

水处理过程中 典型难降解有机物 迁移转化的数值模拟

河北人民出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

水处理过程中典型难降解有机物迁移转化的数值模拟/
刘俊建, 孙继朝, 张玉玺著. —石家庄: 河北人民出版社,
2015. 11
ISBN 978-7-202-10925-0

I. ①水… II. ①刘…②孙…③张… III. ①水处理
—难降解有机物—数值模拟—研究 IV. ①TU991. 2
②X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 278684 号

书 名	水处理过程中典型难降解有机物迁移转化的数值模拟		
著 者	刘俊建	孙继朝	张玉玺
责任编辑	唐 丽 段 鲲		
美术编辑	于艳红		
责任校对	余尚敏		
封面设计	王 超		
出版发行	河北人民出版社(石家庄市友谊北大街 330 号)		
印 刷	河北新华第二印刷有限责任公司		
开 本	890 毫米×1240 毫米 1/32		
印 张	7		
字 数	210 000		
版 次	2015 年 11 月第 1 版 2015 年 11 月第 1 次印刷		
书 号	ISBN 978-7-202-10925-0		
定 价	22. 00 元		
版权所有	翻印必究		



CONTENTS 目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 持久性有机污染物 (POPs) 的基本性质	(1)
一、POPs 的定义及种类	(1)
二、POPs 的物理化学性质	(3)
三、POPs 的生态毒性	(9)
第二节 POPs 引起的环境污染	(13)
一、引起环境污染的 POPs 来源	(13)
二、环境中 POPs 的污染水平	(14)
三、POPs 污染带来的环境危害	(19)
第三节 城市污水来源的 POPs 污染研究进展	(19)
一、城市污水中的 POPs 分布	(20)
二、水中 POPs 的检测分析技术	(21)
三、水中 POPs 的处理去除特性	(25)
第四节 课题来源、目的、意义及研究内容	(31)
一、问题的提出	(31)
二、研究目的和意义	(31)
三、研究内容及研究构成	(33)



第二章 典型 POPs 的检测分析及试验方法	(34)
第一节 城市污水样品的采集	(34)
一、采样点的选取	(34)
二、样品的采集与保存	(35)
第二节 样品预处理	(36)
一、检测项目的选择	(37)
二、样品中 POPs 的固相萃取方法	(37)
第三节 POPs 的定量检测分析方法	(47)
一、标准物质、主要试剂和实验仪器	(47)
二、气相条件的确定	(50)
三、POPs 的定量检测分析	(59)
四、标准曲线及方法检出限	(62)
五、检测精度保障和误差分析	(64)
第四节 POPs 的吸附去除实验	(65)
一、吸附剂的选择与制备	(65)
二、吸附实验方法	(69)
第三章 城市污水处理厂典型 POPs 的分布和去除规律研究	(72)
第一节 PAHs 的分布与去除规律	(73)
一、进厂污水中 PAHs 的分布	(73)
二、污水二级处理对 PAHs 的去除	(77)
三、PAHs 在污水处理过程中的浓度变化	(78)
第二节 PAEs 的分布与去除规律	(80)
一、进厂污水中的 PAEs 的分布	(80)
二、污水二级处理对 PAEs 的去除	(82)
三、PAEs 在污水处理过程中的浓度变化	(83)
第三节 PCBs 和 OCPs 的分布与去除规律	(85)
一、进厂污水中的 PCBs 和 OCPs 分布	(85)
二、污水二级处理对 PCBs 和 OCPs 的去除	(88)



三、PCBs 和 OCPs 在污水处理过程中的浓度变化	(89)
第四节 本章小结	(90)
第四章 无机颗粒吸附 POPs 特征分析	(92)
第一节 无机颗粒物对典型 PAHs 的吸附去除特性	(94)
一、吸附实验结果	(94)
二、吸附等温式	(95)
第二节 无机颗粒物对典型 PAEs 的吸附去除特性	(97)
一、吸附实验结果	(97)
二、吸附等温式	(97)
第三节 无机颗粒物对污染物吸附的影响因素分析	(98)
一、吸附剂粒度和比表面积的影响	(98)
二、吸附质物化特性的影响	(99)
三、温度和 pH 的影响	(99)
第四节 本章小结	(102)
第五章 活性污泥吸附 POPs 特征分析	(103)
第一节 活性污泥对典型 PAHs 的吸附去除特性	(104)
一、吸附实验结果	(104)
二、吸附等温式	(105)
第二节 活性污泥对典型 PAEs 的吸附去除特性	(106)
一、吸附实验结果	(106)
二、吸附等温式	(106)
第三节 活性污泥对污染物吸附的影响因素分析	(107)
一、活性污泥构造的影响	(107)
二、吸附质物化特性的影响	(108)
三、温度和 pH 的影响	(108)
第四节 本章小结	(111)
第一节 活性污泥法污水处理对典型 POPs 去除过程的数学模拟 ...	(112)
第一节 典型 POPs 去除的作用机理分析	(113)



