

# 第一章 绪论

走可持续发展的道路，是 1992 年在巴西里约热内卢联合国环境与发展首脑会议上签署通过的《21 世纪议程》中正式确立的当代人类发展的主题，是中国迈向 21 世纪过程中与科教兴国相并列的两大发展战略之一。

可持续发展(sustainable development)就是要努力寻求一条人口、经济、社会、环境和资源相互协调的，既能满足当代人的需求又不对满足后代人需求的能力构成危害的可持续发展的道路。

某些国家，目前还在沿袭传统的非可持续性的发展模式。这一模式虽然也十分强调发展，但它却是以牺牲环境、掠夺资源、破坏生态平衡为代价的，其最终结果必然是人口的激增、食物的短缺、能源的紧张、资源的枯竭和环境的污染，最终导致人类赖以生存和发展之全部基础的地表自然环境和资源条件的丧失，因而是不可取的。

可持续发展强调发展是有条件的，即必须以清洁自然、美化环境、保护资源、维护生态平衡为前提，其基本方针是“持续发展，永久利用”。可持续发展以保护自然为基础，与资源和环境的承载能力相协调。因此，发展的同时必须保护环境，控制环境污染，改善环境质量，保持生态平衡，保证以可持续的方式利用自然环境。

长期以来，我们始终把人与自然的关系视为彼此对立、对抗和不可调和的关系，视为征服与被征服、战胜与被战胜的关系，提出了“征服自然，战胜自然，做大自然的主人”的错误指导思想。

恩格斯说，我们不要过分陶醉于我们对自然界的胜利。对于每一次这样的胜利，自然界都报复了我们。人类在开发自然，发展社会生产力方面取得了伟大的胜利，但与此同时，自然界也报复了人类。由于不合理地开发和利用自然资源，由于任意排放各类废弃物使地球生态平衡破坏，造成人类生存的大气、水和土壤环境的污染。在导致人类环境污染的因素中，化学物质引起的环境污染约占 80%~90%，人类活动尤其是工业排放的废弃物急剧增加，废气、废水、固体废弃物大量地排入环境，同时各种新的化学物质在造福人类的同时，也迅速地进入人类环境，引起生态环境的破坏，给人类带来潜在的或即时的危害。

在治理环境、防治污染的过程中，化学工作者发挥着十分重要的作用。20 世纪 60 年代以来，对化学物质在大气、水体、土壤等自然环境中引起的化学现象的研究，在环境科学和化学结合的基础上，形成了一门新的学科——环境化学。环境化学主要是运用化学的理论和方法，鉴定和测量化学污染物在大气圈、水圈、土壤—岩石圈和生物圈中的含量，研究它们在中环境中存在的形态及其迁移、转化和归宿的规律，研究消除化学污染物的化学技术及原理。

目前由于汽车排放尾气中的氮氧化物和碳氢化合物在光照下发生的光化学烟雾污染,由于矿物燃料燃烧造成的大气中二氧化碳浓度增大而形成的温室效应问题,由于硫氧化物和氮氧化物大量排放造成的酸雨污染,由于喷气式飞机排放的氮氧化物和大量使用氟氯甲烷类制冷剂而造成的地球高空平流层中臭氧层的破坏,由于各种有毒有害重金属和有机农药大量排放造成的水污染问题,已经成为世界性的重大的环境污染问题,威胁着地球上人类和其他生物的生存,严重影响着人类社会的发展,成为化学家开展研究的重要领域。

环境污染是人类活动和环境相互作用而产生的,是社会生产非良性发展的结果,绝不是个别学科领域或某个产业系统单独造成的。化学在为社会提供各种物质财富的同时,也为治理环境、保护环境作出了重大贡献。化学家在从事物质变化规律的研究、追求目标产物高产率的同时,注重改革旧工艺,设计无污染或低排放的“绿色”工艺,并积极探索各种有害有毒污染物的防治、转化、处理及综合利用的途径,变废为宝,化害为利。在解决环境问题中,化学具有举足轻重的地位,化学工作者理应也必将作出重大的贡献。

## 第一节 化学和环境

### 1.1 环境的化学污染

人类的生产活动和社会活动必然给环境带来相应的影响,如果这种影响超过了环境的承受能力,就会发生环境的污染。环境污染(environmental pollution)随着人类社会的工农业生产规模的快速发展而日益严重,给人类社会带来了严重的危害。从20世纪30年代至60年代,先后发生了世界有名的八大公害事件,导致人类生命财产的巨大损失。

(1) 马斯河谷烟雾事件(Meuse River Valley smog episode): 1930年12月3~5日比利时列日市马斯河谷大气中 $\text{SO}_2$ 浓度高达 $25\sim 100\text{ mg/m}^3$  几千人发病,一周内死亡60余人。

(2) 洛杉矶光化学烟雾事件(Los Angeles photochemical smog episode): 20世纪40年代初期至50年代,美国洛杉矶光化学烟雾污染严重,其中1952年的一次最为严重,大批居民发生眼睛红肿、喉痛、咳嗽等症状,65岁以上老人有近400人死亡。

(3) 多诺拉烟雾事件(Donora smog episode): 1948年10月26~31日,美国宾夕法尼亚州多诺拉镇 $\text{SO}_2$ 烟雾污染,占全镇总人口43%的5911人中毒,17人死亡。

(4) 伦敦烟雾事件(London smog episode): 1952年12月5~8日,伦敦大气中烟尘达 $4.46\text{ mg/m}^3$  二氧化硫达 $3.8\text{ mg/m}^3$  居民出现喉痛、咳嗽、胸闷、头痛、呼吸困难、眼睛刺激等症状,死亡人数较常年同期超过4000多人。

(5) 四日市哮喘(Yokkaichi asthma): 1961年日本四日市因大量使用含硫量高的重油,大气污染严重,二氧化硫和烟尘含量很高,导致支气管哮喘发病率明显增加。1972年共确认全市哮喘病患者达817人,10多人死亡。

(6) 痛痛病事件(itai-itai disease event): 1955~1972年,日本富山县神通川流域锌、铅冶炼工厂排放的含镉废水污染了神通川水体,河水及用河水灌溉的农田的稻米食用后,导致痛痛病,其症状为腰、背、膝关节疼痛,骨骼严重畸形,骨质疏松,1963~1979年期间共有患者130人,其中81人死亡。

(7) 水俣病事件 (minamata disease event): 1956 年日本熊本县水俣市的含甲基汞的工业废水污染水体, 使水俣湾和附近海域的鱼中毒, 人食用后导致水俣病, 中毒居民 283 人, 其中 60 人死亡。

(8) 米糠油事件 (yusho disease incident): 1968 年 3 月, 日本北九州市、爱知县一带所产米糠油中含有多氯联苯 (PCB), 销售后造成大量人中毒, 患病者超过 5 000 人, 其中 16 人死亡, 实际受害者约 13 000 人。

20 世纪 80 年代以后, 全球环境进一步恶化, 影响广、范围大、危害严重的重大污染事件多次发生: 1984 年 12 月 2 日夜, 在印度中央邦博帕尔市, 美国联合碳化物公司的博帕尔农药厂, 由于管理混乱, 地下储罐中 40 吨用以制造农药的异氰酸甲酯 (剧毒、低沸点、易燃液体) 渗进了水, 毒液变成气体, 罐内压力升高而爆裂外泄, 当地居民 70 万人中有 20 万受到影响, 其中 5 万人可能双目失明, 到 1989 年 2 月, 共有 3 300 多人丧失生命。毒气泄漏使大批食品和水源遭受污染, 4 000 头牲畜和其他动物死亡, 生态环境受到严重破坏, 这是迄今为止世界上最严重的污染事故。

