

环保公益性行业科研专项经费系列丛书

ARSENIC POLLUTION IN NON-FERROUS METALLURGY
Source Apportionment and Waste Control

有色冶炼砷污染源解析 及废物控制

…………… 闵小波 邵立南 周萍 李飒/著



科学出版社

环保公益性行业科研专项经费系列丛书

有色冶炼砷污染源解析 及废物控制

ARSENIC POLLUTION IN NON-FERROUS
METALLURGY
Source Apportionment and Waste Control

闵小波 邵立南 周 萍 李 飒 著



科学出版社

内 容 简 介

环境、资源和能源是影响中国有色金属工业发展的主要因素。有色行业的砷污染控制,不仅是促进行业绿色持续发展的关键,同时也是我国重金属污染防治的重大任务。

本书以有色冶炼砷污染源解析及废物控制为主线,系统介绍了砷污染特征及其污染现状、铜冶炼过程砷污染物排放特征、铜冶炼过程砷污染源动态解析技术、铜冶炼过程砷污染源排放清单、含砷废物稳定化处置技术及铜冶炼行业污染源环境管理措施。

本书可供从事重金属污染防治的科学技术人员和工程人员参考,也可作为冶金、环保专业本科生、研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有色冶炼砷污染源解析及废物控制=ARSENIC POLLUTION IN
NON-FERROUS METALLURGY Source Apportionment and Waste Control / 闵
小波等著. —北京:科学出版社, 2018.2

(环保公益性行业科研专项经费系列丛书)

ISBN 978-7-03-056471-9

I. ①有… II. ①闵… III. ①砷-有色金属冶金-污染源治理
②砷-有色金属冶金-废物处理 IV. ①X758

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 019819 号

责任编辑:李 雪 / 责任校对:彭 涛
责任印制:张 伟 / 封面设计:无极书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京数图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 2 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2018 年 2 月第一次印刷 印张:11 3/4

字数:300 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《环保公益性行业科研专项经费系列丛书》编委会

顾 问：黄润秋

组 长：邹首民

成 员：禹 军 陈 胜 刘海波

序

我国作为一个发展中的人口大国，资源环境问题是长期制约经济社会可持续发展的重大问题。党中央、国务院高度重视环境保护工作，提出了建设生态文明、建设资源节约型与环境友好型社会、推进环境保护历史性转变、让江河湖泊休养生息、节能减排是转方式调结构的重要抓手、环境保护是重大民生问题、探索中国环保新道路等一系列新理念新举措。在科学发展观的指导下，环境保护工作成效显著，在经济增长超过预期的情况下，主要污染物减排任务超额完成，环境质量持续改善。

随着当前经济的高速增长，资源环境约束进一步强化，环境保护正处于负重爬坡的艰难阶段。治污减排的压力有增无减，环境质量改善的压力不断加大，防范环境风险的压力持续增加，确保核与辐射安全的压力继续加大，应对全球环境问题的压力急剧加大。要破解发展经济与保护环境难点，解决影响可持续发展和群众健康的突出环境问题，确保环保工作不断上台阶、出亮点，必须充分依靠科技创新和科技进步，构建强大坚实的科技支撑体系。

2006年，我国发布了《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》(以下简称《规划纲要》)，提出了建设创新型国家战略，科技事业进入了发展的快车道，环保科技也迎来了蓬勃发展的春天。为适应环境保护历史性转变和创新型国家建设的要求，国家环境保护总局于2006年召开了第一次全国环保科技大会，出台了《关于增强环境科技创新能力的若干意见》，确立了科技兴环保战略；2012年，环境保护部召开第二次全国环保科技大会，出台了《关于加快完善环保科技标准体系的意见》，全面实施科技兴环保战略，建设满足环境优化经济发展需要、符合我国基本国情和世界环保事业发展趋势的环境科技创新体系、环保标准体系、环境技术管理体系、环保产业培育体系和科技支撑保障体系。近年来，在广大环境科技工作者的努力下，水体污染控制与治理科技重大专项实施顺利，科技投入持续增加，科技创新能力显著增强；现行国家标准达1500余项，环境标准体系建设实现了跨越式发展；完成了100余项环保技术文件的制修订工作，确立了以技术指导、评估和示范为主要内容的管理框架。环境科技为全面完成环保规划的各项任务起到了重要的引领和支撑作用。