一、挥发去除作用分析	(113)
二、生物降解去除作用分析	(115)
三、吸附去除作用分析	(116)
第二节 活性污泥法去除典型 POPs 的数学模型	(117)
一、基于活性污泥法处理流程的物料平衡关系分析	(117)
二、典型 POPs 去除的数学模型	(118)
第三节 模型计算	(119)
一、以西安市某污水厂氧化沟工艺为对象的模型参数确定	(120)
二、污水处理各单元构筑物对 POPs 的去除作用分析	(125)
三、典型 POPs 的挥发与生化降解作用分析	(126)
四、基于吸附作用的 POPs 去除过程模拟	(127)
第四节 本章小结	(129)
第七章 结论与展望	(131)
第一节 主要结论	(131)
第二节 创新点	(134)
第三节 对后续研究工作的建议	(135)
参考文献	(136)





第一章

绪 论

第一节 持久性有机污染物（POPs）的基本性质

一、POPs 的定义及种类

持久性有机污染物（POPs）是指具有持久性、高毒性、生物蓄积性，能通过大气、水系和物种迁徙进行长距离迁移并能沉积到远离其排放点的地区，随后在陆地、水域生态系统等环境中积累起来，对当地生态环境、生物体及人类健康具有严重危害的自然生成或人工合成的有机化合物^[1]。《斯德哥尔摩公约》中首批控制的 POPs 主要包括 3 大类 12 种化学物质：第一类为有机氯农药（OCPs），包括 α -六六六（ α -HCH）、 β -六六六（ β -HCH）、 γ -六六六（ γ -HCH）、 δ -六六六（ δ -HCH）、灭蚁灵（mirex）、毒杀芬（toxaphene）、4, 4'-滴滴涕（4, 4'-DDT）、艾氏剂（Aldrin）、狄氏剂（Dieldrin）、异狄氏剂（Endrin）、硫



丹 (Endosulfan)、七氯 (Heptachlor) 等; 第二类是工业化学品, 主要是多氯联苯 (PCBs), 第三类为副产物, 主要包括二噁英 (PCDDs) 和呋喃 (PCDFs)。作为化工产品的衍生物和含氯废物焚烧次生污染产物, 上述 12 种物质具有高急性毒性和水生生物毒性。事实上, 符合 POPs 定义的化学物质远远不止上述 12 类化合物, 一些机构或非政府组织相继提出了新的 POPs 物质, 在 1998 年 6 月美国、加拿大及欧洲 32 国在丹麦奥尔胡斯签署的关于长距离越境空气污染公约中提出了 16 类加以控制的 POPs 物质, 除上述物质外, 还包括六溴联苯、林丹、多环芳烃和五氯苯^[2]; 2009 年 5 月 9 日, 又有 9 种严重危害人类健康与自然环境的农药、工业化学品和副产品被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 即: 杀虫剂副产物 α -六氧环己烷, β -六氧环己烷, 阻燃剂四溴联苯醚、五溴联苯醚、六溴联苯醚和七溴联苯醚, 农用杀虫剂十氯酮, 阻燃剂六溴联苯, 杀虫剂林丹, 五氯苯, 全氟辛磺酸、全氟辛磺酸盐和全氟辛磺酸酐; 另外, 美国环保局和一些国际组织将邻苯二甲酸酯定位优先控制的难降解污染物^[3-4]。

