

# 第六章 典型污染物在环境

## 各圈层中的转归与效应

# 典型污染物引起的公害事件

- **水俣病**：1953年日本九州南部熊本水俣镇；
- **痛痛病**：铅锌冶炼厂排出的含镉废水，污染稻米；
- **米糠油事件**：生产米糠油过程中用多氯联苯（PCBs）作为脱臭工艺中的热载体；
- As-砷中毒，Pb-铅中毒，Zn-视觉、致癌，Cu-催化，Cr-溃疡等。

# 第一节 重金属元素

## 重金属定义

- **重金属：指相对密度在4.0以上的约60种金属元素或相对密度在5.0以上的45种金属元素。**
- **重金属是具有潜在危害的重要污染物，一般指对生物有显著毒性的元素，如汞、镉、铅、锌、铜、钴、镍、锡、钡、铊等，从毒性角度出发，通常把砷、铍、锂、硒、硼、铝也包括在内。**
- **目前最关注的是汞、砷、镉、铅、铬。**

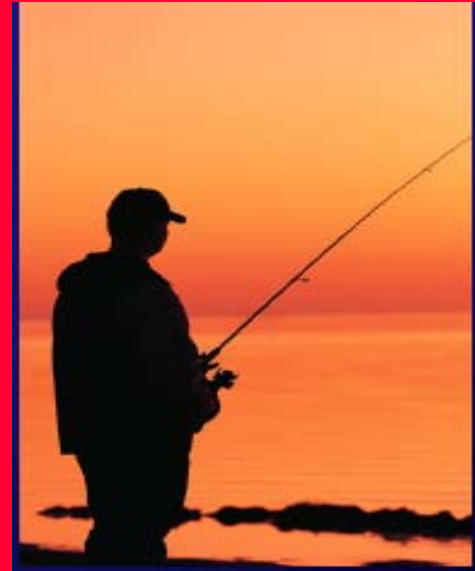
## § 6.1.1 汞

- 汞： 液态金属；易挥发。
- 多价态、易转换
- 汞的挥发性： 有机汞的毒性大（P300表6-1）（甲基汞溶液的配置）
- 甲基汞和汞络合物稳定性：（P301表6-2）

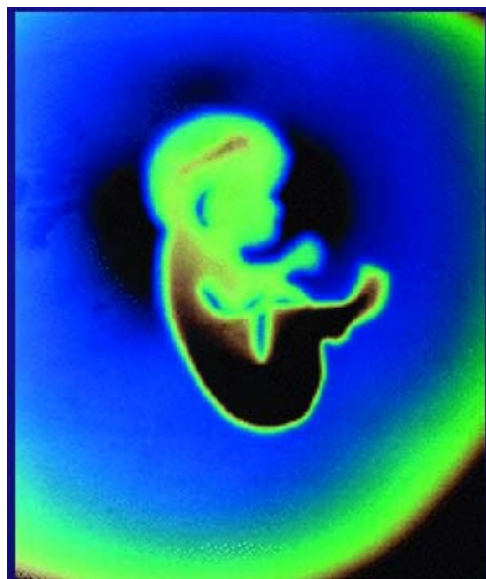
# 历史上大汞污染事件

- 1810年，英国装载汞货船容器破损，汞泄露，200多人中毒
- 20世纪60-70年代，我国的松花江流域也曾发生严重汞污染事故
- 20世纪50-70年代日本九州鹿儿岛水俣湾的震惊世界的水俣病
- 1972年伊拉克，5000人死亡因甲基汞处理的麦种致死

# *Vulnerable Populations*



# *Most Vulnerable*



⊕ The Fetus

⊕ Infants and Young Children



- **美国的研究指出，十二分之一或将近5百万名妇女体内的汞含量高于安全标准，每年可能有高达30万名新生儿因为汞污染其智力和神经系统受到影响，而在全球，这一数据可能高达千百万。**

## exhibit at local children's fair

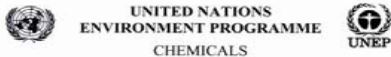


# 水俣病事件

- 时间地点：1953年日本九州水俣



- 原因：食用含有甲基汞的鱼。



UNITED NATIONS  
ENVIRONMENT PROGRAMME  
CHEMICALS



GLOBAL  
MERCURY  
ASSESSMENT



IOCM  
INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR CHEMICAL SAFETY  
A cooperative agreement among UNEP, ILO, WHO, FAO, WHO, UNEP, ILO and WHO



**中毒情况：**

**口齿不清、面部痴呆、  
全身麻木，最后精神失常  
致死亡，患者180人死亡50  
人；**

- **汞污染和汞中毒是一个久远而现实的问题。鉴于此，WHO及各国政府将其列为首先考虑的环境污染物。**

# 全球正在进行的关于汞的行动

UNECE—LATAP重金属协议；

鹿特丹公约—含汞农药；

巴塞耳公约—含汞废物；

UNEP—全球汞评估和汞的规划；

UNIDO—手工开采的金矿；

世界银行—有毒化学品与贫困的对策；

OECD—风险减低计划；

ILO—劳工保护；

WHO—健康评价、毒性中心；

FAO—鱼的贮存；

区域行动

# 汞的来源

- 汞来源：
- 汞的人为释放量已经超过了天然释放量的1.5倍，约 $4.5 \times 10^6 \text{kg/Y}$

# 汞的来源—自然来源

## 自然排放



岩石风化

火山爆发



地热活动

# 汞的来源—人为来源



化石燃料：热电厂



氯碱厂  
化工工业：



垃圾焚烧厂

医疗卫生





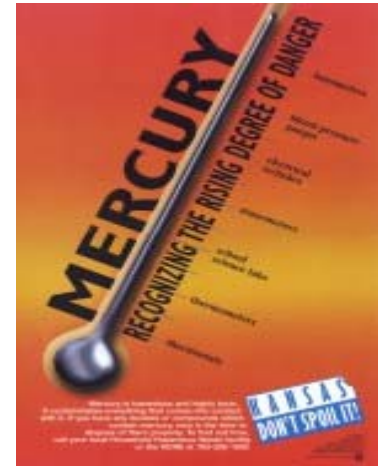
# 汞的来源—人为来源

## 日常生活



荧光灯管

废电池



温度计



测压计



继电器



废电气开关

# 汞在环境中的分布

1. 汞在岩石圈的浓度： $0.03\text{ug/g}$
- 2 汞在土壤本底值：  
森林土壤 $0.029\text{--}0.10\text{ ug/g}$   
耕作土壤 $0.03\text{--}0.07\text{ug/g}$
- 3 汞在水体中浓度：  
河水 $1.0\text{ug/g}$ ，海水 $0.3\text{ug/g}$   
雨水 $0.2\text{ug/g}$ ，泉水 $80\text{ug/L}$
- 4 汞在大气中本底值： $0.5\text{--}5\text{ ng/m}^3$

