



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

海洋生态文明建设丛书



暨卫东 陈泓哲 ● 主编

中国近海重金属环境质量 现状与污染风险评价

ZHONGGUO JINHAI ZHONGJINSHU HUANJING ZHILIANG
XIANZHUANG YU WURAN FENGXIAN PINGJIA

 海洋出版社



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

海洋生态文明建设丛书

中国近海重金属环境质量 现状与污染风险评价

暨卫东 陈泓哲 主编

海洋出版社

2019年·北京

内 容 简 介

在我国面临的诸多环境污染问题中,重金属污染无疑是重要的污染问题之一。本书通过介绍重金属的环境危害、化学/海洋化学特性、我国重金属污染现状和重金属污染管理政策特点,引用分析各个发达经济体采纳的评价方针和方法,对重金属评价中的评价方法和评价标准等问题展开科学讨论,以图构建一套适合当前技术水平和实际需求的管理评价体制,并将该方法应用于我国近海主要海区、养殖区和排污口邻近海区、海洋大气环境和河口环境的重金属污染情况评价。另外,通过该评价体制在我国典型港湾的示范应用研究情况,革新我国重金属评价业务化工作方式方法,拓展评价项目,调整评价标准,为进一步研究讨论提供依据。

本书可供从事环境污染研究特别是海洋环境相关的科学技术研究人员参考,也可供海洋科学类专业相关院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

中国近海重金属环境质量现状与污染风险评价 / 暨卫东, 陈泓哲主编. --北京: 海洋出版社, 2019. 12

(海洋生态文明建设丛书)

ISBN 978-7-5210-0462-5

I. ①中… II. ①暨… ②陈… III. ①近海-重金属污染-环境质量评价-风险评价-中国 IV. ①X55

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 269424 号

责任编辑: 郑跟娣 钱晓彬

责任印制: 赵麟苏

出版发行: 海洋出版社

网 址: <http://www.oceanpress.com.cn>

地 址: 北京市海淀区大慧寺路 8 号

邮 编: 100081

开 本: 889 mm × 1 194 mm 1/16

字 数: 622 千字

发 行 部: 010-62132549

总 编 室: 010-62114335

编 辑 部: 010-62100961

承 印: 中煤(北京)印务有限公司

版 次: 2019 年 12 月第 1 版

印 次: 2019 年 12 月第 1 次印刷

印 张: 27.5

定 价: 220.00 元

本书如有印、装质量问题可与本社发行部联系调换

前言

21 世纪以来我国面临的诸多环境污染问题中，重金属污染无疑是最为严重和最为迫切解决的问题之一。由于过度开采、开垦和生产以及对废水废气废渣的处置不当，在我国沿海和内陆诸多地区，重金属问题从河流、矿物、土壤和大气延伸覆盖到海洋。也正因为如此，《重金属污染综合防治“十二五”规划》作为我国出台的第一个“十二五”专项规划，首次把一个特定的污染问题作为政府管理工作的重点，并出台了多项相关方针政策。

我国近海海洋环境中同样存在不可忽视的重金属污染问题。从我国每年发布的海洋环境质量公报和我国海洋管理部门历年的调查结果来看，重金属污染是仅次于营养盐的第二大海洋环境化学问题，也是海洋环境最普遍的超标污染物来源之一。鉴于海洋环境的特殊性和海洋生态环境的敏感性，与陆地重金属污染问题不同，在产生同样严重的生态风险的同时，解决海洋重金属污染问题更依赖于管理手段的使用。当前阶段，作为法律执行凭据的环境质量评价和用于环境风险预测的污染风险评价作为环境管理者进行环境管理行为的主要评判依据，是目前环境管理流程中最重要的两种手段。然而，由于我国目前尚未建立健全风险评价体制，执行的环境质量评价方法存在着无法显示危害水平以及所执行的标准缺乏科学数据支持等诸多问题，现有评价手段无法建立起科学理性清晰的环境管理制度，更难以得到具有科学说服力的管理决策方案。

本书通过介绍重金属的环境危害、化学/海洋化学特性、我国重金属污染现状和重金属污染管理政策特点，引用分析各个发达经济体采纳的评价方针和方法，对重金属评价中的评价方法和评价标准等问题展开科学讨论，以图构建一套适合当前技术水平和实际需求的管理评价体制，并将该方法应用于我国近海主要海区、养殖区和排污口邻近海区、海洋大气环境和河口环境的重金属污染情况评价。另外，通过该评价体制在我国典型港湾的示范应用研究情况，革新我国重金属评价业务化工作方式方法，拓展评价项目，调整评价标准，为进一步研究讨论提供依据。

