

环境污染物分析

主 编 侯晓虹
副主编 梁 宁
许 良

中国建材工业出版社

普通高等院校环境科学与工程类系列规划教材

环境污染物分析

主 编 侯晓虹

副主编 梁 宁 许 良

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

环境污染物分析/侯晓虹主编. —北京: 中国建材工业出版社, 2017. 1

普通高等院校环境科学与工程类系列规划教材
ISBN 978-7-5160-1719-7

I. ①环… II. ①侯… III. ①环境污染-污染物分析-高等学校-教材 IV. ①X132

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 284701 号

内 容 简 介

本书从环境污染物分析的需要出发, 以我国现行环境分析标准方法为指导, 系统地介绍了环境污染物分析的基本理论和具体方法, 并且列举了典型污染物分析实例。本书注重先进理论与应用性相结合, 内容丰富, 取材新颖, 突出了科学性、系统性、实用性和前瞻性。

全书共分为 9 章。第 1 章绪论, 论述了环境污染物及其来源、种类和性质, 环境污染物分析的发展趋势与特点; 第 2 章和第 3 章分别详细介绍了样品前处理和仪器分析技术; 第 4 章阐述了环境污染物分析的质量保证与质量控制体系; 第 5 章至第 9 章就不同环境介质(水、大气、土壤和固体废物、食品和化妆品、生物样品)中典型污染物的分析方法进行了详尽的阐述。

本书可作为普通高等学校环境科学类专业本科生和研究生环境分析课程的教材, 同时也可作为分析化学、环境工程等专业相关课程的教学用书, 以及作为相关专业领域的科研人员、工程技术人员和管理人员的参考用书。本书配有电子课件, 可登录我社网站免费下载。

环境污染物分析

主 编 侯晓虹

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京雁林吉兆印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 25.5

字 数: 630 千字

版 次: 2017 年 1 月第 1 版

印 次: 2017 年 1 月第 1 次

定 价: 66.80 元

本社网址: www.jccbs.com 微信公众号: zgjcgycbs

本书如出现印装质量问题, 由我社网络直销部负责调换。联系电话: (010) 88386906

前言

随着我国社会经济的高速发展,经各种途径排放的环境污染物不断增加,呈现多元化和复杂化趋势。为评价环境污染物影响,需要准确分析各种环境介质样品(如水、大气、土壤、固体废物、食品、化妆品、生物样品)中污染物的种类、浓度和形态。现有环境监测的常规检测项目虽已配套标准分析方法和质控方法,但针对不断涌现的新型污染物,分析方法储备明显不足,制约了新型污染物的监测和环境化学行为的研究,而如何建立新型污染物的分析方法成为环境污染物分析化学的重要任务。新型污染物以痕量或超痕量水平存在于各种复杂的环境介质中,既需要提取、分离、富集、净化等样品前处理方法,也需要定性、定量等检测手段,在严格的质量控制和质量保证下,才能完成对污染物的分析检测工作。这样,环境污染物分析成为环境科学研究的起点,可为环境监测新标准方法提供技术保障。因此,编写全面系统介绍环境污染物分析的基本原理、新方法和新技术的教材具有现实意义。

本教材在原有校内教材的基础上,极大程度上更新了编写内容,注重先进方法的理论性与应用性相结合。在教材内容编排上,有以下几个突出特点:全面介绍了样品前处理方法,既包括提取富集,也包括衍生化净化,既有传统的方法,也介绍了液-液微萃取等新型技术,力求这些方法能满足几乎所有环境介质样品;详细介绍了分析方法的质量控制和质量保证,确保痕量分析结果的准确性和可信性;在内容编排上,充分考虑环境介质的多样性和复杂性,兼顾目标分析物的典型性和新颖性,选择我国、美国和加拿大最新的环境标准方法,力求选用本教材介绍的前处理和分析方法,体现方法先进性、介质和目标物

多样性、方法不重复的想法；在环境介质样品选择上，除了有水、大气、土壤和固体废物外，还包括食品和化妆品，以及生物样品，因为食品和化妆品安全与人类健康息息相关，环境科学研究的前沿正朝着体内污染物分析的方向发展，因此，有必要教授食品、化妆品和生物样品的采样和分析方法；充分体现编者的专业特长，介绍了药品和个人护理用品（PPCPs）这一新型污染物、残留药物分析、中药材污染物分析、生物样品采样和分析等内容。

在编写过程中，注重理论性和实用性的统一，内容完整，模块清晰，简明易懂，引入大量的具体实例，加深读者对内容的理解。同时每章附有一定数量的思考题，便于读者把握学习重点。

本教材由沈阳药科大学侯晓虹主编，内蒙古民族大学许良、哈尔滨工业大学马万里、辽宁大学庄晓虹、沈阳药科大学梁宁和王婷参加编写。其中第1、2章由侯晓虹编写，第3章由许良编写，第4、6章由马万里编写，第5章由庄晓虹编写，第7、9章由梁宁编写，第8章由王婷编写。教材中引用了许多国内外相关文献和资料，在此谨向这些作者表示感谢。在参考文献中可能由于疏漏未能全部列出，对此表示深深的歉意。