# 大气汞含量

- 欧美国家:  $1\sim 4 \text{ ng/m}^3$

- 中国: 西藏  $7.3 \text{ ng/m}^3$

北京  $11 \text{ ng/m}^3 (>400)$

贵阳  $2\sim 11 \text{ ng/m}^3 (>580)$

重庆  $7\sim 25 \text{ ng/m}^3 (>1000)$

特殊区域  $> 10000 \text{ ng/m}^3$

# 大气汞含量



# 我国汞污染的特点

我国是世界第三大汞产国，全球大气汞12%由中国贡献。具体表现在：

- 用汞量大

1995年用汞1500吨，

2000年900—1200吨（世界汞产量约2000吨），  
进口70%。

集中在化工、电池、黄金选冶、电光源和医疗器械行业。

- 排汞量高

1995年总排1156吨，估计直接向大气排汞量600吨以上。

包括产品和工艺排放原材料杂质排放

- 污染效应明显

# 发汞

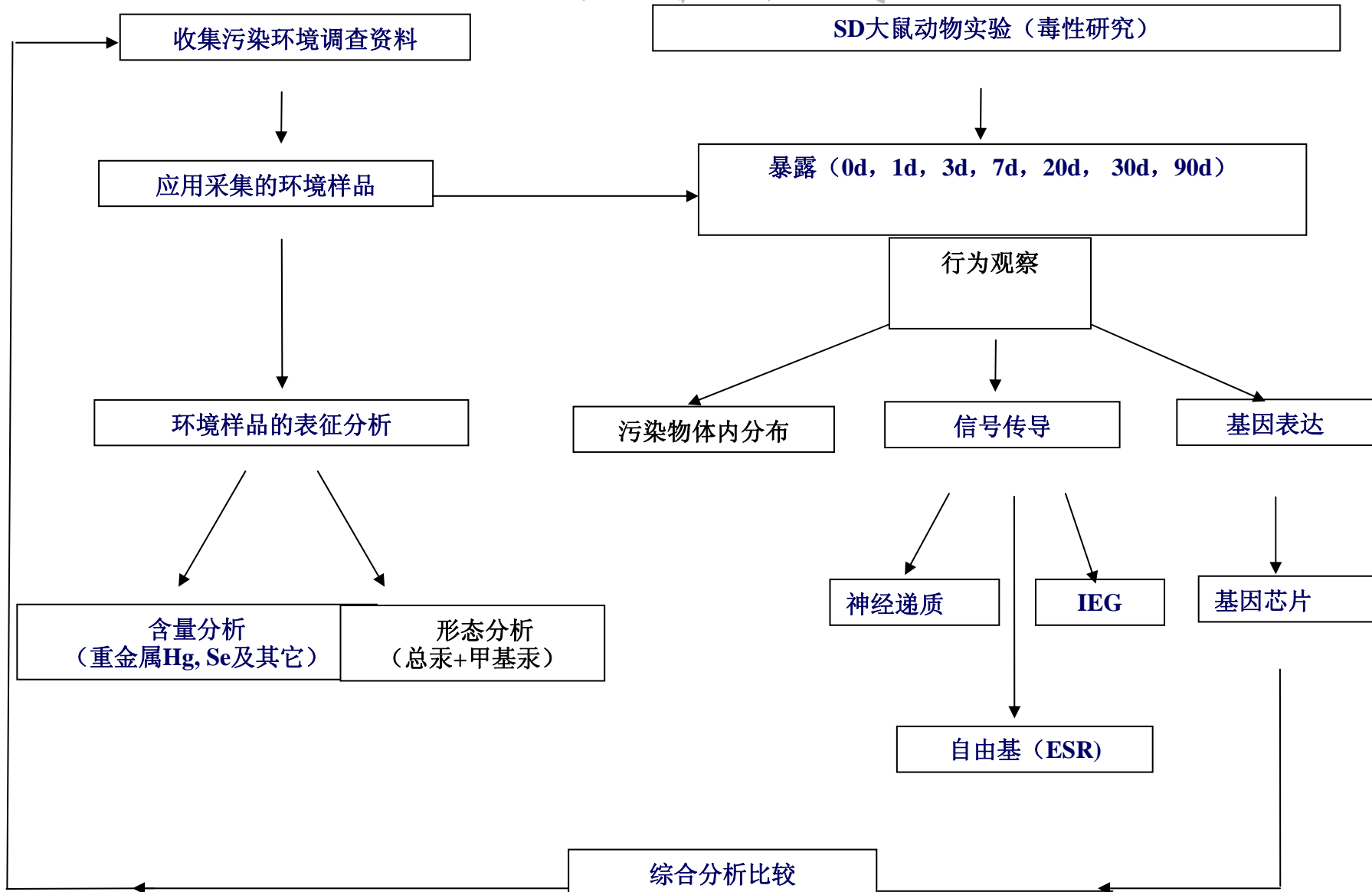
	平均值 (男)	平均值 (女)	最大值 (女)	最大值 (男)
上海	0.752ppm	0.568ppm	4.59ppm	4.31ppm
舟山	5.44ppm	3.98ppm	24.46ppm	8.70ppm

# 我国典型汞污染状况

- 历史上的“汞都”——贵州汞矿
- 贵州汞矿是国内最大的汞和汞系列产品的生产基地，建于1954年，素有“汞都”之称。
- 贵州汞矿地处贵州省东部边缘的万山特区。
- 贵州汞矿，从明朝采矿冶炼至今