水资源不足是制约我国北方地区可持续发展的重要问题, 通过污水再生回用来缓解水资源不足已成为一项重要的战略决策。因此, 利用城市污水的再生水作为人工水系的主要补充水源成为必然和我国北方地区未来 10~20 年间污水再生利用的主要方向^[5-6]。但是, 城市污水的集中生态回用与自然水体的循环不同, 自然水体的庞大水量和环境容量为接受排水后的水环境质量提供了保障, 城市污水在回用水量 and 回用水质上存在差距, 城市污水作为人们生活和生产过程中污染物排出 (或排泄) 的载体, 集中了包括有毒有害物质在内的各类污染物^[7], 在城市污水集中生态回用中对污水中可能残余的各种有毒有害物质对水环境生态的影响及水质保障日益成为备受关注的问题。其中, POPs 作为现代工业化的产物, 也已成为城市污水中有毒有害物质的特征污染物, 由于其难以被微生物降解而成为城

综上所述,在城市污水中 POPs 的存在水平、POPs 在常规污水处理中的迁移转化规律等问题就显得尤为必要。

二、POPs 的物理化学性质

POPs 作为高毒性、难降解性和生物蓄积性的一大类有机污染物,它们结构复杂、种类繁多,不同类 POPs 之间的物理化学性质存在很大差异性,下面就关心的多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)、有机氯农药(OCPs)和邻苯二甲酸酯(PAEs)等物质的物理化学性质进行深入分析。

(1) PAHs 的物理化学性质

PAHs 为分子中包括 2 个或 2 个以上苯环类结构以稠环、联苯环等形式连接在一起,分子量在 178~300 之间的碳氢化合物。按照物理化学性质多环芳烃主要分为两大类:①低分子量 PAHs (LMW PAHs),为 2、3 环苯环类的 PAHs。主要包括萘、苊、菲等。主要特点是相对沸点低,对水生生物有一定毒性。②高分子量 PAHs (HMW PAHs),主要为 4~7 个苯环的 PAHs。其沸点较高,不易挥发,但具有致癌性、致突变性,毒性较大,如荧蒽、苯并[a]芘等。稠环型 PAHs 指相邻的两个苯环共用两个碳原子,联苯环 PAHs 主要指相邻苯环中共用一个碳原子,如二联苯、三联苯等。PAHs 的苯环数目和连接方式不同引起分子量、分子结构的改变并对其物理化学性质的影响具有决定作用。苯环的角状拼接和直线排列对 PAHs 的性质影响具有较大差异,不管 PAHs 拼接多少苯环,这种差异依然存在;直线排列的 PAHs 随着苯环数目的增加活泼性增强,而角状排列的 PAHs 化学性质不随着苯环数目的增加而增加^[8]。PAHs 大多是无色或者淡黄色的晶体物质,熔点、沸点高(熔点为 101~438℃,沸点高达 150~525℃),辛醇-水系数较高,难溶于水而易溶与苯类芳香性溶剂中。PAHs 的共轭体系使其溶液具有一定的荧光性。其化学性质稳定,当发生化学反应时,主



要通过亲电子取代反应形成衍生物。可以与 OH^- 、 O_3^- 、 NO_3^- 、 N_2O_3^- 等发生光降解反应，转化成致癌或诱变作用更强的化合物物质^[9]。在 PAHs 类化合物中，因其分子量越大挥发性越低水溶性越差，所以分子量越大，一般其对环境危害越小，一般具有环境意义的 PAHs 以 2~7 环为主。1979 年美国环保署将 16 种 PAHs 列入优先控制的有机污染物，这 16 种 PAHs 是众多研究的主要对象。这 16 种 PAHs 具有以下特征：①较其它 PAHs 物质在环境中分布广泛，浓度相对较高，更易与人类及动植物发生接触，并可能产生较大危害；②比其它 PAHs 具有更大的潜在危害性，且它们所表现的危害性更有代表性；③这 16 种 PAHs 为研究热点，具有大量的资料和权威的信息。因此，本研究研究的 PAHs 以此 16 种优控 PAHs 作为研究对象。这 16 种 PAHs 的结构如图 1-1，理化性质和生物特性见表 1-1。

