

铊污染环境标准分析研究及防治对策建议

卢 然, 吴舜泽, 卢 静, 孙 宁
(环境保护部环境规划院, 北京 100012)

摘要: 梳理了铊的特性分布、毒性危害以及我国发生的铊中毒或污染事件, 分析了我国现有环境质量标准、排放标准以及监测分析标准与方法, 提出了我国铊污染防治的对策建议。

关键词: 铊污染; 环境标准; 对策建议

中图分类号: X753

文献标志码: A

DOI:10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2016.02.024

Analysis of Environmental Standards for Thallium Pollution and Suggestions for Prevention and Control

Lu Ran, Wu Shunze, Lu Jing, Sun Ning
(Chinese Academy for Environment Planning, MEP, Beijing 100012, China)

Abstract: In this paper, the distribution characteristics and toxic hazards of thallium and thallium-poisoning and contamination events are reviewed. The existing environmental quality standards, emission standards and monitoring analysis criteria methods in China are analyzed. Then, countermeasures and suggestions for thallium pollution prevention and control in China are put forwards.

Keywords: Thallium Pollution; Environmental Standard; Countermeasure and Suggestion

CLC number: X753

1 铊基本情况

1.1 铊特性与分布

铊是自然界存在的典型稀有分散元素。铊的地球化学参数与IA族碱金属钾很相近, 原子容积曲线上的位置又与典型亲硫元素汞和铅接近, 铊的地球化学多重性, 表现出铊在地壳中的高度分散性^[1], 因而在环境中分布广泛。铊具有高温分散亲石和低温成矿亲硫两重性, 作为亲石元素, 铊主要存在于云母、钾长石、锰矿、明矾石和黄钾铁矾中。作为亲硫元素, 铊主要存在于方铅矿、硫铁矿、闪锌矿、黄铜矿、辰砂、雌黄、雄黄和硫盐类矿物中, 在黄铁矿、白铁矿、煤矿(富含硫化矿)中也相对富集。我国含铊矿床资源丰富, 分布广泛, 主要分布在广东、广西、云

南、贵州、湖南、陕西、安徽、青海、甘肃、四川等地, 广东云浮黄铁矿、凡口铅锌矿、云南兰坪含铊铅锌矿、广西益兰含铊汞矿、贵州戈塘含铊锑金矿、四川东北寨含铊金砷矿和安徽城门山含铊铅矿床等富集着大量的铊^[2]。

1.2 铊毒性与危害

铊及铊化物都具有剧毒, 而且是强蓄积性毒性, 为强烈的神经毒物。铊对70 kg 成人的最小致死量为50~80 mg。成人每天铊正常摄入量约为0.056 mg, 每天最高铊允许摄入量为2 mg。如果环境介质中铊的含量接近或超过其阈值, 就可能对人体健康和环境产生危害。铊中毒主要表现为急性铊中毒和慢性铊中毒, 一般具有较为典型的神经系统、消化系统以及毛发脱落、皮肤损伤等症状。铊对动植物的毒性远大于铅、镉、汞等其

收稿日期: 2016-03-14

作者简介: 卢 然(1986-), 女, 助理研究员。研究方向: 重金属污染综合防治技术政策、环保工程项目管理。

E-mail: luran@caep.org.cn

他重金属，对生态系统的破坏也十分严重^[3]。1979年，铊及铊化合物就被联合国环境规划署所属的“潜在有毒化学品国际登记中心”列为有毒化学品，与锡、锑、铝等金属一同列为人体非必需金属及化合物，1987年我国将职业性铊中毒列为法定的职业病之一^[4]，2011年发布实施的《重金属污染综合防治“十二五”规划》也将铊列为9种兼顾防控的重金属污染物之一。

1.3 铊中毒与污染事件

铊中毒或污染事件多发。我国过去发生的铊中毒或污染主要由误食、投毒或原生铊矿污染引起。1987年，江西省上高县发生的一起误食铊工业盐（花炮盐）事件，导致716人中毒。1995年，清华大学朱令案，系使用量少无法察觉铊盐投毒，引起朱令急性铊中毒。1958~1962年，贵州省黔东南州兴仁县回龙镇1 000多村民铊中毒，由于当地富含的汞铊共生矿的勘探与开发，引起饮用水源铊污染，造成多位村民短期内头发脱光，双目失明、下肢疼痛不能行走，回龙镇成了疾病笼罩的“鬼剃头”村子，目前经土壤、蔬菜等途径对当地居民产生环境健康影响仍然尚未得到有效控制。

铊独立矿床中，除贵州回龙镇汞铊矿床外，云南南华砷铊矿床在多年的开采历史中，已显现出明显的铊污染效应，安徽香泉铊矿虽未开发利用，但矿床附近村民尿液铊含量已显著高于健康人群^[5]。

