

高等院校环境科学与工程系列教材

环境化学教程

第三版



邓南圣 吴峰 编著

非外借



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

高等院校环境科学与工程系列教材

环境化学教程

第三版



邓南圣 吴峰 编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS
武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

环境化学教程/邓南圣,吴峰编著. —3版. —武汉:武汉大学出版社, 2017.8

高等院校环境科学与工程系列教材

ISBN 978-7-307-19491-5

I. 环… II. ①邓… ②吴… III. 环境化学—高等学校—教材
IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 174420 号

责任编辑:谢文涛

责任校对:汪欣怡

版式设计:马 佳

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: cbs22@whu.edu.cn 网址: www.wdp.com.cn)

印刷:湖北民政印刷厂

开本: 787 × 1092 1/16 印张: 22.5 字数: 532 千字 插页: 1

版次: 2000 年 1 月第 1 版 2006 年 9 月第 2 版

2017 年 8 月第 3 版 2017 年 8 月第 3 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-19491-5 定价: 45.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购我社的图书, 如有质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

第三版前言

环境中的化学物质具有不同的运动形式,化学过程是其中之一。国际上对全球变化的研究认为:地球系统中发生的物理、化学和生物学过程对地球系统起着调节作用且相互耦合。由此可见,化学过程对维护地球系统正常运行的重要性。众所周知,化学物质在环境中发生的化学过程有不同的类型,如氧化还原过程、光化学过程、配位过程,等等。而同一类型的化学过程,可以在地球系统的不同圈层发生。我们以为,如果以化学物质在环境中发生的主要化学过程为基本框架构建环境化学教材,可能更有利于阐述环境中化学过程的基本规律与理论,更有利于学生对这些问题的认知,便于学习。基于这样的认识,《环境化学教程》从第一版开始就致力于打造这一风格。

时光荏苒,《环境化学教程》第二版的出版已十多年。期间,国内外环境化学的研究不断深入,硕果累累,对许多问题的了解、认识与十年前不可同日而语,对一些问题有了较一致的看法。我国在环境化学领域研究的实力不断增强,成为国际环境化学研究的重要力量,对环境化学的发展做出了重要贡献。在过去的十年,我国的环境化学教学也取得了长足的进步。各种版本的环境化学教材不断涌现,呈现出百花齐放的繁荣景象。面对国内外环境化学研究与教学如此发展的态势,在使用《环境化学教程》(第二版)的过程中,发现教材仍存在不少问题。例如,没有及时反映新兴污染物(如环境内分泌干扰物、药物及个人护理品、新的持久性有机污染物等)的研究热点,未能将计算化学引入环境化学教学,有些数据资料比较陈旧,还存在一些文字错误,等等。为了满足环境化学学科发展对环境化学教育教学的需要,也积极响应学习者、教师和出版社对《环境化学教程》改版的需求,我们对《环境化学教程》第二版进行了适当的修订,力求第三版能够较好地反映一些新的研究成果。主要的修订内容如下:

改写了第一章绪论中的第一节环境中的化学物质、第二节环境化学与全球变化部分;增加并改写了第二章第三节土壤有机质部分;改写了第三章第一节分配与分配系数;增加了第三章第六节分配系数的估算方法;增加了第四章第四节中的环境介质中的水解平衡部分的水解速率常数的计算;改写了第六章第二节矿物微粒-水的界面过程;增加了第九章第三节中的 HYDRA/MEDUSA 软件简介;改写并增加了第十章第一节化学物质在两环境间的迁移部分。

在第三版修订过程中,得到了李进军教授以及李苏奇、张维东等研究生的大力帮助,他们修正了一些文字错误,搜集并翻译了部分文献资料。谢文涛编辑为本教程的第三版修订也付出了辛勤的劳动。对历届环境科学专业本科生在使用本教程中发现的问题,提出的

