

中国矿业大学教材建设工程资助教材

# 环境污染与修复

Huanjing Wuran Yu Xiufu

主编 李向东 副主编 冯启言 孟庆俊 周 来 朱雪强



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

中国矿业大学教材建设工程资助教材

# 环境污染与修复

主 编 李向东  
副主编 冯启言 孟庆俊  
周 来 朱雪强

中国矿业大学出版社

## 内 容 简 介

本书系统论述了环境修复的基本原理与基础理论,全面介绍了受污染水环境、污染土壤、污染大气和矿山固体废弃物的各种环境修复方法与技术。全书共分为7章,包括环境修复进展、污染场地评估与调查、土壤与地下水环境修复、地表水环境修复、大气环境修复、矿区修复生态工程和环境修复效果检验与评价等内容。

本书广泛参考国内外有关书籍及该领域的最新研究进展,并结合编者在该领域的研究成果编写而成,注重理论基础与应用技术相结合,附有多种图表和丰富的参考文献。本书可作为高等院校环境类专业本科生和研究生的教材,也可供其他专业学生作为教学参考书,还可供从事环境保护、环境管理、工程设计人员阅读和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

环境污染与修复/李向东主编. —徐州:中国矿业大学出版社,2016.1

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2979 - 3

I. ①环… II. ①李… III. ①环境保护 IV. ①X

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 309671 号

书 名 环境污染与修复

主 编 李向东

责任编辑 李 敬

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 11.75 字数 293 千字

版次印次 2016 年 1 月第 1 版 2016 年 1 月第 1 次印刷

定 价 23.50 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

## 前 言

继大气、水、固废污染治理后,土壤环境保护和综合治理技术已经成为国内一个环保热点,积累已久的土壤污染问题已经引起我国政府的高度关注。要解决中国的环境问题,实现美丽中国 and 人民大众的健康目标,需要清洁的不仅是头顶上的天空,还有我们脚下的土地。当前,我国土壤环境总体状况堪忧,部分地区污染严重,同时,我国土壤环保工作很多正处于起步阶段,土壤环境修复迫在眉睫。本书由中国矿业大学组织有关人员编撰,全面总结了国内外有机污染土壤和地下水的现状、修复技术和评价标准,以供读者了解和使用。

本书分7章论述:第1章概述,引导性介绍目前环境修复的进展,土壤与地下水环境,污染来源、分类及中国污染治理状况和存在问题。第2章场址(场地)评估和修复调查,包括场地评估的基本内容和框架、污染物的取样和监测方法等。第3章为土壤和地下水修复技术,包括物理化学修复、生物修复和植物修复三大类,具体技术涉及土壤气相抽提(SVE)、热脱附、土壤淋洗、化学氧化、溶剂萃取、土壤固定化/稳定化、生物通风(BV)、生物堆肥、植物修复等;地下水污染修复,涵盖了原位曝气(AS)、双相抽提(DPE)、可渗透反应格栅(PRB)、原位生物修复等技术。第4章介绍了地表水环境修复技术,包括湖泊水库环境修复和河流水环境修复。第5章重点介绍了大气环境修复技术,如植物修复技术、微生物修复技术和天然无机矿物材料修复技术等。第6章从宏观角度概述了矿区的主要环境问题及矿区环境问题的特点,较为系统地介绍了矿区修复生态工程,详细介绍了几种生态工程修复技术。第7章为污染土壤和地下水修复效果检验与评价,重点介绍了国外污染土壤及地下水修复效果检验和评价标准,以及我国修复基准及评价方法的现状。

与已有的同类书相比,本书不仅注意借鉴一些国内外著名论著内容,力求内容系统性和全面性,并且力求突出特色:在传统土壤和地下水修复技术基础上注入了近几年出现的新方法。本书偏重于基础介绍和现场实用性,将为土壤和地下水修复技术在我国的实际应用提供完整的知识体系。

由于土壤和地下水修复技术涉及内容繁多,限于编者的水平,本书难免存在疏漏和不足,敬请读者提出宝贵意见和建议。

作 者

2016年1月

# 目 录

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 前言                | 1   |
| 1 环境修复进展          | 1   |
| 1.1 环境修复概念        | 1   |
| 1.2 环境修复类型        | 2   |
| 1.3 环境修复的产生与发展    | 3   |
| 1.4 环境修复的对象与任务    | 4   |
| 2 污染场地评估与调查       | 6   |
| 2.1 范围与基本概念       | 6   |
| 2.2 场地评估的基本内容与框架  | 13  |
| 2.3 初步评估          | 14  |
| 2.4 评估与修复检验的取样与监测 | 16  |
| 2.5 综合评估          | 25  |
| 3 土壤与地下水环境修复      | 32  |
| 3.1 概述            | 32  |
| 3.2 土壤环境修复        | 36  |
| 3.3 地下水环境修复       | 77  |
| 4 地表水环境修复         | 80  |
| 4.1 概述            | 80  |
| 4.2 湖泊水库水环境修复     | 87  |
| 4.3 河流水环境修复       | 107 |
| 5 大气环境修复          | 124 |
| 5.1 大气污染的植物修复     | 124 |
| 5.2 大气污染的微生物修复技术  | 131 |
| 5.3 天然无机矿物材料修复技术  | 138 |
| 6 矿区修复生态工程        | 140 |
| 6.1 矿区的主要环境问题     | 140 |