近年我国工业快速发展，铊伴生矿相关工业生产活动带来的“次生”铊污染凸现。2010年广东发生北江铊污染事件，由于韶关冶炼厂使用高铊含量的进口矿石，废水中的铊未能有效去除便排入北江引起。2013年广西发生贺江重金属超标事件，由于上游企业非法炼钢，将含镉、铊高浓度生产废水排入溶洞，通过地下河汇入贺江引起。这两起事件均为重大环境污染事件。

2 铊污染相关环境标准分析

2.1 铊污染环境质量与排放标准

我国关于铊的环境质量标准中仅规定了集中式生活用水、展览会用地的铊标准限值，环境排放标准仅无机化学、水泥窑协同处置固体废物两个行业性标准以及湖南省发布地方工业废水铊污染排放标准对铊排放限值有所规定见表1。

表1 我国有关铊的标准限值要求

序号	标准分类	标准名称	污染项目	标准限制
1	水环境质量标准	《地表水环境质量标准》 (GB3838—2002)	铊(集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值)	0.1 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
2	土壤环境质量标准	《展览会用地土壤环境质量评价标准》 (GB350—2007)	铊	2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (A级)、 4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B级)
3	水污染物排放标准	《无机化学工业污染物排放标准》 GB(31573—2015)	总铊	5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
4		湖南省《工业废水铊污染物排放标准》 (DB43/968—2014)	铊	5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
5	大气污染物排放标准	《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》 (GB 30485—2013)	铊、镉、铅、砷及其化合物 (以Tl+Cd+Pb+As计)	1.0 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$
6		《无机化学工业污染物排放标准》 GB(31573—2015)	铊及其化合物(以铊计)	0.05 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

铊元素在地壳中的高度分散性决定了铊污染伴随工业快速发展在环境中分布普遍。铊污染伴随各种含铊金属与非金属矿的采选和冶炼，以及使用含铊原辅料的钢铁、燃煤、部分化工、水泥

制造等行业的工业生产活动产生。含铊矿石、冶炼废渣的风化淋滤，矿物采选、冶炼、化工（造纸、硫酸、磷肥、钾肥等）的废水排放，以及冶炼、钢铁、燃煤电厂、水泥制造的烟尘沉降等，

是铊进入环境的主要途径^[6],而相关行业排放标准《硫酸工业污染物排放标准》(GB26132—2010)、《钢铁工业水污染物排放标准》(GB13456—2012)、《铅锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)、《铜、钴、镍工业污染物排放标准》(GB25467—2010)等中均未提出铊污染物控制限值要求,在《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中也未有铊污染物控制要求。

2.2 铊污染监测标准与方法

过去测定水质铊浓度的主要方法是石墨炉原

子吸收分光光度法(GFAAS),这类方法适用于铊的常量与微量分析,直接测定时测定下限为 $3.3 \mu\text{g/L}$,富集沉淀时测定下限为 $0.14 \mu\text{g/L}$,但富集前处理工艺复杂,回收率低,可比性差,而地表水饮用水源铊标准限值为 $0.1 \mu\text{g/L}$,使用GFAAS法对准确评价地表水和生活饮用水的水质铊达标情况有一定影响。2013年开始,国家陆续出台了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定水和气中铊的监测标准,这类方法适用于铊的痕量分析见表2。

表2 我国环境介质中铊浓度监测方法

序号	标准分类	标准名称	检出限	测定下限/最低检出量	备注
1		水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法(HJ700—2014)	$0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.08 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	
2	水质铊的测定方法	水质铊的测定石墨炉原子吸收分光光度法(HJ748—2015)	$0.03 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (富集沉淀) $0.83 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (直接测定)	$0.14 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (富集沉淀) $3.30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (直接测定)	
3		测定电感耦合等离子体原子发射光谱法	——	——	正在制订中
4	空气铊的测定方法	《空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657—2013)	$0.030 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (空气) $0.008 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (废气)	$0.005 \mu\text{g}$	

GFAAS和ICP-MS两者很难获得具有可比性的结果,湖南省环境监测中心站从某流域5个不同断面采集实际水样用GFAAS和ICP-MS方法同时进行分析,监测结果显示GFAAS测定5个断面均未检出铊,ICP-MS测定1个断面未检出铊,4个断面检出铊且超过地表水饮用水源标准限值,监测结果见表3。

表3 湖南某河流5个监测断面铊的监测结果 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

分析方法	监测断面				
	1a	2a	3a	4a	5a
ICP-MS	ND	0.163	0.128	0.186	0.145
GFAAS	ND	ND	ND	ND	ND