为优化中央财政科技投入结构，支持市场机制不能有效配置资源的社会公益研究活动，“十一五”期间国家设立了公益性行业科研专项经费。根据财政部、科技部的总体部署，环保公益性行业科研专项紧密围绕《规划纲要》和《国家环境保护科技发展规划》确定的重点领域和优先主题，立足环境管理中的科技需求，积极开展应急性、培育性、基础性科学研究。“十一五”以来，环境保护部组织实施了公益性行业科研专项项目479项，涉及大气、水、生态、土壤、固体废物、核与辐射等领域，共有包括中央级科研院所、高等院校、地方环保科研单位和企业等几百家单位参与，逐步形成了优势互补、团结协作、良性竞争、共同发展的环保科技“统一战线”。目前，专项取得了重要研究成果，

提出了一系列控制污染和改善环境质量技术方案，形成一批环境监测预警和监督管理技术体系，研发出一批与生态环境保护、国际履约、核与辐射安全相关的关键技术，提出了一系列环境标准、指南和技术规范建议，为解决我国环境保护和环境管理中急需的成套技术和政策制定提供了重要的科技支撑。

为广泛共享“十一五”以来环保公益性行业科研专项项目研究成果，及时总结项目组织管理经验，环境保护部科技标准司组织出版《环保公益性行业科研专项经费系列丛书》。该丛书汇集了一批专项研究的代表性成果，具有较强的学术性和实用性，可以说是环境领域不可多得的资料文献。该丛书的组织出版，在科技管理上也是一次很好的尝试，我们希望通过这一尝试，能够进一步活跃环保科技的学术氛围，促进科技成果的转化与应用，为探索中国环保新道路提供有力的科技支撑。

黄润秋

中华人民共和国环境保护部副部长

2017年12月12日

前 言

砷是一种有毒而著名的类金属，以不同的形态和途径污染环境。世界上发生了一系列重大的砷污染事件，涉及人口之多，危害之大，触目惊心！仅近年来，在我国就发生了十余起。砷污染问题已引起全球高度关注。

有色冶炼行业年产排砷占全国人为砷排放量近一半，已成为我国主要的砷污染来源。本书包括砷污染特征及其污染现状、铜冶炼过程砷污染物排放特征、铜冶炼过程砷污染源动态解析技术、铜冶炼过程砷污染源排放清单、含砷废物稳定化处理技术及铜冶炼行业污染源环境管理措施。有色冶炼行业的砷污染控制，不仅是促进行业绿色持续发展的关键，同时也是我国重金属污染防治的重大任务。

本书第1章由闵小波、王云燕编写；第2章由邵立南、唐崇俭、梁彦杰、杨晓松编写；第3章由周萍、邹滨、黎昌俊、陈卓编写；第4章由李飒、李泽熙、郭远杰、李晨、史美清编写；第5章由闵小波、柯勇、王云燕编写；第6章由邵立南、闵小波编写。全书由王云燕统稿、闵小波修改审定。

本书的研究工作得到了环保公益性行业科研专项“铜冶炼过程砷污染源解析及其废物控制技术研究”（201509050）的资助，在此表示感谢。另外，还要感谢团队博士研究生刘德刚、李辕成、费讲驰、杨锦琴、向开松、姚文斌、龙鹏及硕士研究生马敬敬、徐慧、刘达兵、谢静等为本书所做的贡献。书中所引用文献资料统一列在参考文献中，部分做了取舍、补充和变动，如有遗漏，敬请读者或作者谅解，在此表示衷心的感谢。



2018年1月7日

目 录

序

前言

第 1 章 砷污染特征及其污染现状	1
1.1 砷污染来源及其毒性	1
1.2 水体中砷污染特征及现状	2
1.3 大气中砷污染特征及现状	4
1.3.1 大气中砷的来源	4
1.3.2 大气中砷的存在形态及转化	6
1.3.3 大气中砷污染现状	7
1.4 土壤中砷污染特征及现状	9
1.4.1 土壤中砷污染现状	9
1.4.2 土壤中砷污染来源	10
1.4.3 砷在土壤中的赋存形态	11
第 2 章 铜冶炼过程砷污染物排放特征	12
2.1 铜冶炼行业的发展和污染现状	12
2.1.1 铜冶炼行业的发展现状	12
2.1.2 铜冶炼主要工艺与技术	12
2.1.3 有色金属冶炼过程污染物排放与治理	14
2.2 铜冶炼行业砷污染源调查及实测	15
2.2.1 概述	15
2.2.2 铜冶炼行业砷污染源调查及实测	15
2.3 铜冶炼行业砷污染源核算及识别	44
2.3.1 数据核算方法	44
2.3.2 铜冶炼行业砷污染源识别	44
第 3 章 铜冶炼过程砷污染源动态解析技术	48
3.1 闪速炼铜多相反应平衡模型	48
3.1.1 反应平衡原理与理论基础	48
3.1.2 理论计算模型	49
3.1.3 理论计算模型验证	50
3.1.4 影响砷污染物分配参数	50
3.2 闪速炼铜过程污染物分布的数值仿真技术	54
3.2.1 解析区域	54
3.2.2 数学模型	55
3.2.3 单值性条件	56
3.2.4 主要含砷物质的浓度分布	57

