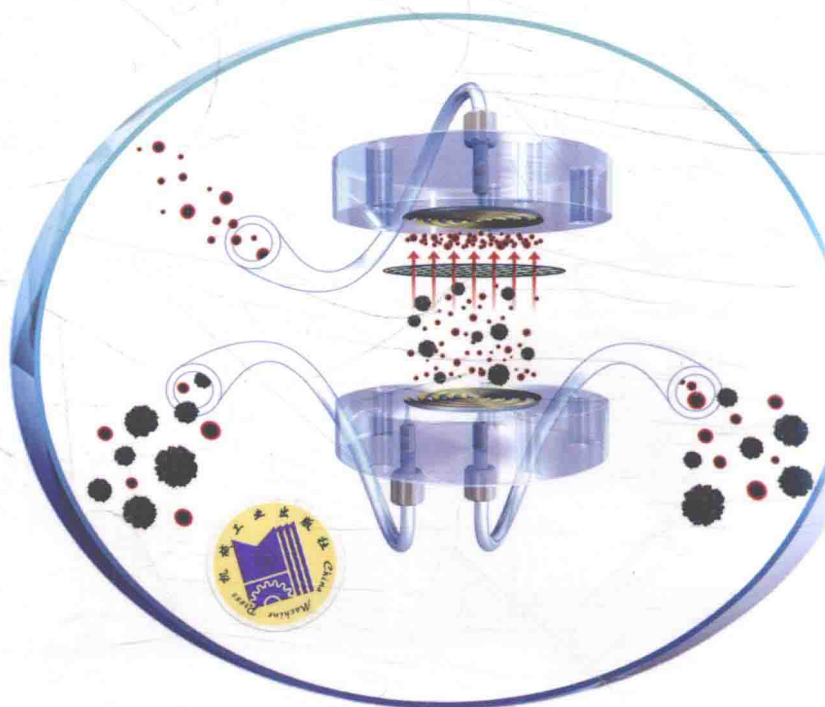


环境样品 前处理技术

Pretreatment Techniques for
Environmental Samples

王崇臣 编著



环境样品前处理技术

王崇臣 编著



机械工业出版社

环境样品前处理最主要的目的就是消除基体干扰,提高方法的准确度、精密度和灵敏度,是准确检测分析待测物过程中的关键环节。环境样品检测结果的重复性和准确性以及方法的灵敏度都主要取决于样品前处理,也就是说样品前处理的好坏直接影响最终的分析结果。因此,环境样品前处理是测定结果准确性和质量控制的关键因素。随着仪器水平和分析技术的不断提高,样品前处理已经成为整个分析过程的瓶颈。本书系统介绍了常用的环境样品前处理技术,共分六章,不仅包括环境样品的采集、运输及保存,还包括无机污染物的前处理技术、有机污染物的前处理技术。同时,本书还介绍了环境自动分析监测系统及瑞士万通公司的英蓝样品前处理技术。

本书可供环境化学、环境科学、环境工程、给水排水工程专业的本科生和研究生学习参考,还可供相关科技工作者或实际操作人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

环境样品前处理技术/王崇臣编著. —北京:机械工业出版社, 2017. 4
ISBN 978-7-111-56163-7

I. ①环… II. ①王… III. ①污染物—萃取②污染物—前处理
IV. ①X132

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第037226号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:顾谦 责任编辑:顾谦

责任校对:张征 封面设计:马精明

责任印制:李飞

北京玥实印刷有限公司印刷

2017年3月第1版第1次印刷

184mm×260mm·14印张·337千字

0 001—2500册

标准书号:ISBN 978-7-111-56163-7

定价:59.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线:010-88361066

机工官网:www.cmpbook.com

读者购书热线:010-68326294

机工官博:weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网:www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网:www.cmpedu.com

前 言

环境样品前处理最主要的目的就是消除基体干扰,提高方法的准确度、精密度和灵敏度,是准确检测分析待测物过程中的关键环节。环境样品检测结果的重复性和准确性以及方法的灵敏度都主要取决于样品前处理,也就是说样品前处理的好坏直接影响最终的分析结果。因此,环境样品前处理是测定结果准确性和质量控制的关键因素。随着仪器水平和分析技术的不断提高,样品前处理已经成为整个分析过程的瓶颈,得到了国内外相关业界的高度重视。目前,有关环境样品前处理方面为数不多的著作虽已系统介绍了当前国际上各种先进样品前处理的发展现状,但是这些著作注重有机污染物前处理技术的介绍,而在无机污染物前处理方面则基本是一带而过。

本书第2章介绍了各种常用的环境样品的采集、运输及保存方法,第3章和第4章分别介绍了环境样品中待测物质为无机物和有机物时的常见前处理技术,第5章介绍了环境自动分析监测系统,第6章介绍了瑞士万通公司的英蓝样品前处理技术,力争为环境领域的同行的实际工作提供借鉴。

本书在编写过程中,郭新兴和王朝阳给予了极大的帮助,在此表示感谢!在本书出版过程中,我们不仅得到了北京建筑大学研究生教材出版基金和北京市自然科学基金重点项目(B类)等项目的资助,同时也得到了机械工业出版社顾谦老师的大力协助。在此,一并表示诚挚的谢意!本书参考了一些既已出版著作、教材、学术论文及各类标准,在此感谢前辈的工作积累。由于编者的学识水平有限,书中可能存在一些纰漏、不足甚至错误,敬请专家和读者批评指正,以便在后续工作中做出相应的修订和改进。

