

再生水灌溉 持久性有机污染特征

● 何江涛 金爱芳 马文洁 等著

地质出版社

再生水灌溉 持久性有机污染物

主 编 王 强 副主编 王 强 王 强

中国环境出版社

国家“863”课题 (2006AA100205) 联合资助
国家自然科学基金项目 (40702060)

再生水灌溉 持久性有机污染特征

何江涛 金爱芳 马文洁
陈素暖 魏永霞 石钰婷 段学堂 著

地质出版社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书以研究再生水灌溉持久性有机污染特征为目的,通过污灌区、再生水灌区以及清灌区的灌溉水质、土壤剖面及地下水水质对比,探讨了不同水质灌溉条件下,持久性有机污染物多环芳烃和有机氯农药对灌区土壤及地下水造成污染的影响;通过模拟试验总结了典型持久性有机污染物垂向入渗过程中的迁移富集规律,建立了考虑吸附分配作用的污染物垂向迁移方程,并据此提出了能够更为细致刻画包气带岩性、结构、厚度的防污性能评价新方法。

本书可供从事农田水利、环境科学与工程、地下水科学与工程等领域的广大科技工作者、工程技术人员,以及相关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

再生水灌溉持久性有机污染特征 / 何江涛等著. —
北京:地质出版社, 2011. 3
ISBN 978-7-116-07151-3

I. ①再… II. ①何… III. ①再生水—灌溉—有机污
染—研究 IV. ①S273.5②X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 028881 号

责任编辑:李惠娣

责任校对:张 冬

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号, 100083

咨询电话:(010) 82324508 (邮购部); (010) 82324514 (编辑室)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

电子邮箱: zbs@gph.com.cn

传 真:(010) 82324340

印 刷:北京天成印务有限责任公司

开 本:787mm×1092mm $\frac{1}{16}$

印 张:11.75

字 数:300 千字

版 次:2011 年 3 月第 1 版

印 次:2011 年 3 月第 1 次印刷

定 价:50.00 元

书 号:ISBN 978-7-116-07151-3

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前言

随着人口增加和水资源危机加剧，越来越多的国家和地区开始重视再生水的利用，再生水利用已经成为缓解水资源短缺的必然途径。2000年，欧盟出台了《水框架指令》“（Water Framework Directive）”；2004年，USEPA出版了《再生水利用导则》“（Guidelines for Water Reuse）”；2006年，世界卫生组织出台了《世界卫生组织污水安全利用指南》“（WHO Guidelines for the Safe Use of Wastewater）”，进一步促进了世界各国再生水的利用。据统计，截至2008年，大约有3300多个再生水利用工程或设施分布在世界各国，其中主要分布在日本、美国、澳大利亚以及欧洲等国家和地区，以农业灌溉、工业利用、城市杂用为主。

我国再生水利用起步较晚，20世纪70年代末到90年代中期，为了缓解水资源紧张问题，开始发展污水灌溉，污水灌溉面积迅速扩大，到1998年，污灌区面积已达 $361.8 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ，占全国灌溉总面积的7.3%。污水灌溉在缓解水资源紧张、水肥利用方面起到了积极作用，但也带来诸多问题，如土壤污染、对农作物的影响、对地下水的影响以及对人体健康、环境卫生等方面的影响。近年来，随着中国城市污水处理率的不断提高，城市再生水回用得到了快速发展，国家各部委先后出台了一系列标准，同时在北京、天津、西安、合肥、石家庄和青岛等城市建立起一批再生水利用示范工程，极大地推动了再生水利用。目前我国再生水回用主要以农业灌溉、工业循环冷却、城市杂用、河湖生态景观等方式为主，其中农业灌溉已成为再生水利用最为重要的方式之一。以北京为例，再生水利用始于20世纪90年代末高碑店污水处理厂再生水回用项目的建成，这一阶段再生水主要用于工业循环冷却，以及部分景观、城市杂用。2002年起，北京市开始大力发展再生水灌溉，以缓解地下水超采形势，节约优质地下水水资源，当年再生水灌溉用水量达到了 $0.417 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。2005年，《北京市节约用水办法》颁布实施，进一步明确“统一调配地表水、地下水和再生水”，首次将再生水正式纳入水资源，进行统一调配，再生水成为水资源的重要组成部分。到2006年，北京市再生水利用量已达 $3.6 \times 10^8 \text{ m}^3$ ，其中：农业灌溉用水 $1.99 \times 10^8 \text{ m}^3$ ，占再生水利用量的55.3%。

尽管相对于污水来说，再生水水质得到了很大改观，但在灌溉过程中仍

然可能出现对作物生长影响、对土壤质量影响、对地下水质量影响等问题,尤其是那些在环境中长期存在的持久性有机污染物 (POPs), 广泛受到关注。多环芳烃 (PAHs) 及有机氯农药 (OPCs) 作为持久性有机污染物中的两类, 是最早发现且数量最多的致癌物质, 目前已被多数研究证实存在于城市污水和污灌区土壤中。那么再生水灌溉是否也会造成土壤 PAHs 及 OPCs 的污染和积累? 是否会造成灌区地下水的污染? 它的基本特征是什么? 为回答这一系列问题, 作者所在研究小组依托国家 863 计划项目“现代节水农业技术与产品”的课题“再生水作物安全利用技术”(2006AA100205) 及国家自然科学基金项目“氯代烃在包气带介质中的吸附行为特征研究”(40702060) 开展了系列研究, 本书即是在上述研究成果的基础上编写而成的。

