

环境有机污染 与致癌物质

周明耀 编

HUANJING YOUJI
WURAN YU ZHAI
WUZH

四川大学出版社

环境有机污染与致癌物质

周明耀 编

四川大学出版社

1992·成都

(川)新登字014号

责任编辑：马佑国

封面设计：冯先浩

技术设计：马佑国

环境有机污染与致癌物质

周明耀 编

四川大学出版社出版发行（成都四川大学内）

四川省新华书店经销 四川省郫县印刷厂印刷

787×1092毫米 1/32 印张：7.5 字数：153千

1992年5月第1版 1992年5月第1次印刷

印数：1—0000册

ISBN7—5614—0466—2/x·1 定价：3.20元

内 容 简 介

本书简要地论述了环境有机污染化学的一些基本知识和原理，着重对污染规律、转化机制、致毒机理、研究动向作了叙述。

本书重点介绍了多环芳烃、多氯联苯、N-亚硝基化合物、农用杀虫剂和烃类等有机污染物（大多数为美国国家环保局颁布的“环境优先污染物”）在环境中的迁移、转化、降解、积累、生物代谢的基本原理、规律以及致毒、致癌、致畸、致突变机理，具有材料新，内容深入浅出的特点。

本书可供从事环境化学、环境医学、食品卫生、环境监测的科研工作者以及大专院校有关师生参考。

EA E17/12

前 言

以环境有机污染物为研究对象的环境有机污染化学是一门新兴的学科。

随着石油化工和有机合成工业的发展，一大批有毒有机物被引入环境，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；具有生物积累性、“三致”作用（致癌、致畸、致突变）或毒性；对人体健康和生态环境构成潜在威胁。近年来，有毒有机物在世界范围内曾酿成多起严重的污染事件，危害甚大。医学科学还证明，80—90%的癌症与环境因素有关，而绝大多数致癌物是有毒有机物，如多环芳烃、亚硝胺、卤代烃等。

过去，人们对有机污染物的危害认识不足，只对生产量大、浓度高、毒性强的有机污染物加以控制，其控制指标仅以有机污染综合指标（BOD、TOC）来反映。随着生产和科学技术的发展，人们对环境的认识逐步深化，认识到只靠常规项目和综合指标不足以反映有机污染的环境质量问题，而必须注意筛选一些潜在危险大的污染物作为控制对象。这一筛选过程采用数学上的优选法，把优先选择的有毒污染物称为“环境优先污染物”（简称“优先污染物”）。

世界各国对有机污染物的监测和研究起步较晚。就连美国也是在70年代中期才由环保局的清洁水法颁布了环境优先污染物名单，其中129个有毒物质中有机物就有114个。

全球性有机污染的严峻现实和开展有机污染研究的短暂历史，愈来愈迫使人们对环境有机污染给予极大的关注，敦促人们更深入地研究有机污染的规律，从而提出解决的措施和对策。这就给新兴的环境有机污染化学提出了重要的使命和任务。

本书在四川大学环境化学专业课——“环境有机污染化学”讲义的基础上编写而成。全书以在环境优先污染物名单中占比例最大的有毒有机物为重点，介绍了致癌物质多环芳烃、N-亚硝基化合物，多氯联苯、烃类物质及有机农药等有毒有机物在环境中的迁移、转化、降解、代谢、积累的规律及环境效应，并探讨了这些物质的毒性及“三致”作用。

编写此书的目的是提供一本帮助读者系统了解环境有机污染现状的教材和有助于认识环境、增强环境意识、增进人体健康长寿的基础知识读物。

由于环境污染化学涉及内容广泛，又与多种学科交叉。限于本人水平，书中难免有错误与不妥之处，诚恳欢迎读者批评指正。本书除引用国内外文献资料外，在第三、四章较多引用了“致癌性多环芳烃”、“环境中的N-亚硝基化合物”等著作的内容，在此致谢。