意见与建议，我们一并表示感谢。

限于时间、精力与业务水平，教程中难免还有一些错误与纰漏，请同行与同学们不吝赐教，帮助我们积极改进。

第三版前言

编者

2017年5月于珞珈山

目 录

第一章 绪论	1
第一节 环境中的化学物质与化学污染物	2
一、环境中的化学物质	2
二、化学污染物	3
第二节 环境化学	16
一、环境化学发展概况	16
二、环境化学的分支学科及其研究内容	17
三、环境化学在环境科学中的地位与作用	19
第三节 环境化学与全球变化研究	20
一、全球变化与全球变化研究	20
二、环境化学在全球变化研究中的地位与作用	25
复习思考题	29
第二章 全球环境概述	30
第一节 大气圈	30
一、大气圈的结构	31
二、大气的组分	32
三、大气组分对太阳辐射的衰减	40
第二节 水圈	50
一、水圈的结构	50
二、天然水的分布	50
三、天然水的化学组成	53
四、水循环	54
第三节 岩石-土壤圈	56
一、土壤	56
二、土壤的矿物质及其结构	60
三、土壤有机质	67
四、土壤的性质	86
第四节 生物圈	88
一、生物圈与生态系统	88
二、生物圈与生物地球化学循环	90

三、重要化学元素的生物地球化学循环	91
第五节 全球系统的相互作用	101
一、地球系统的组成及特点	102
二、地球系统状态演变的控制因素	103
复习思考题	105
 第三章 化合物在环境介质间的分配	107
第一节 分配与分配平衡	108
一、分配与分配系数	108
二、常用的分配系数	110
三、分配系数的测定方法	112
第二节 化合物在空气-水之间的分配	114
一、亨利定律	114
二、空气-水分配系数及其影响因素	115
第三节 化合物在土壤(沉积物)-水之间的分配	118
一、概念模型	118
二、分配系数 K_d	118
第四节 化合物在水-生物之间的分配	119
一、生物富集(bioconcentration)	119
二、生物富集系数及其测定与估算	120
第五节 大气中有机化合物在气体-颗粒物之间的分配	120
一、半挥发性有机化合物在气体-颗粒物之间的分布	121
二、半挥发性有机化合物在气体-颗粒物之间的分配	121
第六节 分配系数的估算方法	123
一、线性自由能相关(LFER)模型简介	123
二、化学键贡献法估算亨利定律常数	125
三、原子/碎片贡献法估算 K_{ow}	127
第七节 逸度模型	132
一、逸度	132
二、逸度模型的框架	132
三、逸度模型的计算	133
复习思考题	136
 第四章 环境介质中的化学平衡	137
第一节 环境介质中的酸碱平衡	137
一、天然水中的碳酸盐平衡及 pH 值的影响	137
二、大气液相中 SO_2 的平衡	141
三、含氮无机物的酸碱平衡	143

第二节 环境介质中的氧化还原平衡	145
一、氧化还原平衡	146
二、天然水 pE	148
三、天然水中重要的氧化还原反应	148
四、水中氧化反应对化合物存在形态的影响	149
第三节 环境介质中的水解平衡	154
一、有机化合物的水解平衡及其动力学原理	154
二、影响水解速率的因素	157
三、水解速率常数的估算	158
第四节 环境介质中的配位平衡	161
一、配位平衡的基本概念	161
二、羟基对重金属离子的配合作用	163
三、NTA 的配合作用	164
四、天然有机配位体的配合作用	166
第五节 环境介质中的离子交换平衡	169
一、土壤的离子交换	169
二、土壤的阳离子交换	170
三、土壤的阴离子交换	173
复习思考题	174
第五章 酸沉降的化学过程	175
第一节 降水中酸性物质形成的化学过程	176
一、二氧化硫的化学转化过程	176
二、氮氧化物的化学转化过程	180
三、有机化合物转化为有机酸的过程	182
第二节 降水的化学组成与酸度	184
一、降水的化学组成	185
二、降水中离子成分的相关性	186
三、降水的酸度	187
复习思考题	189
第六章 环境中的微界面过程	190
第一节 环境中的微粒及其表面性质	190
一、环境中的微粒	190
二、环境中微粒的表面性质	191
第二节 矿物微粒-水的界面过程	195
一、双电层(electric double layer)理论简介	195
二、表面配位模型	197

