用,但对区域性的环境变异影响并不是主要的。淤泥和土壤中的氟,虽然部分地参与生物机体生化过程,但因其处于结晶骨架或吸附状态中,比较起来,环境作用惰性较强,对环境氟的变异影响也不很大。而气态氟化物特别是如 HF、SiF₄ 等,则因其一方面可随大气扩散,影响范围较大,另一方面因其毒性大,对人体和生物机体的作用较明显,所以在环境氟变异的地球化学分析中占有特殊地

表 1 工业释放氟的环境地球化学特征

介质条件	来源	赋存状态	地球化学活性	对环境变异影响	对机体危害性
大 气	含氟原料、材料、燃料等的热分解和酸分解	气态氟化物 (HF、SiF ₄ 等)	最活泼 1. 大气扩散 2. 降水溶解或分解	突 出	最 严 重
	含氟原料、材料、燃料等粉尘的机械扩散	类质同,象杂质或化合物 (含氟粉尘)	活泼 1. 大气扩散 2. 大气沉降	较 突 出	严 重
水 体	含氟工业废水 含氟产品的溶析 含氟废渣的淋漓 含氟物的大气沉降溶析	水溶性氟离子	活泼 1. 水体扩散 2. 络合吸附	一 般	一 般
淤泥土壤	含氟工业废渣 含氟物质大气沉降 含氟产品的使用 含氟废水灌溉	络合态氟 (土壤或有机质吸附)	较活泼	一 般	一 般
		类质同,象杂质或化合物	惰性	不 明 显	不 突 出

* 本文承刘东生先生指导,余志成同志帮助清绘图件,并获得盛乃贤同志的热情协助,谨致谢意。

位。因此,氟的环境变异分析,首先要考虑的是氟的大气环境变异,在赋存状态上要考虑的是 HF 和 SiF₄ 等毒性大的气态氟化物。

氟化氢气体分子稳定,易于聚合而形成 (HF)₂、(HF)₃……等链形聚分子。在 20℃, 745 毫米汞柱气压下,80% 的 HF 分子存在于这种聚合状态。氟化氢易溶于水(在一个大气压和20℃时,溶解度为 35.3%),但因电离度小,所以酸性较弱;而四氟化硅遇水则分解成硅酸和氟硅酸。这一性质决定了在大气降水过程中, HF 和 SiF₄ 均易由大气环境相转化到水体环境相,从而减轻环境变异能力和危害性,产生降解作用。现将工业释放氟的环境地球化学特征归纳于表 1。

二、氟环境质量变异分析

对某一研究单元,在估算出释放频率(公斤/时或吨/年)并计算出全球环境释放份量的基础上,根据氟的地球化学特征,在进行工业排氟导致环境变异的地球化学分析时,充分考虑了以下五点:

1. 排放类型的筛选: 对于分散、小量、低浓排放与大量、集中、高浓排放加以区别,导致环境有效变异者着重在集中、大量、高浓部分。

2. 赋存状态的筛选: 考虑到介质条件和赋存状态下着重研究的是毒性较大、环境影响最严重的 HF、SiF₄ 等气态化合物。

3. 排放方式的筛选: 对于排放口的空间位置、排放烟囱高度对环境作用的程度加以校正,折算为低烟囱等效排量。

4. 区域性大气扩散条件的影响: 大气的扩散稀释,导致了有害物质作用浓度的降低。F. A. 吉福德等曾假设大气污物浓度与平均风速成反比。W. O. 舒尔茨等人曾假设一个指数值(不论是各污物的分指数或综合指数)也同污物浓度一样,应与平均风速成反比。为此,我们在处理区域性气态氟化物引起环境变异时,也用此关系。

5. 区域性环境降解条件的影响: 如前分析可知,区域性 HF、SiF₄ 的降解与降水有密切的关系。为此,假设区域性氟环境变异指数与该地区的全球降水分量成反比。

据此,我们建立了研究单元氟的环境变异指数 P , 表示为:

$$P = f(\rho, k_x, k_d, k_h) = \lg(\rho k_x / k_d k_h)^{\frac{1}{2}}$$

式中, ρ 为该单元氟释放的全球环境分量(即其释放频率与全球释放频率之比); k_x 为该单元氟释放的有效系数(即在考虑到排放类型、赋存状态、排放方式筛选后,换算的释放频率与原释放频率之比); k_d 为该地区大气扩散能力的全球梯度(即该地区平均风速与全球陆地平均风速之比); k_h 为该地区大气氟降解能力的全球梯度(即年平均降水量与全球陆地年平均降水量之比); P 是经过地球化学分析而获得的该研究单元的环境变异程度指标,将某研究单元的有关参数代入上式,即可计算出其氟环境变异指数。