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| 6.2 生态工程概述 .....                    | 147        |
| 6.3 生态工程修复技术 .....                  | 153        |
| <b>7 环境修复效果检验与评价 .....</b>          | <b>170</b> |
| 7.1 污染土壤及地下水修复效果检验和评价标准的目的与作用 ..... | 170        |
| 7.2 国内外污染土壤和地下水修复基准制定 .....         | 170        |
| 7.3 污染土壤修复效果生态学评价 .....             | 172        |
| 7.4 我国土壤修复基准及评价方法的现状 .....          | 174        |
| <b>参考文献 .....</b>                   | <b>180</b> |

# 1 环境修复进展

## 1.1 环境修复概念

修复(remediation)本来是工程上的一个概念,顾名思义,它是指借助外界作用力使某个受损的特定对象部分或全部恢复到原初状态的过程。严格说来,修复包括恢复、重建、改建三个方面的活动。恢复(restoration)是指使部分受损的对象向原初状态发生改变;重建(reconstruction)是指使完全丧失功能的对象恢复至原初水平;改建(renewal)则是指使部分受损的对象进行改善,增加人类所期望的“人造”特点,减少人类不希望的自然特点。它们三者的关系如图 1-1 所示。

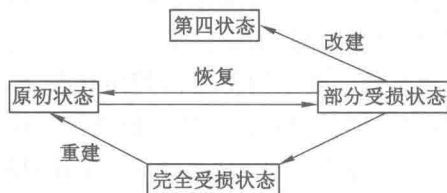


图 1-1 修复的三个过程

环境意义上的修复是指对被污染的环境采取物理、化学与生物学技术措施,使存在于环境中的污染物质浓度减少或毒性降低或完全无害化。因此,为了更好地理解环境修复,有必要从下面三方面进行理解。

首先要界定污染环境与健康环境。众所周知,所谓环境污染(contaminated environment),是指任何物质或能量因子的过分集中,超过了环境的承载能力,从而对环境表现出有害的现象。环境污染的实质是由于人类活动不当所引起的环境质量的下降和环境功能的衰退。根据这一实质,不难将污染环境定义为任何物质过度聚集而产生的质量下降、功能衰退了的环境。与污染环境相对应的是健康环境(sound environment)。最健康的环境当然是具有原始背景值的环境,但当今地球上似乎再也难找到一块未受人类活动影响的“净土”,即使人类足迹鲜至的南极、珠穆朗玛峰也可检测到农药的存在。因此,健康环境只是相对的,特指存在于其中的各种物质或能量都低于有关环境质量标准。环境质量标准是环境质量的反映,而环境价值又是环境质量与人类需要之间客观存在的一种特定关系(肯定或否定关系),它受到道德准则的制约和影响,比如说某区域环境质量对一部分人来说可能满足其需要,而对另一部分人来说则可能相反,从这个意义上讲,健康环境体现了人类的价值取向。

其次要界定环境修复(environmental remediation)与环境净化(environmental self-purification)。环境有一定的自净能力。污染因子进入环境中,并非一定会产生污染,而是只有

当环境污染因子的载荷量超过了环境净化容量时才导致污染。环境中存在各种各样的净化机制,如稀释、扩散、沉降、挥发等物理机制,氧化还原、中和、分解、化合、吸附解吸、离子交换等化学(含物理化学)机制,有机生命体新陈代谢等生物学机制。这些机制共同作用于环境,致使污染物的数量或性质向有利于环境安全的方向发生改变。环境污染和环境净化是环境质量形成过程中的一对对立统一的矛盾,其辩证关系见图 1-2。

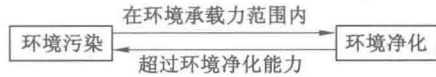


图 1-2 环境污染与环境净化的对立统一关系

环境修复与环境净化之间既有共同的一面,也有不同的一面。它们两者的目的都是使进入环境中的污染因子的总量减少或强度降低或毒性下降。但环境净化强调的是环境中内源因子对污染物质或能量的清除过程,是一种自然的、被动的过程;而环境修复则强调人类有意识的外源活动对污染物质或能量的清除过程,是一种人为的、主动的过程。