1986 年 4 月 26 日, 前苏联境内乌克兰基辅市郊的切尔诺贝利核电站 (Chernobly Nuclear Power Plant), 由于管理不善和操作失误, 4 号核反应堆爆炸起火, 大量放射性物质外泄, 造成环境严重污染, 当即造成 31 人死亡, 200 多人受严重放射性伤害, 数万人受到放射性影响, 直接经济损失达 120 亿卢布, 核污染飘尘扩散至周围国家, 西欧各国乃至世界大部分地区都检测到了核电站泄漏的放射性物质。事故发生多年后, 放射性污染带来的危害还在继续, 不断有报道该地区受放射性伤害的人群死亡或患病、患癌症的消息, 伤亡人数不断扩大, 该地区的生态环境也遭到严重的破坏。类似的核事故据透露在前苏联曾发生过不止一次。

1986 年 11 月 1 日, 瑞士巴塞尔市桑多兹化工公司仓库爆炸起火, 近 30 吨剧毒的碳化物、磷化物与含有汞的化工产品随灭火机喷出液和水流入莱茵河, 其中有毒化学品达 30 多种, 河内水生生物鳗鱼、鲱鱼、水鸭、鸬鹚等大量死亡, 沿莱茵河而下 150 公里内大约 60 多万条鱼被毒死, 500 公里内河岸两侧的井水不能饮用, 许多自来水厂和啤酒厂被迫关闭。据专家们估计, 由于有毒物质沉积在河流底泥中, 有可能使莱茵河死亡 20 年。

1999 年 2 月, 比利时养鸡业者发现母鸡产蛋率下降, 蛋壳坚硬, 肉鸡出现病态反应。经研究发现, 这是由于比利时九家饲料公司生产的饲料中含有致癌物质二噁英。据悉, 此种饲料已出售给比利时的 400 多家养鸡场和 500 多家养猪场, 并已输往德国、法国、荷兰。据调查, 比利时某些养鸡场肉鸡体内二噁英含量高于正常极限的 1 000 倍。事件发生后, 美国、日本、新加坡、韩国、我国大陆和香港、台湾地区纷纷禁止从欧洲进口畜禽类和乳制品, 这是近年来世界上影响最大的污染事件之一。

2000 年 1 月底到 2 月初, 东欧地区连降大雨, 1 月 30 日, 在罗马尼亚奥拉迪亚镇, 澳大利亚埃斯梅拉达采矿公司所属的巴雅梅尔金矿发生堤坝漫水事件, 用于生产黄金的剧毒氰化物漫过大坝, 随洪水流入附近的河水。污水向西流入邻国匈牙利境内的蒂萨河, 河水中的氰化物含量是正常指标的 700 倍, 在某些地区, 一立方米水中含有氰化物 0.064 mg, 然后河水中的污染物随着水流以平均每小时 2.5 英里的速度向南方蔓延, 一夜之间, 蒂萨河内 80% 的鱼类和其他生物死亡。300 万立方米受氰化物污染的河水流向莫什河 (匈—罗) 蒂萨河 (匈—捷—

南)，并向南斯拉夫蔓延，开始扩散到多瑙河。这是自前苏联切尔诺贝利核电站事故以来欧洲最大的环境灾难，也是世纪之交世界上最严重的一次环境事故。

大量人工制取的化合物（包括有毒物质）进入环境，在环境中经扩散、迁移、转化和累积，不断地恶化环境，可以这样说，今天的地球上已没有一块干净的土地。栖息在爱尔兰海上的海鸟，体内含有高浓度的多氯联苯；生活在荒无人烟的南极大陆上的企鹅体内也测到了 DDT 存在；北极附近格陵兰冰盖层中，近几十年来铅和汞的含量在不断上升！

近年来，随着经济的高速增长，由于技术水平低、管理能力差以及环境保护意识薄弱，我国的环境污染十分严重，资源浪费、生态平衡破坏、重大环境污染事件时有发生，废气、废水和固体废弃物排放量仍在上升（见表 1-1），以城市为中心的环境污染仍在发展，并蔓延到农村，一些经济发达、人口稠密的地区的环境问题尤为严重。生态环境破坏的范围在扩大，程度在加剧。环境污染和生态破坏已成为制约经济发展，影响改革和社会稳定的一个重要因素。（《全国环境保护纲要》，1993～1998）

国家环境保护“九五”计划和 2010 年远景目标提出：到 2000 年，基本建立比较完善的环境管理体系和与社会主义市场经济体制相适应的环境法规体系，力争使环境污染和生态破坏加剧的趋势得到基本控制，部分城市和地区的环境质量有所改善，建成若干经济快速发展、环境清洁优美、生态良性循环的示范城市和示范地区。到 2010 年，可持续发展战略得到较好贯彻，环境法规体系进一步完善，基本改变环境污染和生态恶化的状况，环境质量有比较明显的改善，建成一批经济快速发展、环境清洁优美、生态良性循环的城市和地区。国家环境保护“十五”计划进一步指出：保护环境是我国的一项基本国策。今后五到十年，是我国经济和社会发展的重要时期，是进行经济结构战略性调整和改革开放的重要时期，也是减轻环境污染和遏制生态恶化趋势的重要时期。紧紧抓住新世纪的历史机遇，下大力气解决全国突出的环境问题，促进经济、社会与环境协调发展和实施可持续发展战略，是“十五”乃至到 2010 年环境保护工作重要而又艰巨的任务。

## 1.2 化学污染物的危害

化学是研究物质化学变化规律的基础科学。人类居住的地球环境是由各类物质组成的，其演化的历程也是物质遵循化学规律变化的过程。研究环境问题不能离开化学。

造成环境污染的因素大体上可分为物理的（噪声、振动、热、光辐射及放射性等）、生物的（微生物、寄生虫等）和化学的（重金属、有机物等）三方面，而其中化学物质引起的环境污染约占到 80%～90%。

化学为社会的进步发现了或合成了成千上万种新的化合物，据 20 世纪 50 年代初的统计，当时发现和合成的化合物不过 200 万种，到了 1985 年，在美国化学文摘（Chemical Abstracts, CA）上正式登录的化合物数目已达到了 600 万种，这个数目到 1990 年就超过了 1 000 万种，当人类跨进 21 世纪时，已知的化合物已增加到 2 000 万种以上！全球人工合成的化学物质，1950 年产量约为 700 万吨，到 1970 年已达 6 000 多万吨，到 1985 年更是增加到约 2.5 亿吨。值得注意的是合成有机化学品，如人造纤维、塑料、染料、化肥、农药和多氯联苯等，其产量早在 20 世纪 80 年代初已超过了 1 亿吨。这些人工合成的化学物质，在过去