本书编写人员如下。第 1 章：暨卫东、陈泓哲、贺青；第 2 章：暨卫东、刘广远、

高生泉、孙霞、陈泓哲、林彩、刘洋、王继纲、贺青；第3章：暨卫东、张友麓、杨颖、倪志鑫、陈金民、陈泓哲、贺青；第4章：暨卫东、陈洪涛、袁东星、张友麓、杨颖、倪志鑫、陈泓哲、陈金民、贺青；第5章：暨卫东、张友麓、杨颖、倪志鑫、陈泓哲、陈金民、贺青；第6章：暨卫东、陈泓哲、贺青。

本书由海洋公益性行业科研专项（201105015）“近海重金属污染新型监测与风险评估技术业务化示范应用”和原国家海洋局“中国近海海洋综合调查与评价”提供宝贵的科研调查数据和推荐标准。本书的撰写得到了原国家海洋局及原国家海洋局第一、第二、第三海洋研究所，原国家海洋局北海分局监测中心，原国家海洋局东海分局监测中心，原国家海洋局南海分局监测中心，国家海洋标准计量中心（上述各单位现已整合、隶属自然资源部），以及国家海洋环境监测中心、中国海洋大学、厦门大学等全国各涉海单位和个人的热情支持和大力帮助。特在此对参与编写和提供帮助的各位人士表达诚挚的谢意。由于成书之时，机构改革尚未完全完成，因此在本书正文的行文中仍将保留“国家海洋局”字样，不再变更。对本著作中存在的不足，恳请读者批评指正。

暨卫东

2018年11月于厦门

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 重金属污染的来源与危害	2
1.2 海洋中重金属的迁移转化及形态归趋	9
1.3 中国沿海地区重金属污染状况	15
1.4 与重金属污染相关的国家法规及行政文件	20
1.5 本章小结	30
参考文献	30
第2章 近海海洋重金属评价标准与方法	33
2.1 概述	34
2.2 我国近海海洋重金属评价相关法规及文件	56
2.3 近海海洋重金属常用评价方法	61
2.4 我国近海海洋重金属评价推荐标准和推荐方法	100
2.5 本章小结	119
参考文献	119
第3章 中国近海海洋重金属环境质量评价	127
3.1 概述	128
3.2 北海区重金属环境质量评价	135
3.3 东海区重金属环境质量评价	171
3.4 南海区重金属环境质量评价	194
3.5 本章小结	231
参考文献	231

第 4 章 中国近海河口及部分重要近岸海域重金属风险评估	233
4.1 概述	234
4.2 典型河口区重金属的时空分布和迁移转化规律	235
4.3 长江口、黄河口和珠江口重金属迁移转化情况评价	246
4.4 三大河口区重金属对生态系统的风险评价	293
4.5 部分沿海重点排污口区域入海通量及邻近海区水质	298
4.6 部分养殖区海水、沉积物、生物质量和风险评估	328
4.7 部分重点海区大气干湿沉降重金属污染概况	333
4.8 本章小结	368
参考文献	369
第 5 章 示范应用	375
5.1 北海区重金属污染监测与风险评估技术示范应用区：北海区大气重金属 质量	376
5.2 东海区重金属污染监测与风险评估技术示范应用区：舟山嵎山示范区大气 重金属质量	392
5.3 南海区重金属污染监测与风险评估技术示范应用区：珠江口示范区的生物体 重金属质量和大气重金属质量	393
第 6 章 总结及建议	395
6.1 总结	396
6.2 中国近海重金属环境污染评价存在的问题	397
6.3 建议	397
参考文献	398
附 录	399
附录 1 常用术语的简单解释	400
附录 2 缩略词中英文对照表	402
附录 3 海水重金属质量分析推荐方法	404
附录 4 近海沉积物重金属质量分析推荐方法	408
附录 5 海洋生物重金属质量分析推荐方法	412