在编写本书过程中，得到许多同志的支持与协助，谨此致谢。

编 者

1991年12月

目 录

第一章 环境化学和环境有机污染化学	(1)
§1 环境化学及其研究对象、内容和方法.....	(1)
§2 环境有机污染物及有机污染化学.....	(3)
一、环境有机污染物.....	(3)
二、有机污染化学.....	(7)
第二章 烃类的污染	(9)
§1 烃类污染概论.....	(9)
§2 环境中烃的来源及分布.....	(10)
一、大气中烃的来源.....	(10)
二、海洋中烃的来源.....	(14)
§3 烃类的毒性与危害.....	(14)
一、烃类物质的毒性.....	(14)
二、烃类对人体和生态系统的危害.....	(17)
三、石油污染对海洋生物的毒害.....	(34)
四、饮水氯化处理引起的卤代烃污染.....	(35)
五、氟氯甲烷对大气臭氧层的破坏及其环境效应.....	(37)
§4 有机溶剂的污染及危害.....	(42)
§5 烃的光化学烟雾引起的公害.....	(44)
一、概述.....	(44)
二、光化学烟雾的形成过程和步骤.....	(45)
三、光化学烟雾的形成机理.....	(46)
§6 世界各国为防止烃类污染所采取的措施.....	(57)
一、烃的环境标准.....	(59)

二、排放控制.....	(60)
第三章 多环芳烃 (PAH) 的污染.....	(62)
§1 致癌性多环芳烃 (PAH) 的危害和严重性.....	(62)
§2 多环芳烃的理化性质.....	(64)
一、多环芳烃的命名.....	(65)
二、多环芳烃的性状.....	(70)
三、多环芳烃的化学性质.....	(74)
四、多环芳烃的生成机理.....	(79)
§3 致癌性多环芳烃的种类.....	(80)
一、苯环类多环芳烃.....	(80)
二、蒽、荧蒽及胆蒽类多环芳烃.....	(84)
三、杂环类多环芳烃.....	(86)
§4 多环芳烃的来源和分布.....	(88)
一、多环芳烃的天然污染.....	(88)
二、多环芳烃的人为污染.....	(88)
§5 多环芳烃在环境中的迁移转化行为及 降解作用.....	(93)
一、多环芳烃在环境中的迁移转化.....	(93)
二、多环芳烃在环境中的降解.....	(97)
§6 多环芳烃的结构与致癌活性的研究.....	(99)
一、K区理论.....	(99)
二、湾区理论.....	(102)
三、双区理论.....	(103)
第四章 环境中的N-亚硝基化合物.....	(105)
§1 化学致癌物质N-亚硝基化合物的危害 及严重性.....	(105)
§2 N-亚硝基化合物的化学.....	(107)

一、结构和分类	(107)
二、N-亚硝基化合物的一般性质	(109)
三、N-亚硝基化合物的形成	(110)
§3 影响N-亚硝基化合物合成的因素	(114)
一、介质的酸碱度	(114)
二、亚硝酸盐的浓度	(114)
三、胺类的种类和浓度	(115)
四、作用时间和温度	(115)
五、某些细菌与真菌的存在能促进亚硝胺的生成	(115)
§4 环境中的N-亚硝基化合物	(116)
一、空气中的亚硝胺	(116)
二、水中的亚硝胺	(120)
三、土壤中的亚硝胺	(122)
四、食品中的亚硝胺	(123)
五、烟草产品中的亚硝胺	(133)
六、农药中的亚硝胺	(140)
七、药物中的亚硝胺	(146)
§5 N-亚硝基化合物的毒性、致癌性与	
靶器官	(149)
一、毒性	(149)
二、致癌性和靶器官	(150)
三、N-亚硝基化合物的致癌机理	(151)
第五章 多氯联苯的污染	(154)
§1 多氯联苯的制备及化学组成	(154)
一、制备	(154)
二、名称及组成	(155)
三、性质及用途	(156)

