

樊 祥 熹 编

环 境 分 析

首 都 师 范 大 学 出 版 社

21

137

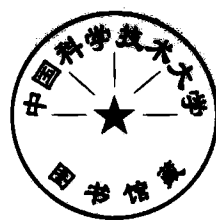
995

/

HUAN JING FEN XI

环境分析

樊祥熹 编



首都师范大学出版社

(京)新208号

图书在版编目(CIP)数据

环境分析/樊祥熹编.-北京:首都师范大学出版社,1995.12

ISBN7-81039-610-2

I.环… II.樊… III.环境科学-环境因素-化学分析 IV.X21

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第12744号

首都师范大学出版社

(北京西三环北路105号

邮政编码100037)

三河科教印刷厂印刷

全国新华书店经销

1995年12月第1版

1995年12月第1次印刷

开本 787×1092 1/16

印张 10.5

字数 230 千

印数 0,001—1,000册

定价 16.00元

前 言

国家保护和改善环境、防治污染和其它公害是我国社会主义现代化建设中的一项基本国策。我国环境保护法明确提出国家鼓励环境保护科学教育事业的发展,并要求普及环境保护的科学知识。为此国家指示教育部门要在大专院校有关科系设置环境保护课程或专业。作为高师化学系,从专业特点来看,它与环境科学有着极为密切的联系,它理应在发展环保科学技术以及教育事业中发挥其学科优势;另外,从高师的培养目标来看,作为未来的中等学校的教师,他们理应为我国青少年普及环保科学知识尽责。因此,在高师化学专业的课程设置中,开设有关环境科学的课程是必要的。为此,我校化学系在1984年调整本科教学计划时,结合化学专业特点,增设了环境化学、环境分析和环保化工等三门系列选修课程。

环境分析作为环境科学的重要分支,为定量研究环境质量提供了重要手段,为分析化学学科开辟了新的领域。本书是为我校化学系开设环境分析课而编写的,在此前,1986年曾编写了“环境分析讲义”,经过多年来的教学实践,现决定修改后正式出版。考虑到开设这门课以前,学生已经学过了“分析化学”和“基础仪器分析”等课程,因此在编写时,凡涉及化学分析和一般仪器分析的方法和原理方面的内容一律从略;同时考虑到化学专业的特点,从研究对象上,主要论述了环境中化学污染物的分析,至于其他造成环境污染的因素,如噪声、辐射等方面监测内容,本书没有涉及,读者若有需要,可查阅有关教科书或专门资料。

本书以实践为主,重点介绍了环境要素中水体、大气、土壤和生物体中的污染分析;环境质量评价;数据处理和质量控制;根据环境分析特点安排了十个教学实验,实践时可根据学时可能来选择。总教学时数为40—50学时。

本书在编写过程中得到了慈云祥教授和周天泽教授的热情支持,并提出了宝贵意见,在此深表谢意。

限于编者的水平,书中不妥之处和错误难免,诚望读者批评指正。

编 者

于首都师范大学,北京

1995年4月

目 录

第一章 绪论 (1)	
§ 1.1 环境和环境分析 (1)	
§ 1.2 环境分析和环境监测 (2)	
§ 1.3 环境标准 (2)	
§ 1.4 环境分析和监测的方法 (3)	
第二章 水体污染分析 (5)	
§ 2.1 水体的污染及其危害 (5)	
2.1.1 水体污染源 (5)	
2.1.2 水体中主要污染物及其危害..... (5)	
§ 2.2 水质标准 (9)	
2.2.1 水环境质量标准 (9)	
2.2.2 水污染物排放标准 (19)	
2.2.3 水质分析结果的表示方法 (22)	
§ 2.3 水样的采集和保存 (22)	
2.3.1 水样的采集 (22)	
2.3.2 水样的保存 (23)	
§ 2.4 水体中主要污染物的测定方法 (28)	
2.4.1 铬的测定 (31)	
2.4.2 砷的测定 (31)	
2.4.3 氰化物的测定 (32)	
2.4.4 氟化物的测定 (32)	
2.4.5 化学需氧量的测定 (33)	
2.4.6 生化需氧量的测定 (34)	
2.4.7 挥发酚类的测定 (35)	
2.4.8 多环芳烃的测定 (35)	
2.4.9 底质(底泥)监测 (37)	
2.4.10 阳极溶出伏安法 (38)	
2.4.11 气相色谱法 (39)	
2.4.12 离子色谱法 (40)	
第三章 大气污染分析 (41)	
§ 3.1 大气的污染及其危害 (41)	
3.1.1 大气及其组成 (41)	
3.1.2 大气的主要污染源 (41)	
3.1.3 大气污染物的存在状态 (42)	
3.1.4 大气的主要污染物及其危害 (42)	
§ 3.2 大气质量标准 (44)	
3.2.1 大气环境质量标准 (44)	
3.2.2 大气污染物排放标准 (47)	
3.2.3 大气污染物浓度的表示方法 (50)	
§ 3.3 大气样品的采集 (50)	
3.3.1 采样方法 (50)	
3.3.2 采样装置 (54)	
3.3.3 采集效率 (56)	
3.3.4 采气量 (56)	
§ 3.4 大气中主要污染物的测定方法 (57)	
3.4.1 二氧化硫的测定 (58)	
3.4.2 硫化氢的测定 (61)	
3.4.3 氮氧化物的测定 (62)	
3.4.4 一氧化碳的测定 (64)	
3.4.5 光化学氧化剂和臭氧的测定 (65)	
3.4.6 汞的测定 (66)	
3.4.7 苯系物的测定 (67)	
3.4.8 苯并(α)芘的测定 (68)	
3.4.9 大气中颗粒物的测定 (69)	
3.4.10 库仑分析法 (70)	
第四章 土壤污染分析 (72)	
§ 4.1 土壤的组成 (72)	
§ 4.2 土壤质量标准 (73)	
4.2.1 土壤的本底值 (73)	
4.2.2 土壤质量标准的研究 (74)	
§ 4.3 土壤样品的采集、预处理和保存 (75)	
4.3.1 土壤样品的采集 (75)	
4.3.2 土壤样品的预处理和保存 (76)	
§ 4.4 土壤污染物及其测定 (76)	
4.4.1 土壤污染物 (76)	

