

重金属的环境分析与评价

康艳红 陈秋颖 田 鹏 ◎编著



科学出版社

重金属的环境分析与评价

康艳红 陈秋颖 田 鹏 编著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书结合环境中重金属存在的特性,系统介绍了大气、水、土壤环境中重金属的来源、采集方法、检测方法、环境评价方法和研究方法。针对重金属分析应优先采用国际、国内标准中规定的规范方法,本书提供了较全面的标准规范,并收集和查阅了普遍使用的方法和研究成果,比较了各种重金属分析和评价方法的优缺点。

本书可供高等院校、科研院所化学类、环境类、分析检测等相关专业的教师和研究生使用,还可供环境监测、研发、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

重金属的环境分析与评价 / 康艳红, 陈秋颖, 田鹏编著. —北京: 科学出版社, 2019.6

ISBN 978-7-03-061440-7

I. ①重… II. ①康… ②陈… ③田… III. ①重有色金属—环境分析化学 ②重有色金属—环境生态评价 IV. ①X132

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 108705 号

责任编辑: 朱 丽 李明楠 付林林 / 责任校对: 杜子昂
责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 蓝正设计

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>

北京建宏印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 6 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2019 年 6 月第一次印刷 印张: 15 1/4

字数: 305 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

当今，环境问题日益严重，特别是重金属污染。工业生产、建筑施工、道路交通、燃料燃烧等各种人类活动都可能向环境中释放重金属。重金属污染普遍具有不可降解、生物富集、持久毒性的特征。环境中的重金属是向生态系统输入和富集的重要外源因子之一，一旦进入生态系统就成为永久性潜在污染物，只能发生价态或状态的改变，从一种形式转化成另一种形式，不同形态的重金属元素的毒性也表现出很大的差异。因此，环境中重金属的环境效应和风险评价对改善环境质量具有一定的意义。

针对重金属的检测和分析方法很多，但每种方法都有各自的利弊和适用条件，同一样品由于前处理、检测、评价方法不同，对结果造成很大的差异。此外，环境样品稳定性差、成分复杂、干扰大，含有的重金属有些属于微量或痕量范围，相对准确地获得重金属的分析数据，是保证后续工作的前提，也是环保工作者和科研人员面临的重难点问题。

本书系统介绍了大气、水体、土壤环境中重金属的来源、存在形式、采集方法、检测方法、环境评价方法和研究方法。全书共分五章，内容包括环境中重金属的来源与行为、大气环境中重金属的研究方法、水环境中重金属的研究方法、土壤环境中重金属的研究方法，以及重金属的环境效应与风险评价。针对重金属分析应优先采用国际、国内标准中规定的规范方法，本书提供了较全面的标准规范，也广泛查阅和收集了普遍使用的方法和研究成果，比较了各种方法的优缺点，提出了方法的适用性。一方面在内容安排上尽量做到言简意赅、科学实用，便于读者系统地学习和掌握；另一方面，也尽量考虑各章节的独立性和完整性，便于有一定经验的读者集中学习需要的部分，以节约时间。

全书由沈阳师范大学康艳红副教授负责编写、统稿和主审，主要参与编写人员有康艳红副教授、陈秋颖副教授、田鹏教授。在编写过程中曹中秋教授等同仁鼎力支持，并提出了宝贵的修改意见，在此表示感谢。沈阳师范大学化学化工学院研究生于洁、杨俏、敖思奇承担了文献资料收集、整理、绘图等工作，一并表示谢意。本书的出版得到了沈阳师范大学“2014年度学术文库专著资助出版项目”的资金支持，深表感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在疏漏和不妥之处，欢迎读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 环境中重金属的来源与行为	1
1.1 大气中的重金属	2
1.1.1 大气颗粒物中重金属的行为特征	2
1.1.2 大气颗粒物的性质	4
1.1.3 大气颗粒物的分类	4
1.1.4 大气颗粒物中重金属的主要来源	8
1.1.5 大气颗粒物的迁移与转化	12
1.1.6 大气颗粒物对环境的影响	16
1.1.7 大气重金属的控制策略	18
1.2 水体中的重金属	19
1.2.1 水体中重金属的来源	19
1.2.2 水体中重金属的迁移与转化	21
1.3 土壤中的重金属	27
1.3.1 土壤的组成	27
1.3.2 土壤的性质	27
1.3.3 土壤重金属污染的特点	31
1.3.4 土壤中重金属的主要来源	31
1.3.5 重金属在土壤中的迁移与转化	35
参考文献	40
第 2 章 大气环境中重金属的研究方法	42
2.1 大气中重金属样品的布点与采样	42
2.1.1 大气颗粒物布点与采样的规范方法	42
2.1.2 点位布设的一般原则和方法	43
2.1.3 大气颗粒物的采样方法	44
2.1.4 颗粒物中重金属采样应注意的问题	47
2.2 大气颗粒物中重金属的检测方法	48
2.2.1 大气颗粒物中重金属检测的规范方法	48
2.2.2 大气颗粒物中重金属的直接检测方法	50