全书共分 7 章, 分别从国内外有关研究的现状、持久性有机物分析方法、样品采集与分析及灌区剖面土壤理化参数特征、不同灌区多环芳烃的分布特征对比、不同灌区有机氯农药的分布特征对比、典型持久性有机物吸附迁移试验及再生水灌区防污性能评价方法几个方面进行研究和总结。其中第 1 章绪论由何江涛、金爱芳完成, 第 2 章多环芳烃及有机氯农药的分析方法由段学堂、陈素暖、魏永霞完成, 第 3 章样品采集与分析及理化参数特征由金爱芳、马文洁完成, 第 4 章不同灌区多环芳烃的分布特征由何江涛、金爱芳、陈素暖、石钰婷完成, 第 5 章不同灌区有机氯农药的分布特征由何江涛、金爱芳、魏永霞、石钰婷完成, 第 6 章典型有机物吸附迁移试验研究由金爱芳、马文洁完成, 第 7 章再生水灌区防污性能评价方法研究由何江涛、马文洁完成。全书由何江涛统稿, 马文洁、石钰婷负责了本书图件的清绘。除上述编写人员外, 研究生宋博、张晶、曲雪妍、张艳、王俊杰、韩璐、张坤峰、阎永生、鞠晓明等在野外采样及室内分析测试过程中也参与协助完成了大量工作。课题实施过程中野外调查及钻探采样工作得到了 863 课题牵头单位北京市水利科学研究所的大力配合, 样品测试均依托中国地质大学(北京) 水资源与环境工程北京市重点实验室完成。本书出版还得到了中国地质大学(北京) 水资源与环境学院的资助, 另外本书还参考了其他单位及同志的研究成果, 均已在参考文献中列出, 在此一并感谢。

由于时间仓促、作者水平有限, 书中难免有疏漏和不当之处, 敬请读者批评指正。联系地址: 北京市海淀区学院路 29 号中国地质大学(北京) 水资源与环境学院; 邮编: 100083; Email: jthe@cugb.edu.cn.

作 者
2010 年 12 月

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 研究背景与意义	(1)
1.2 国内外研究现状	(3)
1.2.1 持久性有机污染物概述	(3)
1.2.2 环境中 POPs 研究现状	(7)
1.2.3 POPs 在土壤中的环境行为	(12)
1.3 研究内容与研究方法	(14)
参考文献	(14)
第2章 多环芳烃及有机氯农药的分析方法	(20)
2.1 国内外分析方法概述	(20)
2.1.1 前处理方法	(20)
2.1.2 提取液的净化	(22)
2.1.3 有机物的测定方法	(24)
2.2 土壤污染物提取方式的选择	(25)
2.2.1 索氏提取	(25)
2.2.2 振荡提取	(26)
2.2.3 超声提取	(27)
2.2.4 不同提取方式的对比	(28)
2.2.5 溶剂选择	(30)
2.2.6 提取时间优化	(33)
2.2.7 方法改进	(35)
2.2.8 方法确定	(38)
2.3 方法质量控制	(40)
2.3.1 标准曲线的配制及测定	(40)
2.3.2 仪器精密度试验	(41)
2.3.3 方法精密度及检出限	(45)
参考文献	(46)
第3章 样品采集与分析及理化参数特征	(49)
3.1 研究区概况	(49)
3.2 样品采集与分析	(49)
3.2.1 土样的采集	(49)
3.2.2 水样的采集	(50)

3.2.3 样品分析	(52)
3.3 3 灌区土壤剖面的理化性质	(56)
3.3.1 3 灌区理化参数的垂向变化	(56)
3.3.2 不同灌区土壤理化参数相关分析	(62)
参考文献	(65)
第4章 不同灌区多环芳烃的分布特征	(66)
4.1 污灌区多环芳烃分布特征	(66)
4.1.1 污灌区土壤剖面的 PAHs 分析	(66)
4.1.2 污灌区水样中 PAHs 的分析	(71)
4.2 再生水灌区多环芳烃分布特征	(74)
4.2.1 再生水灌区土壤剖面的 PAHs 分析	(75)
4.2.2 再生水灌区水样中 PAHs 的分析	(80)
4.3 清灌区多环芳烃分布特征	(85)
4.3.1 清灌区土壤剖面的 PAHs 分析	(85)
4.3.2 清灌区水样中 PAHs 的分析	(90)
4.4 各灌区对比分析	(90)
4.4.1 各灌区的灌溉水质对比分析	(90)
4.4.2 各灌区的土壤剖面对比分析	(91)
4.4.3 各灌区地下水水质对比分析	(94)
4.5 多环芳烃垂向分布与理化参数间的关系	(95)
4.5.1 相关分析	(95)
4.5.2 多元回归分析	(96)
4.6 PAHs 的来源分析	(97)
4.6.1 比值法 PAHs 源解析	(99)
4.6.2 主成分分析法源解析	(101)
参考文献	(104)
第5章 不同灌区有机氯农药的分布特征	(107)
5.1 污灌区有机氯农药分布特征	(107)
5.1.1 污灌区土壤剖面的 OCPs 分析	(107)
5.1.2 污灌区水样中 OCPs 的分析	(110)
5.2 再生水灌区有机氯农药分布特征	(111)
5.2.1 再生水灌区土壤剖面的 OCPs 分析	(111)
5.2.2 再生水灌区水样中 OCPs 的分析	(114)
5.3 清灌区有机氯农药分布特征	(117)
5.3.1 清灌区土壤剖面的 OCPs 分析	(117)
5.3.2 清灌区水样中 OCPs 的分析	(120)
5.4 各灌区对比分析	(120)
5.4.1 各灌区土壤剖面对比分析	(121)
5.4.2 灌溉水样检出 OCPs 对比	(124)