4.4.2	土壤样品溶液的制备	(77)
4.4.3	土壤污染物的测定方法	(78)
4.4.4	实例	(78)
第五章	生物污染分析	(81)
§ 5.1	生物污染的途径	(81)
5.1.1	表面附着	(81)
5.1.2	生物吸收	(81)
5.1.3	生物浓缩	(83)
§ 5.2	污染物在生物体中的分布	(84)
5.2.1	污染物在植物体中的分布	(84)
5.2.2	污染物在动物体中的分布	(86)
§ 5.3	生物样品的采集和制备	(88)
5.3.1	植物样品的采集	(88)
5.3.2	植物样品的制备	(88)
5.3.3	动物样品的收集和制备	(89)
§ 5.4	生物体污染物的测定	(89)
5.4.1	样品溶液的制备	(89)
5.4.2	测定方法实例	(92)
第六章	环境质量评价	(95)
§ 6.1	环境质量和环境质量评价	(95)
§ 6.2	环境质量评价的类型	(95)
6.2.1	按评价的时间分类	(95)
6.2.2	按评价的区域对象分类	(96)
6.2.3	按评价的环境要素分类	(96)
6.2.4	按评价对象的特点分类	(96)
6.2.5	按评价时的参数选择分类	(96)
§ 6.3	环境质量评价的内容和方法	(96)
6.3.1	环境质量评价的内容	(96)
6.3.2	环境质量评价的方法要点	(97)
§ 6.4	环境质量指数	(98)
6.4.1	质量指数最简表达式	(98)
6.4.2	大气质量指数	(98)
6.4.3	水质指数	(102)
6.4.4	土壤污染指数	(105)
6.4.5	总环境质量指数	(106)
§ 6.5	环境影响评价	(108)
6.5.1	环境影响评价工作的内容和程序	(108)

6.5.2	环境影响评价工作等级的划分	(109)
6.5.3	环境影响评价大纲的编制	(110)
6.5.4	环境影响报告书的编制	(111)
第七章	环境分析数据处理和质量控制	(115)
§ 7.1	环境分析数据处理	(115)
7.1.1	基本概念	(115)
7.1.2	离群数据的检验	(116)
7.1.3	线性回归分析	(118)
§ 7.2	环境分析中的质量控制	(120)
7.2.1	实验室内部质量控制	(120)
7.2.2	实验室间质量控制	(127)
§ 7.3	环境分析中的标准物质	(127)
7.3.1	标准物质的等级和分类	(127)
7.3.2	环境标准物质	(128)
教学实验		(132)
实验一	大气中二氧化硫的测定	(132)
实验二	大气中硫化氢的测定	(135)
实验三	大气中氮氧化物的测定	(138)
实验四	化学需氧量的测定	(140)
实验五	污染水体中铬的测定	(143)
实验六	水质酚类的测定	(145)
实验七	冷原子吸收法测汞	(146)
实验八	尿液中氟化物的测定	(149)
实验九	土壤和底泥中镉和铅的测定	(150)
实验十	有机氯农药残留量测定	(153)
参考文献		(154)
附录		(155)
附表1	世界卫生组织推荐的大气质量长期标准	(155)
附表2	中国的居住区大气中有害物质最高容许浓度	(155)
附表3	车间空气中有毒物质的最高容许浓度	(156)
附表4	世界卫生组织规定的饮用水水质标准	(158)
附表5	我国生活饮用水水质卫生标准	(158)

第一章 绪 论

§ 1.1 环境和环境分析

在环境科学中,一般把围绕人群的空间及可以直接、间接影响人类生存和发展的各种自然因素和社会因素的总体称为环境。这里包括自然环境和社会环境两个方面。自然环境指环绕人类社会的自然界,包括大气、水、海洋、土地、矿产、森林、草原、生物等等,这些都是人类赖以生存和发展的物质基础。社会环境指人类为了不断提高物质和文化生活,在自然环境的基础上,进行加工、改造而形成的环境。如名胜古迹,风景游览区,城市,农村,工厂,矿区等等。随着经济建设和科学技术的发展社会环境得到不断的丰富和发展。