再次要界定环境修复与“三废”治理。传统“三废”(废水、废气、废渣)治理是环境工程的核心内容,强调的是点源治理,即工厂排污口的治理,需要建造成套的处理设施,在最短的时间内,以最快的速度 and 最低的成本,将污染物净化去除。而环境修复是最近几十年才发展起来的环境工程技术,它强调的是面源治理,即对人类活动的环境进行治理,它不可能建造把整个修复对象包容进去的处理系统。如采用传统治理净化技术,即使对于局部小系统的修复,其运行费用也将是天文数字。环境修复和“三废”处理都是控制环境污染,只不过“三废”处理属于环境污染的产中控制,环境修复属于产后控制,而我们通常所说的污染预防则应该属于产前控制,它们三者共同构成污染控制的全过程体系,是可持续发展在环境中的重要体现。

## 1.2 环境修复类型

### 1.2.1 按照修复对象划分

按照修复对象划分,环境修复的类型包括土壤环境修复、水体环境修复、大气环境修复和固体废弃物环境修复。

(1) 土壤环境修复:对污染的土壤实施修复,以阻断污染物进入食物链,防止给生物造成危害,促进土地资源的保护和可持续发展。可分为以下两种修复方式:

原位修复:对污染物就地处理,使之得以降解和减毒。不需建设昂贵的地面环境工程基建和运输,操作维护简单,可对深层次污染的土壤进行修复,但缓慢,且有一定风险。

异位修复:挖掘后通过其他手段或技术进行处理。时间短,代价较高,但环境风险较低,系统处理的可预测性较高。

(2) 水体环境修复:利用物理的、化学的、生物的和生态的方法减少水环境中有毒有害物质的浓度或使其完全无害化,使污染了的水环境能部分或完全恢复到原始状态的过程。

(3) 大气环境修复:采取一定的措施,包括物理、化学和生物的方法来减少大气环境中的有毒有害化合物。

(4) 固体废物环境修复:利用化学、物理或生物的方法对污染环境的固体废物进行处理,以达到减少污染的无害化处理,包括工业固体废物处理,废弃矿山、采矿场复垦,生活垃圾固废处理,污水处理厂污泥后续处理等。

### 1.2.2 按照环境修复方法来划分

环境修复技术指人类修复环境时所采用的手段。环境修复的对象是自然界,相应的技术作用对象也是自然界。技术的基本作用在于改变自然界的运动形式和状态,由此形成了工程技术、物理技术、化学技术与生物技术等四类基本技术。

(1) 工程技术(engineering technology)是指广义的机械技术,是一个人工的机械自然过程,被用来改变自然界的机械运动状态和自然物的形态。

(2) 物理技术(physical technology),是一个人工的物理自然过程,被用来改变自然物的物理性质。

(3) 化学技术(chemical technology)是一个人工的化学自然过程,被用来改变自然界物质的化学组成。

(4) 生物技术(biotechnology)是一个人工的生命运动过程,被用来改变生命体的运动状态与性质。

以此为基础,环境修复可分为工程修复、物理修复、化学修复和生物修复等四大类型。

环境物理修复技术是一项借助物理手段将污染物从环境中提取分离出来的技术,工艺简单,费用低。这些分离方式没有高度的选择性。通常情况下,物理分离技术被作为初步的分选。一般来说,物理分离技术未能充分达到环境修复的要求。

环境化学修复技术相对于其他修复技术来讲发展较早,也相对成熟。目前,化学修复技术主要涵盖化学淋洗、溶剂浸提、化学氧化修复和化学还原与还原脱氯修复几方面的技术类型。相比较而言,化学氧化技术是一种快捷、积极,对污染物类型和浓度不是很敏感的修复方式;尤其对于土壤修复中,化学还原和还原脱氯法则作用于分散在地表下较大、较深范围内的氯化物等对还原反应敏感的化学物质,将其还原、降解;原位化学淋洗技术对去除低溶解度和吸附力较强的污染物更加有效。

环境生物修复是利用生物的生命代谢活动减少存于环境中有毒有害物质的浓度或使其完全无害化,使污染了的环境能部分或完全恢复到原始状态的过程。

## 1.3 环境修复的产生与发展

工业革命极大地改变了人类社会文明发展的进程,使人们在享受工业文明创造的丰硕果实的同时,也遭受了随之而来的环境污染和生态破坏的危害。尽管环境污染日益加剧,污染状态更加复杂,但人们对环境质量的要求却越来越高。

我国污染环境的修复工程应采取生物修复为主、物理化学修复为辅的策略。生物修复工程是环境工程的重要组成部分,尽管其出现时间不长,但发展非常迅速,已经成为环境保护领域技术发展的重要生长点。

污染物是引起环境恶化的最根本原因之一,解决环境问题的关键是对污染物的控制与处理。污染预防工程着眼于从源头上遏制排放;传统的环境工程(即“三废”治理工程)则侧重于将污染物通过转化或再利用的方法进行消减。以上两种方法在污染控制上发挥着重要

的作用,但对于已经遭受污染的环境却无能为力。实际上,工业污染物大多具有严重的毒性,且不易降解,在环境中性质稳定,毒性持久并具有累积效应。对污染环境的治理,同预防与遏制一样重要,环境修复工程正是针对这方面的需求发展起来的。污染预防工程、传统的环境工程和污染环境的修复工程分别属于污染物控制的产前、产中和产后三个环节,三者共同构成污染物控制的全过程体系,是可持续发展在环境方面的重要体现。