王崇臣

2017年2月8日

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 环境污染物及其特点	1
1.1.1 环境中的污染物	1
1.1.2 环境污染物特点	11
1.2 环境样品前处理的目的是和重要性	16
1.3 现代环境样品前处理技术简介及评价标准	17
1.4 环境样品前处理的发展	18
参考文献	19
第2章 环境样品的采集、运输及保存	21
2.1 水质样品的采集、运输以及保存	21
2.1.1 水质样品的采集	21
2.1.2 水质样品的保存与运输	31
2.2 土壤样品的采集、运输以及保存	35
2.2.1 土壤样品采集	35
2.2.2 土壤样品的运输与保存	44
2.3 大气样品的采集、运输以及保存	45
2.3.1 气体样品	45
2.3.2 气体样品的采集	47
2.3.3 气体样品的保存和运输	57
2.4 质量保证和质量控制	61
2.4.1 质量保证和质量控制	61
2.4.2 实验室质量控制	62
参考文献	71
第3章 环境中无机污染物的前处理技术	74
3.1 磷	74
3.1.1 总磷	74
3.1.2 磷酸盐	84
3.1.3 单质磷	90
3.1.4 有机磷	93
3.1.5 磷形态分级方法	97
3.2 氮	104
3.2.1 总氮	104
3.2.2 氨氮	110
3.2.3 硝态氮	112
3.2.4 氟化物	119
3.3 氯化物	128

3.4 氰化物	132
3.5 硫化物	137
参考文献	142
第4章 环境中有机污染物的前处理技术	150
4.1 液液萃取	150
4.1.1 原理	150
4.1.2 影响因素	150
4.1.3 应用	151
4.2 固相萃取	152
4.2.1 原理	152
4.2.2 影响因素	152
4.2.3 应用	152
4.3 固相微萃取	153
4.3.1 原理	153
4.3.2 SPME 装置及萃取步骤	154
4.3.3 萃取方法	155
4.3.4 应用	155
4.4 加速溶剂萃取	156
4.4.1 原理	156
4.4.2 操作流程	156
4.4.3 应用	157
4.5 微波辅助萃取	157
4.5.1 原理	157
4.5.2 特点	158
4.5.3 应用	158
4.6 索氏提取	158
4.7 超临界流体萃取	159
4.7.1 SF 溶解能力的影响因素	159
4.7.2 SF 的选择性	160
4.7.3 应用	161
4.8 热解吸技术	161
4.8.1 原理	161
4.8.2 TD 的影响因素	162
4.8.3 应用	162
4.9 顶空技术	163
4.9.1 静态顶空色谱技术	163
4.9.2 动态顶空色谱技术	169
参考文献	171
第5章 环境自动分析监测系统	174
5.1 水中铜、锌、镉、铅的测定（在线富集流动注射法）	174
5.2 地表水水温、pH 值、溶解氧、电导率和浊度常规五参数的测定 （地表水水质自动监测系统法）	177
5.3 地表水中氨氮的连续测定（地表水水质自动监测系统法）	183

5.4 空气中 SO_2 的连续测定 (紫外荧光法)	186
5.5 空气中 PM_{10} 的连续测定 (β 射线吸收法)	202
参考文献	206
第6章 英蓝样品前处理技术	207
6.1 简介	207
6.2 英蓝样品前处理技术原理与应用	207
6.2.1 英蓝超滤技术	207
6.2.2 英蓝渗析技术	208
6.2.3 英蓝基体消除技术	210
6.2.4 英蓝逻辑稀释技术	211
6.2.5 英蓝燃烧前处理技术——燃烧炉离子色谱联用 (MCIC) 技术	212
6.2.6 英蓝气态样品前处理技术	212
参考文献	213

第1章 绪 论

现代文明社会的发展给人类带来便利和舒适生活的同时，也导致了环境污染事件层出不穷，且环境污染事件的发展规模、损害后果、污染类型等都日趋扩大。因此，对环境的治理和修复是 21 世纪人类所面临的最严峻的问题之一。环境监测是通过对人类和环境有影响的各种化合物的含量、排放量的检测，跟踪环境质量的变化，确定环境质量水平，为环境管理、污染治理等工作提供基础和保证，即环境监测是开展一切环境工作的前提。环境监测通常包括背景调查、确定方案、优化布点、现场采样、样品运送、样品处理、分析测试、数据处理、综合分析等过程。由于环境样品存在气体、液体或固体等多种形态，又因为待测物可能存在浓度低、组分复杂、干扰物质多和易受环境影响而变化等特点，不经处理难以直接进行分析测试。样品前处理技术目前存在着耗时长、提取液用量大、自动化程度低、操作复杂等诸多问题，所以开发快速、环保、自动化的前处理技术必将有力地积极推动环境分析化学的发展。本章将根据环境污染物的种类和特点介绍样品前处理的目的和技术手段，以及现代样品前处理技术及发展趋势。

1.1 环境污染物及其特点

环境污染物种类繁多，气态样品中包括室内空气、工业废气、工作场所空气和环境空气等；液态样品中包括地表水、地下水、径流雨水、生活污水、工业废水等和牛奶、饮料等食品类样品；固体样品包括土壤、沉积物等。选择合适的样品前处理方法，首先要了解样品及待测物质的来源及其性质特点，继而才能够“对症下药”，确定合适的前处理技术与方法。