5.5 有机氯农药垂向分布与理化参数之间的关系 (126)

5.5.1 多重共线性介绍 (126)

5.5.2 土壤中有机氯含量与土壤理化指标间的关系 (126)

5.6 OCPs 的来源分析 (132)

参考文献 (133)

第6章 典型有机物吸附迁移试验研究 (135)

6.1 典型有机物的静态吸附解吸试验 (135)

6.1.1 试验材料与方法 (136)

6.1.2 数据分析与讨论 (138)

6.2 典型有机物的衰减动态柱试验 (148)

6.2.1 试验材料与方法 (149)

6.2.2 结果与讨论 (149)

6.2.3 理论模型的建立 (155)

参考文献 (160)

第7章 再生水灌区防污性能评价方法研究 (162)

7.1 防污性能评价方法概述 (163)

7.1.1 叠置指数法 (163)

7.1.2 过程数学模拟法 (164)

7.1.3 统计方法 (165)

7.1.4 模糊数学法 (165)

7.2 基本思路 (165)

7.3 评价体系 (167)

7.3.1 评价模型 (167)

7.3.2 评价模型的使用方法 (169)

7.4 实例计算 (172)

参考文献 (177)

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景与意义

我国水资源短缺形势严重,人均水资源量为 2220m^3 ,低于世界平均水平的 $1/4$,居世界 121 位(张光斗,2001)。在我国 600 多座城市中,有 50% 左右的城市缺水,特别是我国北方城市,有 80% 以上供水不足。农村供水同样严重不足,20 世纪 70 年代,全国农田受灾面积为 $1.1 \times 10^8\text{hm}^2$,1997 年达到 $3.3 \times 10^8\text{hm}^2$,每年因缺水都会造成粮食减产(焦士兴等,2007)。预计到 21 世纪中叶,我国人均水资源量将下降至 1700m^3 (刘昌明等,2001),水资源短缺将成为阻碍我国经济社会可持续发展的瓶颈之一。

水资源短缺是导致长期污灌和再生水灌溉的一个重要原因,我国污水灌溉开始于 20 世纪 60 年代,至今已有近 50 年的历史。由于水资源短缺,自 20 世纪 70 年代末到 90 年代中期,污水灌溉面积迅速扩大,到 1998 年污水灌溉区面积已达 $361.8 \times 10^4\text{hm}^2$,占全国灌溉总面积的 7.3%。污水灌溉在缓解水资源紧张、水肥利用方面起到了积极作用,但也带来诸多问题,如土壤污染、对农作物的影响、对地下水的影响以及对人体健康、环境卫生等方面的影响(王桂宾,2007)。我国再生水利用起步虽晚,但随着城市污水处理率的不断提高,以及水资源短缺加剧,近年来,城市再生水利用发展非常迅速。“十五”期间,先后开展了城市污水再生利用政策、标准和技术研究与示范的系列研究,并于 2002~2005 年,先后出台了《城市污水再生利用 分类》(GB/T 18919—2002)、《城市污水再生利用 城市杂用水水质》(GB/T 18920—2002)、《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T 18921—2002)、《城市污水再生利用 水源水质》(GB/T 18923)、《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005)、《城市污水再生利用地下水回灌水质》(GB/T 19772—2005)系列标准。同时,在北京、天津、西安、合肥、石家庄和青岛等城市建立起一批再生水利用示范工程,极大地推动了再生水的利用。以北京为例,2006 年,北京市再生水利用量已达 $3.61 \times 10^8\text{m}^3$,利用率为 37%,其中,农业灌溉用水 $1.99 \times 10^8\text{m}^3$,工业冷却循环用水 $0.9 \times 10^8\text{m}^3$,景观用水 $0.57 \times 10^8\text{m}^3$,第三产业用水 $0.15 \times 10^8\text{m}^3$ (刘培斌,2007)。到 2010 年,北京中心城中水生产能力达到 $140 \times 10^4\text{m}^3/\text{d}$,年再生水利用量将达到 $6 \times 10^8\text{m}^3$,再生水将成为农业灌溉、工业冷却、生态用水等主要水源(刘培斌,2007)。尽管相对于污水而言,再生水水质得到了很大改观,但在灌溉过程中仍然可能出现对作物生长影响、对土壤质量影响、对地下水质量影响等问题(师荣光等,2008;吴文勇等,2008;张克强等,2005),尤其是那些在环境中长期存在的持久性有机污染物,目前城市污水处理厂所广泛采用的工艺并不能有效将其去除,长期用此类再生水灌溉仍存在导致灌区土壤和地下水污染的可能。