## 1.4 环境修复的对象与任务

环境修复的对象是自然界中因为环境污染和破坏等带来的各种各样的环境问题,使得环境能够部分或者全部地恢复到原始状态。因此,环境修复的对象就是各种需要修复的环境要素。环境污染主要可以划分为土壤污染、水污染、大气污染、固体废弃物污染等几个大类,相应的,环境修复研究的主要内容和任务也就可以分为污染土壤的环境修复、污染水体的环境修复、污染大气的环境修复以及固体废弃物污染的环境修复等几个主要的大类。

### 1.4.1 污染水体的环境修复

水环境中的污染物质直接破坏水体和土壤的功能,使其变得不适宜各种生物的生存,或者污染物质通过“食物链”影响植物、动物和人类;或者污染物质抑制了分解者的活性,导致污染物质在环境中的积累。总之,污染物质的毒性说明其不能够与环境兼容,而去除或者降解环境中的污染物质则需要对受污染的水体和土壤进行修复处理。对水环境进行修复是我国的迫切需要。

在水环境修复领域,所修复的水体对象是环境的一部分,不可能建造能将整个修复对象包容进去的处理系统。如果采用传统治理净化技术,即使对于局部小系统的修复,其运行费用也将是天文数字。在水环境修复的过程中,需要保护周围环境。水环境修复比传统环境工程需要的专业面更广,包括环境工程、土木工程、生态工程、化学、生物学、毒理学、地理信息和分析监测等,需要将环境因素融入技术中。

### 1.4.2 污染土壤的环境修复

我国的地下水和土壤污染相当严重,主要污染物是重金属离子和有毒有害有机物。据调查,农村土地的土壤和地下水污染土壤是由粗放式农业耕作和乡镇工业造成的。

发达国家已经投入大量资金对受污染环境进行修复,相关的修复技术在国外也得到了迅速开发。修复技术基本上分为两类:物理化学类型和生物学类型。物理化学修复技术包括隔离、泵抽取和地上处理、土壤清洗、萃取、固化和稳定化等;生物修复技术包括地上生物处理和地下现场生物修复等。

物理化学类型的修复技术一般是将受污染的土壤或地下水移走,再进行适当的处理和处置。这类技术能够彻底清除土壤和地下水中的污染,其缺点是严重影响土壤的结构和地下水所处的生态环境,而且成本非常高。相比较而言,现场生物修复技术不会破坏生态环境,但其修复过程非常缓慢、效率低,不能满足快速修复的需要,尤其是在较密实的土壤中,修复所需要的活性微生物、辅助药剂等很难输送至受污染的区域。

### 1.4.3 固体废弃物污染修复(矿山污染环境修复为例)

靠开发矿产、森林等自然资源来达到急速发展经济,对环境造成了很大的破坏,酿造了

巨大的环境灾害(特别是人为的地质灾害)。我国因采煤对农田的破坏极为严重,至1999年年底至少有207万亩良田成为绝产或半绝产的废弃地,如何使面积如此广阔的废弃地再现生机,使它成为可耕、可林、可渔的园地,这就是矿山环境修复工程中一门新的学科——恢复生态学的任务。在应用这一技术前,首先要在当地进行详细的野外调查,寻找先锋种群,确定先锋种群的组合,并进行优化筛选,然后确定种植的种类,进行全区域播种或种植,使这些先锋植被迅速地覆盖煤矸石山及其他一些难以复垦的废弃地,以期达到迅速修复环境的目的。

## 2 污染场地评估与调查

### 2.1 范围与基本概念

#### 2.1.1 污染场地概述

美国国家环境保护局(US EPA)定义的“污染场地(contaminated site)”(西方文献里称为棕地,brownfield)包括被污染的物体(如建筑物、机械设备)和土地(如土壤、沉积物和植物)。加拿大标准协会(CSA)则定义“污染场地”为“因有害物质存在于土壤、水体(包括地下水)、空气等环境介质中,可能对人类健康或自然环境(如土壤、水体、土地、建筑物)产生负面影响的区域”。我国环境保护部定义的“污染场地”为“因堆积、储存、处理、处置或其他方式(如迁移)承载了有害物质的,对人体健康或环境产生危害或具有潜在风险的空间区域”。

污染场地的定义各不相同,但都包含两层意思:① 污染场地指一特定区域或空间,包括土壤、地表水、地下水等各种污染受体;② 该区域或空间已被有害物质污染,并已对人体健康或环境产生了风险或具有潜在的风险。

由于长期工业的发展,目前世界上许多发达国家和发展中国家存在大量的污染场地,其污染场地的数量大、种类多,危害严重:作为潜在的污染源,污染场地给公众身体健康和生态安全带来了极大风险,主要的成因归于管理不当的城市化、农业集约化和工业化等。根据人类不同活动造成的污染,可以将污染场地分为工业污染场地、农业污染场地、生活污染场地和实验基地等。