1.1.1 环境中的污染物

环境质量问题 21 世纪人类需要面对的一个重要挑战。近年来，我国环境污染事件的发生频率越来越高，致使我国的环境质量问题日益被公众所重视。环境污染（Environment Pollution）是指人类直接或间接地向环境排放超过其自净能力的物质或能量，从而使环境的质量降低，对人类的生存与发展、生态系统和财产造成不利影响的现象。具体包括水污染、大气污染、噪声污染、放射性污染等。环境污染物是指某种对环境或人类有害的、含量突然增加的，且在环境中的含量超出了背景值的化学物质，这些物质通常可以通过自然界释放到环境中，也可以通过人类生产和生活活动而排放到环境中。也就是说，环境污染物主要来源有二：①自然界向环境中释放的污染物，如森林火灾、自然尘埃、火山喷发等，这一由自然现象引起的环境问题也称为原生环境问题或第一环境问题；②人类进行必要的生产或生活活动时制造的环境污染物，如工厂排放的废气和废渣、印染废水、生活垃圾、生活污水等。这种由人类活动引起的环境问题也称为次生环境问题或第二环境问题，其中包括人类对环境造成的污染和对生态的破坏。现阶段，环境污染以人为活动造成的污染最为严重。如 2005 年的松花江水污染事件、2007 年太湖蓝藻危机、2010 年福建紫金矿业溃坝事件、2013 年河北

钢铁公司大气污染事件、2014 年湖南桃源县氟化物污染事件等。类似的环境污染事件不胜枚举，而这些污染事件中水污染和大气污染所占比例则能够达到 88.5%。

环境污染问题随着社会发展而愈发严重。近代环境污染问题开始于工业革命时期，这一阶段的环境问题跟随工业和城市的发展而发展。先是由于人口和工业密集，燃煤和燃油量急剧增高致使发达国家城市饱受空气污染之苦，后来又出现日益严重的水污染和垃圾污染，工业废气、汽车尾气更是加剧了污染的程度，酿成了不少震惊世界的公害事件。如 1930 年马斯河谷大气污染事件、1940 年的洛杉矶的光化学烟雾事件和 1955 年的日本骨痛病事件等。

近年来，我国也同样不可避免地进入到了环境高风险时期。根据国家环境保护部的统计信息，2005~2010 年，发生的环境污染和破坏事故中，水污染事故、大气污染事故、海洋污染事故、固体废弃物污染事故分别为 1802 起、1332 起、41 起、286 起，还有其他事故 561 起。其中水污染事故占 44.8%，大气污染事故占 33.1%，由此可见，我国的环境污染和破坏事故主要是水污染和大气污染。而自 2011 年起至 2014 年，特别重大环境事件 0 起，重大环境事件 23 起，较大环境事件 45 起，一般环境事件 2199 起。近十年来，我国环境污染事件基本属于波动起伏的状态，但整体上呈现下降趋势，如图 1.1 所示。与此相应，我国废水排放总量呈现出逐年递增的趋势。2005~2010 年，我国烟（粉）尘排放总量体现出逐渐减少趋势，而自 2010 年后又出现了逐年略增的趋势，如图 1.2 所示。环境污染总量主要由经济规模、产出结构以及单位产出造成的环境污染而决定。有相关研究表明，随着工业生产规模的扩大，排放的废弃物逐渐增多，而工业生产技术水平的提高，可减少废物的产生和排放。

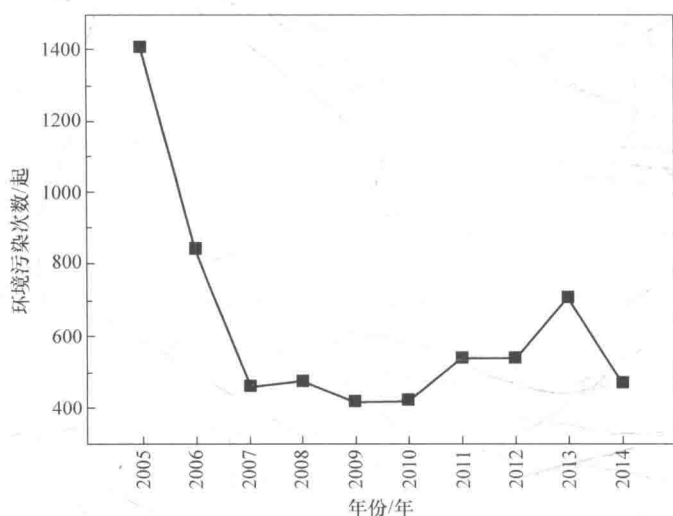


图 1.1 2005 ~ 2014 年全国环境污染次数

（数据来源于环境保护部统计信息）

造成环境污染的大多数污染物是由与组成生物机体相同的元素所组成的，当污染物发生分解后，部分元素（如碳、氮、硫、磷、钙等）就可以成为生物的构成成分。锰、铁、铜、钴、铬、锌、钼、镍、钒、锡、硅、硒、碘、氟等元素都是高等生物所必需的痕量营养元素。虽然痕量元素在人体内的含量微乎其微，但它与人的生存和健康息息相关，甚至对人的