人类在环境中生存、发展,不断利用和开发自然环境提供的资源,来发展人类的社会环境。社会环境的不断丰富和发展标志着人类社会的文明和进步。但人们万万没有想到,在不断求生存和发展的过程中,却为自己更好地生存和发展造成了严重的威胁。这就是在利用环境中造成的环境被严重污染和破坏的事实。这在世界各国都有过沉痛的教训。因此我们必须正确处理好“发展”与“环境”这一当今世界的两大主题。

我国政府历来高度重视环境保护工作。把这一工作作为我国社会主义现代化建设中的一项目基本国策。明确指出“保护环境是全国人民的根本利益所在”。要造成“保护环境,人人有责”的良好社会风尚。在这方面化学工作者更应担负重要的责任,因为在当今各种环境污染的因素中,化学污染其量最大,面最广,种类最多,危害最大。据估计,目前世界上已使用的化学物质有近千万种,并且每年又有近万种新的化学物质进入人类环境。早在1973年美国职业卫生研究所列出的化学有毒物质就有两万五千多种,那些既使未被列入有毒的化学物质进入环境后,也会给环境带来冲击,影响人类健康与生态平衡。据不完全统计,当前危害人类健康最大的癌症,大多也是化学致癌物质引起的。因此,为了人类的健康和子孙后代的幸福,我们必须认真研究人类活动与环境之间的相互关系和内在规律,并且运用这种规律去保护环境和改善环境,使环境的变化朝着有利于人类的方向发展。

从化学角度来研究人类活动与环境的关系,其主要任务是研究环境中各种化学物质的来源、分布、迁移、转化及消长的规律,以便了解环境状况和对环境质量作出正确的评价。为保护和改善环境提供科学的依据。为此,其首要任务就必须对环境中的化学物质进行分析测试,于是环境分析化学便逐渐发展起来,它为分析化学开辟了新的领域。

环境分析化学作为环境科学研究和环境保护必备的耳目和重要手段,其领域非常广宽,内容十分丰富。从环境污染的来源来看,其工作对象主要有:工业生产中排放的“三废”,即废气、废水、废渣;汽车排气;有毒物质存放、使用过程中的无意流失或散播;城市生活污水以及其他方面的污染源。其中工业“三废”、汽车排气和农药是目前造成环境污染的主要原因,造成了对大气、水体、土壤以及生物体的污染,它们彼此相关,在自然界形成污染循环。这就是环境分析研究的主要领域。

§ 1.2 环境分析和环境监测

环境分析的主要对象是化学污染物，它是以基本化学物质为单位，主要采用化学的手段对其进行定性、定量的测定。从而对影响环境质量变化的化学因素进行分析研究。

环境监测是对影响环境质量诸因素中某些代表值进行长时间监视和测定的过程。这里不仅包括大量化学污染物的测定，而且也包括某些物理因素造成环境污染的测定，如噪声、振动以及辐射等。这些均需采用物理的手段来测试。同时根据监测的要求必须实现装备的系列化和测试的连续化、自动化，这样才能保证在一定范围内和长时间的监测过程中使其监测数值具有代表性。

由此可见，环境分析是环境监测的基础，环境监测较环境分析包括的范围更广，意义更深。它们之间在方法、原理上相互渗透，兼而用之，很难截然分开。因此在概念上有的就联系在一起称为“环境分析和监测”。

此外，生物监测也是环境监测的一个组成部分。它是利用生物对环境污染所发生的各种信息作为判断环境污染状况的一种手段，它可以弥补化学分析和物理测定的某些不足。

§ 1.3 环境标准

环境标准是国家为了保护人群健康和维持生态平衡，根据国家的环境政策和有关法令，在综合分析自然环境特征、控制环境污染的技术水平、经济条件和社会需要的基础上，规定环境中污染物的容许含量和污染源排放污染物的数量和浓度等的技术规范，它为环境质量评价、环境保护工作和环境法规的实施提供依据。当然环境标准也是环境分析工作者的主要技术依据。

我国从1973年11月17日发布了第一个环境标准——《工业“三废”排放试行标准》起，二十年来我国已颁发了各类环境标准共计 313 项(1993 年底)。基本上已建立起了以环境质量标准和污染物排放标准为主体，以方法标准、标准样品标准和基础标准与之配套的国家环境标准体系(见图1-1)。

环境标准分国家和地方两级。国家环境标准是指在全国或某个特定专业或特定地区范围内统一使用的标准，它是制定地区环境标准的依据，由国家环保局审批发布。地方环境标准是指具有地方特点，在规定的地区内统一使用的标准。它是国家环境标准在当地的补充和具体化。

环境质量标准是以保障人体健康和正常生活条件为主要目标而规定的环境中各种污染浓度的允许水平。其目的是为环境管理部门提供工作指南和监督依据。我国已发布的环境质量标准有大气环境质量标准以及地面水、海水、渔业水、农业灌溉水等水质标准。