三、天然水体中微粒的吸附作用	217
第三节 微生物表面的微界面过程	221
一、环境微生物及其表面结构	221
二、环境微生物细胞表面的微界面过程	228
复习思考题	232
第七章 环境中的光化学过程	234
第一节 光化学基础	234
一、光化学概念及光化学定律	234
二、光对分子的作用	236
三、光物理与光化学过程	241
第二节 对流层中的光化学过程	244
一、对流层清洁大气中的光化学过程	244
二、光化学烟雾	264
第三节 平流层的光化学过程	267
一、平流层化学	268
二、南极“臭氧洞”形成的化学机制	273
第四节 水生系统中的光化学过程	273
一、水生系统中活性物质生成的光化学过程	274
二、天然水中化合物的直接光解	278
三、天然水中化合物的光氧化降解	280
复习思考题	282
第八章 环境中化合物的微生物转化	284
第一节 C_1 化合物的微生物转化	284
一、环境中 C_1 化合物的来源	284
二、利用 C_1 化合物的微生物	286
三、 C_1 化合物的微生物转化	288
第二节 有机化合物的微生物降解	289
一、脂肪烃的微生物降解	289
二、卤代苯的细菌氧化	290
三、芳香烃的微生物降解	290
四、多环芳烃的微生物降解	293
五、多氯联苯的微生物降解	295
第三节 金属元素的生物甲基化	296
一、环境中金属元素甲基化的机理	296
二、环境中汞的甲基化	299
复习思考题	300

第九章 环境中元素的化学形态	301
第一节 化学形态与效应	301
一、化学形态的基本概念	301
二、形态与物理化学性质	303
三、形态与效应	307
四、影响化学形态的因子	311
第二节 不同环境介质中金属元素的化学形态	313
一、土壤中金属元素的化学形态	313
二、水中金属元素的化学形态	315
三、溶解态金属元素的形态	317
第三节 形态分析方法与模拟计算	317
一、形态分析的发展	318
二、形态分析的类型与特点	319
三、形态分析方法	320
四、土壤或沉积物中化学形态的逐级提取法	323
五、模拟计算方法	325
复习思考题	328
第十章 化学物质在环境相间的迁移	329
第一节 气态化合物在大气-水界面的迁移	329
一、双膜理论	329
二、双膜理论的发展与应用	334
第二节 大气中气态化合物从气相向气溶胶相的转化迁移	338
一、化合物由气相向气溶胶相转化迁移概述	339
二、气态无机化合物由气相态向气溶胶相的迁移	340
三、气态有机化合物由气相向气溶胶相的迁移	341
复习思考题	348
参考文献	349

第一章 绪 论

自工业革命以来,人类社会步入快速发展的轨道,工业、农业迅速发展,人们的生活水平、生活质量得到不断提高。与此同时,在人类的生产活动、生活活动及其他活动过程中,所用的化学物质及产生的各种废物最终都会进入我们赖以栖身的自然环境,由此产生了诸多环境污染事件。例如,20世纪发生的影响极大的八大公害事件:1930年比利时马斯河谷烟雾事件,1944年美国洛杉矶光化学烟雾事件,1948年美国多诺拉冶炼厂烟雾事件,1952年英国伦敦烟雾事件,1953年日本水俣病事件,1955年日本四日市重油烟雾事件,1955年日本富山县“痛痛病”事件,1968年日本的米糠油多氯联苯中毒事件。再如,近年来人们十分关注的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)、环境内分泌干扰物、溴代阻燃剂的污染问题。除此之外,人们还面临酸雨、平流层臭氧损耗、全球变暖、物种消亡、热带雨林锐减等重大全球环境变化问题。

人类各种活动或自然因素作用于环境而使环境质量发生变化,由此对自身的生产、生活、生存与可持续发展造成不利影响的问题称为环境问题。大量的事实与研究结果表明,绝大多数环境问题的产生直接或间接与化学物质及其在环境中发生的物理、化学、生物学过程有关。例如,经过多年的调查研究,1968年9月,日本政府确认水俣病是由于人们长期食用含汞和甲基汞的鱼、贝造成的中枢神经汞中毒。其原因是化肥厂排放的废水含无机汞,在海水中可转化为甲基汞,水中的汞与甲基汞经生物富集作用后进入鱼和贝,而造成水俣病。洛杉矶光化学烟雾是由于汽车排放的氮氧化物、非甲烷烃化合物在一定的气象条件、地理条件下,由阳光引发的光化学反应而形成的。大气平流层臭氧的损耗,其中一个重要原因是人们使用化学与热稳定性好的制冷剂——氯氟烃(也称氯氟碳,商品名为氟利昂)释放于大气,进入平流层后发生光化学反应所致。全球变暖主要是由于人类大量使用化石燃料,使大气中的二氧化碳浓度不断增加而引起的。