3.2.5 操作参数对砷污染物分配行为的影响	61
3.3 专家系统与数学统计方法	66
3.3.1 专家系统理论基础	66
3.3.2 专家系统设计与实现过程	67
3.3.3 专家系统中的常用数学统计方法	69
3.3.4 系统功能设计与实现	72
第4章 铜冶炼过程砷污染源排放清单	75
4.1 污染源分类分级及排放清单框架	75
4.1.1 污染源分类分级	75
4.1.2 排放清单框架	77
4.2 砷污染源排放核算方法	78
4.2.1 产排污系数介绍	78
4.2.2 铜冶炼企业数据整理	79
4.2.3 排放量具体核算方法	80
4.3 砷污染源排放核算	81
4.3.1 废气砷污染源排放核算	81
4.3.2 废水砷污染源排放核算	85
4.3.3 固体废物砷污染源排放核算	87
4.4 砷污染源排放清单分析	90
第5章 含砷废物稳定化处置技术	92
5.1 含砷废物稳定化胶凝化工艺	92
5.1.1 砷酸铁渣机械稳定化工艺优化	92
5.1.2 铜冶炼砷渣胶凝固化工艺	98
5.1.3 铅锌冶炼钙砷渣胶凝固化	107
5.2 含砷废渣稳定化胶凝化过程特征及机理	111
5.2.1 含砷废渣机械稳定化过程特征及机理	111
5.2.2 含砷废渣胶凝固化过程特征及机理	122
5.3 含砷废物机械解毒-胶凝固化处置工艺	125
5.3.1 工艺流程	125
5.3.2 设备的选型	126
5.3.3 含砷废渣性质	127
5.3.4 运行情况	128
5.3.5 工艺效果	130
5.4 含砷固体废物无害化处理处置中试工程	130
5.4.1 工艺流程	130
5.4.2 移动式中试装置的设计	131
5.4.3 中试工程工艺	134
第6章 铜冶炼行业污染源环境管理措施	144
6.1 铜冶炼环境管理依据	144
6.1.1 管理政策	144
6.1.2 技术政策	144

6.1.3 技术标准	144
6.2 铜冶炼环境管理方法	145
6.2.1 资料审查方法	145
6.2.2 现场检查方法	146
6.2.3 现场测算方法	146
6.3 铜冶炼砷污染源环境管理要点	146
6.3.1 环境影响评价与“三同时”制度执行情况管理要点	146
6.3.2 排污许可证执行情况管理要点	147
6.3.3 产污强度及清洁生产实施情况管理要点	155
6.3.4 危险化学品污染防治及违禁物质情况管理要点	162
6.3.5 危险废物及一般工业固体废物处理处置情况管理要点	162
6.3.6 环境安全隐患及应急预案情况管理要点	166
6.3.7 现场环境管理要点	167
参考文献	169

第1章 砷污染特征及其污染现状

1.1 砷污染来源及其毒性

砷(As)是一种普遍存在于大气圈、岩石圈、水圈和生物圈等生态系统中具有类金属特性的元素,在地壳最丰富元素中排名第20位^[1],平均浓度约为5mg/kg^[2]。

砷在自然界中分布广泛,但少以单独矿床存在,多以硫化物形式与其他矿物伴生存在。砷伴生在金、铅、锌、铜、锡等矿产资源中,每开采1t其他金属(金除外),相应带出0.12~10.8t砷。有色金属冶炼行业每年大约排放10.6万t砷,占全国砷排放总量的50%。其中,铜冶炼排放的砷占有色金属冶炼行业砷排放总量的80%以上,铅冶炼行业的砷排放量约占砷排放总量的6.4%。自然界中含砷的矿物超过200种,砷主要赋存于铅、铜、镍等有色金属矿石中^[3]。砷属于亲硫的类金属或半金属元素,在天然矿物中主要以硫化物形式存在,毒砂(FeAsS)、砷磁黄铁矿(FeAsS₂)、砷铁矿(FeAs)、雄黄(AsS)和雌黄(As₂S₃),部分以硫砷化物、砷化物、硫化物及砷酸盐的矿物形式存在,如臭葱石(FeAsO₄·2H₂O)、砷铅石PbAs、砷铜铅石[PbCu₃(AsO₄)(OH)₂]、砷铅铁石[PbFe₂(AsO₄)₂(OH)₂]、砷钙铜石[CaCu(AsO₄)(OH)]、光线石[Cu₃(AsO₄)(OH)₃]、橄榄铜石和墨绿砷铜石等。此外,砷还以类质同象形式赋存于硫化物中,形成含砷矿物,如黄铁矿、磁黄铁矿、黝铜矿、黝锡矿、脆硫锑铅矿等;自然界中砷的单质比较少见。砷主要赋存于有色金属矿床中以伴生矿产出,占砷矿总储量的80%以上,因此,砷渣来源主要为含砷有色金属的开采、选矿、冶炼、加工产业,在选冶流程和涉砷产品的生产和应用过程中形成砷污染。主要重有色金属精矿或矿物中的砷含量见表1-1。