污染物排放标准是以实现环境质量标准为目标，面对污染源的排放作出的限制规定。

环境基础标准是以科学原理为依据，在环境标准化工作范围内对有关术语、规范、规程、指南等所做的规定，它是制定环境标准的基础。

环境方法标准是为了保证环保工作中所获得数据或资料的可靠性、系统性和可比性，对试验、检查、分析、抽样、统计、计算、操作和测定等各种方法做出的统一规定。

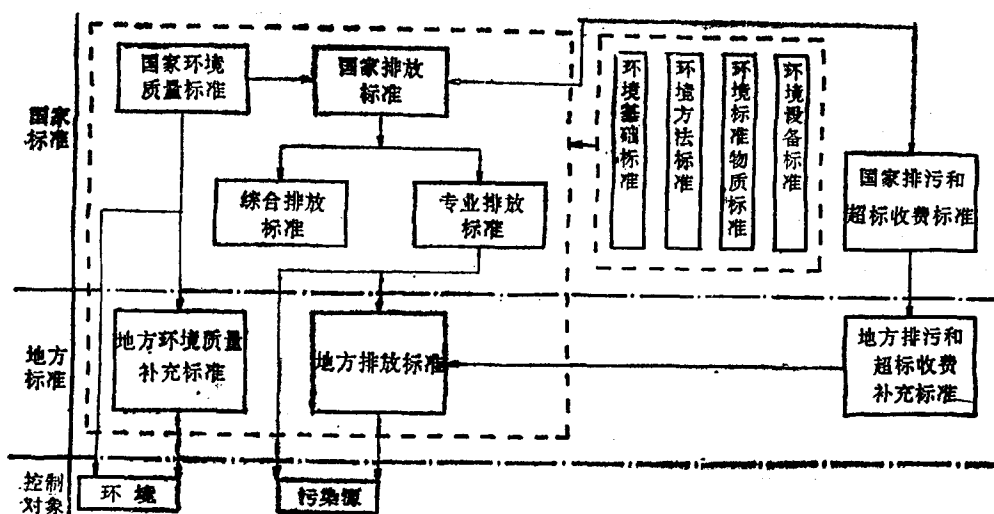


图1-1 中国环境标准体系

环境标准物质标准是为了控制实验室内监测分析的准确度而制定的实物标准，通过标准物质准确度传递系统和追溯系统，去实现国际之间、国内行业之间以及各个实验室之间的数据可比性和一致性。

环境设备标准是为了保证专用的环境监测仪器的精确度和灵敏度和保证治理环境污染专用设备的污染去除效率和产品质量而制定的标准，目前这项工作刚刚开始。

§ 1.4 环境分析和监测的方法

环境分析和监测的对象是千变万化的自然界，它要解决大气、水体、土壤、生物体中化学污染物的测定，其对象复杂，项目繁多，除金属元素和非金属成分测定外，有机污染物的测定项目愈来愈多。从分析要求来看，不仅要解决组分的定性和定量，还要对其形态进行分析。从测试方式上愈来愈迫切要求进行现场测试和解决动态监测。从测试范围看很多污染物的含量是极低的(10^{-6} ~ 10^{-8} 数量级)这就要求采用新的痕量分析技术。总之，环境分析需要根据不同的对象和要求采用不同的分析方法。

1. 化学分析法仍然是环境分析中最基础、最主要的方法 化学分析中的滴定分析和比色分析具有仪器简单，操作方便，容易掌握，准确度高等特点。因此，在环境分析中仍被广泛应用，且在不少分析项目中作为标准方法。例如我国对32项水质检测项目所选配的分析方法中，采用化学分析法(包括比色法)的就有33个，占67%。对18项大气中无机污染物的监测项目所推荐的50个分析方法中，采用化学分析法(包括比色法)的就有34个，占68%。

2. 仪器分析法在环境分析中愈来愈显示出重要的作用 正常环境中污染物质的含量一般是很低的，尤其在大气、水体、土壤以及生物体组织中本底含量非常小，一般为 10^{-6} ~ 10^{-8} 数量级。这就要求采用灵敏度高的仪器分析来解决。其中，原子吸收分光光度法被认为是环境样品中痕量金属元素分析的主要方法。对于有机污染物的测定气相色谱法是不可缺少的手段。例如我国对23项大气中有机污染物的监测项目所推荐的32个分析方法中采用气相色谱

谱法的就有17个占53%。电化学分析法(如:库仑滴定、阳极溶出法、示波极谱法、离子电极法等)在实现连续测定和自动化以及重金属多元素测定方面具有独特的优点。另外,紫外、红外、荧光、化学发光、离子色谱、中子活化分析等已逐渐成为环境分析中的重要手段。

3. 各类专用环境监测仪的研制成功,为现场分析监测和自动监测提供了必要的手段

1978年我国研制成功第一辆大气污染监测车,对多种大气污染物可以同时进行分析监测。在长江上我国第一艘水质监测船“长清号”,能同时开展39个项目的水质监测工作。一些单项测定仪,如:测汞仪,CO测定仪,SO₂测定仪,H₂S测定仪,NO_x测定仪,溶解氧测定仪等等在实现现场监测中得到了广泛的应用。

4. 分析方法的标准化、规范化。为了确保环境分析数据的可靠性和准确性,国家制订了标准的分析方法,使各环境监测实验室均能按照统一的标准和规范去工作,这是保证分析质量的基础和关键。这一工作主要有国家环保局主持制定。至目前为止,我国已发布了一百多项分析方法标准,为实施质量控制,国家还制订了水质、大气、土壤等监测项目的标准样品。这些标准的发布和实施,标志着我国环境监测工作在标准化、规范化方面取得了可喜的进展。