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 是指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 并通过各种环境介质 (大气、水、生物体等) 能够长距离迁移并对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物。根据定义, 国际上公认的 POPs 具有下列 4 个重要的特性。

(1) 持久性

由于 POPs 物质对生物降解、光解、化学分解作用有较强的抵抗能力, 一旦排放到环境中, 它们难以被分解, 可以在水体、土壤和底泥等环境中存留数年、数十年, 甚至更长时间。

(2) 生物富集性

由于 POPs 具有低水溶性、高脂溶性特性, 导致 POPs 从周围媒介物质中生物富集到生物体内, 并通过食物链的生物放大作用达到中毒浓度。由于 POPs 多为对人类、动物和水生生物有较高毒性的物质, 通过饮食和污染的环境接触到 POPs, 从而造成健康危害。

(3) 半挥发性

POPs 都具有半挥发性, 它们能够从土壤、水体挥发到空气中, 并以蒸气的形式存在于空气中或吸附在大气颗粒物上, 从而能在大气环境中进行远距离迁移。同时, 半挥发性的特征又使得它们不会永久停留在大气中, 而会重新沉降到地球表面。

(4) 高毒性

POPs 大多具有“三致”(致癌、致畸、致突变) 效应, 对人类和动物的生殖、遗传、免疫、神经、内分泌等系统具有强烈的危害作用。

由于 POPs 的污染具有长期性、隐蔽性和难以逆转性的特点, 所以经过灌溉后进入土壤环境中的这些污染物往往很难被识别出来, 很难判断灌区土壤污染的潜在威胁。随着时间的延长, 由于 POPs 的累积效应, 会使其在土壤环境中的含量不断上升, 并可能进入食物链或地下水, 直接危害到人体健康。因此, 国外发达国家和地区都出台了相关的水质标准或控制指标, 用来控制再生水的水质, 保障农业灌溉的安全 (FAO, 1992; Petala et al., 2006)。然而, 由于我国再生水灌溉利用处于起步阶段, 再生水安全利用方面的研究相对滞后。近年来, 随着再生水灌溉面积的增加, 其安全性及对环境的影响逐步引起了广泛关注。目前, 国内也相继开展了再生水短期灌溉对农田土壤及绿地土壤中重金属分布与盐碱化影响的试验研究工作 (巫常林等, 2006; 杨林林等, 2006; 徐应明等, 2008; 左海涛等, 2005; 彭致功等, 2006), 但有关再生水灌溉对农田土壤和地下水系统中持久性有机污染物的系统研究, 目前尚未见有关报道。因此, 研究再生水中持久性有机污染物在灌溉区土壤和地下水的迁移和转化规律, 寻找和解决安全灌溉技术具有重要的现实意义。

本研究依托 863 课题“再生水作物安全利用技术”之子课题“再生水灌溉条件下持久性有机污染物在土壤—地下水系统迁移转化规律研究”, 开展了污灌区、再生水灌区、清灌区 3 种典型灌区对比研究, 研究了各灌区灌溉用水、土壤垂向剖面以及地下水中持久性有机污染物的污染特征和分布规律, 探讨了有机污染物在土壤和地下水系统中的迁移、转化及归宿, 研究了持久性有机污染物的吸附—解吸规律、累积效应, 构建了污染物的迁

移模型,提出了地下水防污性能评价体系,为《再生水安全灌溉技术规范》、《再生水灌区监测与评价标准》提供科学依据,对于推动我国再生水安全利用,加快我国污水资源的再生化进程,具有重要的实际意义。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 持久性有机污染物概述

由于符合 POPs 定义的化学物质有很多种,本研究选择两类典型的 POPs——多环芳烃类和有机氯农药类作为主要研究对象。

1.2.1.1 多环芳烃

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是指分子中含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物。多环芳烃是一类疏水性有机化合物,在水中的溶解度很小,具有较高的辛醇-水分配系数,易于分配到环境中疏水性有机物中,在生物体脂类中也易于富集浓缩,有较高的生物富集因子 (BCF)。PAHs 按其物理化学性质可分为两类:一类为 2~3 个苯环的低分子量的芳烃,如萘、苊、菲和蒽等,这些化合物较易挥发,对水生生物有一定毒性;另一类为 4~7 个苯环的高分子量芳烃,如芘、荧蒽、苯并[a]芘、晕苯等,这些化合物沸点高,不易挥发,但具有致癌、致突变作用。随着结构中苯环数量的增加,化合物的稳定性也增加。由于 PAHs 化合物的不同物化性质,决定了它们在环境中的化学行为也不同。

多环芳烃是发现最早数量最多的致癌物,其中有 400 多种具有致癌作用。最典型的是 3,4-苯并芘,即苯并[a]芘,此外还有 1,2-苯并蒽,即苯并[a]蒽等。其中苯并[a]芘的致癌毒性最强,因此它被作为环境受 PAHs 污染的指标。PAHs 由于物理化学性质稳定,在自然环境中难于降解,是自然环境中持久性有机污染物的主要代表,它在环境中的分布及其对人体健康潜在的威胁已引起世界各国的高度重视。1979 年,美国环保署 (EPA) 发布了 129 种优先监测的污染物,其中规定了 16 种多环芳烃化合物,其结构式如图 1.1 所示。中国政府也已经列出 7 种多环芳烃于“中国环境优先污染物黑名单”中 (杨若明, 2001)。欧洲把其中 6 种作为目标 PAHs (Flu、BbF、BkF、BaP、BP 和 InP)。