表 1-1 16 种 PAHs 的理化性质及生物特性

名 称	分子式	环数	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	水溶解度 25℃mg/L	辛醇-水分配 系数 LogKow	致癌性
萘(Nap)	C ₁₀ H ₈	2	128	80	218	32	3.3	不致癌
蒽烯(Ace)	C ₁₂ H ₁₀	3	154	96	279	3.93	3.92	致癌
蒽(Acy)	C ₁₂ H ₈	3	152	93	275		3.94	影响器官
芴(Flu)	C ₁₃ H ₁₀	3	166	117	295	1.9	4.18	致癌
菲(Phe)	C ₁₄ H ₁₀	3	178	100	340	1.0~1.3	4.46	致癌
蒽(Ant)	C ₁₄ H ₁₀	3	178	218	342	0.05~0.07	4.45	致癌
荧蒽(Flr)	C ₁₆ H ₁₀	4	202	110	393	0.26	5.16	毒理影响
芘(Pyr)	C ₁₆ H ₁₀	4	202	156	404	0.14	4.88	致癌
苯并(a)蒽(B[a]A)	C ₁₈ H ₁₂	4	228	159	435	0.01	5.664	毒理影响
屈(Chr)	C ₁₈ H ₁₂	4	228	256	448	0.02	5.81	致癌
苯并(b)荧蒽(B[b]F)	C ₂₀ H ₁₂	5	252	168	393		5.78	致癌
苯并(k)荧蒽(B[k]F)	C ₂₀ H ₁₂	5	252	217	480		6.11	致癌
苯并(a)芘(B[a]P)	C ₂₀ H ₁₂	5	252	177	496	0.038	6.13	强致癌
茚并(1,2,3-cd)芘(I[cd]P)	C ₂₂ H ₁₂	6	276	162	534		6.7	致癌
二苯并(a,h)蒽(D[ah]A)	C ₂₂ H ₁₄	5	278	262	535	0.005	6.75	致癌
苯并(ghi)芘(B[ghi]P)	C ₂₂ H ₁₂	6	276	273	542	0.00026	6.63	致癌

PAHs 主要是由自然形成和人为合成两部分形成。自然形成主要包括森林火灾、火山爆发、生物合成等，并以此形成 PAHs 在环境中的本底值。



人为合成主要有化石燃料、木材、纸、作物秸秆、烟草等不完全燃烧产生的。

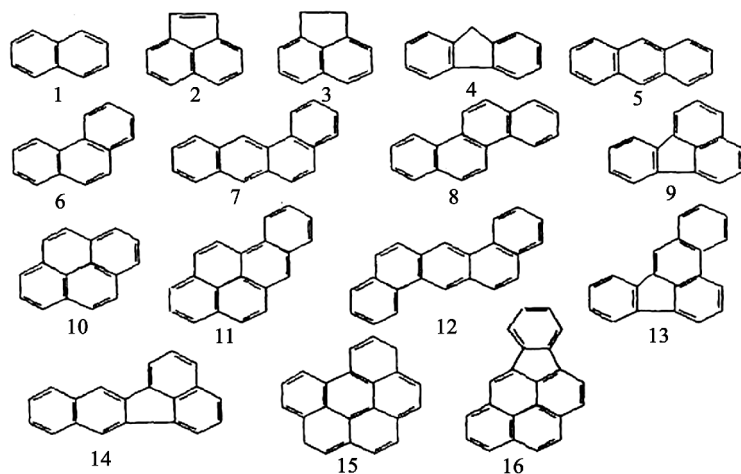


图 1-1 16 种优控 PAHs 结构图

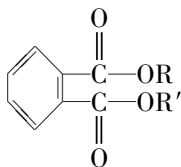
1. 萘 (Nap) 2. 二氢苊 (Ace) 3. 苊 (Acy) 4. 苊 (Flu) 5. 苊 (Ant) 6. 菲 (Phe) 7. 苯并 (a) 苊 (B [a] A) 8. 屈 (Chr) 9. 荧苊 (Flr) 10. 芘 (Pyr) 11. 苯并 (a) 芘 12. 二苯并 (a, h) 苊 (D [ah] A) 13. 苯并 (b) 荧苊 (B [b] F) 14. 苯并 (k) 荧苊 (B [k] F) 15. 苯并 (ghi) 芘 (B [ghi] P) 16. 茚并 (1, 2, 3-cd) 芘 (I [cd] P)

(2) PAEs 的物理化学性质

PAEs 是邻苯二甲酸酐与醇的反应产物。该类化合物主要包括邻苯二甲酸二甲酯到十三烷基酯共 20 多种，有邻位、间位和对位三种异构体。是塑料中常用的改性添加剂，用于增强塑料的可塑性及提高塑料的强度，还常在涂料、农药、印染、化妆品和香料等工业产品作为辅料使用。

