

持久性有机污染物(POPs)污染场地 风险控制与环境修复

薛南冬 李发生 等 编著



科学出版社

持久性有机污染物(POPs)污染场地 风险控制与环境修复

薛南冬 李发生 等 编著

科学出版社

北 京

本书编写委员会

主编：薛南冬 李发生

编委：薛南冬 李发生 周玲莉 丁 琼
丛 鑫 谷庆宝 曹云者 田亚静
韩宝禄 罗 钰

前 言

在种类繁多的环境污染物中，持久性有机污染物（POPs）作为一类重要的环境污染化合物越来越受到政府、环境科学工作者以及公众的普遍重视和关注。为了推动 POPs 的淘汰和消减、保护环境和人类健康免受 POPs 的危害，在联合国环境规划署（UNEP）主持下，2001 年 5 月 23 日签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，简称《斯德哥尔摩公约》，以控制和逐步消除 POPs 污染。POPs 污染场地是 POPs 控制中一个重要的环节，针对 POPs 污染场地，《斯德哥尔摩公约》对 POPs 污染场地的管理和修复有明确的要求，要求缔约国尽可能查明 POPs 污染场地，采取无害环境的修复和管理措施。目前，世界各国都在积极行动，按公约要求制订降低和消除 POPs 的国家计划，许多发达国家已经开始针对 POPs 污染场地和土壤进行修复。中国在《中国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》（简称《国家实施计划》）中明确提出，将建立 POPs 污染场地清单，并采取措施逐步消除 POPs 污染场地带来的环境和健康风险。POPs 污染场地无害化管理的总体目标是通过污染场地修复、制度控制和工程控制，发展无害化管理技术体系，实现场地污染风险最小化，为逐步完善污染场地法规体系和管理制度提供技术保障。

本书共分 6 章，第 1 章着重介绍持久性有机污染物的形成与分类，探讨场地中 POPs 的环境行为，并简要介绍国际公约对 POPs 污染场地环境管理的相关要求。第 2 和第 3 章重点介绍 POPs 污染场地的调查方法、健康风险评价方法及风险管理。第 4 和第 5 章详细介绍适用于 POPs 污染场地的环境修复技术，指出各修复技术的优势及局限性，介绍污染场地修复技术的筛选原则、修复实施过程，剖析发达国家的 POPs 污染场地修复无害化管理方法和程序。分析国内外典型的 POPs 污染场地修复案例。第 6 章分析中国 POPs 污染场地管理和污染场地修复现状及存在的问题，最后提出了中国污染场地修复与环境污染无害化管理战略。本书的出版将促进履行《斯德哥尔摩公约》工作以及 POPs 污染场地管理和治理工作，推动 POPs 污染场地治理和修复的全面开展，更是为污染场地无害化管理和清理提供方法。

本书主要由薛南冬、李发生负责全书的总体设计、组织、审校和定稿工作。在本书的编写过程中，得到了环境保护部环境保护对外合作中心领导和中国环境科学研究院领导的指导和有力支持，得到中国环境科学研究院土壤污染与控制研究室的全体同仁的鼎力相助，特此致谢。本书的编写是在国家环境保护公益性行业科研

重大项目“工业污染场地中挥发及半挥发性有机污染物的风险控制与规范”(201109017)、中央级公益性科研院所基本科研业务专项重点项目(2009kyyw03)、《斯德哥尔摩公约》履约行动与运行管理项目“中国 POPs 污染场地环境无害化管理优先行动计划及相关监督管理政策研究”支持下完成。