PAHs 的化学性质与其结构密切相关,它们大多具有大的共轭体系,因此其溶液具有一定的荧光性,而且它们是一类惰性很强的碳氢化合物,不易降解,能稳定地存在于环境中。当它们发生反应时,趋向保留它们的共轭环状体系,一般多通过亲电取代反应,而不是加成反应形成衍生物。PAHs 属于半挥发性有机污染物。5 环以上的 PAHs 大都是无色或淡黄色的结晶,个别具有深色。它们在水中的溶解度很低,水溶性随分子量的增加而减小,蒸汽压较小,辛醇-水分配系数较高,因此,极易从水中分配到生物体内、沉积物及有机质中,或通过食物链进入人体。16 种 PAHs 的理化性质见表 1.1。

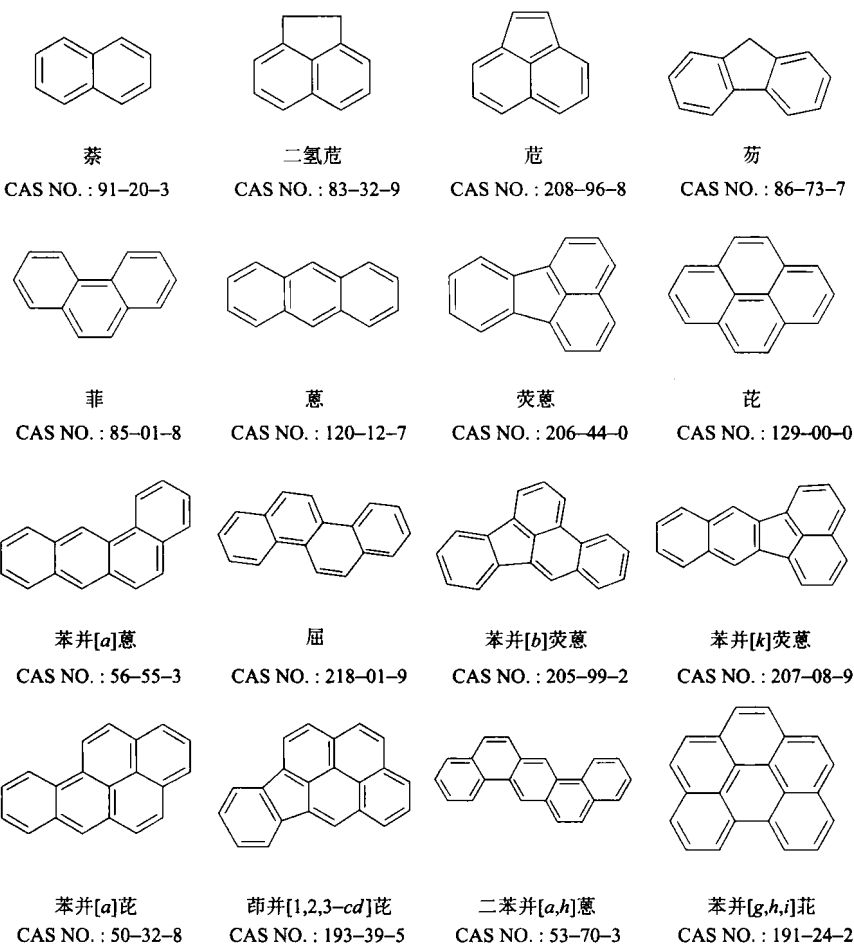


图 1.1 EPA 优先控制的 16 种 PAHs 的结构

表 1.1 EPA 优先控制的 16 种 PAHs 的性质

PAHs	环数	水溶解度 (25℃) mg · L ⁻¹	辛醇 - 水分配系数 K _{ow}	USEPA 致 癌性分类 ^①
萘 (Naphthalene, Nap)	2	3.2	2.3 × 10 ³	—
二氢茚 (Acenaphthene, Ace)	2	3.4	2.1 × 10 ⁴	—
茚 (Acenaphthylene, Acy)	2	3.93	1.2 × 10 ⁴	—
芴 (Fluorene, Fl)	2	1.9	1.5 × 10 ⁴	D
菲 (Phenanthrene, Phe)	3	1.0 ~ 1.3	2.9 × 10 ⁴	D
蒽 (Anthracene, Ant)	3	0.05 ~ 0.07	2.8 × 10 ⁴	D
荧蒽 (Fluoranthene, Flu)	3	0.26	3.4 × 10 ⁵	—
芘 (Pyrene, Pyr)	4	0.14	2 × 10 ⁵	D
苯并[a]蒽 (Benzo[a]anthracene, BaA)	4	0.01	4 × 10 ⁵	B2