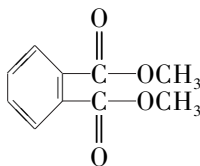
PAEs 大多为无色透明的油状液体，无味或者略带气味，难溶于水，易溶于有机溶剂，挥发性差，属于中等极性物质。其基本结构式可表示为：



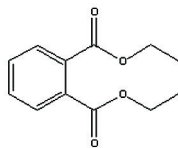


其中：R，R' 表示不同的或相同的烷基或芳基。烷基的不同致使化合物的物理化学性质产生变化。PAEs 芳环的特征及其侧链空间结构的特性决定其在环境中的化学行为过程特征。图 1-2 为 6 种常见的 PAEs 的结构式，表 1-2 表列出了常见的几种 PAEs 的常见物理化学性质参数及分配系数。

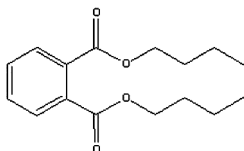
PAEs 是由氢键或者范德华力将 PAEs 与聚烯烃类塑料分子链接的，因此其与塑料很难牢固结合在一起，容易从塑料中扩散到大气、水环境、土壤、沉积物等环境甚至人体中^[10]。



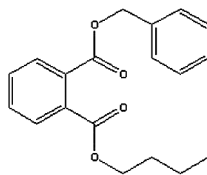
DMP



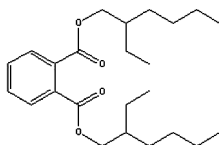
DEP



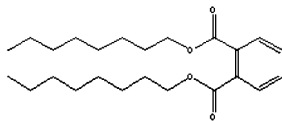
DBP



BBP



DEHP



DnOP

图 1-2 6 种 PAEs 类物质的分子结构式



表 1-2 PAEs 的物理化学参数

PAEs	BP ℃	M	水溶解度 (mg/l)	蒸汽压 Vp (Pa)	LogKow	Koc (l/kg) 悬浮固体
DMP	282	194.9	4000	0.22	1.47	<5×10 ⁴
DEP	296	222.24	1080	0.22	2.29	7.94×10 ⁴
DBP	182	278.35	11.2	9.73×10 ⁻³	3.74	1.23×10 ³ ~1.59×10 ⁵
DIBP			20.3		4.11	1.02×10 ³
BBP		312	2.69	1.20×10 ⁻³	2.57	1.0×10 ⁵
DHP			0.24	1.87×10 ⁻³	5.65	
DEHP	228-239	390.56	0.315	9.47×10 ⁻⁵	7.05	2.2×10 ⁴ ~1.0×10 ⁶
DOP	230	390.56	3	2.53×10 ⁻²	7.05	2.0×10 ⁶
DIOP			0.09	7.47×10 ⁻⁴		
DINP			0.2	7.20×10 ⁻³		
DDP			2.2×10 ⁻⁴		8.91	
DIDP			3.6474	0.9959		
DTDP			28.707			

(3) OCPs 的物理化学性质

随着全球人口的持续增加和耕地面积的不断减小及病菌、害虫、杂草等对农作物的侵袭，在提高粮食产量、改善人类粮食工艺方面农药的合理使用是重要手段。因为 OCPs 可以有效的控制各类害虫，从 20 世纪 40 年代以后而被大量广泛使用。OCPs 主要可以分为 4 类：二氯-1，2-二苯乙烯类、环戊二烯类、氯代苯类和氯代环己烷类。过去曾大量使用的 OCPs 主要有 DDT、林丹、七氯、氯丹、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹及其它制剂^[11]；此外以松节油为原料的莰烯类杀虫剂、毒杀芬和以萜烯为原料的冰片基氯也属于 OCPs。

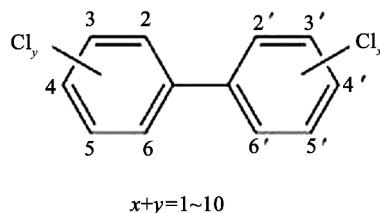
OCPs 的物化性质主要表现为：蒸汽压低，挥发性小，使用后消失缓慢；脂溶性强，水中溶解度大多低于 1pm；氯苯架构稳定，不易为体内酶



降解，在生物体内消失缓慢；土壤微生物作用的产物，也象亲体一样存在着残留毒性，如 DDT 经还原生成 DDD，经脱氯化氢后生成 DDE；有些 OCPs，如 DDT 能悬浮于水面，可随水分子一起蒸发。环境中 OCPs，通过生物富集和食物链作用，危害生物。