在教材编撰过程中，由于内容涉及广泛，且限于编者水平，缺点和不足在所难免，敬请专家、读者批评指正。

编者

2017年1月

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 环境污染物	1
1.1.1 环境、环境问题和环境污染	1
1.1.2 环境污染物及其来源、种类和性质	2
1.1.3 持久性有机污染物	5
1.1.4 药品和个人护理用品	13
1.2 环境污染物分析的发展趋势与特点	17
1.2.1 环境污染物分析的学科属性与发展趋势	17
1.2.2 环境污染物分析的步骤和特点	19
习题与思考题	22
第 2 章 样品前处理	23
2.1 概 述	23
2.1.1 样品前处理的必要性	23
2.1.2 样品前处理的基本原则	24
2.1.3 样品前处理的评价指标	24
2.2 样品前处理方法	25
2.2.1 溶剂萃取法	25
2.2.2 液相微萃取法	34
2.2.3 固相萃取法	41
2.2.4 固相微萃取法	49
2.2.5 搅拌棒吸附萃取法	53
2.2.6 超临界流体萃取法	56
2.2.7 加速溶剂萃取法	59
2.2.8 微波萃取法	60
2.2.9 金属元素分析前处理技术	62
2.2.10 衍生化技术	66
2.2.11 顶空、吹扫捕集和热解析技术	70
2.2.12 样品净化技术	76
习题与思考题	79
第 3 章 仪器分析	80
3.1 概 述	80
3.1.1 仪器分析的必要性	80

3.1.2 仪器分析的特点与发展趋势	80
3.2 光谱分析	82
3.2.1 紫外-可见分光光度法	82
3.2.2 荧光分光光度法	84
3.2.3 原子吸收光谱法	88
3.2.4 原子发射光谱法	92
3.3 色谱分析	99
3.3.1 气相色谱法	99
3.3.2 高效液相色谱法	111
3.3.3 离子色谱法	117
3.4 联用技术	123
3.4.1 电感耦合等离子体质谱联用技术	123
3.4.2 色谱-质谱联用技术	125
习题与思考题	131

第4章 环境污染物分析的质量保证与质量控制

4.1 概述	132
4.1.1 环境污染物分析的发展过程	132
4.1.2 痕量分析的概况	133
4.1.3 质量保证和质量控制的概念	133
4.2 准备阶段与采样阶段的质量保证和质量控制	134
4.2.1 准备阶段的质量保证和质量控制	134
4.2.2 采样阶段的质量保证和质量控制	135
4.3 样品处理与检测过程的质量保证和质量控制	137
4.3.1 概述	137
4.3.2 样品处理方法与检测方法的评价指标	138
4.3.3 仪器选择的质量保证与质量控制	140
4.3.4 样品处理与检测过程的质量控制措施	141
4.4 数据处理与检测报告的质量保证和质量控制	144
4.4.1 概述	144
4.4.2 数据处理的质量保证和质量控制	144
4.4.3 检测报告的质量保证和质量控制	150
习题与思考题	150

第5章 水环境中典型污染物分析

5.1 概述	151
5.1.1 水环境中污染物的特点	151
5.1.2 水中优先控制污染物	152
5.2 水样品的采集与保存	154
5.2.1 监测断面和采样点的布设	154
5.2.2 采样频率和采样量	155
5.2.3 样品的采集方法	157
5.2.4 采样仪器	158

5.2.5 水样的运输与保存	159
5.3 水中典型污染物的分析	161
5.3.1 水中硝基苯类污染物的分析	161
5.3.2 水中酚类化合物的分析	170
5.3.3 水中抗生素类药物的分析	180
5.3.4 水中 65 种元素的分析	184
5.3.5 水中有机氯农药和氯苯类化合物的分析	188
5.3.6 水中挥发性有机物的分析	194
习题与思考题	199

第 6 章 大气中典型污染物分析

6.1 概 述	200
6.1.1 大气污染物的种类	202
6.1.2 大气污染物的时空分布特征	203
6.1.3 大气中污染物浓度表示方法	204
6.2 大气样品的采集与保存	205
6.2.1 大气采样点的布设方法	205
6.2.2 大气样品的采集时间和频率	207
6.2.3 大气样品的采集方法	209
6.2.4 大气样品的保存方法	211
6.3 有机污染物的空气采样器	212
6.3.1 主动采样器	212
6.3.2 被动采样器	215
6.4 大气中典型污染物的分析	216
6.4.1 大气中多氯联苯的分析	216
6.4.2 大气中多环芳烃的分析	223
6.4.3 大气中二噁英的分析	228
6.4.4 大气中醛酮类污染物的分析	235
6.4.5 大气中酚类污染物的分析	238
6.4.6 室内灰尘中多溴联苯醚的分析	241
习题与思考题	246