# 我国典型汞污染状况

# 技术路线





我国典型汞污染状况

## 冶炼厂典型汞污染症状工人



# 我国典型汞污染状况



# 我国典型汞污染状况



# 我国典型汞污染状况

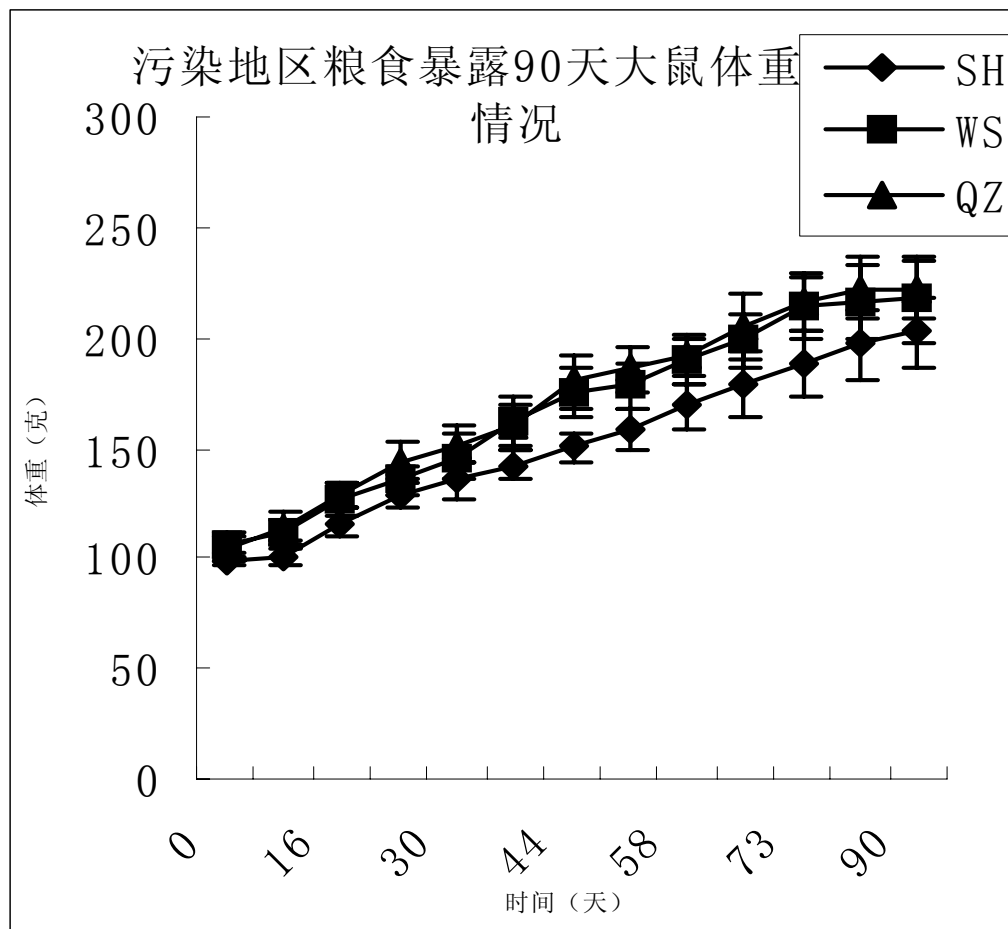
## 万山汞污染调查结果

样 品	姚家 大米	种米 田中 土壤	姚家 辣椒	姚家 鸭脑	姚 家 鸭 肝
含 量	0.133 mg/kg	24.31 mg/kg	0.183 mg/kg	0.0732±0.0087 mg/kg	4.465±1.507 mg/kg

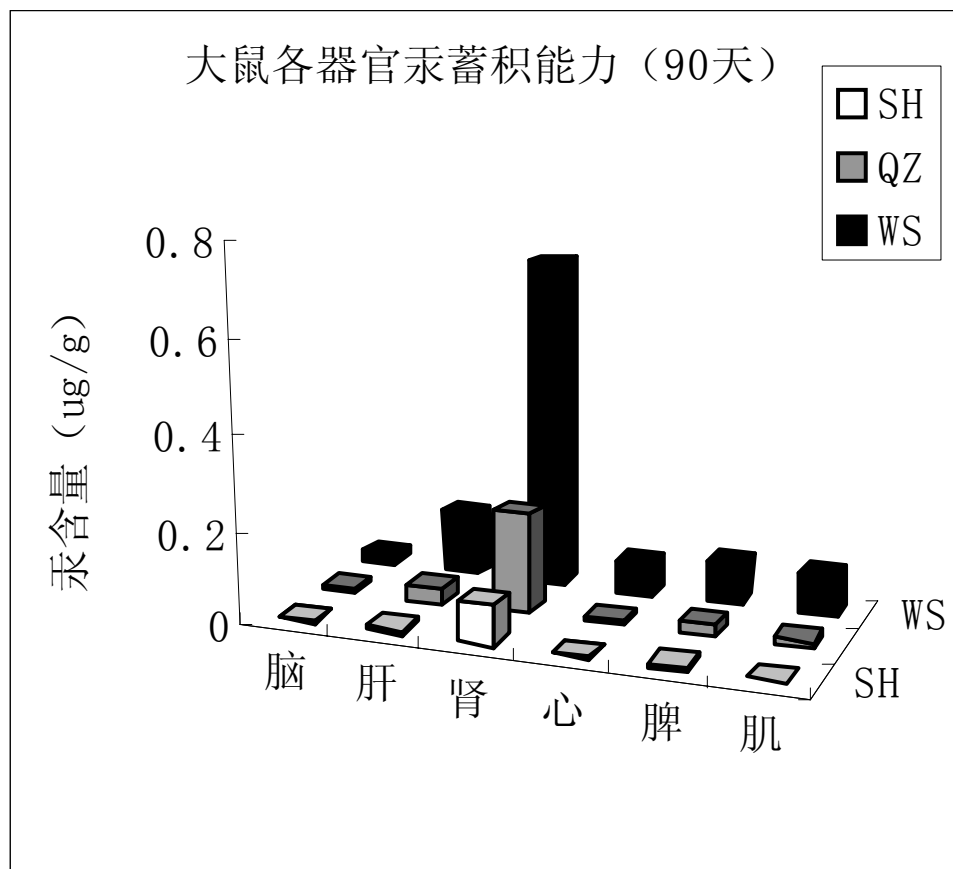
# 我国典型汞污染状况



# 大鼠体重变化情况



# 各器官蓄积能力



肾脏>肝脏>脾脏>心脏>肌肉>大脑

# 汞在环境中的迁移转化

- 汞在环境中的主要存在形式：
  - 1) 大气：气相汞形式，以单质汞为主，含有少量的甲基汞
  - 2) 湖泊：可溶性气态汞、颗粒态的汞、甲基汞和可溶性离子态汞
  - 3) 汞在生物体中的分布



