

环境有机污染物 监测分析

王正萍 周 雯 编著



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

环境有机污染物监测分析

王正萍 周雯 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境有机污染物监测分析/王正萍, 周雯编著. —北京:
化学工业出版社, 2002.5
ISBN 7-5025-3790-2

I. 环… II. ①王… ②周… III. 有机污染物-环境
监测 IV. X83

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 021278 号

环境有机污染物监测分析

王正萍 周雯 编著

责任编辑: 管德存 陈 丽

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 张 昊

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 13 字数 320 千字

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3790-2/X · 190

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,环境污染成为人们最为关心的问题之一。目前,环境污染的特征之一就是有机物的污染。由于工业生产、交通运输、农业生产等人类活动向环境中排放了大量的有机污染物,因此,环境有机污染日益得到人们的重视。环境中的有机污染物由于其种类多、数量大,难以对每一种污染物制订专门的监测分析方法,所以至今仍多以总量指标如 COD (化学需氧量)、BOD (生化需氧量)、TOC (总有机碳) 等描述有机污染状况。但是,这已不能满足当今社会对环境监测工作的要求。很多有机污染物属持久性、生物可累积有毒化合物,并且具有“三致”作用,因此,建立优先有机污染物的监测分析方法是十分重要的。本书介绍了一些有机污染的监测分析方法,借鉴了大量国内外特别是美国国家环保局建立的有机污染物测定方法,希望对读者有所帮助。

本书共分 7 章。书中重点介绍了与 US EPA 有关的有机污染物的监测分析方法,水中挥发性有机化合物、半挥发性有机化合物监测分析方法及质量保证/质量控制程序,空气中多环芳烃的监测、189 种有害空气污染物分析方法等。另外,还介绍了室内空气污染及监测分析,土壤有机污染及监测分析实例,食品有机污染分析方法等。

本书在编写过程中,南京理工大学宋艳涛同志帮助翻译、整理了许多资料,研究生丁素君同学帮助校对、整理了书稿,南京市环境监测中心杭维琦主任、美国 Varian 公司上海代表处李栋先生、江苏省农林厅万晓红主任也提供了部分资料,在此,对他们的大力支持和帮助,作者表示衷心的感谢。另外,对被引用的参考资料的作者,也表示衷心的感谢。

本书是在作者对所从事的一些工作的总结以及对国内外资料的整理的基础上撰写的,目的是向读者介绍一些有关有机污染物监测分析的方法。

由于作者水平所限,加之时间较仓促,书中一定有许多谬误、肤浅之处,在此敬请各位读者给予批评指正。

作者

2002 年 3 月

内 容 提 要

本书共分7章。重点介绍了与US EPA有关的有机污染物监测分析方法,水中挥发性有机化合物、半挥发性有机化合物监测分析方法及质量保证/质量控制程序,空气中多环芳烃的监测、189种有害空气污染物分析方法等。另外,本书还介绍了室内空气污染及监测分析,食品有机污染分析、控制方法等。

本书可供环境监测、分析人员、环境管理人员,大专院校环境科学与工程专业师生参阅。

目 录

1 环境有机污染概论	1
1.1 环境、环境污染和环境监测	1
1.2 环境污染物的综合作用	3
1.3 环境有机污染的现状和危害	4
1.4 环境优先污染物和优先监测	6
1.5 持久性、生物可累积有毒污染物	11
参考文献	17
2 US EPA 有关有机污染物监测分析的方法简介	18
2.1 水中有机污染物监测分析方法简介	18
2.2 大气有机污染物监测分析方法系列简介	26
参考文献	41
3 水中有机污染物监测分析	42
3.1 概述	42
3.2 水样采样点的布设	48
3.3 水体中有机污染物总量的监测指标	51
3.4 P&T-GC/MS 法测定水中挥发性有机化合物 (VOCs)	59
3.5 固相萃取-GC/MS 法测定水中半挥发性有机化合物 (SVOCs)	66
3.6 底泥中半挥发性有机物 (PAHs、PCBs) 的测定	71
3.7 GC/MS 法检测饮用水中挥发性和半挥发性有机物的质量控制和质量保证	75
3.8 美国国家一级饮用水标准	83
参考文献	86
4 大气有机污染物监测分析	87
4.1 大气、大气污染及大气监测	87
4.2 大气污染监测网点的布设	96
4.3 大气样品的采集	99
4.4 大气中污染物浓度表示方法与气体体积换算	102
4.5 总烃及非甲烷烃	103
4.6 环境空气中多环芳烃的监测	104
4.7 189 种有害空气污染物及其监测分析方法	114
参考文献	134
5 室内空气污染及监测分析	135
5.1 室内空气污染概述	135
5.2 病态大楼综合症	138
5.3 室内的有机气体 (挥发性有机化合物-VOCs)	144
5.4 室内特殊污染源控制简介	146