表 1-1 主要重有色金属精矿或矿物中的砷含量^[4]

精矿或矿物	砷含量/%
铜精矿	0.19~1.88
铅精矿	0.46
锌精矿	0.34~0.625
锡精矿	0.5~1.65
锑精矿	0.09~0.16
高砷铜精矿	2.73
铅锑氧化矿	0.76~1.20
铅锌氧化矿	0.17
金锑矿	1~5
砷钴矿	50~55
砷钴镍矿	33.79

砷不溶于水,几乎无毒。雄黄、雌黄在水中溶解度很小,毒性很低。砷的氧化物和一些盐类绝大部分属高毒类物质。一般而言,无机砷的毒性较有机砷强;三价砷毒性较五价砷大,其中 As_2O_3 毒性最强^[5]。

砷中毒主要由砷化合物引起,砷化合物的毒性很大程度上取决于其在水中的溶解度。其中以毒性较大的 As_2O_3 中毒为多见,口服 0.01~0.05g 即可发生中毒,致死量为 0.76~1.95mg/kg。砷化物还可经皮肤或创面吸收而中毒。急性砷中毒症状有呕吐、腹痛、腹泻、神经麻痹、肌肉抽筋等。长期接触砷化物可引起慢性中毒,且能引发皮肤癌、膀胱癌和肺癌等。熔烧含砷矿石,制造合金、玻璃、陶瓷、印染、含砷医药和农药的生产工人和长期服用含砷药物均可引起砷中毒,饮水中含砷过高,可引起地方性砷中毒。

关于砷中毒事件,早在 1900 年英国曼彻斯特就因啤酒中添加含砷的糖,造成 6000 人中毒和 71 人死亡。1955~1956 年,日本森永奶粉公司因使用含砷中和剂(含 As_2O_3 达 25~28mg/L),引起 12100 余人中毒,130 人因脑麻痹而死亡。典型的慢性砷中毒事件是日本宫崎县吕久砷矿附近因土壤中含砷量高达 300~838mg/kg,致使该地区小学生慢性中毒。孟加拉国的砷污染更是被世界卫生组织称为“历史上一国人口遭遇到的最大的群体中毒事件”。2010 年,孟加拉国 7700 万人饮用水砷超标,首都达卡 20%的死者死因源于砷污染;智利含砷废渣堆存引起 Tocance 河水污染,使该地区 12%的学生受到损害威胁。中国湖南省常德市石门县鹤山村,1956 年国家建矿开始用土法人工烧制雄黄炼制砒霜,直到 2011 年企业关闭,已导致附近土壤和水体含砷量均超标。根据 2013 年 *Science* 杂志^[6]发布的中国砷污染预警模型估算,中国 1/3 的省市已出现了严重的地方性砷中毒。

砷污染主要来源于砷和含砷矿石的开采、选矿、冶炼、加工,煤炭燃烧,以及砷制品使用过程中产生的二次污染。砷污染物一旦进入环境,将通过化学过程和生物转化,以不同形态存在于水、土壤、植物、海洋生物和人体中,并且在各类砷化合物之间形成循环,对生态环境和人类健康产生持续影响^[7]。美国规定居民区大气中砷最高容许浓度为 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$;车间空气中砷化氢最高容许浓度为 $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$;饮水中砷最高容许浓度为 0.05mg/L,并建议达到 0.01mg/L;欧洲规定饮水中砷最高容许浓度为 0.2mg/L;苏联规定为 0.05mg/L(世界卫生组织的标准为 0.01mg/L);中国规定饮水中砷最高容许浓度为 0.04mg/L,地表水包括渔业用水为 0.04mg/L,居民区大气砷的日平均浓度为 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。全球砷矿资源探明储量中 70%集中在中国,使得我国成为世界上受砷污染最为严重的国家之一。

