

参 考 文 献

- [1] Koeppe, M. K and E. P. Lichtenstein, *J. Agri. Food-chem.*, **30**, 116 (1982).
[2] 吴家伦 樊德方, 环境科学学报, **6**(2), 141 (1986).
[3] Katsura Sugiura, *Chemosphere*, **9**, 731 (1978).

- [4] Jash, N. B. and S. Bhattacharya, *Water, Air and Soil Pollution*, **19**, 209 (1963).
[5] 吴家伦 樊德方, 浙江农业大学学报, **13**(1), 78 (1987).
[6] Seiber, J. N. et al., *J. Environ. Sci. Health*, **B13**(2), 131 (1978).

(收稿日期: 1987 年 9 月 22 日)

北京大气环境中的重金属元素

汪安璞 黄衍初 杨淑兰

(中国科学院生态环境研究中心)

重金属进入环境后会广泛分布于大气、水体、土壤和生物体中。它会长期积累、长程迁移或与其它物质发生化学反应生成有害物质。大气环境中的重金属元素有来自工业生产中的排放物, 机动车的排气, 燃煤燃油的产物; 也有来自天然来源, 如风砂、土壤或扬尘。这些重金属一般以颗粒状态分散于大气中, 会进入人体呼吸系统, 被血液吸收而危害健康。某些重金属如铁、锰等会将二氧化硫催化氧化, 加速降水的酸化, 影响生态环境。为此, 了解特定地区大气环境中重金属元素的污染状况、时空变化规律及其来源等问题, 可为防止重金属的污染, 提供科学依据。

本文对北京地区有代表性的地点, 在获得近五年的大气颗粒物中重金属元素浓度数据的基础上, 对重金属元素浓度变化的趋势及其特征、富集状况及其主要来源进行了研究。

一、实验方法——采样与分析方法

选取北京不同功能区: 工业区(首钢、焦化厂、北辛安)、市区(东单、天安门、有色院)、郊区(中关村、原环化所、南苑、怀柔、廊坊), 从 1980 年至 1984 年期间分别在其中各采样点采集了大气颗粒物。用粒度分级颗粒物采样

器采集了粗粒 ($>2.3\mu\text{m}$) 和细粒 ($<2.3\mu\text{m}$) 的样品。所得样品用 X 射线荧光光谱、质子荧光发射光谱等分析了 Cu、Pb、Zn、Fe、Mn、Co、Ni、V 和 Cr 等重金属元素的含量。

二、结果与讨论

1. 某些重金属在不同地区大气中的分布特征。

北京大气环境中重金属元素在不同地区、不同时期(采暖期与非采暖期)的浓度水平有较大差异。表 1 中列出了九个地点在采暖期与非采暖期九种重金属元素及总悬浮颗粒物的浓度。

从表中数据可知, 除个别地点(南苑、廊坊)的个别元素 (Fe、Zn) 外, 其它各地点重金属元素及总颗粒物的浓度都是采暖期高于非采暖期。其中 Fe、Mn、Zn 尤为明显; 但不同地区高出的倍数各不相同。这些元素均为亲石元素, 它们大量存在于土壤、扬尘及煤飞灰中。北京采暖期燃煤量的剧增, 冬季经常出现逆温, 西北风较大, 造成这时期总颗粒物浓度及与此有关元素(如 Fe 和 Zn 等)浓度明显地增高, 一般在 1.6 倍以上。但是, 另一些元素, 如 Pb、Cu 和 V 等采暖期与非采暖