表 1-1 中国环境状况

| 排放污染物名称             | 1994    | 1995    | 1996    | 1997    | 1998     | 1999      | 2000    | 2001    | 2002    | 2003    | 2004      |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|----------|-----------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| 废气排放总量/亿标立方米        | 113 630 | 123 380 |         |         |          |           | 138 145 |         |         | 198 903 |           |
| 其中：工业废气排放总量/亿标立方米   | 97 463  | 107 478 |         |         |          |           |         |         |         |         |           |
| 二氧化硫排放总量/万吨         | 1 825   | 1 891   |         | 2 346   | 2 090    | 1 857.5   | 1 995.1 | 1 947.8 | 1 926.6 | 2 158.7 | 2 254.9   |
| 其中：工业二氧化硫排放量/万吨     | 1 341   | 1 405   | 1 397   | 1 852   | 1 593    | 1 460.1   | 1 612.5 | 1 566.6 | 1 562.0 | 1 791.4 | 1 891.4   |
| 其中：生活二氧化硫排放量/万吨     | 484     | 486     |         | 494     | 497      | 397.4     | 382.6   | 381.2   | 364.6   | 367.3   | 363.5     |
| 烟尘排放总量/万吨           |         |         |         | 1 873   | 1 452    | 1 159.0   | 1 165.4 | 1 089.8 | 1 012.7 | 1 048.7 | 1 095.0   |
| 其中：工业烟尘排放量/万吨       | 807     | 838     | 758     | 1 565   | 1 175    | 953.4     | 953.3   | 851.9   | 804.2   | 846.2   | 886.5     |
| 其中：生活烟尘排放量/万吨       |         |         |         | 308     | 277      | 205.6     | 212.1   | 217.9   | 208.5   | 202.5   | 208.5     |
| 工业粉尘排放量/万吨          | 583     | 639     | 562     | 1 505   | 1 322    | 1 175.3   | 1 092.0 | 990.6   | 941.0   | 1 021.0 | 904.8     |
| 废水排放总量/亿吨           | 365     | 373     | 205.9   | 415.8   | 395.3    | 401.1     | 415.2   | 433.0   | 439.5   | 460.0   | 482.4     |
| 其中：工业废水/亿吨          | 216     | 222     |         | 226.7   | 200.5    | 197.3     | 194.3   | 202.7   | 207.2   | 212.4   | 221.1     |
| 其中：生活污水/亿吨          | 149     | 151     |         | 189.1   | 194.8    | 203.8     | 220.9   | 230.3   | 232.3   | 247.6   | 261.3     |
| 化学需氧量排放量/万吨         | 770     | 768.38  |         | 1 757   | 1 499    | 1 388.9   | 1 445.0 | 1 404.8 | 1 366.9 | 1 333.6 | 1 339.2   |
| 其中：工业化学需氧量排放量/万吨    | 1 832   | 71.227  |         | 1 073   | 806      | 691.7     | 704.5   | 607.5   | 584.0   | 511.9   | 509.7     |
| 其中：生活污水中化学需氧量排放量/万吨 | 1 084   |         |         | 684     | 693      | 697.2     | 740.5   | 797.3   | 782.9   | 821.7   | 829.5     |
| 工业固体废物产生量/万吨        | 61 704  | 64 474  | 65 898  | 105 849 | 80 000.0 | 78 441.9  | 81 608  | 88 746  | 94 509  | 100 428 | 120 030.0 |
| 工业固体废物综合利用量/万吨      | 26 693  | 28 511  | 28 365  | 42 777  | 33 387   | 35 755.9  | 34 751  | 47 290  | 50 061  | 56 040  | 67 795.9  |
| 工业固体废物储存量/万吨        | 24 828  | 24 779  | 26 364  | 29 912  | 27 546   | 26 294.8  | 28 921  | 30 183  | 30 040  | 27 667  | 26 011.9  |
| 工业固体废物处置量/万吨        | 17 642  | 14 204  | 11 491  | 19 461  | 10 527   | 10 764.3  | 9 152   | 14 491  | 16 618  | 17 751  | 26 634.8  |
| 工业固体废物排放量/万吨        | 1 932   | 2 242   | 1 690   | 18 412  | 7 000.0  | 3 880.5   | 3 186   | 2 894   | 2 635   | 1 941   | 1 762.0   |
| 工业固体废物累计储存量/万吨      |         |         | 649 000 | 658 309 |          | 637 624.1 |         |         |         |         |           |
| 工业固体废物占地面积/万平方米     | 55 697  | 55 440  | 51 680  | 51 147  |          | 62 808.3  |         |         |         |         |           |

全国环境统计公报(1994~2004)

的约 100 年间，其在全球的浓度已从稍大于零增加到约 1 ppb<sup>①</sup>，如以目前工业产量年递增 2%~3% 速度发展的话，那么不出 100 年，其在全球的浓度将会达到 ppm 级<sup>②</sup>！大量的化学物质通过各种途径进入环境，在环境中相互反应，通过自然或生物、化学降解，又会形成许多新的化学品。它们存在于复杂的自然环境中，含量不一，变化多端，必然会对环境带来巨大的不可预见的影响，给地球生物（包括人类）带来各种即时的或潜在的危害。

1. 环境优先控制污染物（environmental priority pollutant）

环境中有毒化学物质数量众多，在环境管理中，不可能对全部污染物进行控制，只能根据社会经济技术条件和环境管理的需要，有重点地控制最具代表性的、具有较大排放量的、对人体健康和生态平衡危害大的、或潜在危险性大的有毒污染物。世界各国发展情况不同，污染状况也不同，优先控制的污染物也有所不同。

美国职业卫生研究所 1973 年登记的有毒化学物质已达 25 043 种，主要化学毒物可分为：重金属如 Hg、Pb、As、Cd、Cr 等，有机物如有机氯农药、多环芳烃、多氯联苯、氯代苯、亚硝胺类、有机汞、有机锡等。

欧洲共同体（今欧盟）在 1975 年根据物质的毒性、持久性和生物积累性列出了有害有毒物质的“黑名单”，“黑名单”中不包括那些生物学上无害的物质和易转化为生物学上无害物的物质。

表 1-2 欧洲共同体（今欧盟）公布的有毒物质“黑名单”

|                           |                          |
|---------------------------|--------------------------|
| 1 有机卤化物和可以在环境中形成卤化物的物质    | 5 汞及其化合物                 |
| 2 有机磷化合物                  | 6 镉及其化合物                 |
| 3 有机锡化合物                  | 7 持久性油类和来自石油的烃类          |
| 4 在水环境中或由于水环境介入而显示致癌活性的物质 | 8 可漂浮、悬浮或下沉和妨碍水质的任何持久性物质 |

王连生，《环境健康化学》，科学出版社，1994

联邦德国在 1980 年公布了 120 种水中有害物质名单，其中毒性最强的有 16 种，它们是：丙酮氰醇、丙烯腈、砷酸氢二钠、苯、四乙基铅、镉化合物、氰化物、DDT、3-氯环氧丙烷-1,2、乙酰亚胺、水合肼、林丹、硫醇、乙基对硫磷、汞化合物、银化合物。

杨友明等研究者对约 1 万种化学品经过筛选，确定了 52 种有毒化学品为我国优先控制的名单。这些有毒化学品均具有较强毒性，具有致癌（carcinogenicity）、致畸（teratogenesis）和致突变性（mutagenicity），其中国际限用或禁用的化学品达 24 种（见表 1-3）。

筛选有毒物质的原则是在环境中具有一定的残留水平，稳定，不易分解；易在生物体中富集和在人体中积累；具有较大的毒性，容易致癌、致畸、致突变，因此能造成普遍的、长期的和严重的中毒事件，对生态环境和人体健康会造成严重的威胁。

① ppb——十亿分之一。非国际单位制，因历史原因，本书大量原始检测数据均涉及，故仍沿用。下同，不另注。  
② ppm——一百万分之一。非国际单位制，因历史原因，本书大量原始检测数据均涉及，故仍沿用。下同，不另注。