5.5	室内环境质量评价标准	155
5.6	室内空气中苯系物的测定——气相色谱法	157
5.7	室内空气中苯并[a]芘的测定	162
5.8	室内空气中甲醛的测定	165
	参考文献	169
6	土壤有机污染及监测实例	170
6.1	土壤中的农药残留物及其环境行为	170
6.2	土壤样品的采集	173
6.3	土壤样品的处理	175
6.4	土壤中氰戊菊酯的检测	175
6.5	土壤中六六六和滴滴涕的测定	177
6.6	无公害农产品基地环境质量指标	179
	参考文献	180
7	食品中有机污染物分析	181
7.1	食品有机污染	181
7.2	高脂肪食品中2,3,7,8-四氯代二苯二噁英和氯代二苯并呋喃的测定	183
7.3	植物酯酶片法快速测定蔬菜水果上的有机磷农药	188
7.4	苹果中13种杀虫剂农药多残留检测方法	189
7.5	食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留测定方法 (GB/T 17332—1998)	192
7.6	食品中有机磷农药残留量测定方法 (GB/T 5009.20—1996)	194
7.7	食品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量的测定	196
7.8	无公害农产品卫生标准	197
	参考文献	200

1 环境有机污染概论

1.1 环境、环境污染和环境监测

环境是影响人类生存和发展的所有外界自然因素的总和。就目前而言,地球是人类活动的惟一场所。在地球上,人类目前的主要活动范围仅限于地壳表面和围绕它的大气层的一部分。一般包括深度不到 11 公里的海洋和高度不到 9 公里的大陆表面,以及海平面之上 12 公里之内的大气层。这与地球的半径 6378 公里相比只是很薄的一层而已。但是这一薄层却可划分为不同性质的圈层,即覆盖地球表面的大气圈,以海洋为主的水圈和构成地壳的土壤圈与岩石圈,它们共同构成生物生存与活动的生物圈,也就是人类生存与活动的环境。《中华人民共和国环境保护法》明确指出:“本法所称环境是指:大气、水、土地、矿藏、森林、草原、野生动物、野生植物、水生生物、名胜古迹、风景游览区、温泉、疗养区、自然保护区、生活居住区等。”这是与人类关系最密切的、必须加以保护的那一部分自然环境。

人类是自然的产物,又是环境的改造者。人类在改造自然的过程中,由于认识能力和科技水平的限制,往往会产生意想不到的后果,造成了环境污染。环境污染主要是指由于人类的生产和生活活动,使有害物质进入环境,引起环境质量下降从而直接或间接危害人和其他生物的正常生存和发展的现象。当人们认识到环境污染的严重性,总结经验教训,在改造自然和发展生产的同时,重视环境保护,事实证明人类是能够控制环境和改善环境的。

环境污染有不同的类型。按环境要素可分为大气污染、水体污染、土壤污染、生物污染等;按污染物的性质可分为化学污染、物理污染、生物污染等;按污染产生的原因可分为工业污染、农业污染、交通污染、生活污染等;按污染物的分布范围又可分为全球污染、区域污染、局部性污染等等。

近几十年来,世界性环境问题日益严重,直接威胁着世界各国的经济与社会发展,归结起来,有十大环境问题。

(1) 全球变暖。有资料表明,由于大量排放温室气体,在过去的 100 年中,全球气温上升了 0.6°C 。全球变暖,可以看做一种大规模的环境灾难,它会导致海洋水体膨胀和两极冰雪融化,使海平面上升,危及沿海地区的经济发展和人民生活,影响农业和自然生态系统,加剧洪涝、干旱及其他气象灾害。此外,气候变暖还会影响人类健康,加大疾病危害和死亡率,增加传染病。

(2) 臭氧层破坏。1985 年,英国科学家观测到南极上空出现臭氧空洞,并证实其同氟利昂分解产生的氯原子有直接关系。这一消息震惊了世界。臭氧层损耗意味着大量紫外线将直接辐射到地面,导致人类皮肤癌、白内障发病率增高,并抑制人体免疫系统功能;农作物受害而减产;破坏海洋生态系统的食物链,导致生态平衡的破坏。高空中臭氧虽在减少,但空中臭氧含量的增加还会引起光化学烟雾、危害森林、农作物、建筑物等,并会造成人的机体失调和中毒。

(3) 生物多样性减少。当前地球上生物多样性损失的速度比历史上任何时候都快,鸟类和哺乳动物现在的灭绝速度可能是它们在未受干扰的自然界中的 100 倍至 1000 倍。大面积

地砍伐森林, 过度捕猎野生动物, 工业化和城市化发展造成的污染、植被破坏, 无控制的旅游, 土壤、水、空气的污染, 全球变暖等人类的各种活动是引起大量动物灭绝或濒临灭绝的原因。生物多样性的减少, 将逐渐瓦解人类生存的基础。

(4) 酸雨蔓延。被称为“空中恶魔”的酸雨目前已成为一种范围广泛、跨越国界的大气污染现象。酸雨会破坏土壤, 使湖泊酸化, 危害动植物生长; 会刺激人的皮肤, 诱发皮肤病, 引起肺水肿、肺硬化; 会腐蚀金属制品、油漆、皮革、纺织品和含碳酸盐的建筑。我国目前已有 30% 的地区有降酸雨的现象, 主要集中在长江以南。

(5) 森林锐减。联合国有关资料表明, 全球森林面积的减少主要发生在上世纪 50 年代以后, 其中 1980 年至 1990 年期间全球平均每年损失森林 995 万公顷, 约等于一个韩国的面积。