表 1 北京大气中某些重金属元素及总悬浮颗粒物的浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

地 点	时 期	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	TSP
首 钢	采 暖 期	1.01	1.36	0.20	<0.13	<0.24	128.0	4.21	0.12	<0.08	1743.5
	非采暖期	0.61	0.49	0.09	<0.08	<0.06	10.8	0.35	0.05	<0.04	405.7
	平 均	0.81	0.93	0.15	<0.11	<0.15	69.5	2.28	0.09	<0.06	1075.0
焦 化 厂	采 暖 期	0.80	0.60	0.14	<0.13	<0.09	7.43	0.37	<0.08	<0.07	608.3
	非采暖期	0.41	0.14	0.11	<0.08	<0.06	4.45	0.19	<0.05	<0.05	382.7
	平 均	0.60	0.37	0.13	<0.10	<0.08	5.94	0.28	<0.07	<0.05	496.0
东 单	采 暖 期	0.50	0.28	0.13	<0.12	<0.09	10.3	0.32	<0.08	<0.06	822.5
	非采暖期	0.89	0.39	0.15	<0.08	<0.06	6.82	0.29	<0.05	<0.05	598.8
	平 均	0.70	0.33	0.14	<0.09	<0.07	8.56	0.30	<0.06	<0.06	711.0
有 色 院	采 暖 期	0.45	0.46	0.13	<0.11	<0.08	16.7	0.57	<0.09	<0.05	933.5
	非采暖期	0.34	0.20	0.14	<0.08	<0.06	4.46	0.18	<0.05	<0.04	333.4
	平 均	0.39	0.33	0.13	<0.09	<0.07	10.6	0.37	<0.07	<0.05	451.0
中 关 村	采 暖 期	0.92	0.63	0.24	<0.11	<0.08	15.7	0.69	<0.07	<0.07	1196.4
	非采暖期	0.37	0.05	0.14	<0.08	<0.06	4.48	0.17	<0.05	<0.04	394.0
	平 均	0.64	0.49	0.19	<0.09	<0.07	12.6	0.43	<0.06	<0.05	795.0
环 化 所	采 暖 期	0.48	0.24	0.12	<0.11	<0.08	15.6	0.44	<0.07	<0.06	972.7
	非采暖期	0.72	0.29	0.25	<0.13	<0.09	5.90	0.23	<0.08	<0.07	369.0
	平 均	0.60	0.26	0.11	<0.12	<0.09	10.8	0.34	<0.07	<0.06	673.0
南 苑	采 暖 期	0.65	0.49	0.14	<0.13	<0.09	6.07	0.23	<0.08	<0.03	337.4
	非采暖期	0.66	0.73	0.08	<0.05	<0.03	10.7	0.51	<0.03	<0.05	495.6
	平 均	0.66	0.61	0.11	<0.09	<0.06	8.38	0.37	<0.06	<0.04	416.5
怀 柔	采 暖 期	0.53	0.20	0.14	<0.12	0.09	5.05	0.15	<0.08	<0.06	339.2
	非采暖期	0.30	0.12	0.11	<0.08	0.06	1.58	0.05	<0.05	<0.04	168.5
	平 均	0.42	0.16	0.11	<0.09	0.07	3.31	0.09	<0.06	<0.05	254.1
廊 坊	采 暖 期	1.10	0.38	0.11	<0.05	0.03	4.12	0.16	<0.03	<0.05	312.6
	非采暖期	0.56	0.45	0.10	<0.06	0.04	10.1	0.47	<0.06	<0.07	687.5
	平 均	0.83	0.42	0.11	<0.06	0.04	7.11	0.32	<0.05	<0.06	500.1

注: 根据 1981 年数据计算(算术平均值)。

期的浓度相差不大。这表明重金属元素在大气中的分布按其元素的性质及其来源, 在不同时期、不同地点各有其特点。从后一类元素的分布特征可以知道, 它们多数是人为排放而来。

为了更清楚地了解不同地区大气中重金属元素的分布差别, 我们用图 1 来表示。

从图中可知, Fe、Mn、Zn 等元素在怀柔的浓度比其它地区都低, 总颗粒物浓度亦然; 而 Cu、V、Pb 等浓度则并无此现象。其中 Fe 和 Mn 的浓度在首钢最高, 非常突出, 这

反映了钢铁工业污染的特征。市区和近郊区总悬浮颗粒物浓度较高, Fe 也有同样趋势。这可能因离污染源较近, 市郊区交通频繁, 扬尘较多之故。

2. 某些重金属元素浓度的逐年变化

根据北京市区、郊区(近郊与远郊)和工业区(首钢)若干有代表性的地点从 1980 年至 1984 年所得大气颗粒物中主要的重金属元素浓度(其它浓度含量很低的元素未列出)示于表 2 中。

从表中结果可以看出, 颗粒物中 Fe、Mn、

表 2 北京不同地区某些重金属元素浓度的历年变化 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

地 区	年 份	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	Cr
市 区	1980	—	0.73	0.80	10.6	0.41	—
	1981	0.14	0.70	0.33	8.56	0.30	<0.06
	1982	0.11	0.67	1.09	7.95	0.26	<0.04
	1983	0.14	0.47	0.89	8.34	0.25	<0.05
	1984	0.12	0.18	0.82	1.15	0.12	0.011
郊 区	1980	—	0.37	0.17	2.25	0.26	—
	1981	0.11	0.42	0.16	3.31	0.09	<0.06
	1982	0.06	0.14	0.15	1.97	0.07	<0.05
	1983	0.12	0.14	0.33	2.18	0.07	<0.04
	1984	0.23	0.16	0.32	1.72	0.12	0.033
工业区	1980	0.24	0.67	0.74	52.5	2.50	0.043
	1981	0.15	0.81	0.93	69.5	2.28	0.085
	1982	0.11	0.42	0.73	43.3	2.07	0.04
	1983	0.10	0.38	0.79	47.8	1.60	0.07