2.2.3 大气颗粒物中重金属的间接测量方法	56
2.2.4 大气颗粒物中重金属的在线检测方法	65
2.3 重金属相关的环境空气质量标准	67
2.4 大气中重金属的研究方法	68
2.4.1 大气中常见金属的背景值研究	68
2.4.2 大气颗粒物的单颗粒分析	69
2.4.3 大气颗粒物中重金属的形态分析	73
2.4.4 大气颗粒物中重金属的化学种态(价态)分析	77
2.4.5 污染源解析	78
参考文献	86
第3章 水环境中重金属的研究方法	89
3.1 水环境中重金属的布点与采集	89
3.1.1 水环境中重金属的布点与采集的规范方法	89
3.1.2 采样点位的布设	90
3.1.3 水样的采集与保存	93
3.1.4 底质样品的采集	96
3.2 水体中重金属的检测方法	97
3.2.1 水体中重金属检测的规范方法	98
3.2.2 水样的前处理	100
3.2.3 光谱学检测方法	105
3.2.4 比色法	106
3.2.5 电化学法	106
3.2.6 水体中重金属的在线监测方法	111
3.3 重金属水环境质量标准	112
3.3.1 地表水环境质量标准	113
3.3.2 海水水质标准	114
3.4 水体中重金属的研究方法	114
3.4.1 水体中重金属的背景值研究	114
3.4.2 水环境基准研究	115
3.4.3 水体中重金属的存在形态研究	118
3.4.4 水体颗粒物对重金属的吸附-解吸特性研究	120
3.4.5 水体中重金属的配合作用	125
3.4.6 氧化还原条件的影响	127
3.4.7 水体中重金属的数学模型研究	130
参考文献	134

第4章 土壤环境中重金属的研究方法	136
4.1 土壤中重金属的布点和采集	136
4.1.1 土壤中重金属的布点和采集的规范方法	136
4.1.2 土壤监测点位布设方法	136
4.1.3 土壤样品的采集数量	137
4.1.4 土壤样品的采集方法	138
4.1.5 土壤样品的保存	138
4.2 土壤中重金属的检测方法	139
4.2.1 土壤中重金属检测的规范方法	139
4.2.2 直接检测方法	141
4.2.3 间接检测方法	143
4.3 土壤环境质量标准	156
4.4 土壤中重金属的研究方法	157
4.4.1 土壤中重金属的背景值研究	157
4.4.2 土壤中重金属的环境容量研究	160
4.4.3 土壤中重金属的有效态研究	161
4.4.4 土壤颗粒对重金属的吸附-解吸特性研究	167
4.4.5 重金属在土壤中的氧化还原特性研究	168
4.4.6 重金属在土壤中的迁移转化规律研究	172
4.4.7 土壤中重金属污染的修复技术	176
参考文献	181
第5章 重金属的环境效应、污染评价与环境风险评价	185
5.1 重金属的环境效应	185
5.1.1 大气中重金属的环境效应	185
5.1.2 水体中重金属的环境效应	186
5.1.3 土壤中重金属的环境效应	188
5.2 重金属的污染评价	190
5.2.1 大气降尘重金属污染评价	190
5.2.2 河流水体重金属污染评价	192
5.2.3 土壤和沉积物重金属污染评价	196
5.3 重金属的环境风险评价	199
5.3.1 重金属的健康风险评价	199
5.3.2 重金属的生态风险评价	208
参考文献	228

第1章 环境中重金属的来源与行为

地球环境是一个由大气、水体、土壤、岩石和生物等圈层组成的多介质系统。重金属是地壳的构成元素，在地球的岩石圈、大气圈、水圈、土壤圈和生物圈之间迁移循环。重金属在环境介质中的迁移转化过程可通过图 1-1 进行具体的描述。

