

Risk Management for Remediation
of Organic Contaminated Sites

有机物污染场地 修复过程风险控制

薛南冬 李发生 丁 琼 等编著



化学工业出版社

Risk Management for Re
of Organic Contaminated Sites

有机物污染场地 修复过程风险控制

薛南冬 李发生 丁 琼 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了挥发及半挥发性有机物污染场地及其修复技术,探讨了挥发及半挥发性有机物污染场地修复过程中的风险源识别、风险控制措施;重点介绍了常温解吸、高温热脱附、土壤蒸汽抽提、生物化学技术、水泥窑协同处置等修复技术以及典型有机物污染场地修复案例和风险控制措施及方法。针对土壤挥发及半挥发性有机污染物的环境特性,剖析了有机物污染场地修复过程中的风险来源与可控性,讨论了具有针对性的风险控制的措施和方法、关键途径以及修复现场环境管理方法。

本书具有较强的技术性和参考价值,可供污染场地管理人员、修复工程技术人员和科研人员参考,也可供高等学校相关专业师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

有机物污染场地修复过程风险控制/薛南冬,李发生,
丁琼等编著. —北京:化学工业出版社,2015.3
ISBN 978-7-122-22859-8

I. ①有… II. ①薛…②李…③丁… III. ①有机物
污染-污染控制管理-风险管理-研究 IV. ①X5

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第016389号

责任编辑:刘兴春

文字编辑:颜克俭

责任校对:王素芹

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张15¼ 字数374千字 2015年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:85.00元

版权所有 违者必究

《有机物污染场地修复过程风险控制》

编著人员名单

薛南冬	李发生	丁 琼	贾建丽	吴广龙
李书鹏	杨 兵	张石磊	周玲莉	杨乐巍
周丹丹	于 妍	侯国华	单晖峰	韩宝禄
甘 平	燕云仲	孟 磊	刘寒冰	刘 博



前 言

由于土地资源的稀缺性、可再利用性，污染场地修复后的再开发是大势所趋。大量污染场地的调查发现，挥发性及半挥发性有机污染物（VOCs/SVOCs）在我国城市工业污染土壤中广泛存在，是一类典型的、有代表性的和高风险的土壤污染物，受到人们的特别关注。其中，VOCs 最常见的是苯系物（BTEX）和卤代烃类，如苯、甲苯、乙苯、二甲苯、1,2-二氯乙烷、氯乙烯等。挥发性有机污染物具有挥发性强、易迁移的特点，因此，极易扩散到环境中危害居民健康和环境安全。同时，VOCs 易在土壤中迁移扩散，使污染范围扩大，甚至迁移至地下水，对生态环境造成重大破坏。常见的 SVOCs 包括有机农药、多氯联苯、多环芳烃等持久性有机污染物类物质。SVOCs 尽管挥发性不是很强，但易于在土壤中长期累积形成高浓度污染土壤，在挖掘或修复过程中，可能危及人类健康和生态环境安全；并且 SVOC 吸附在土壤颗粒中，随着挖掘过程产生的扬尘直接影响施工人员的健康和周边环境。为有效控制 VOCs/SVOCs 污染场地修复过程的环境风险，确保人体健康和社会安全，保障污染场地修复过程中操作和管理的安全性、提高系统修复效益，特编著《有机物污染场地修复过程风险控制》一书。

本书主要介绍了 VOCs（如卤代烃）污染场地和 SVOCs（如有机氯农药和多氯联苯）污染场地的相关修复技术、风险源识别、风险控制要求、现场全管理规范以及相关专业术语；常温解吸、高温热脱附、土壤蒸汽抽提、生物化学技术、水泥窑协同处置等主要修复技术以及典型高风险工业污染场地修复案例和风险控制措施及方法。

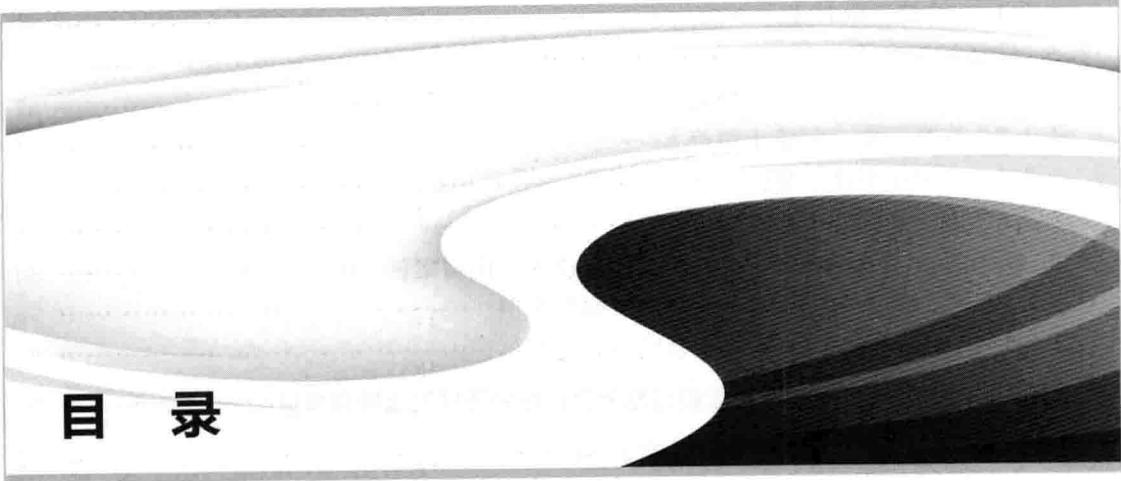
本书针对土壤 VOCs/SVOCs 的环境特性，介绍了该类污染场地修复过程中的风险来源与可控性，讨论了具有针对性的风险控制的措施和方法、关键途径以及修复现场环境管理方法。本书的出版将推动和促进污染场地管理和修复的全面开展，更是为污染场地修复风险控制提供了有效方法。本书的出版对全面提高我国在有机污染场地领域的管理和技术能力，对推动我国污染场地管理和修复技术能力及标准体系的建立具有十分重要的理论和实际意义。