##### 2.1.1.1 工业污染场地

各国相继开展有关研究并提出最初的“工业污染场地”概念是在 20 世纪末。1950 年,工业化和现代化进程加速,许多原来位于城区的污染企业从城中心迁出,城市中逐渐出现了大量的工业企业搬迁遗留的污染场地。这些污染场地被荒废闲置,缺乏管理,威胁周边居民的身体健康,并制约着城市土地资源的安全再利用,因而推动了世界各地对“工业污染场地”这一类型的城市土地的系统整治。

从污染的类型看,污染场地以工业污染场地居多,我国受污染的耕地面积达 2 000 多万公顷,其中工业废水、废气、废渣的污染面积约占污染总面积的 1/2。

我国典型的工业污染场地包括高毒性、高浓度有机氯农药(如 DDT、六六六、氯丹、灭蚊灵等)的工业污染场地、石油化工等行业的挥发性有机污染物工业污染场地、持久性有机污染物的工业污染场地、重金属和非金属矿采选的工业污染场地等。大部分的工业污染场地因为其污染重、危害大,难以再被改用于其他类型的场地。

### 2.1.1.2 农业污染场地

农村地区在农业生产过程中产生的、未经合理处置的污染物易对水体、土壤、空气及农产品造成污染,对食品安全和人畜健康构成威胁。污染物来源主要有以下两个方面:① 种植业。农业生产过程中不合理使用而流失的农药、化肥、生物助长剂和残留在农田中的农用薄膜。② 养殖业。畜禽及水产养殖过程中处置不当的粪便、恶臭气体和水体污染物等农业废弃物。

农业污染场地不但存在分布面积广、空间和时间差异大、污染源不确定、监测防治难度大等特点,而且农业污染也由原来的面源污染,发展成为生态系统各层面的土壤、水体、生物、大气等区域污染的立体污染。

美国、欧洲和日本从 20 世纪 70 年代开始进行了大量对农业场地环境污染的治理和修复工作以及生态系统健康的研究工作。相比之下,我国宜耕面积数量有限,却是世界上农药、化肥、农用薄膜等用量最大,以及秸秆、畜禽粪便等产出最多的国家。随着现代农业的发展,农用激素类、不合理焚烧产生的二噁英类等新的农业污染物也逐步显现,我国农业安全生产压力更大,治理任务更艰巨,目前国内已有许多专家学者正致力于农业污染场地的治理研究工作。

### 2.1.1.3 生活污染场地

人类消费活动产生的生活污水、废气和固体垃圾随意地排放和堆砌会造成居住环境的污染。生活污染源对环境的污染主要分为三个部分:

(1) 生活污水:主要包括洗涤和粪便污水。生活污水中含有机物、洗涤剂、一氯化物、致病菌和寄生虫卵等。生活污水进入水体后,会恶化水质并传播疾病。

(2) 废气:日常生活炊事排放的二氧化硫、烟尘,以及汽车尾气排放的一氧化碳、氮氧化物、碳氢化合物和总颗粒物。

(3) 固体垃圾:除了生活过程中产生的厨余垃圾、废塑料、金属、纸和煤灰等,还有医疗机构的医疗废物,以及城市建设中的渣土弃料。

根据 2010 年第一次全国污染源普查公报结果,我国生活污水排放量为 343.30 亿 t,生活废气排放量为 23 838.72 亿  $\text{m}^3$ ,垃圾填埋量为 1.53 亿 t。不论哪种污染物的产生量和对人类健康的危害都指示生活污染源已成为除工业污染源和农业污染源之外的又一大污染源。然而与前两大污染场地相比,生活污染场地主要为城镇和农村的人口密集居住区,是人类消费活动的集中地区,与人类生活更加接近,管理起来相对集中便捷,修复技术也相对成熟。

### 2.1.1.4 实验基地

长期以来,主要集中在各高校、科研院所、企业的实验基地的污染不被重视,随意丢弃的有毒有害固体废物、废液对环境构成了潜在的威胁。实验基地包括种植实验基地、生产中试基地、军事基地、核辐射实验基地以及化学实验基地等。其中种植实验基地与农业污染场地相似,其污染包括污水灌溉、农药、化肥、抗生素喷施、重金属污染等;军事基地的污染物有重金属、氮氧化合物、燃料、电磁污染和噪声污染;化学实验基地则经常会产生各种难闻、有毒、有害、有腐蚀性的气体,含酸、碱、有害物质的废液以及各种实验残渣等。