# 汞在土壤中的迁移转化

- **要点：汞的氧化还原特征、微生物对汞的甲基化、土壤及成分对汞的固定和释放等方面进行阐述**

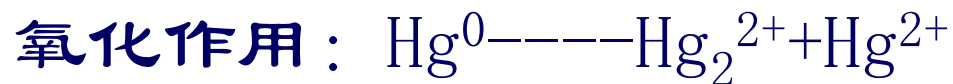
- **一 汞的氧化还原特征**

**土壤中汞形态分为：金属汞 无机结合汞 有机结合汞**

**无机汞：HgS Hg<sup>0</sup> HgCO<sub>3</sub> HgSO<sub>4</sub> HgCl<sub>2</sub> Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

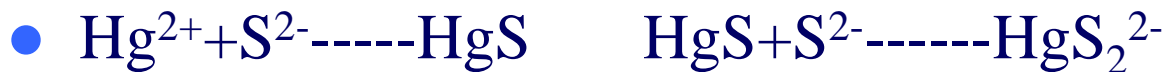
**有机汞：甲基汞 土壤腐殖酸结合态汞 有机汞农药  
醋酸苯汞**

**土壤环境的Eh PH 决定着汞的存在形态，三价态相互之间的转化反应为：**



## 土壤及成分对汞的固定和释放

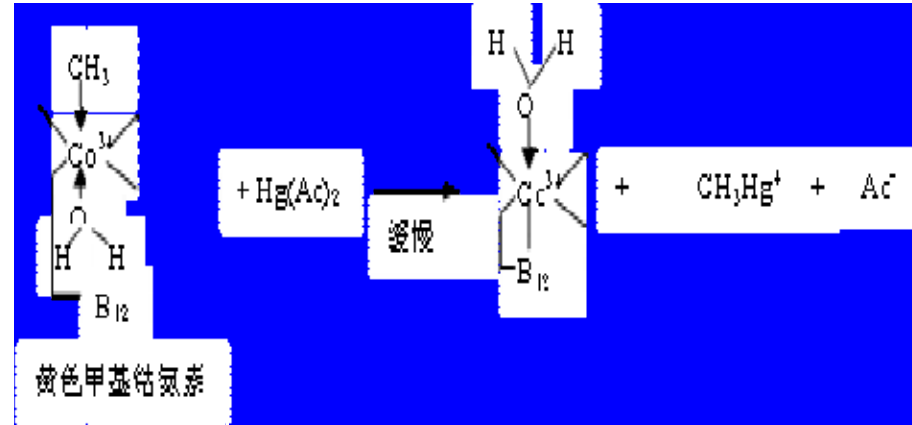
- 汞及其化合物容易挥发，挥发程度与化合物的形态及在水中的溶解度、表面吸附、大气相对湿度等因素密切相关。有机汞大于无机汞，湿度越大挥发越强
- 土壤中汞主要为固定态：主要由于土壤及组分对汞有强烈的表面吸附和离子交换吸附。 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ 可被带负电的土壤胶体吸附； $\text{HgCl}_3^-$ 可被带正电荷的胶体吸附。土壤胶体腐殖酸对汞的吸附比粘土矿物高很多，原因离子汞对含S基团有很高亲和力。
- 汞在环境中的迁移、转化与环境Eh/pH值有关。 $\text{Hg}^{2+}$ 在含有 $\text{H}_2\text{S}$ 的还原性条件下将生成极难溶性的硫化汞；当土壤中氧气充足时， $\text{HgS}$ 可慢慢氧化成亚硫酸汞和硫酸汞。缺氧环境（低Eh），就可能发生如下反应：



# 汞在土壤中的迁移转化

## ● 汞的甲基化作用

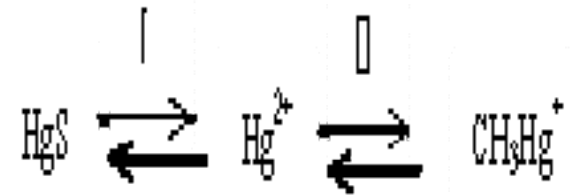
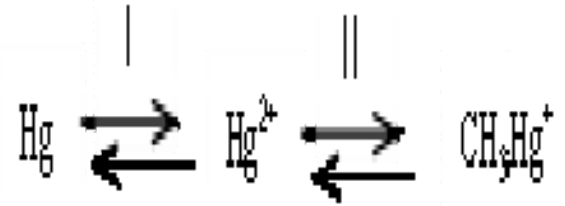
- 汞的环境污染问题之所以被人们所重视，不仅因为无机汞的毒性，更因无机汞在微生物的作用下，可转化为毒性更强的甲基汞，而甲基汞又可通过食物链在生物体内逐级富集，最后进入人体。所以无机汞的甲基化问题曾为研究者们广泛关注。



- 1967年瑞典学者詹 (Jeasen) 和吉尔洛夫 (Jernlov) 首先指出，淡水水体底泥中的厌氧细菌能够使无机汞甲基化，形成甲基汞和二甲甲基汞，并且提出了两种可能的反应式：
- 式中B<sub>12</sub>为5, 6-次甲基苯并咪唑。

