

工业污水中的有毒金属 及其无机化合物

[苏] Я. М. 格魯什科 著

科学出版社

81.1991
466.1

工业污水中的有毒金属 及其无机化合物

〔苏〕Я. М. 格鲁什科 著

钟祥浩 译

科学出版社

1979

内 容 简 介

本书分总论和各论两部分。总论部分主要对工业污水中有毒金属及其无机化合物的毒性、毒性作用规律,在污染水体后对人及生物的致害作用规律性,水体的物理化学性质对金属毒性的影响以及确定有毒金属危害标准的原则等方面进行概述。各论部分分别对 38 种元素的物理化学特性,工业上的应用,对人及生物和排水工程的影响,水体中最大允许浓度标准的制定以及回收、测定的方法等方面进行了介绍。

本书可供环境保护、医学、卫生、土壤、农业工作者参考。

Я. М. Грушко

ЯДОВИТЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

Москва «Медицина» 1972

工业污水中的有毒金属 及其无机化合物

[苏] Я. М. 格鲁什科 著

钟祥浩 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1979 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1979 年 6 月第一次印刷 印张: 7

印数: 0001—20,580 字数: 160,000

统一书号: 13031·1004

本社书号: 1417·13—18

定价: 0.73 元

译 者 的 话

本书在综合大量现有资料的基础上,对工业污水中的有毒金属及其无机化合物的毒性,毒性作用的规律,危害作用的确定以及毒性标准的制定等方面进行了总的论述;对工业污水中的 38 个金属元素的物理化学特性,工业上的应用,天然水和污水中的含量,对人、温血动物、鱼类、水生物、农作物、净化排水工程的影响以及水体中最大允许浓度标准的制定和回收、测定的方法等方面分别进行了介绍。对了解、认识工业污水中的有毒金属及其无机化合物的危害以及预防其对环境的污染有一定的参考价值。

在翻译过程中,对原著的个别地方进行了删减。

由于时间匆促,加之本人水平有限,错误在所难免,敬请读者批评指正。

冯子道、姚德基和商向朝同志参加本书校对。

目 录

引言

总 论 部 分

金属的物理化学特性及其毒性	4
水体中有毒金属毒性作用的规律	7
水的物理化学特性及其对金属毒性的影响	22
有毒金属对水体危害的标准、试验和研究方法	30
饮用水、水体和污水中有毒金属的标准	36
预防有毒金属进入水体的一般方法	43
污水排放后有毒金属在水体中的行为	47
测定水体和污水中金属的一般方法	48

各 论 部 分

铝	49	镧	100	铈	161
钡	60	铈	101	铈	163
铍	64	铈	104	铈	167
硼	67	铜	108	铈	168
钒	71	钼	120	铈	169
钨	74	砷	123	铈	171
镓	77	镍	129	铈	173
锗	78	锡	137	铈	174
铁	79	汞	139	铈	177
金	85	铷	144	铈	195
铟	86	铅	144	铈	196
镉	87	硒	153	铈	209
钴	95	银	158		

参考文献	211
------------	-----

引 言*

近年来许多工业国家工业区的水源保护成了最尖锐的问题之一。根据世界卫生组织的资料 (World Health Organization, 1966), 在工业国家里, 排入水体中的污水数量逐年上升。生活和工业用水量每年增加 4%, 再过二十年用水量将增加一倍。这些生活和工业用水大部分以污染径流的形式排入水体。

资本主义国家的水体遭受严重的污染 (Key, 1956)。在英国工业区的中下游河流全被污水污染, 不能作生活用水。当地居民用水主要来自于上游修建的水库。但是, 上游水量有限, 这对用水量的增加带来严重的影响。

莱茵河是西欧西部的最大河流之一。它流经六个国家, 早已遭受污染。当地已很少用该河河水作生活用水; 河两岸的大多数城市只好应用河床下面的地下水 (Key, 1956)。西欧的意大利、奥地利、比利时以及其他许多国家的河流, 同样遭受到严重的污染。在美国类似这种情况的有大湖、华盛顿湖、密西西比河、波托马克河、俄亥俄河及其他许多河流。

世界卫生组织于 1968 年颁布的环境污染专题报告中指出, 水源遭受有毒污水污染的现象仍在继续发展。污水中所含剧毒的有毒金属有: 砷、钡、镉、铬、氟、铅、汞、硒和钒。报告中指出, 其中有些金属不仅有毒, 而且有致癌作用, 并能对正常生长发育的儿童造成畸形。