(6) 土地荒漠化。这是目前世界上最严重的环境与社会经济问题。据有关资料记载, 全球每年有 600 万公顷的土地变为荒漠。亚太地区是荒漠化比较突出的一个地区, 中国、阿富汗、蒙古、巴基斯坦和印度是受荒漠化影响较重的国家。

(7) 大气污染。主要污染物有悬浮颗粒物、一氧化碳、臭氧、二氧化硫、氮氧化物、铅等。大气污染会导致气候变暖、酸雨、臭氧层破坏、对动植物产生危害, 对人体健康也会产生影响。

(8) 水体污染。全世界多数河流都受到不同程度的污染, 其中约有 40% 的河流稳定流量受到较为严重的污染。全球每年水污染导致 10 亿人患病, 300 万儿童因腹泻死亡。

(9) 海洋污染。目前, 全球每年都有数十亿吨的淤泥、污水、工业垃圾和化工废物等直接流入海洋, 河流每年也将近百吨的淤泥和废物带入沿海水域。海洋污染造成赤潮频繁发生, 使近海鱼虾锐减。

(10) 固体废物污染。固体废物侵占大量土地, 对农田破坏严重; 严重污染空气和水体; 垃圾传播疾病; 危险废物诱发癌症。

1984 年 10 月世界环境与发展委员会在日内瓦正式成立, 由世界五大洲 21 个国家的 22 名政治家与科学家组成。1987 年 10 月在美国纽约召开的联合国第 42 届会议上通过议题为《我们共同的未来》的报告。委员会认为: 地球是一个大的世界, 各种危机是全球的危机, 人类活动的范围和影响越来越联合成为一个整体。面对共同的危机和挑战, 人类必须联合起来, 通过共同努力, 建设共同的未来。

环境科学有很多分支, 但它们有一个共同点, 即都是以环境问题为研究对象。很多研究工作都离不开对环境做基本调查, 例如要研究环境污染时, 首先必须了解污染物的种类、存在形态、浓度及其变化情况。而在这一方面, 作为调查研究手段和起着获得环境信息耳目作用的环境监测, 占有十分重要的地位。可以说, 环境监测是环境科学研究的基础, 当然也是环境科学的一个重要分支学科。环境监测是在调查研究的基础上, 用科学的布点、采样及分析测量和数据处理等方法, 对环境污染物或其他污染因素进行长时间定期或连续监视测定, 以获取反映环境质量变化的信息和对人体健康有无异常影响的信息, 在分析、评价这些资料的基础上尽早地采取具体有效的行动以保护人类的正常生存与发展的这样一种体系。它是环境保护工作的基础。

环境监测的过程一般为: 现场调查、监测计划设计、优化布点、样品采集、运送保存、分析测试、数据处理、综合评价等。从信息技术角度看, 环境监测是环境信息的捕获、传递、解析、综合的过程。只有在对监测信息进行解析综合的基础上, 才能全面、客观、准确地揭示监测数据的内涵, 对环境质量及其变化做出正确的评价。

1.2 环境污染物的综合作用

在研究环境质量和环境污染时，除了应用环境标准和环境自然背景值等评价污染的尺度外，还需要考虑诸污染物对机体的综合效应。因为，环境污染造成的危害由单一污染物作用的结果很少，往往是多种污染物联合作用的结果。目前，对污染物综合效应的研究资料虽然还很少，但却越来越受到人们的重视。

传统毒理学评价从传统毒理学的观点出发，认为污染对人体或生物体的作用形式有下列几种。

(1) 单独作用。混合污染物中各组分对机体的作用部位不同，发生的影响也不同，并且互不相干。当机体中某些器官只是由于混合物中的一种组分而产生危害，没有因为污染物的共同作用而加深危害时，称为污染物的单独作用。如大气中二氧化硫和一氧化碳同时作用于人体时，前者产生呼吸道刺激，而后者则通过肺泡吸收进入血液，并与血红蛋白结合生成碳、氧血红蛋白，致使血红蛋白携带氧的能力下降而中毒，二者作用部位不同，且互不相干。

(2) 相加作用。混合污染物的各组分对机体的同一器官的毒害作用彼此相似，且偏向同一方向，当这种作用等于各污染物毒害作用的总和时，称为污染物的相加作用。如苯和甲苯之间，二氧化硫和氮氧化物之间的毒性作用分别具有相加性。

(3) 相乘作用。当混合污染物各组分对机体的毒性作用超过各个毒性作用的总和时，称为相乘作用。如氮氧化物和一氧化碳之间，二氧化碳和颗粒物之间的联合毒性作用具有相乘性。

(4) 拮抗作用。当两种或两种以上的污染物共存时，对机体的毒性作用彼此抵消一部分或大部分，称为拮抗作用。如大量有机汞、硒共存于金枪鱼体内时，可抑制甲基汞的毒性作用。通过对一些动物的实验证明，当食物中含甲基汞为 30ppm 时，若同时存在 12.5ppm 硒，可以抑制甲基汞的毒性，经 90 天喂养，未出现甲基汞中毒现象，又如，大气中同时存在氨和二氧化硫时，它们对植物叶片的危害作用比同浓度氨或二氧化硫单独对叶片的危害作用小。