三、氟环境变异指数的相关分析

污染造成的环境危害程度,可以反映在动植物机体的生化指标方面,也可反映在人体健康方面,还可以反映在经济损失方面。一般而言,环境质量变异指数与危害程度是正相关,但危及的方面因具体受害地区类型(如农区、牧区、居民区等)而异。就经济损失而言亦如此。但如若在一些经济发展程度相差不大的地区,经济损失也应与环境质量变异指数相关。

上述所进行的地球化学分析得到的氟环境变异指数能否反映出真实污染程度呢?

根据某些地区十个排氟工厂的环境变异指数与环境危害的相关分析,得出氟环境变异指数 P 与环境危害程度 Y 之间的相关系数 $r = 0.835$ 。

用 Fisher 的 Z 变换法进行检验得

$$t = 3.19 > 1.96$$

所以氟环境变异指数 P 与环境危害程度

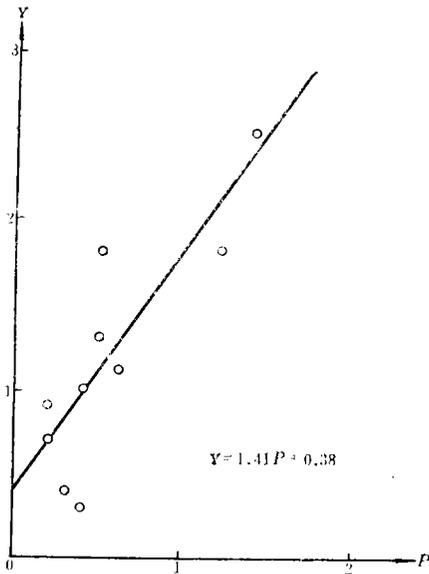


图1 环境危害程度与环境变异指数关系散点及回归线图
Y之间具有显著的相关关系。其回归方程为:

$$Y = 1.41P + 0.38$$

此即为氟环境变异指数与环境危害程度之间线性相关的经验公式。

进行计算的散点和回归线均绘于图1。

上述结果说明了本文所建议的环境变异指数模式完全可以用于描述氟的污染程度。这样便可按各研究单元的氟环境变异指数编绘出全国的氟污染现状图。通过环境变异地球化学分析而获得的环境变异指数与通常根据监测资料而获得环境质量系数相比较,虽然都可以用于描述真实的污染程度,但环境质量系数必须通过大量的监测数据整理,而环境变异指数仅仅根据对排放量的估算和有害物质扩散自净规律在具体环境条件下的应用。相比之下,本法不仅对一工厂的排放造成的污染程度的预测有一定的用途,而且,在进行环境容量分析、制定合理的地区排放标准、进行工业的合理布局等方面将会更有实用意义。