§2	多氯联苯对环境的污染	(157)
一、	环境中的来源	(157)
二、	PCBs进入环境的途径	(157)
§3	PCBs在环境中的迁移和转化	(158)
一、	在环境中的迁移	(158)
二、	在环境中的转化	(162)
§4	人类接触多氯联苯的程度	(163)
一、	空气和水	(163)
二、	食物	(163)
三、	职业接触	(164)
四、	其它的接触来源	(165)
§5	多氯联苯的危害	(165)
一、	对海洋生物的危害	(165)
二、	对禽类的危害	(166)
三、	对哺乳动物的危害	(166)
四、	对人的危害	(167)
§6	商品PCBs中杂质的毒性	(167)
§7	强致癌物氯代二苯并二噁啉 (PCDDs) 和氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 的毒性、 来源和环境归宿	(168)
§8	PCB在机体内的动态	(175)
§9	我国多氯联苯污染概况	(177)
第六章	有机农药污染	(179)
§1	农药的作用及对人体的危害	(179)
一、	农药的作用	(179)
二、	农药对人体健康的危害	(180)

§2 有机氯农药·····	(182)
一、滴滴涕 (DDT)·····	(183)
二、六六六和林丹·····	(194)
三、环戊二烯类杀虫剂·····	(199)
§3 有机磷农药·····	(202)
一、磷酸酯类·····	(206)
二、硫代磷酸酯类·····	(209)
三、二硫代磷酸酯类·····	(213)
四、磷酸酯类·····	(217)
五、有机磷杀虫剂的中毒机理·····	(218)
§4 其它常用农药·····	(220)
一、氨基甲酸酯类农药·····	(220)
二、氯代苯氧型除草剂·····	(225)

第一章 环境化学和环境 有机污染化学

§1 环境化学及其研究 对象、内容和方法

“环境化学”是研究化学物质在水、土、大气环境中迁移、转化规律，特别是研究化学污染物在环境中的积累、相互作用以及降解规律的一门学科。概括地说：“环境化学”就是研究化学污染物质在自然环境中的化学变化规律的学科。

环境化学的研究对象是化学污染物质。更确切地说是由污染物质及其环境背景共同构成的综合体系。因为产生污染的自然环境是一个开放性体系，其中有污染物存在，也有许多非污染性天然资源存在，同时还存在影响它们的各种物理因素（如光照、辐射）、气象、水文、地质、地理条件等，这些构成了污染物所处的环境背景。

污染化学是环境化学的核心。污染化学重点研究环境中化学污染物质的化学形态（形态分布）、物种和反应过程及其归宿，包括污染物及其环境背景所共同构成的综合环境体系中的化学行为。同时还包括解决环境问题所应用的各种化

学原理、方法和技术。

污染物在环境中的迁移包括来源、扩散、分布与循环；而转化则包括价态、反应、归宿等环节。

所以，环境化学包括的内容有：化学污染物的化学，其中包括化学污染物的来源、分布、在自然环境中的迁移、转化、归宿的化学原理；化学污染物的控制、治理的原理、原则和方法；化学污染物的分析和鉴定；化学污染物的毒性效应，其中包括化学污染物的致畸、致突变、致癌的生物化学机制；化学结构与毒性的相关性；多种污染物毒性的协同和拮抗作用的化学机理；污染物在食物链传递过程中的生化作用等。

环境化学作为一门新兴的学科，在研究对象和内容方面固然不同于普通化学，而在研究方法上也有其自身的特点。

首先，它具有综合性的特点。研究环境化学主要用的是化学方法，但同时也要配合物理的、气象的、生物的以及数学的方法。例如，考虑烃类物质对大气的污染不仅要考虑它本身的化学问题，还要考虑光照及地形地势的作用。考虑农药残毒时不仅要考虑它的光解、化学降解还要考虑它的生物降解等等。