* 本文略有删节。

资本主义国家的一些卫生学家、化学家、生物学家和工程师对污染水体进行过大量调查,发现水的成份发生了变化。他们还进行了有毒物质对水生物、河流自净作用、排水净化工程以及植物的影响试验研究。但是,他们不可能使这种状况得到根本的好转,因为资本主义国家政府不可能采取实质性的措施。

资本主义国家没有制定出禁止未净化污水排入水体的全国性法规。

苏联有一些专家,如工艺学家和化学家对减少水体污染的措施(把毒性物质消灭在生产过程中;减少污水的排放,采用循环用水等)进行过一系列的深入研究。其中 А.И. Жуков (1962)提出用工程措施对污水进行净化。

采用工程措施净化污水,可以使各种污染物不再排入水体。但是,这种措施需要花费巨大的投资。因此,除对污水进行工程净化措施外,还必须有减少水体污染的其他措施,特别是要对液态有毒废弃物进行利用。无论是水的使用量,还是污水的排放量都要加以减少,并在生产中做到循环用水。

卫生学家和保健医生的研究对提供污水净化所需的科学依据有着重要的意义。

苏联卫生学家和保健医生研究的结果,制定出了反映本国水资源综合利用的总规划。该规划由 С. Я. Жук 水工结构物设计院作了深入的研究。

但是,除了采用上述措施外,还必须进一步采取预防工业污水(含有毒金属及其无机化合物)污染水体。因为污水中的有害物质有可能造成饮水的人群、动物和鸟类的中毒,并有可能毁灭鱼类及其饵料资源。用未净化的工业污水灌溉农作物,有害物质累积于土壤中,并经过土壤被植物所吸收。用该植物和植物果实作食物的人和动物有可能造成致命的危险。

因此,这样的污水决不能用来灌溉农作物(А. И. Жуков, 1962)。

进入净化排水工程中的工业污水有毒金属,对参与污水净化的微生物有危害作用,进而使污水的生物作用受到破坏,或者完全停止。

各种金属及其无机化合物对动物和植物的毒性不一样。铍、金、镉、钴、锂、锰、砷、镍、汞、铅、硒、锑、铊、铈、钍、铬以及其他许多金属是属于毒性强的金属。其浓度小于1毫克/升,即可对生物造成危害(Kehoe, 1961)。例如,某些金属(锌、铁、钛等)对人和温血动物的毒性很小。但是在低浓度下,对鱼类及其饵料资源有致害作用,并能抑制水体的自净作用。

苏联有些企业由于违反卫生条例,出现工业污水有毒金属(呈各种化合物形式)排入水体的事件,进而造成水体中的植物区系和动物区系的死亡。因此,保健医生的任务是预防水体被企业污水中的有毒金属及其无机化合物的污染。为此,提出如下几条措施:

1. 要研究生产工艺,以便揭露把有毒金属排入污水中的那些车间与联合机组,并测定有毒金属的浓度。

2. 对排入净化排水工程中的有毒金属污水进行分析,并对标准净水进行一定的分析。

3. 要研究污水排放口和其下游第一个生活用水点以及居民居住区水体中的金属含量。

4. 对企业有毒金属形成部位,有毒金属进入净化工程和水体的地区,以及对水体中历年各月(特别是稀释条件尤为不利的、水量最小的冬季)有毒金属含量变化进行研究。

5. 从企业污水中有毒金属的回收,到规定该企业排入敞露水体的浓度,都需要对企业的领导者提出理由充足的规章制度。

总 论 部 分

金属的物理化学特性及其毒性

有些金属的物理化学特性对其各种化合物的毒性有影响。各种金属化合物由于其在水中及在有机体的器官和组织中的溶解度不同,而表现出来的毒性不一样。

各种金属化合物的毒性

多数金属,如微量元素,在土壤、天然水、植物、人体和动物体中的含量虽然不高,但却起着重要的生物学作用(А. И. Войнар. 1960)。

金属在天然水中的浓度一般较低,呈悬浮或溶解状态。因而由天然水中的金属对人和动物以及水生物所引起的慢性中毒现象少见。只有在某些氟、硒、锌等金属的地球化学省中才出现地方病和慢性中毒的现象。