注:表中的ND标示未检出,1a为上游背景断面。

为了进一步确认铊污染事实,该省监测中心站又在该河流的干流布设了20个监测断面,采用ICP-MS进行监测,结果显示超标断面的数量较多,且部分断面的铊浓度较高,表明该流域确实存在铊污染,且涉及范围广^[7]。过去常规监测使用的GFAAS这一微量分析方法对我国地表水铊污染状况有低估,导致铊污染问题被掩盖。

3 铊污染防治对策建议

由于饮用水标准和地表水标准、行业排放标准、监测分析方法的差异,会导致某些重金属超标现象首先在饮用水源地检出,2014年上海锑超标,便是由于印染行业排放标准无锑限值但上游江苏印染企业排放含锑废水,下游水源地监测出锑超标并上溯的。目前,铊相关环境标准存在缺失以及监测分析方法滞后,过去认为铊污染仅在事故应急中出现,对铊污染状况低估,监管较少,我国铊污染物的排放情况、分布情况、污染状况等都处于说不清楚的状态。鉴于铊污染物的高毒性以及污染分布广泛性,或引发饮用水水质超标等民生问题,具有较高的环境风险,应从国家层面上积极应对铊污染问题,调查摸清我国铊污染基本情况,加大涉铊行业整治力度,开展铊污染物排放标准的研究和制定,逐步开展常态化铊污染环境监测与管控。

3.1 开展典型地区、典型流域和典型行业企业铊污染调查

根据铊污染行业分布特性，重点在工业企业密集流域（如长江流域湘江支流、珠江、太湖等）干支流沿线开展水环境铊污染情况摸底调查，使用ICP-MS法有针对性地开展水环境铊污染水平调查。优先在铊污染较为集中的硫铁矿/铅锌矿/锰矿/钨钼矿/锑矿采选、铅锌冶炼、钢铁制造、硫酸等行业开展“三废”铊污染调查，使用ICP-MS法测定废水、废气中铊浓度，排查企业铊污染排放状况与水平，掌握各行业铊排放的浓度、主要来源、工艺及其环节。

3.2 加大典型行业铊污染综合整治力度

建议进一步加强涉铊污染控制技术的研发、评价、筛选工作，出台有关技术规范。可加大与其他污染物协同防控力度、强化现有工艺技术配合进行铊污染治理，可以采用硫化钠捕集、生物制剂深度处理、电化学絮凝、定向捕捉-氧化等工艺技术对含铊废水进行深度处理；通过增设废气脱硫设施等装置协同去除废气中的铊，并妥善处理含铊粉尘；对含铊废弃物中的铊进行回收利用，严格禁止含铊废渣直接用于水泥制造或其他废物再利用。严格控制（高）含铊矿床的进口、开采、选矿和加工；优化涉铊重点行业布局，设置环境安全防护距离，远离人口密集区和饮用水源地；加强监控涉铊企业产排污工艺和环节，通

过实施清洁生产技术改造和污染防治设施建设，严格控制铊污染物的排放。

3.3 完善或制定铊污染相关标准

借鉴湖南、广东等地经验，进行钢铁、采选、冶炼等涉铊行业铊浓度单项指标排放标准编制研究工作，在新发布的相关行业排放标准中增设铊排放限值，以标准修改单形式在已发布的相关行业排放标准中增设铊排放限值，在有关环境质量标准中也增设铊标准限值，在硫酸锌饲料添加剂中也需控制铊的含量。同时，应制定出台土壤、固废中铊的环境监测和分析方法标准，并继续研究完善铊的分析联用技术和在线监测技术。

参考文献

- [1]张宝贵,张 忠,胡 静,等. 铊地球化学和铊超常富集[J]. 贵州地质,2004,21(4):240-243.
- [2]苏龙晓,陈永亨,刘 娟,等. 含铊矿床在全国的分布及其资源开发对环境的影响研究[J]. 2014,42(22):7588-7591.
- [3]戴 华,郑相宇,卢开聪. 铊污染的危害特性及防治[J]. 广东化工, 2011,38(7):108-109.
- [4]高金燕,陈红兵,余迎利. 铊——人体的毒害元素[J]. 微量元素与人体健康研究,2005,22(4):59-61.
- [5]胡恒宇. 安徽和县香泉铊矿化区铊的环境地球化学研究[D]. 合肥: 合肥工业大学硕士学位论文,2006.
- [6]罗岳平,廖岳华,朱日龙. 防治铊污染从铊监测做起[N]. 中国环境报,2014-12-9(002).
- [7]卢水平,张 艳,马 铭,等. 河流型铊污染的应急监测[J]. 四川环境, 2014,33(5):106-110.