第 7 章 土壤和固体废物中典型污染物的分析

7.1 概 述	247
7.1.1 土壤污染的特点	248
7.1.2 固体废物污染的特点	248
7.1.3 土壤污染的类型	249
7.2 土壤和固体废物的采集与保存	251
7.2.1 土壤样品的采集、制备和保存	251
7.2.2 固体废物的采集和制备	253
7.2.3 沉积物样品的采集与制备	256
7.3 土壤和固体废物中典型污染物的分析	256
7.3.1 土壤和沉积物中多氯联苯的分析	256
7.3.2 土壤和沉积物中二噁英类物质的分析	263

7.3.3 土壤和沉积物中多环芳烃的分析	274
7.3.4 固体废物中挥发性卤代烃的分析	281
7.3.5 固体废物中汞、砷、硒、铋、锑的分析	288
习题与思考题	293

第8章 食品和化妆品中典型污染物分析

8.1 概 述	294
8.1.1 食品与食品安全	294
8.1.2 食品污染的特点	295
8.1.3 化妆品与化妆品安全	299
8.1.4 化妆品污染的特点	300
8.2 食品和化妆品样品的采集与保存	302
8.2.1 食品样品的采集与保存	303
8.2.2 化妆品样品的采集与保存	306
8.3 食品和化妆品中典型污染物的分析	308
8.3.1 动物源性食品中残留抗生素的分析	308
8.3.2 水果蔬菜中残留农药的分析	313
8.3.3 奶粉中雌激素的分析	316
8.3.4 茶叶中农药的分析	320
8.3.5 食品中铬的分析	324
8.3.6 食品中氨基甲酸乙酯的分析	327
8.3.7 化妆品中邻苯二甲酸酯类污染物的分析	329
习题与思考题	337

第9章 生物样品中典型污染物分析

9.1 概 述	338
9.1.1 生物体受污染的途径	338
9.1.2 污染物在生物体内的迁移	341
9.1.3 生物监测在预防医学中的应用	343
9.2 生物样品的采集与制备	350
9.2.1 植物样品的采集与制备	350
9.2.2 动物样品的采集与制备	352
9.3 生物样品中典型污染物的分析	361
9.3.1 中药材中重金属的分析	361
9.3.2 中药材中残留农药的分析	363
9.3.3 牛奶、母乳中全氟化合物的分析	384
9.3.4 生物样品中单乙酰吗啡、吗啡和可待因的分析	386
9.3.5 生物样品中巴比妥类药物的分析	391
9.3.6 血、尿中乙醇、甲醇、正丙醇、乙醛、丙酮、异丙醇、正丁醇、 异戊醇的分析	394
习题与思考题	395

参考文献

第 1 章 绪 论

学 习 提 示

了解环境问题和环境污染；熟悉环境污染物及其来源、种类、性质；理解环境污染物分析的学科属性、特点和一般步骤；掌握持久性有机物污染物、药品和个人护理用品等新兴污染物的种类和性质。本章学习共需要 2 学时。

1.1 环境污染物

1.1.1 环境、环境问题和环境污染

1. 环境

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，地球是人类活动的唯一场所。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 11km 的海洋和高度不到 9km 的大陆表面，以及海平面之上 12km 之内的大气层。这与地球的半径 6378km 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。2015 年 1 月 1 日开始施行的《中华人民共和国环境保护法》明确指出：“本法所称环境，是指影响人类生存和发展的各种天然的和经过人工改造的自然因素的总体，包括大气、水、海洋、土地、矿藏、森林、草原、湿地、野生生物、自然遗迹、人文遗迹、自然保护区、风景名胜区、城市和乡村等。”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。

2. 环境问题

人类从环境中获取物质和能量，主要表现为人们开发利用各种自然资源。当这种开发活动过度、超过环境本身的调节作用和缓冲能力时，便会导致环境结构和组成的变化及生态功能的下降，对人类及其他生物的正常生存与发展造成影响和破坏，这样的问题统称为环境问题。

环境问题大致分为两类：（1）由自然力引起的原生环境问题，也称为第一环境问题，如火山喷发、地震、洪涝、干旱、滑坡等引起的环境问题；（2）由人类的生产和生活活动引起的次生环境问题，也称为第二环境问题。次生环境问题包括生态破坏、环境污染等。

环境问题是随着人类社会和经济的发展而出现的。近代环境问题始于工业革命时期，这一阶段的环境问题与工业和城市同步发展。先是由于人口和工业密集，燃煤和燃油量剧增，发达国家城市饱受空气污染之苦，后来又出现日益严重的水污染和垃圾污染，工业废气、汽

车尾气更是加剧了污染的程度，酿成了不少震惊世界的公害事件。20 世纪 80 年代又发生了一些突发性公害事故，如印度博帕尔毒气泄漏和前苏联切尔诺贝利核泄漏等。

当代环境问题被公认是从英国科学家 1985 年发现南极上空出现“臭氧洞”开始的。这一阶段环境问题的特征是全球范围内出现了不利于人类生存和发展的征兆。目前，这些征兆集中在酸雨、臭氧层破坏和全球变暖三大全球性大气环境问题上。环境问题是整个地球在遭到人类掠夺性开发后发生的系统性病变，严重削弱了自然环境对人类社会生存发展的支撑能力，已经危及全人类的生存和发展。在现阶段，环境污染问题是环境问题最突出、最集中的表现。