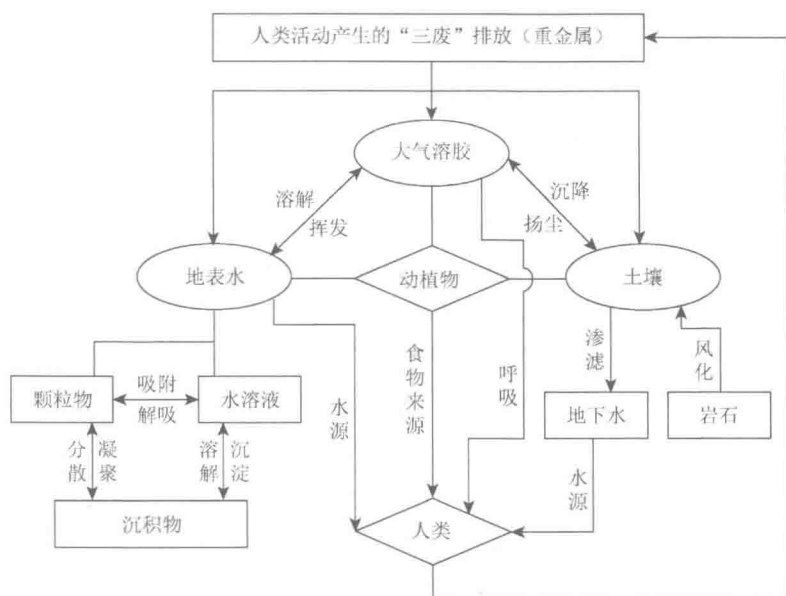


图 1-1 重金属在环境介质中的迁移转化过程

除铁、锰等常见金属外,重金属在环境各圈层中的阈值常低于钠、钾、钙、镁、铝等轻金属。重金属原义是指相对密度大于 5 的金属,目前,各领域对重金属尚没有严格的统一定义。化学上根据金属的密度把金属分为重金属和轻金属,将密度在 $4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上的金属称为重金属,主要包括天然金属元素从原子序数 22 (钛) 至 94 (钷) 的 58 种金属元素 (6 种碱金属元素、碱土金属元素和钷除外)*。在工业上进行元素分类时,上述重金属元素有的属于稀土金属,有的属于难熔金属,有的属于贵金属,最终划归为重金属的有 10 种元素:铜、铅、锌、锡、镍、钴、锑、汞、镉和铋。在环境污染方面所说的重金属主要是指汞、镉、铅、铬及半金属砷、硒等

* 作者查阅多方资料,因化学上重金属和轻金属的分类亦没有明确统一的说法,此处根据多数划分方法为依据。

生物毒性显著的重元素, 尽管锌、铜、锰、钴、钼、锡、钒、镍等重金属是生命活动所必需的微量元素, 但几乎所有的金属元素超过一定浓度都对人体产生毒副作用, 从这一角度, 一些学者在研究中把铜、锌、锡、镍、钴、锑、铊、钒、钼、钡、锰等重金属元素及铍、硼、铝等一些非重金属元素都涵盖在重金属范畴。

重金属元素的不同形态在环境中表现出的性质差异很大, 某种重金属元素对生物究竟有利还是有害, 不仅在于该元素的总浓度, 还在于该元素在环境中存在的具体化学形态, 元素的化学形态对它的毒性起决定性作用。

人类活动进入环境中的重金属物质经过挥发、沉降、扩散、弥散、吸附、解吸等传输过程, 在一系列的物理、化学、生物等作用下发生迁移转化, 最后在各个环境介质圈层之间达到动态平衡。

1.1 大气中的重金属

1.1.1 大气颗粒物中重金属的行为特征

早在 3000 年前我国就有关于大气降尘的记录, 但对污染因子的测量开始于 20 世纪。空气中的重金属虽然能以气溶胶、粉尘或蒸气的形式存在, 但主要存在于大气颗粒物中, 是大气颗粒物的重要组成部分之一。虽然不同来源、不同形成条件等造成不同国家和地区的大气颗粒物中所含重金属的种类和含量有差异, 但普遍具有以下行为特征。

1) 元素特性

从元素种类和含量来看, 主要有 Fe、Ca、Mg、Si 等地壳元素和 Pb、Cu、As、Cd、Zn、Hg 等污染元素。总体上, 中国大气颗粒物中对人体有害的 Pb、Cd、As、Cu、Zn 等污染较严重, 而 Cr、Mn、Co、Ni 等污染较轻。

2) 时间分布特征

受污染源排放和气象条件等多种因素的影响, 不同季节存在明显差异。季节变化特征总体呈现冬季>秋季>春季>夏季的特点(姚琳等, 2012)。于燕等(2003)对西安市大气颗粒物分别在采暖期和非采暖期进行样品采集, 并对其中的 Pb、Mn、Cd、Ni、Cr 等重金属的含量进行分析, 发现这些重金属的含量在采暖期明显高于非采暖期, 说明西安市燃煤取暖是重金属含量增加的主要原因。薛国强等(2014)利用离子色谱技术对南京市市区和北郊颗粒物中的水溶性无机离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})进行了为期一年的分析测定, 分析了其粒径分布、浓度组成和季节变化特征。结果表明, 这十种水溶性离子的浓度值对南京市颗粒物贡献率最高达 56%, 其中主要二次离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 均存在明显的季节变化特征: 春冬季>夏秋季。