表 1-3 我国有毒化学品优先控制名单、排序、分类及归宿

| 序号 | 中文名称         | 英文名称                      | 分 类       | 大气 | 水 | 底泥 | 生物群 |
|----|--------------|---------------------------|-----------|----|---|----|-----|
| 1  | 氯乙烯*         | chloroethylene            | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 2  | 甲醛           | formaldehyde              | 脂肪烃族类化合物  | ○  | ○ |    |     |
| 3  | 环氧乙烷*        | ethylene oxide            | 脂肪烃族类化合物  | ○  | ○ |    |     |
| 4  | 丙烯腈*         | acrylonitrile             | 脂肪烃族类化合物  | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 5  | 三氯甲烷*        | chloroform                | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 6  | 苯酚*          | phenol                    | 苯酚类化合物    | ○  | ○ |    |     |
| 7  | 苯*           | benzene                   | 苯酚类化合物    | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 8  | 甲醇*          | methanol                  | 脂肪烃族类化合物  | ○  | ○ |    |     |
| 9  | 四氯化碳*        | carbon tetrachloride      | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 10 | 乐果*          | dimethoate                | 农药类化合物    | ○  | ○ |    |     |
| 11 | 亚硝酸钠         | sodiumnitrite             | 金属和无机物    |    |   |    |     |
| 12 | 四氯乙烯*        | tetrachloroethylene       | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 13 | 西维因          | carbaryl                  | 农药类化合物    | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 14 | 除草醚          | nitrofen                  | 农药类化合物    |    |   |    |     |
| 15 | 石棉*          | asbestos                  | 金属和无机物    | ○  | ○ |    |     |
| 16 | 汞*           | mercury                   | 金属和无机物    | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 17 | 三氯乙烯*        | trichloroethylene         | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 18 | 1,1,2-三氯乙烷   | 1,1,2-trichloroethane     | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 19 | 丙烯醛          | acrolein                  | 农药类化合物    | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 20 | 1,1-二氯乙烯     | 1,1-dichloroethylene      | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 21 | 甲苯           | toluene                   | 单环芳香族类化合物 | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 22 | 二甲苯*         | xylene                    | 单环芳香族类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 23 | 五氯苯酚*        | pentachlorophenol         | 苯酚类化合物    | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 24 | 砷化合物*        | arsenic compounds         | 金属和无机物    | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 25 | 苯胺           | aniline                   | 单环芳香族类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 26 | 氰化钠          | sodium cyanide            | 金属和无机物    | ○  | ○ |    |     |
| 27 | 铅*           | lead                      | 金属和无机物    |    |   | ○  | ○   |
| 28 | 萘            | naphthalene               | 多环芳香烃类化合物 | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 29 | 乙酸           | acetic acid               | 脂肪烃族类化合物  | ○  | ○ |    |     |
| 30 | 镉*           | cadimium                  | 金属和无机物    |    |   | ○  | ○   |
| 31 | 1,2-二氯乙烷*    | 1,2-dichloroethane        | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 32 | 杀虫咪*         | chlordimeform             | 农药类化合物    | ○  | ○ |    |     |
| 33 | 敌敌畏          | DDV                       | 农药类化合物    | ○  | ○ |    |     |
| 34 | 2,4-二硝基苯酚    | 2,4-dinitrophenol         | 苯酚类化合物    |    | ○ | ○  |     |
| 35 | 二氯甲烷         | dichloromethane           | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 36 | 乙苯           | ethylbenzene              | 单环芳香族类化合物 | ○  | ○ | ○  |     |
| 37 | 对硫磷*         | parathion                 | 农药类化合物    | ○  | ○ |    |     |
| 38 | 乙醛           | ethanal                   | 脂肪烃族类化合物  | ○  | ○ |    |     |
| 39 | 1,1,2,2-四氯乙烷 | 1,1,2,2,-tetrachoroethane | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 40 | 液氨           | ammonia                   | 金属和无机物    | ○  | ○ |    |     |
| 41 | 丙酮           | acetone                   | 脂肪烃族类化合物  | ○  | ○ |    |     |

(续表)

| 序号 | 中文名称         | 英文名称                | 分 类       | 大气 | 水 | 底泥 | 生物群 |
|----|--------------|---------------------|-----------|----|---|----|-----|
| 42 | 1,2-二氯苯      | 1,2-dichlorobenzene | 单环芳香族类化合物 | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 43 | 蒽            | anthracene          | 多环芳香烃类化合物 | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 44 | <i>m</i> -甲酚 | <i>m</i> -cresol    | 单环芳香族类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 45 | 六氯苯*         | hexylchlorobenzene  | 多环芳香烃类化合物 | ○  |   | ○  | ○   |
| 46 | 酞酸二丁基酯       | dibutylphthalate    | 酞酸酯类化合物   | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 47 | 酞酸二辛基酯       | dioctylphthlate     | 酞酸酯类化合物   | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 48 | 溴甲烷*         | methyl bromide      | 卤代脂肪烃类化合物 | ○  | ○ |    |     |
| 49 | 二硫化碳*        | carbendisulfide     | 脂肪烃族类化合物  | ○  |   |    |     |
| 50 | 氯苯           | chlorobenzene       | 单环芳香族类化合物 | ○  | ○ | ○  | ○   |
| 51 | 4-硝基苯酚       | 4-nitrophenol       | 苯酚类化合物    | ○  | ○ | ○  |     |
| 52 | 硝基苯          | nitrobenzene        | 单环芳香族类化合物 | ○  | ○ | ○  |     |

表中化学品按危害性大小降序排列。

\* 国际限用或禁止的化学品。

○该化学品存在于对应的环境要素中。

王连生,《环境健康化学》 科学出版社,1994

许多研究证明,与某些有毒污染物接触,不仅会造成急性中毒,还可能致癌、致畸、致突变,因此在考虑毒性效应时,不仅要考虑急性毒性,还要考虑慢性毒性,以及其他特殊的毒性效应。衡量急性毒性,采用的指标是致死剂量水平,常用的参数是  $LD_{50}$  (半数致死剂量)(median lethal dose)(指在外来化合物急性毒性试验中,引起半数实验动物死亡的剂量,以 mg/kg(体重)表示)和  $LC_{50}$ (半数致死浓度)(median lethal concentration)(指在化学物质急性毒性试验中,能引起 50%实验生物死亡的浓度),慢性毒性参数可使用  $TDL_0$  (最低中毒剂量)(toxic dose lowest)和  $TCL_0$  (最低中毒浓度)(toxic concentration lowest)。

表 1-4 世界卫生组织推荐的急性毒性分级标准

| 毒性分级 | 大鼠一次经口<br>$LD_{50}$ (mg/kg) | 6 只大鼠吸入 4 小时,<br>死亡 2~4 只的浓度 (ppm) | 兔经皮<br>$LD_{50}$ (mg/kg) | 对人可能致死的估计量<br>[总量(g/60kg)] |
|------|-----------------------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 极 毒  | < 1                         | << 10                              | < 5                      | 0.1                        |
| 剧 毒  | 1                           | 10                                 | 5                        | 3                          |
| 高 毒  | 50                          | 100                                | 44                       | 30                         |
| 中等毒  | 500                         | 1 000                              | 350                      | 250                        |
| 低 毒  | 5 000                       | 10 000                             | 2 180                    | > 1 000                    |

环境科学大辞典编辑委员会编,《环境科学大辞典》,中国环境科学出版社,1991

对污染物毒性,还要考虑它的毒性产生的环境效应(environmental effect)和生物效应(biological effect),考虑它的降解性(degradation)和积累性(accumulation)难降解、残留期长的污染物,在环境中更容易扩散,与人接触的可能性与其在环境中存在的时间成正比关系,更容易通过食物链进入生物或人体内。

应当指出，上述有毒物质的名单只能反映当时的生产和科学技术发展水平，随着生产的发展和科技的进步，新的化合物还会不断被人类合成出来并进入环境，因此，有毒污染物的名单还会发生变化。

2. 环境污染物在生物体内的积累

某些生物在体内还能对重金属和一些有机物进行富集（enrichment）。如 Hg 和 Cd 的致毒浓度范围低至 0.001~0.01 ppm(1~10 ppb)，它们能在生物体内逐步地、成千上万倍地富集，如扇贝对 Cd 的富集因数高达 22 600，最后可以通过食物链进入人体器官中积蓄起来。

瑞典某一汞污染的水域里底生动物体内汞含量为 0.3 ppm，吃这种底生动物的瑞典白鱼体内汞含量达 3.1 ppm，捕食瑞典白鱼的梭子鱼体内的汞含量高达 5.8 ppm，而人长期食用含汞 5~6 ppm 的鱼就可能导致死亡。