本书具有较强的技术性和参考价值，可供污染场地管理人员、修复工程技术人员和科研人员参考，也可供高等学校相关专业师生参阅。

本书第 1、第 4、第 7 章由薛南冬编著，第 2 章由杨兵编著，第 3、第 6 章由贾建丽编著，第 5 章由李书鹏编著，第 8 章由李书鹏、张石磊编著，第 9 章由吴广龙编著。全书最后由薛南冬、李发生和丁琼统稿。在本书的编著过程中，得到了中国环境科学研究院领导和环境保护部环境保护对外合作中心领导的指导和支持，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！本书的编著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）”的支持下完成。

由于时间仓促，编著者水平及其他条件的限制，书中难免有不当和疏漏之处，恳请读者批评指正。

编著者
2015 年 1 月



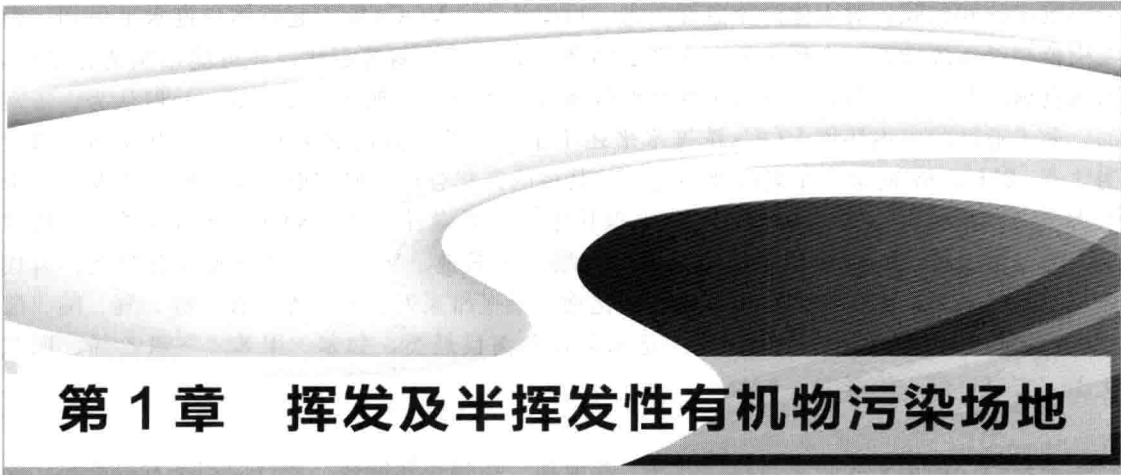
目 录

第 1 章 挥发及半挥发性有机物污染场地	1
1.1 挥发及半挥发性有机污染物	1
1.1.1 挥发性有机污染物	1
1.1.2 半挥发性有机污染物	3
1.2 挥发及半挥发性有机物分析	10
1.2.1 大气样品采集和前处理	10
1.2.2 水样品采集和前处理	12
1.2.3 土壤样品采集和前处理	13
1.2.4 样品的检测	18
1.3 挥发及半挥发性有机物污染场地	20
1.3.1 污染场地	20
1.3.2 国内外污染场地概况	21
1.3.3 挥发及半挥发性有机物污染场地	24
1.3.4 国内外污染场地管理	26
第 2 章 挥发及半挥发性有机物污染场地修复技术	32
2.1 挥发及半挥发性有机物污染场地修复常用技术	32
2.1.1 土壤气相抽提	33
2.1.2 热脱附	37
2.1.3 焚烧	41
2.1.4 生物修复	44
2.1.5 生物堆	47
2.1.6 水泥窑协同处置	50
2.1.7 土壤生物通风	52
2.1.8 固化/稳定化	56
2.1.9 化学氧化	59
2.1.10 土壤洗脱	63