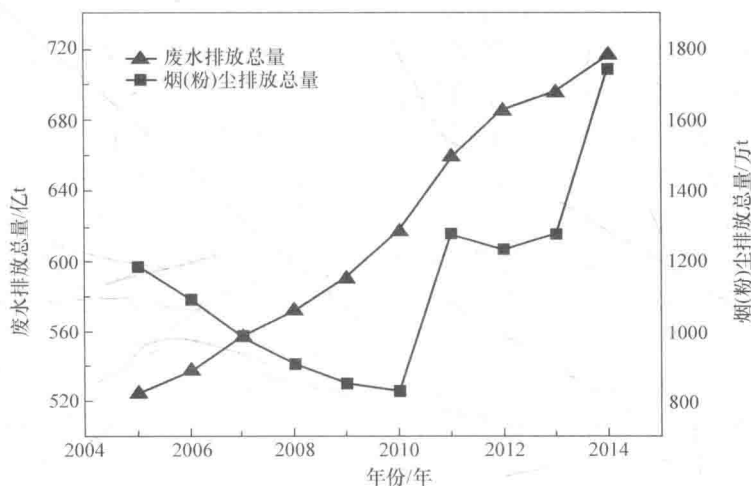


图 1.2 2005 ~ 2014 年废水排放总量和 (粉) 烟尘排放总量统计

生命至关重要。它们的摄入不足、不平衡或是过量都会不同程度地引起人体生理的异常或疾病的发生。微量元素在人体内的生理效应包括抗氧化、解毒、代谢调节和免疫功能等。例如,人体内的化学物质——氧化自由基,可引起 DNA、线粒体膜和细胞膜等的损伤。超氧化物歧化酶含有锌、铜和锰等微量元素,可消除自由基。此外,微量元素锌和铜能促进人类的金属硫蛋白合成,它也可以清除自由基。除此之外,如铜、锌、铁、锰、硼、钼等痕量元素也是植物正常生长所不可或缺的营养元素。例如,铜元素是多种酶的组成成分,能够增强光合作用、有利于植物生长发育、提高抗病能力、增强抗寒性和抗旱性等能力。铁元素是植物体内一些重要酶的辅基,能够增强抗病力、促进氮素代谢以及有助于叶绿素的形成。硼元素也是植物生长必需的痕量元素,它能够促进植物体内糖的运输,改善植物各器官有机物质的供应,可以促进细胞分裂和生长、促进木质素的生物合成、促进花粉的萌发和花粉管的生长、促进根的生长。

但如果环境中这些元素的含量超过一定限度,也会成为恶化环境质量、危害生态系统的环境污染物。例如锌在土壤中含量过高,可使作物的植株矮小,叶片萎黄。过量的锌还会使土壤酶系丧失活性,细菌数目减少,土壤微生物作用降低。其他必需的营养元素含量过高也都对生态系统有毒害作用和不利影响。

环境污染物按照形态可以分为气体污染物、液体污染物和固体废物;按照污染物的性质又可分为化学污染物、物理污染物和生物污染物。气体污染物种类繁多,如气溶胶、多环芳烃、可吸入颗粒物和大气中 POP (Persistent Organic Pollutants 持久性有机污染物) 等。水体污染物有金属污染物 (如铁、锰、铜、锌、铅、汞、镉等)、非金属 [如氨氮、亚硝态氮、总磷、COD (化学需氧量) 等]、有机物 (农药、酚类、苯胺类、酰胺类等)。固体废物主要包含生活垃圾、工业固体废物和危险废物等污染物。

1. 无机污染物

无机污染物 (inorganic pollutant) 是由无机物构成的污染物。无机污染物有一部分是通过地壳变迁、火山爆发、岩石风化等自然过程进入大气、水体、土壤和生态系统的;有的是随着人类的生产和生活而进入环境的。采矿、冶炼、机械制造、建筑材料、化工等工业生产

排出的污染物中大量为无机污染物,其中硫、氮、碳的氧化物和金属粉尘是主要的大气无机污染物。较一些高毒性、高危害的有机污染物来说,一些无机污染物在人们生产生活的环境中更加常见。如环境中各种重金属的污染、氟化物、氯化物、磷酸盐、总磷、氰化物、总氮等,这些无机酸、碱和盐类的随意排放,会引起环境的污染,其中所含的重金属,如铅、镉、汞、铜等会在沉积物或土壤中积累,通过食物链在高营养级上富集,直至危害人体与生物。它们有的会和烃类污染物进一步发生气相反应生成光化学烟雾,有的会发生液相反应,引起酸雨等,从而伤害动植物,腐蚀建筑材料和使土壤肥力下降。下面对部分无机污染物进行介绍。

(1) 无机氮化合物

无机氮包括氨态氮(简称氨氮)和硝态氮,其中硝态氮又分为硝酸盐氮和亚硝酸盐氮。水中的氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮含量可反映水体受污染的程度。水中氨氮含量大表明水体刚刚受到污染;亚硝酸盐氮含量大则说明水体正处于自净过程;若硝态氮含量大则表明水体已经基本自净完全。亚硝酸盐能使血液中正常携氧的低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白,因而失去携氧能力而引起组织缺氧。亚硝酸盐是剧毒物质,成人摄入0.2~0.5g即可引起中毒,3g即可致死。亚硝酸盐同时还是一种致癌物质,据研究,食道癌与患者摄入的亚硝酸盐量呈正相关性,亚硝酸盐的致癌机理是:在胃酸等环境下亚硝酸盐与食物中的仲胺、叔胺和酰胺等反应生成强致癌物N-亚硝胺。亚硝胺还能够透过胎盘进入胎儿体内,对胎儿有致畸作用。