(4) PCBs 的物理化学性质

PCBs 作为典型的多氯代芳烃类化合物，氯原子将联苯分子上的氢原子取代，以形成一系列取代数目和取代位置不同的氯代联苯类物质。PCBs 的化学分子式为 $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ ，其中 n 表示分子中取代的氯原子数量。对于 PCBs 来说，每一个单一的取代联苯称为“同类物”，每一个同类物的命名中给出的氯原子取代数目和位置的信息，由于联苯上具有 10 个取代位置，即单氯取代联苯至十氯取代联苯，理论上共有 209 个同类物。在生产时多以各种同类物的复杂混合物形式存在，如在美国，通常以 Aroclor+数字的命名方式命名。PCBs 的分子结构式为：



根据氯原子取代数目的不同，PCBs 的存在状态从流动的油性液体至白色结晶固体或非结晶性树脂，并有有机氯的气味。PCBs 单个同类物的纯品为无色晶体，商用 PCBs 一般为各同类物的混合物，其性质则与单一氯代联苯不同。如 Aroclor 为透明的浅黄色或黑色，另外还有油状（如 Aroclor1221、1232、1242 和 1248）、黏性液体（如 Aroclor1254）、黏稠状固体等形式，Aroclor1260 和 1262 等在低温下不结晶，可变成固体树脂。PCBs 密度较大，耐火性强，具有很高的闪电（ $170\sim380^{\circ}\text{C}$ ），其蒸气密度较大，与空气混合不会形成爆炸性混合气体。PCBs 电导性很低，耐热性好，常作

PCBs 化学性质稳定，不易发生氧化反应，与其他化学品之间也不易发生反应，即使在高温、有氧、存在活泼金属条件下也不易发生化学反应。PCBs 其水中溶解度极低，溶解度并随着氯含量的增加而降低，易溶于烃类、脂肪及其有机化合物，易于被细胞脂肪组织吸收。PCBs 的正辛醇/水分配系数（LogKow）在 4.46~8.18 之间。表 1-3 列出了部分 PCBs 混合物的物化性质^[11]。

表 1-3 部分 PCBs 的物理化学参数

PCBs	密度 (g/cm ³)	折射率	水溶性 (mg/l)	蒸汽压 Vp (Pa)	沸点	亨利常数 (atm·m ³ /mol)
1016	1.33	1.6215~1.6135	0.42	4.0×10 ⁻⁴	325~356	2.9×10 ⁻⁴
1221	1.15	1.617~1.618	0.59	6.7×10 ⁻³	275~320	3.5×10 ⁻³
1232	1.24	未知	0.45	4.1×10 ⁻³	290~325	未知
1242	1.35	1.627~1.629	0.24	4.1×10 ⁻³	325~366	5.2×10 ⁻⁴
1248	1.41	未知	0.054	4.9×10 ⁻⁴	340~375	28×10 ⁻³
1254	1.50	1.6375~1.6415	0.021	7.7×10 ⁻⁵	365~390	2.0×10 ⁻³
1260	1.58	未知	0.0027	4.0×10 ⁻⁵	385~420	4.6×10 ⁻³

三、POPs 的生态毒性

POPs 物质一旦通过各种途径进入生物体后，就会在生物体内的胚胎、肝脏以及脂肪等器官中富集，进而达到一定浓度后发生毒性效应，各种 POPs 的毒性作用机制并不完全相同，下面就关心的 PAHs、PAEs、PCBs 和 OCPs 等物质的毒性进行详细分析。

(1) PAHs：PAHs 的生态毒性主要包括以下一方面：① PAHs 具有极强的致畸性、致癌性、致突变性效应。随着化工产业的发展，在人类和动物的癌症畸变中 70%以上是由化学物质引起的，而芳烃类化合物以其具有



的高脂溶性使其易于在人体及动物器官中积累。文献研究表明^[11]，PAHs 主要经过细胞微粒中的氧化酶激活后而具有致癌性，首先发生氧化和羟化作用，产生环氧化物或酚类物质，这些产物继续发生反应生成葡萄糖苷、硫酸盐以及谷胱甘肽化合物，或者生成二羟二醇衍生物，可排出体内。但是，如果二羟二醇衍生物经细胞色素 P450 进一步氧化可产生最终的致癌物质二醇环氧化物，这类物质不可转化且具有极强的致突变性，可以直接与细胞中不同成分（包括 DNA）反应，形成基因突变，从而导致致癌性。