5. 连续自动监测系统的建立为实现区域环境监测自动化提供了重要手段 该系统是一个由自动监测仪器——数据通信——计算机组成的网络,可迅速收集和处理监测数据,提供各种形式的报表、图形及检索存贮的数据、文件,为环境科学研究及管理人员及时提供区域污染的实时现状以及污染变化规律,随时掌握区域环境质量状况,开展污染预测预报,污染影响评价研究服务。该系统一般由一个中心站和若干监测子站组成。系统工作方式可实现无人值守全年昼夜连续自动运行。

6. 遥测遥感技术的应用,使在全球范围内进行环境状况的跟踪监测成为现实 它不需要设立监测点和麻烦的取样手续,通过各种专门技术可以迅速获得任何范围内的地面或三维空间的环境信息。能更深入、更全面、整体地了解在全球范围内特别是整个对流层中污染物的传递、转移过程,在宏观和统计学的意义上对环境质量作出更准确的评价。

目前采用的技术有相关光谱技术、红外光谱技术、红外扫描技术、荧光技术、激光雷达技术、航测、航天摄影技术等。

第二章 水体污染分析

水是人类最重要的环境要素之一，是一切生物和人类赖以生存的不可缺少的条件。人体内一切生理活动，如体温调节、营养输送、废物排泄等都需要水来完成，成人每日生理需水量约为2~3升，如果体内失水15%就会死亡。因此水是构成生命的重要物质，如果水质不良或受到污染，就会直接影响人体健康和生存。

在研究水环境污染中，应区分“水”和“水体”两个概念，水体不仅包括水，而且也包括水中的悬浮物、底泥及水生物等。在研究水体中重金属的污染问题时，由于重金属污染物易从水中转移到底泥中(这种作用称之水的“自净”)因此水中重金属的含量一般都不高，对水而言似乎未受到污染，但从整个水体而言，还应考察底泥的污染状况，并且由于自净作用可能使其成为长期的次生污染源。因此在研究某水系的污染状况时，应同时进行水质和底泥的分析，从而作出综合判断。

§ 2.1 水体的污染及其危害

2.1.1 水体污染源

在一定限度的范围内，天然水体能通过物理的、化学的和生物的作用，使排入的物质浓度自然降低，不致引起危害，这种作用就是水体的自净。但是如果排入水体的物质过量，超过了水体的自净能力，水质受到严重的污染，就会危及人体健康或者破坏生态环境，严重的水污染可使天然水体逐渐失去原有价值和作用。

人们在生产和生活活动中所使用过的水，最后直接或间接地都将成为废水或生活污水，成为水体污染的主要来源。

工业废水对水体污染影响极大，它主要来自冶金、化工、轻工等三大部门中的钢铁厂、炼油厂、石油化工厂、化工厂、电镀厂、造纸厂、印染厂、合成纤维厂、焦化厂、煤气厂、发电厂、农药厂等。

雨雪水经污染的大气层、降落到地面时，冲刷着一切表面的污物，也是造成水体污染的重要来源。

农村水源的污染很大程度上来源于农药的使用。

水体中的水生生物，特别是水生植物大量死亡时，其残体在水中分解，也可造成水体的污染。

2.1.2 水体中主要污染物及其危害

水体中的污染物概括来说可分为两大类即无机污染物和有机污染物。在无机污染物中，普通的酸、碱及无机盐类等属于无毒物，但它们的存在会影响水质的正常指标(如pH值、含盐

量、硬度等)影响水体的自净能力。另一部分如各类重金属(汞、镉、铅、铬等)和砷、氰化物、氟化物等都属于有毒物。在有机污染物中一部分属于无毒物,如碳水化合物、脂肪、蛋白质等,这些有机物在微生物作用下可以分解并消耗水体中的氧。另一类如酚类、多环芳烃类、有机农药等都属于有毒物。环境监测的主要对象就是水体中的有毒污染物。

1. 重金属污染物

(1) 汞 水体中的汞和汞化合物可以以元素汞、一价汞和二价汞三种状态存在。究以何种状态为主,则取决于水环境的氧化-还原电位,氢离子浓度以及能与汞形成稳定复合物的离子及其它基团的性质。在多数的地面水中,汞实际上以氢氧化汞、氯化汞的形式为主。进入水体中的汞及其化合物除一部分溶于水外,余者沉降于底质之中。但在适当条件下,沉降于底质中的汞又可以从不溶态转变为可溶态。汞与烷基、烯基、炔烃基、芳基、有机酸碱基团结合生成有机汞化合物。其中最典型的例子是汞的甲基化。水中的 Hg^{2+} 能经过微生物的作用转变为剧毒的甲基汞。甲基汞是汞公害病的病因。1953年日本流行的水俣病(当时在一个小镇上就有41人死亡)就是由于当地一家工厂排放汞和有机汞的废水,废水排放到海湾后经过食物链的作用,甲基汞富集到鱼贝类体内,人们食用了污染的鱼贝类而引起甲基汞中毒事件。这是世界上第一个出现的由环境污染所致的公害病。鱼贝体内甲基汞不易清除,油炸、蒸煮、干燥等都很难把它除掉,因此,染汞的鱼贝类对人类具有严重的危险性。

汞中毒主要侵害神经系统,特别是中枢神经系统,汞能在脑组织中积蓄,不易排出,引起脑组织损害,出现慢性中毒症状。(如震颤、失眠、神经过敏、眩晕、酸痛、注意力不集中、记忆力减退、运动失调、视野模糊、肢体感觉麻木等)汞在肾脏内的累积,可通过尿液排出,故一般不容易造成肾脏的实质性损害。