虽然实验基地是污染大户之一,但因实验基地排放的污染物成分复杂、量和时间不确定、难以集中,又缺乏对场地的专门处理,很少有单位会将实验基地的污染防治费用纳入预

算,因此近年来,经常出现因实验基地排污不当污染周边环境被起诉的现象。

美国环境保护法体系比较完善,已将实验基地排污行为纳入环境管理体系中。他们采用实验室垃圾分类处理,成立区域试剂调度网等措施控制实验污染物排放。2004年,我国原国家环境保护总局发布的《关于加强实验室类污染环境监管的通知》也将实验室、化验室、试验场的污染纳入环境监管范围,规定使用性质调整的实验基地应彻底消除污染隐患,禁止将受污染的场地转移给不具备污染治理条件的单位使用,避免了实验基地的污染影响扩大。

## 2.1.2 有机污染物简介

有机污染物是指能导致生物体或生态系统产生不良效应的有机化合物,有天然的有机污染物,也有人工合成的有机污染物。本节重点介绍几个备受关注的有机污染物概念。

### 2.1.2.1 挥发性与半挥发性有机污染物

一般根据有机污染物的物理性质来划分挥发性与半挥发性有机污染物。

沸点为  $50\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,标准温度和压力( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1\text{ atm}$ )下,饱和蒸汽压超过  $133.32\text{ Pa}$  的有机污染物为挥发性有机污染物(VOC),在常温下以蒸气形式存在于空气中。挥发性有机污染物代表有 300 多种不同的化合物,按其化学结构的不同,可以进一步分为 8 类:烷烃类、芳烃类、烯烃类、卤代烃类、酯类、醛类、酮类和其他。沸点为  $260\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,标准温度和压力下饱和蒸汽压介于  $1.33\times 10^{-5}\sim 13.3\text{ Pa}$  的有机污染物归为半挥发性有机污染物(SVOC),半挥发性有机污染物主要为酚类、苯胺类、酚酞酯类、多环芳烃类及有机农药类化合物等。

挥发性与半挥发性有机污染物界限并非十分严格,有些挥发性有机污染物如二氯苯、三甲苯在半挥发性有机污染物中也出现。硝基苯化合物属于半挥发性有机污染物,但也有一定的挥发性。

挥发性与半挥发性有机污染物是一类危害极为严重的大气污染物,这些物质化学性质稳定,不易分解,会渗入含水层,易造成地下水污染。医学专家研究表明,部分高浓度的挥发性与半挥发性有机污染物,可导致人体的中枢神经系统、肝、肾和血液中毒,具有强致癌、致突变性及致生殖系统毒性。

### 2.1.2.2 持久性有机污染物

联合国欧洲经济委员会(UNECE)将持久性有机污染物(POP)定义为一类具有毒性,易于在生物体内富集,在环境中能够持久存在,并且能通过大气运动在环境中进行长距离迁移,对人类健康和环境造成严重影响的有机化学污染物质。持久性有机污染物的四个显著特性是:长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,因此被《斯德哥尔摩公约》限制和禁止使用的持久性有机污染物总数达到了 21 种,主要为有机氯农药、化学产品的衍生物杂质以及含氯废物焚烧的产物。中国曾经生产和广泛使用过的杀虫剂类 POP 主要有 DDT、六氯苯、氯丹及灭蚁灵等,有些农药尽管已经禁用多年,但土壤中仍有残留。图 2-1 列出了几种常见 POP 的分子结构式。

POP 在环境中难发生化学分解和光解,也难被生物降解,一旦排到环境中,在水体中的半衰期大多在几十天至 20 年,在土壤中半衰期大多在  $1\sim 12$  年。POP 会抑制生物体免疫系统的功能,干扰内分泌系统,促进肿瘤的生长,产生“三致”现象。

### 2.1.2.3 多环芳烃化合物

多环芳烃化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH)指两个或两个以上苯环以

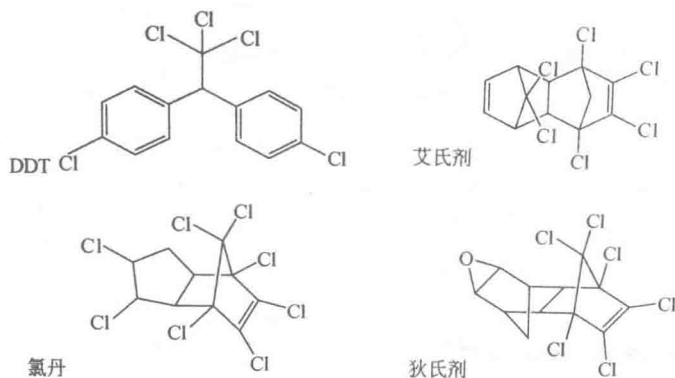


图 2-1 几种常见 POP 的分子结构式

两个邻位碳原子相连形成的化合物。两个以上的苯环连在一起可以有两种方式：一种是非稠环型的，苯环与苯环之间各由一个碳原子相连，如联苯、联三苯等；另一种是稠环型的，两个或多个苯环以相邻两个碳原子相连，如萘、蒽等。多环芳烃一般指稠环型化合物，所以又称稠环芳烃或稠环烃，苯环排列的形式可以呈直线排列、角状排列及稠环多苯排列。