环境化学正是在研究化学物质如何引起环境问题以及如何解决这些问题的过程中诞生和不断发展的,现在已经成为环境科学众多分支学科的一门举足轻重的学科。环境化学需要了解化学物质通过何种途径进入环境,认识它们在环境中分布、存在状态与浓度以及表现出什么样的物理与化学性质,揭示它们在环境中的迁移、转化与归宿的规律,弄清它们对生物、生态系统、人体健康有何影响,阐明解决环境化学污染与人类可持续发展之间的关系,提出控制和消除它们对环境不利影响的措施与方法。环境化学以化学物质引起的环境问题为研究对象,以解决环境问题为目标。因此,在人类保护环境以及实现可持续发展的各种努力中,环境化学发挥着十分重要的作用,它是化学学科的一个重要分支,也是环境

科学与工程科学的核心组成部分。

第一节 环境中的化学物质与化学污染物

20 世纪初以来, 化学物质造成的各种环境问题日趋严重, 既有局部环境污染问题, 也有全球环境变化问题。在人类认识、解决化学污染问题以及化学物质对全球环境变化贡献问题的过程中, 环境化学已经做出了杰出的贡献, 也必将继续发挥其重要、独特的作用。讨论环境化学, 绕不开环境中的化学物质与化学污染物。

一、环境中的化学物质

化学物质概念是我们非常熟悉的, 在不同学科, 这一概念会稍有一些差别。国际纯粹和应用化学会(IUPAC)认为: 在化学学科, 化学物质是物质的一种形态, 具有恒定的化学组成和特征性质。在美国的《有毒物质控制法》(the Toxic Substances Control Act, TSCA)中, 化学物质这一术语是指特定分子同一性的有机或无机物质, 包括这些物质以全部或部分作为化学反应结果产生的任一结合体或存在于自然的这些物质, 包括元素或未反应的自由基。本教程的所谓化学物质采用后一种定义。

人类的现代生活离不开化学物质, 随着人们生活需求的不断增加以及科学研究的发展, 人造的化学物质的数量不断增加。进入 21 世纪后, 化学物质数量增加的速度尤为惊人。2009 年 9 月 10 日, Richard Van Noordent 在 *Nature* 的新闻博客上, 就 9 月 7 日美国化学学会的分支机构——化学文摘社(Chemical Abstracts Service, CAS)公布收录的第 5 千万个化学物质的事件做了评论, 标题为“50 million chemicals, and accelerating”, 给出了从 1965 年以来人造化学物质数量增加统计图(图 1.1)。由图可知, 从 1965 至 1975 年, 人造化学品的数量大约不超过 400 万, 这只是该期间人类制造出的化学品的数量, 而进入环境的化学品数量则难以估计。近年来, 所收录的化学物质数量仍在急速增加(表 1.1)。

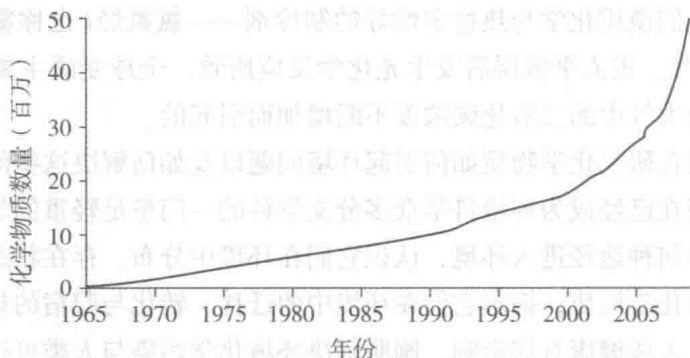


图 1.1 在 CAS 登记备案的化学物质增长趋势(1965—2009 年)

资料来源: http://blogs.nature.com/news/2009/09/50_million_chemicals_and_accel_1.html.