人体受害汞后其血汞和发汞都有明显增高,见表2-1。尿汞随时间推移而异,发病时尿汞较高。

表2-1 正常人、食鱼者、中毒者的血汞、发汞比较

	全血汞($\mu g/100ml$)	发汞($\mu g/g$)
正常人(无汞接触史者)	0.5~2.8	1.35~2.29
食鱼者(有甲基汞摄入史,但仍健康)	3.14~12.5	7.9~34.7
中毒者(有甲基汞中毒史)	96	370

发汞含量可以反映体内汞的负荷水平,特别是可确切地反映体内甲基汞的蓄积情况。故目前往往利用发汞值来判定受汞污染的一个指标。经研究认为发汞超过 $20\mu g/g$ 为体内有汞蓄积,超过 $30\sim 50\mu g/g$ 为明显有汞蓄积,超过 $50\mu g/g$ 可以引起汞中毒。

(2) 镉 在自然界镉是相对稀少的金属,因此在环境中镉的本底含量是很低的。在水体中的镉含量,地下水高于地面水,底质高于河水。水中镉的污染主要来源于含镉的工业废水,其次是含镉矿渣的污染。污染地区地下水镉含量可高达 $0.2\sim 3mg/L$ 。底质对镉有很强的吸附作用,所以水中的镉大部分沉积在底质中。

镉并非是人体的必需元素。它主要通过消化道与呼吸道进入人体。金属镉毒性较小,但

镉的化合物毒性较大。1946年日本富山县神通川流域首次发生一种奇病——痛痛病(骨痛病)就是由于镉污染引起的慢性中毒症。自1946年3月至1968年5月间共发生258例,其中128例死亡。这是由于当地上游某铅锌矿的含镉选矿废水和尾矿渣污染了河水,使其下游用河水灌溉的稻田土壤受到污染,产生了“镉米”,人们长期食用“镉米”和饮用含镉的水而得病。经检验水田土壤中重金属Cd、Pb、Zn的含量,病区比非病区高达3—6倍,痛痛病死者骨中的Cd、Pb、Zn含量比对照者分别高159、11和43倍。痛痛病患者的尿镉含量(37.8μg/日)也远远高于正常人(2.7μg/日)。

镉的慢性毒害主要造成肾脏损害和骨质软化症。

(3) 铅 铅是构成地壳元素成分之一,在地球上分布很广。水体铅污染主要来源于岩石、土壤、大气降尘和含铅污水的排放。

铅中毒主要症状是食欲不振、头痛、头昏、腹痛,可使大脑皮质的兴奋和抑制过程发生紊乱,对肾脏有一定损害,出现蛋白尿、慢性铅中毒,可造成心肌损伤,出现心衰。贫血是急性或慢性铅中毒的一个早期表现。尿铅可以反映近期铅接触情况,人在短期内大量接触铅后,其尿铅迅速增高,长期接触铅,由于铅的蓄积作用,尿铅排泄就慢,测定尿铅,一般采用24小时全日尿测定。我国以0.05~0.08mg/L作为正常值。急性铅中毒时,血铅量明显增高,血铅正常值为小于0.05mg/100ml。

铅在水体中迁移时容易进入河流的底泥中。因此在水中铅的浓度不会很高。

(4) 铬 铬广泛存在于环境中,是地壳构成元素之一,也是人体必需的微量元素之一。但只有三价铬对人体具有有益的作用,它参与胰岛素的糖代谢过程和脂肪代谢过程,是维持胆固醇正常代谢所必需的。缺铬(<0.1ppb)会产生同缺胰岛素一样的生理效果,会引起动脉粥样硬化症。人体日需Cr³⁺0.06~0.36mg。过多时健康也会带来危害。六价铬具有很强的毒性。铬中毒主要引起消化道和呼吸道疾病,甚至诱发肺癌。

尿铬或发铬可作为环境污染危害的重要指标。尿铬正常值一般为1~7μg/L,发铬正常值建议为0.69~0.96μg/g。

水体铬污染主要来源于电镀厂、制革等行业的废水。

2. 氰化物

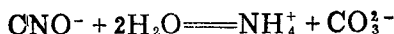
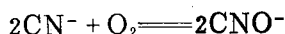
氰化物是一类含有氰基(CN⁻)的化合物,包括简单氰化物、氰络合物和有机氰化物(腈)。氰化物的毒性主要来自氰基,各种氰化物毒性的大小取决于它们在人体内是否易生成游离氰基。

水体中氰化物污染主要来源于工业企业排放的含氰废水。如电镀废水、焦炉和高炉煤气洗涤冷却水、化工厂各种氰化物生产的废水等。氰化物污染地面水后具有苦杏仁异臭。

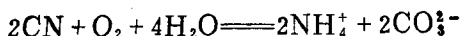
水体中的氰化物在自然环境条件下,会发生一系列化学的和生物化学的变化而转化为其它物质。最主要的是发生分解反应。如氰化物与溶解在水中的二氧化碳作用生成HCN而挥发:



排向大气。天然水中的微生物能促进氰化物的氧化反应:



总反应:



氰化物是剧毒物质,其中毒后呼吸困难,全身细胞缺氧,因而窒息死亡。少量的游离氰

基在体内经硫氰化酶的催化作用下,与硫起反应,转变成毒性很低的 SCN^- ,然后由尿、唾液、汗液等排出体外。

尿和唾液中 SCN^- 含量可用来判断机体对外源性氰吸收程度的重要指标。尿液(24小时尿样)中 SCN^- 含量的正常值为 2mg/L 。唾液(一次采样)中 SCN^- 含量的正常值为 $30\sim 50\mu\text{g/L}$ 。吸烟者其 SCN^- 含量明显升高。

3. 氟化物

氟是自然界中最活泼的非金属元素,其分布很广,在构成地壳的各种元素中居第十三位。天然化合物有萤石(CaF_2)、冰晶石(Na_3AlF_6)等。地下水含氟量一般高于地面水,植物和动物组织内都含有氟化物,如干茶叶可达几百毫克/公斤,而高氟地区的农作物和饮水中含氟化物的量更高。

氟污染的来源主要由铝制造工业(冰晶石为原料)、磷肥工业(磷灰石为主要原料)、炼钢工业(CaF_2 为助熔剂)、玻璃、水泥、陶瓷工业以及氟化物制造工业所排放的废水、废气和粉尘等。

氟污染对人体的毒害主要反映在影响钙磷的正常代谢,抑制酶的作用和内分泌腺的作用,甚至发生突变作用。慢性中毒表现为上呼吸道感染和骨骼及牙齿的损害。地方性氟病是一种最严重的氟污染疾病,它是一种全身性疾病,临床表现以牙齿、骨骼的病变为主(氟斑牙和氟骨病),这主要是由于高氟地区的饮用水氟含量高(一般在 $1.5\sim 15\text{mg/L}$)之故。世界各国都有本病的流行区域,我国的云南、贵州、宁夏、山西、黑龙江也有本病的流行。

氟的排泄主要是通过肾脏,大约 $50\sim 80\%$ 的氟随尿排出。因此测定尿氟可作为判断氟污染的指标。有人建议正常范围的人尿氟含量为 2mg/L 。

4. 砷化物

砷是自然界广泛存在的毒性很强的物质。它不是人体必需的元素。砷的毒性不仅取决于它的浓度,也取决于它的化学形态。五价砷在低浓度下是无毒的,但三价砷是剧毒物质。在工业生产中,砷大部分以三价砷形态存在,这就增加了砷在环境中的危险性。

水体中砷主要以砷酸盐和亚砷酸盐存在。砷的毒害是积累性的,它可引起急性中毒或慢性中毒,主要症状是皮肤出现病变、神经、消化道和心血管系统发生障碍,甚至引起皮肤癌。

砷在人体器官中以指甲、毛发和甲状腺中的含量最高,因此可以从发砷或指甲砷作为判断砷化物污染的重要指标。

5. 酚类

酚是一种重要的化工原料,也是有毒化学物质,由于在工业生产中的广泛应用,酚类化合物已成为最重要的环境污染物质之一,特别是含酚废水是当今世界上危害大,污染范围广的工业废水,它不仅改变水质的卫生状态,更影响到水生生物的生长繁殖,威胁到人体的健康。

自然界存在的酚类化合物种类很多,其中一元酚如苯酚、甲酚等,属于挥发酚;多元酚属于不挥发酚。它们均具有特殊的臭味,易溶于水、易被氧化。在环境监测时常以苯酚、甲酚等挥发性酚作为污染指标。

含酚废水主要来自焦化厂,煤气厂,炼油厂,塑料厂,农药厂,化工厂,制药厂以及其他以酚为原料的生产部门。酚中毒急性报道较多,大多发生于生产事故或误服所致。酚类被人体吸收后可引起全身反应,主要是对中枢神经系统的抑制,中毒者面色苍白、头冒冷汗、口唇青紫、体温和血压下降、呼吸和脉搏减慢、进而神态不清、反射消失、虚脱昏倒、最后

可因呼吸中枢麻痹而死亡。同时引起肺、肝、胃等脏器发生充血和水肿。经常在低浓度酚蒸气中作业,可引起职业性皮炎、肝肾障碍、慢性肾炎等症。

慢性中毒时,尿酚含量显著增高,正常人全日尿酚含量为20~50mg。

6. 需氧污染物

生活污水和某些工业废水中所含的碳水化合物、蛋白质、脂肪、木质素等有机化合物可在微生物作用下最终分解为简单的无机物质,这些有机物在分解过程中需要消耗大量的氧,故又称之为需氧污染物。

在正常大气压下,20℃时水中溶解氧仅为0.00917g/L。水中有机污染物过多,势必造成水中溶解氧缺乏,从而影响水中鱼类及其他水生生物的正常生长。需氧有机污染物是水体中最经常和最普遍存在的一种污染物,其组成比较复杂,很难分别测定之。由于它的主要危害是消耗水的溶解氧,所以在水质分析中一般采用测定生化需氧量或化学需氧量来表示需氧有机污染物的污染指标。所测需氧量愈高表示水中有机污染物愈多。

7. 多环芳烃(PAH)

多环芳烃包括多环和稠环两类化合物,其中具有强致癌性的物质为数颇多。这些物质主要是芳香胺、萘、蒽、菲、芘、蒾、胆蒽等的某些衍生物。其分子结构的微小差别,都会对致癌活性有显著影响。