用传统毒理学的观点对环境评价时，只有当污染物对机体的作用形式为单独作用时，才能用最高允许浓度来评价；相加或相乘作用的污染物不能单独地用最高允许浓度来评价时，必须考虑它们之间的联合作用。生态毒理学评价环境污染使生态系统发生了一系列变化，不同程度地改变了某些生态系统的结构和功能，严重地影响了某些生物种类的正常生长和发育繁殖，也直接或间接地影响到人类。因此只从传统毒理学的角度来认识污染物的危害是不够的。如污染物在食物链中的富集，致癌物通过生物体的转化代谢后具有致癌活性等，均需从生态毒理学角度加以研究。其研究范围很广，凡是直接有害于各类生物，从而间接地有害于人类生存的污染物的各种效应都包括在内。其研究手段也较复杂，除环境监测外还涉及到生化、病理生理、病理解剖等方面的知识。从生态毒理学的观点评价环境时，不仅要考虑环境中污染物种类、数量、含量及其变化情况，而且还要考虑环境中的人群健康，动植物生长受害的情况，以及建筑、材料、物品的腐蚀情况等。

由此可见，环境监测工作者在致力于对环境监测的采样手段和分析方法进行研究的同时，还要密切注视环境污染的动态变化，并将监测数据与周围自然界的生态系统紧密地联系在一起，对环境做出合理的评价，提出相应的对策。

(5) 二次污染的作用。排入环境中的污染物，受环境因素的影响发生化学反应生成比原来毒性更强的污染物，危害人体和生物，称为二次污染。世界上发生的“八大公害事件”大多是二次污染造成的。如美国洛杉矶的光化学烟雾事件、伦敦的烟雾事件、日本水俣病事件

等均属此例。通常，排放于大气中的二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳和碳氢化合物等气体有害物质，在一定环境条件下与空气中的氮、氧和水蒸气发生大气化学反应，不仅能够生成毒性更强的二次污染气体，还能生成粒径在 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 的二次微粒物——硫酸盐、硝酸盐、碳氢化合物等。这些微粒物携带各种有害气体，通过呼吸进入人的肺部，其危害较一次微粒物更大。

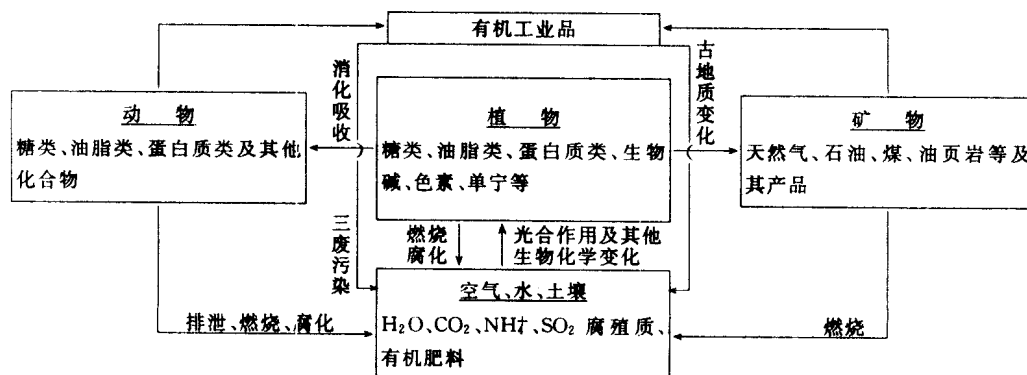
因此，在评价污染物的毒性及危害时，不仅考虑直接危害和间接危害，还要研究二次污染作用及其危害。在人口集中、地处河谷、盆地，依山傍水的城市和工矿区，由于地形的影响，那里的大气扩散稀释比较困难，污染物易于集聚。当遇到特殊天气条件时，有可能发生二次污染。如炎热的夏季，在阳光充足、气候干燥、风速较小的中午，一些交通繁忙的街区或石油化工企业所在地的上空有可能发生光化学烟雾；在寒冬，湿度较大、静风或风还较小的清晨，一些煤烟排放量大而且集中的居住区有可能出现硫酸烟雾等。由于引起二次污染的环境因素很多，其作用又是错综复杂的，所以必须经过长时间的调查分析才能得出结论。

(6) 环境污染的社会评价。环境污染的社会评价是与社会文明程度、经济技术发展水平、民族风俗习惯、哲学、法律等一系列社会因素有关的问题。在社会生活中，有不少污染物虽经科学证明有损于人体健康，但不易被社会接受，更谈不上立法限制。如香烟烟雾、食品添加剂、烟熏食品等均属此类。一些不利于环境保护的生活习惯，如随地吐痰，焚烧树叶或垃圾等，实际上是向环境释放污染物，这些都属于环境污染的社会评价问题。在制定和执行环境质量标准时，也有一些问题与环境污染的社会评价之间存在着矛盾，严格地讲环境质量标准应建立在人体健康不受影响的基础上，要求污染物的浓度不超过对人体产生不良反应的范围，不允许达到不可接受的程度。但由于技术和经济的原因，往往把难以达到的标准定为目标标准，分期加以实现。对那些具有潜在危险的污染物，因其慢性危害在短期内不明显，而没有引起重视。