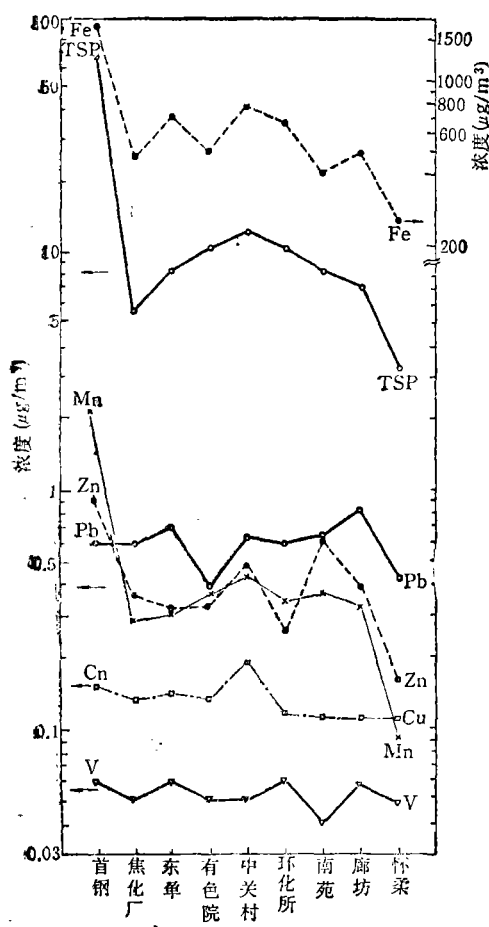


图 1 北京不同地区大气中重金属元素的浓度分布

Pb 的浓度,不同地区都有下降的趋势。Cu 与 Zn 则无较大的变化,同时可发现工业区首钢地区重金属污染比市郊区严重得多,多年来基本上保持在一定的水平上,其中 Pb 和 Cr 的浓度并不低于市区,值得引起重视。

3. 不同粒度颗粒物中重金属元素的分布状况

了解不同粒度颗粒物中元素的分布状况是掌握大气污染的重要信息。近年来,国内外对此日益引起重视,并做出了不少有价值的结果^[1-4]。根据 1983 年 12 月与 1984 年 6 月在毛主席纪念堂(市区)、南苑(近郊)和廊坊不同地区用分级采样器所得颗粒物中粗粒与细粒的重金属浓度列于表 3 中。表中粗粒的粒径为 $> 2.3\mu\text{m}$,细粒的粒径为 $< 2.3\mu\text{m}$ 。

从表 3 中可知,多数元素浓度在采暖期高于非采暖期。只有 Cu 反之,不论市郊区还是廊坊(位于京津之间),在粗细粒中都是非采暖期浓度较高。其中 Fe 的浓度最高,它在廊坊地区采暖与非采暖季节差别最为明显,在纪念堂和南苑则差别较小。其次是 Pb、Zn、Mn 采暖期浓度稍高。这表明采暖期燃煤量增加,使市区与郊区 Fe 的浓度会增高,这与前述首钢地区 Fe、Mn 浓度偏高的

表 3 某些重金属元素在粗粒与细粒中的浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

时 期	地 点	粒 度	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Fe	Mn
采 暖 期	纪 念 堂	细 粒	0.0008	0.216	0.157	0.0006	0.050	0.390	0.031
		粗 粒	0.028	0.014	0.033	0.0038	0.003	0.988	0.016
	南 苑	细 粒	0.034	0.692	0.311	0.0006	0.075	0.769	0.091
		粗 粒	0.041	0.020	0.067	0.0031	0.003	0.969	0.062
	廊 坊	细 粒	0.013	0.356	0.149	0.0005	0.018	0.604	0.039
		粗 粒	0.011	0.020	0.039	0.0047	0.003	1.39	0.027
非 采 暖 期	纪 念 堂	细 粒	0.026	0.066	0.076	0.0049	0.018	0.348	0.046
		粗 粒	0.057	0.014	0.011	0.0030	0.009	0.421	0.019
	南 苑	细 粒	0.077	0.124	0.195	0.0059	0.021	0.453	0.084
		粗 粒	0.204	0.021	0.109	0.0045	0.015	0.779	0.035
	廊 坊	细 粒	0.036	0.039	0.058	0.0071	0.023	0.251	0.038
		粗 粒	0.025	0.013	0.030	0.0048	0.007	0.280	0.015

