

第六章 典型污染物在环境各圈层 中的转归与效应

§ 6.2 有机污染物

- 有机卤代物
- 多环芳烃
- 表面活性剂
- 持久性有机污染物 (POPs)

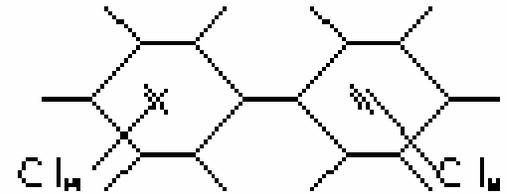
有机卤代物

- 卤代烃
- 多氯联苯 (PCBs)
- 多氯代二苯并二恶英 (PCDD) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDF)

多氯联苯 (PCBs)

- 结构与性质：

多氯联苯 (PCBs) 是一组由一个或多个氯原子取代联苯分子中的氢原子而形成的具有广泛应用价值的氯代芳烃类化合物。



根据联苯分子中的氢原子被氯原子取代的不同方式，PCBs 有 209 种同类物，它们的通式可以表达为如下结构：

PCBs 的结构通式
其中 $1 \leq m+n \leq 10$ 。

多氯联苯 (PCBs)

用途 (来源) :

- PCBs的物理化学性质十分稳定，具有良好的化学惰性、抗热性、不可燃性、低蒸汽压、挥发性弱、高介电常数和对金属无腐蚀作用等优点；
- 因此曾被作为热交换剂、润滑剂、变压器和电容器内的绝缘介质、增塑剂、石蜡扩充剂、粘合剂、有机稀释剂、除尘剂、杀虫剂、切割油、压敏复写纸以及阻燃剂等重要的化工产品，广泛应用于电力工业、塑料加工业、化工和印刷等领域。

多氯联苯分布

大气分布：多氯联苯挥发性小，所以大气中含量少。如美国大气中通常PCBs浓度在1 - 10ng/L；

水中分布：多氯联苯水中溶解度小，所以水中浓度低。在水中最大残留量很少超过2ng/L。

土壤：由于PCBs 是一类亲脂性化合物，所以一旦进入土壤，即被土壤有机质牢固吸附，很难消失，从而造成土壤的PCBs 污染。农业区土壤PCBs 为1. 25-6. 63 ng/ g ，市区为2. 69-3. 12 ng/ g ，工业区为0. 24-9. 39 ng/ g。

生物中分布：植物可以从水中吸收多氯联苯，通过食物链的传递，鱼和人乳中也能检测出一定量的多氯联苯。鱼浓度可达1 - 7mg/Kg（湿重）；美国人乳0. 03mg/Kg。