## ● 汞的甲基化作用

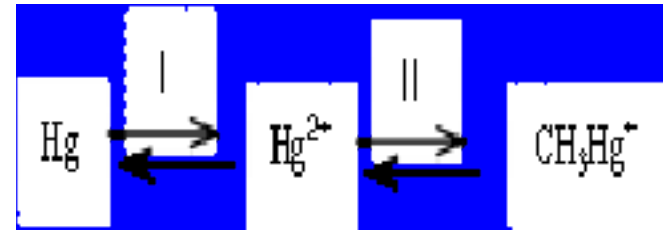
- 甲基钴胺素有红色和黄色两种，可以相互转换，这两种甲基钴胺素在辅酶作用下均能与 $\text{Hg}^{2+}$ （如双醋酸汞）反应生成甲基汞：
- 以上反应无论是在好氧条件还是在厌氧条件下，只要有甲基钴胺素存在，在微生物作用下反应就能实现，故甲基钴胺素是汞生物甲基化的必要条件。
- 除汞的生物甲基化作用外，有人发现天然水中，在非生物的作用下，只要存在甲基给予体，汞也可被甲基化。 $\text{Hg}^{2+}$ 在乙醛、乙醇、甲醇作用下，经紫外线照射作用可甲基化。此外，一些哺乳动物和鱼类本身也存在汞的甲基化过程。



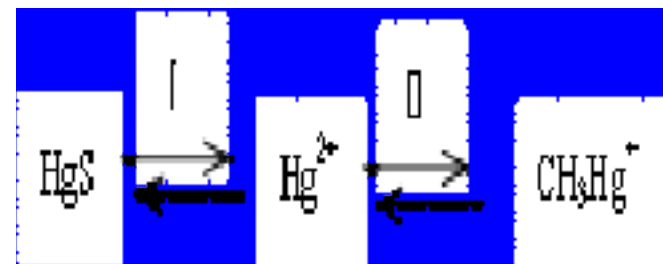
## ● 汞的甲基化作用

- 影响无机汞甲基化的因素很多，主要有：

(1) 无机汞的形态。研究表明，只有二价汞离子对甲基化是有效的， $\text{Hg}^{2+}$ 浓度越高，对甲基化越有利。排入水体的其他形态的汞都要转化为 $\text{Hg}^{2+}$ 后才能甲基化。元素汞（Hg）和硫化汞的甲基化过程可表示如下：



- 对于元素汞来说，过程 II 是甲基化速度的控制步骤。对 $\text{HgS}$ 来说，过程 I 的速度极慢，控制着 $\text{HgS}$ 的甲基化速度。



- (2) 微生物的数量和种类。参与甲基化过程的微生物越多，甲基汞的合成速度就越快。

## ● 汞的甲基化作用

- (3) **温度、营养物**。由于甲基化速度与沉积物中微生物活动有关，适当提高水温和增加营养物必然促进和增加微生物的活动，因而有利于甲基化作用的进行。
- (4) **沉积层中富汞层的位置**。在有机质沉积物的最上层和水中悬浮物的有机质部分最容易发生甲基化作用；
- (5) **pH对甲基化的影响**。pH较低 ( $< 5.67$ ，最佳  $\text{pH} = 4.5$  时，有利于甲基汞的生成；pH较高时，有利二甲基汞的生成。由于甲基汞溶于水，pH值较低时以  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  形式存在，故水体pH较低时，鱼体内积累的甲基汞量较高。

# 汞在土壤中的迁移转化

## ● 汞的甲基化作用

- 甲基汞和二甲基汞之间可以相互转化。它主要决定于环境的pH。当水体pH较高时，汞易生成二甲基汞；pH较低时，二甲基汞可转化为甲基汞：



二甲基汞是挥发性的，可由水体挥发至大气中。在大气中由于紫外线的照射，二甲基汞可光解为Hg<sup>0</sup>及-CH<sub>3</sub>，并可进一步放出氢和偶合成甲烷和乙烷。



# 汞的去甲基化和汞的还原

- 假单胞菌属能够降解甲基汞，也可以将 $\text{Hg}^{2+}$ 还原为金属汞。





# 汞在环境中的循环

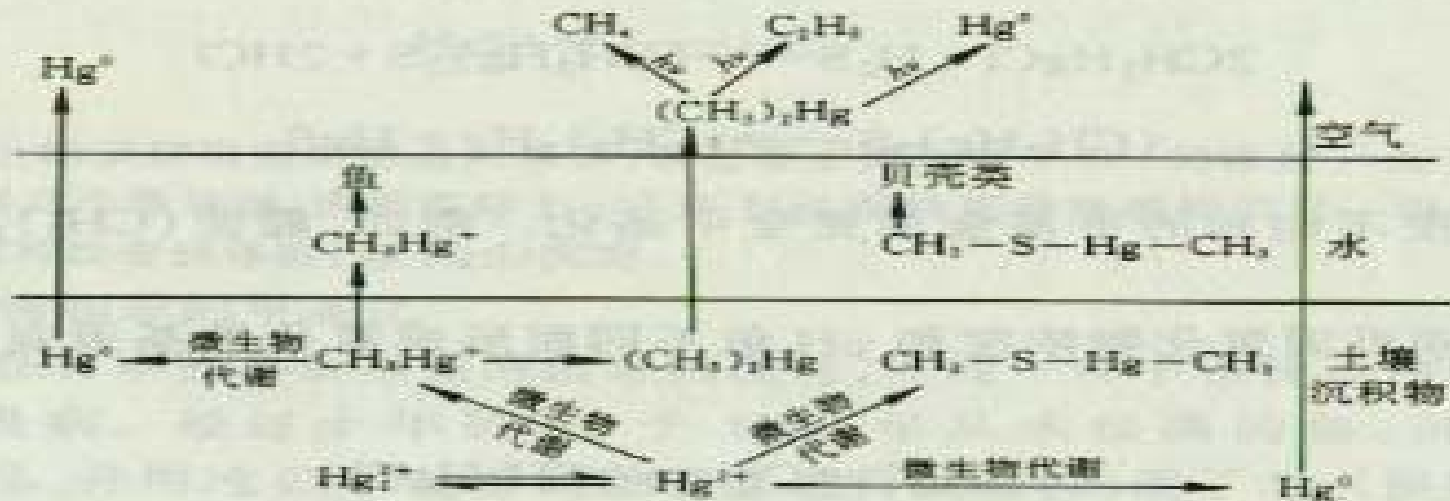


图 6-2 汞循环的可能途径(一)(转自翁毓颖等,1985)