金属元素排泄的难易可用生物半减期（biological half life)来衡量。所谓生物半减期是指进入生物体内的元素，减少到原有的一半所需要的时间，又称代谢半减期（metabolic half life)生物半减期长，元素在生物体内的残留时间长，积累的浓度增高，其对生物的毒性也大。Cd在人体肾中生物半减期为 18 年 ,Hg 在人脑中的生物半减期为数年，从而造成积累性慢性中毒。甲基汞中毒引起的水俣病和 Cd 中毒引起的骨痛病就是这种积累造成的公害病。

某些海洋生物对金属的富集见表 1-5。

表 1-5 某些海洋生物对金属的富集

| 元 素 | 海 扇                | 蚝                 | 蛤       |                   | 蚬       |                   |
|-----|--------------------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|
|     | 富集因子               | 富集因子              | 含量(ppm) | 富集因子              | 含量(ppm) | 富集因子              |
| Hg  | —                  | —                 | 2.85    | $9.5 \times 10^4$ | 1.55    | $5.2 \times 10^4$ |
| Pb  | $5.2 \times 10^3$  | $3.3 \times 10^3$ | 2.43    | $8.1 \times 10^4$ | 3.31    | $1.1 \times 10^5$ |
| Cl  | $2.36 \times 10^6$ | $3.2 \times 10^4$ | —       |                   |         |                   |
| Ti  | —                  | —                 | 32.7    | $3.3 \times 10^4$ | 18.5    | $1.9 \times 10^4$ |
| V   | $4.5 \times 10^3$  | $1.5 \times 10^3$ | 1.32    | $6.6 \times 10^2$ | 0.24    | $1.2 \times 10^2$ |
| Cr  | $2.0 \times 10^5$  | $6.0 \times 10^4$ | 3.27    | $6.5 \times 10^4$ | 1.06    | $2.1 \times 10^4$ |
| Mn  | $5.6 \times 10^4$  | $4.0 \times 10^3$ | 24.5    | $1.2 \times 10^4$ | 36.1    | $1.8 \times 10^4$ |
| Fe  | $2.9 \times 10^5$  | $6.8 \times 10^4$ | —       |                   |         |                   |
| Co  | —                  | —                 | 0.85    | $8.5 \times 10^3$ | 0.32    | $3.2 \times 10^3$ |
| Cu  | $3.0 \times 10^3$  | $5.2 \times 10^3$ | 16.1    | $5.4 \times 10^3$ | 25.4    | $8.5 \times 10^3$ |
| Zn  | $2.8 \times 10^4$  | $5.2 \times 10^3$ | 34.0    | $3.4 \times 10^3$ | 31.2    | $3.1 \times 10^3$ |

彭安、王文华，《环境生物无机化学》，北京大学出版社，1991

某些难降解的有机物也能在生物体内富集。

W. G. M. Well 等在美国长岛沼泽地中进行了水生生物采集研究，该地为了灭蚊，至 1974 年止已喷洒 DDT 20 年，他们测定该沼泽地的水中含有 0.000 05 ppm 的 DDT 水中浮游生物含 DDT 为 0.04 ppm 比水中增加 800 倍，食取浮游生物的小鲱鱼体内含 DDT 为 0.94 ppm ,又增加 23 倍，而以食取这种小鲱鱼为生的海鸥，在它的组织中含 DDT 为 75.5 ppm，又增加了

80.3 倍 整个食物链把 DDT 浓度提高了  $1.5 \times 10^6$  倍

表 1-6 美国纽约长岛卡门斯河口地区生物体中的 DDT 含量

| 样 品 名 称       | DDT 含量(ppm,湿重) | 样 品 名 称  | DDT 含量(ppm,湿重) |
|---------------|----------------|----------|----------------|
| 水             | 0.000 05       | 大西洋颌针鱼   | 2.07           |
| 浮游生物(多数为浮游动物) | 0.040          | 普通燕鸥     | 5.17           |
| 小虾            | 0.083          | 白额燕鸥     | 6.40           |
| 大西洋银汉鱼        | 0.23           | 银鸥       | 7.53           |
| 泥螺            | 0.26           | 鸮,蛋      | 13.8           |
| 硬壳蛤           | 0.42           | 双冠鸬鹚,未成熟 | 26.4           |
| 花鲈            | 0.94           | 环嘴鸥,未成熟  | 75.5           |
| 黑狗鱼           | 1.33           |          |                |

环境科学大辞典编辑委员会编,《环境科学大辞典》,中国环境科学出版社,1991

有机化合物在生物体内或生物组织内的浓度与其在水中的浓度之比,称为该化合物的生物富集系数 bioconcentration factors,BCFs),用来表示有机化合物在生物体内的生物富集作用的大小。

人们曾经认为,有机化合物在水生生物体内的富集,主要是通过食物链方式进行营养迁移,或生物放大作用进行的。1971年,Hame Link 等人通过实验发现,疏水性化合物被鱼体组织的吸收,主要是通过水和血液中脂肪层两相之间的平衡交换方式进行的。其他的研究者后来的实验也证实了这一结论的正确性。他们并明确指出,有机化合物的生物积累和富集主要是通过分配作用进入水生生物体内的脂肪中的,这个结论的提出,对研究有机化合物在水环境中的迁移转化有重要的意义。

生物体内脂肪的存在,为有机化合物的分配提供了理想溶剂。有机物的水生生物积累量和生物体内脂类含量之间相关性的研究,进一步证实了上述的结论。Canton 等人(1977)用海藻暴露于六氯代苯之中,无论活细胞还是死细胞,生物富集系数都是相同的。Pairs 等人(1977)进行了水生微生物富集毒杀芬的实验,也获得了相同的结论。Southworth 等人(1979)观察到,淡水鱼从水中直接吸收吡啶的比例和此类鱼通过消化污染的无脊椎动物或污染的沉积物的间接吸收比例没有什么明显差别。

由此可见,有机化合物的生物富集程度与下列因素有关:

首先,它取决于有机物在水中的溶解度。当其在水中溶解度减少时,生物富集系数将会增加。有机物在水中的低溶解度可以通过它们对相对非极性的有机相的亲性和反映出来,我们可以通过有机化合物的辛醇-水分配系数 ( $K_{oc}$ ) 来表示有机物在等体积的混合溶剂辛醇-水中的分配程度。由于辛醇对有机物的分配,与有机物在土壤有机质中的分配极为相似,因此辛醇-水分配系数 ( $K_{oc}$ ) 是反映有机物在水和沉积物中,有机质间或水生生物脂肪之间分配的一种很有用的指标,其数值越大,有机物在有机相中的溶解度也越大,在水生生物体内的富集作用也越大。

其次,与生物体内的脂肪含量有关。Roberts 等人在研究中发现,Redhorse Suchers 对氯

的吸收与生物的脂肪体积直接相关。 Hansen 等人证实, PCBs 在鱼体内脏中的浓度差别很大, 一般以肝脏中 PCBs 浓度最大, 其次为鳃、整个鱼体、心脏、脑、肌肉, 这种变化差异是由于这些脏器中脂肪含量不同而引起的, 这也同样证实了, 有机物在水生生物体内不同组织中的分布是有规律的, 其浓度与各组织中的脂肪含量有着直接的相关性。

3. 环境有害污染物

(1) 致癌物质

世界卫生组织 (WTO) 报告, 1996 年全球 58 亿人口中, 因癌症死亡的有 600 余万, 占总死亡人数近 12%。在 1991~2000 年间, 全球癌症发病人数增长了 22%。2000 年新诊断的癌症患者有 1 000 余万。癌症将成为人类的第一杀手, 成为威胁人的生命和生活质量的主要病种。