2.1.11 溶剂萃取技术	66
2.2 修复新技术研究进展	67
2.2.1 多氯联苯污染场地修复	67
2.2.2 有机氯农药污染土壤修复	74
2.2.3 土壤中多环芳烃的修复	77
2.2.4 多溴联苯醚的土壤修复	83
2.3 国内外 VOCs/SVOCs 污染场地修复技术应用与案例	90
2.3.1 国外 VOCs/SVOCs 污染场地修复案例	90
2.3.2 国内 VOCs/SVOCs 污染场地修复案例	95
第 3 章 挥发及半挥发性有机物污染场地修复过程中环境风险研究方法	97
3.1 可控性理论及其在环境科学中的应用	97
3.2 环境风险可控性指标体系的构建方法	98
3.2.1 环境风险识别	98
3.2.2 环境风险源项分析	100
3.2.3 环境风险评估	101
3.2.4 环境风险可控性定性评价方法	103
3.2.5 环境风险可控性定量评价方法	106
3.2.6 环境风险不确定性分析	106
3.3 环境健康风险识别及其评价方法	108
3.3.1 评估目的	108
3.3.2 评估原则	108
3.3.3 国内外污染场地风险评估法规	108
3.3.4 环境健康风险评估一般程序及模型	109
3.3.5 风险评估报告编写	119
3.4 环境风险控制方法	120
3.4.1 环境风险控制的程序	120
3.4.2 环境风险控制的原则	120
3.4.3 环境风险的技术控制	122
3.4.4 环境风险管理控制	122
第 4 章 有机物污染场地修复中典型流程的风险评估与控制	123
4.1 挥发性有机物污染场地挖掘过程中的健康风险	123
4.1.1 典型挖掘过程的暴露途径	125
4.1.2 挖掘过程中 VOCs 污染物扩散	126
4.1.3 挖掘过程的健康风险评估	128
4.2 半挥发性有机物 OCPs 污染场地挖掘过程中的风险	136
4.2.1 研究方法	136
4.2.2 清挖现场及周边空气中 HCHs 的污染	137
4.2.3 清挖现场及周边空气中 DDTs 的污染	140
4.3 半挥发性有机物 PCBs 污染场地挖掘过程中的环境风险	143

4.3.1	研究方法	143
4.3.2	封存点土壤 PCBs 污染	145
4.3.3	封存点土壤中 PCBs 的毒性风险	147
4.3.4	土壤中 PCBs 的健康风险	148
4.4	半挥发性有机物 OCPs 污染土壤储存过程中的风险	149
4.4.1	污染土壤储存过程中的环境风险及可控性	149
4.4.2	污染土壤塑料棚储存环境风险分析	152
第 5 章	挥发性有机物污染场地常温解吸修复风险控制	158
5.1	风险源识别	158
5.1.1	可能风险源	158
5.1.2	风险的不确定性分析	159
5.2	常温解吸修复技术风险控制	159
5.2.1	挥发性污染物的风险控制	159
5.2.2	粉尘的风险控制	164
5.2.3	噪声风险控制	166
5.2.4	修复药剂储存的风险控制	167
5.3	现场管理	167
5.3.1	现场环境管理的原则	167
5.3.2	现场施工管理	167
5.3.3	事故应急和响应	169
第 6 章	挥发性有机物污染场地土壤气相抽提修复风险控制	171
6.1	修复风险控制流程	171
6.2	VOCs 污染场地的调查与风险评估	172
6.2.1	污染场地调查	173
6.2.2	风险评估	173
6.3	SVE 系统设计、运行和关闭	175
6.3.1	SVE 系统设计	175
6.3.2	施工过程及其风险控制	176
6.4	修复效果评价及风险控制报告	178
第 7 章	水泥窑协同处置半挥发性有机物风险控制	180
7.1	水泥窑协同处置污染土壤技术要求及风险源识别	180
7.1.1	水泥窑的技术要求	180
7.1.2	风险源识别	186
7.2	水泥窑协同处置风险控制	186
7.2.1	挖掘过程中的污染风险控制	187
7.2.2	运输过程中的污染风险控制	187
7.2.3	储存仓库渗滤液污染风险控制	187
7.2.4	窑尾废气处理系统风险控制	188

7.3 现场管理	188
7.3.1 现场施工管理	188
7.3.2 场外远距离运输过程管理	189
第8章 生物化学修复半挥发性有机物污染场地风险控制	192
8.1 生物化学修复风险源识别	192
8.1.1 生物化学修复过程风险源	192
8.1.2 生物化学修复过程风险的不确定性分析	193
8.2 生物化学修复技术风险控制	193
8.2.1 环境风险及监测方法	193
8.2.2 风险控制	195
第9章 热脱附技术修复半挥发性有机物污染场地风险控制	197
9.1 热脱附技术修复过程技术要求及风险源识别	197
9.1.1 热脱附技术要求	197
9.1.2 热脱附修复过程中的风险	199
9.2 样品分析及健康风险评价	200
9.2.1 样品分析	200
9.2.2 健康风险评价	201
9.3 热脱附过程中风险控制	202
9.3.1 施工前期准备	202
9.3.2 清挖过程的污染风险控制	203
9.3.3 清运过程风险控制	204
9.3.4 热脱附处置过程风险控制	205
9.3.5 场地恢复及退场过程的风险控制	207
9.3.6 施工过程其他污染风险控制	208
9.4 现场安全管理规范	209
9.4.1 污染土壤处理	209
9.4.2 安全生产和劳动保护	210
参考文献	213
附录一 术语与定义	227
附录二 缩略词对照表	231



第 1 章 挥发及半挥发性有机物污染场地

随着科学技术的不断进步和人类社会的加速发展，人们在享受现代物质文明的同时，也面临着生态环境被污染的压力。过去的几十年来，释放到自然环境中的化学品与日俱增，对生态环境和人类健康的危害越来越大。联合国环境规划署（UNEP）报告指出，每年有 3 亿~4 亿吨有机物进入环境，土壤生态系统是有机污染物的最大受体。我国经济的快速发展和结构调整使得一些有机污染物的生产企业将关闭或转产，这些企业往往设备陈旧、工艺落后、厂房简陋，生产过程中也存在跑冒滴漏、三废排放等情况，不可避免地导致生产车间或仓库周围高浓度污染物残留，形成了面积庞大、污染严重的有机物污染场地。