其次，环境化学研究方法的另一个特点是研究污染物在极低浓度下的行为。一般是ppm级含量，甚至于达ppb级和ppt级，而“杂质”却多是常量浓度。也即是说，大多是研究复杂体系中的微量化学污染物的物理化学行为。这就要求在原子、分子水平上进行分析、鉴定，对污染物进行微量、微观的物理化学研究。

§ 2 环境有机污染物及有机污染化学

一、环境有机污染物

由于石油化工和有机合成工业蓬勃发展和有机合成产品日益广泛应用，人类向环境中投放的有机化学品迅速增加。1950年世界生产的有机化学品为700万吨，1970年世界生产的有机化学品为6300万吨，平均每年增加200多万吨，而1985年世界生产的有机化学品即达2.5亿吨（估计）。

以1970年的统计数字为例，有机化学品中的溶剂为1000万吨，洗涤剂为150万吨。农药为100万吨，润滑油及工业油料200至500万吨。人类长期向环境投放化学品，估计在过去100年间人工合成的化学品在全球环境中，已造成其背景浓度由稍大于零增加到1ppb的后果，而今后100年将使其浓度由1ppb增加到1ppm的严重程度，并且引起一系列危害深重的环境污染事件。

这些化学物质中，多环芳烃、多氯联苯、N-亚硝胺、有机氯农药、有机磷农药，四乙基铅、石油和烃类以及各种有机溶剂、塑料增塑剂、染料、油漆、涂料等造成的有机污染已相当严重和普遍。它们直接对人体健康的影响，大致有三个方：急性中毒、慢性中毒和致癌、致畸、致突变作用。近年来在世界范围内，不断酿成多起环境污染的严重事故和中毒事件，就是由于这些化学品大多属于有毒污染物。

就有毒污染物的控制而言，人们的认识有一个过程，采取的措施与生产和科学技术发展水平密切相关；早期制订的

控制标准项目大多是基于该污染物生产量大（或浓度高）、毒性强。当时毒性多以急性毒性来反映，因其数据容易获得，有机污染物的量则以综合指标（BOD，COD，TOC等）来反映。随着生产和科学技术的发展，人们对环境问题的认识逐步深化，越来越感到只靠常规项目，不足以说明环境问题，更不能客观反应环境质量状况。一大批有毒污染物特别是占有毒化学品绝大比例的有毒有机物没有包括在内，而现代医学恰恰证明：即便在低浓度下，有毒有机物也可能对人体健康和环境造成严重的甚至是不可逆的影响。科学研究和污染实践进一步证明，这些有毒有机物在环境中存在的特点是：往往难于降解，并具有生物积累性和“三致”作用（致癌、致畸、致突变）或慢性毒性，而且分布面极广，可能就潜在于你喝的水中；呼吸的空气中；吃的粮食、蔬菜、水果、鱼肉蛋中；植物生长的土壤中；有的通过迁移、转化和富集，浓度水平可提高数倍甚至上百倍，对生态环境和人体健康是一种潜在威胁。

科学技术的发展不仅增强了人们的环境意识，深化了人们对有毒污染物潜在危险性的认识，而且为人们控制有毒化学污染创造了前提。对有毒有机物的监测，直至60年代末期，包括美国在内，无论是制订的标准还是实行的监测与控制，都还只有综合指标，如BOD、COD、TOC等，只是到了70年代，气相色谱技术与色—质联用技术等痕量有机分析测试技术发展起来后，有毒有机物的监测与控制才真正列入美国环保局（EPA）的污染防治计划，并加以付诸实施。

随着环保事业的发展，世界许多国家采取了一定的防治污染措施。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、防治污染的措施也不同。但有一共同点是：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、限制排放、实行控制，而只能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，对众多有毒污染物进行分级排放，从中筛选出潜在危险大的作为控制对象，搞出一份控制名单。这一筛选过程就是数学上的优选过程（pollutants）。