附录 6	海洋大气沉降重金属质量分析推荐方法	415
附录 7	USEPA 推荐重金属水生生物风险基准表	417
附录 8	USEPA 推荐重金属人类健康基准表	418
附录 9	ATSDR 规定的人类摄入重金属最小风险水平表 (2013 年 6 月)	419
附录 10	《海水水质标准》(GB 3097—1997) 与《渔业水质标准》(GB 11607—89) 中重金属质量标准值	421
附录 11	《海洋沉积物质量》(GB 18668—2002) 中重金属质量标准值	422
附录 12	《海洋生物质量》(GB 18421—2001) 中重金属质量标准值, 以贝类为环境监测生物	423
附录 13	《食品中污染物限量》(GB 2762—2012) 及《鲜、冻动物性水产品 卫生标准》(GB 2733—2005) 中海洋生物 (经济动物和藻类) 重金属 质量标准值	424
附录 14	Ruttens 等统计海产品中无机砷与总砷含量	425
附录 15	工业排放、汽柴油车辆、生物质燃烧产生及海盐背景的细大气 颗粒物金属、类金属成分表示例	426
附录 16	USEPA 采用的优先慢性吸入毒性剂量-效应值 (2014 年 5 月 9 日)	430

第 1 章

Chapter
1

绪 论

在对我国近海海洋重金属的污染问题及其评价进行探讨之前,本章集中讨论了重金属污染的危害,我国沿海重金属污染问题的由来和陆源污染途径以及我国为防止重金属污染尤其是近海海洋重金属污染有关的规定。

1.1 重金属污染的来源与危害

“重金属”从不同学科角度出发有着不同的定义,如化学界常见的一种定义是指密度大于 5 g/cm^3 的金属,这类重金属的化学性质一般较为稳定。但最为通俗的说法来自环境研究领域,即对人类或生态系统有明显毒性且性质较稳定的金属或类金属元素(主要是指砷)就视为重金属。由于历史沿革等多方面的原因,我国环保部以往的公文支持前一种分类观点,但将砷与其他重金属并行管理,在统计时单独列出或特意指出包括砷;而原国家海洋局的环保部门则使用后一种分类法,在实际公文行文中并不特意强调砷的非金属性。

由于重金属难以迁移转化,且有重金属元素组成的化合物中重金属元素往往扮演着生化反应的活性核心作用,因此在描述重金属污染时也有研究者把重金属毒性称为元素毒性,即同一元素的不同化合物或不同同位素有着较为相似的毒性机理。这个概念中通常不考虑一些重金属放射性同位素的放射性危害,因此本文的讨论中对污染较小、毒性较弱和放射性污染的重金属元素不做详述。

重金属污染是极为常见的风险源,欧盟议会(European Communities, EC)规定的垃圾焚烧中11种应当受到高度重视的元素(砷、镉、钴、铬、铜、汞、锰、镍、铅、锡和铊)都是重金属元素。欧盟和非洲国家把汞、镉、铅作为工业生产及产品中重金属防控的重点;联合国环境规划署早在1984年就将这三类金属列入《危害全球环境的化学物质和化学过程清单》中,并就这三类金属及其化合物的生产使用及排放方面发起全球行动,目前进展不一,如2013年通过了《关于汞的水俣公约》(简称《水俣公约》),2016年发布了《全球法律限制含铅涂料报告》;联合国欧洲经济委员会(CNECE)成员于1988年在其《远距离越境空气污染公约》(CLRTAP)框架下鉴定的《关于重金属的奥胡斯议定书》也是主要涉及以上三种金属的排放,另外还统计了砷、铬、铜、镍、硒和锌六种元素的信息。在各种海洋领域关注的各类重金属风险源中,汞、铜、铅是最早也是最受关注的。

对于重金属毒性的相关研究极为丰富,美国环境保护署(USEPA)的ECOTOX Database数据库中归纳了许多文献报道重金属针对不同生物群体和人类的毒性数据。在该数据库中,被引入调查的有铝、铬、汞、镉、钴、镍、砷、铜、银、钡、铁、有机锡、铍、铅、硒、镉、锰、钒和锌等金属和金属有机物。USEPA基于该数据库制定的

对水体重金属的限值被归纳在附录 7 和附录 8 中,美国有毒物质和疾病登记署(ATSDR)针对不同重金属暴露途径对人类威胁推定的最小风险水平(minimal risk levels)列于附录 9 中,从这些表格中可以了解不同重金属的危害程度。下文归纳并描述了几种典型重金属元素的危害及流入环境尤其是水体环境中的途径。