表 4 某些重金属元素在粗粒与细粒中浓度的比值*

时 期	地 点	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Fe	Mn
采 暖 期	纪 念 堂	35.0	0.06	0.21	6.3	0.06	2.5	0.52
	南 苑	1.2	0.03	0.22	5.2	0.04	1.3	0.68
	廊 坊	0.85	0.06	0.26	9.4	0.17	2.3	0.69
非 采 暖 期	纪 念 堂	2.2	0.21	0.14	0.61	0.50	1.2	0.41
	南 苑	2.6	0.17	0.56	0.76	0.71	1.7	0.42
	廊 坊	0.69	0.33	0.52	0.68	0.30	1.1	0.39

* 粗粒中元素浓度/细粒中元素浓度。

原因适可对照。

重金属元素在粗细颗粒物中的分布随地区和季节而不同。表 4 中列出了不同地区五种主要重金属元素在粗细粒中浓度的比值(粗粒中浓度对细粒中浓度的比)。由此表 3 可清楚地看出, Fe 在采暖期与非采暖期比值均大于 1, Ni 在采暖期各地点的比值大于 1, 而 Cu 则在市区毛主席纪念堂和郊区南苑其比值大于 1, 廊坊均不大于 1。这意味着在不同地区和季节, Fe 和 Cu 在粗粒中的含量较大于细粒中的。其它重金属元素 Pb、Zn、Cr、Mn 当不论何地、何时均是细粒中的含量高于粗粒中。它们大多数是人为活动的来源, 且较多的是有害元素, 值得引起重

视。应该指出的是这些元素在非采暖期细粒中的比例更高(如 Pb、Cr), 在郊区(南苑)和廊坊亦然, 甚有过之。

4. 大气环境中重金属在颗粒物中的富集及停留时间

重金属元素在不同时间、不同地区的富集程度及其可能来源, 可用富集因子法进行计算分析, 北京地区已用此法进行过研究^[5,6]。根据近年数据对北京六个不同地点再次计算富集因子值(EF_{Ai})的结果(见表 5)表明, 各功能区的重金属在颗粒物中富集的趋势仍与过去相似, 但某些元素在不同地区之间则有新的变化。如铅(Pb)在首钢、北辛安和东单地区保持原来较高的 EF 值

表 5 某些重金属元素在颗粒物中的富集因子(EF_{Al})

元 素	首 钢	北 辛 安	东 单	中 关 村	生态环境研究中心	怀 柔
Pb	244	273	251	119	289	297
Zn	50	95	51	21	46	86
Cu	13.9	17.5	8.9	8.9	11.4	18
Fe	5.0	3.4	1.1	1.5	1.4	1.1
Mn	12.5	6.0	3.9	2.1	2.6	1.8
Ti	1.4	2.2	1.5	1.3	1.5	1.7
Cr	2.0	—	2.9	7.7	—	—
Ni	2.2	—	2.2	1.1	—	0.13
Co	13.0	—	12.2	—	—	3.6
V	1.0	—	0.9	—	—	1.3
Cd	29.2	—	36.6	5.0	—	—
Mo	10.2	—	9.0	—	—	—

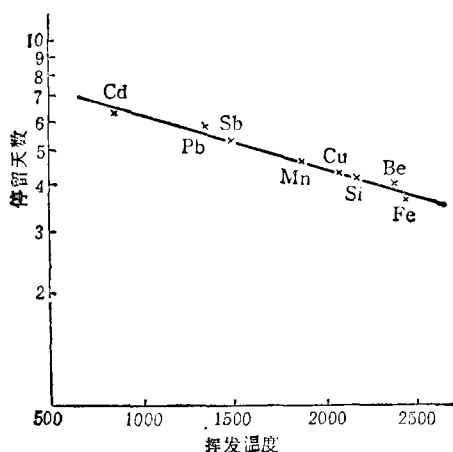


图 2 大气颗粒物中重金属元素的停留时间

外,在生态环境研究中心(原环化所)和怀柔地区则比以前有更高的 EF 值。铜(Cu)和锌(Zn)在后两个地区也有明显增高,在怀柔还有钴(Co)、镍(Ni)的 EF 值亦较前增高。这一现象表明,郊区和远郊区重金属的污染有加重的迹象。这与前述南苑与廊坊地区某些重金属的浓度比市区高的情况是一致的。