多环芳烃主要来源于煤焦油。尤其是当用煤焦油做燃料又因燃烧不完全时,就会产生严重的污染问题。

在众多的多环芳烃中,苯并(a)芘是最强的致癌物之一,而且在环境中的存在也比较广。它除了来源于煤焦油外,汽油、煤油、重油、煤、木柴等的不完全燃烧,以及蛋白质、脂肪和碳水化合物等在不当的高温加热时都可能产生。因此目前往往以测定环境中的苯并(a)芘作为环境受多环芳烃污染的指标。

多环芳烃主要以细微的结晶状态被吸附于烟尘颗粒上,而存在于大气中,并最终通过雨水,影响到水体和土壤的污染。吸烟者从香烟中直接吸入一定量的多环芳烃,每一千支香烟的烟雾中存在2~122μg的苯并(a)芘。

多环芳烃的致癌作用,主要表现在肺癌和皮肤癌。

§ 2.2 水质标准

根据《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》规定,在我国制定的水质标准中主要包括两大类:一类属于水环境质量标准,另一类属于污染物排放标准。

2.2.1 水环境质量标准

到目前为止,国家环保部门已颁布的水环境质量标准有:地面水环境质量标准;海水水质标准;农田灌溉水质标准;渔业水质标准等。

1. 地面水环境质量标准

本标准曾于1983年9月首次颁布(GB3838-83)并于1988年4月重新修订(GB3838-88)标准适用于全国江河、湖泊、水库等具有使用功能的地面水水域。

本标准将地面水水域按其使用功能分为五类,制订了各类水域的三十项参数的标准值,

并且选配了各参数的分析方法。

(1) 地面水水域功能分类

本标准依据地面水水域使用目的和保护目标将其划分为五类：

I类 主要适用于源头水、国家自然保护区。

II类 主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、珍贵鱼类保护区、鱼虾产卵场等。

III类 主要适用于集中式生活饮用水水源地二级保护区、一般鱼类保护区及游泳区。

IV类 主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区。

V类 主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

同一水域兼有多类功能的，依最高功能划分类别。有季节性功能的，可分季划分类别。

(2) 各类水域的水质标准值

各类水域的水质执行不同标准。见表2-2。

表2-2 地面水环境质量标准

mg/L

序号	标准值		分类				
	参数		I类	II类	III类	IV类	V类
	基 本 要 求		所有水体不应有非自然原因所导致的下述物质： a. 凡能沉淀而形成令人厌恶的沉积物； b. 漂浮物，诸如碎片、浮渣、油类或其他的一些引起感官不快的物质； c. 产生令人厌恶的色、臭、味或浑浊度的； d. 对人类、动物或植物有损害、毒性或不良生理反应的； e. 易滋生令人厌恶的水生生物的。				
1	水温℃		人为造成的环境水温变化应限制在： 夏季周平均最大温升≤1 冬季周平均最大温降≤2				
2	pH		6.5~8.5				6~9
3	硫酸盐*(以SO ₄ ²⁻ 计)	≤	250以下	250	250	250	250
4	氯化物*(以Cl ⁻ 计)	≤	250以下	250	250	250	250
5	溶解性铁*	≤	0.3以下	0.3	0.5	0.5	1.0
6	总锰*	≤	0.1以下	0.1	0.1	0.5	1.0

续表2-2

序号	标准值		分 类				
	参 数		I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
7	总铜*	≤	0.1以下	1.0(渔0.01)	1.0(渔0.01)	1.0	1.0
8	总锌*	≤	0.05	1.0(渔0.1)	1.0(渔0.1)	2.0	2.0
9	硝酸盐(以N计)	≤	10以下	10	20	20	25
10	亚硝酸盐(以N计)	≤	0.06	0.1	0.15	1.0	1.0
11	非离子氨	≤	0.02	0.02	0.02	0.2	0.2
12	凯氏氮	≤	0.5	0.5	1	2	2
13	总磷(以P计)	≤	0.02	0.1(湖、库 0.025)	0.1(湖、库 0.05)	0.2	0.2
14	高锰酸盐指数	≤	2	4	6	8	10
15	溶解氧	≥	饱和率90%	6	5	3	2
16	化学需氧量(CODCr)	≤	15以下	15以下	15	20	25
17	生化需氧量(BOD ₅)	≤	3以下	3	4	6	10
18	氟化物(以F ⁻ 计)	≤	1.0以下	1.0	1.0	1.5	1.5
19	硒(四价)	≤	0.01以下	0.01	0.01	0.02	0.02
20	总砷	≤	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
21	总汞**	≤	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
22	总镉***	≤	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
23	铬(六价)	≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
24	总铅**	≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
25	总氰化物	≤	0.005	0.05 (渔0.005)	0.2(渔0.005)	0.2	0.2
26	挥发酚**	≤	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1
27	石油类**(石油醚萃取)	≤	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
28	阴离子表面活性剂	≤	0.2以下	0.2	0.2	0.3	0.3
29	总大肠菌群***(个/L)	≤			10000		
30	苯并(a)芘***($\mu\text{g/L}$)	≤	0.0025	0.0025	0.0025		

* 允许根据地方水域背景值特征做适当调整的项目。

** 规定分析检测方法的最低检出限, 达不到标准要求。

*** 试行标准。