挥发性有机污染物（VOCs）与半挥发性有机污染物（SVOCs）是一类典型的、有代表性的和高风险的污染物，前者主要是低分子量的卤代烃、简单的芳烃和苯系物；后者主要包括苯酚类、苯胺类、硝基芳香烃类、氯代芳烃类、多环芳烃类和酞酸酯类等。由于 VOCs 和 SVOCs 的多样性、挥发性和较高毒害性，对土壤污染的隐蔽性和累积性，绝大多数有机污染物已被很多国家列入优先控制污染物名录。其中，很多污染物如多氯联苯（PCBs）、滴滴涕（DDT）等也被列入了斯德哥尔摩公约控制名录。

本章将介绍 VOCs 和 SVOCs 及其危害，污染场地以及我国 VOCs 和 SVOCs 污染场地的形成过程、特点及国内外相关法律法规。

1.1 挥发及半挥发性有机污染物

1.1.1 挥发性有机污染物

挥发性有机污染物（volatile organic compounds, VOCs）是指室温下饱和蒸汽压超过 70.91Pa 或沸点小于 260℃ 的有机物，是石油、化工、制药、印刷、建材、喷涂等行业排放的最常见有机污染物。VOCs 主要来源包括有机溶液如涂料、含水涂料、胶黏剂、化妆品、洗涤剂、捻缝胶，建筑材料如人造板、泡沫隔热材料、塑料板材，室内装饰材料如壁纸、其他装饰品等，纤维材料如地毯、挂毯和化纤窗帘，家用燃料和烟叶的不完全燃烧和人体排泄物。在常温下可以蒸发的形式存在于空气中，它的毒性、刺激性、致癌性和特殊的气味性，

会影响皮肤和黏膜,对人体产生急性损害。目前认为,VOCs能引起机体免疫水平失调,影响中枢神经系统功能,出现头晕、头痛、嗜睡、无力、胸闷等症状,还可能影响消化系统,出现食欲不振、恶心等,严重时可能损伤肝脏和造血系统,出现变态反应等。一般认为,正常的、非工业性的室内环境VOCs浓度水平还不至于导致人体的肿瘤和癌症。当VOCs浓度为 $3.0\sim 25\text{mg}/\text{m}^3$ 时会产生刺激和不适,与其他因素联合作用时可能出现头痛;当VOCs浓度大于 $25\text{mg}/\text{m}^3$ 时,除头痛外,可能出现其他的神经毒性作用。VOCs分为八类,包括烷类、芳烃类、烯类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其他。VOCs的主要成分有烃类、卤代烃、氧烃和氮烃,它包括苯系物、有机氯化物、氟里昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸和石油烃化合物等。最常见的VOCs是苯系物和卤代烃类,如苯、甲苯、三氯乙烯、四氯化碳、二氯甲烷、甲醛等。

(1) 苯

苯作为一种重要的化工原料、溶剂、萃取剂、稀释剂和燃料,广泛应用于有机合成、涂料、制鞋、农药、药物、合成纤维等多个生产领域。苯中毒可造成造血系统损伤,国际癌症研究机构也已将苯确定为人类致癌物。但是,由于在工业上的重要作用,苯至今仍是应用最为广泛的化工原料和工业溶剂之一。我国职业苯接触工人达50万以上,占各种化学物职业接触人数之首。近年来,我国职业性急慢性苯中毒发生率一直高居急慢性中毒的前3位。日常生活中的香烟烟雾和汽车尾气中也含有不同量的苯,苯污染及其对健康的危害已成为亟待解决的重要的公共卫生安全和健康问题之一。苯对T细胞(T细胞是淋巴细胞的一种)损伤的程度、可逆性和机体的代偿能力等关系到机体细胞免疫功能能否正常发挥,即能否监测异常和恶性细胞。

(2) 二氯甲烷

二氯甲烷作为优良的有机溶剂,在工业生产中,二氯甲烷常用来代替易燃的石油醚、乙醚等。二氯甲烷除用于有机合成外,常用作乙酸纤维素、电影胶片等易燃物的不燃性溶剂,也可用作脱漆剂、萃取剂、灭火剂、冷冻剂等。二氯甲烷可经吸入、食入和皮肤吸收3种途径进入体内,吸入为人类接触的主要途径。二氯甲烷具有麻醉作用,主要损害中枢神经和呼吸系统。少量吸入可对鼻子及喉咙造成轻微刺激。短时间吸入较高浓度的二氯甲烷可能导致头晕、头痛、恶心、呕吐、手脚麻木、疲劳、协调性降低以及眼和上呼吸道刺激症状,高浓度暴露可能导致共济失调、意识丧失甚至死亡。长期吸入较高浓度的二氯甲烷会造成肝及肾的损伤,还有报告指出一直暴露于含量为 $0.5\%\sim 3.6\%$ 的二氯甲烷环境中会造成脑损伤。