由于时间仓促,笔者水平及其他条件的限制,书中疏漏之处,恳请专家学者批评指正。

编 者

2011 年 6 月

目 录

前言

第 1 章 持久性有机污染物及其污染场地	1
1.1 POPs 污染场地的形成及分类	1
1.1.1 持久性有机污染物 (POPs)	1
1.1.2 POPs 污染场地的形成及分类	9
1.1.3 POPs 污染场地的主要类型	15
1.2 场地中 POPs 物质的环境行为	17
1.2.1 场地中 POPs 物质的迁移转化及影响因素	17
1.2.2 场地中 POPs 污染物的赋存及环境行为	24
1.3 国际公约对 POPs 污染场地环境管理的相关要求	35
1.3.1 《斯德哥尔摩公约》受控 POPs	35
1.3.2 《斯德哥尔摩公约》对 POPs 污染场地无害化管理要求	38
第 2 章 POPs 污染场地的调查方法	40
2.1 污染场地调查	40
2.1.1 场地 POPs 污染识别	41
2.1.2 污染场地调查与采样	42
2.1.3 地下水采样与分析	49
2.2 POPs 污染物的分析检测	52
2.2.1 土壤样品的提取、净化与测定	52
2.2.2 二噁英类化合物的检测方法	56
2.2.3 质量控制	57
第 3 章 POPs 污染场地的健康风险评价与风险管理	60
3.1 POPs 污染场地健康风险评价	60
3.1.1 POPs 污染场地健康风险评价概述	60
3.1.2 POPs 污染场地健康风险评价方法	62
3.1.3 风险评估和风险管理	73
3.1.4 污染场地风险评估模型	73
3.1.5 POPs 污染场地环境风险评价指导值	76
3.2 POPs 污染场地修复目标	78
3.2.1 POPs 污染场地修复目标确定	78

3.2.2 POPs 污染土壤修复标准	83
第4章 POPs 污染场地的环境修复与监管	89
4.1 修复技术介绍	89
4.1.1 焚烧技术	90
4.1.2 微生物修复技术	96
4.1.3 玻璃化技术	100
4.1.4 溶剂萃取技术	103
4.1.5 气相化学还原技术	105
4.1.6 热脱附技术	106
4.1.7 球磨研磨/机械化学脱卤技术	110
4.1.8 植物修复技术	111
4.1.9 催化加氢脱氯技术	113
4.1.10 固化/稳定化技术	116
4.1.11 超临界萃取技术	119
4.1.12 热解和气化技术	119
4.2 污染场地修复技术的筛选原则	120
4.2.1 污染场地修复技术筛选方法与程序	121
4.2.2 修复工程实施与运行管理	125
4.2.3 污染场地修复验收	125
4.2.4 污染场地管理档案	126
4.3 POPs 污染场地无害化管理措施	126
4.3.1 工程控制	127
4.3.2 制度控制	130
4.3.3 其他无害化管理措施	131
4.4 POPs 污染场地修复工程程序	132
4.4.1 污染场地修复工程启动程序	132
4.4.2 污染场地修复工程运行程序	133
4.4.3 污染场地修复验收程序	133
4.5 美国 POPs 污染场地管理体系和修复实施流程介绍	133
4.5.1 美国 POPs 污染场地管理体系	134
4.5.2 美国 POPs 污染场地土壤修复实施的步骤流程	136
4.5.3 美国 POPs 污染场地修复技术以及技术组合	137
4.6 加拿大污染场地管理流程介绍	142
4.6.1 初步采样测试	143
4.6.2 污染场地分类	143
4.6.3 制定和实施修复管理措施	144

4.6.4 最终报告及后期监测	145
第5章 POPs 污染场地修复实践案例分析	146
5.1 污染场地修复案例	146
5.1.1 美国科罗拉多州某污染场地原位热脱附 (ISTD) 修复	146
5.1.2 美国亚拉巴马州 THAN 公司超级基金场地的微生物修复	148
5.1.3 新西兰玛普瓦 (Mapua) 污染场地机械化学修复技术案例	150
5.1.4 中国西南某氯碱化工企业遗留污染场地水泥窑共处置修复案例	152
5.1.5 中国北京某 POPs 污染场地异位焚烧修复案例	154
5.1.6 美国阿伯丁农药企业搬迁场地植物修复案例	155
5.1.7 美国佐治亚州布伦瑞克市废物填埋场场地固定/稳定化修复案例	158
5.1.8 美国加利福尼亚州北岛海军航空基地 (NASNI) 溶剂萃取修复案例	160
5.2 发达国家 POPs 污染场地管理体系和修复案例的启示	161
5.2.1 制定相关政策、法律,建立污染场地管理体系	161
5.2.2 制定有关环境质量标准和技术规范	162
5.2.3 制定有关 POPs 污染场地污染控制和监管技术体系	162
第6章 中国 POPs 污染场地的环境监管——现状、问题与对策	164
6.1 中国 POPs 废物及污染场地现状与特征	164
6.1.1 中国杀虫剂类 POPs 废物及污染场地现状	164
6.1.2 含 PCBs 废物及污染场地	168
6.1.3 含二噁英废物及污染场地	174
6.2 中国 POPs 污染场地环境风险评估和无害化管理及治理	177
6.2.1 中国关于污染场地的法律法规	177
6.2.2 POPs 污染控制与污染场地治理相关的标准	179
6.2.3 POPs 污染控制与污染场地治理相关的技术规范	179
6.2.4 法规政策、标准和技术规范的要点简介	180
6.2.5 中国 POPs 污染场地管理	180
6.2.6 中国 POPs 废物及污染场地处置与修复技术	191
6.3 中国 POPs 污染场地调查和环境管理现状及存在的问题	192
6.3.1 中国 POPs 污染场地调查和环境管理现状	192
6.3.2 中国 POPs 污染场地管理目前存在的主要问题	195
6.4 中国 POPs 污染场地修复与环境无害化管理战略	199
6.4.1 中国 POPs 污染场地环境修复与管理优先战略	199
6.4.2 中国 POPs 污染场地环境修复与管理保障措施	201
参考文献	204
附录一 名词术语解释	211
附录二 缩略词对照表	218