表 1.1 近年来 CAS 收录化学物质数量的递增

时 间	CAS 收录的化学物质数量
2008. 11. 21	第 4 千万个物质
2009. 9. 7	第 5 千万个物质
2011. 5. 24	第 6 千万个物质
2012. 12. 6	第 7 千万个物质
2013. 11. 11	第 7 千 5 百万个物质
2014. 5. 25	第 8 千 8 百万个物质
2014. 8. 6	第 8 千 9 百万个物质
2015	第 9 千 7 百万个物质

资料来源：CAS 网站(<http://www.cas.org/>)

化学的发展对于人们生活质量的不断提高是毋庸置疑的。然而，人类使用、制造的林林总总的化学物质最终会从不同途径进入自然环境。如今，在我们生活的环境中到处都有它们的踪迹。

二、化学污染物

通常把环境中无论是对人体健康、还是对生物、生态系统以及对地球系统功能产生不同程度不利影响的化学物质称为化学污染物。化学污染物种类繁多，国内外目前尚没有统一的分类方法，通常首先把化学污染物分为无机污染物和有机污染物两大类，或者人造化学品与天然化合物两大类。但进一步如何划分，是按其危害作用还是按其化学结构划分，至今没有定论。纵观在环境保护与环境科学研究发展的不同阶段，可以发现一个有意思的现象，在不同的时期，由于有不同的关注侧重点，对某些相同的化学污染物可有不同的类型称谓。下面简要介绍几个典型例子，试图说明化学污染物类型的多样性以及分类的困难，从而使读者对环境中化学污染物所产生危害的复杂性有一初步的认识。

(一)从杀虫剂到内分泌干扰物

20 世纪 60 年代初期，是全球环境保护兴起的年代，为了改变人们对人与自然关系原有的认识，普及保护环境的科学知识，1962 年 9 月，海洋生物学家 Rachel Carson 出版了《寂静的春天》(*Silent Spring*)。作者指出，1947 年美国生产了 12 425.9 万磅农药，到 1960 年生产了 63 766.6 万磅农药，增加了 5 倍多。书中介绍了 DDT、2,4-D、狄试剂、氯丹、七氯等有机氯杀虫剂和有机磷杀虫剂的毒性，并详尽地描述了广泛喷洒杀虫剂对野生生物的杀戮以及对环境和生态系统造成的巨大、难以逆转的危害。该书的出版，使公众认识到人类使用农业化学品所造成环境问题的严重性，开启了群众性的现代环境保护运动。

20 世纪 70—80 年代，一些研究者已经关注环境中低含量的某些人造化学物质对野生生物和人体健康的影响：发现了 DDT 及其类似物、多氯联苯、氯代芳烃等具有雌激素活性，观察到一些化学品能够改变生物体的激素合成、储存与释放、运输与清除，能够改变激素受体的识别与键合，能够改变激素-受体结合物的活化作用；观察到野生生物繁殖能力下降、一些种群消失等现象；在受化学物质污染的地区，雄性鱼性器官退化，雌性鱼性器官雄性化；美国佛罗里达 Apopka 湖的美洲鳄数量明显减少。到了 20 世纪 90 年代，关

注此问题的科学家越来越多，相关的研究论文与研究报告快速增加，内分泌干扰物(endocrine disruptor)[也称内分泌干扰化学品(endocrine-disrupting chemicals)、环境激素(environmental hormones)等]概念明确提出。其中世界自然基金会的科学家 Theo Colborn 相关工作尤为突出，90 年代初期，她发表了一系列相关研究论文，例如 1993 年，在其发表的“Developmental Effects of Endocrine-Disrupting Chemicals in Wildlife and Humans”一文中就明确指出，自第二次世界大战以来，许多具有生殖健康、内分泌干扰效应的化学品已经大量地进入环境(表 1.2)；1996 年，Colborn 等人著的《我们被盗窃的未来》(*Our Stolen Future*)面世，当时的美国副总统戈尔为这部书作了序，指出该书提出的问题和 30 年前 Carson 在《寂静的春天》里提出的问题一样，具有重大的意义。作者在书中以生动、易读的笔法，介绍了科学家从 20 世纪 50 年代以来，在没有直接使用杀虫剂和其他化学品的地区观察到一些野生生物种群下降的现象，介绍了正在开展有关广泛使用的人造化学品如何破坏微妙的内分泌系统的研究，明确指出这些化学污染物是“妨碍传宗接代的毒物”。如同《寂静的春天》一样，该书在世界范围引起了人们对环境中低浓度化学污染物影响人类生殖健康与野生生物繁殖问题的关注。此后，内分泌干扰物成为国内外环境科学的研究热点。