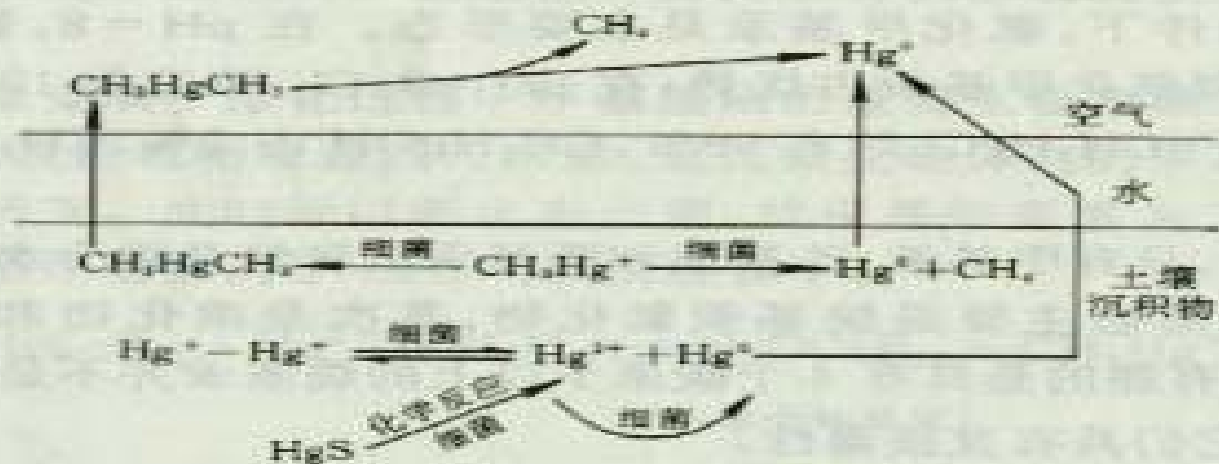


图 6-3 汞循环的可能途径(二)(转自翁毓颖等,1985)

# 汞的生物效应

甲基汞非常容易与蛋白质、氨基酸类物质结合

- 烷基汞比无机汞毒性大10-100倍
- 鱼类对MMC的浓缩系数为3000，甲壳类100-100 000
- 汞在体内代谢
- 水俣病
- $Y=1.4x+0.003$ ,  $y=150x+1.66$
- Y—红细胞/**头发**中的Hg浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )
- X—汞的日摄入量 ( $\text{mg/d}$ )

## § 6.1.2 砷

# 砷在环境中的分布

- 砷的来源：
- 据估计每年由自然原因释放的砷约为 $8 \times 10^6$ 千克，而由人为活动释放到环境中的砷则高达 $24 \times 10^6$ 千克
- 自然来源：岩石矿物、土壤的风化，火山喷发、温泉。
- 人为污染：a) 工业生产：冶炼、制药；b) 化石燃料和薪材燃烧；c) 农药使用；

# 砷在环境中的分布

- 砷在岩石圈中的分布
- 1) 自然砷及砷的金属互化物；
- 2)  $\text{As}^{3+}$ 简单硫化物和氧化物；
- 3)  $\text{As}^{5+}$ 形成的砷酸根络阴离子，与Fe、Cu、Pb、Zn等重金属形成的矿物。
- 4) As与S形成含硫盐阴离子，并与Fe、Cu、Pb、Zn形成含硫盐矿物。
- 5) As可以阴离子的形式替代矿物中的 $\text{S}^{2-}$ 离子。但砷还可以类质同相的形式进入磷酸盐、硫酸盐和硅酸盐。

# 砷在土壤中的分布

- 平均含量一般为5ppm或6ppm，但变化范围较大，从小于0.1ppm到上万个ppm。
- 影响因素：土壤母岩、土壤母质中粘粒的多少及气候条件、水分状况等都可以影响土壤中砷的含量。
- 分布特征：青藏高原区>西南区>华北区≈蒙新区>华南区>东北区。
- 土壤砷的特点：部分可溶性砷和粘土颗粒吸附的砷进入水体，绝大部分通过理化作用滞留在土壤中，部分通过生物吸收进入生物体内。
- 存在形式：1) 难溶性砷酸盐；2) 包裹在其它金属的难溶盐中；3) 吸附在土壤粘粒和其它金属难溶盐的沉淀界面中；4) 土壤颗粒的晶体结构中；5) 土壤溶液中。

# 砷在水圈中的分布

- $\text{As}$ 在海水中的平均浓度为 $0.003 \mu\text{g/L}$ ，但各海区中的分布是不均匀的。
- 垂直分布规律性：表层和中层的砷浓度低，深层和底层砷浓度高。
- 在未受污染的湖水中砷的浓度通常在 $1--10 \mu\text{g/L}$ ，但在硫化物矿化区可高达 $100--5000 \mu\text{g/L}$ 。
- 淡水中砷的平均浓度被认为 $1.5--2 \mu\text{g/L}$ ，温泉、地下水、大气和降水中也含有一定的砷。在水体的不同深度，砷的存在形式不同。
- 水体中的砷浓度取决于pH、Eh、围岩、光致转化作用、沉积物的化学组成等因素。而大气和降水中砷的含量则与污染状况有关。
- $\text{As}$ 在水体中主要以不同形式的砷酸和亚砷酸聚合物( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 、 $\text{HAsO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_3$  和 $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ) 出现。