1.1.1 汞

来自自然环境和人类活动的汞几乎遍布了整个地球圈。根据联合国环境规划署估计,全球汞总排放量达 4 400~7 500 t/a。天然汞可通过岩石土壤随地表水径流冲刷和携带流入海中,也可通过挥发性物质送达。汞排放的人工源则包括天然气(天然气中的汞含量一般在 1~200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、煤和固体废物的焚烧(美国有 87% 的汞来源于此,中国也超过 50%),其他还有城市污水处理厂、矿场及工业源(冶炼厂、纸浆厂、造纸厂、皮革厂、制革厂、电镀厂、化工厂、水泥厂)。人类活动释放的汞有近 80% 是由化石能源燃烧、垃圾焚烧、采矿和冶炼进入空气的元素汞;约 15% 则是由肥料、杀菌剂和固体废物包括电子垃圾等排入土壤的(某些点土壤汞浓度能达到天然情况的 20 万倍);而另 5% 则是来自工业废水(主要为无机汞形态)。金属汞是具有极高毒性的金属元素,由于其在重金属中易挥发的特殊性质长期以来尤为人类所关注。天然汞常以岩土风化的形式进入大气,人类活动的汞释放占到了汞总释放的 1/3~2/3;尽管远未能造成危害,但据推测,目前大气中的汞浓度比工业时代前高了 2~5 倍;刘成等(2002)将黄河口附近所取的多处水样和泥样中污染物的含量与历史数据进行了比较,结果表明黄河口的水污染严重,尤其是 2001 年的汞浓度是 20 世纪 80 年代的 6~8 倍;根据世界卫生组织报道,截至 1971 年,由于人类活动,海表层水中的汞浓度提高了 0.75 倍。空气中汞蒸汽常吸附或溶解于雨雪中并进入水体,而人造的无机汞和有机汞也可以以含汞杀菌剂的形式进入水体。汞也常以汞离子形式与其他离子结合。汞离子与巯基有很强的亲和性,因此会造成人体或动物体内的酶失活,从而干扰新陈代谢过程。

对人类来说,不同形态的汞对神经系统的影响方式不同。金属汞和有机汞都会对人的脑部有一定危害,如甲基汞污染的食物会对中枢神经系统产生不良效应,如导致视力下降、感觉器官不灵敏、心理承受能力下降,而更高剂量则会导致癫痫、严重的神经受损直至死亡。甲基汞还具有发育毒性,会对儿童产生一定的危害。无机汞则较难进入脑部。

对于海洋生物而言,汞可以通过其体表(浮游生物的细胞壁、皮肤和鳃)渗透或通过摄入含汞的食物进入生物体内;而对于海鸟及某些陆栖海兽来论,吸入空气中的汞也是一种暴露方式。汞对生物的影响不仅取决于其浓度,也取决于生物本身的特征。由微生物活动形成的甲基汞是动物体内组织器官中生物累积的主要形态。大型海水鱼类(如

鲨鱼) 往往具有最高的甲基汞含量。甲基汞也容易长期停留于水中和沉积物中。海水中的汞污染能够抑制浮游植物的光合作用和生长速率, 各类汞化合物对浮游植物的致死浓度为 $0.9 \sim 60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (张正斌, 2004)。鱼、贝对汞尽管有一定的富集水平, 但毒性相对较小。汞容易以各种形式沉于水底或蓄积在沉积物表面。甲基汞占了成年鱼类体内总汞含量的 $90\% \sim 100\%$, 由于其能与蛋白质相键合, 它主要被发现于鱼肉中, 可使鱼体内总汞浓度高于周围水体 $10\,000 \sim 100\,000$ 倍。为此美国公布了鱼类食用指南 (fish consumption advisories), 以避免美国人过量食用一些高汞污染水体的鱼类。

1.1.2 铜

铜是人类最早开发利用的金属元素之一, 因此铜污染长期存在, 单是 2000 年就有 $64 \times 10^4 \text{ t}$ 铜被工业部门释放到环境中。铜污染最主要的来源是冶金工业和使用铜及其化合物的工厂, 其次是垃圾污泥焚烧。铜还可以通过垃圾填埋场、生活污水、化石能源燃烧、木材生产、磷肥生产以及一些天然来源 (例如风扬尘、土壤、火山、腐烂的植被、森林火灾和海浪) 进入环境中, 同时家庭水暖建材、煤油炉也会带来铜流失。空气中的铜可以被雨雪等干湿沉降带到水体中。水体中的铜很容易附着于有机质黏土砂石等表面, 很难发生迁移, 因此港湾沉积物中常能发现固着的铜。当铜和铜的化合物被释放到水中, 相对于溶解态, 铜更易于吸附在悬浮物表面。在动植物体中都能检测到铜, 而在许多食品和饮料包括饮用水中也能检测到铜。

铜是人体所需的微量元素之一, 但 USEPA 发现摄入过量的铜可能会造成胃肠道不适, 如恶心、呕吐、胃痉挛、腹泻, 特别高的摄入量会造成器官损坏以及贫血, 也会引起多发性神经炎、神经衰弱等疾病。最近研究发现肝癌的死亡率与环境中铜含量呈正相关。长期接触铜尘会刺激人的眼鼻口, 引起头痛、头晕、恶心和腹泻。