(3) 甲醛

甲醛是一种重要的化工原料和有机溶剂。常用于制造树脂、塑料、药品、涂料、合成纤维和各种胶黏剂等工业品,也可用作消毒、防腐等。环境中的甲醛主要来源于有机物质的燃烧以及多种自然活动和人类活动,空气中挥发性有机污染物通过光化学反应也可产生甲醛。城市居民在经历了“煤烟型”、“光化学烟雾型”污染后,现已进入以“室内空气污染”为特点的第3次污染时期,其主角是甲醛。甲醛是一种无色易溶的刺激性气体,长时间吸入甲醛气体,可损伤肝脏、肾脏、血液系统、消化系统、呼吸系统、中枢神经系统和免疫系统,妇女、孕妇长时间接触低浓度甲醛气体,能导致月经紊乱、胎儿畸形、新生儿免疫力降低、体质下降、智力发育产生障碍等。此外,甲醛还有致畸、致癌作用。长期接触甲醛的人,可引起染色体突变,鼻腔、口腔、鼻咽、咽喉、皮肤和消化道的癌症,甚至抑制骨髓造血功能,

引发再生障碍性贫血。

(4) 甲苯

甲苯是有机化工业的重要原料，被大量用作溶剂和高辛烷值的汽油添加剂。甲苯也可用于合成材料工业，被广泛地应用于医药、农药、染料、香料等精细化学品的生产。甲苯具有低毒性，但是若不慎接触到高浓度的甲苯，会导致急性中毒，甚至产生麻醉作用。甲苯在急性毒性方面比苯要大。100mL/m³ 的甲苯会对人产生心理影响，200mL/m³ 的甲苯会伤害人中枢神经，200~570mL/m³ 会严重刺激人体上呼吸道和眼睛黏膜，10000mL/m³ 的甲苯可导致人体机能衰竭，甚至死亡。甲苯慢性中毒患者可出现中枢神经系统症状，脑电图发生改变，也可出现周围神经症状。在低浓度甲苯的长期作用下大脑皮层的机能状态可有改变，患者出现头痛、头晕、嗜睡和记忆力减退等症状。北京苯协作组观察到甲苯工人神经衰弱症候群的出现率为 47.8%，对照组为 5.9%，有显著性差异。

1.1.2 半挥发性有机污染物

半挥发性有机污染物 (semi-volatile organic compounds, SVOCs) 是指沸点在 170~350℃、蒸汽压在 13.3×10^{-5} Pa 的有机物，部分 SVOCs 容易吸附在颗粒物上。SVOCs 为有机污染土壤的另一类主要污染物，常见 SVOCs 有有机氯农药 (OCPs)、PCBs、多环芳烃 (PAHs)、硝基苯类、邻苯二甲酸酯类、亚硝基胺类、苯胺类和氯代苯胺类、苯酚类、氯代苯酚类和硝基酚类等。SVOCs 的危害很明显，当超过一定浓度时，在短时间内人们感到头痛、恶心、呕吐、四肢乏力；严重时会出现抽搐、昏迷、记忆力减退。SVOCs 对人体健康的影响主要是刺激眼睛和呼吸道，使皮肤过敏，使人产生头痛、咽痛与乏力，其中还包含了很多致癌物质，SVOCs 伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统。

1.1.2.1 农药类

农药是一类用来杀灭昆虫、真菌和其他危害作物生长的化学品，绝大多数属于有机物，包括杀虫剂、除草剂、灭鼠剂等。一些 OCPs 如艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、灭蚁灵、DDT 等是各国优先控制污染物黑名单中的重要成员，是环境危害较大的一类农药，它们具有挥发性低、化学性质稳定、亲脂憎水性以及持久性等特点。这些 OCPs 已被禁用几十年，其对人类的危害主要为慢性毒性作用，主要表现在影响神经系统、内分泌系统，侵害肝脏、肾脏，引起肌肉震颤、内分泌紊乱、肝肿大、肝细胞变性和中枢神经系统病变等。早在 20 世纪 60 年代，人们就发现 DDTs 与六六六对五大湖区多种野生动物的繁殖有影响。OCPs 还对人体的内分泌系统有着潜在的威胁，可导致男性睾丸癌、精子数降低、生殖功能异常、新生儿性别比例失调，可导致女性乳腺癌、青春期提前等，不仅对个体产生危害，而且对其后代造成永久性的影响。通常 OCPs 进入人体后，容易在脂肪、乳房及肝脏等部位中蓄积。母体中的 OCPs 不仅可以从乳汁中排出，而且可以通过胎盘进入胎儿体内，引起下一代发生慢性中毒。OCPs 还具有致癌作用，Ennaceur 和 Driss 研究发现 DDT 的代谢产物 DDE 能有效地提高淋巴细胞微核率，具有诱导基因癌变的可能性。《斯德哥尔摩公约》中控制的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 名单里有 9 种 OCPs 农药。有机磷农药也是应用最广泛的一类农药，毒性普遍比较大，容易对神经造成伤害，但是大部分都能通过水解作用，转变成无毒或低毒物质。