# 砷在生物体中的分布

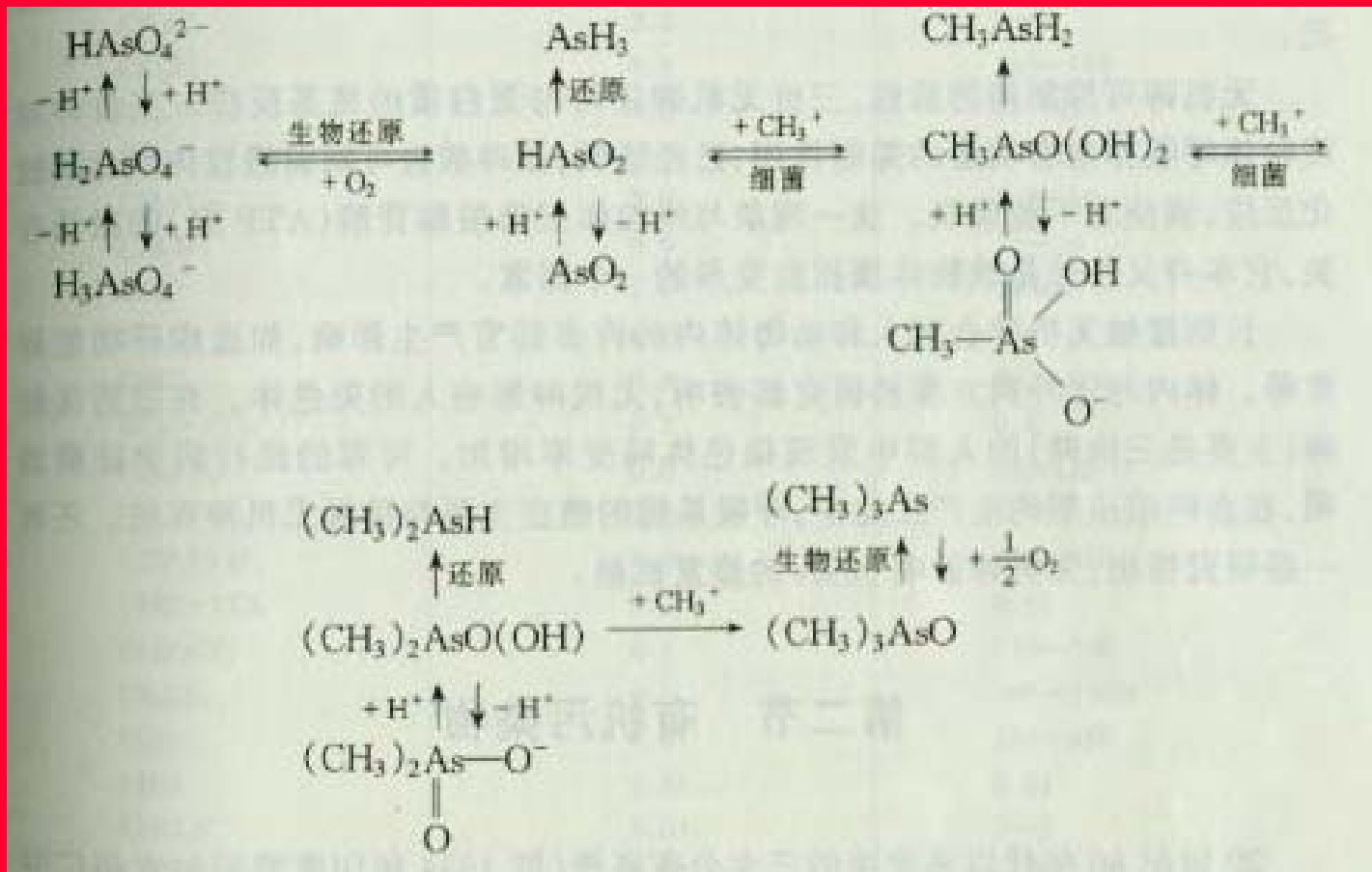
- 植物体中的砷主要来自土壤和水体。陆生植物的砷含量多数少于1ppm（干重）而海洋植物和海藻则要比陆生植物明显偏高。不同地域的植物砷含量可以相差很大。但最近也有研究者发现某些特殊植物中的砷含量可以高达数千ppm。
- 动物体中的砷含量与其生活环境紧密相关。
- 通常海洋动物体中的砷含量高于陆地或淡水动物体的含量。
- 正常人体内砷的平均浓度为5ppb，但也有资料认为是0.1ppb。



# 砷在环境中的迁移转化规律

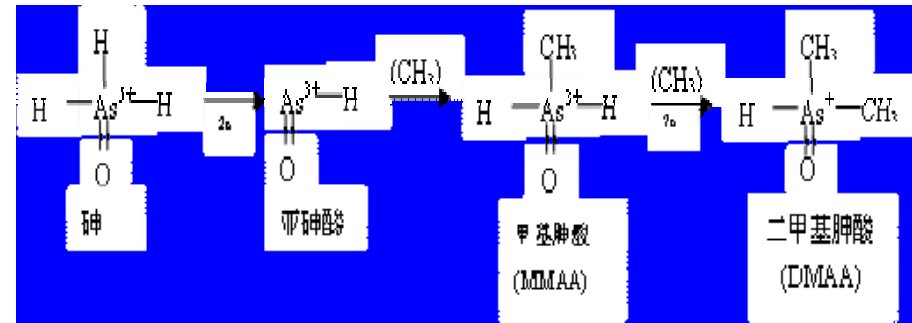
- 砷以不同的形态存在于环境中，它们在不同的条件下通过发生生物转化和非生物转化形成砷的循环。这些转化主要有三种形式：
  - 1) 在酶或非酶催化下As (V) 和As (III) 的简单氧化还原反应；
  - 2) 生物甲基化产生甲基砷；
  - 3) 生物合成复杂的有机砷化合物。
- 砷通过理化作用和生物作用形成完整的循环体系，其中砷的生物循环在砷的总循环中占有相当重要的地位。