1.2 水体中砷污染特征及现状

据报道,全世界有数千万人面临着饮用水受砷污染的风险,这构成了一个重大的公共卫生问题^[8]。砷进入饮用水可能与含砷自然基岩的存在有关。在孟加拉国、印度的西孟加拉邦和中国的一些地区已经发现了这种含砷的基岩,所以在这些地方发生了许多砷污染对人类健康造成严重影响的事件^[9]。当含砷丰富的地热流体与地表水接触时可能发生地表水的砷污染。矿物的采、选、冶等人类活动几乎都会导致或加剧砷污染^[10]。地下水中砷污染主要归因于河床侵蚀导致的矿石和矿物溶解,也可能是一些地区的工业废水造成的^[11,12]。含砷矿物中与地下水砷污染相关的有砷酸盐、碱金属硫化物、雄黄、黄铁矿、砷黄铁矿和铁(氧)氢氧化物^[13]。砷从矿物中释放的机制多种多样,并受(生物)地球

化学过程影响：含砷硫化物的氧化、砷从氧化物和氢氧化物上解吸、还原性溶解、蒸发浓缩、被碳酸盐从硫化物中浸出及微生物导致的迁移^[14]。在地热活动区，地表水比地下水更容易受到砷污染，有证据表明增加地热能的使用可能会提高受影响地区砷暴露的风险^[15,16]。过去和现在的采矿活动仍是环境砷污染的重要来源。由于含金和含砷的矿物共存，在金矿开采活动中不可避免地活化了砷。其他主要的砷污染来源还包括砷煤的燃烧，含砷杀虫剂和防腐剂的使用^[17]。

世界卫生组织对饮用水中砷的推荐限量是 $10\mu\text{g/L}$ ，据此标准推算全球有超过 10 亿人口面临着砷污染风险，其中，超过 4.5 亿人口来自亚洲的发展中国家，接触的是砷浓度超过 $50\mu\text{g/L}$ 的饮用水。未污染的地表水及地下水中砷的典型浓度为 $1\sim 10\mu\text{g/L}$ 。有 70 余个国家的地下水中砷浓度超过了自然背景值，相应的浓度范围为 $0.5\sim 5000\mu\text{g/L}$ ^[18]。孟加拉国、印度西孟加拉邦等地和越南的大部分地区还依赖砷污染的地下水来灌溉农作物（如大米）^[19,20]。河流和湖泊中砷的自然浓度为 $0.15\sim 0.45\mu\text{g/L}$ ^[21]，但受到污染时砷的平均浓度可以达到 $0.8\mu\text{g/L}$ ^[22]。地热输入、蒸发和地下水污染是河流中砷浓度升高的主要原因，采矿活动也可能引起河流中砷浓度升高。例如，由于砷黄铁矿的开采和加工处理导致澳大利亚新南威尔士的摩尔河中砷的浓度从 $110\sim 600\mu\text{g/L}$ 增加到了 $13900\mu\text{g/L}$ ^[23]。尽管地热输入和采矿活动也会导致湖水中砷浓度增加，但相比于河流，湖水中的砷浓度相对较低。这可能因为砷在铁氧化物表面吸附^[24]或沉积在底部沉积物中^[25]。海水中砷的浓度低于 $2\mu\text{g/L}$ ^[26]。大西洋和太平洋深水域的砷浓度为 $1.0\sim 1.8\mu\text{g/L}$ ^[19]，太平洋近海岸的砷浓度为 $3.1\mu\text{g/L}$ ，澳大利亚南部沿海水域为 $1.1\sim 1.6\mu\text{g/L}$ ^[27]。河口水域的砷浓度比开放海域的海水更加均匀，河口水域的砷浓度可能受到工业和采矿废水及地热的影响。淡水和海水混合后的质量和盐度将影响在河口和大陆架溶解的砷浓度。

砷存在多种氧化态，三价和五价最常见。在环境中发现的砷具有多种化学形态，如甲基砷酸[MMA; $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$]、二甲基砷酸[DMA; $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$]、三甲基氧化砷[TMAO; $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$]、砷甜菜碱[AsB; $(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2\text{COOH}$]、砷胆碱(AsC)、砷糖(AsS)等^[28]。甲基砷化合物(MMA、DMA、TMAO)有时以较高的浓度存在于土壤中^[29]。砷的物种形态和化学价态取决于其存在基质的 pH 和氧化还原条件，同时又决定了砷的毒性大小。As(V)在氧化性水溶液中是稳定的，As(III)在还原性溶液中是稳定的^[22]。砷在厌氧的地下水中主要为 As(III)。地下水做为灌溉用水进入土壤时，As(V)可以被铁或锰的氧化物吸附固定以减少生物可利用性^[30]。在厌氧的土壤条件下，如在水淹的稻田中，砷主要表现为 As(III)且很容易溶解在土壤孔隙水(土壤溶液)中^[31]。As(III)和矿物表面的亲和力很小，所以 As(V)更容易吸附在矿物表面。因此，对含 As(III)的地下水及地表水采用氧化沉淀技术处理非常有效。自然界中广泛存在的植物及微生物能够对砷产生氧化或还原作用，因此，也有研究将生物处理技术用于处理土壤或地下水的砷污染。例如，Katsoyiannis 等^[32]研究了在地表水处理过程中 As(III)的细菌氧化过程和随后 As(V)被吸附到生物形成的锰氧化物上，肯定了细菌在 As(III)的氧化和活性氧化锰的形成中起着重要的作用。另外，有研究发现铁氧化细菌具有比锰氧化细菌更好的除砷效果^[33]。然而，针对砷污染严重的工业生产废水，如金属冶炼废水、酸性采矿废水及硫酸生产废水等，化学法往往更加快捷、有效，目前广泛采用的方法有硫化物沉淀法及中和铁盐沉淀法等^[34]。由于含砷生产废水一般在含有高浓度砷的同时还含有铜、铅、铬等有毒有害重金属，采