1.1.2.2 多氯联苯类

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是联苯苯环上的氢被氯取代而形成的一类有机化合物, PCBs 因具有强的热稳定性、阻燃性、绝缘性及化学稳定性, 曾作为热交换剂、润滑剂、阻燃剂及变压器和电容器内的介电流体等被广泛应用于化工、印刷、塑料加工业和电力工业等领域。PCBs 最早于 1881 年由德国科学家合成, 于 1929 年由美国 Swann 化学公司开始商业化生产。从 1930 年开始, 多氯联苯投入商业性生产, 到 1970 年到达顶峰, 广泛应用于金属冶炼、氯碱工业、造纸、印刷及含氯化工等行业中, 但是由于 PCBs 的毒性对环境和人体危害非常大, 已逐渐被淘汰。据推算, 当时全世界累计总产量大于 1.5Mt (不包括前苏联)。其中, 生产量的 78% 通过各种渠道进入了环境中并导致水污染、土壤污染和水体底部的沉积泥污染等严重问题。1966 年, 英国科学家在英国野生动物脏器中发现比含氯农药还高的含量, 首次确认 PCBs 在环境中的存在。现在, PCBs 的污染分布已经十分广泛, 从北极的海豹到南极的海鸟蛋, 以及某些国家的人乳中都能够检测到, 其污染已成为全球性问题, PCBs 对人类的生存和发展以及整个环境已经造成了巨大威胁。自 1970 年开始, 世界各国相继停止其生产和使用。PCBs 极难降解, 在环境中持续时间可长达 40~80 年, 同时多氯联苯极其难溶于水, 易溶于脂肪及有机溶剂, 因此多氯联苯十分容易进入生物体内, 而不易排出体外。PCBs 进入人体内后, 会影响生殖系统, 造成不孕不育, 同时又能对神经造成破坏, 引发脑损伤、抑制脑细胞合成、延迟发育、减低智商, 甚至还会影响内分泌系统, 使儿童行为怪异。

PCBs 家族理论上包括 209 种同系物分子结构。其中每一种同系物结构所包含的联苯分子上有 1~10 个数目不等的氯原子。20 世纪中期, PCBs 有着广泛的工业化应用, 其大多以混合物形式存在, 商品名称有氯化三联苯、PCBs 等。不同的 PCBs 混合物之间一般是用四位数字来区分的, 以提供每一种混合物的特定信息。一般来讲, 前两位数字表示联苯分子中的碳原子数目, 后两位数字表示 PCBs 混合物中的氯元素质量百分比含量。例如, 氯化三联苯 1242, 就表示联苯分子中的碳原子数目是 12, 混合物中氯原子质量百分比含量是 42%。一个例外是氯化三联苯 1016, 其混合物中氯原子质量百分比含量则是 41%。

PCBs 在自然环境中很难降解, 存留时间较长, 可以通过大气、水的输送而影响到区域环境和全球环境。PCBs 对脂肪具有强的亲和性, 进入生物体后, 容易在生物体脂肪层和肝脏等多脂肪的组织中堆积而几乎不被排出或降解, 进而通过食物链浓缩造成对人体的潜在危害, 产生积累性中毒, 严重影响人类健康。PCBs 能造成人体内分泌系统紊乱, 生殖和免疫系统破坏, 诱发癌症和神经性疾病等。PCBs 进入人体后, 初期症状为眼皮肿胀、手掌出汗、全身起红疹, 其后症状转为肝功能下降、全身肌肉疼痛, 咳嗽不止, 重者发生急性肝坏死、肝昏迷等, 以至死亡。食用 PCBs 污染了的水体中生长的鱼类、贝类等是导致人体健康遭受 PCBs 损害的主要途径, PCBs 还可通过皮肤吸收和呼吸系统吸入 (PCBs 蒸气和吸附了 PCBs 灰尘颗粒) 而对人体产生危害, 另外, 婴儿也可能通过母乳吸入, 遭受 PCBs 损害。1968 年, 震惊世界的日本九州爱知县米糠油事件就是由 PCBs 污染造成的。食用油厂在生产米糠油时, 混入了在脱臭工艺中使用的热载体 PCBs, 造成食物油污染。当时有 1200 多人因食用了这种受污染的食用油而中毒。据估计, 平均每个受害者身体内摄入了大约 2g PCBs。到 1973 年, 1200 位受害者中已经有 22 位死亡, 41% 的受害者患上了不同程度的恶性肿瘤。截止到 1978 年, 因 PCBs 中毒而死亡人数达百余人, 确诊患者累计达 1684 人。此外, 由于

被污染了的米糠油中的黑油被用作了饲料，还造成了数十万只家禽的死亡。1970年，美国在大鸥岛（Great Gull Island）上，首次调查了有关 PCBs 造成的环境污染，在受害的小海鸥身上观察到了很多明显反常特征，如羽毛脱落、鸟嘴畸形、四条腿等。另外，海鸟蛋的蛋壳与原来相比也明显变得非常薄、极易破碎。另外，日本群馬大学医学系鲤渊典之教授等通过实验证实，极低浓度的 PCBs 就能阻碍促进大脑发育的蛋白质合成，当向人体细胞加入的 PCBs 的浓度达到相当于每千克体重 $3\mu\text{g}$ 时，促进大脑发育的蛋白质的合成几乎完全停止，进而影响孩子的智力发育。