3. 环境污染

环境污染是指人类活动的副产品和废弃物进入环境后，对生态系统产生的一系列扰乱和侵害，使环境质量恶化，并对人或其他生物的健康产生危害的现象。

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

1. 1. 2 环境污染物及其来源、种类和性质

1. 环境污染物

环境污染物是指进入环境后使环境的正常组成和性质发生直接或间接有害于人类的变化物质。主要是人类生产和生活活动中产生的各种化学物质，也有自然界释放的物质，如火山爆发喷射出的气体、尘埃等。

2. 环境污染物的来源

环境污染物按污染类型可分为大气污染物、水体污染物、土壤污染物和生物污染物等；按污染物的形态可分为气体污染物、液体污染物和固体污染物等；按污染物的性质可分为化学污染物、物理污染物和生物污染物等；按污染物产生的原因可分为生产污染物、生活污染物和卫生保健机构污染物。其中，生产污染物主要考虑工业污染、交通污染、农村面源污染等；生活污染物主要来源于洗涤、粪便污水等。大多数污染物是以散逸至大气、排泄至水体或在土壤表面堆积和填埋的方式进入环境的。

按污染物扩散方式，污染源一般有三种：（1）点（污染）源，即污染物集中排放，如工厂烟囱或污水排放口；（2）线（污染）源，即污染物连续移动地排放，如行驶中的汽车尾气排放；（3）面（污染）源，即污染物分散排放，如农田径流和灌溉排水、降雨对大气的淋洗等。

按污染源的存在形式，污染源可分为固定源和移动源；按污染物排放的时间，污染源可分为连续源、间断源和瞬时源。

3. 环境污染物的种类

从本质上看，大多数环境问题是环境污染特别是化学物质的污染引起的。环境化学污染物形态各异，种类繁多，对生态环境和人类健康产生了严重的危害。其中备受关注的的是以持久性有机污染物和环境激素等为主的持久性有毒物质。

对环境产生危害的化学污染物可概括为九类：

（1）单质

包括铅、镉、铬、汞等重金属和砷等准金属，卤素、臭氧、黄磷等非金属。

(2) 无机物

包括氰化物、碳氧化物、氮氧化物、卤化氢、卤素（互化）物、次氯酸及其盐、无机硅化合物、无机磷化合物、无机硫化合物等。

(3) 有机烃化合物

包括烷烃、不饱和烃、芳烃、多环芳烃等。

(4) 金属、准金属有机化合物

如四乙基铅、羰基镍、二苯铬、三丁基锡等。

(5) 含氧有机化合物

包括环氧乙烷、醚、醇、酮、醛、有机酸、酯、酚类化合物，如壬基酚聚氧乙烯醚、双酚 A 等。

(6) 含氮有机化合物

包括胺、腈、硝基甲烷、硝基苯、三硝基甲苯、亚硝胺、涕灭威等。

(7) 有机卤化物

包括四氯化碳、脂肪烃、饱和和不饱和卤化物、卤代芳烃、氯代苯酚、多氯联苯、氯代二噁英、有机氯农药类等。

(8) 有机硫化合物

如烷基硫化物、硫醇、巯基甲烷、二甲砷、硫酸二甲酯等。

(9) 有机磷化合物

主要是磷酸酯类化合物，如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三邻甲苯酯、焦磷酸四乙酯、有机磷农药、有机磷军用毒气等。

随着环境的恶化和研究工作的不断深入，近年来出现了一些受到广泛关注的化学污染物，如：

(1) 砷

主要来自天然源的释放，以多种有毒形态存在，低剂量长期暴露可引起人体癌症。2001 年美国环保局（Environmental Protection Agency, EPA）将饮用水中砷的最大允许浓度从 $50\mu\text{g/L}$ 降低到 $10\mu\text{g/L}$ ，砷污染重新成为研究重点。

(2) 有机锡

丁基锡和苯基锡分别被用作船舶的防污漆和聚氯乙烯塑料的热稳定剂，其毒性对海洋生态产生严重影响。研究表明，有机锡对海洋螺类产生内分泌干扰作用。

(3) 药物

包括人类和畜禽使用的各种激素、抗生素等药物残留，通过生物体排入环境，不能被城市污水处理设备完全去除，这类污染物只需极低剂量就可以产生生物活性。

(4) 持久性有机污染物

是一类难以通过物理、化学或生物途径被降解的有机化合物，具有低水溶性、高脂溶性、半挥发性和难降解性，会在较长时间内存在于环境介质中，并在环境介质之间跨界面迁移，从而具有污染范围大、持续时间长的特点。