(2) 二氧化硫

二氧化硫对环境的影响很大,过量的二氧化硫排放到大气中后会形成酸雾或硫酸盐气溶胶,并最终经过一系列反应形成酸雨。酸雨进入土壤后,会加速土壤中的铝释放,而植物吸收过量的铝化合物,最终导致植物中毒死亡。此外,酸雨还会改变土壤结构,加速土壤中矿物元素流失,导致土壤贫瘠,影响植物发育并诱发植物病虫害。二氧化硫还会损害人体健康,其与大气中的烟尘有协同作用,当大气中二氧化硫体积浓度大于 $0.2\mu\text{L}/\text{m}^3$ 、烟尘质量浓度大于 $0.3\text{mg}/\text{L}$ 时,可使呼吸道疾病发病率增高,并导致慢性病患者的病情恶化。二氧化硫在人体内会破坏酶的活力,影响碳水化合物及蛋白质的代谢,影响人体对钙的吸收。二氧化硫还具有一定的雄性生殖毒性,经常接触高浓度二氧化硫的青年男子精子畸变率会升高且精子运动能力降低。

(3) 氟化物

氟化物是一类对植物毒性很强的污染物,在地壳中广泛存在。使用的矿石中含有氟的工厂,如铝厂、钢铁厂、玻璃厂和陶瓷厂都可以排出氟化物成为大气污染物。氟化物对植物的毒性比二氧化硫要大10~1000倍,而且相对密度小,扩散距离远。同时氟化物也广泛存在于天然水体中,它是人体必需的微量元素之一,缺氟易患龋齿病,而含量过高则可导致氟斑牙、氟骨病。氟化物在水体中绝大部分以离子状态存在,极易被组织吸收。

(4) 氰化物

工业中使用氰化物很广泛,从事电镀、洗注、油漆、染料、橡胶等行业的人员接触机会较多。日常生活中,桃、李、杏、枇杷等含氢氰酸,其中以苦杏仁含量最高,木薯亦含有氢氰酸。在社会上也有用氰化物进行自杀或他杀的情况。职业性氰化物中毒主要是通过呼吸道,其次在高浓度下也能通过皮肤吸收。生活性氰化物中毒以口服为主,它会被口腔黏膜和

消化道充分吸收。氰化物进入人体后析出氰离子，与细胞线粒体内氧化型细胞色素氧化酶的三价铁结合，阻止氧化酶中的三价铁还原，妨碍细胞正常呼吸，组织细胞不能利用氧，造成组织缺氧，导致机体陷入内窒息状态。

(5) 硒

硒主要用于电子、光化学、通信设备和冶金制造等工业。其主要从铜电解精炼所得的阳极泥中提取。它是人体内必需的微量元素之一，硒摄取不足或摄取过量，均可能导致疾病产生。同砷一样，元素硒毒性低，但硒的盐类化合物则可以经由吸入、食入或皮肤接触而造成中毒。接触硒粉尘或熏烟后会迅速引起强烈的眼、鼻和咽喉刺激症状，并可能表现出金属熏烟热或引起化学性肺炎。而在无机硒化合物中，亚硒酸为毒性最大的硒化合物。食入过量硒的急性中毒症状包括心律不整、溶血、肝脏坏死、肺部水肿、脑水肿等，严重者可能会导致死亡。慢性硒中毒的症状包括毛发、指甲易碎裂脱落、肠胃不适、秃头、皮肤红疹、倦怠、情绪不稳定、四肢无力发麻、肝脏损害等。

(6) 重金属

人们赖以生存的环境中，无论是大气环境、土壤环境亦或其他环境中都含有重金属，如空气中的尘埃、汽车排放的尾气、浇灌的土壤，甚至一些护肤品中都含有一定的重金属。重金属最大的危害在于其不能被生物降解，相反却能在食物链的生物放大作用下成百上千倍地富集，然后进入人体，与人体内的蛋白质和酶等发生强烈的相互作用，使它们失去活性，也可能在人体的某些器官中累积，最终给人体带来不可逆转的伤害。重金属对人体的危害见表 1.1。

表 1.1 重金属对人体的危害

重金属	英文	元素符号	危害
铬	chromium	Cr	四肢麻木，精神异常
镉	cadmium	Cd	导致高血压，引起心脑血管疾病；破坏骨钙，引起肾功能失调
汞	mercury	Hg	食入后直接沉入肝脏，对大脑视力神经破坏极大
铅	lead	Pb	直接伤害人的脑细胞，特别是胎儿的神经板，可造成先天大脑沟回浅，智力低下；对老年人造成痴呆、脑死亡等
锑	antimony	Sb	与砷能使银首饰变成砖红色，对皮肤有放射性损伤
铊	thallium	Tl	对肝、肾有损害作用，吸入、口服可引起急性中毒；亦可能经皮肤吸收
锰	manganese	Mn	超量时会使人甲状腺机能亢进
钴	cobalt	Co	对皮肤有放射性损伤
钒	vanadium	V	伤人的心、肺，导致胆固醇代谢异常
锡	stannum	Sn	与铅是古代剧毒药“鸩”中的重要成分，入腹后凝固成块，使人致死
砷	arsenic	As	与细胞中的酶系统结合，使酶的生物作用受到抑制失去活性。砷还有致癌作用，能引起皮肤癌
锌	zinc	Zn	过量时会得锌热病，慢性锌中毒可有贫血等症状
镍	nickel	Ni	炎症、癌症、神经衰弱、系统紊乱，以及降低生育能力、致畸、致突变等