多环芳烃化合物在环境中分布极为广泛，存在于大气、土壤、水、食品和石油燃料中，通常是有机化合物不完全燃烧时产生，可通过不同途径进入动物体或人体，通过食物链富集。多环芳烃通常以混合物的形式存在，目前已发现的多环芳烃有 30 000 余种（包括 S、N、O 及其烷烃同系物），其中 16 种被列在美国国家环境保护局（US EPA）优先控制污染物名单里，它们分别为萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并（a）蒽、䟽、苯并（b）荧蒽、苯并（k）荧蒽、苯并（a）芘、茚并（1,2,3-c,d）芘、二苯并（a,h）蒽、苯并（g,h,i）芘（二萘嵌苯），如图 2-2 所示。随着苯环数的增多，结构越复杂，多环芳烃的致癌活性上升，并且水溶性越低，在环境中存在时间越长。

#### 2.1.2.4 杂环类化合物

环状化合物中，成环的原子除碳原子外，还含一个或多个非碳原子的化合物，称为杂环类化合物。环中除碳原子外的其他元素原子称为杂原子。可以把杂环类化合物看成是苯的衍生物，即苯环中的一个或几个—CH 被杂原子取代而生成的化合物。

根据环上原子的个数，可以将杂环类化合物分为三元环、四元环、五元环、六元环；根据杂原子的种类，可以将杂环类化合物分为含氧、含硫、含氮杂环类化合物等。最常见的杂环类化合物是五元和六元杂环及苯并杂环类化合物，五元杂环类化合物有呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、咪唑等，六元杂环类化合物有吡啶、吡嗪、嘧啶等，如图 2-3 所示。

杂环类化合物广泛存在于自然界。生物体内存在的物质主要是杂环类化合物，如核酸、某些维生素、抗生素、激素、色素，合成的药物也多数是杂环类化合物。化石燃料中的硫氮氧杂环类化合物在燃烧过程释放出大量的氧化硫和氧化氮气体，是酸雨的成因之一。部分硫氮氧杂环已经被证实有毒性，可致癌和致突变，并且杂环类化合物是许多高毒性污染物的母体化合物，因此研究杂环类化合物的产生对高毒污染物的降解具有重要意义。