用化学处理法可以达到多种污染物的同时去除^[35]。但考虑到污染物的资源循环和再利用，共同去除并非最佳选择，针对性地回收将更具市场吸引力。针对砷含量高的工业生产废水开发砷产品回收技术将成为研究的焦点，也将是促进砷的闭路循环及减少环境砷污染的有效途径。

1.3 大气中砷污染特征及现状

1.3.1 大气中砷的来源

大气圈中砷的输入途径包括：①陆地火山喷发；②人类活动导致砷的释放，如冶炼、燃煤、燃油等；③陆地表面土壤圈中砷的低温挥发和土壤风蚀；④海洋挥发^[36,37]。火山爆发、含砷矿物风化等是大气中砷的重要天然来源，而有色金属冶炼、化石燃料燃烧以及含砷杀虫剂、除草剂、木材防腐剂的的大量使用等人为大气砷排放是天然排放量的3倍多^[38]。

由于进入大气中的砷会经降水与沉降最终进入水体或土壤，其在大气环境中的生命周期为7~10天，实际上有800~1740t保有量的砷存在于大气中。图1-1中给出了各圈层中砷的储量、浓度和各圈层之间的通量。其中人类活动导致的砷释放量最大，人为源向大气中排放的砷总量可以达到28070t/a，占总释放量的70%以上。在南北两个半球的空气中砷的分布并不均衡，其中北半球空气中砷的保有量为1480t，远大于南半球的260t，此差异与北半球更大的陆地面积和更为密集的高度工业化国家的排放有关^[36]。