除此之外,环境中的无机污染物还有很多,此处不过多介绍。

2. 有机污染物

(1) 烃类

烃类化合物的分布相当广泛,常见的有甲烷、丙烷、丁烷和异辛烷等。天然烃类包括小到只有一个碳原子的甲烷、大到几十个碳原子的 β 胡萝卜素等。

1) 烷烃。烷烃也称为饱和烃,它是一类只含碳氢两种元素的化合物,所谓饱和就是指碳原子之间以单键相连接,其余价键都与氢原子结合的化合物,即烷烃的整体构造由碳-碳单键与碳-氢单键所构成,它也是最简单的一类有机化合物,而其下又可细分出链烷烃与环烷烃。链烷烃是指碳原子之间以单键结合成链状(直链或含有支链)的烷烃。环烷烃是指含有一个或数个环结构的烷烃。链烷烃的通式为 $C_nH_{2n+2}(n \geq 1)$,单环烷烃的通式为 $C_nH_{2n}(n \geq 3)$, n 为碳原子数。有机化合物有电子式、结构式、结构简式和键线式等表示方法。

2) 烯烃和炔烃。烯烃和炔烃统称为不饱和烃,即这个分子的碳骨架中至少含有一个双键或三键。烯烃的化学性质都比较稳定,但比烷烃活泼。考虑到烯烃中的碳-碳双键比烷烃中的碳-碳单键强,所以大部分烯烃的反应都有双键的断开并形成两个新的单键。烯烃的特征反应都发生在官能团 $C=C$ 和 $C-H$ 上。炔烃的化学性质都不稳定并且非常活泼。炔烃的官能团为碳-碳三键($-C \equiv C-$)。简单的炔烃化合物有乙炔(C_2H_2)、丙炔(C_3H_4)等。炔烃原来也被叫做电石气,电石气通常也被用来特指炔烃中最简单的乙炔。烯烃的通式为 $C_nH_{2n}(n \geq 2)$,炔烃的通式为 $C_nH_{2n-2}(n \geq 2)$ 。

3) 芳香烃。芳香烃简称芳烃,为苯及其衍生物的总称,是指分子结构中含有一个或者多个苯环的烃类化合物。这个名称来源于有机化学发展初期,这一类化合物几乎都在挥发性、有香味的物质中发现,例如从安息香胶中取得安息香酸、从自苦杏仁油取得苯甲醛等。但后来许多性质应属芳香族的化合物,却不拥有香味,因此现今芳香烃,意指的只是这些含有苯环的化合物。

芳香烃中,最简单和最重要的芳香烃是单环芳烃苯及其同系物如甲苯、二甲苯、乙苯等,苯的同系物通式为 $C_nH_{2n-6}(n \geq 6)$ 。单环芳烃类污染主要是原油和石油产品中常见的苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙基苯(ethylbenzene)、三种二甲基苯的异构体(o-xylene 邻二甲苯, m-xylene 间二甲苯, p-xylene 对二甲苯),BTEX 是这些化合物的合称。BTEX 作为化工原料,广泛应用于农药、塑料和合成纤维等制造业。BTEX 在生产、存储和运输过程中,容易释放到环境内,造成环境污染,并对生态系统和人体健康构成危害。关于 BTEX 的毒性信息如下:

① 苯:苯是一种气味芳香的无色液体混合物,易燃,在常温下极易挥发。苯常用作黏合剂、油性涂料、油墨等的溶剂,而苯的毒性很高,1993 年它被世界卫生组织(WHO)确定为致癌物。它可以通过呼吸进入体内,同时也由于苯的脂溶性特点,它也可以通过完好无损的皮肤进入人体。长期吸入一定高浓度的苯蒸气,可损害造血系统和神经系统而发生慢性苯中毒。一般认为苯毒性的产生是通过代谢产物所致,苯可以在肝脏和骨髓中进行代谢,在造血组织本身形成具有血液毒性的代谢产物。长期接触苯可引起骨髓与遗传损害,血象检查可发现白细胞、血小板减少,全血细胞减少与再生障碍性贫血,甚至发生白血病。吸入 4000mg/L 以上的苯短时间除有黏膜及肺刺激性外,中枢神经亦有抑制作用,同时会伴有头痛、欲呕、步态不稳、昏迷、抽痉及心律不整;吸入 14000mg/L 以上的苯会立即死亡。

② 甲苯：甲苯进入体内以后约有48%在体内被代谢，经肝脏、脑、肺和肾最后排出体外，在这个过程中会对神经系统产生危害，自愿者实验证明，当血液中甲苯浓度达到 $1250\text{mg}/\text{m}^3$ 时，接触者的短期记忆能力、注意力持久性以及感觉运动速度均显著降低。但没有证据证明甲苯有致癌性，在活体或生物系统中也没有任何生殖毒性的证据。