各种海洋生物对铜的富集能力不同, 在贻贝和牡蛎等滤食性生物中能检测到很高浓度的铜, 日本的研究显示市售海产品铜含量由高到低依次为咸乌贼、牡蛎、鲑、裙带菜、咸松鱼、鳕 (但这个排序包括了海产品加工所引入的重金属)。铜对水生生物毒性很大, 当水体的铜浓度达到 $130 \mu\text{g}/\text{L}$ 时, 生活在其中的牡蛎会变绿; 锌与铜形成协同作用, 如当锌浓度为 $100 \sim 400 \mu\text{g}/\text{L}$ 时, 铜浓度只要达到 $20 \sim 100 \mu\text{g}/\text{L}$, 生活在其中的牡蛎就会变绿。此外, 镉和铜对海洋生物也有一定的协同作用。

1.1.3 锌

锌在自然界中常以硫化锌形式存在。氯化锌、氧化锌、硫酸锌和硫化锌可在危险废物的弃置点发现。硫化锌和氧化锌可用于制造白漆、水泥等产品。氧化锌还可用于橡胶生产。醋酸锌、氯化锌、硫酸锌可用于保护木材和生产印染织物。氯化锌是烟雾弹中烟

雾的主要成分。锌化合物常作为药品和日化用品,如维生素补充剂、防晒剂、尿布疹药膏、除臭剂、运动员的足用制剂、治疗痤疮毒藤制剂和去头屑洗发水的添加剂。锌可以通过天然过程和人类活动进入空气、水和土壤中。多数锌通过采矿、锌铅镉矿石提纯、制铁、燃煤和垃圾焚烧以细小颗粒的形式进入空气中。锌等金属加工厂产生的废水、生活废水、含锌土壤径流和雨雪冲刷都能将锌带入水体;水体中多数锌会沉降到底部,但也有少部分会溶解于水中并残留在悬浮颗粒中。大气沉降、冶金厂含锌垃圾的弃置、电子厂燃煤飞灰、污泥和肥料都能增加周边土壤的含锌量。大多数锌化合物难溶于水,但有毒有害物质弃置点有部分锌可以进入水体。水体酸度增加也会提高水中溶解锌。

锌是参与免疫功能的一种重要元素,但是大量的锌能抑制吞噬细胞的活性和杀菌力,从而降低人体的免疫功能,使抵抗力减弱,增加对疾病的易感性。人类吸入大量锌可以导致称为金属烟雾病(metal fume fever)的短期症状,但其长期效应尚未可知。摄食大量的锌也会影响人体健康,但其对应的浓度远高于锌的RDA(饮食推荐摄入量),即男性每天11 mg及女性每天8 mg。当短时间经口摄入量为RDA的10~15倍时,会引发胃痉挛、恶心和呕吐等,持续长时间会导致贫血、胰腺损伤、高密度脂蛋白胆固醇水平下降等。作为参照的动物实验表明,连续数月吞食含锌食物(1 000倍于RDA)会使大鼠、小鼠和鼯患病,造成贫血及胰腺肾脏损伤。大鼠大量食用锌会导致不育,怀孕后服用则会使其所生幼体过于孱弱。皮肤接触低剂量的醋酸锌和氯化锌也会造成兔、豚鼠和小鼠的皮肤刺激。

海洋生物能够富集水中的锌。如鱼类可以富集水中和食物中的锌,贝类的含锌量则更高。锌对牡蛎幼体的生长影响明显。锌浓度为0.3 mg/L时,牡蛎幼体生长速率明显降低,当锌浓度为0.5 mg/L时,牡蛎幼体死亡或无法发育。锌对鱼类和其他水生生物的毒性也要比对人和温血动物大许多。

1.1.4 铅

铅可以通过自然过程进入环境。然而,环境中大多数高浓度的铅来自人类活动。过去300年的人类活动造成人类周边环境中的铅含量已经增加超过1 000倍,最快的增长来源于全球含铅汽油的广泛使用。铅广泛存在于金属制品中,例如,储能电池、电缆井盖、弹药、秤砣、镜头、防辐射涂层以及焊接、管道和建筑施工中,其中在汽车和其他车辆的蓄电池中铅的使用量最大;铅化合物通常被用来作为颜料用于涂料、染料、瓷釉和填缝。铅可以通过矿场、冶金厂以及使用含铅物质的工厂生产过程进入环境中,也可以通过燃油燃煤或垃圾焚烧释放到空气中。目前,许多国家已经停止使用含铅汽油;美国汽车尾气管材中已经禁用四甲基铅和四乙基铅;早在20世纪50年代,铅也被停止作为果园农药使用。铅一旦进入到大气中,如果颗粒足够小,它可能会长距迁移直到最后被雨