PCBs 分析方法

参考美国EPA方法8082

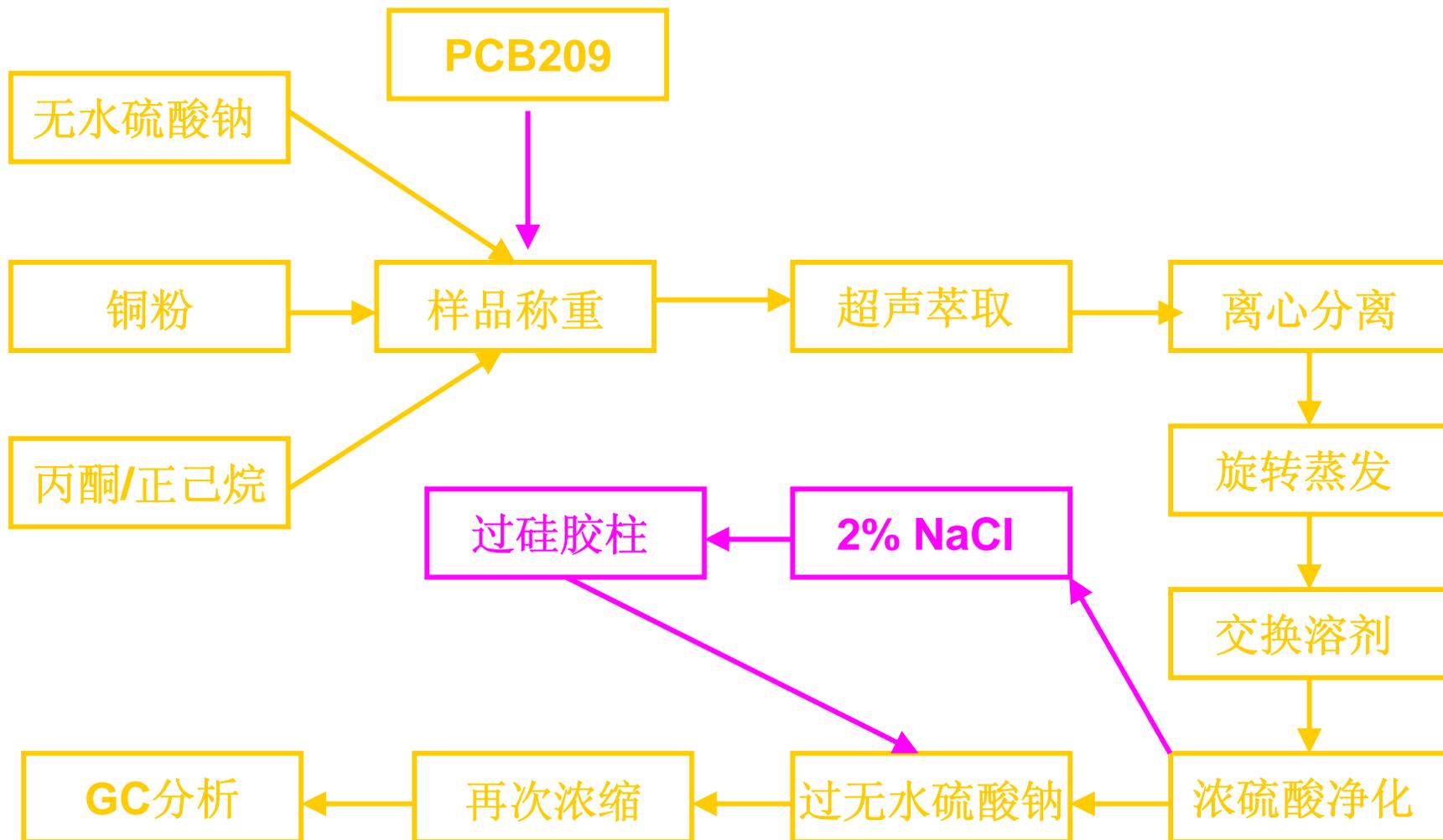
标样： SUPELCO Aroclor 1254
Aroclor 1242

- GC-ECD定性和定量 Agilent 6890N
- GC-MS进一步确证 岛津 QP2010
- 软件HP ChemStation

P C B 的样品前处理:

- 土壤自然风干后研磨过筛，植物样品用组织捣碎仪捣碎。取 2.5 g 上述样品，加入 2 g 铜粉和 P C B 209 示踪物。加入 100 mL 正己烷 / 丙酮 (V : V, 1 : 1)，超声萃取 3 分钟，重复 3 次。将 3 次萃取液合并离心 3 分钟后取其上清液，在旋转蒸发器上减压浓缩至 5 mL 时，加入 50 mL 正己烷，进一步浓缩至 2 mL。在具塞玻璃离心管中加入 10 mL 优级纯浓硫酸震荡离心，反复进行，直到硫酸层为无色。再用 2% NaCl 溶液清洗 2 遍后过无水硫酸钠干燥，再经过硅胶小柱进一步净化后用柔和的氮气定容至 1 mL，装入进样小瓶待分析。

样品操作流程



P C B s 样品测定 Q A / Q C 措施:

- 每分析 20 个样品带一系列质量控制样品，包括方法空白 (M B)，基质加标 / 基质加标平行样 (M S / M S D)，实验室控制样 (L C S) 等。
- 同时在样品处理前，在每一个样品中加入 P C B 209，用以监测处理过程的影响和确定物质的保留时间窗口。每分析 10 个样品，要进行仪器工作曲线的查证，保证偏差在 15% 以内方可进行样品的进一步测定。

GC操作条件

	柱1 - 30 m x 0.25 或 0.32 mm ID, SE-54(DB-5), 膜厚1 μ m。	柱2 - 30 m x 0.25 mm ID, 35%phenylmethylpolysiloxane (DB-608、SPB-608), 衣厚25 μ m, 膜厚为1 μ m。
载气	He, 16psi	N2, 20psi
注射口温度	225 °C	225 °C
检测器温度	300 °C	300 °C
初始温度	100 °C, 持续2min	160 °C, 持续2min
程序升温	以15 °C/min的速度从100 °C到160 °C, 接着以5 °C/min的速度从160°C升至270 °C	以5 °C/min的速度从160°C升至290 °C
最终温度	270 °C	290 °C, 持续1min