受光照和逆温等条件的影响,大气颗粒物质量浓度的日变化也表现出一定的特征。早晨通常比中午和晚上浓度高,这可能是逆温现象造成近地层大气中的污染物无法流动(马敏劲等,2018)。李晓和杨立中(2004)对成都市东郊大气颗粒物的日变化研究表明:总悬浮颗粒物(total suspended particulate, TSP)浓度及Pb、Cd、Hg、As浓度日变化规律呈“双峰型”,浓度峰值出现在5:00~9:00、17:00~21:00两个时段,其变化原因与人类活动和生产活动、大气对流活动、湍流活动和降水等因素有关。何俊杰等(2014)在灰霾天气下对广州市不同粒径的颗粒物进行观测分析,并采用离子色谱方法测定 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 11种水溶性离子的含量,结果表明: SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 三种主要的二次离子最高占总水溶性离子的76%,且更易分布在细颗粒物中。其日变化: SO_4^{2-} 为白天大于夜间, NO_3^- 为夜间大于白天, NH_4^+ 为白天略大于夜间。

3) 空间分布特征

空间分布上,北方燃煤城市大于南方城市,城市内部一般工业区>交通区>居民区>郊区。杨水秀(2002)对贵阳市大气降尘中重金属含量的空间变化研究表明,重金属含量由高到低排序为工业区>商业区>混合区>清洁区。陶俊等(2003)对重庆市主城7区的大气颗粒物重金属含量分布的研究也发现,重金属含量的变化与人类活动有密切关系,在人群密集区和工业活动频繁的区域重金属含量明显高于其他区域,说明了城市重金属污染主要源于人为因素。

4) 粒度分布特征

几乎所有的研究都显示,重金属元素(Pb、Zn、Cd、Cu、Ni、As、V等)在不同粒径颗粒物中均有不同程度的富集。大气颗粒物中的金属总体上表现出在细粒子($<2\mu\text{m}$)中浓度高,75%~90%的重金属富集在 PM_{10} 上,粒径越小,金属含量越高,对人类健康威胁越大。重金属化学形态分布与粒径的关系各有其独自特征。例如,地壳元素Si、Fe、Ca、Mg等一般以氧化物形式存在于粗颗粒中,Zn、Cd、Ni、Pb等元素则大部分存在于细颗粒中,总体上都表现为粒径越小,环境活性越大(赵朕等,2017)。

5) 来源特征

大气颗粒物中的重金属来源广泛、情况复杂。工业生产、建筑施工、道路交通、燃料燃烧等多种人类活动都能向大气中释放重金属,这些污染源排放的含重金属的颗粒物在一定的气象条件下又进行着迁移转化,形成二次颗粒物,在污染本质上表现为互为源汇的特点。

6) 协同催化特征

大气重金属污染物具有协同催化作用。除颗粒物中重金属本身发生化学变化外,还能催化氧化众多大气圈中的化学物质,催化大气有机物的光化学反应,影

响大气污染物的转化,与持久性有机污染物(POPs)的协同作用还可以产生很强的协同毒理作用,危害人体健康等。

7) 毒性特征

重金属污染普遍具有不可降解、生物富集、持久毒性的特征。大气中的重金属经干、湿沉降被转移到水和土壤环境中,将成为永久性潜在污染物,只能从一种价态转变为另一种价态,或一种形式转变为另一种形式,而元素本身不能被微生物降解。而诸多重金属如镉、铬、镍等均具有致癌性,最终通过直接摄入或生物食物链传递方式危害人类健康。

1.1.2 大气颗粒物的性质

大气颗粒物有成核作用、黏合、吸着和电性等重要的表面性质。其中,成核作用是指过饱和蒸气在颗粒物表面上形成液滴的现象,对半径小于 $1\mu\text{m}$ 颗粒物效率较高,特别是具有吸湿性和可溶性的颗粒物更明显,如海盐、硫酸盐、硝酸盐颗粒等。由于大气颗粒物粒径小、比表面积大、具有表面能,特别是粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒,它们靠布朗运动扩散,相互碰撞彼此黏合或在固体表面黏合凝聚成较大的颗粒,最终达到沉降粒径。相同组成的液滴在相互碰撞时也可能凝聚,固体粒子黏合的可能性随粒径的降低而增加,黏合程度与颗粒物及其表面的组成、电荷、表面膜组成(水膜或油膜)及表面的粗糙度有关。如果气体或蒸气溶解在颗粒物中,称为吸收,若吸附在颗粒物表面上,则称为吸着。涉及化学作用的吸着称为化学吸附作用。当离子在颗粒物表面上黏合时,可获得负电荷或正电荷,大气颗粒物上的电荷可以是正的也可以是负的,由于颗粒物带有电荷这一性质,可以利用静电除尘法去除烟道气中的颗粒物。