续表

PAHs	环数	水溶解度 (25℃) mg · L ⁻¹	辛醇 - 水分配系数 K _{ow}	USEPA 致 癌性分类 ^①
屈 (Chrysene, Chr)	4	0.002	4 × 10 ⁵	B2
苯并[<i>b</i>]荧蒽 (Benzo[<i>b</i>]fluoranthene, BbF)	4	—	4 × 10 ⁶	B2
苯并[<i>k</i>]荧蒽 (Benzo[<i>k</i>]fluoranthene, BkF)	4	—	7 × 10 ⁶	B2
苯并[<i>a</i>]芘 (Benzo[<i>a</i>]pyrene, BaP)	5	0.0038	1 × 10 ⁶	—
茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘 (Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene, InP)	5	—	5 × 10 ⁷	D
二苯并[<i>a,h</i>]蒽 (Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene, DBA)	5	0.0005	1 × 10 ⁶	B2
苯并[<i>g,h,i</i>]花 (Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene, BP)	6	0.00026	1 × 10 ⁷	B2

① 致癌分类：A 类为人类致癌物；B 类为很可能的人类致癌物，其中 B1 为人类致癌证据有限，B2 为动物致癌证据充足，但人类致癌证据很不足或无证据；C 类为可能的人类致癌物；D 类为尚不能进行人类致癌分类的组分；E 类为有对人类无致癌证据的组分。

多环芳烃是一类典型的 POPs，它在环境中广泛存在。环境中的 PAHs 除极少量来源于生物体（某些藻类、植物和细菌）内合成、森林草原自燃起火、火山喷发等自然本底外，绝大部分由人为活动污染造成，主要来自于煤、石油和木材及有机高分子化合物的不完全燃烧或是在还原条件下经热分解而生成的热解源，以及原油在开采、运输、生产和使用过程中的泄漏及排污所形成的石油源。由于多环芳烃在环境中分布的广泛性、存在的持久性、生物的危害性，成为人们普遍关注的环境污染物，所以研究其在环境介质中的迁移转化规律对保护人类和生态系统健康具有重要意义。

1.2.1.2 有机氯农药

有机氯农药（Organochlorine Pesticides，简称 OCPs）是公认的环境优先控制污染物，也是典型的 POPs。我国在 20 世纪 60 ~ 80 年代曾大量生产和使用，主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料两大类。以苯为原料的有机氯农药包括使用最早、应用最广的杀虫剂 DDT（Dichlorodiphenyltrichloroethane，简称 DDT）、HCH（Hexachlorocyclohexane，Benzenehexachloride，简称 HCH 或 BHC，俗称六六六）和六氯苯（Hexachlorobenzene，简称 HCB），以及 HCH 的高丙体制品林丹、DDT 的类似物甲氧 DDT、乙 DDT，也包括从 DDT 结构衍生而来、生产吨位小、品种繁多的杀螨剂，如三氯杀螨醇、杀螨脂等。另外还包括一些杀菌剂，如五氯硝基苯、百菌清、稻丰宁等；以环戊二烯为原料的有机氯农药，包括作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂等。常用有机氯农药具有下列特性：① 蒸汽压低，挥发性小，使用后消失缓慢；② 脂溶性强，水中溶解度大多低于 1mg/L；③ 氯苯架构稳定，不易为体内酶降解，在生物体内消失缓慢；④ 土壤微生物作用的产物，也像亲体一样存在着残留毒性，如 DDT 经还原生成 DDD，经脱氯化氢后生成 DDE；⑤ 有些有机氯农药，如 DDT 能悬浮于水面，可随水分子一起蒸发。