第 1 章 持久性有机污染物及其污染场地

自 20 世纪六七十年代，人们在南极和北极检测到了 DDT、多氯联苯（polychlorinated biphenyls, PCBs）等污染物以来，开始意识到这些化学品的巨大危害性而逐步禁止生产和使用。20 世纪 90 年代初，一些化学物质如 PCBs、农药（毒杀芬、林丹等）、二噁英、某些重金属（Cd、Pb、Hg）及邻苯二甲酸盐等，被认为严重威胁着人类生命健康和生态环境，被称为环境持久性化学污染物（environmentally persistent chemical pollutants）。其中，持久性有机污染物在过去一段时期被大量使用或无意排放，导致了它们在全球环境中广泛存在。这些污染物具有毒性、生物蓄积性和半挥发性，能在环境中持久存在，并且在低浓度甚至在痕量浓度下就可以对生物体和人类造成有害或有毒效应（包括致癌性、生殖毒性、神经毒性和内分泌干扰等作用），甚至造成婴儿和儿童免疫功能降低、大脑发育异常等诸多问题，影响动物的生长代谢和人类健康。在持久性有机污染物生产和使用企业转产或搬迁后，出现了大量污染场地。在这些污染场地中，污染物浓度高，危害大，而且很多场地可能被重新规划为商业和居住用地，因此持久性有机污染物及其污染场地应该引起人们的足够重视。

1.1 POPs 污染场地的形成及分类

1.1.1 持久性有机污染物（POPs）

具有毒性、持久性，易于在生物体内聚集和进行长距离迁移和沉积、对源头附近或远处的环境和人体产生损害的有机化合物称为持久性有机污染物（persistent organic pollutants, POPs）。POPs 在环境中降解缓慢、滞留时间长，可在水体、土壤和底泥等环境中存留数年时间。因其具有很强的亲脂憎水性，可以沿食物链逐级放大，导致低浓度存在于环境中的 POPs 对处于最高营养级的人类健康造成严重损害。POPs 对人体肝、肾等脏器和神经系统、内分泌系统、生殖系统等有急性和慢性毒性，并具有致癌性、生殖毒性、神经毒性、内分泌干扰特性等。在历史上引发了一系列由于 POPs 污染而造成的环境灾难事件，如 1968 年在日本九州爱知县等 23 个府县发生因食用含多氯联苯的米糠油上千人中毒事件、1972 年美国密苏里小镇发生二噁英扩散事件、1979 年在中国台湾发生多氯联苯污染事件（被称为“台湾油病”事件）、1976 年 7 月意大利伊克摩萨化工公司爆炸泄露而引起的二噁英污染事件——“意大利塞维索化学污染事件”、1999 年 5