中国 PCBs 生产主要在 1965~1974 年，总产量约 10000t，其中，三氯联苯约 9000t、五氯联苯约 1000t。三氯联苯主要用于电力容器的浸渍剂，五氯联苯主要用于涂料的添加剂，此外还有一部分进口的含 PCBs 的专用变压器和电力容器。目前，这些电力设备基本退役。1980 年开始，我国对废弃的 PCBs 电力容器进行了处置，特别是国家环境保护总局（现为国家环境保护部）与能源局于 1991 年颁布了《防止含 PCBs 电力容器及其废物污染环境的规定》。促进了含 PCBs 电力容器的处置，处置方式大致有：a. 集中山洞储存，如北京延庆 PCBs 封存点（已处理），甘肃天水 PCBs 封存点；此类封存点封存年限设计为 20 年；b. 集中地下封存，如大连供电局 PCBs 封存点与浙江绍兴供电局封存点，设计封存年限为 20 年；c. 厂区内暂时封存，主要封存 PCBs 电容器、PCBs 变压器及 PCBs 油，一般用水泥墙封存在一个指定区域，封存所限不超过 3 年，但现在很多厂区封存时间已超过 3 年，其中 PCBs 一般用槽罐储存（钢制）。按照国家规定，这些下线的电力设备采用了集中封存的处置方式，但鉴于当时条件有限、储点简陋，部分封存点已发现有 PCBs 油的渗漏，严重威胁着当地人民的健康。

由于技术条件、资金投入等因素的制约，我国对 PCBs 的研究尚不系统。研究主要集中在水体或沉积物中 PCBs 的检测、污染现状、来源分析与污染治理等方面，PCBs 与环境介质的作用机理研究较少。近年来对 PCBs 在水、土、沉积物的环境化学行为研究增多，而污染源地区大气中 PCBs 的环境行为研究仍然很少。

在处理处置 PCBs 方法上主要采用封存填埋、高温焚烧、化学方法。根据我国有关规定，对 PCBs 超过 500mg/kg 的液体物质必须进行高温焚烧，而对含有相同浓度的固体废物应做填埋处理，对于浓度在 $50\sim 500\text{mg/kg}$ 的可根据实际情况进行深埋封存、高温焚烧、化学方法、生物方法等及其他一些热处理方法（超声波法、电弧法、等离子体电弧法等）。

封存填埋是一种暂时、延缓性的策略，环境风险较大。填埋场的设计、施工技术、检测技术、防渗材料的性能还有待于发展。目前全国范围内的 PCBs 封存数量及地点等情况不清楚，详细查明废弃、封存的含 PCBs 的电力设备并进行完善的管理将是我们面临的重要课题。焚烧法能快捷有效地处理高浓度 PCBs。但要求条件苛刻、成本高、易造成二次污染。因此，开发新型的焚烧装置和配套的尾气治理设备，寻找替代技术是关键。物理化学方法结合应用是目前前景看好的一种处理方法。但物理方法不能彻底降解 PCBs；化学法可彻底清除废物，适于处理集中或分散的各种浓度的 PCBs 废物，比较灵活，但处理工艺复杂、效率低。因此，如何改善处理技术、提高处理效率、降低处理成本是关键。光降解是适于与生物降解联合。寻找光降解与生物降解相结合的切入点、适宜的降解条件，使 PCBs 同系物可降解的范围增加、效率提高应成为研究的重点。微生物降解是最具潜力的方法。尽管微生物只能降解低浓度废物、速度较慢，但在土壤修复方面，其费用低、降解彻底、环境影响小。因

此,用它来修复污染土壤、底泥应成为今后的研究方向。

目前,我国在控制 PCBs 污染方面,增大了普查、监管力度,加强含有 PCBs 废物处置,但也存在一些问题。

(1) 相关法规

虽然我国对 PCBs 污染问题非常重视,自 1970 年开始就陆续下发了有关管理规定,如“停止生产 PCBs 的有关规定”;“含多氯联苯 (PCBs) 废物的暂存库和集中封存库设计规范”;“防止含多氯联苯 (PCBs) 电力装置及其废物污染环境的规定”;《含多氯联苯 (PCBs) 废物污染控制标准》(GB 13015—91);《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484—2001);《危险废物污染防治技术政策》等相关标准和法规,但是随着我国履约进程的深入,上述的法规和标准,还不能满足我国当前控制 PCBs 污染方面法律支持的需要。

(2) 管理现状

目前,我国绝大部分的含 PCBs 电力设备已经下线,按照当时的规定进行了填埋封存,封存方式有:a. 铁箱封存存放于企业厂区内、库房内;b. 钢筋混凝土封闭埋于山中(山坡上、山沟边坡处);c. 利用废弃防空洞密封封存;d. 一个或三个一组用水泥浇灌密封后置于固定场所(废弃干井、库内、山洞内);e. 企业自行建房保存,或在原变电所内保存。但是,部分地区新的环境问题日趋暴露,对环境安全和人类健康造成新的威胁。如:a. 随着时间的推移和管理人员的变动,封存数量和地点日趋不详,将导致我国彻底销毁 PCBs 污染物的期限延长;b. 许多封存点已经超过封存年限,发生了泄漏,扩大了污染范围,使封存区环境本底含量增加;c. 有的封存点被埋在深沟下几十米深,有的封存点上建起了楼房,增加了回取难度和成本;d. 企业自行管理的电力设备发生泄漏或爆炸,产生新的污染;e. 没有形成规范性的申报、登记、清理、包装、运输等处理程序,一些拥有 PCBs 废物的业主,不能有效地制订处理处置计划,只是在出现事故、泄漏或急需动迁、占用土地时才急于申报,要求处置。