随工业污水排入水体中的许多金属(呈不同的化合物形式,并具有毒性的特征)一般浓度较高。通过许多人的研究证实,各种金属化合物(甚至换算为离子)毒性是不一样的。

Р. Е. Хазарадзе (1961)在实验的基础上提出,二价锰化合物的毒性为四价锰化合物的10倍。

亚碲酸钠(换算为金属离子)对白鼠的半数致死量为20毫克/公斤,碲酸钠为145毫克/公斤,即为亚碲酸钠的7.2倍。亚碲酸钠和碲酸钠对白色家鼠的平均致死量分别为83毫克/公斤和385毫克/公斤。

氧化镧(换算为金属镧)对家鼠的半数致死量(LD_{50})为 8500 毫克/公斤,醋酸镧为 1440 毫克/公斤,硫酸镧为 2450 毫克/公斤,硝酸镧为 1450 毫克/公斤。由此可见,硝酸镧(换算为金属离子)的毒性为氧化镧的 6 倍。

砷酸钠对水蚤的致死浓度为 20 毫克/公斤,亚砷酸钠为 9.1 毫克/公斤,即砷酸钠为亚砷酸钠的 2.2 倍。

砷酸钠对鲟的致死浓度为 234 毫克/公斤,亚砷酸钠为 17.8 毫克/公斤,即砷酸钠为亚砷酸的 13 倍(Grindley, 1946)。亚砷酸钠的毒性比砷酸钠大得多。

图 1 是 Grindley (1946)所表示的相对量,其中的分子等于100,分母为时间(以分计),在该时间内鱼类保持平衡状态,没有出现翻转。

家鼠内服各种铜化合物(换算为金属离子)的半数致死量

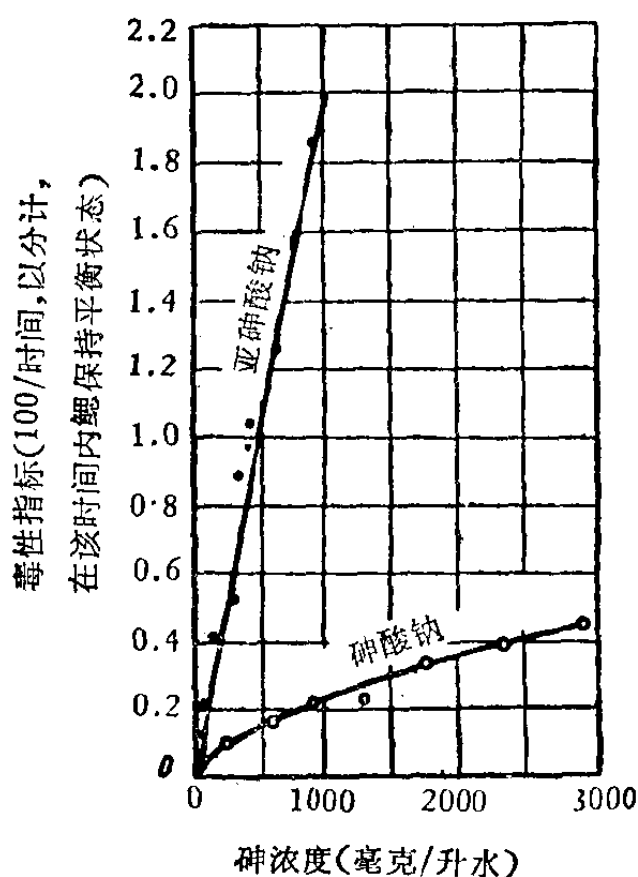


图 1 亚砷酸钠和砷酸钠对鲟的毒性比较

如下：氯化铜为 140 毫克/公斤，碳酸铜为 159 毫克/公斤，硫酸铜为 300 毫克/公斤，硝酸铜为 940 毫克/公斤 (Spector, 1956)。氯化铜的毒性为硝酸铜的 6.7 倍，为硫酸铜的 2.1 倍，为碳酸铜的 1.3 倍 (图 2)。二价铜对软体动物的毒性为氧化铜的 2 倍 (Deshiens, 1964)。