雪等干湿沉降进入水体。灰尘和土壤中的铅主要是通过大气沉降和旧建筑物铅基油漆风化剥落产生的。铅矿场、弹药厂或其他工业项目如电池厂的垃圾都可能含铅，加上弃置的含铅产品，造成了垃圾填埋场出水有极大的铅释放风险。进入土壤后，铅会长期停留在土壤上层，最后被冲入河流、湖泊和溪流中。铅管或焊料也可能会释放少量铅到水中，尤其当水酸性较强或较“软”时。在水中，铅会长期吸附在土壤颗粒或沉淀物上。同样，只有雨水较酸或较“软”时才容易将铅从土壤颗粒上溶解迁移进入地下水，铅迁移速率取决于不同铅化合物和土壤的物理和化学特性。阳光、空气和水会将某些铅化合物转化成其他形式。动植物会从空气、水或土壤蓄积铅，但当食物链下一级生物食用此类生物时，大部分铅不会被吸收进生物体内。

无论是通过吸入还是吞入，铅对人体均产生类似的效应。铅主要作用于神经系统，长期暴露于铅环境中的成人会有神经功能减弱的风险，手指、手腕或脚踝也会无力。铅暴露会造成血压上升，或者贫血。高浓度铅暴露会损坏脑和肾，直至死亡。高浓度的铅也可能会破坏精巢，影响生育。大量铅化合物可能造成大小鼠肾肿瘤，美国健康与人类服务部（DHHS）和 USEPA 都将铅及其化合物视为可疑的人体致癌物，国际癌症研究机构（IARC）则将无机铅视为可疑人体致癌物。儿童更易受到铅毒害，包括从母亲子宫输入的部分、饮食摄入、误服砂土或油漆残片，而且儿童更容易将摄入的铅吸收到血液中。儿童吞食大量铅会导致贫血、肾衰竭、胃绞痛、肌肉萎缩及脑死亡。在较低暴露的情况下，铅就能干扰儿童的健康成长。胎儿在母体子宫摄入过高铅会导致早熟而使体重过轻；在胎儿、婴幼儿期摄入铅会导致儿童智力低下，并持续到成年。

鱼对铅可能有一定富集，如日本的虾虎鱼对铅的富集系数为 6~28。实验认为鱼体内鱼肉的铅含量最低，皮肤和鳞片中含铅量较高（张正斌，2004）。

1.1.5 镉

镉也是现代工业环境中较为常见的重金属元素，前几年镉米污染问题一度造成恐慌。人类活动排放到环境中的镉来源主要包括铜、铅、锌的开采、提取和处理，其他来源包括固体废物焚烧、镀锌金属的后处理和污水处理产生的污泥，而在化肥、轮胎以及许多产品的工业过程中，也可以发现镉。据政府间化学品安全论坛（IFCS）资料，全球 77% 的镉用量用于镍镉电池。镉和镉化合物较易溶于水，因此较容易在诸如土壤中流动。镉一般具有较高的生物活性并往往会在生物体内积累。人类长期接触镉会造成肾脏和骨骼的严重损害，如它在体内会选择性地蓄积在肝、肾之中并引起病变，造成贫血和新陈代谢不良，另外，镉会使钙的吸收失调，加速骨骼的钙质流失，引起软骨病或称骨痛病；镉中毒到目前为止尚无有效的治疗方法；经呼吸道吸收的镉，其危害性是经消化道吸入的 60 倍左右。

海洋生物（鱼类、贝类和海洋哺乳动物）可以富集镉于内脏中。在脊椎动物如鱼体内，镉可以干扰铁代谢，使肠道对铁的吸收降低，破坏血红细胞，从而引起贫血症。

1.1.6 铬

铬在自然水域中是极为罕见的（海水中正常为 $0.05 \mu\text{g/L}$ ），但它广泛分布于土壤和植物中。铬进入大气中的主要途径是化工制造业和化石能源的燃烧；除此之外，铬能够通过多种途径进入水体，包括道路扬尘、汽车石棉制动器衬片或类似石棉制品的磨损、汽车尾气催化转换器的排气、使用铬作为防锈剂的冷却塔、水泥生产、城市生活垃圾和污水处理厂污泥的焚烧以及电镀废水、皮革鞣制和纺织行业等其他工业部门。根据不同的暴露浓度、暴露时间和暴露方式，铬具有强氧化性，对皮肤、黏膜都有剧烈的腐蚀性，可能造成皮肤红肿、溃烂乃至皮炎；铬还会干扰动物蛋白酶，导致血红蛋白无法正常携带氧，过量的铬还会使核酸和核蛋白等沉淀变性，丧失活性，从而伤害循环系统；铬能损害肝、肾和神经系统。六价铬和三价铬均具有致癌变、致畸变、致突变作用，某些铬化合物可致肺癌。