随着时间的推移,PCBs 污染范围逐步扩大,导致处置资金压力增大,主要表现在企业对逐步增加的高额处置费用没有心理准备,也就没有安排资金计划;对经济欠发达地区的企业或废物产生者来说尤为突出。

(3) 政策及技术支持

我国目前在危险废物管理方面已经出台了多项技术政策,但针对 PCBs 特殊的理化性质和存在状态,在 PCBs 污染的清理、运输、储存、处置、事故应急等方面还没有形成一套完整的有针对性的技术支持体系,在实际工作中可操作性差,效果不理想。此外,对污染源取走后的土壤 PCBs 浓度低于 50mg/kg,仍没有达到国外相应的环境质量标准要求,目前还没有切实有效的技术对土壤进行恢复。

针对 PCBs 污染控制实践中出现的新问题,提出以下四方面对策。

① 法规体系方面

a. 尽快编制颁布适合我国特点的《多氯联苯 (PCBs) 污染控制综合标准》、《多氯联苯 (PCBs) 环境质量标准》,明确规定不同水环境、大气环境、土壤环境中 PCBs 污染控制标准和环境质量标准;PCBs 污染源清理后的验收标准与技术规范。

b. “多氯联苯 (PCBs) 清运技术导则”尽快发布实施。

② 管理制度方面

a. 针对不同污染类型,不同处理规模,严格履行污染评估程序,制定详细的污染评估

审查程序，制定完善的 PCBs 污染场地清理、回取、包装、运输、处置技术规范。

b. 处置单位严格按照国家环保总局于 2006 年 10 月 27 日下发的《危险废物经营许可证》要求，规范运作，严格管理，避免二次污染发生，为我国的 PCBs 集中处置做好示范。

c. 建立规范的监督监测制度，责成有资质的监测部门定期对各地区 PCBs 的存放点进行环境监测，并上报国家环保部备案。

d. 各地环保部门针对已经泄漏的封存点及时制订评估、回取、处置计划，有步骤、有计划地消除 PCBs 对该地区的污染。

③ 技术支持方面

a. 完善对 PCBs 污染的清理、运输、储存、处置技术支持体系。

b. 制定一套完整的有针对性的 PCBs 污染事故应急预案和快速反应决策系统。

c. 开发土壤修复技术和生态修复技术，恢复 PCBs 污染场地的植被、生态恢复系统。

④ 资金支持方面

a. 完善收费标准和收费制度。

b. 针对自主处置的、被动处置的、无归属权等不同处置类型的业主，分别制定奖励性、处罚性、专项性等不同收费政策，不同收费标准或不同的补偿措施。

c. 针对 PCBs 等 POPs 污染场地应建立国家监测网络，设立中央环保专项修复资金。条件有限、储点简陋，部分封存点已发现有 PCBs 油的渗漏，严重威胁着当地人民的健康。

1.1.2.3 多环芳烃类

多环芳烃 (PAHs) 是指由 2 个或 2 个以上的芳香环稠和在一起构成的一系列有机物。PAHs 的基本结构单位是苯环，苯环的数目和连接方式的不同引起分子量、分子结构变化，进而导致了某些不同的物理化学性质。PAHs 具有致诱变性，且结构稳定，生物难降解。1979 年，美国国家环境保护署 (USEPA) 首先公布 129 种优先监测污染物，其中，PAHs 有 16 种。而后欧洲将 6 种 PAHs (荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[g,h,i]芘和茚并[1,2,3-cd]芘) 作为目标污染物，我国国家环境保护部也将 7 种 PAHs 列入环境优先污染物黑名单。

PAHs 大多是由化石燃料 (如煤、石油、木材等) 燃烧时产生的。环境 PAHs 的自然源包括火山爆发、森林植被和灌木丛燃烧以及细菌对动物、植物的生化作用等。但是，人为活动特别是化石燃料的燃烧是环境 PAHs 的主要来源，包括：a. 石油化工厂、焦化厂、炼油厂等工业企业，向大气和水体排放 PAHs；b. 柴油机、汽油发动机工作时，由于燃料不完全燃烧产生 PAHs；c. 修建公路加热沥青时排放的沥青烟气，含有大量的 PAHs；d. 露天焚烧废旧轮胎、塑料及城市垃圾时排放的 PAHs；e. 锅炉燃烧、家庭小炉灶燃烧时排放的 PAHs、香烟烟雾中含有多种 PAHs，用木炭烧烤肉制品时，排放的烟气和食品中都产生大量的 PAHs；f. 家庭装修中，黏合木质材料的胶中含有 PAHs。因此，近 100~150 年来，土壤 PAHs 的浓度在不断增加，尤其是城市地区。严重污染区 PAHs 的存在与下列工业行为有关：化石燃料的汽化和液化；利用化石燃料生产热和电；焦炭生产；催化裂解；炭黑的生产和应用；煤焦油的生产和应用；原油及其衍生物的精炼和分馏；木材的保护性处理和防腐剂生产；石油储存、转运、处理与应用；废物倾倒和垃圾填埋；露天燃烧 (垃圾、轮胎、塑料等) 和焚化过程等 (见图 1-1)。