1.1.3 大气颗粒物的分类

大气颗粒物的分类方法有多种。按来源,大气颗粒物分为天然来源和人为来源两种,天然来源包括地面扬尘、海洋溅沫、雾霭、花粉孢子、火山灰等,人为来源主要是燃料燃烧产生的烟尘、工业粉尘、机动车尾气等。按颗粒物的形成过程,大气颗粒物分为一次颗粒物和二次颗粒物,由污染源直接排入环境中的固态或液态颗粒物,称为一次颗粒物,大气中某些污染物组分之间,或污染组分与大气成分之间发生反应(主要是化学反应)而产生的颗粒物,称为二次颗粒物,其化学组成更为复杂,其中无机盐(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+)和碳组分与人类活动相关性较大。大气颗粒物按其在空气中的悬浮性及在重力作用下的沉降特性,可简单地分为总悬浮颗粒物(粒径通常在 $100\mu\text{m}$ 以下)、降尘(粒径大于 $10\mu\text{m}$)和飘

尘（粒径小于 $10\mu\text{m}$ ）。按颗粒物的化学组成，可以将大气颗粒物划分为无机颗粒物和有机颗粒物两大类，一般将只含有无机成分的颗粒物称为无机颗粒物，如硫酸盐、硝酸盐颗粒物及无机碳等，而将含有有机成分的颗粒物称为有机颗粒物。有机颗粒物种类繁多，已检测到的主要有烷烃、烯烃、芳烃和多环芳烃等各种烃类。光电显微镜下的大气颗粒物如图 1-2 所示。

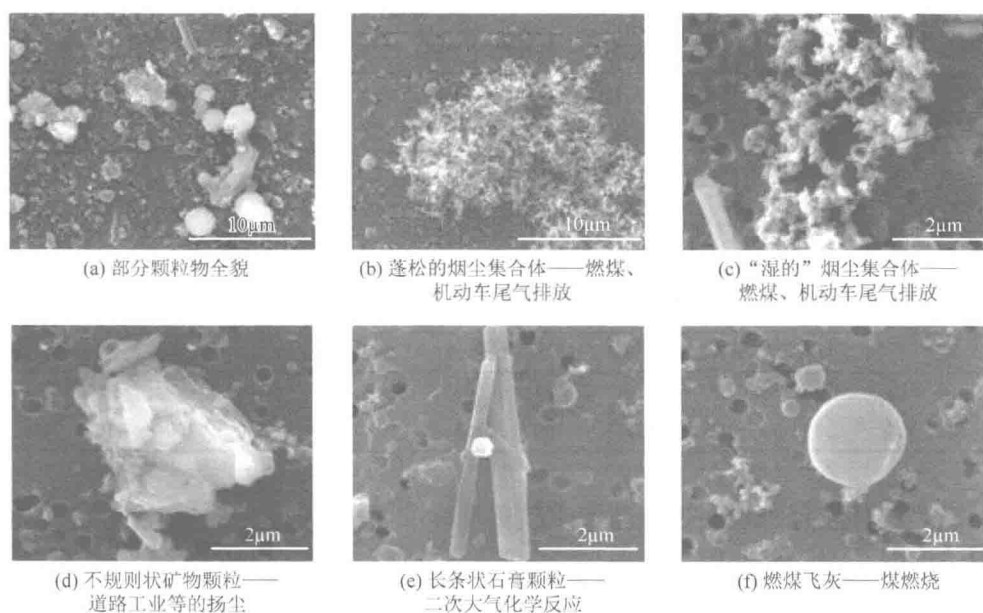


图 1-2 大气颗粒物的微观形貌（人民网，2016）

在科学研究中，常按颗粒物的大小（粒径）进行分类，实际上大气中的粒子形状很不规则，为了方便研究和表达，实际工作中普遍采用有效直径来表示，最常用的是空气动力学直径，表示符号为 D_p ，定义为与所研究粒子具有相同终端降落速度的、密度为 $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的球体直径，可由式 (1-1) 求得：

$$D_p = D_g K \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}} \quad (1-1)$$

式中， D_g 为几何直径； ρ_p 为忽略了浮力效应的粒密度； ρ_0 为参考密度， $\rho_0 = 1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ； K 为形状系数，当粒子为球形时， $K = 1.0$ 。

美国环境保护署（EPA）于 1971 年第一次发布可吸入颗粒物（particulate matter, PM）的标准（最新标准制定于 2006 年 9 月），将可吸入颗粒物分为两类：一类是细颗粒物（fine particles），空气动力学直径 $D_p \leq 2.5\mu\text{m}$ ，简称 $\text{PM}_{2.5}$ ；另一类是可吸入颗粒物（inhalable coarse particles）， $2.5\mu\text{m} < D_p \leq 10\mu\text{m}$ ，简称 PM_{10} 。其中， $\text{PM}_{2.5}$ 允许标准为 24h 平均浓度 $\leq 35\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，年平均浓度 $\leq 15\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ；

PM₁₀ 允许标准为 24h 平均浓度≤150μg·m⁻³，年平均浓度标准暂无规定。目前，一些国家、地区和国际机构规定了环境空气中颗粒物 PM_{2.5}、PM₁₀ 的浓度限值，见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 不同国家、地区和国际机构空气质量中 PM_{2.5} 浓度限值 （单位：μg·m⁻³）