#### 2.1.2.5 氯代芳烃化合物

芳烃分子中的一个或几个氢原子被氯原子取代后生成的化合物称为氯代芳烃化合物，

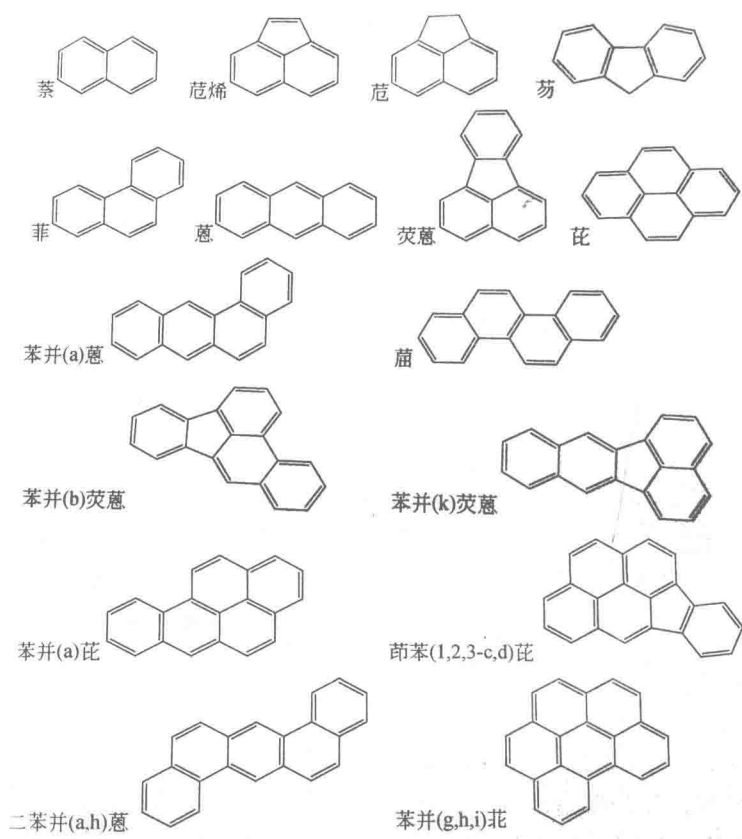


图 2-2 US EPA 优先关注的 16 种 PAH 结构式

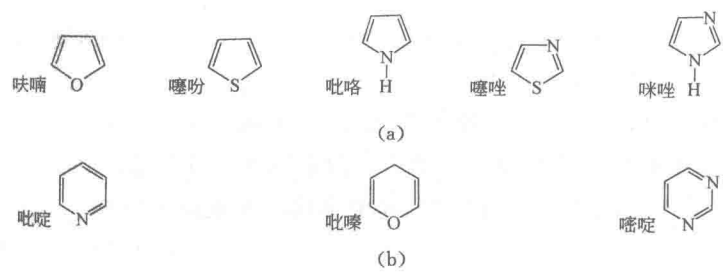


图 2-3 几种常见的杂环类化合物结构式  
(a) 五元环;(b) 六元环

属芳烃的卤素衍生物,是重要的化学原料和医药中间体。

如图 2-4 所示,多氯联苯(PCB)是一组典型的氯代芳烃类化合物,联苯分子上的氢原子被氯原子所取代。PCB 在正常情况下化学性质非常稳定,难溶于水,易溶于脂肪,正辛醇/水分配系数的对数值( $\lg K_{ow}$ )为 4.46~8.18,是典型的持久性有机污染物,具有很高的生物累积性,在食物链中长期存在,对野生动物和人体具有显著的毒性效应。

多氯二苯并二噁英(PCDD)和多氯二苯并呋喃(PCDF)统称为二噁英,也是一组广受关注的多氯代芳烃类化合物,主要来自垃圾焚烧、含氯化学品的杂质和汽车尾气的排放。二噁

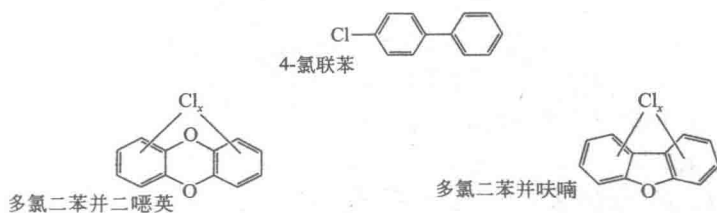


图 2-4 两组典型氯代芳烃化合物的结构式

英的正辛醇/水分配系数对数值( $\lg K_{ow}$ )为 5.6~8.2, 两个苯环上氯含量的增加, 增加了其稳定性、亲脂性、热稳定性以及对酸碱、还原剂的抵抗能力。二噁英通过芳香烃受体诱导基因表达, 改变激酶活性, 改变蛋白质功能, 具有强致癌性, 被称为“地球上毒性最强的毒物”。

#### 2.1.2.6 有机氰化物

氰化物是指化合物分子中含有氰基,  $C\equiv N$  三键给予氰基相当高的稳定性, 使之在通常的化学反应中都以一个整体存在。根据与氰基连接的元素或基团是无机物还是有机物, 把氰化物分为无机氰化物和有机氰化物。无机氰化物有氰化钾、氰化钠和氯化氰等, 多为白色、略带苦杏仁味的晶体或粉末, 易溶于水; 有机氰化物简称腈, 多为无色液体, 高毒或中等毒性化合物, 常见的如图 2-5 所示的乙腈、丙烯腈、正丁腈能在体内很快地析出离子, 属高毒类化合物。

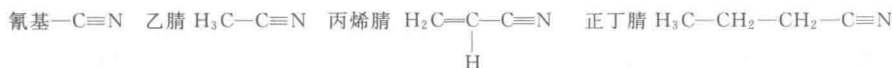


图 2-5 几种常见有机氰化物结构式

有机氰化物可经呼吸道、胃肠道和皮肤、黏膜吸收进入体内。接触的机会会有: 化工生产过程中生产氰化物或用氰化物作为原料制造药物、染料、合成有机树脂等; 电镀行业如镀铜、镀铬等; 采矿业如提取金、银、锌等; 塑料、尼龙等高分子材料的燃烧产物。

#### 2.1.2.7 酚类化合物

酚类化合物是指芳香烃中苯环上的氢原子被一个或多个羟基取代所生成的化合物, 根据其分子所含的羟基数目可分为一元酚和多元酚; 还可根据其能否与水蒸气一起挥发, 而分为挥发性酚和不挥发性酚, 沸点在  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下的酚称为挥发性酚, 沸点在  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上的酚称为不挥发性酚。

酚类是一种重要的工业有机化合物, 被广泛用于树脂、尼龙、增塑剂、杀虫剂、炸药等商品的生产中。含酚废水是危害较大、污染范围较广的工业废水之一, 是环境中水污染的重要来源。在许多工业领域排出的废水中均含有酚, 这些废水若不经处理直接排放、灌溉农田, 则可污染大气、水、土壤和食品。酚是一种中等强度的化学毒物, 生物对其吸收速率很快, 较易发生生物降解, 酚上的取代基越多, 在生物体中停留时间越长。在环境污染、卫生毒理学上比较有意义的酚类化合物, 主要是苯酚、甲酚、五氯酚及其钠盐, 如图 2-6 所示。

#### 2.1.2.8 氮基化合物

含氮基团的一类化合物, 根据氮基团的连接形式和数量不同, 涉及不少类别, 常见的有硝基化合物、胺类化合物、重氮和偶氮化合物、叠氮化合物等。烃分子中的氢原子被硝基取