# 砷在环境中转化模式

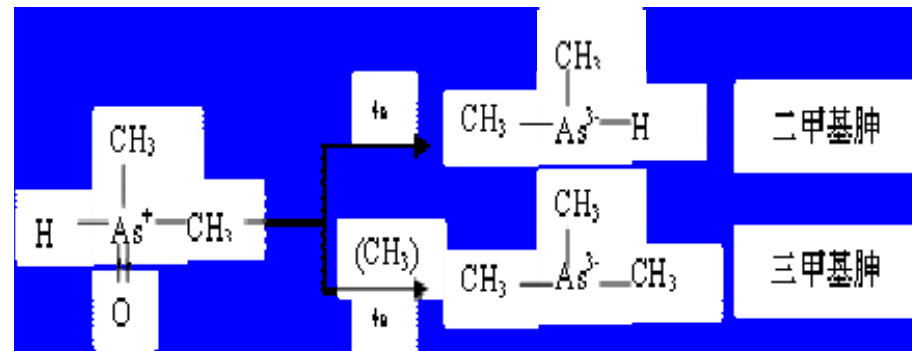


● 砷的甲基化反应

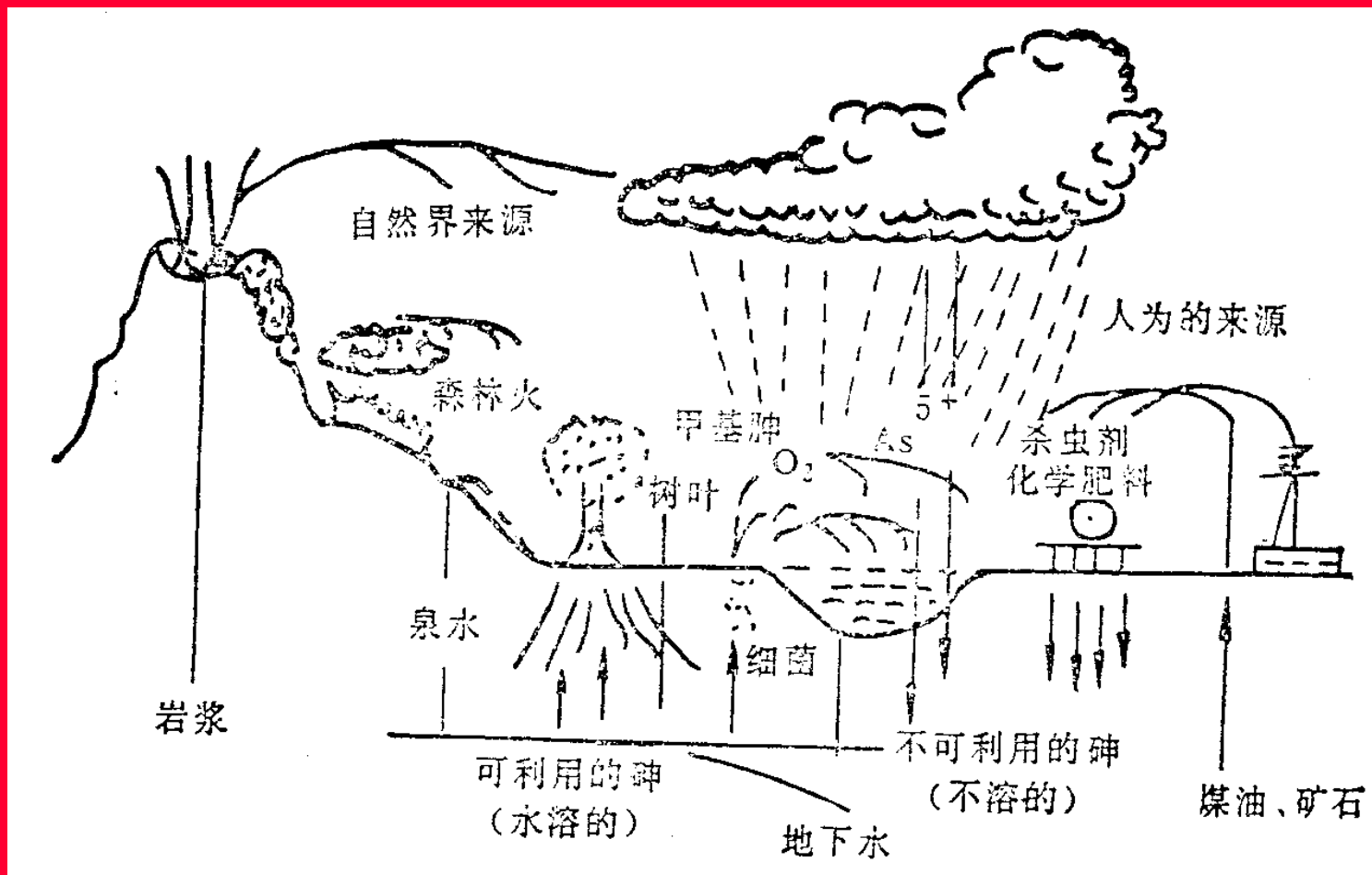
● 据研究，砷与汞一样可以甲基化。砷化合物可在厌氧细菌作用下被还原，然后与甲基作用，生成毒性很大的易挥发的二甲基胂和三甲基胂。反应过程可示意如下：



● 二甲基胂和三甲基胂虽然毒性很强，但在环境中易氧化为毒性较低的二甲基胂酸。



# 砷化合物的相互转化及砷的循环



砷在自然界的迁移与循环

# 砷的生物学效应

- 砷对生物体的影响
- 砷的毒性与价态、存在形式相关，毒性顺序如下：



- 砷对生物体具有有益和有害的双重生物学作用，同时砷还是一种无阈值的促癌物质。
- 与许多金属或类金属相似，砷的甲基化广泛存在于生物界。砷甲基化是砷代谢的重要环节。

# 砷污染与健康

- **地方性砷中毒**
- 地方性砷中毒是由于原生地质原因或其它非人为因素引起的环境中砷含量较高，居民长期摄入少量砷而引起的砷中毒。
- 类型：1) 饮水型砷中毒是由于砷在某些地区的深层地下水中高度富集，浓度远超过正常范围，居民长期饮用这种高砷水，而患有的砷中毒。
- 2) 燃煤型砷中毒是由于居民长期使用含砷量过高的煤而引起的室内空气和食物的严重污染，居民通过进食这些受污染的食物和呼吸含砷高的居室空气，导致摄入过量砷所造成的砷中毒。

# 地方性砷中毒

- 地方性砷中毒：由于长期自饮用水、室内煤烟、食物等环境介质中摄入过量的砷而引起的一种生物地球化学性疾病。
- 最新研究：拿破仑死于慢性砷中毒



# 地方性砷中毒

- 类型：1) 饮水型砷中毒是由于砷在某些地区的深层地下水中高度富集，浓度远超过正常范围，居民长期饮用这种高砷水，而患有的砷中毒。
- 2) 燃煤型砷中毒是由于居民长期使用含砷量过高的煤而引起室内空气和食物的严重污染，居民通过进食这些受污染的食物和呼吸含砷高的居室空气，导致摄入过量砷所造成的砷中毒。





# 地方性砷中毒

- 按照WHO的水砷标准，中国砷中毒危害病区的暴露人口高达1500万之多；已确诊患者超过数万人。而目，我国砷病区更具复杂性——高砷同时多伴高氟、高碘/低碘及其他多种元素含量异常，贵州省（最新研究提示另可能包括云南省部分地区）还发现了全球唯一的燃煤型砷中毒病区。
- 我国的砷中毒严重地区多集中于西部欠发达省份，这给我国政府的西部大开发战略带来了严重的障碍。



Arconic-Information-Dana