指标	WHO				中国		欧盟	美国	日本	澳大利亚
	目标 1	目标 2	目标 3	指导值	一级	二级				
年平均	35	25	15	10	15	35	25	15	15	8
24h 平均	75	50	37.5	25	35	75	—	35	35	25

注：WHO：世界卫生组织，World Health Organization

表 1-2 不同国家、地区和国际机构空气质量中 PM₁₀ 浓度限值 （单位：μg·m⁻³）

指标	WHO				中国		欧盟	美国	瑞典	巴西	英国
	目标 1	目标 2	目标 3	指导值	一级	二级					
年平均	70	50	30	20	40	100	40	—	20	50	40
24h 平均	150	100	75	50	50	150	50	150	100	150	50

美国环境保护署的国家环境空气质量标准（National Ambient Air Quality Standards, NAAQS）1978 年首次制定 Pb 标准，1987 年实施 PM₁₀ 标准，1997 年发布 PM_{2.5} 标准并在 2006 年进行了修订。美国、德国、英国、欧盟等发达国家和地区的平均浓度限值为 40~100μm·m⁻³，主要集中在 40μm·m⁻³，24h 平均浓度限值为 60~200μm·m⁻³，主要集中在 80μm·m⁻³。欧盟、印度等国家和地区 PM₁₀ 的年平均浓度限值主要为 40~65μg·m⁻³，世界其他各国 PM₁₀ 的 24h 平均浓度限值一般为 50~150μg·m⁻³。WHO 的年和 24h PM_{2.5} 平均浓度指导值分别为 10μg·m⁻³ 和 25μg·m⁻³，PM₁₀ 平均浓度指导值分别为 20μg·m⁻³ 和 50μg·m⁻³。WHO 分析了世界各国的研究结果后认为，发达国家城市中 PM_{2.5} 与 PM₁₀ 浓度的比例通常在 50%~80%，对于发展中国家的城市，PM_{2.5} 与 PM₁₀ 浓度具有代表性的比例为 50%。我国国家环境保护部（现生态环境部）于 2012 年颁布了《环境空气质量标准》（GB 3095—2012），参照 WHO 过渡期目标和空气质量指导值，规定从 2016 年开始我国 PM_{2.5} 一级标准年和 24h 平均浓度限值分别为 15μg·m⁻³ 和 35μg·m⁻³，与国际上发达国家的标准下限值一致，二级标准年和 24h 平均浓度限值分别为 35μg·m⁻³ 和 75μg·m⁻³；PM₁₀ 一级标准年和 24h 平均浓度限值分别为 40μg·m⁻³ 和 50μg·m⁻³，二级标准年和 24h 平均浓度限值分别为 100μg·m⁻³ 和 150μg·m⁻³。

1978 年，Whitby 等依据大气颗粒物表面积与粒径分布的关系，得到了三种不同类型的粒度模，即 Aitken 核模（Aitken nuclei mode, D_p≤0.05μm）、积聚模

(accumulation mode, $0.05\mu\text{m} < D_p < 2\mu\text{m}$) 和粗粒子模 (coarse particle mode, $D_p > 2\mu\text{m}$), 并用它来解释大气颗粒物的来源与归宿。Aitken 核模和积聚模的粒子合称为细粒子, 粗粒子模的粒子称为粗粒子。图 1-3 为大气颗粒物三模态典型示意图。

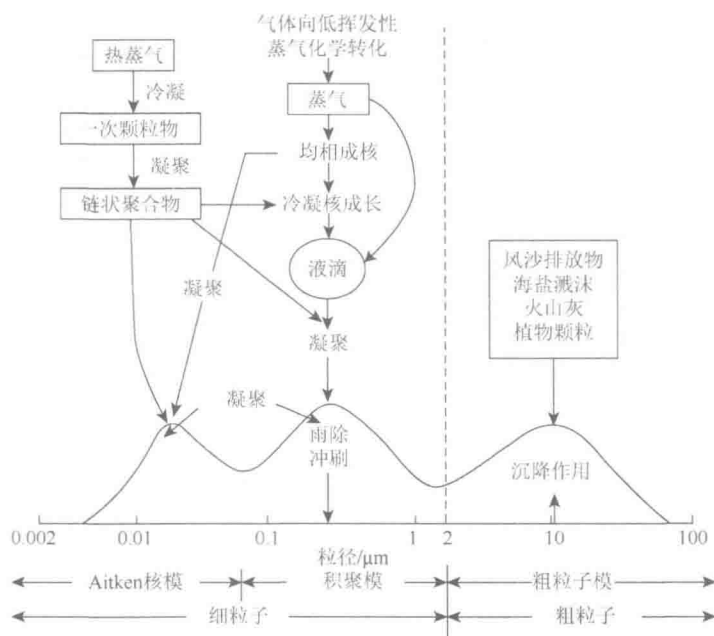


图 1-3 气溶胶的粒度分布及其来源 (Whitby 等, 1978)