1.3 环境有机污染的现状和危害

1.3.1 环境中的有机化合物

环境有机化合物的来源有两个方面，天然来源与人工合成。天然来源可分为植物、动物、矿物三大方面。植物经光合作用以及各种生物化学变化，利用二氧化碳及含氮无机化合物合成淀粉、纤维素、脂肪、蛋白质及其他物质。动物以植物里的有机物质为营养物质，经消化吸收又合成为动物体内所需要的种种物质。天然气、石油及煤等是有机物的矿物质来源。人工合成的有机物质是上述三方面来源的有机物质经分解合成后的有机加工品，包括各种聚合物。环境中的有机物来源及其循环如下图所示：



有机化合物与无机化合物在性质上的差异，主要表现为分子中化学键的特性不同。一般有机化合物是以共价键结合起来的，而典型的无机化合物则是以离子键结合起来的。有机化合物的数目特别多，并且增加得很快，已知的有机化合物的数目在 1880 年约为 1.2 万种，1910 年约为 15 万种，1940 年约为 50 万种，1978 年约为 500 万种，目前已知的有机化合物约为 700 多万种，而且每年新增加的化学品亦有成千上万种。

碳化合物数目特别多的原因，首先是由于碳原子互相结合的能力很强。一个分子可以含有的碳原子数目，几乎没有限制。其次是因为碳化合物中异构现象非常普遍。当然最重要的是近代化工、石油、农药、杀虫剂、除草剂以及化肥等工业的迅速发展，新产品、新品种不断产生。人类的文明促使有机化合物的家庭成员日趋庞大。

1.3.2 环境有机污染

环境有机污染是指有害有机物质在环境中聚集，危害人们的生存健康。环境有机污染有自然的原因，也有人为活动的原因，且以后者为主。

1.3.2.1 有机污染源

环境有机污染源包括工业污染源、交通污染源、农业污染源与生活污染源。

(1) 工业污染源。现代工业生产是环境有机污染的最主要来源。工业生产所产生的废水、废气、废渣中很多含有大量有机有毒化合物，这些废物无一例外地被排放到环境中。同时工业生产过程中大量生产和使用毒性很强的有机原料，这些原料如果使用、处置不当，很容易进入环境中，可以说，有多少种有机原料，有多少种有机产品，就有多少种有机污染物。特别是有机农药、有机染料、塑料、石油化学工业都会给环境带来严重的有机污染。

另外，工业生产过程所需的动力、热能、电能主要来自燃料的燃烧。燃烧得不完全就会产生各种碳氢化合物（如多环芳烃类化合物）、一氧化碳等。

(2) 交通运输污染源。交通运输污染源是指汽车、飞机、船舶等造成的污染。主要有①汽油、柴油燃烧不完全所引起的有机污染，特别是汽车尾气已成为都市一个重要的污染源；②运送有毒有害物质的泄漏和清洗船体及污水所引起的有机污染。近年来，公海上油船污染已引起人们很大的关注。

随着工业的迅速发展，世界各国汽车产量增加很快。汽车尾气是大气污染的重要污染源。尾气成分主要包括一氧化碳、氮氧化物、烟气和碳氢化合物，此外还有少许二氧化硫、醛类、多环芳烃类等有害气体。

(3) 农业污染源。农业污染源主要是指农药、农业用水和农业废弃物污染。

农田使用农药，只有约 10% 粘附在作物上，90% 则通过各种途径扩散到环境中。扩散的方式有溶解，悬浮于水体，流入江河湖海，以蒸气态或吸附在颗粒物上进入大气中，吸附在土壤颗粒上等。

农药进入水体后，首先溶解于水体中。不同的农药，其溶解度不同，例如在 25℃ 时， γ -六六六为 7900ppb，狄试剂为 195ppb，艾氏剂为 180ppb，而 DDT 仅为 25ppb。同时，水中的悬浮体可以吸附水中的农药，还可随沉降物一起沉降于底泥中较难分解。

农药进入土壤后，一部分通过蒸发散发于大气中，一部分渗透到地下层，污染地下水。但大部分保留于土壤表层，并在生物之间进行吸收转移。

很多上世纪使用的农药目前被认定为持久性、生物可累积有毒污染物，如艾氏剂、狄试剂、 γ -六六六、DDT 等。它们进入到环境中后，可通过食物链在人体中富集，严重危害人体健康。

(4) 生活污染源。生活污染源包括燃煤废气污染、废水污染和生活垃圾所造成的污染。

目前在人们的生活中，燃煤还占有相当大的比例。煤燃烧时，除排放无机污染物外，在一定的条件下，烃类的分解与聚合可产生醛、酮、酸等多种含氧烃、烷烃、烯烃等脂肪烃、芳香烃以及各种杂环化合物等。

人们的生活污水中所含的有机物质高，排入水中，可使 BOD 增加很多。这样的污水排入江、河、湖中，必然会引起水体的富营养化。

生活垃圾更是城市环境保护的一大难题。“白色污染”就是由生活垃圾造成的。

1.3.2.2 有机污染物的毒性机理

有毒有机物一般是指通过它的本身及其化学组成对生物体生命或人体健康造成危险的有机化合物，这类物质一般具有阈值，即在一定浓度限度以上均有毒性，因为它们内含一些具有危害性的功能团，会抑制或破坏生命组织的功能。此外，还有一些有毒有机物在低浓度范围内，也会对人体和生物体产生严重的影响，有时甚至是不可逆的。因此，对这类有机化合物很难予以适当的利用、处理和控制在。