月在比利时发生鸡饲料二噁英污染事件 (德国、法国、荷兰相继发生因动物饲料被二噁英污染, 畜禽类产品及乳制品含高浓度二噁英, 致使欧洲食品行业的大崩溃) 以及 20 世纪 60 年代初到 70 年代越南战争期间发生的“越南橙剂战事件”等, 这些事件都造成了生命和财产的巨大损失。而且, POPs 的危害具有隐蔽性和突发性特点, 已成为所谓的“化学定时炸弹”, 一旦发生重大污染事件或出现恶性病变, 会产生灾难性后果, 严重影响经济和社会的稳定。为使人类远离 POPs, 保护人类健康和环境, 联合国环境规划署 (UNEP)、国际化学品安全计划处 (IPCS)、政府间化学品安全论坛 (IFCS)、跨组织化学品无害管理计划 (IOMC)、联合国欧洲经济委员会 (UNECE)、化学协会国际理事会 (ICCA) 等国际组织都积极采取行动, 旨在减少或消除 POPs 的生产和使用, 并逐步在全球范围内淘汰 POPs, 于 2001 年 5 月 23 日签署了《关于持久性有机污染物斯德哥尔摩公约》(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants), 简称《斯德哥尔摩公约》。该公约是一份全球协议, 对以下 3 类 12 种 POPs 开展国际行动。①杀虫剂: 艾氏剂 (aldrin)、氯丹 (chlordane)、滴滴涕 (DDT)、狄氏剂 (dieldrin)、异狄氏剂 (endrin)、七氯 (heptachlor)、灭蚁灵 (mirex) 和毒杀芬 (toxaphene); ②工业化学品: 主要包括多氯联苯 (PCBs) 和六氯苯 (HCB); ③生产中的副产品二噁英。二噁英是含有两个氧键连接两个苯环的一类含氯有机化合物的总称, 主要同系物有多氯代二苯并对二噁英 (PCDDs) 和多氯二联苯呋喃 (PCDFs), 它们是有着相似化学结构和性质的平面三环化合物, 但在氯原子个数和取代位置上各不相同, 都很难溶于水, 亲脂性和持久性较强, 在土壤中半衰期 ($t_{1/2}$) 长达 10~12 年或更长。3 类 12 种首批受控的 POPs 物质的名称和结构式如表 1.1 所示。

1. POPs 物质的性质

POPs 有数千种, 通常都来自某些“家族”, 如 PCBs (由于其取代基数量及位置不同, 异构体理论上就有 209 种)、多氯二苯并-p-二噁英/呋喃 (PCDD/Fs)、有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 等, 其中氯代或溴代芳烃是 POPs 重要的“家族”。

POPs 物质的化学名称、分子式和基本特性常数见表 1.2。POPs 的基本特性常数包括饱和蒸汽压、溶解度、土壤吸附系数、正辛醇/水分配系数和水解常数等。其中, 饱和蒸汽压是表征 POPs 半挥发性的参数, POPs 物质的半挥发性是引起它们全球迁移的根本原因。另外两个重要的参数是依赖介质的半衰期 ($t_{1/2}$) 及生物富集因子 (BCF), 即某种 POPs 在生物体内积累达到平衡时的浓度与所处环境介质中该物质浓度的比值。前者用于表征这些物质环境中的持久性, 后者用于表征生物累积性, 可以通过亲脂参数正辛醇/水分配系数 $\lg K_{ow}$ 反映。

表 1.1 《斯德哥尔摩公约》中首批控制的 POPs 名称和结构式

名称	结构式	名称	结构式
艾氏剂 (aldrin)		灭蚁灵 (mirex)	
滴滴涕 (DDT)		狄氏剂 (dieldrin)	
异狄氏剂 (endrin)		毒杀芬 (toxaphene)	
七氯 (heptachlor)		六氯苯 (HCB)	
氯丹 (chlordane)		多氯联苯 (PCBs)	
多氯代二苯并对二噁英(PCDDs)		多氯代二苯并呋喃(PCDFs)	