表 1 是各作者研究镍、铬和铈的各种化合物对鱼类的影响结果。

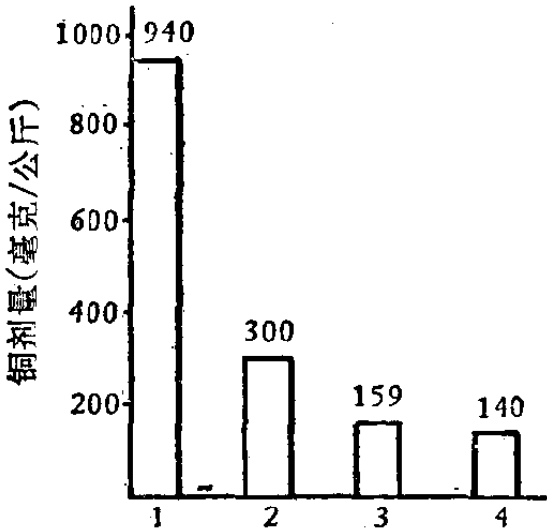


图 2 各种铜化合物对家鼠的半数致死量
1.硝酸铜；2.硫酸铜；3.碳酸铜；4.氯化铜

表 1 各种镍、铬和铈化合物对鱼类的影响

金属	镍、铬、铈 浓度 (毫克/升)	金属化 合 物	试验鱼类	镍、铬、铈对 鱼类的影响	作者，研究年份
镍	0.8	硝酸镍	丝 鱼	致死	Jones, 1939
镍	50.0	硫酸镍	丝 鱼	致死	Doudorff, Katz, 1953
铬	4.1	硫酸铬钾	鲫 鱼	经96小时致死	Pickering, Henderson, 1966
铬	37.5	重铬酸钾	鲫 鱼	经96小时致死	Pickering, Henderson, 1966
铈	12.0	酒石酸 铈 钾	Пимелеметопон	经96小时致死	Tarzwel, Henderson, 1960
铈	80.0	三氯化铈	Пимелеметопон	经96小时致死	Pickering, Henderson, 1960

上述研究结果证明，同一金属的不同化合物对同一种鱼类的致死浓度是不一样的。

水中的溶解度

金属及其无机化合物的溶解度对它们在水体中的毒性有影响。虽然其中一些难溶化合物在生物组织中易于溶解并转变为剧毒物质，但是随饮水进入人体胃肠道和温血动物体内的难溶化合物不易被粘膜吸收，因而进入血液和组织中的量很小。

进入水体中的这些化合物，其溶解度可影响该化合物在水中的含量。难溶金属化合物大量沉淀在局部的和全市性的净化沉淀池中。污水中水溶性化合物可主要通过化学方法或离子交换树脂法回收。

有许多金属无机化合物的溶解度随温度的提高而增大，随温度的降低而减小。

在夏天，当河水温度为 20—23℃ 时，金属化合物的溶解度提高。在冬天，当河水温度小于 2℃ 时，金属化合物的溶解度明显降低，且有毒物质沉降在河底，如重铬酸钠、铬酸钠、硫酸镍、硝酸钡。许多其他金属盐类的溶解度随水温的降低而显著减小。所以，水中易溶金属盐类的最大允许浓度的确定应比难溶盐类严格。

水体中有毒金属毒性作用的规律

在评价金属及其无机化合物对人、温血动物、水生植物区系和动物区系的毒害以及对净化排水工程和农作物的影响时，必须考虑到一系列的规律性。这些规律性是：试验动物的种类不同，危害作用不一样；一方面，毒性量和毒性浓度之

间有依属性；另方面，毒性量和试验持续时间之间也有依属性；水的物理化学特性对毒性的影响；毒物进入体内途径；不同金属盐类毒性不一样；积聚作用的可能性，特别是毒物的联合作用等。

试验动物的种类

为了保护水体免于污染有充分的卫生学根据，因而需要研究化学物质其中包括有毒金属对温血动物和水生物的致害作用。

温血动物 不同的动物对同一种金属的敏感性是不同的。如镍对鸽子的致死量为 38.0 毫克/公斤，豚鼠为 19.0 毫克/公斤，家兔为 5.7 毫克/公斤，母猫为 6.4 毫克/公斤，狗为 4.5 毫克/公斤 (H. B. Лазарев, 1963)。可见，狗对有毒金属镍的敏感性为鸽子的 8.5 倍，为豚鼠的 4 倍，为其他动物的1.5 倍。

表 2 是各种温血动物在急性试验中摄取三氧化二砷和氯

表 2 温血动物摄入三氧化二砷和氯化钡的绝对致死量
(Spector, 1956)