工作曲线的建立

- 六点校准工作曲线

100, 50, 20, 10, 5和1, 单位:
ng/mL

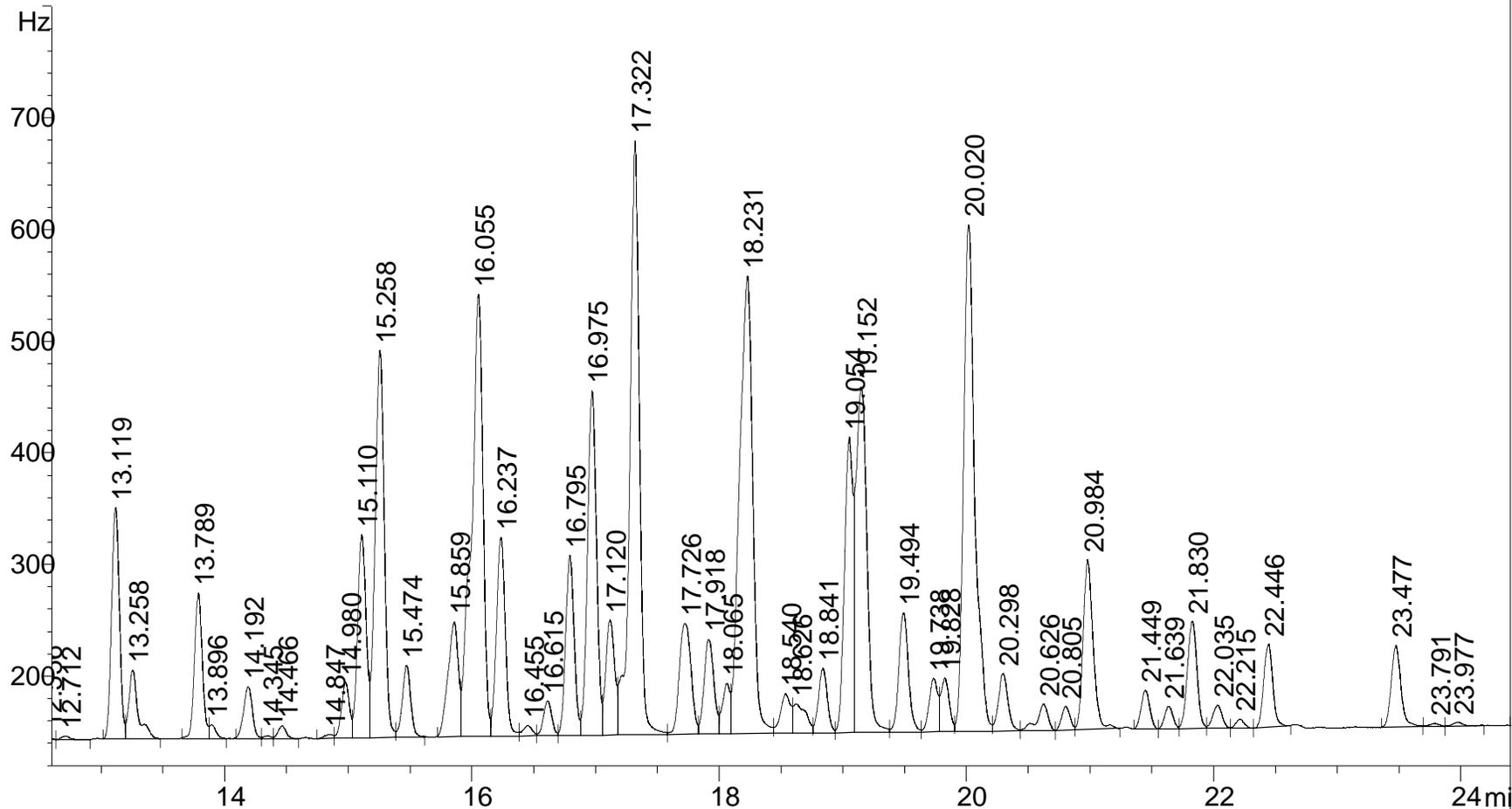
要求每种物质相关系数达到0.99

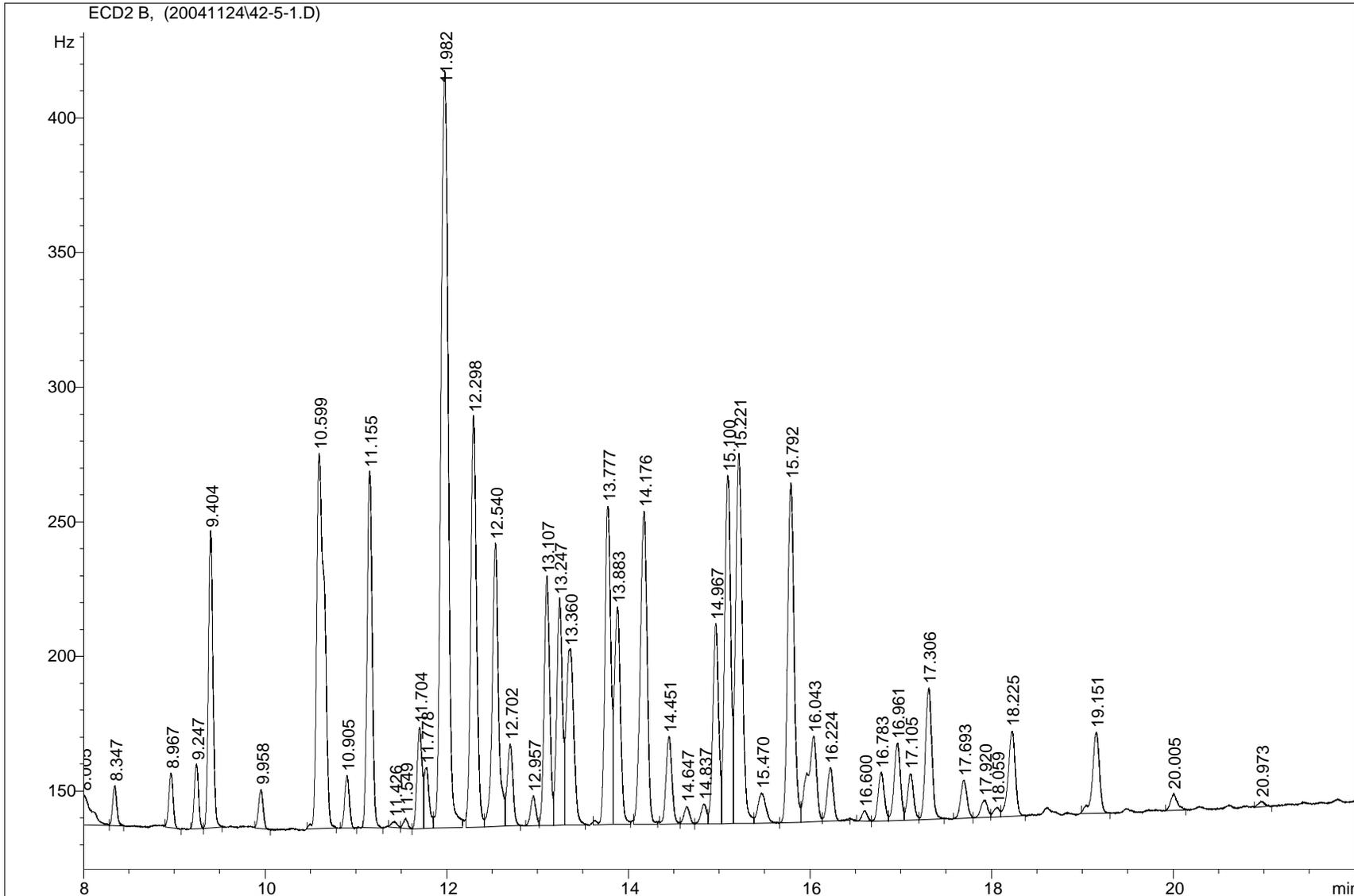
- 仪器

Agilent 6890N

软件HP ChemStation

ECD2 B, (20041030\ICS6-2.D)





多氯联苯（PCBs）迁移转化

PCBs在大气中的迁移

- PCBs污染最初是在赤道至中纬度地区，然而目前在北极和其它遥远地区都发现了PCBs的“足迹”，这其中大气传输的作用不可轻视。
- 据报道流入苏必利尔湖的PCBs有85%—90%是来自大气沉降，密歇根和Huson湖中的PCBs，其大气沉降贡献也有58%—63%。

多氯联苯（PCBs）迁移转化

PCBs在大气中的迁移

- PCBs在大气中的损失途径主要有两种，一是直接光解和与OH、NO₃、O₃等自由基作用。这其中尤以OH基的作用最为显著。（P314）