(5) 环境激素

即雌激素，亦称为环境荷尔蒙或环境内分泌干扰物、内分泌干扰物。环境激素干扰动物的内分泌系统，影响正常的生殖发育，包括排入环境的天然动植物激素、药物激素和具有内分泌干扰作用的多种化学合成物质。

(6) 藻毒素

由蓝绿藻等藻类产生，是神经毒素或肝毒素。“水华”暴发时，产生大量的微囊藻毒素等藻毒素，使鱼类、贝类和其他动物死亡，并污染人类饮用水，属于生物污染物。

(7) 甲基叔丁基醚

汽油添加剂，是全球生产量较大的工业化学品之一，随汽油储罐的泄漏或船舶燃料排放进入环境中。它具有显著的水溶性而又难以生物降解，易污染地下水和地表水。

(8) 多溴二苯醚

作为阻燃剂，通常被用在包括计算机在内的电子信息产品的印制电路板、连接器、塑料外壳中，表现出与二噁英类物质相类似的生物活性。它是一种持久性有机污染物。

(9) 表面活性剂及其代谢物

是普遍的水体污染物之一。纺织染整中使用的非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚及其代谢物壬基酚是其代表物之一。壬基酚聚氧乙烯醚对水生生态系统中的各级生物都有一定的急性毒性，壬基酚具有内分泌干扰活性。

(10) 饮用水消毒副产物

用卤素及其化合物消毒废水或饮用水，产生三卤甲烷等一系列含卤素的有机副产物，其中一些具有细胞毒性、遗传毒性和致癌作用。

4. 环境污染物的性质

(1) 自然性

生活在自然环境中的人类与自然界有着十分密切的内在联系。研究表明，人体血液中含有 60 多种元素，其含量与地壳中的丰度极相似，因此，人类不能孤立地分析环境污染问题。区别污染物的自然或人工属性，有助于估计其对人体的潜在危害。

(2) 毒性

环境污染物大多具有毒性，有的具有“三致”（致畸、致癌、致突变）作用。决定毒性强弱的主要因素是污染物的性质、含量、形态和污染物共存时的相互作用。

(3) 扩散性

扩散性是指污染物进入环境后，随水和空气流动被稀释扩散的速度大小和迁移规律。在不同的空间位置，污染物的浓度和强度分布随时间的变化而不同。因此，环境污染物浓度范围极宽，从污染源到环境质量，本底值浓度可在千分之几至千亿分之几，甚至更低。

(4) 活性和持久性

活性和持久性是指污染物在环境中的稳定程度和危害的持续时间，例如硫化氢易被氧化成二氧化硫而很快从空气中消逝；水体底泥中的汞 10~100 年才变成甲基汞等。活性高的污染物，在环境中易转化成毒性更强的污染物。

(5) 生物可分解性

有些污染物能被生物吸收、利用并分解，生成无害的稳定化合物。多数有机物都有被生物分解的可能性，但有的却很难被分解，属难降解有机物。

(6) 生物累积性

有些污染物可通过食物链在人体或生物体内逐渐累积、富集，从而引起病变发生，产生危害，例如水俣病即是甲基汞通过食物链在人体内累积引起的。

(7) 综合效应

多种环境污染物同时存在时，对人和生物体的相互作用非常复杂。一般有四种情况：单

独作用、加和作用、相乘作用和拮抗作用,其中最重要的是相乘作用和拮抗作用。前者是指混合污染物对机体的危害比个别污染物的简单相加更严重;后者是指污染物共存时反而使毒害作用相互削弱或抵消。

5. 优先控制污染物

世界上已知的化学物质达千万种之多,而进入环境的化学物质达十多万种。由于环境污染物种类繁多,不管出于何种控制目的,人们不可能也没有必要对每一种污染物都制订标准进行监测,只能将潜在危险性大、在环境中出现频率高、残留高、有成熟监测方法、样品有广泛代表性的污染物确定为优先监测目标,实施优先监测,这些优先选择的污染物称为优先污染物(Priority Pollutants)。对优先污染物进行的监测被称为优先监测。

美国是最早开展优先监测的国家。1976年,美国环境保护局在《清洁水法》中公布了129种优先控制污染物,其中包括114种有机化合物、15种无机重金属及其化合物。后又提出了43种空气优先污染物名单。1986年,日本环境厅公布了1974~1985年对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,有机氯化物占的比例最大。1985年,前苏联卫生部门公布了561种有机污染物在水中的极限允许浓度。1975年,欧洲共同体公布了环境污染物“黑名单”和“灰名单”。“黑名单”包括有机卤化物、有机磷化合物、有机锡化合物、水中或水环境介质中显示致癌活性的物质、汞及其化合物、镉及其化合物、油类和来自石油的烃类等八类物质。

我国的优先污染物“黑名单”中,共有14类、68种。其中有机物12类、58种,占总数的85.3%,包括10种卤代烃类、6种苯系物、4种氯代苯类、多氯联苯、6种酚类、6种硝基苯、4种苯胺、7种多环芳烃、3种酞酸酯、8种农药、丙烯腈、2种亚硝胺。另外,还有氰化物和9种重金属及其化合物。