有机化合物进入生物体后其毒性作用机理大致可分为两种。

(1) 毒性来自有机化合物本身特定的化学结构。如：烷基和有机磷酸盐、氯丹、对硫磷等，其毒性作用相当于物质所具有的生理作用，物质的生理作用浓度与该物质进入机体的量成比例。当物质的浓度特别低时，则不显示出任何作用，这种量称为无作用量。但是当有机化合物进入体内的浓度超过阈值时，即开始出现它的固有生理作用，如果有机化合物的进入量进一步增加而达到致死量时，生物机体就无法维持正常的代谢功能，就会威胁生命，最后导致死亡。若这一类生理活性物质进入体内，被生物代谢、转化，并随物质的极性作用而排出体外，致使生物体内的有机化合物浓度下降，中毒症状也随之好转，这种毒性通常称为单纯性急性毒性。

(2) 有机化合物进入生物体后，在生物代谢酶与极化过程中，产生具有较强反应能力的不稳定中间体的代谢产物，其一部分与蛋白质、核酸等细胞高分子成分发生共价结合，产生不可逆的化学改性，因此即使生物体将有机化合物的高分子完全排泄到体外，其与高分子结合所产生的中毒作用也会以后遗症的形式出现。蛋白成分的化学改性，可导致组织发生坏死和变态反应等。而核酸的化学改性，则可破坏细胞正常的信息传递，引起细胞死亡或突变，导致组织出现肿瘤。这就是所谓的“三致效应”。

另外，还有一部分有机化合物在生物体内能转变成另一种比原先物质毒性更强的物质，从而对生物体产生毒害作用，如：氯丹的成分之一——七氯，在土壤中及植物动物的组织内能将其转变为一种化学性质不同的物质——七氯环氧化物，它比原来的化合物的毒性强四倍。

1.4 环境优先污染物和优先监测

随着环境保护事业的发展，许多国家都采取了一定的防治措施。就有毒化学物污染控制而言，各国发展水平不同，国情不同，污染状况不同，防治污染的具体做法多有不同。但有一点是共同的，这就是：由于有毒污染物为数众多，不管出于什么样的控制目的，不可能对每一种污染物都制订标准、都限制排放、都实行控制，而只能是针对性极强地从中选出一些重点污染物予以控制，也就是说，都必须确定一个筛选原则（尽管每个国家制订的原则可能不同），对众多有毒污染物进行分级排队，从中筛选出潜在危险大的作为控制对象，提出一份控制名单。

这一筛选过程就是数学上的优选过程，我们把优先选择的有毒污染物称为环境优先污染物，简称为优先污染物（Priority pollutants）。对优先污染物进行的监测称为优先监测。

比较各国发表的环境有毒污染物控制名单，可以发现，它们大多具有如下特点：难于降解，在环境中有一定残留水平，具生物累积性、三致作用（致癌、致畸、致突变）或毒性大、可检出、对人体健康和生态环境构成潜在威胁。毫无疑问，人们最为关注的有毒污染物正是具备这些特点有毒化学物质，当然也是人们控制的重点污染物。在有毒化学物中它们只占少数，也就是我们定义的优先污染物。值得指出的是，随着生产的发展和科学技术的进步，各国控制的有毒污染物名单可能发生变化。在一定阶段，受各种因素限制，优选的有毒污染物控制名单只能反映当时的生产与科学技术发展水平。

在优先污染物中，有毒有机物占的比例很大。业已查明，许多痕量有毒有机物对综合指标 BOD、TOC 等贡献极小，但危害却不小，甚至是有更大的潜在威胁，这说明综合指标并不能充分反映有机污染状况。医学科学也已查明，80%~90% 的癌症与环境因素有关，而绝大多数致癌物则是有毒有机物，如多环芳烃、亚硝胺、三氯甲烷等。因此，在有毒化学物质污染防治工作中，有毒有机物的污染防治占有十分重要的地位，将它们列入重点控制的有毒化学物质名单中，才能更好的全面反映环境质量状况。这里应该指出，迄今为止，尽管有毒化学物污染防治的国际活动十分频繁，但对有毒污染物控制名单在称谓上还不统一，每个国家都有各自的做法。

美国是最早开展优先监测的国家，早在 20 世纪 70 年代中期，就在“清洁水法”中明确规定了 129 种优先污染物（见表 1-1）。它一方面要求排放优先污染物的厂家采用最佳可利用的处理技术同时制订排放标准，控制点源污染；一方面制订环境标准，对各水域（包括河水、湖水、地下水等）实施优先监测，并要求各州政府呈报优先污染物的污染现状，把它们编入环境质量报告书中。70 年代又相继提出了另外几个防治有毒化学物质污染的控制名单，如 43 种空气优先污染物名单等。值得注意的是，美国 EPA 在 1984 年已把“有毒化学物污染与公众健康问题”列在美国几大环境问题之首，可谓十分重视。