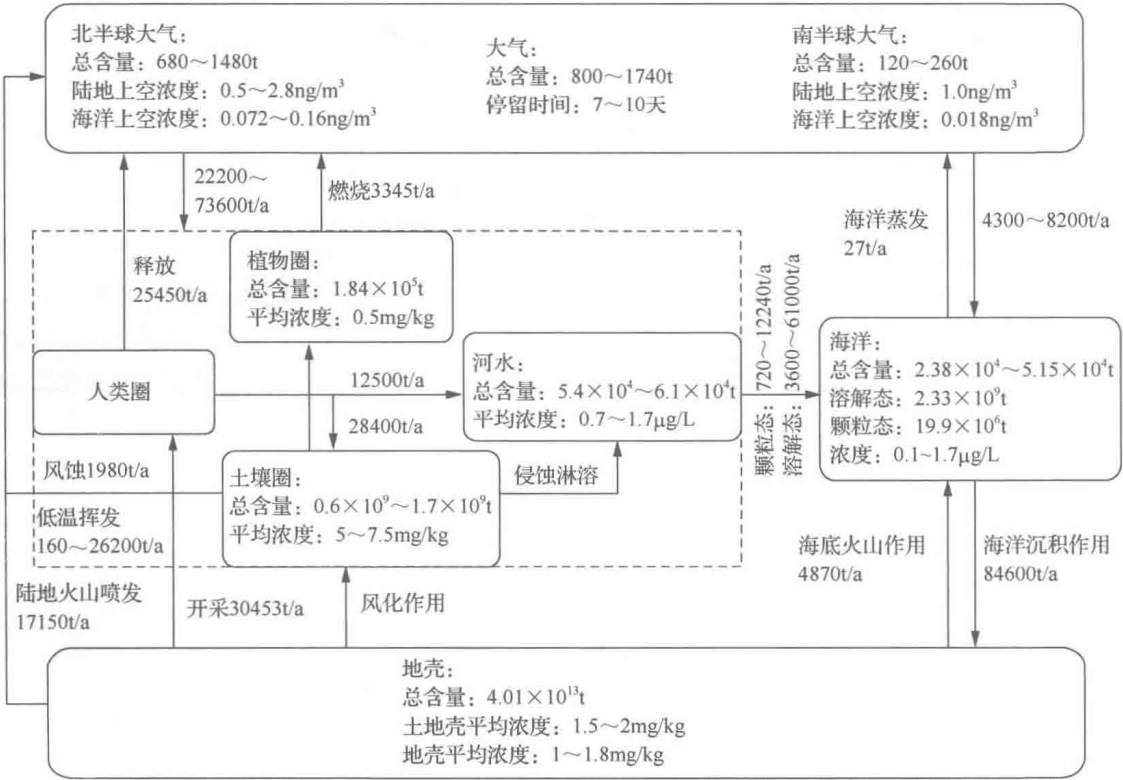


图 1-1 砷的地球化学

1. 天然来源

偏远区域大气中砷主要来自天然源，如火山爆发释放到大气的量约为 17150t/a，自然发生的森林大火、油料和木材燃烧释放量为 125~3345t/a，海洋释放到大气中的砷约为 27t/a，土壤微生物低温活动的释放量为 160~26200t/a^[19,36,39]。含砷矿物的风化侵蚀释放也是大气砷的另一个重要天然来源。环境中高砷矿物主要与硫共生，如雌黄(As₂S₃)、毒砂(FeAsS)、雄黄(AsS)、辉钴矿(CoAsS)、硫砷铜矿(Cu₃AsS₄)、红砷镍矿(NiAs)和砷黝铜矿(Cu₁₂As₄S₁₃)等，这些矿物受风化侵蚀作用，向大气释放约 1980t/a 的砷^[36,40]。自然界中，部分无机砷经微生物的甲基化过程释放到大气中，甲基化的产物如一甲基砷和二甲基砷，或进一步被生物转化为无机砷或氧化为具有挥发性的砷类化合物[AsH₃、CH₃AsH₂、(CH₃)₂AsH、(CH₃)₃As]，最终以气态形式进入大气^[41~43]。

2. 金属开采与冶炼

铜、镍、铅、锌矿石的冶炼是最重要的砷污染源，每年向全球大约排放 6200t 砷，其中 80%又是来自铜的冶炼^[44]。

3. 化石燃料的燃烧

砷的另一重要人为源是化石燃料的燃烧。砷是亲煤元素，其对煤中的有机或无机成分有很强的亲和性。在生煤和褐煤中，平均砷含量分别为 (9.0±0.8)mg/kg 和 (7.4±1.4)mg/kg，煤燃烧过程中砷元素会在高温下氧化为 As₂O₃，并挥发进入燃煤烟气，且温度越高，砷气化率越高。经计算，煤中砷约有 3.9%进入烟气^[36]。

4. 含砷化学品的使用

自 1890 年，在没有替代品出现的情况下，砷酸钠等无机砷化合物广泛用作除草剂。砷总用量大约为 8000t/a，由于砷的挥发性，大约有 3440t/a 挥发到大气中^[36,45]。在热处理含砷防腐剂的木材过程中，8%~95%的砷挥发进入大气等环境中，约有 150t/a 的砷经由防腐剂的使用进入大气环境中^[36]。表 1-2 为各行业向大气中排放砷的情况。

表 1-2 各行业向大气中排放砷的情况

行业	排放量/t	占比/%
炼铜	12080	43.0
炼铅	1430	5.1
炼锌	780	2.8
炼钢	60	0.2
煤燃烧	6240	22.2
木材燃烧	425	1.5
森林与草原退化	1920	6.8
牧草燃烧	1000	3.6

续表

行业	排放量/t	占比/%
除草剂	3440	12.3
木材防腐剂	150	0.5
玻璃生产	467	1.7
垃圾焚烧	78	0.3
合计	28070	—

1.3.2 大气中砷的存在形态及转化

砷位于元素周期表第五主族，价态包括+5(砷酸盐)、+3(亚砷酸盐)、0(砷)、-3(砷化氢)。环境中暴露的砷主要以 As(III) 或 As(V) 的形态存在。

砷的迁移主要通过风化作用、生物活动、火山爆发等自然活动以及人为活动而进行^[21,24,36]，而砷的主要运输途径是大气，大气中砷的转化由还原反应、氧化反应、甲基化反应等控制^[46]。