从图 1-3 中可以看出, Aitken 核模主要来源于燃烧过程所产生的一次颗粒物, 以及气体分子通过化学反应均相成核而生成的二次颗粒物, 所含重金属成分是由污染源排放和颗粒物形成过程决定的, 如动力发电厂由于燃煤及石油而排放出来的颗粒物, 含有铍、镍、钒等的化合物; 市政焚烧炉会排放出砷、铍、铬、铜、铁、汞、镁、锰、镍、铅、镉、钛、钒和锌等的化合物, 汽车尾气中则可能含有铅 (四乙基铅曾用于汽油的防爆剂)。Aitken 核模粒径小、数量多、表面积大且很不稳定, 易于相互碰撞凝结成大粒子而转入积聚模, 也可在大气湍流打散过程中很快被其他物质或地面吸收而去除。积聚模主要由 Aitken 核模凝聚或通过热蒸气冷凝再凝聚而长大, 这些颗粒物多为二次颗粒物, 其中主要为硫酸盐, 还含有硝酸盐、铵盐等。硫酸主要是由污染源排放出来的 SO_2 经液相或气相氧化后形成 SO_3 溶于水而生成的, 硫酸再与大气中的 NH_3 化合而生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 颗粒物。硫酸也可以与大气中其他金属离子化合生成各种硫酸盐颗粒物。 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 对降低能见度的贡献率最大, 含量增加会降低大气的能见度。粗粒子多由机械过程

所产生的扬尘、液滴蒸发、海盐溅沫、火山灰和风沙等一次颗粒物构成，非污染大气中主要含有硅、铁、铝、钠、钙、镁、钛等 30 余种元素，与地壳组成元素十分相近。由上述各种模粒子形成过程可看出，细粒子与粗粒子之间一般不会相互转化，图 1-4 也充分证明了这两种粒子的化学组分完全不同。

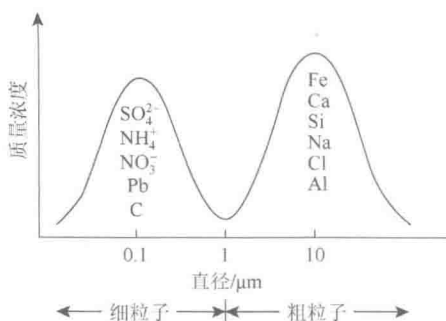


图 1-4 化学元素在粗粒子和细粒子中的分布（戴树桂，2006）

1.1.4 大气颗粒物中重金属的主要来源

大气颗粒物中重金属的来源包括天然源和人为源两大类。尽管从世界范围来看，天然源产生的污染物总量并不小，但在城市或工矿区，人为因素造成的重金属排放仍占主要地位。天然源如火山喷发、地面扬尘、森林火灾等。火山灰除主要由硅和氧组成的粉末外，还含有一些如锌、镉、硒、锰和铁等金属元素的化合物。地球在形成过程中地质条件的差异，造成一些区域重金属土壤背景值（或本底值）过大，扬尘的成分主要是该地区的土壤粒子。人为源主要来自工业生产、燃料燃烧、工矿区作业、机动车尾气等产生的气体和粉尘。大气中的重金属镉、铬、铅、汞、镍、铜来源于人类活动的数量远大于它们的自然源输入量。各城市地表颗粒物的重金属污染代表性元素各不相同，重金属含量的差异性和相似性可以在一定程度上反映问题，但未必可以有效地揭示导致该结果的自然、人为因素。

1. 工业生产

国务院于 2011 年 2 月批复了首个“十二五”专项规划——《重金属污染综合防治“十二五”规划》（以下简称《规划》），《规划》的防治对象主要为铅、汞、镉、铬、砷等生物毒性强且污染严重的重金属元素，以及铊、锰、铋、镍、锌、锡、铜、钼等重金属；《规划》防控的五大重点行业为有色金属矿（含伴生矿）采选业、有色金属冶炼业、含铅蓄电池业、皮革及其制品业、化学原料及化学制品制造业。

2015年,工业烟(粉)尘排放量1232.6万t,占全国烟(粉)尘排放总量的80.1%。排放量位于前3位的工业行业依次为黑色金属冶炼及压延加工业,非金属矿物制品业,电力、热力生产和供应业,见表1-3。

表 1-3 重点行业烟(粉)尘排放情况 (单位:万t)

年份	合计	黑色金属冶炼及压延加工业	非金属矿物制品业	电力、热力生产和供应业
2011	700.9	206.2	279.1	215.6
2012	659.3	181.3	255.2	222.8
2013	722.6	193.5	258.8	270.3
2014	964.1	427.2	264.5	272.4
2015	825.2	357.2	240.3	227.7