表 1-1 美国环保局对有毒有机化合物控制的种类

中 文 名	英 文 名	CAS. No.
1. 二氢萘	Acenaphthene	83-32-9
2. 丙烯醛	Acrolein	107-02-8
3. 丙烯腈	Acrylonitrile	107-13-1
4. 苯	Benzene	71-43-2
5. 联苯胺	Benzidine	92-87-5
6. 四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5
氯代苯类	Chlorinated benzenes	
7. 氯苯	Chlorobenzene	108-90-7
8. 1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1
9. 六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1
氯乙烷类	Chlorinated ethanes	
10. 1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2
11. 1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6
12. 六氯乙烷	Hexachloroethane	67-72-1
13. 1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3
14. 1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5
15. 1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5
16. 氯乙烷	Chloroethane	75-00-3

续表

中 文 名	英 文 名	CAS. No.
氯烷基醚类	Chloroalkyl ethers	
17. 二氯甲基醚(1981. 2. 4 取消)	Bis(chloromethyl) ether	542-88-1
18. 二(氯乙基)醚	Bis(chloroethyl) ether	111-44-4
19. 2-(氯乙基乙烯基)醚	2-Chloroethyl vinyl ether	110-75-8
氯萘类	Chlorinated naphthalenes	
20. 2-氯萘	2-Chloronaphthalene	91-58-7
氯苯酚类	Chlorinated phenols	
21. 2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-Trichlorophenol	88-06-2
22. 对氯间甲酚	<i>p</i> -Chloro- <i>m</i> -cresol	59-50-7
23. 氯仿	Chloroform	67-66-3
24. 2-氯苯酚	2-Chlorophenol	95-57-8
二氯苯类	Dichlorobenzenes	
25. 1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1
26. 1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1
27. 1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7
二氯联苯胺类	Dichlorobenzidine	
28. 3,3'-二氯联苯胺	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1
二氯乙烯类	Dichloroethylenes	
29. 1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethylene	75-35-4
30. 反-1,2-二氯乙烯	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	156-60-5
31. 2,4-二氯苯酚	2,4-Dichlorophenol	120-83-2
二氯丙烷和二氯丙烯类	Dichloropropane and Dichloropropene	
32. 1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5
33. 反-1,3-二氯丙烯	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	10061-02-6
34. 2,4-二甲苯酚	2,4-Dimethylphenol	105-67-9
二硝基甲苯类	Dinitrotoluene	
35. 2,4-二硝基甲苯	2,4-Dinitrotoluene	121-14-2
36. 2,6-二硝基甲苯	2,6-Dinitrotoluene	606-20-2
37. 1,2-二苯肼	1,2-Diphenylhydrazine	122-66-7
38. 乙苯	Ethylbenzene	100-41-4
39. 荧蒽	Fluoranthene	206-44-0
卤代醚类	Halogen ethers	
40. 4-氯苯基苯醚	4-Chlorophenylphenyl ether	7005-72-3
41. 4-溴苯基苯醚	4-Bromophenylphenyl ether	101-55-3
42. 双(2-氯异丙基)醚	Bis(2-chloroisopropyl) ether	108-60-1
43. 双(2-氯乙氧基)甲烷	Bis(2-chloroethoxy) methane	111-91-1
卤甲烷类	Halogenmethanes	
44. 二氯甲烷	Methylenechloride	75-09-2
45. 氯代甲烷	Methylchloride	74-87-3
46. 溴代甲烷	Methylbromide	74-83-9
47. 溴仿	Bromoform	75-25-2
48. 二氯二溴甲烷	Dichlorodibromomethane	
49. 三氯氟甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4
50. 二氯二氟甲烷(1971. 1. 8 取消)	Dichlorodifluoromethane	75-71-8
51. 氯溴甲烷	Chlorobromomethane	74-97-5
52. 六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3
53. 六氯环戊二烯	Hexachlorocyclopentadiene	77-47-4
54. 异佛尔酮	Isophorone	78-59-1
55. 萘	Naphthalene	91-20-3
56. 硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3