表 1.2 POPs 的化学名称、分子式和基本特性常数

POPs	CAS No.	化学名称	分子式	水中溶解度 (g/L)(25℃)	蒸汽压 /mmHg (20℃)	lgK _{ow}	K _b	BCF
艾氏剂	309-00-2	1,2,3,4,10,10-六氯-1,4,4a,5,8a- 六氢-1,4,5,8-桥,挂-二甲撑萘	C ₁₂ H ₈ Cl ₁₀	27	2.3×10 ⁻⁵	5.17~7.40	3×10 ⁻⁹	2.5×10 ⁵
氯丹	57-74-9	1,2,4,5,6,7,8,8-八氯-2,3,3a, 4,7,7a-六氢-4,7-亚甲桥茛	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	56	9.8×10 ⁻⁶	4.58~5.57	3×10 ⁻¹²	3.6×10 ⁵
狄氏剂	60-57-1	1,2,3,4,10,10-六氯-6,7-环氧- 1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢-1,4- 桥-5-8-挂-二甲撑萘	C ₁₂ H ₈ Cl ₅ O	140(20℃)	1.78×10 ⁻⁷	3.69~6.20	3×10 ⁻¹²	6.6×10 ³
异狄氏剂	72-20-8	1,2,3,4,10,10-六氯-6,7-环氧- 1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢-1,4- 挂-5-8-挂-二甲撑萘	C ₁₂ H ₈ Cl ₅ O	220~260	2.7×10 ⁻⁷	3.21~5.34	3×10 ⁻⁹	2.9×10 ³
七氯	76-44-8	1,4,5,6,7,8,8-七氯-3a,4,7,7a 四氢-4,7-甲撑-1H-茛	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	180	3.0×10 ⁻⁶	4.40~5.50	-	3.9×10 ⁴
六氯苯	118-74-1	六氯苯	C ₆ Cl ₆	50(20℃)	1.09×10 ⁻⁵	3.93~6.42	-	1.4×10 ⁴
灭蚊灵	2385-85-5	十二氯代氢-1,3,4-次甲撑-2H- 环丁并[cd]双茂	C ₁₀ Cl ₁₀	0.07	3.0×10 ⁻⁷ (25℃)	5.28	-	2.2×10 ⁵ ~ 5.7×10 ⁶
毒杀芬	8001-35-2	八氯蒽烯	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₈	550(20℃)	3.3×10 ⁻⁵	3.23~5.50	3×10 ⁻¹²	3.9×10 ³

续表

POPs	CAS No.	化学名称	分子式	水中溶解度 (g/L)(25℃)	蒸汽压 /mmHg (20℃)	lgK _{OW}	K _b	BCF
DDTs	50-29-3 (DDE; 72-55-9; DDD; 2-54-8)	1,1,1-三氯-2,2-二 (对-氯苯基)乙烷	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	1.2~5.5	2.0×10 ⁻⁷	5.7~6.19	DDT:3×10 ⁻¹² DDD:1×10 ⁻¹⁰ DDE:3×10 ⁻¹²	DDT:6.9×10 ⁶ DDD:1.6×10 ⁶ DDE:9.8×10 ⁵
多氯联苯*	1336-36-3	多氯联苯(商业混合物)	C ₁₂ H _{8-n} Cl _n (n=1~8)	0.031~407	3.0×10 ⁻⁷ ~ 5.0×10 ⁻⁵ (25℃)	3.20~7.15	3×10 ⁻¹² ~ 3×10 ⁻⁹	3.3×10 ³ ~ 1.1×10 ⁷
PCDDs**	—	多氯代二苯并二噁英	C ₁₂ H _{8-n} Cl _n O ₂ (n=1~8)	0.000 074~ 417(μg/L)	1.3×10 ⁻⁷ ~ 5.5×10 ⁻³	4.75~8.2	—	—
PCDFs***	—	多氯代二苯并呋喃	C ₁₂ H _{8-n} Cl _n O (n=1~8)	0.001 16~ 14.5(μg/L)	9.75×10 ⁻⁷ ~ 1.08×10 ⁻⁴	5.44~8.0	...	-

注: K_{OW}. 正辛醇/水分配系数; K_b. 生物转化和降解系数; BCF. 生物富集系数(bioconcentration factor);

* 被关注的 6 种多氯联苯同系物(1016、1221、1242、1248、1254、1260); ** 被关注的 6 种 PCDDs(M₁ CDD、D₂ CDD、T₃ CDD、P₃ CDD、H₆ CDD、O₈ CDD); *** 被关注的 6 种 PCDFs(D₂ CDF、T₃ CDF、P₃ CDF、H₆ CDF、H₇ CDF、O₈ CDF)。