金属化合物	动 物	三氧化二砷和氯化钡的致死量(毫克/公斤)
三氧化二砷	豚 鼠	20—39
”	家 鼠	14—30
”	狗	30—70
”	小 鸡	60—150
氯 化 钡	鼠	7—14
”	家 鼠	355—533
”	家 兔	170
”	狗	90
”	鸽 子	500
”	马	800—1200

化钡的绝对致死量(LD)资料(单位为毫克/公斤)。

从表 2 可看出,家兔对三氧化二砷的敏感性为狗的 2 倍,为豚鼠的 1.5 倍。鼠对氯化钡最敏感,比狗和家兔敏感许多倍,比家鼠、鸽子和马敏感几十倍。

由此可见,不同动物对同一毒物的敏感性是不同的。在评价各种金属的毒性时,必须搞清对该金属最敏感的动物种。

水生物 同一金属对不同水生物的毒性不一样。鱼类饵料资源的一个环节被破坏就可能致死。

化学物质对鱼类的毒性与鱼的种类、年龄、大小、健康状况、适应气候的程度、水温、溶解氧、可溶性矿物盐类、pH、硬度和试验时间有关。用 24 小时、48 小时和 96 小时三个时间来确定 50% 鱼类的毒性度(Klein, 1966)。

表 3 是某些金属对各种水生物致死浓度和无害浓度资料。

Schweiger 在试验中发现,有毒金属对所研究的每一种水

表 3 某些金属对水生物的致死浓度和无害浓度
(Schweiger, 1957)

水 生 物	金 属 浓 度 (毫 克/升)							
	致 死 浓 度				无 害 浓 度			
	汞	镉	钴	镍	汞	镉	钴	镍
冬穴鱼	1.0	20.0	150.0	60.0	0.9	18.0	100.0	55.0
鲤鱼	0.8	15.0	125.0	50.0	0.29	13.6	90.0	45.0
虹色淡水鲑	0.25	4.0	35.0	30.0	0.15	3.0	30.0	25.0
毛翅目	0.3	5.0	45.0	35.0	0.25	4.0	40.0	30.0
管状蠕虫	0.3	5.0	400.0	30.0	0.1	0.3	90.0	20.0
摇蚊幼虫	3.5	150.0	600.0	850.0	0.4	50.0	150.0	200.0
晚性发育变异幼虫	2.0	9000.0	400.0	2000.0	0.5	2000.0	1000.0	1000.0
环节蠕虫	0.3	5.0	400.0	30.0	0.1	0.3	90.0	20.0
端足目	0.1	0.4	8.0	15.0	0.03	0.03	1.0	2.5

生物的致死浓度和无害浓度之间的差别不显著。例如，汞和镉对冬穴鱼的致死浓度和无害浓度之间的差总计为10%。他还指出，有毒金属对其他水生物的致死浓度和无害浓度之间的差别同样不明显。这一事实充分说明上述有毒金属的毒性很大。

从表 3 可看出，端足目对这些有毒金属的作用最敏感。汞浓度 0.1 毫克/升和镍 15.0 毫克/升即可使其致死。而其他水生物要在这些金属浓度很高的情况下才能致死。端足目的特点是对镉的毒害特别敏感(图 3)。

甲壳纲中的水蚤对重铬酸钠很敏感。铬对水蚤的致死浓度为 0.016 毫克/升，可是对绿色藻类的实际致死浓度为 148 毫克/升，即比水蚤几乎大 160,000 倍(Anon, 1950)。

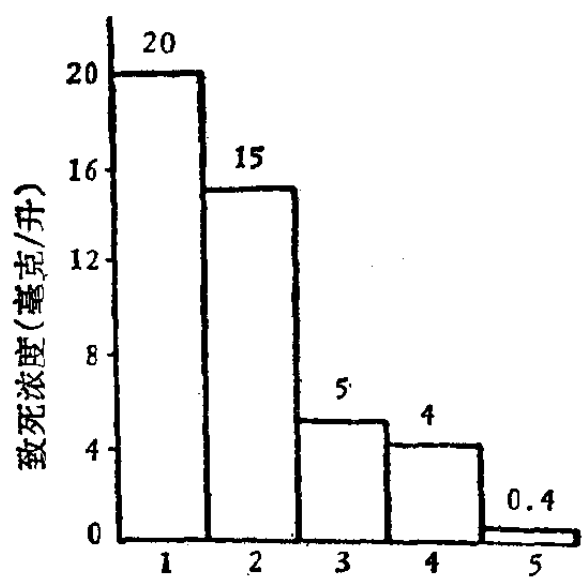


图 3 镉对各种鱼类及其饵料的致死浓度(毫克/升)
1.冬穴鱼；2.鲤鱼；3.环节蠕虫；4.虹色淡水鲑；5.端足目

硅藻类对重铬酸钾很敏感，在铬浓度为 0.21 毫克/升下致死。而水蚤和肠杆菌在铬浓度为 0.7 毫克/升下致死，即为硅藻的 3 倍(Bringman, Kühn, 1959)。