环境中常见的 14 种 OCPs 的结构式和性质如图 1.2 和表 1.2 所示。

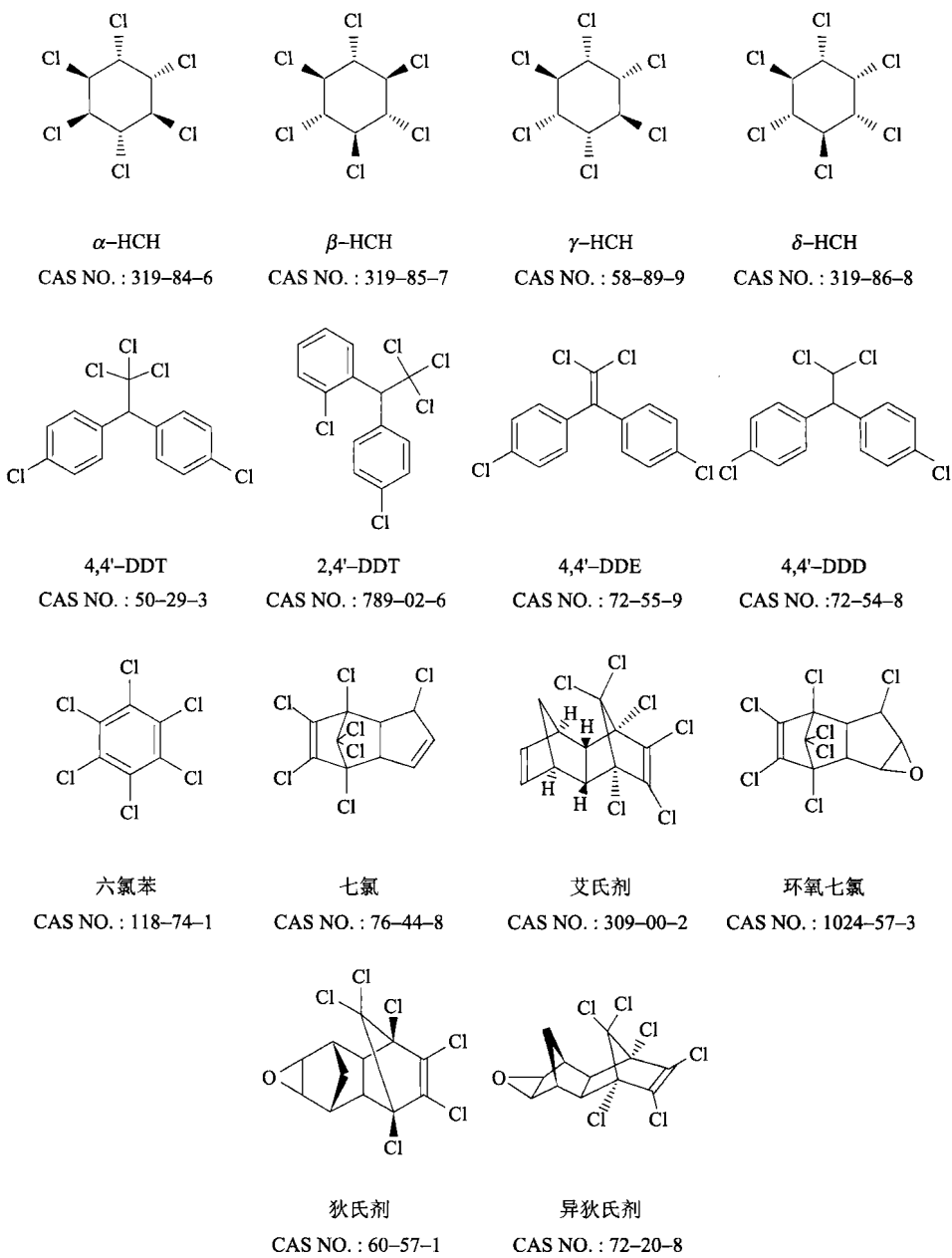


图 1.2 14 种 OCPs 的结构

表 1.2 有机氯农药的理化性质

英文名称	化合物名称	分子量	水溶解度 (25℃) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\log K_{ow}$	$\frac{H}{\text{atm}^{①} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}}$	$\frac{P_v}{\text{mmHg}^{②}}$
alpha-Hexachlorocyclohexane	α -HCH	291	2	3.8	1.22×10^{-5}	—
beta-Hexachlorocyclohexane	β -HCH	291	0.24	3.78	4.40×10^{-7}	—
Lindane	γ -HCH	291	7.3	3.72	5.14×10^{-6}	4.20×10^{-5}

续表

英文名称	化合物名称	分子量	水溶解度 (25℃) mg · L ⁻¹	logK _{OW}	$\frac{H}{\text{atm}^{①} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}}$	$\frac{P_v}{\text{mmHg}^{②}}$
delta-Hexachlorocyclohexane	δ-HCH	291	10	4.14	4.29×10^{-7}	3.52×10^{-5}
para,para'-Dichloro diphenyl trichloroethane	4,4'-DDT	354.5	0.0055	6.91	8.32×10^{-6}	1.60×10^{-7}
ortho,para'-Dichloro diphenyl trichloroethane	2,4'-DDT	354.5	0.085	6.79	7.41×10^{-6}	3.44×10^{-12}
para,para'-Dichloro diphenyldichloroethylene	4,4'-DDE	318	0.04	6.51	4.16×10^{-5}	7.43×10^{-12}
para,para'-Dichloro diphenyldichloroethane	4,4'-DDD	320	0.09	6.02	6.60×10^{-6}	1.35×10^{-6}
Hexachlorobenzene	六氯苯	285	0.0062	5.73	0.0017	1.80×10^{-5}
Heptachlor	七氯	373.5	0.18	6.1	2.94×10^{-4}	4.00×10^{-4}
Aldrin	艾氏剂	365	0.017	6.5	4.40×10^{-5}	1.20×10^{-4}
Heptachlor epoxide	环氧七氯	389.2	0.2	4.98	2.10×10^{-5}	1.95×10^{-5}
Dieldrin	狄氏剂	381	0.195	5.4	1.00×10^{-5}	5.89×10^{-6}
Endrin	异狄氏剂	381	0.25	5.2	6.36×10^{-6}	3.00×10^{-6}

① 1 atm (标准大气压) = 101325 Pa。

② 1 mm Hg = 133.3224 Pa。

K_{OW}为辛醇-水分配系数；H为亨利常数；P_v为蒸汽压。

我国自20世纪40年代开始使用有机氯农药,《斯德哥尔摩公约》中的9种有机氯农药中,除了艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂和灭蚁灵我国未生产之外,DDT、毒杀芬、六氯苯、氯丹和七氯5种农药均曾大量生产和使用过。由于这些有机氯农药防治面广,药效比当时的其他农药好并且急性毒性低,而其残留毒性尚未被发现,因而被广泛用于防治作物、森林和牲畜的虫害。20世纪80年代前,有机氯农药的生产和使用量一直占我国农药总产量的50%以上。70年代期间,我国共生产使用HCHs、DDTs、毒杀芬等有机氯杀虫剂 $19.17 \times 10^4 \text{t}$,占农药总产量的80.1%。1982年,我国开始实施农药登记制度以后,已先后停止了氯丹、七氯和毒杀芬的生产和使用,但目前仍保留有DDT农药登记和HCB的生产。前者主要用于生产农药三氯杀螨醇的原料;后者主要用于生产农药五氯苯酚(Pentachlorophenol,简称PCP)和五氯酚钠(华小梅等,1996)。