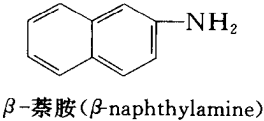
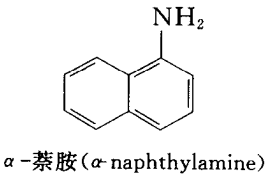
卫生部数据显示, 我国 1996 年新诊断癌症患者约 160 万人, 年死亡 130 万人。2000 年我国的癌症病人约为 200 万人, 占世界总数的四分之一。目前已知, 癌症的发病主要是化学、物理、生物等环境因素引起的, 而其中 80%~85% 是化学致癌物所致。

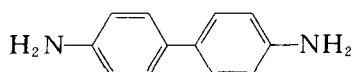
表 1-7 环境致癌物的类型与来源

| 致癌物的类型  | 来 源 与 可 能 的 作 用                                                |
|---------|----------------------------------------------------------------|
| 芳烃氨基化合物 | 联苯胺、2-萘胺、染料、橡胶制造(膀胱癌)                                          |
| 亚硝胺     | 食品防腐添加剂、橡胶制造、烟草(食道癌)                                           |
| 含氯有机化合物 | 氯乙烯、聚氯乙烯生产、有机氯杀虫剂, 如艾氏剂、狄氏剂、DDT(致癌和生殖影响)                       |
| 多环芳烃化合物 | 烟草烟雾和矿物燃料燃烧过程中的部分产物(肺癌等)                                       |
| 放射性元素   | ( <sup>90</sup> Sr、 <sup>239</sup> Pu)用于医疗和科学诊断, 军事及核电站的燃料(血癌) |
| 金属尘     | 不同的金属尘来源于各种用途: 如铍用于轻型合金以及涂料和染料(皮肤癌和肺癌等)                        |
| 霉 菌     | 被霉菌污染的食物, 滋生于花生、玉米、麦子和高粱中的曲霉菌所产生的黄曲霉素, 是强致癌物质(肝癌)              |
| 类固醇激素   | 加到动物饲料中的己烯雌酚(乳腺癌、子宫癌等)                                         |

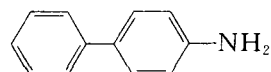
秦涛、赵立新、徐晓白, 《环境化学》, 9(1), 22, 1997

早在 200 年前就发现煤烟中的焦油能引起肿瘤, 随着工业发展, 污染环境的化学品种类和数量不断增加, 人们对化学致癌物的实验和研究愈来愈重视。世界卫生组织所属国际癌症研究机构 International Agency for Research on Cancer, IARC )自 1971 年开始, 报告有 140 余种化学物质经鉴定对动物有致癌作用, 其中有多(稠)环芳烃 ( polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 及其衍生物、杂环化合物 heterocyclic compound ) 和芳香胺 aromatic amine) 类等, 而黄曲霉素 aflatoxin) 被认为是最强的致癌物 ( 它们的结构式如下)。

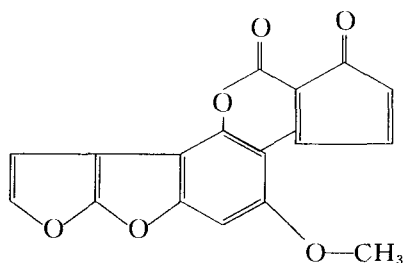




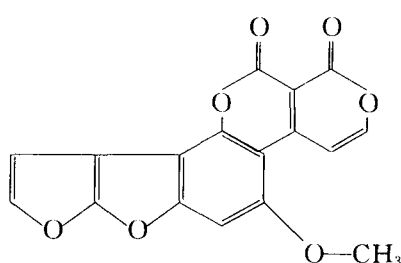
联苯胺 (benzidine)



4-氨基联苯 (4-aminobiphenyl)



黄曲霉毒素 B-1



黄曲霉毒素 G-1

在芳香胺类中主要的致癌物质有甲、乙萘胺,联苯胺,4-氨基联苯等。芳香胺致癌物一般引起膀胱癌。污染粮油及其制品的黄曲霉毒素 (aflatoxin) 是黄曲霉和寄生曲霉的毒性代谢产物,它是多种结构相似 (含一个双呋喃和氧杂萘邻酮) 的杂环化合物,目前已经分离出的黄曲霉毒素纯品有 B-1、G-1 等四种,黄曲霉毒素不仅是剧毒物质,而且是强致癌物质,能够引起肝癌。黄曲霉毒素中如 B-1、G-1、M-1 的二呋喃环末端双键可经代谢活化成亲电子性的环氧化物,再与生物大分子结合,其毒性、致突变性及致癌性与结构有关。

## (2) 持久性有机污染物

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 是指通过各种环境介质 (大气、水、生物体等) 能够长距离迁移并长期存在于环境,进而对人类健康和环境产生严重危害的天然或人工合成的有机污染物质。

持久性有机污染物具有以下特征:

**长期残留性。**它能够长期的在环境里存留,对于自然环境下的生物代谢、光降解和化学分解等具有很强的抵抗能力,一旦排放到环境中,它们难于被分解,因此可以在水体、土壤和底泥等环境介质中存留数年甚至数十年或更长的时间。特别是在不少持久性有机污染物的结构里含有氯原子,更增加了化合物的稳定性和在环境中的持久性。

**生物蓄积性。**持久性有机污染物容易溶解于脂肪,因而能够在脂肪组织中发生生物蓄积,可以通过食物链逐级放大。在我们的自然环境里,在大气、水、土壤里浓度可能很低,甚至我们检测不出来,但是它可以通过大气、水、土壤进入植物或者低等的生物,然后逐级放大,营养级越高蓄积越高,最后对人体造成严重的影响。

**半挥发性。**持久性有机污染物具有一定的挥发性,能够从水体或土壤中以蒸气形式进入大气环境,决定了它可以长距离地转运,导致全球范围的污染传播,即使根本没有生产使用 POPs 的地区,通过所谓的“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”可以通过长距离的转运到达。因而全球范围内,包括大陆、沙漠、海洋和南北极地区都有可能检测到 POPs 的存在。即使在人烟罕至的北极地区生活的哺乳动物,其体内已经检测到部分的浓度较高持久性有机污染物的危害,北京大学在珠穆朗玛山脉采集到的冰川样品里也发现了 POPs 的存在。

**高毒性。**研究表明,大多数 POPs 对人类和动物有较高毒性,包括致癌性、生殖毒性、

神经毒性、内分泌干扰特性等。近年来的研究表明，POPs 能够导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫功能失调、神经行为和发育紊乱以及癌症等严重疾病。二噁英化合物是典型代表之一，世界卫生组织（WHO）早在 1997 年就将二噁英列为一级致癌物，而联合国环境规划署（UNEP）列出的 12 种典型 POPs 物质中有 7 种也被列为可能的人体致癌物。尽管目前关于流行病学研究的证据还不是很充足，但是已经有很多迹象表明，其对生态、对人体健康的影响是很严重的，特别是 POPs 表现出的环境激素的作用，对妇女以及通过妇女对后代产生不利影响。

如今，持久性有机污染物已经成为人类面临的又一个严峻挑战，是人类面临的一个紧迫的环境问题。在联合国环境规划署的主持下，从 1998 年以来，世界各国政府举行了一系列的官方谈判和协商，并于 2001 年 5 月达成共识，在瑞典首都斯德哥尔摩通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（简称《斯德哥尔摩公约》）于 2004 年 5 月 17 日生效。这是继《保护臭氧层公约》和《气候变化框架公约》之后，人类为保护全球环境而签订的第三个具有强制性减排要求的国际公约。至今已有 151 个国家签署，99 个国家批准。我国全国人大常委会于 2004 年 6 月 25 日正式批准该《公约》，8 月 13 日中国政府向联合国交存了批准、接受、核准和加入书。按照该《公约》规定，2004 年 11 月 11 日正式对中国生效。目前，国内关于有机污染物尤其是 POPs 污染的基础研究和应用研究基础尚比较薄弱，研究的广度和深度都落后于发达国家。