铬能在鱼体内蓄积，而且对于鱼类三价铬的毒性比六价铬高。

1.1.7 钴

钴很早就作为染料进入人类生活，目前仍旧作为涂料、玻璃掺杂、飞机合金等继续使用。由于钴存于天然岩土中，它可以通过土地扬尘、火山爆发和森林火灾等进入大气，也可通过海水冲刷、地表水径流和雨水淋溶等直接进入水体。钴可通过多种人工源释放进入水体环境中，如矿床、磷矿石、冶炼厂、机场和公路交通，或其他工业污染以及这些源附近的土壤中可能含有的高浓度的钴，从燃煤电厂及焚化炉、车辆废气到工业含钴矿的开采加工活动以及钴合金化学品的生产使用及流失，都可能会将少量钴释放到大气中。钴在水中很容易沉积下来，植物很容易富集钴，但钴的浓度不容易通过食物链放大。钴是人体的必需成分，是维生素 B_{12} 的组成成分，可以促进红细胞生成。过量的钴会对生物体造成危害。人在呼吸钴浓度为 0.038 mg/m^3 的空气超过 6 h 时，会有呼吸困难的现象；在 0.007 mg/m^3 钴暴露时会发生哮喘、皮疹等过敏现象；某些情况下长期处于 0.005 mg/m^3 钴暴露时，也可能造成哮喘、肺炎和喘气等呼吸问题。如果饮水中钴含量为 0.5 mg/kg ，在饮用数周后会对甲状腺造成伤害。

饮食、水中较高浓度的钴会对大鼠的血液、肝、肾和心脏造成影响，而长期低剂量的钴暴露不仅会对大鼠、小鼠和豚鼠的以上器官造成压迫，也会对睾丸有影响，甚至会造成鼠行为上的异常。而将豚鼠皮肤与钴粉或钴盐接触 18 d 后，则会造成鼠身皮肤生疮。

1.1.8 锡

锡是土壤环境的组成部分，常见的锡化合物有二价的和四价的。无机锡被认为毒性较小，这可能是由于锡的存在会影响其他金属如铜、锌和铁的新陈代谢，造成研究者难以单独说明其毒害作用。锡和无机锡化合物可能会通过风化和农业活动进入水体中，而锡及锡制品的生产和使用也会造成锡的流失，溶解的锡常以含氧和羟基的离子形式 $[\text{Sn}(\text{OH})_2^{2+}$ 及 $\text{SnO}(\text{OH})^{3-}]$ 存在，如在海水以 $\text{SnO}(\text{OH})^{3-}$ 存在。总的来说，锡是相对不易迁移的一种元素，其单质及无机离子危害性较小，因此人们关注更多的是有机锡化合物对环境的污染。锡在缺氧条件下通过细菌作用甲基化成为较易挥发的甲基锡，进而从水、土壤和生物体中逸入大气。人工来源的有机锡化合物包括三丁基锡（TBT）和三苯基锡（TPT），它们作为船舶和码头使用的抗腐蚀涂料的添加剂，以延缓船底藤壶等生物的生长，其流失量在船刚涂漆或者刚经过翻新去除旧涂层暴露出新涂层后达到峰值。除此之外，淋浴门帘、纤维地毯等产品中也可能有三丁基锡流失。作为一种亲脂类物质，有机锡化合物与有机汞化合物相似，容易蓄积于肝脏和肾脏中，三丁基锡可以通过食物链放大从而增强其危害性，它可以导致腹足类生物畸变，如雌性动物产生雄性特征，或干扰牡蛎的钙代谢；破坏叶绿体光合片层的网状结构；抑制鱼类及哺乳动物的免疫能力；使实验小鼠产生肥胖症状。国际海运组织已经禁止小型船舶使用含三丁基锡的防污漆，很多国家也已经禁止其使用。尽管如此，仍能不断在各国港湾沉积物中检测到该物质。