因受各种因素限制,在一定阶段确定的优先污染物只能反映当时的生产与科学技术发展水平。随着生产的发展和科学技术的进步,各国的优先污染物“黑名单”可能发生变化。另外,在优先污染物中,许多痕量有毒有机物对化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)、生化需氧量(Biochemical Oxygen Demand, BOD)、总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)等综合指标贡献极小,但危害极大,说明综合指标并不能充分反映有机物污染状况。

1.1.3 持久性有机污染物

1. 定义及属性

(1) 定义

持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)是指在环境中难以通过化学、生物学和光解等途径发生降解,可在环境中持久性存在,并且具有长距离迁移能力,可在人和动物组织内累积,同时对人体健康和环境具有潜在危险或显著不利影响的一系列化合物。许多POPs是目前在用的或曾经用过的有机氯农药,还有一些是工业生产和使用的阻燃剂、增塑剂和表面活性剂等,也有一部分是人类工业生产活动或燃烧过程非故意产生的化合物或副产物。

1995年5月,联合国环境规划署管理委员会决定对持久性有机污染物进行调查,调查对象包括最初的12种POPs,也称“肮脏的一打儿”,包括艾氏剂、氯丹、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯苯、灭蚁灵、毒杀芬、多氯联苯、多氯二苯并-对-二噁英和多氯

二苯并呋喃。为了推动 POPs 的淘汰和削减、保护人类健康和环境免受 POPs 的危害，在联合国环境规划署的主持下，国际社会于 2001 年 5 月 23 日在瑞典首都斯德哥尔摩共同缔结了一个专门环境公约，其全称是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（以后简称 POPs 公约），以限制或禁止生产和使用以上 12 种 POPs。公约已于 2004 年 5 月 17 日正式在全球生效。截至 2005 年 5 月，已有 151 个国家或组织签署了 POPs 公约，其中有 98 个国家或组织已正式批准了该公约。我国是 POPs 公约的正式缔约方，是首批签署 POPs 公约的国家之一。2004 年 11 月 11 日，公约已正式对我国生效。

以 POPs 公约附件 D 中列出的筛选标准，自 2009 年起又有 11 种新的 POPs 被正式列入公约附件 A、B 或 C。它们包括 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、林丹、五氯苯、十氯酮、硫丹、六溴联苯、四溴联苯醚和五溴联苯醚、六溴联苯醚和七溴联苯醚、全氟辛烷磺酸及其盐类、六溴环十二烷。同时，6 种工业品，如短链氯化石蜡、多氯萘、五氯苯酚及其盐类和酯类、六氯丁二烯、十溴二苯醚和三氯杀螨醇，根据 POPs 公约附件 E 的要求编制了相应的风险简介报告。另外，溴代二噁英、溴氯混合二噁英、得克隆、十溴二苯乙烷、卤代多环芳烃也被发现具有 POPs 的属性，有可能在近期内成为新的拟增列 POPs。

(2) 属性

POPs 具有低水溶性，通常是卤代化合物。在 POPs 公约中，对持久性的规定为：① 表明该化学品在水中的半衰期大于 2 个月或在土壤中的半衰期大于 6 个月或在沉积物中的半衰期大于 6 个月的证据；② 该化学品具有其他高度持久、足以有理由考虑将之列入本公约适用范围的证据。

POPs 具有较高的脂溶性，因而易于通过生物细胞的磷脂膜，并在生物体内的脂肪中累积。在 POPs 公约中，对生物累积性的规定为：① 表明该化学品在水生物种中的生物浓缩系数或生物积累系数大于 5000。或如无生物浓缩系数和生物积累系数数据， $\lg K_{ow}$ 值大于 5 的证据；② 表明该化学品有令人关注的其他原因的证据，例如在其他物种中的生物积累系数值较高，或具有剧毒性或生态剧毒性；③ 生物区系的监测数据显示，该化学品所具有的生物积累潜力足以有理由考虑将其列入本公约的适用范围。

POPs 具有半挥发性，众多的研究表明，POPs 能够从其排放源长距离迁移到很远的地方。一方面，POPs 能通过“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”通过气相传播；另一方面，POPs 也能吸附在大气细颗粒物上通过风和云传输，通过河流和洋流水相传输，或通过食物链累积经迁徙物种远距离传播。POPs 的半挥发性意味着其能在温度较高的热带和亚热带地区挥发，而在寒温带或两极地区冷凝沉降；并且也解释了为什么一地区对 POPs 生产、使用和排放进行严格控制后其环境存量并没有明显下降，甚至有所增加。POPs 公约中，对生物累积性的规定为：① 在远离其排放源的地点测得的该化学品的浓度可引起潜在的关注；② 监测数据显示，该化学品具有向一接受环境转移的潜力，且可能已通过空气、水或迁徙物种进行远距离环境迁移；③ 环境际遇特性和（或）模型结果显示，该化学品具有通过空气、水或迁徙物种进行远距离环境迁移的潜在能力，以及转移到远离物质排放源地点的某一接受环境的潜在能力。