有机氯农药化学性质相当稳定,不溶或微溶于水,易溶于多种有机溶剂和脂肪,在环境中残留时间长,不易分解,并不断地迁移和循环,从而波及全球的每个角落,是一类重要的环境污染物。有机氯农药一旦污染土壤,长期滞留,半衰期长达数年,最长达30年之久。由于有机氯农药在环境中不容易降解,通过生物的富集作用,然后再通过食物链进入人体或生物体内造成积累而发生作用。它可造成人体内分泌系统紊乱、免疫系统异常、神经系统疾病等(Smith et al., 2002),因此,环境中存在的有机氯农药对人类及其他生物都构成了严重的威胁,研究其在环境介质中的迁移转化对保护人类和生态系统健康也具有重要意义。

1.2.2 环境中 POPs 研究现状

1.2.2.1 水体中的 POPs 研究现状

已知地表水体中的多环芳烃有20余种,它们通过吸附在悬浮性固体上、溶解于水和

呈乳化状态这3种方式存在于水体中。PAHs进入水体主要通过城市生活污水和工业废水排放、地表径流、土壤淋溶、石油的泄漏、长距离的大气传输造成的颗粒物的干湿沉降及水气交换等方式。由于PAHs水溶性较差,水中溶解度很低,通常低环PAHs的检出率大于高环的PAHs,尤其是萘的检出率最高,菲、芘、荧蒹、茚及其他的化合物检出率较低,高环PAHs的检出率最低(杨清书等,2004)。杜兵等(2004)对北京市某典型污水处理厂进出水中的PAHs调查表明,检出的萘和菲占各个阶段PAHs总量的相对比例都相对稳定,均在60%~70%之间。张静姝等(2007)对某城市污水处理厂回用水处理工艺中的入水和回用水进行了PAHs的测定,结果表明,16种PAHs在入水、回用水水样中的总浓度分别为1777.9ng/L、1380.1ng/L,其中茚和菲含量最高,其次分别为萘、芘、芘、荧蒹、二氢芘、蒽等。

陈明等(2006a)对北京市5大城市污水处理厂——高碑店、北小河、酒仙桥、清河、方庄污水处理厂进出水水样中有机氯农药进行了分析,结果表明,在5个污水处理厂进水中检测到有机氯农药类化合物的总浓度 Σ OCPs为10.1~108.1ng/L,其中方庄污水处理厂的污水进水中 Σ OCPs最低。方庄污水处理厂主要处理来自方庄住宅区的全部生活污水,其他几个污水处理厂处理的是城市污水和工业废水。这说明生活污水引起的有机氯农药污染较少。污水处理厂出水中的有机氯农药类化合物的总浓度 Σ OCPs为8.93~70.7ng/L。徐艳玲等(2006)对北京市某污水处理厂的总泵进水、二沉出水中20种有机氯农药进行了测定,结果表明,进水中HCHs总质量浓度为13ng/L,以较稳定的异构体 β -HCH为主要成分,出水中仅检测出4种HCHs异构体,其质量浓度在1~8ng/L之间。陈明等(2006b)分析了北京市燕山石油化工有限公司5个典型企业排放废水中有机氯农药的浓度,发现存在六六六(HCHs)、滴滴涕(DDT)等有机氯污染物,在5个采样点的水样中有机氯农药的浓度为0.76~14.8ng/L,其中六六六、滴滴涕的含量分别为0.76~10.5ng/L和4.89~14.8ng/L。

地下水中的POPs主要来源于污染的地表水体的渗漏或补给、污水灌溉、固体废物处置场地及污染土壤的淋滤。如田家怡等(1995)对小清河7个测点污灌水质、污灌区17眼地下水井水质监测表明,河水和地下水中分别检出93种和56种有机污染物,地下水中苯并[a]芘、四氯化碳浓度超过我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。从河水和地下水检出的有机污染物的种类、浓度、来源、类别、测井分布分析,小清河污灌已造成了沿岸地下水的有机污染,污染程度与污灌强度有关。但是目前关于POPs在土壤系统中是如何运动和迁移的,以及它是通过什么机理渗透进入地下水的等问题研究较少,能够查阅到的资料也较少。在美国已公布的地下水中致癌PAHs的浓度在0.2~6.9ng/L范围内,而在地表水中相应的浓度为0.1~800ng/L,大多数在2~50ng/L范围内(Menzies et al., 1992)。我国在《城市供水水质标准》(CJ/T 206—2005)中规定了PAHs总量(苯并[a]芘、苯并[g,h,i]芘、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、荧蒹、茚并[1,2,3-cd]芘)的限值为0.002mg/L,其中苯并[a]芘的限值为0.01 μ g/L。从这里可以看出,地下水中PAHs的污染比较少见,即便有,含量水平通常也不高。

地下水环境中有机氯农药的研究同样也相对较少。表1.3列出了3个地区地下水中部有机氯农药检出情况。可以看出,相对于1995年时孟加拉国的地下水,珠江三角洲地区地下水中的七氯和DDT的四种异构体两种有机氯农药含量普遍偏低,珠江三角洲(黄