续表

中 文 名	英 文 名	CAS. No.
硝基苯酚类	Nitrophenols	
57. 2-硝基苯酚	2-Nitrophenol	88-75-5
58. 4-硝基苯酚	4-Nitrophenol	100-02-7
59. 2,4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrophenol	51-28-5
60. 4,6-二硝基-邻甲酚	4,6-Dinitro-o-cresol	534-52-1
亚硝胺类	Nitrosamines	
61. <i>N</i> -亚硝基二甲胺	<i>N</i> -Nitrosodimethylamine	62-75-9
62. <i>N</i> -亚硝基二甲苯	<i>N</i> -Nitrosodiphenylamine	86-30-6
63. <i>N</i> -亚硝基-二正丙胺	<i>N</i> -Nitrosodi- <i>n</i> -propylamine	621-64-7
64. 五氯苯酚	Pentachlorophenol	87-86-5
65. 苯酚	Phenol	108-95-2
邻苯二甲酸酯类	Phthalate esters	
66. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	117-81-7
67. 邻苯二甲酸丁基卞酯	Butyl benzyl phthalate	85-68-7
68. 邻苯二甲酸二正丁酯	<i>Di-n</i> -butyl phthalate	84-74-2
69. 邻苯二甲酸二正辛酯	<i>Di-n</i> -octyl phthalate	117-84-0
70. 邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	84-66-2
71. 邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	131-11-3
多环芳烃类	Polynuclear aromatic hydrocarbons	
72. 苯并[<i>a</i>]蒽	Benzo[<i>a</i>]anthracene	56-55-3
73. 苯并[<i>a</i>]芘	Benzo[<i>a</i>]pyrene	50-32-8
74. 3,4-苯并荧蒽	3,4-Benzofluoranthene	205-99-2
75. 苯并[<i>k</i>]荧蒽	Benzo[<i>k</i>]fluoroanthene	207-08-9
76. 蒽	Chrysene	218-01-9
77. 苈	Acenaphthylene	208-96-8
78. 蒽	Anthracene	120-12-7
79. 苯并[<i>g,h,i</i>]花	Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	191-24-2
80. 芴	Fluorene	86-73-7
81. 菲	Phenanthrene	85-01-8
82. 二苯并[<i>a,h</i>]蒽	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	53-70-3
83. 茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	193-39-5
84. 芘	Pyrene	129-00-0
85. 四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4
86. 甲苯	Toluene	108-88-3
87. 三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6
88. 氯乙烯	Vinylchloride	75-01-4
农药和代谢物	Pesticide and metabolites	
89. 艾氏剂	Aldrin	309-00-2
90. 狄氏剂	Dieldrin	60-57-1
91. 氯丹	Chlordane	57-74-9
DDT 和代谢物	DDT and metabolites	
92. 4,4'-DDT	4,4'-DDT	50-29-3
93. 4,4'-DDE	4,4'-DDE	72-55-9
94. 4,4'-DDD	4,4'-DDD	72-54-8
硫丹和代谢物	Endosulfan and metabolites	
95. α -硫丹	alpha-Endosulfan	959-98-8
96. β -硫丹	beta-Endosulfan	33213-65-9
97. 硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	1031-07-8

续表

中 文 名	英 文 名	CAS. No.
异狄试剂和代谢物	Endrin and metabolites	
98. 异狄氏剂	Endrin	72-20-8
99. 异狄氏醛	Endrin aldehyde	7421-93-4
七氯和代谢物	Heptachlor and metabolites	
100. 七氯	Heptachlor	76-44-8
101. 七氯环氧化物	Heptachlor epoxide	1024-57-3
六氯环己烷	Hexachlorocyclohexanes	
102. α -六六六	alpha-BHC	319-84-6
103. β -六六六	beta-BHC	319-85-7
104. γ -六六六	gamma-BHC (Lindane)	55963-79-6
105. δ -六六六	delta-BHC	319-86-8
多氯联苯(PCB)	Polychlorinated biphenyls	
106. PCB-1242	PCB-1242	53469-21-9
107. PCB-1254	PCB-1254	11097-69-1
108. PCB-1221	PCB-1221	1104-28-2
109. PCB-1232	PCB-1232	11141-16-5
110. PCB-1248	PCB-1248	12672-29-6
111. PCB-1260	PCB-1260	11096-82-5
112. PCB-1016	PCB-1016	12674-11-2
113. 毒杀芬	Toxaphene	8022-04-6
114. 2,3,7,8-四氯代二苯并对二噁英	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1746-01-6

日本政府是从有毒化学品入手控制有毒化学物污染的。1974年,根据“化学品审查与制造法规”的要求,日本环境厅组织了全国规模的化学品环境安全性综合调查。1986年底,环境厅公布了1974~1985年间对600种优先有毒化学品进行环境普查的结果。其中,检出率高的有毒污染物为189种。同年,还公布了在普查基础上对55种有毒污染物所做的重点调查结果。其中,有机氯化物占的比例最大。值得注意的是,“有毒化学品污染及其防治对策”已作为日本环境白皮书主要一章来编报,而且高技术领域的有毒化学品污染问题正在受到重视。

前苏联卫生部门对有毒污染物制订了严格的卫生健康标准。1975年公布了496种有机污染物在综合用水中的极限容许浓度,实施10年后,于1985年公布了经过修改的561种有机污染物在水中的极限容许浓度。

近年来,在环境保护作为一项基本国策,环境保护与经济、社会同步发展方针指引下,我国的环境保护工作发展很快,污染治理工作已见成效。我国政府十分重视人民健康和环境状况的改善,有毒化学物质污染防治工作已经列入国家环境保护科技计划,“七五”期间就已开展了相关的工作包括:有毒化学品的立法与有害废弃物管理,中国环境优先监测研究等等。“中国环境优先监测研究”课题是有毒化学物污染防治工作的重要组成部分,其研究内容是:研究并提出反映我国污染特征的中国环境优先污染物“黑名单”,发展配套的优先监测技术,其中包括:有机标准物研制,痕量有机采样器研制,有机污染物分析测试技术研究,优先污染物排放标准与环境标准的研究,优先监测质量保证程序研究,优先监测实施程序研究等等。

“中国环境优先监测研究”已经完成。提出了“中国环境优先污染物黑名单”,包括14种化学类别共68种有毒化学物质,其中有机物58种,占85.29%,包括10种卤代(烷、