四、中国工业大气氟环境容量分区

应用前述所得的经验方程,不仅可以预估一些氟排放源所造成的危害程度,而且对探索各种环境条件下的氟容量将更有益处。

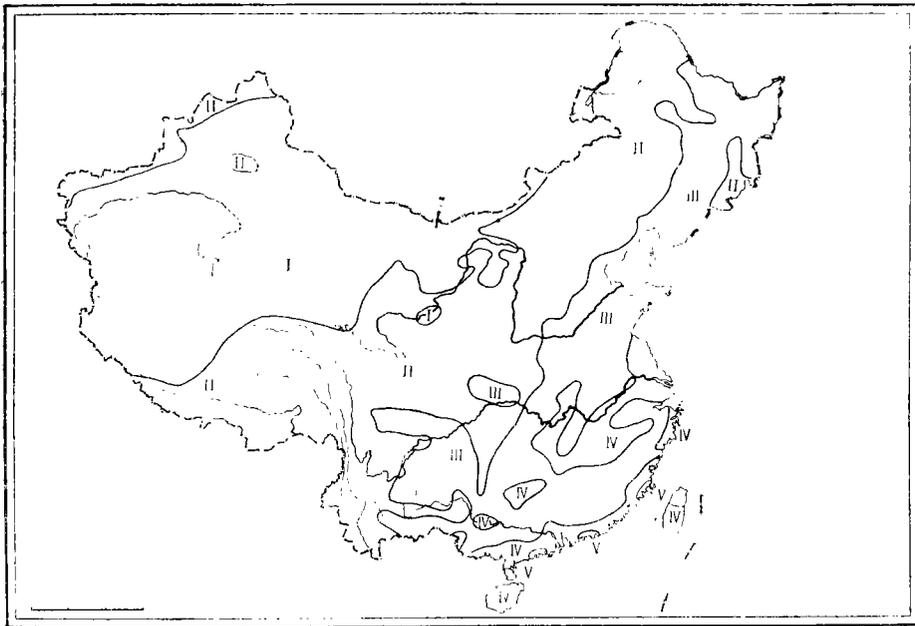


图2 中国工业大气氟环境容量分区

在 Y-P 回归方程中, 设环境危害程度 $Y = 0$, 即得出不造成环境危害的环境变异指数(环境临界值)是 -0.27 .

环境容量的意义, 我们理解为一源地释放某有害物质于环境中, 由于环境作用而不造成环境危害的最大允许释放频率. 显然, 某物质在不同地区的环境容量随该地区的环境条件而异.

按我国各地区环境条件, 以工业排大气氟的环境临界值 -0.27 为基础, 计算出 486 个地区相应的氟允许释放频率(其单位用公斤/小时). 标图后考虑到环境地质条件的差异, 以内插法绘出等值线, 即得工业氟大气环境容量分区图.

通过等值线数值, 可将全国地域划分为五个氟容量区, 其范围和特点如表 2.

表 2 中国工业大气氟环境容量分区

区型代号	区 型	环境氟容量范围 (kg/hr)	扩散能力	建排氟工厂的适应性
I	低容量区	<0.5	最差	很不适应
II	较低容量区	0.5-1.5	较差	较不适应
III	中容量区	1.5-3.0	较好	基本适应
IV	较高容量区	3.0-5.0	好	适应
V	高容量区	>5.0	最好	很适应

氟容量分区图为排氟企业的合理布局、排氟企业的控制要求以及氟污染程度的预测估计提供了基础资料.

(上接第 17 页)

呼吸带进行个人采样, 较一般固定式的定点采样, 更能正确反映工人操作时实际吸入有害物的量, 为劳动卫生、环境卫生的调查研究, 以及空气中工业有害物的卫生标准的制订, 提供了新型的采样工具.

参 考 文 献

[1] Wood, G. O., Anderson, R. G., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 36(7), 538 (1975).
 [2] Melcher, R. G., Langner, R. R., *Am. Ind.*

应用本文论及的大气氟环境分区时, 应注意的是:

1. 本分区仅做了总体环境工作, 由于局部区域环境地质条件的差异, 即使在高容量区也有低容量的小区域环境; 在低容量区也有高容量的小区域环境. 所以, 在进行排氟企业的选址规划时, 应充分考虑具体的局部区域环境条件对排放大气氟的扩散净化能力.

2. 环境条件对兴建排氟企业的适应性, 也非一成不变, 如控制排放水平较高, 与环境容量相适应, 则低容量区也可兴建排氟企业. 反之, 即使在高容量区, 也会造成环境危害.

3. 本分区纯以自然环境地质条件为基础, 未考虑人类经济活动的发展程度, 当应用于无须考虑环境受害的地域时, 可不受环境容量分区的约束.

4. 当参考本容量分区制定区域性不同高度的排放标准时, 可用下面的关系式核算.

$$Q_{h\text{标}} = QH^2 \times 10^{-3}$$

式中 $Q_{h\text{标}}$ 为某高度的排放标准(公斤/小时); Q 为该区域的环境容量(公斤/小时); H 为排放高度(米).

参 考 文 献

[1] 万国江: 《环境科学》2, 33 (1979)
 [2] Gifford F. A. et al., *Atmosphere. Environ.*, 7, 1 (1973).
 [3] Shults W. D. et al., Summary report: The Development of Air Quality Indices, ORNL-NSF-EP-56, 1973.

Hyg. Assoc. J., 39(5), 319 (1978).
 [3] Hurley, G. F., Ketcham, N. H., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 39(8), 615 (1978).
 [4] Cope, R. F., Pancamo, B. P., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 40(5), 372 (1979).
 [5] 史秀娟、邹美英, *劳动卫生与环境医学*, 4(2), 105 (1981).
 [6] 中国医学科学院卫生研究所编, *空气中有毒物质的测定方法*, 第 130 页, 人民卫生出版社出版, 北京 (1974).
 [7] 上海市劳动卫生职业病防治院编, *空气中有毒物质的测定*, 有机部分第 2-1 册, (1972).
 [8] Heitbrink, W. A., Doemeny, L. J., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 40(5), 354 (1979).