POPs 具有较高的毒性，其对人体健康和生态环境有不利影响，并且影响是多方面的、复杂的。绝大多数 POPs 不仅具有致癌、致畸、致突变效应（“三致”效应），而且有内分泌干扰作用，可对生殖系统、免疫系统、神经系统等产生毒性，是生殖障碍、出生缺陷、发育异常、代谢紊乱以及某些恶性肿瘤发病率增加的潜在原因之一。在 POPs 公约中，对不利影

响的规定为：① 表明其对人类健康或对环境产生不利影响，因而有理由将之列入本公约适用范围的证据；② 表明其可能会对人类健康或对环境造成损害的毒性或生态毒性数据。

2. POPs 的分类和理化性质

(1) 有机氯农药类

有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs) 是一种典型的、在环境中广泛存在的持久性有机污染物。首批列入 POPs 公约严格禁止或限制使用的 12 种 POPs 中有 9 种是有机氯农药，包括艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕、七氯、氯丹、灭蚁灵、六氯苯、毒杀芬。2009 年增补 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、林丹、五氯苯和十氯酮 5 种农药进入 POPs 名录，2011 年新增硫丹。尽管有机氯农药自 20 世纪 70 年代初在全球范围内陆续被禁用，但由于其稳定的化学性质及生物富集性，能释放到各种环境介质中长期存在，对人类健康和生态环境均存在严重的危害。