我们把优先选择的有毒污染物定义为“环境优先污染物”。简称“优先污染物”（priority pollutants）。

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，具有生物积累性，有三致作用（致癌、致畸、致突变）或毒性，对人体健康和生态环境构成潜在威胁。而在优先污染物中，有毒有机物占的比例最大。业已查明，许多痕量有毒有机物对综合监测指标BOD、TOC等贡献极小，但危害却不小，甚至有更大的潜在威胁。这说明综合指标并不能充分反映有机污染状况。医学科学业已查明，80~90%的癌症与环境因素有关，而已发现的致癌物中十之八、九都是有毒有机物。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非常重要的地位。

基于以上原因，本书将主要以有毒有机物为对象，专章探讨其对环境的污染规律和对人体健康的危害。

表1—1列出了美国环保局公布的优先监测物中有机污染物名单。

表1-1 美国环保局公布的优先监测的有机物

农药	丙烯腈, 艾氏剂, 氯丹, DDD, DDE, DDT, 狄氏剂, 硫丹硫酸盐, 异狄氏剂, 异狄氏剂醇, t氯, 环氧七氯, α -六六六, β -六六六, δ -六六六, γ -六六六, 异佛尔酮, TCDD, 毒杀芬 亚老哥尔-1016, -1221, -1232, -1242, -1248, -1254, -1230, α -氯萘
卤代脂肪碳氢化合物	氯甲烷, 二氯甲烷, 三氯甲烷, 四氯甲烷, 氯乙烷, 1,2-二氯乙烷, 1,1-二氯乙烷, 1,1,1-三氯乙烷, 1,1,2-三氯乙烷, 1,1,2,2-四氯乙烷, 六氯乙烷, 氯乙烯, 1,1-二氯乙烯, 1,2-反式二氯乙烯, 三氯乙烯, 四氯乙烯, 1,2-二氯丙烷, 1,3-二氯丙烯, 六氯丁二烯, 六氯双戊二烯, 溴甲烷, 溴代二氯甲烷, 二溴氯甲烷, 三溴甲烷, 二氯二氟甲烷, 三氯氟甲烷
卤代醚类	双氯代甲醚, 双2-氯乙醚, 双2-氯异丙醚, 2-氯乙基乙烯醚, 4-氯苯基苯醚, 4-溴苯基苯醚, 双二氯乙氧基甲烷
单环芳香类	苯, 氯苯, 1,2-二氯苯, 1,3-二氯苯, 1,4-二氯苯, 1,2,4-三氯苯, 六氯苯, 乙苯, 硝基苯, 甲苯, 2,4-二硝基甲苯, 2,6-二硝基甲苯, 酚, 2-氯酚, 2,4-二氯酚, 2,4,6-三氯酚, 五氯苯酚, 2-硝基酚, 4-硝基酚, 2,4-二硝基酚, 2,4-二乙基酚, 对氯间甲氧甲酚, 4,6-二硝基-邻间氧甲酚
苯二甲酸酯类	苯二甲酸二甲酯, 苯二甲酸二乙酯, 苯二甲酸二正丁酯, 苯二甲酸二正苯辛酯, 苯二甲酸双2-乙基己酯, 苯二甲酸丁酯
多环芳香碳氢化合物	萘, 蒽, 菲, 芘, 苝, 苯并(a)蒽, 苯并(b)荧蒽, 苯并(k)荧蒽, 苯并(ghi)芘, 苯并(a)芘, 二苯并(a,h)蒽, 荧蒽, 芴, 苯并(1,2,3cd)芘, 萘, 菲, 苝, 芘, 蒹
亚硝胺及其它含氮化合物	二甲基亚硝胺, 联苯亚硝胺, 二正丙基亚硝胺, 联苯胺, 3,3-二氧联苯胺, 1,2-联苯胍, 丙烯腈