POPs 物质具有 4 个显著特性：持久残留性、生物累积性、高毒性和长距离迁移性。根据 POPs 物质的这 4 个显著特征，按照化学协会国际理事会 (ICCA) 推荐的判断一种物质是否是 POPs 的基准：①持久性基准：用 $t_{1/2}$ 来判断，在水体中为 180 d，在底泥中为 360 d，在土壤中为 360 d；②生物蓄积性基准：用生物富集系数来判断， $BCF > 5000$ ；③关于远距离迁移并返回到地球上的基准： $t_{1/2}$ 为 2 d（空气中）以及蒸汽压为 0.01~1 kPa；④判断在偏远的极地地区一种物质是否存在的基准：该物质在水体中质量浓度大于 10 ng/L。

2. POPs 物质的来源

POPs 来源包括人为来源和自然来源。人为来源是指 POPs 通过工业化合物的生产、分配和使用，低温燃烧，农药生产和纸浆漂白过程中含氯化合物的使用等过程产生；自然来源是指自然源如森林火灾、火山爆发和环境中 POPs 的不断循环等造成了非人为排放的 POPs。POPs 以人工合成的居多，因其性能优良，用途多而被广泛地生产和使用。

POPs 来源也可以归纳为一级来源和二级来源两大方面。一级来源是指能生产和产生 POPs 的那些过程或物质；二级来源是指含有 POPs 的产品和物质或那些能积蓄 POPs 的物体（如土壤、垃圾和沉积物等）。一方面由于人类的需要而不断生产 POPs，并施用于土壤、作物或其他环境中；另一方面，金属冶炼、垃圾焚烧以及五氯苯酚和 PCBs 的生产等，将 POPs 带入环境。表 1.3 列出了《斯德哥尔摩公约》中首批控制的 12 种 POPs 物质的来源。

表 1.3 《斯德哥尔摩公约》中首批控制 12 种 POPs 来源

POPs	用途或污染来源
艾氏剂	主要用于防治土壤害虫和某些饲料、果蔬作物害虫，是一种广谱触杀和胃毒剂
氯丹	曾用于建筑物、堤坝、铁路、电缆、农作物防治白蚁等害虫的广谱杀虫剂，土壤中半衰期 ($t_{1/2}$) 长
狄氏剂	曾作为控制白蚁及纺织品害虫、防治土壤害虫和蚊蝇等病媒昆虫的杀虫剂，毒效持久
异狄氏剂	作为有机氯杀虫剂，防治棉花、谷物等大田作物叶片的病虫害，也用作灭鼠剂
七氯	触杀和胃毒性杀虫剂，主要防治土壤害虫和白蚁，广泛用于棉花等农作物害虫及携带疟疾的蚊子的防治
六氯苯	曾作为杀真菌剂（谷类种子杀菌）和木材防腐剂，现主要作为工业上生产五氯苯酚等中间体和副产物，同时也产生于有机物质不完全燃烧副产物
灭蚁灵	用作建筑物、水利白蚁的防治，杀灭黄蜂等杀虫剂，也用作阻燃剂，它还用在防污油漆、灭鼠剂以及高分子材料、销蚀材料、驱虫剂和润滑剂中作抗氯化剂和阻燃剂混合添加物，此外在制造业废水中可能含灭蚁灵
毒杀芬	广谱杀虫剂，用于棉花、谷物、水果、坚果和蔬菜，也用于控制家畜所寄生的扁虱和螨虫，残效期长，土壤中残留期长

续表

POPs	用途或污染来源
DDTs	曾作为农业杀虫剂和疟疾控制剂被大量生产与使用，也是三氯杀螨醇生产的中间体
多氯联苯（PCBs）	作为换热流体在变压器和电容器上广泛使用（1977 年前），也是颜料、润滑剂、真空泵液、无碳复写纸、密封胶及塑料的添加剂
二噁英类（PCDD/Fs）	石化、氯碱、含氯纸浆漂白等工业中产生的副产物，汽车废气、医院废弃物和城市垃圾焚烧等可产生，含氯化合物如氯酚、PCBs、氯代苯醚类农药等的使用中产生

农药是 POPs 的一个非常重要的来源，在首批涉及的 12 种 POPs 中 9 种是农药。虽然现在许多发达国家已不断减少具有持久性和生物富集性化学品的使用，但许多发展中国家，尤其是热带地区的国家，还在大量使用这类农药。