② PAHs 能够抑制生物的生长。PAHs 的物理特性决定其水溶性差，而环状结构使其性能稳定不易被生物利用，进而对细胞具有破坏作用，主要表现在抑制了普通微生物的正常生长。

③ PAHs 具有光毒效应，即经过紫外灯光线照射催化氧化后毒性被进一步放大。PAHs 在吸收紫外光能以后，能被激发为单线态及三线态分子，被激发的能量大部分通过不同途径损失掉，而被激发的 PAHs 分子部分可将能量传给氧，从而产生能量极强的单线态氧，单线态氧对生物膜具有较强的破坏性。

PAHs 的结构与其致癌性之间具有密切的关系，主要包括“K 区理论”“双区理论”和“湾区理论”^[12]。K 区理论是 1955 年 Pullman 提出的，主要观点是：PAHs 分子中存在 K 区和 L 区两类活性区域，K 区起致癌作用、L 区起脱毒作用，K 区越活跃则 L 区越不活跃的 PAHs 致癌性越强，毒性越大；若在 PAHs 中只存在 K 区，且 K 区复合定域能小于等于 3.31kcal/mol 时，则其具有致癌性；若 PAHs 分子中同时存在 K 区和 L 区的情况下，当 L 区的复合定域能满足大于等于 5.66kcal/mol 时，就会产生致癌性。湾区理论是 Jerina 在 PAHs 在生物体内代谢的实验基础上提出的，湾区理论的制毒机理是在 PAHs 湾区中环氧化物形成的湾区正碳离子具有很强的亲电性，生物大分子 DNA 的负电中心结合后可生成共价化合物，导致生物体的基因突变，进而形成癌症。双区理论是戴乾圜提出的^[13]，其要



点是 PAHs 分子具有致癌性的充要条件为存在两个亲电活性区域, 并分为 M 区、E 区、L 区、K 区和角环、次角环, 并利用 PAHs 致癌性定量计算公式对 20 多种 PAHs 的致癌性进行计算, 符合率较高, 并被广泛应用于 PAHs 取代物、芳胺等化合物的致癌计算。

(2) PAEs: PAEs 的生态毒性极大, 将导致人类及生物生育能力下降、性别变化及卵孵化率低下, 直接影响到地球生物的生命延续^[14]。主要表现为: ①生殖系统的影响: 主要表现在对人体和动物的内分泌系统的破坏, 在其体内发挥着类似雌激素的作用, 干扰内分泌, 使男性精液量和精子数量减少, 精子运动能力低下, 精子形态异常, 严重的会导致睾丸癌, 增加女性患乳腺癌的几率, 产生月经紊乱, 甚至会危害她们将来生育男婴的生殖系统, 并可能产生先天性畸形等症状^[15]。②可引发各种心血管系统疾病, PAEs 大多难于分解其在生物体内被不断蓄积浓缩, 主要表现为慢性缺血性心脏病、高血压、慢性风湿性心脏病^[16]。③降低甚至破坏神经系统和免疫能力。PAEs 可导致动物或人类机体免疫能力降低, 免疫性疾病的发病几率提高, 并可能引起胸腺萎缩。致使神经系统发育迟缓以及行为性神经变化, 如导致阿尔茨海默病等。

制毒机理主要包括: PAEs 与动物体或人体激素竞争靶细胞上的受体, 影响其正常的机体生理活动; PAEs 还可能抑制类固醇合成过程中某种生物酶的活性, 导致酶功能丧失, 使类固醇不能正常合成, 从而使体内激素信号的传输受到影响, 还会干扰内分泌系统和其他系统的互动机制。

(3) OCPs: OCPs 对人的急性毒性主要是刺激神经中枢, 慢性中毒表现为食欲不振, 体重减轻, 有时也可产生小脑失调、造血器官障碍等。文献报道, 有的 OCPs 对实验动物有致癌性^[17]。氯苯结构较稳定, 生物体内酶难于降解, 所以积存在动、植物体内的 OCPs 分子消失缓慢。由于这一特性, 它通过生物富集和食物链的作用, 环境中的残留农药会进一步得到