首批列入公约受控名单的 POPs 有 12 种，艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚊灵、毒杀芬、滴滴涕、六氯代苯、多氯联苯、二噁英和呋喃。《公约》还规定所要控制的有机污染物清单是开放性的，将来可以随时根据《公约》规定的筛选程序和标准对清单进行修改和扩充。

持久性有机污染物在环境中的绝大多数反应过程均发生在环境界面上，环境界面与污染物本身的性质以及两者之间的相互作用决定了这些反应的复杂性，也决定了污染物在环境中的迁移转化规律，从而影响生物可利用性或生态毒性，并且通过食物链对人类健康产生危害。

有专家指出，在所有因人为因素每年向环境释放的污染物中，最危险的是 POPs。几十年来，有些高毒性的化学物质已经因致癌和破坏神经、生殖和免疫系统而使人类和动物死亡或患病，它们还导致了不计其数的生育缺陷。在这个世界上，每个人的体内都携带有微量的 POPs。

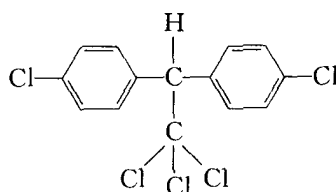
这些持久性有机污染物，特别是上面列出的 12 种物质在我们中国应用是比较多的。作为一个农业大国，我国在 20 世纪 60~80 年代生产和使用的主要农药品种都是属于 POPs 的有机氯农药，氯丹、七氯、毒杀芬、滴滴涕和六氯代苯 5 种 POPs 农药曾在我国生产和使用过，这些农药在土地中有相当的残留量。由于 POPs 的稳定性，它可以在环境中存在几十年甚至上百百年，又由于它的生物富集性，在我国的许多地区所种植的谷类、中草药、茶叶、苹果、人参等粮食和经济作物中都存在 POPs 污染物，甚至在长春妇女的母乳中都检测出 POPs 污染物。

持久性有机污染物对人体发育的潜在威胁表现在很多方面：一类是对婴儿的出生体重的影响，可能使人类婴儿的出生体重降低，发育不良，骨骼发育障碍和代谢紊乱，这些都可能对人的一生产生影响；第二类是对神经系统，导致注意力的紊乱、免疫系统的抑制；第三类是对生殖系统的危害，已经有证据显示，POPs 与生物体损害、男性精子的减少等有直接关系；第四类是对癌症发病率的影响；有关专家正在进行这方面的研究，这些效应基本上都来源于 ED（内分泌干扰素）的内分泌干扰作用。

这 12 种持久性有机污染物可分为三大类：其中滴滴涕、六氯苯、氯丹、灭蚊灵、毒杀芬、艾

氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯为有机氯杀虫剂，多氯联苯是工业化学品，而二噁英和呋喃是工业生产过程或燃烧产生的副产品。

杀虫剂和杀菌剂：杀虫剂包括艾氏剂 (aldrin)、狄氏剂 (dieldrin)、异狄氏剂 (endrin)、氯丹 (chlordane)、七氯 (heptachlor)、灭蚊灵 (mirex)、毒杀酚 (toxaphene)、滴滴涕 (DDT) 杀菌剂指六氯苯 (hexachlorobenzene)，主要用于防治真菌对谷类作物种子外膜的危害。上述杀虫剂、杀菌剂都属于有机氯农药，是含氯的有机化合物，大部分是含一个或几个苯环的氯素衍生物，其中应用最为普遍的是滴滴涕。滴滴涕于 1874 年首次在德国合成，1939 年才发现具有杀虫威力，由于其药效维持时间长、杀虫范围广而在当时被认为是最有希望的农药，其后因其在防止斑疹伤寒、防治害虫等方面有着卓越贡献曾被广泛使用。



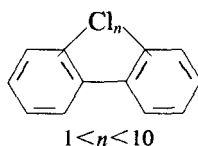
DDT 化学结构式

这类有机氯农药，杀虫效果好，但毒性大，化学性质稳定。在环境中存留时间长，不易降解（生物降解、光化学降解），易溶于脂肪中，容易在脂肪中蓄积，导致在水生生物体内富集，可达水中浓度的数十万倍。不但影响水生生物繁衍，而且通过食物链危害人体健康，许多国家已禁止使用，我国也已于 1983 年全部禁止生产和使用。

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs)：1929 年首先在美国合成。多氯联苯是联苯分子中一部分或全部氢原子被氯原子取代后形成的各种异构体混合物的总称，其全部异构体有 210 种。

PCBs 具有蒸气压较低、难挥发、在环境中残留期长等特性。化学性质十分稳定，不易燃烧，强碱、强酸、氧化剂难以破坏它们，有高度的耐热性、良好的绝缘性，所以 PCBs 作为绝缘油、润滑油被广泛用于变压器、电容器，还被用作各种塑料、树脂、橡胶的软化剂，以及油墨、油漆、无碳纸的添加剂，随工业废水而被排入水体。

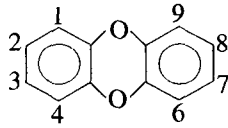
PCBs 剧毒，不溶于水，脂溶性大，易被生物吸收，通过食物链而富集，易聚集在脂肪组织、肝和脑中，引起皮肤和肝脏损害；PCBs 可经消化道、皮肤及呼吸道进入人体，但急性毒性属低毒，国际癌症研究所将其列为人类可疑致癌物。



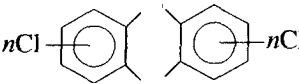
PCBs 在天然水和生物体内都很难降解，是一种很稳定的环境污染物，尽管很多国家已经禁止使用，但以往排放的 PCBs 还将在环境中残留相当长的时间。

二噁英和呋喃，它们是化学品生产过程中的副产物：如多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDD) 和多氯化二苯并呋喃 (PCDF)。

二噁英( dioxin ) 的化学结构式如下：



其氯代产物为多氯代二苯并-对-二噁英( polychlorinated dibenzo-p-dioxins )，可简称为 PCDDs，结构式如下：



其衍生物总和有 75 种之多。由于氯代原子的数量和位置不同，二噁英同类物之间在物理、化学性质和生物毒性等方面有许多差别。一般认为，低氯代的二噁英是低毒或者无毒的，对环境的影响较小。对生物和人体危害较大的是多氯代的二噁英 其中 2,3,7,8-四氯二苯对二噁英( 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin; TCDD ) 是迄今为止所知的毒性最强的环境污染物之一。据 Helder 报道 ,0.1 ng/L 这样低的浓度就会抑制蛋的发育，当弯鱼暴露在 TCDD 为 2.3 mg/kg 的饵料中 71 天后，平均死亡率高达 88％。

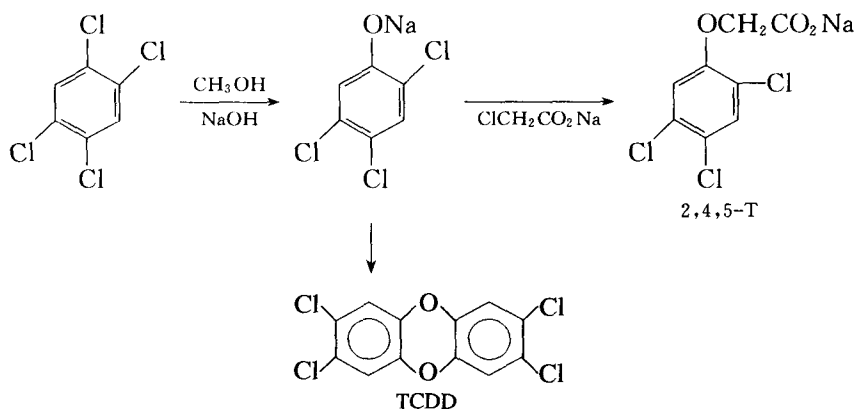
表 1-8 二噁英半致死量 (LD<sub>50</sub>) 的口服剂量

| 二苯并-对-二噁英        | 试 验 动 物  | LD <sub>50</sub> (μg/kg) |
|------------------|----------|--------------------------|
| 2,3,7,8-四氯代-     | Guinea 猪 | 2                        |
|                  | 鼠(雄性)Rat | 22                       |
|                  | 兔子       | 115                      |
|                  | 鼠(Mouse) | 284                      |
| 1,2,3,7,8-五氯代-   | Guinea 猪 | 3                        |
|                  | 鼠(Mouse) | 338                      |
| 1,2,3,4,7,8-六氯代- | Guinea 猪 | 73                       |
|                  | 鼠(Mouse) | 825                      |