PCBs 于 1929 年首先在美国合成，是一种无色或浅黄色的油状物质，难溶于水，但是易溶于脂肪和其他有机化合物中。由于其良好的阻燃性、热稳定性、惰性及介电特性，常被用作电器设备如变压器、电容器、充液高压电缆和荧光照明整流以及油漆和塑料中，是一种热交流介质，也是某些工业过程非故意生产的副产品。

二噁英类物质的来源包括城市垃圾、医院废弃物、木材及废家具的焚烧，废金属的熔炼，废轮胎的燃烧，废石油产品的不完全燃烧与热解，含氯化学品的制造过程，市政污水或污泥处理过程，氯漂白造纸过程，农药生产，水泥制造，交通用沥青的混合，汽车尾气，有色金属生产和石灰及焦炭、砖、活性炭、陶瓷、玻璃等生产过程。此外，自然森林大火，污泥自然蒸发过程，堆肥处理，动、植物的自然腐化消解等过程也可能形成二噁英。通常二噁英类化合物主要是在含氯有机化学品的制造、燃烧或其他热过程中产生。在有氯存在的条件下，200～400℃时易形成二噁英，在与氯产品相关的化工生产过程中，含氯产品在 150℃以上碱性条件下易形成二噁英，热过程在 800～1200℃时也有少量二噁英形成。例如，多氯联苯热分解时，在烟道气中易形成聚合物，由于烟气中的飞灰是形成二噁英的催化剂，所以多氯联苯热分解成烟气的过程也是形成二噁英的过程，特别是燃烧后的烟气在缓慢降温过程中易形成二噁英。含氯的有机化合物在烟气飞灰由 1000℃降至 200℃的过程中易形成二噁英。

3. POPs 物质对人类健康的危害

地球上河流、海洋、空气、土壤中的 POPs，通过动、植物的蓄积，通过食物链进入人体，在人体中积累和浓缩，对人体产生极大的影响。人类是食物链的最高层次，通常，POPs 首先被植物、海洋微生物及昆虫吸收，然后这些生物又被食物链高端生物捕食，使 POPs 进入鱼、肉及乳制品，人体有可能通过食用高

脂动物性食品包括海洋动物和陆生动物等而在体内富集高浓度的 POPs, 并通过胎盘和哺乳传递给下一代。DDT 已在母乳中被发现, 并证明会对婴儿的健康产生严重的影响。动物实验已经证明, DDT 有神经毒性, 并且能诱发非特异性的肝脏酶系变化, 改变体内的生化工程等。POPs 物质一旦通过各种途径进入生物体内就会在生物体的组织、器官内积累, 当达到一定浓度时就会对生物体造成伤害, 影响智力发展、破坏神经系统、影响人类生殖和发育、影响内分泌系统, 并具有致癌性、致突变和致畸变作用。欧美等发达国家和日本已在进行人体中 OCPs、PCBs、PCDD/Fs 和多溴联苯醚 (PBDE) 等 POPs 的检测项目, 旨在考察 POPs 对妇女儿童产生的潜在不良影响。西班牙格拉纳达大学放射医学和物理治疗系的科研人员于 2008 年 1 月公布的一项最新研究结果表明, 在他们所检测的 387 名成年西班牙人志愿者的脂肪组织样品中, 100% 都被检出有一种以上的 POPs, 主要有 DDT 的代谢物 DDE (检出率 100%)、PCB-153 (检出率 92%)、HCB (检出率 91%)、PCB-180 (检出率 90%)、PCB-138 (检出率 86%)、六氯环己烷 (检出率 84%) 等。中国科学院和中国疾病预防控制中心等科研单位曾开展过母乳中 OCPs (六六六、DDT) 等的污染调查研究项目, 发现自从 20 世纪 80 年代我国停止生产和限制使用 OCPs 以来, 虽然人体中 OCPs 的总体水平呈下降趋势, 但对人体的不良影响不容忽视。在北京进行的一项针对 POPs 的调查发现, 采集的 300 多位孕妇的乳汁中有 90% 检出 POPs。