③ 乙苯：乙苯主要通过工业废水和废气进入环境，在地表水体中的乙苯主要迁移过程是挥发和在空气中的光解。也有可能包括生物降解和化学降解与迁移转化过程。由于乙苯在水溶液中挥发趋势大，废水中的乙苯很快挥发至大气中，在水体中的残留也很少。大量乙苯泄漏进入水中时，由于比水轻，漂浮在水面，可造成鱼类和水生生物死亡，被污染水体散发出异味。本品对皮肤、黏膜有较强刺激性，高浓度有麻醉作用。急性轻度中毒会导致头晕、头痛、恶心、呕吐、步态蹒跚、轻度意识障碍及眼和上呼吸道刺激等症状，重者会发生昏迷、抽搐、血压下降及呼吸循环衰竭。直接吸入本品液体可致化学性肺炎和肺水肿。

④ 二甲苯：二甲苯属于苯的同系物，包括邻位、间位和对位3种异构体，以间位比例最大，可达60%~70%，对位含量最低。二甲苯来源于杀虫剂、聚酯纤维、黏合剂、墙纸、油漆、湿处理影印机、压板制成品和地毯等。二甲苯可经呼吸道、皮肤及消化道被人体吸收，吸收的二甲苯在体内分布以脂肪组织和肾上腺中最多，后依次为骨髓、脑、血液、肾和肝。工业用二甲苯3种异构体的毒性略有差异，均属低毒类。据报告，三名工人吸入浓度为 $43.1\text{g}/\text{m}^3$ 的二甲苯，18.5h后一名工人死亡，尸检可见肺淤血和脑出血，另两名工人丧失知觉达19~24h，伴有记忆丧失和肾功能改变。此外，吸入高浓度的二甲苯可使食欲丧失、恶心、呕吐和腹痛，有时可引起肝肾可逆性损伤。同时二甲苯也是一种麻醉剂，长期接触可使神经系统功能紊乱。

苯及其苯系物如图1.3所示。

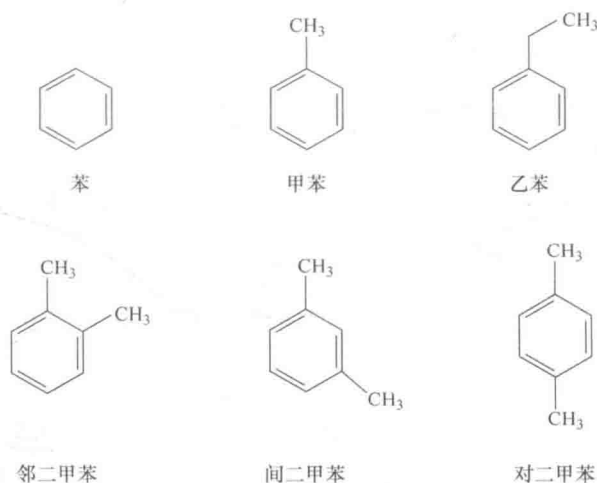


图1.3 苯及其苯系物

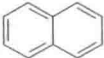
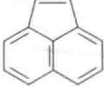
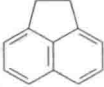
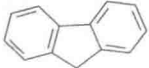
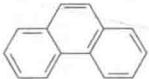
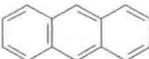
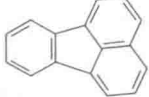
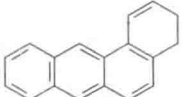
除了单环芳烃，芳香烃还包括多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)，是指包含两个或两个以上的苯环，且共用相邻的两个碳原子的苯环类碳氢化合物，多环芳烃分子中也可能存在非芳环。多环芳烃的主要来源是食品的加工过程，特别在烟熏、火烤或烘焙过

程中滴在上面的油脂也能热聚产生苯并[a]芘，有人认为这是烤制食品中苯并[a]芘的主要来源。

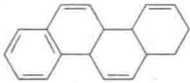
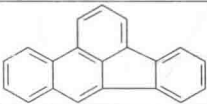
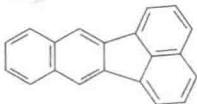
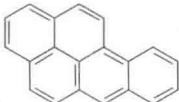
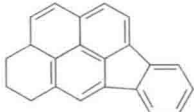
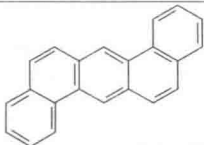
多环芳烃虽然在环境中的存在是微量的，但分布很广且难于降解，具有生物累积性和三致的慢性作用。若长期接触或吸入稠环芳烃如萘（俗称卫生球，过去用来驱蚊防霉）等则会致癌。许多稠环芳烃是强烈的致癌物质，如苯并芘等。秸秆、树叶等物质不完全燃烧形成的烟雾中含有较多的芳香烃，我国有些省市已经禁止焚烧树叶和秸秆。香烟的烟雾中也存在多种芳香烃，提醒青少年应珍视生命，远离香烟烟雾的危害。

PAH 在环境中通过迁移、转化、富集，浓度水平可提高数倍甚至数百倍。有研究表明，二环、三环等低环的多环芳烃一般表现出较强的急性毒性，而高环数的多环芳烃对生物有很强的致癌、致畸和致突变作用。目前确定的 PAH 常见的有 16 种同类物质，这 16 种 PAH 分子结构见表 1.2。

表 1.2 16 种常见的 PAH 结构

序号	PAH 英文名称	中文名称	分子结构
1	Naphthalene	萘	
2	Acenaphthylene	芴烯	
3	Acenaphthene	芴	
4	Fluorene	芴	
5	Phenanthrene	菲	
6	Anthracene	蒽	
7	Fluoranthene	荧蒽	
8	Pyrene	芘	
9	Benzo [a] anthracene	苯并[a]蒽	