目前，大部分研究认为砷是通过富集在 PM2.5 上进行大气传输，因此对于大气砷迁移转化的研究主要集中在大气颗粒物(总悬浮颗粒物 TSP)、PM10 和 PM2.5 等)中的砷形态。大气颗粒物中的砷主要有以下几种存在形式：①形成难溶的砷酸盐(如砷酸钙、砷酸铝、砷酸铁等)而在大气颗粒物中沉积；②被大气颗粒物吸附，对砷起着缓冲作用；③吸附在大气颗粒物和其他金属难溶盐沉淀的表面；④存在于大气颗粒物的晶体结构中；⑤溶解在大气颗粒物溶液中成为水溶性砷^[47,48]。自 1975 年首次研究了大气颗粒物 PM>3 和 PM3 中有机砷和无机砷以来[未区分 As(III) 和 As(V) 的含量]，普遍认为颗粒物总砷中有机砷占比较高，达 20%。颗粒物中的砷主要以 As(III) 和 As(V) 的无机砷形态存在，其中由于氧化作用，As(V) 的占比在 70% 以上，或者存在极少量有机砷 MAA 和 DMA^[49~51]。砷氧化物或水溶性砷经过水解、析出附着在颗粒物表面，通过大气中微生物活动逐步转变为有机态的砷(一甲基砷、二甲基砷和三甲基砷)(图 1-2)。但目前检测出来的大气颗粒物中的有机砷是否来源于此过程依旧难以界定。因此，受限于检测手段，大气颗粒物携带的有机态砷的来源不是非常清晰，可能来源于甲基砷农药的应用、砷在大气迁移过程中的微生物甲基化或水和土壤介质中微生物甲基化释放的挥发性有机砷等^[43]。

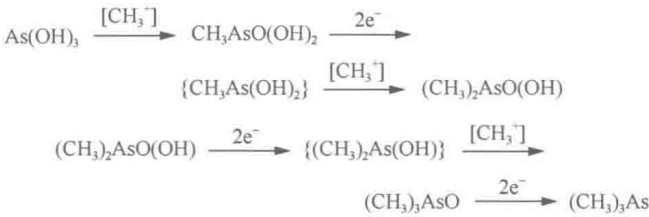


图 1-2 无机砷转为有机砷的过程

1.3.3 大气中砷污染现状

我国是有色金属大国，大部分的有色金属产量处于世界领先地位，而有色冶炼给大气带来了严重的砷污染。铜冶炼对大气的砷污染影响尤其巨大，铅锌冶炼也是另一个大气砷排放的来源。根据 2011 年的统计^[52]，我国 31 个省(自治区、直辖市)有色金属行业对大气砷的排放见表 1-3。

表 1-3 我国 31 个省(自治区、直辖市)有色冶炼行业未被捕集而直接排放的烟尘含砷量

地区	锌烟尘含砷/t	铅烟尘含砷/t	铜烟尘含砷/t	锑烟尘含砷/t	钨烟尘含砷/t	锡烟尘含砷/t	总计/t
北京	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
天津	0.00	0.00	1.27	0.00	0.00	0.00	1.27
河北	0.00	0.00	1.30	0.00	0.00	0.00	1.30
山西	0.01	0.00	22.42	0.00	0.00	0.00	22.42
内蒙古	6.10	9.66	54.54	0.00	0.05	0.00	70.35
辽宁	3.74	6.13	13.43	0.00	0.00	0.00	23.29
吉林	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.26
黑龙江	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.25
上海	0.00	0.00	7.14	0.00	0.00	0.00	7.14
江苏	0.00	0.00	38.26	0.00	0.00	0.00	38.26
浙江	0.29	0.00	15.05	0.00	0.00	0.00	15.34
安徽	0.02	7.15	70.89	0.00	0.01	0.00	78.08
福建	0.22	1.38	4.80	0.00	0.08	0.00	6.48
江西	0.03	13.45	136.62	0.04	1.25	0.53	151.93
山东	0.00	0.00	48.17	0.00	0.00	0.00	48.17
河南	1.42	50.81	6.24	0.00	0.19	0.00	58.66
湖北	0.00	0.00	46.59	0.00	0.02	0.00	46.61
湖南	22.05	130.52	0.00	7.30	1.23	4.20	165.30
广东	1.79	8.49	0.00	0.00	0.05	0.00	10.33
广西	3.50	14.80	0.00	0.44	0.07	0.87	19.68
海南	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
重庆	0.00	2.40	5.72	0.00	0.00	0.00	8.12
四川	4.39	0.00	2.83	0.00	0.00	0.00	7.22
贵州	0.18	0.76	0.07	0.02	0.00	0.00	1.03
云南	5.97	22.17	56.38	0.15	0.06	2.85	87.58
西藏	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.45
陕西	4.66	7.61	0.71	0.00	0.00	0.00	12.98
甘肃	2.31	3.34	108.60	0.07	0.00	0.00	114.32
青海	1.22	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.22
宁夏	0.00	1.04	0.00	0.00	0.00	0.00	1.04
新疆	0.04	2.19	6.02	0.00	0.00	0.00	8.26
总计	57.94	282.90	648.02	8.02	3.01	8.45	1008.34