从上面的介绍可知，在环境保护研究开展的初期，人们对杀虫剂关注的是其高剂量的急性毒性对生物造成的野蛮杀戮。到了环境科学研究深入时期，人们关注的是杀虫剂低剂量、长期作用问题，发现环境中这类污染物对人类与生物的繁殖、人类生殖健康可能产生有害的影响。同样是杀虫剂，内分泌干扰物的称谓体现了人们对人造化学物质环境行为认识的深化。

表 1.2 环境中广泛分布的具有生殖与内分泌干扰效应的化学品

pesticides 农药				industrial chemicals 工业化学品
herbicides 除草剂	fungicides 杀真菌剂	insecticides 杀虫剂	nematocides 杀线虫剂	cadmium 镉
2, 4-D 2, 4-二氯苯氧乙酸	benomyl 苯菌灵	β -HCH β -六氯环己烷	aldicarb 涕灭威	dioxin (2, 3, 7, 8-TCDD) 二噁英
2, 4, 5-T 2,4,5-三氯苯氧乙酸	hexachlorobenzene 六氯苯	carbaryl 西维因	DBCP 二溴氯丙烷	lead 铅
alachlor 草不绿	mancozeb 代森锰锌	chlordane 氯丹		mercury 汞
amitrole 氨基三唑，杀草强	maneb 代森锰	dicofol 笛高福		PBBs 多溴联苯
atrazine 阿特拉津	metiram-complex 代森联复合物	dieldrin 狄氏剂		PCBs 多氯联苯
metribuzin 草克净	tributyl tin 三丁基锡	DDT and metabolites DDT 及其代谢产物		pentachlorophenol (PCP) 五氯苯酚
nitrofen 除草醚	zineb 代森锌	endosulfan 硫丹		penta-tononylphenols 戊基-壬基酚

续表

pesticides 农药			industrial chemicals 工业化学品
trifluralin 氟乐灵	ziram 福美锌	heptachlor and H-epoxide 七氯及其环氧化物	phthalates 酞酸酯
		lindane (γ -HCH) 林丹	styrenes 苯乙烯
		methomyl 灭多威	
		methoxychlor 甲氧滴滴涕	
		mirex 灭蚁灵	
		oxychlorane 氧化氯丹	
		parathion 对硫磷	
		synthetic pyrethroids 合成除虫菊酯	
		toxaphene 毒杀芬	
		transnonachlor 反式九氯	

资料来源：T Colborn, F S vom Saal, and A M Soto, Environ. Health. Perspect. 1993, 101(5): 379.

(二)从“优先污染物”到“持久性有机污染物”

众所周知，20 世纪 60—70 年代正是世界范围环境保护工作蓬勃开展的时期，如何监测、控制如此众多的化学品，是当时各国面临的必须解决的难题。因为，无论从人力、物力、财力和时间角度，还是从化学物质的危害程度、环境中出现的频率等实际情况，不可能对环境中的每一种化学污染物都开展监测与控制。20 世纪 70 年代初以来，美国为了能够有重点、有针对性地控制化学污染物、保护环境，联邦政府颁布了诸如联邦水污染控制法(Federal Water Pollution Control Acts)和安全饮用水法(Safe Drinking Water Act of 1974)等法律，并责成美国环保局(USEPA)提交优先污染物(priority pollutants)名单。为此，美国环保局开展优先污染物的筛选方法、优先污染物的确认以及分析方法的建立等方面工作，共耗资 6 千万美元。1977 年公布了 129 种优先污染物名单，其中 114 种有机物，14 种无机物。优先污染物的概念由美国首先提出，通常是指从众多的化学污染物中筛选出在环境中分布广、毒性强、难降解和残留时间长的化学污染物作为优先控制的污染物。USEPA 于 1981 年在有毒污染物的名单中已删除双氯甲基醚(Bis(chloromethyl) ether)、三氯氟甲烷(trichlorofluoromethane)和二氯二氟甲烷(Dichlorodifluoromethane)三个污染物，因此在 129 种优先污染物名录中相应删除了第 17、49 和 50 号三个污染物，现为 126 种优先污染物(表 1.3)。欧共体、德国、日本、前苏联等国家也分别制定了本国控制的有毒污染物的名单、监测方法以及控制方法。