1.1.9 砷

砷是广泛分布于地壳中的元素，环境中的砷与氧、氯、硫形成无机砷化合物，而在动植物体内则易形成有机砷化合物。全世界对砷的需求主要以 As_2O_3 产品形式消费，金属砷的需求量只占砷总需求量的3%。砷常通过扬尘、径流、渗滤及矿物风化等自然途径进入水体中，并最终进入沉积物中。人类采矿和冶炼过程、电厂及废物焚烧也常会释放砷到水体和大气中。此外，砷常被用于木材的防蛀防腐，全球每年生产的 As_2O_3 有35%用作防腐剂，而有机砷（二甲砷酸二钠、甲基砷酸、甲基砷酸二氢钠）常作为棉类农药使用，也有部分有机砷被作为饲料添加剂使用，目前我国含砷的除草剂、脱叶剂、杂交水稻杀雄剂等仍在部分地区使用。有不少砷的化合物易溶于水中，因此雨雪天气也会造成含砷废料中砷的释放。

自古时起，无机砷就被视为口服毒药，根据美国有毒物质和疾病登记署（ATSDR）公布的信息，人类饮用水中无机砷含量浓度高于 60.0 mg/L 会导致死亡， $0.3 \sim 30.0 \text{ mg/L}$ 会刺激肠胃，并有胃痛、恶心、呕吐、腹泻等症状，此外还导致红白细胞减少、疲劳、心律异常、血管损伤等。长期服用还会造成皮肤损伤、皮肤过度角化和色素沉着。无机

砷还被 DHHS、IARC 和 USEPA 共同认定为人类致癌物，会导致肺癌、肝癌、膀胱癌及皮肤癌等。而如果暴露方式是呼吸吸入，那么无机砷会使人体咽喉和肺感觉不适，并增大肺癌的致病率，对应的暴露浓度尚未被调查确实，但可以确定大致大于 $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。癌发病率调查显示，砷暴露源附近居民患癌率明显高于正常水平。长期低浓度的暴露会对皮肤产生影响，并造成呼吸系统及边缘神经系统紊乱。

无机砷对皮肤有刺激作用。几乎没有证据可以表明结构简单的有机砷包括甲基和二甲基化合物对人类有毒害作用，但从动物实验来看，甲基化合物的摄入可能会导致腹泻，持续暴露可损害肾脏。二甲基化合物的持续接触可能会损坏膀胱和肾脏。蓄积在鱼体中的砷多数以砷甜菜碱（arsenobetaine）形式存在，其毒性较小。

除了以上重金属元素，铝、铁、锰作为低毒金属和常见矿物组成，在常规监测时往往也同步进行调查。在许多发达国家的环境监测项目中，还包括了重金属铊、类金属硒等。由上述分析可以看到，重金属元素可以通过土壤、水、气、泥等多种介质多种途径危害人类环境及生态安全。在实际生活中也时有重金属污染的报道。部分重金属具有一定的国际传播性质，格陵兰的冰样本显示，除了汞以外，甚至铅和镉也能通过全球大气循环飘送。世界各国展开了很多政府间及民间合作来共同进行重金属污染防控（重金属问题分会，2006）。世界卫生组织在铅、汞、镉等重金属方面出版了多项防止和管理人类接触特定金属物的准则，编制了《饮水质量准则》《空气质量准则》，进行关于汞与卫生保健的实况报道，开展了许多关于对儿童接触铅、汞和甲基水银的诊断、预防、评估和管理等方面的培训工作。IFCS 建立了五个致力于减少汞的全球伙伴关系，包括氯碱伙伴关系、燃煤伙伴关系、手工业小型金矿伙伴关系、产品伙伴关系以及国际汞结局和运输伙伴关系。欧盟已制定汞战略，包括禁止欧盟汞出口、限制产品中汞的使用、寻找安全储存汞的方法以封存从产品中淘汰的大量汞。另外，国际自由工会联合会（International Confederation of Free Trade Unions, ICFTU）给各电池生产商以压力，要求其解决电池中镉造成的职业病（Globalization Monitor, 2007）。

1.2 海洋中重金属的迁移转化及形态归趋

1.2.1 海洋中重金属的迁入和迁出

重金属在海-气界面的大气物理化学交换过程是海洋重金属一种重要的转移和输运机制，包括了重金属的干湿沉降和挥发升华两种过程。对于部分类型的重金属，海-气交换过程是重要的物理过程。例如，蒸汽蒸发—大气沉降的过程使汞成为最易通过大气迁移从而远离污染源的重金属，微生物过程形成的甲基镉也具有一定的挥发性。铅颗粒常常