1) 影响人体生化和生理反应

人类很可能在暴露于大量 POPs 后产生多种多样的反应, 如暴露于 TCDD 者, 在生物化学和生理学方面会产生一些变化。例如, 影响脂蛋白脂肪酶和低密度脂蛋白受体、降低脂肪组织和胰腺中葡萄糖转化活性导致糖尿病, 诱发多种酶, 特别是微粒体细胞色素及相关的单氧酶和芳香烃羟基化酶活性, 生殖激素周期性的水平和葡萄糖耐量的降低等。研究表明, 二噁英类化学物质对机体代谢的影响主要体现在高脂血症 (高甘油三酯和高胆固醇)、进行性衰竭、细胞葡萄糖摄取量减少。POPs 暴露通过影响人体生化和生理反应, 进而对人类的新陈代谢、发育和生殖功能等产生潜在的有害影响。

2) 影响智力发展

POPs 还可能影响人的智力发育水平。研究发现: 母亲怀孕期间食用了含有有机氯的鱼, 出生的孩子大部分都表现出一定的智力障碍。对 200 个孩子进行研究, 其中有 3/4 孩子的母亲在怀孕期间食用了受到有机氯污染的鱼, 结果发现这些孩子出生时体重轻、脑袋小, 在 7 个月时认知能力较一般孩子差, 4 岁时, 读写和记忆能力较差, 在 11 岁时测得他们 IQ 值较低, 读、写、算和理解能力都较差。

3) 破坏神经系统

Wendel 等 (2001) 调查发现, 长期接触 DDT 的人的神经系统也受到不同程度的损害。据报道, 高浓度的 PCBs 对人体中枢神经有麻痹作用, 慢性接触则可使肝、肾、肺等内脏发生病理改变, 即使在极低的浓度下 PCBs 还是可以对生物和环境造成伤害。氯丹在人体内代谢后, 就会转化为毒性更强的环氧化物, 使血钙降低, 引起中枢神经损伤。

4) 内分泌系统的影响

人和其他生物的许多健康问题都与各种人为或自然产生的内分泌干扰物质有关。研究表明, 通过体外实验已证实 POPs 中有几类物质是潜在的内分泌干扰物质。如果一种 POP 能与雌激素受体有较强的结合能力, 并影响受体的活动, 进而改变基因组成, 那么这种 POP 被认为是内分泌干扰物质。PCB 混合物 Aroclor 1221、1232、1242 和 1248 在体内试验中就表现一定的雌激素活性。此外, 男性精子数量的减少, 生殖系统的功能紊乱和畸形, 睾丸癌及女性乳腺癌的发病率都与长期暴露于低水平的类激素物质有关。

5) 对生殖和发育的影响

生物体暴露于 POPs 会产生生殖障碍、畸形、器官增大、机体死亡等现象。有研究表明, 当把子宫和乳腺暴露于 2,3,7,8-TCDD 中性器官的重量会减轻, 抑制精子产生, 甚至会使雌性个体雄性化。POPs 会影响人的生长发育, 尤其会影响到孩子的智力发育。通过调查欧美国家男性精子数时发现, 男性精子数平均数值从 1940 年的 1.13×10^8 个/mL 下降到 1990 年的 6.6×10^7 个/mL, 研究者们推测, 这与有些 POPs 的影响直接相关。

6) 致癌作用

研究表明, POPs 暴露与癌症发病率之间存在着一定的联系, POPs 可能促进肿瘤的生长。Falck 等 (1992) 发现患恶性乳腺癌的女性要比患良性乳腺肿瘤的女性的乳腺组织中 PCBs 和 DDE 水平高。中国江苏启东县 20 例肝癌手术标本, 有机氯检出率为 100%, 表明癌与有机氯之间存在相关性。Flesch-Janys 等 (1996) 报道了德国一家生产杀虫剂和除草剂工厂中女工接触 PCDD 和 PCDF (特别是 2,3,7,8-TCDD) 与乳腺癌死亡率之间的关系, 调查发现, 接触越多, 其乳腺癌的死亡率越高。世界卫生组织 (WHO) 的国际癌症研究中心 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 已于 1997 年将 2,3,7,8-TCDD 定为 1 级致癌物, 将 PCBs、PCDFs 定为 3 级致癌物。

1.1.2 POPs 污染场地的形成及分类

1. 污染场地及分类

污染场地 (contaminated site) 是指因堆积、储存、处理、处置或其他方式