由于不同重金属元素的物理化学性质差异很大,它们在大气环境中的行为也随之而不同。如由于重金属的蒸汽压或挥发温度的不同,使它们在大气中的停留时间也不同。Muller 研究了这个问题^[7],并作出了如下按全球平均停留时间与挥发温度的关系图(图

2)。从图中可以看出,Fe 的挥发温度最高,它在大气中的停留时间将近 4 天。Pb 的挥发温度较低,可停留 6 天。这可能使 Pb 有较大的远程迁移性,而 Fe 往往只是近地沉降。因此可设想,在生态环境研究中心和怀柔地区颗粒物中 Pb 的富集程度比以前增大,也可能是因市区或周围汽车来往量的增多,含铅污染物的排放增多之故。

三、小 结

北京大气环境中的 Cu、Zn、Pb、Fe、Mn、Ni 和 Cr 等重金属元素在颗粒物中的含量冬季一般高于夏秋季。工业区和市区的浓度水平多数元素高于郊区、远郊区。但有些重金属(如 Cu、Zn、Pb、Co、Ni)的富集程度在郊区和远郊区有增大的趋势。特别是在细粒中它们含量比粗粒中高,在大气中的停留时间也比其它重金属要长些,并有远程迁移的可能性。

致谢: 本文内容中马慈光、葛继荣、李民等同志参加了部分工作。中国科学院高能物理所胡朝辉、钟溟和张润华等同志对分级样品进行了质子荧光光谱分析,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Greenberg, R. R. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **12** (5), 566 (1978).
 [2] Adams, F. et al., *Atmos. Environ.*, **17**(8), 1521 (1983).
 [3] 季延安等, *环境科学*, **8**(1), 24(1987).

- [4] 杨绍晋等, *环境科学学报*, **7**(4), 411(1987).
 [5] 汪安璞等, *环境科学学报*, **1**(3), 220(1981).
 [6] 汪安璞等, *环境化学*, **2**(6), 25(1983).
 [7] Muller, J., 大气中重金属的停留时间, 环境中的重金属, 第三届国际学术会议论文选译, 52—55 页, 中国科学院环境化学研究所 (1983 年 10 月).

(收稿日期: 1987 年 9 月 8 日)

铅锌冶炼弃渣有害特征及其浸出行为研究

杨景田 苏欣捷 武庆芬 云桂春

(清华大学核能所)

铅锌弃渣是有色金属工业排出的大宗固体废物之一。其中有铅冶炼系统排铅烟花炉渣, 锌系统排锌回转窑渣。铅锌弃渣一般含有多种超过排放标准而目前又尚无成熟工艺提取的有价值稀贵金属元素。这些废渣的堆存直接影响自然景观, 并有可能对环境如土壤、水体和作物等造成危害。因此, 考察铅锌渣的有害特征, 研究其水浸出行为与规律, 对解决铅锌弃渣对环境污染, 寻求同行业固体废物的治理途径具有重要的现实意义。

一、铅锌弃渣的基本性质

1. 物理性质 包括粒度分析、比重、容重及渗透系数等(见表 1、表 2)。

2. 力学性质 包括天然坡角和内摩擦角(α) (见表 3)。

3. 弃渣物相分析 经电镜和 X-射线衍射分析表明, 铅锌两种弃渣主要系玻璃体结构, 其中铅渣有少量磁铁矿呈骸晶状分布于玻璃相内, 未见其它物相。锌渣以玻璃相为主, 夹杂有微量其它结晶相(电镜与 X-射线

表 1 弃渣粒度分析

粒度 (mm)	>20	10—20	5.0—10	2.0—5.0	0.5—2.0	<0.5
铅烟花炉渣(%)	—	3.41	2.16	21.42	51.8	21.23
锌回转窑渣(%)	8.69	15.51	22.68	32.68	17.26	3.18

表 2 弃渣比重、容重和渗透系数

渣 型	项 目	比 重 (g/cm³)	容 重 (g/cm³)			渗透系数 (cm/s)	
	数 值		最 大	最 小	均 值	10℃	25℃
铅烟化炉渣		3.36	1.77	1.35	1.56	0.253	0.369
锌迴转窑渣		3.25	1.19	0.92	1.06	0.19	0.277