表 1.3

美国环保局的优先污染物名单

001 Acenaphthene	047 Bromoform (tribromomethane)	090 Dieldrin
002 Acrolein	048 Dichlorobromomethane	091 Chlordane (technical mixture and metabolites)
003 Acrylonitrile	051 Chlorodibromomethane	092 4,4-DDT
004 Benzene	052 Hexachlorobutadiene	093 4,4-DDE (p,p-DDX)
005 Benzidine	053 Hexachloromyclopentadiene	094 4,4-DDD (p,p-TDE)
006 Carbon tetrachloride (tetrachloromethane)	054 Isophorone	095 Alpha-endosulfan
007 Chlorobenzene	055 Naphthalene	096 Beta-endosulfan
008 1,2,4-trichlorobenzene	056 Nitrobenzene	097 Endosulfan sulfate
009 Hexachlorobenzene	057 2-nitrophenol	098 Endrin
010 1,2-dichloroethane	058 4-nitrophenol	099 Endrin aldehyde
011 1,1,1-trichloroethane	059 2,4-dinitrophenol	100 Heptachlor
012 Hexachloroethane	060 4,6-dinitro-o-cresol	101 Heptachlor epoxide (BHC-hexachlorocyclohexane)
013 1,1-dichloroethane	061 N-nitrosodimethylamine	102 Alpha-BHC
014 1,1,2-trichloroethane	062 N-nitrosodiphenylamine	103 Beta-BHC
015 1,1,2,2-tetrachloroethane	063 N-nitrosodi-n-propylamin	104 Gamma-BHC (lindane)
016 Chloroethane	064 Pentachlorophenol	105 Delta-BHC (PCB-polychlorinated biphenyls)
018 Bis(2-chloroethyl) ether	065 Phenol	106 PCB-1242 (Arochlor 1242)
019 2-chloroethyl vinyl ether (mixed)	066 Bis(2-ethylhexyl) phthalate	107 PCB-1254 (Arochlor 1254)
020 2-chloronaphthalene	067 Butyl benzyl phthalate	108 PCB-1221 (Arochlor 1221)
021 2,4, 6-trichlorophenol	068 Di-N-Butyl Phthalate	109 PCB-1232 (Arochlor 1232)
022 Parachlorometa cresol	069 Di-n-octyl phthalate	110 PCB-1248 (Arochlor 1248)
023 Chloroform (trichloromethane)	070 Diethyl Phthalate	111 PCB-1260 (Arochlor 1260)
024 2-chlorophenol	071 Dimethyl phthalate	112 PCB-1016 (Arochlor 1016)
025 1,2-dichlorobenzene	072 1, 2-benzanthracene (benzo (a) anthracene)	113 Toxaphene
026 1,3-dichlorobenzene	073 Benzo(a) pyrene (3,4-benzo-pyrene)	114 Antimony
027 1,4-dichlorobenzene	074 3,4-Benzofluoranthene (benzo (b) fluoranthene)	115 Arsenic
028 3,3-dichlorobenzidine	075 11,12-benzofluoranthene (benzo (b) fluoranthene)	116 Asbestos
029 1,1-dichloroethylene	076 Chrysene	117 Beryllium
030 1,2-trans-dichloroethylene	077 Acenaphthylene	118 Cadmium
031 2,4-dichlorophenol	078 Anthracene	119 Chromium
032 1,2-dichloropropane	079 1, 12-benzoperylene (benzo (ghi) perylene)	120 Copper
033 1,2-dichloropropylene (1,3-dichloropropene)	080 Fluorene	121 Cyanide, Total
034 2,4-dimethylphenol	081 Phenanthrene	122 Lead
035 2,4-dinitrotoluene	082 1,2,5,6-dibenzanthracene (dibenzo (,h) anthracene)	123 Mercury
036 2,6-dinitrotoluene	083 Indeno (,1,2,3-cd) pyrene (2,3-o-pheynylene pyrene)	124 Nickel
037 1,2-diphenylhydrazine	084 Pyrene	125 Selenium
038 Ethylbenzene	085 Tetrachloroethylene	126 Silver
039 Fluoranthene	086 Toluene	127 Thallium
040 4-chlorophenyl phenyl ether	087 Trichloroethylene	126 Silver
041 4-bromophenyl phenyl ether	088 Vinyl chloride (chloroethylene)	128 Zinc
042 Bis(2-chloroisopropyl) ether	089 Aldrin	129 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin (TCDD)
043 Bis(2-chloroethoxy) methane		
044 Methylene chloride (dichloromethane)		
045 Methyl chloride (dichloromethane)		
046 Methyl bromide (bromomethane)		