Kriebel 的资料 ,1981

TCDD 对哺乳动物也具有较大的毒性，表现为急性、慢性和急慢性效应，在急性发作期间，肝是主要的受害器官。动物试验发现可致呼吸道、皮脂腺、肝脏、胆道、甲状腺等肿瘤和纤维内瘤，并有致癌和致突变性 ,IARC 把 TCDD 列为人类可疑化学致癌物。 PCDDs 对人类的危害包括改变皮肤颜色、皮疹、头发过度生长、胳膊和腿的疼痛和麻木感以及肝脏的损伤， TCDD 还与某些生育缺陷相关。据报道，在美国 Alsea 附近的 Oregon 地区 ,从 1972 到 1977 年每年的 6 月到 7 月份，怀孕妇女的自然流产率增高，可能是附近森林中经常使用 2,4,5 - T 农药引起的。在越南的 Orange 地区森林中施用 PCDDs，引起出生的孩子生理缺陷。

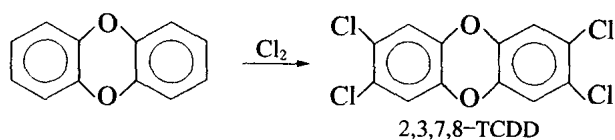
PCDDs 不是商业性的产品，也无任何应用价值，它是农药生产过程中的副产品，如在合成 2,4,5 - T 中会生成 2,3,7,8 - TCDD 这一副产品。



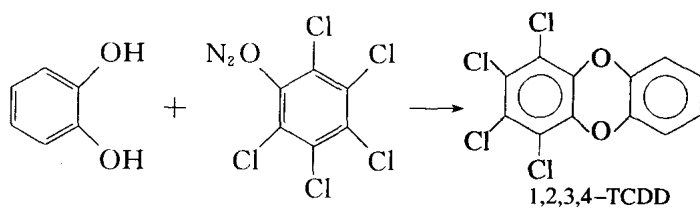
由于 2,4,5 -三氯代酚是生产一系列农药的化学原料，所以 PCDDs 可以在许多这类农药中出现。另外有证据表明，PCDDs 还可通过三氯代酚或其衍生物的燃烧而产生。PCDDs 通常存在于化工厂废水、皮革制品厂和木材加工厂废水或废水处理厂的排水中，进入水环境，或通过农药的使用以及城市废弃物的焚烧进入环境。

PCDDs 还可能从下列一些化学反应中生成：

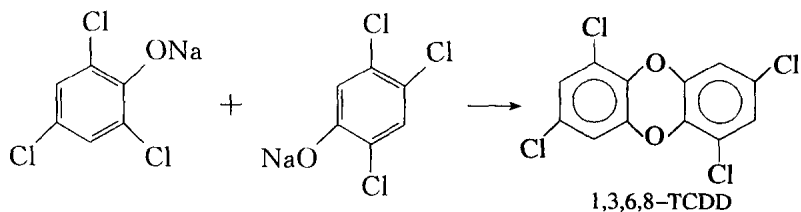
二噁英氯化



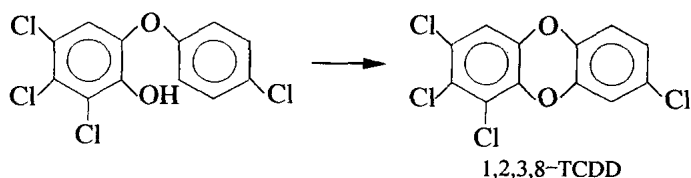
邻苯二酚和氯代硝基苯缩合



三氯酚钠热解



一些化合物的光解



PCDDs 性质与氯代农药比较接近，难溶于水、易溶于类脂化合物，容易被土壤矿物表面吸附，化学和生物降解过程相当缓慢，易于在水生生物体中积累。

在实验室的沉积物-水体系中，厌氧条件下 TCDD 的半衰期约为 600 天，Helling 等报道在实验室中，把 TCDD 加到湿土壤中半衰期约为一年，也有人报道土壤中 TCDD 的半衰期大于 10 年。PCDDs 可通过化学反应而进行降解，在土壤中由于上层土粒的遮盖而使光线不能到达土壤下层，因而有较长的半衰期。

PCDDs 在水中的浓度比较低，如 TCDD 的辛醇-水分配系数为 42.4，但由于富集作用水生生物体内的浓度可以达到相当高的数值（见表 1-9）。暴露 30 天后，水中 TCDD 的平衡浓度为  $50 \times 10^{-6} \mu\text{g/L}$  而在水蚤中 TCDD 的浓度高达  $2.4 \mu\text{g/L}$ 。蚊子幼虫也可以富集 TCDD，体内浓度可达水中浓度的 2 800~9 200 倍。

表 1-9 2,3,7,8-TCDD 的一些生物富集系数 (BCFs)

| 生 物 | 暴露时间(天) | BCFs         |
|-----|---------|--------------|
| 藻   | 30      | 2 000~18 600 |
| 浮 萍 | 30      | 1 200~5 000  |
| 蜗 牛 | 30      | 1 400~47 100 |
| 水 蚤 | 30      | 7 800~48 000 |
| 蚊 鱼 | 3       | 1 000~63 300 |
| 鲇 鱼 | 6       | 2 000~27 900 |

引自 Isenseet 和 Jones 的资料，1975

在越南的森林中由于使用 PCDDs，在其下游采集的尖嘴鱼和鲇鱼体内，TCDD 残留物的浓度达到 70~810 ppt 人体脂肪中 TCDD 残留物的浓度可高达 57 ppt。

由于 PCDDs 在环境中的稳定性，光解可能是环境中去除 PCDDs 的有效途径之一，但 PCDDs 在水相中光解反应速度很慢，而且局限于一、二氯取代物。最近国内有报道说，二氧化钛可有效地催化多氯代二噁英的光解。

二噁英对生态环境的破坏和对人体健康的毒害早有报道。1976 年 7 月 10 日，意大利塞维索的伊克梅萨化工厂逸出三氯苯酚，其中含有剧毒化学品二噁英(TCDD)造成严重的环境污染，很多人中毒，事隔多年后，当地居民中畸形儿比例仍高于其他区域。

1999 年 2 月，比利时养鸡业者发现母鸡产蛋率下降，蛋壳坚硬，肉鸡出现病态反应。经研究发现，这是由于比利时九家饲料公司生产的饲料中含有致癌物质二噁英。据悉，此种饲料已出售给比利时的 400 多家养鸡场和 500 多家养猪场，并已输往德国、法国、荷兰。据调查，比利时某些养鸡场肉鸡体内二噁英含量高于正常极限的 1 000 倍。事件发生后，美国、日本、新加坡、韩国、中国大陆、中国香港、中国台湾等国家和地区纷纷禁止从欧洲进口畜禽类和乳制品，这是近年来世界上影响最大的污染事件之一。

(3) 放射性物质

指铀、钍、镭、铯等放射性物质 (radioactive material)散放出来的射线。自然环境中放射性