Studies on the Bio-treatment Possibility of LAS and the Toxicity of LAS toward *Daphnia magna*

Fan Fengshen and Zhang Zhongxiang (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection); Sun Xiaoran (Tianjin Municipal Research Institute of Environmental Protection, Tianjin)

The results of this work indicate that the removal of LAS (linear alkyl benzene sulfonate) in the municipal sewage plant is due to absorption of activated sludge and biodegradation. LAS in the wastewater will not have great effect on respiration of activated sludge and TOC as well as total nitrogen removal when its below 20 to 40 mg/L. The toxicity of wastewater containing LAS toward *Daphnia magna* will decrease greatly after the biological treatment. The 96h-LC₅₀ of LAS to *D. magna* is 6.2mg/L. Thus, when LAS concentration in fishery water is below 1.0mg/L, it may be considered safety. (See pp. 2—8)

Uptake and Depuration of Carbofuran by the Fish and Clam in Water

Chen Jian, Chen Hexin and Fan Defang (Department of Plant Protection, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou)

There was no significant accumulation of carbofuran in the fish *Tilapia nilotica*, but a slight accumulation occurred in the clam *Anodonta woodiana*. Depuration of carbofuran in the fish and clam after being transferred to carbofuran-free water was rapid. Depuration of carbofuran from dead clam was much slower than living ones. This indicated that physiological and biochemical processes had a significant effect on the depuration of carbofuran from the clams. It was shown that clams could reduce the pH value in water. Because of biodegradation by the clams, the degradation of carbofuran in water was enhanced. In a simulation experiment, it was shown that absorption of carbofuran by bottom mud was not significant. (See pp. 8—12)

Heavy Metals in the Beijing Atmosphere

Wang Anpu, Huang Yanchu and Yan Shulan (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Variations in concentrations of some heavy metals have been observed in different seasons for four years in Beijing area. The results showed that in general the concentrations of heavy metals in particulates were higher in winter than in summer and autumn. The heavy metals Pb, Zn and Cr in fine particles (<2.3μm) were found to be high at all sampling sites. The enrichment factor (EF) of some heavy metals were calculated. The EF values of metal Fe and Mn at the district of steel industry were higher than those of other sites, but metals Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Co and Mo had high EF values in all sites. This

might be due to pollution of anthropogenic sources. The increasing coal combustion in winter and automobile exhaust would be one of important anthropogenic sources of air pollution in Beijing. (See pp. 12—17).

Hazardous Characteristics and Leaching Behaviour of Waste Lead and Zinc Slags

Yang Jinglian, Su Xinjie, Wu Tsingfen and Yun Guichun (Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing)

Basic emphasis of this work is to analyse and to measure the main physical, chemical and mechanical properties of waste slags from lead and zinc refining processes. Their hazardous characteristics are searched according to "The Pollution Control Standard of Solid Waste in Non-ferrous Metals Industry". The results show that both waste slags are harmless.

The factors affecting water-leachable behaviour of both slags are temperature, pH and precipitation strength. Leaching concentration and amount of most toxic pollutants in the waste slags are increasing as temperature is getting high. So temperature is a significant factor. Leaching of the heavy metals in the waste slags is negatively relative to pH of leach liquor, but positively relative to the anions of fluorine and arsenic. In addition, leaching amount of all pollutants in the waste slags is decreased as rainfall strength increased. In each case arsenic is one of the most hazardous element that pollutes the environment, the next is fluorine. The maximal leaching concentrations of arsenic and fluorine are 1075 μg/L and 8.48 mg/L respectively in the experiment. (See pp. 17—22)

A Method for Establishing Urban Ecosystem Information Data Base

Wu Shishan, Li Da and Yu Renyuan (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing)

In this paper, how to establish and use environmental information data base has been discussed. There has been a large number of precious data which were accumulated in the research of environmental problems in Beijing for past years. It is necessary for us to manage them scientifically with advanced techniques. We have established environmental information data base in microcomputer by applying DBASE-II data arrangement system for research of Beijing urban ecosystem and of Beijing district planning evaluation (DONGCHENG). The effect is satisfactory. The method is appropriate to DBASE-III too. (See pp. 27—29)

Background Values of Zinc in the Waters of Xiangjiang River and of the Rivers in Beijing-Tianjin Area

Chen Xibao and Zhang Shen (Institute of Geography,