硝酸铅对鲫鱼的毒性为丝鱼的 100 倍；反之，硫酸铅对丝

鱼的毒性为鲫鱼的 300 倍 (Jones, 1941)。

表 4 是镍、钴、镉对某些水生物的最小毒性浓度资料。

从表 4 可看出, 镍对水蚤的最小毒性浓度为肠杆菌的 60 倍, 钴为 2 倍, 镉为 400 倍。

表 4 镍、钴、镉对各种水生物的最小毒性浓度

(Bringman, Kühn, 1959)

金 属	金属化合物	金属离子对各种水生物的最小毒性浓度 (毫克/升)		
		大肠杆菌	淡水绿藻	大型藻
镍	氯化镍	0.1	1.5	6.0
镍	硫酸铵镍	0.1	0.09	6.0
钴	氯化钴	2.5	1.0	5.0
镉	醋酸镉	0.4	0.15	160.0

同一金属盐类对同科不同种的水生物毒性不一样。例如, 硫酸铜对鞭毛植物纲的毒性浓度为 0.25 毫克/升, 对硅藻科的 *Навикулы* 为 0.07 毫克/升, 对绿藻科的 *Навикулы* 为 0.2 毫克/升, 对水绵为 0.12 毫克/升(Ч. Р. Кокс. 1965)。

鲑鱼卵对铜和锌的反应比上述鱼类都敏感 (Grande, 1966)。

金属毒性的差异与鱼类的年龄也有关。

表 5 是某些金属离子对一岁和二岁鱼类致死浓度资料。

从表 5 可看出, 有毒金属对二岁鱼类致死浓度一般为一岁鱼类的 1.5—2 倍。在某些情况下这种差别更显著。例如, 对虹色淡水鲑来说, 在镉浓度为 8 毫克/升时, 一岁和二岁的致死浓度相差 7 倍。

在不同条件下对各种水生昆虫进行急性试验的金属毒性资料分类中, 发现各种水生昆虫致死浓度的变动范围很大, 往往达到几百倍, 甚至几千倍。此变动范围诸如锌为 0.01—33.4

表 5 某些金属离子对一岁和二岁鱼类的致死浓度
(试验开始后经不同时间) (Schweiger, 1957)

金属	鲤 鱼			虹色淡水蛙		
	金属离子浓度 (毫克/升)	致死寿命(小时)		金属离子浓度 (毫克/升)	致死寿命(小时)	
		一岁	二岁		一岁	二岁
汞	1.5	24	58	0.5	11	24
镉	25.0	54	84	8.0	22	142
镍	100.0	23	79	50.0	34	50
钴	300.0	43	66	50.0	36	58
锰	2000.0	24	48	600.0	13	34

毫克/升,铅为 0.1—482.0 毫克/升,镉为 0.03—73.5 毫克/升,铜为 0.01—1.76 毫克/升 (Warnick, Bell, 1969)。

由此可见,同一金属对不同年龄的各种水生物的毒性作用是不同的。所以,在制定排入水体中的污水有毒金属的最大允许浓度时,必须考虑到水体的具体条件和水体内在某些条件下不能生存的水生物,同时考虑防止水生绿苔和藻类过分地发育以及使水体产生怪味;另外,还必须考虑到有利于保护鱼类生存的养分和饵料资源或考虑到它们对加速水体自净作用的意义。

试验持续时间

为了研究金属的毒性,各作者提出用 1 小时至 26 周的持续时间对水生物进行试验。这样做是因为每一种研究任务的要求不一样:一种情况是在急性试验中确定致死浓度,另一种情况是在慢性试验中确定致死浓度,第三种情况是在慢性试验中进行毒性研究。

苏联研究人员用 5 天的时间来研究各种金属盐类对微生