(续)

序号	PAH 英文名称	中文名称	分子结构
10	Chrysene	屈	
11	Benzo [b] fluoranthene	苯并 [b] 荧蒽	
12	Benzo [k] fluoranthene	苯并 [k] 荧蒽	
13	Benzo [a] pyrene	苯并 [a] 芘	
14	Indeno [1, 2, 3 - cd] pyrene	茚并 [1, 2, 3 - cd] 芘	
15	Dibenzo [a, h] anthracene	二苯并 [a, h] 蒽	
16	Benzo [g, h, i] perylene	苯并 [g, h, i] 二萘嵌苯	

(2) 有机卤化物

1989 年国家环境保护局通过的《水中优先控制污染物黑名单》上的 58 种有毒有机化学药品中, 有 25 种属于有机卤代化合物。2001 年, 世界上 127 个国家的代表通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 首批被列入公约受控清单的 12 种 POP 均为有机氯化物。有机卤化物在环境中的广泛存在主要来源于人为输入, 有机卤化物具有以下性质:

1) 高毒性。有机卤化物在低浓度时也会对生物体造成伤害。其还具有生物放大效应, 也可以通过生物链逐渐积聚成高浓度, 从而造成更大的危害。

2) 持久性。有机卤化物具有抗光解性、化学分解和生物降解性。

3) 积聚性。有机卤化物具有高亲油性和高憎水性, 其能在活的生物体的脂肪组织中进行生物积累, 可通过食物链危害人类健康。

4) 流动性大。有机卤化物可以通过风和水流传播到很远的距离。有机卤化物具有一定挥发性, 在适当条件下挥发进入大气层。因此, 它们能从水体或土壤中以蒸气形式进入大气环境或者附在大气中的颗粒物上。由于其具持久性, 所以能在大气环境中远距离迁移而不会全部被降解, 但其具有一定的挥发性又会使得它们不会永久停留在大气层中, 它们会在一定

条件下又沉降下来，然后在某些条件下挥发。这样的挥发和沉降重复多次就可以导致污染物分散到地球上各个地方。

(3) 含氧官能团的有机物

有机化学反应主要发生在官能团上，如醛的加氢发生在醛基碳氧键上，氧化发生在醛基的碳氢键上；醇的酯化反应是羟基中的 O-H 键断裂，取代反应则是 C-O 键断裂；加聚反应是含碳碳双键的化合物的特有反应，聚合时将双键碳上的基团上下甩，打开双键中的一键后手拉手地连起来。通常情况下氧原子在有机分子中形成两个键，其氧化态为 -2，在过氧化物中，它的氧化态为 -1。含氧官能团分为很多种，具体分类见表 1.3。

表 1.3 含氧官能团分类

分类	官能团名称	化学式
醇	羟基	ROH
酮	羰基	RCOR'
醛	醛基	RCHO
羧酸	羧基	RCOOH
醚	醚	ROR'

(4) 含氮官能团的有机物

分子中含有氮元素的有机化合物统称为含氮有机化合物，可看作烃类分子中的一个或几个氢原子被各种含氮原子的官能团取代的生成物。氮原子通常形成 3 个键，在其他情况下也可以形成 4 个键，其氧化态处于 -3 ~ +5。含氮基团常常对化学物质的性质具有显著影响。含氮化合物的类型很多，主要有如下类型的化合物：

1) 硝基化合物：烃分子中的氢原子被 -NO₂ 取代而成的化合物，其通式为 R-NO₂，如硝基甲烷、硝基苯等，其中芳香族硝基化合物较为重要。

2) 胺：氨分子中的部分或全部氢原子被烃基取代而成的化合物称为胺，根据分子中氮原子上所连烃基的数目，可分为伯、仲和叔胺。伯、仲、叔胺或季铵化合物分子中的伯、仲、叔的含义与卤代烃或醇中的不同，它是指氮原子上连有一个、两个或是三个烃基，与连接氨基的碳是伯、仲还是叔碳原子没有关系。例如，叔丁醇是叔醇，而叔丁胺却是伯胺。

3) 烯胺：氨基直接与双键碳原子相连（也称 α, β-不饱和胺）。烯胺分子中氮原子上有氢分子时，容易转变为亚胺；若烯胺分子中氮原子上的两个氢都被烃基取代，则是稳定的化合物，在合成上很有用途。

4) 重氮化合物和重氮盐：重氮化合物是分子中含有重氮基（=N≡N）的化合物。脂肪族重氮化合物的通式为 R₂C=N₂，如重氮甲烷 CH₂=N≡N；芳香族重氮化合物符合 Ar-N=N-X，如苯基重氮酸 C₆H₅-N=N-OH。重氮盐是重氮化合物的一类，以芳香族重氮盐较为重要，可用通式 Ar-N⁺≡NX⁻表示，如氯化重氮苯 C₆H₅-N₂⁺Cl⁻等。

5) 偶氮化合物：分子中含有偶氮基 -N=N-，并与两个烃基相连的化合物，通式为 R-N=N-R₁，如偶氮苯 C₆H₅-N=N-C₆H₅。

6) 叠氮化合物：叠氮化合物的通式为 RN₃，纯粹的叠氮化合物，特别是烷基叠氮化合物容易爆炸，但却是有用的合成中间体。

7) 季铵盐和季铵碱：铵盐分子中 4 个氢分子都被烃基取代，则生成季铵盐，通式为