典型有机氯农药的分子结构如图 1-1 所示。

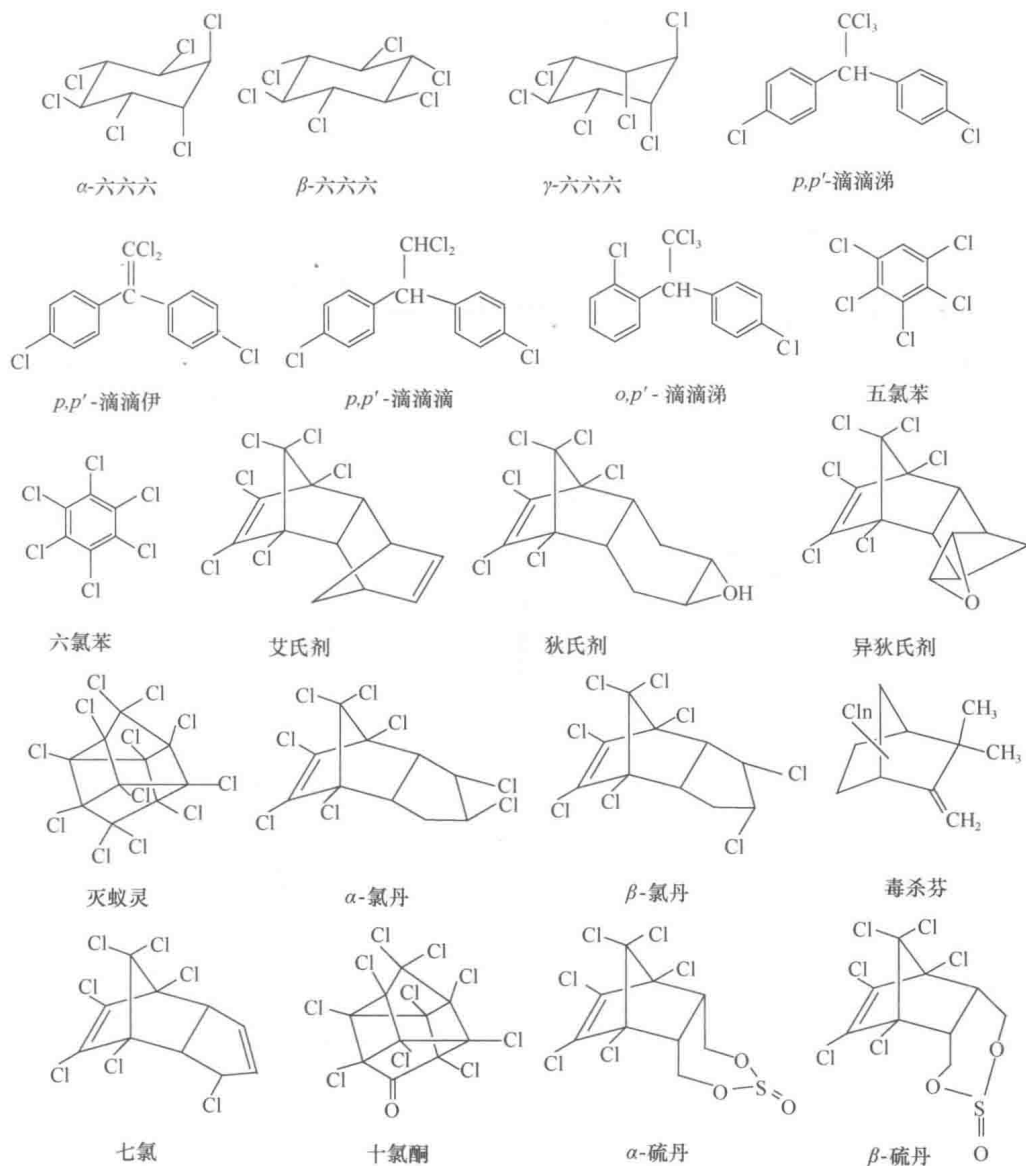


图 1-1 有机氯农药的结构式

① 六六六 (HCH 或 BHC) 即六氯环己烷, 为白色或灰白色颗粒固体或粉末, 能耐高温和酸性环境, 但遇碱则容易分解, 触之有滑腻感, 有刺激性臭味, 并有挥发性。六六六有 8 种不同的异构体, 分别以希腊字母命名, 其中的丙体 (γ -HCH, 即林丹) 为商品杀虫剂的主要活性成分, 用于防治蚊子、蝗虫和其他农业害虫。

② 滴滴涕 (DDT) 为白色或微黄色蜡状固体, 有四种异构体, 分别是 p, p' -DDT、 o, p' -DDT、 p, p' -DDD 和 p, p' -DDE。DDE 和 DDD 与 DDT 相似, 是 DDT 在环境中的降解产物。曾被广泛用于防治疟疾、伤寒及其他由昆虫传染的疾病和控制多种农作物疾病。

③ 五氯苯 (Pentachlorobenzene) 为无色针状晶体, 不易溶于水。五氯苯作为一种有毒物质, 对水生生物的毒性极强, 是工业生产中的副产物, 一旦释放到环境中, 将对环境产生长期的不良影响, 主要用于合成五氯硝基苯。

④ 六氯苯 (Hexachlorobenzene) 纯品为无色细针状或小片状晶体, 在水中很难溶解, 但很容易挥发, 具有很强的抗降解性。可用于杀死影响农作物根部的真菌, 可用作种子的处理剂和防治小麦黑穗病, 在水体和大气中的半衰期为 2.7~6 年, 在土壤中的半衰期可能大于 6 年。

⑤ 艾氏剂 (Aldrin) 是一种白色晶体, 挥发性在滴滴涕和氯丹之间。艾氏剂是一种高毒性的氯代环戊二烯类杀虫剂, 曾应用于土壤中杀死白蚁、蝗虫及其他害虫的杀虫剂。艾氏剂在环境中可缓慢降解生成狄氏剂。

⑥ 狄氏剂 (Dieldrin) 是白色晶体, 挥发性小, 化学性质很稳定, 遇碱、酸和光都不分解, 半衰期为 5 年。狄氏剂对昆虫有极强的杀灭作用, 主要用于控制白蚁及纺织品害虫, 同时也用于控制昆虫引起的疾病以及农作物土壤中的昆虫。

⑦ 异狄氏剂 (Endrin) 为白色晶体, 不溶于水, 是一种有特效的杀虫剂。用于喷洒在棉花和谷物等农作物的叶子上, 同时也用于控制老鼠等动物。异狄氏剂在一定条件下可降解为异狄氏剂醛 (Endrin Aldehyde) 和异狄氏剂酮 (Endrin Ketone)。

⑧ 灭蚁灵 (Mirex) 是一种白色、无味结晶体, 不溶于水, 但溶于有机溶剂, 挥发性较小, 其性质非常稳定, 不与各种酸反应。是一种良好的杀虫剂, 被用来杀灭白蚁、蚊子等有害物。

⑨ 氯丹 (Chlordane) 是一种无色黏稠状液体, 并带有少量刺激性气味。氯丹是一种广泛用于农作物的杀虫剂, 对防治白蚁效果显著。同时, 氯丹具有很强的持久性, 在自然界中极难降解, 其半衰期为 20 年。

⑩ 毒杀芬 (Toxaphene) 为乳白色或琥珀色固体, 纯品为无色晶体, 有轻微松节油气味, 难溶于水。毒杀芬作为一种广谱性杀虫剂, 对咀嚼式和刺吸式口器类昆虫具有内吸性触杀和胃毒作用, 主要用于棉花、玉米等农作物的虫害防治。

⑪ 七氯 (Heptachlor) 是一种白色结晶状固体, 挥发性很大。对光、酸、碱等均很稳定, 因此, 残留周期较长。作为一种良好的特效药, 它主要用于杀灭农作物害虫以及土壤中的昆虫和白蚁。

⑫ 十氯酮 (Chlordecone) 又名开蓬, 是一种毒性较高的杀虫剂和杀真菌剂, 被用于防治白蚁、地下害虫、土豆上的咀嚼口器害虫; 还可防治苹果蠹蛾、红带卷叶虫; 对番茄晚疫病、红斑病、白菜霜腐病等也有效果; 对防治咀嚼口器害虫有效, 对刺吸口器害虫为低效。十氯酮在土壤中的半衰期估计为 1~2 年。

⑬ 硫丹 (Endosulfan) 是一种合成的有机氯化物, 由 α 异构体和 β 异构体以 (2:1)~