资料来源: Appendix A to 40 CFR, Part 423-126 Priority Pollutants, <http://www.epa.gov/region1/npdes/permits/generic/prioritypollutants.pdf>.

我国于 1989 年 4 月，原国家环保局公布了《水中优先控制污染物》名单，包括 14 类 68 种化合物，其中 58 种为有机化合物，10 种为无机化合物(表 1.4)。

表 1.4 我国水中优先控制污染物

	类别	化 合 物
1	挥发性卤代烃	二氯甲烷,三氯甲烷,四氯化碳,1,2-二氯乙烷,1,1,1-三氯乙烷,1,1,2-三氯乙烷,1,1,2,2-四氯乙烷,三氯乙烯,四氯乙烯,三溴甲烷(溴仿)
2	苯系物	苯,甲苯,乙苯,邻二甲苯,间二甲苯,对二甲苯
3	氯代苯类	氯苯,邻二氯苯,对二氯苯,六氯苯
4	多氯联苯	1 个
5	酚类	苯酚,间甲酚,2,4-二氯酚,2,4,6-三氯酚,五氯酚,对-硝基酚
6	硝基苯类	硝基苯,对硝基甲苯,2,4-二硝基甲苯,三硝基甲苯,对硝基氯苯,2,4-二硝基氯苯
7	苯胺类	苯胺,二硝基苯胺,对硝基苯胺,2,6-二氯硝基苯胺
8	多环芳烃类	萘,荧蒽,苯并(b)荧蒽,苯并(k)荧蒽,苯并(a)芘,茚并(1,2,3-c,d,)芘,苯并(ghi)芘
9	酞酸酯类	酞酸二甲酯,酞酸二丁酯,酞酸二辛酯
10	农药	六六六,滴滴涕,敌敌畏,乐果,对硫磷,甲基对硫磷,除草醚,敌百虫
11	丙烯腈,	1 个
12	亚硝胺类	N-亚硝基二乙胺,N-亚硝基二正丙胺
13	氰化物,	1 个
14	重金属及其化合物	砷及其化合物,铍及其化合物,镉及其化合物,铬及其化合物,铜及其化合物,铅及其化合物,汞及其化合物,镍及其化合物,铊及其化合物

资料来源：周文敏，傅德黔，孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单. 中国环境监测，1990，6(4)：1-3.

随着人们对化学污染物在环境中行为认识的深入，人们发现许多有机污染物具有一些共同的环境性质：对人体健康、生物和环境产生不利影响，生物蓄积性强，在环境中残留时间长，远距离迁移能力强。国际社会认为有必要对这类污染物加以控制。1995 年 9 月，联合国环境规划署通过了有关持久性有机污染物的第 18/32 号决议，要求对 12 种持久性有机污染物进行评估，经过多年努力，终于在 2001 年 5 月 23 日达成共识，签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称《公约》)。2004 年 5 月 17 日该公约生效。

《公约》从化学品的持久性、生物蓄积性、远距离环境迁移潜力以及不利影响 4 方面，提出了持久性有机污染物的鉴别标准：

(1)持久性：化学品在水中的半衰期大于两个月，或在土壤中的半衰期大于六个月，或在沉积物中的半衰期大于六个月；该化学品具有其他足够持久性、因而足以有理由考虑