2. 煤及其利用过程

煤是开发利用量最大的化石燃料,用煤量大的部门有火力发电、冶金、化工、机械、轻工和建材等,煤在燃烧和其他利用过程中向环境中释放重金属等有害元素,其种类和数量与燃料的品种、燃烧方法及除尘净化设施有关(唐修义,2004)。至今真正被证实来自煤的有害微量元素并造成环境污染的事例并不多。已有事例都发生在两种情况下,一是燃用的煤里有某种有害元素含量特别高,超过一般煤中的含量,如曾经发生在黔西南的砷中毒;二是燃烧方式落后,没有排烟防尘措施,如曾经发生在鄂西到陕南一带的氟中毒和硒中毒,被当地居民用作燃料的富含氟和硒的“石煤”不是煤,而是炭质泥岩。

大多数研究煤中微量元素的目都是讨论环境效应问题。很早人们就注意煤中哪些微量元素对环境可能产生影响。2000年,Swaine等根据元素本身的毒性和已发生过的污染事例提出需要重视的元素有26种,分3组,其环境影响依次减小:

(1) As、Cd、Cr、Hg、Pb、Se。

(2) B、Cl、F、Mn、Mo、Ni、Be、Cu、P、Th、U、V、Zn。

(3) Ba、Co、I、Ra、Sb、Sn、Tl。

煤采出后如果长时间堆放在露天环境中将引起煤的风化。风化作用可使煤中部分元素释放。据冯新斌等(1999)所做逐级化学提取试验,在表生条件下贵州省二叠纪煤中部分元素具有不同强度的活性。Hg、As、Se、Cd和Cu的活性较强,长期风化作用中这5种元素能释放出来进入环境的总量占原煤含量的63.3%~93.5%;Zn的活性次之,约占46.6%;Tl、Cr和Ni的活性较差,只占19.7%~25.7%。元素在表生条件下的活性取决于元素的载体是否容易风化。硫化物、碳酸盐、有机组分易风化,其所含微量元素的活性必定强,而赋存在硅酸盐内的微量元素则

很稳定。硫化物本身不仅易风化，产生的硫酸还将促使煤中的矿物和围岩中微量元素析出。

燃煤排放出来的硫、氮的危害早已众所周知，汞的排放也受到特别关注。1990年，Swaine（1990）提出世界多数煤中汞的含量处于 $0.02 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ 的范围内，我国煤中汞含量见表 1-4。

表 1-4 中国煤中汞的含量（唐修义，2004）

地区	样品数	汞含量范围/ppm*	算数平均值/ppm
全国	1458	0.01~0.05	0.10
华北	247	0.01~0.05	0.17
华南	228	0.01~0.07	0.17
全国	757	0.01~0.03	0.06
全国	9	0.03~0.1	0.06

* 1ppm = 10^{-6}

在特殊地质条件下，可能出现富含汞的煤，如在我国贵州省的个别煤样中检测到汞含量高达 $n \times 10^{-6}$ （ n 代表 1~9）数量级，最高值竟达到 45×10^{-6} 。世界上最富含汞的煤发现于乌克兰的顿巴斯盆地东部。煤中的汞主要富存在黄铁矿内，汞是典型的亲铜元素，除黄铁矿外，在其他硫化物和硒化物中也可能含有汞。例如，在美国伊利诺伊州的煤里发现锌闪矿含有汞（Finkelman，1995）。在通常的温度范围内，元素汞是汞的热力稳定形式，大部分汞的化合物分解成元素汞，所以在炉膛内煤中汞几乎都转变为元素汞进入烟气，残留在底灰里的汞甚少（少于 2%）。当烟气流向烟囱出口，烟气的温度逐步降低，部分元素汞可以与氧、氯、氯化氢反应生成二价汞化物，还有部分汞凝结在亚微米级飞灰颗粒表面或被飞灰里的残碳吸收。燃烧产物中气态汞占总汞的 70% 左右，颗粒态汞占 20% 左右。后者因为颗粒粒径太小，很少部分能被除尘器捕获，大部分排入大气。近几年，我国城市的燃料结构发生很大变化，民用煤的数量大为减少，但是在燃煤量大的工业城市，监测煤中汞可能产生的环境污染还是必要的。汞是全球性循环元素，减少因燃煤向大气排放汞是人类的共同任务。

除汞外，燃煤排放出来的氟、铍、铅和砷等有害元素直接产生危害的事例也曾有报道。我国江苏、浙江个别电厂排放出来的氟曾危及桑蚕业。苏联某电厂工作人员因吸入过量铍，引起肺部发生病理变化。捷克斯洛伐克一电厂排放出的铅和砷引起附近地区儿童骨骼生长迟缓和听力受损，皮肤癌患者增多。该电厂燃用的是富含砷煤（含量高达 $900 \times 10^{-6} \sim 1500 \times 10^{-6}$ ），但是因吸入燃煤烟尘直接危害人体的报道并不多见。