- 大气净化PCBs的另一重要途径是雨水冲洗和干、湿沉降。通过这一过程实现了污染物从大气向水体或土壤的转移。
- 疏水性有机物在大气中主要以气态和吸附态两种形式存在。气态和颗粒束缚的PCBs都可以通过干、湿沉降过程（如气相吸附、重力沉降、涡流扩散等）或雨水淋洗到达地球表面。PCBs在气相和颗粒上的分配比例直接影响着它们的去除机理和半衰期。

多氯联苯（PCBs）迁移转化

PCBs在土壤中的迁移

- 土壤像一个大的仓库，不断地接纳由各种途径输入的PCBs。土壤中的PCBs主要来源于颗粒沉降，有少量来源于污泥作肥料，填埋场的渗漏以及在农药配方中使用的PCBs等。据报道，土壤中的PCBs含量一般比它上面的空气中含量高10倍以上。
- Haque等人的实验结果表明，PCBs的挥发速率随着温度的升高而升高，但随着土壤中粘土含量和联苯氯化程度的增加而降低。通过对经污泥改良后的实验田中PCBs的持久性和最终归趋进行的研究表明，生物降解和可逆吸附都不能造成PCBs的明显减少，只有挥发过程最有可能是引起PCBs损失的主要途径，尤其对高氯取代的联苯更是如此。

多氯联苯（PCBs）迁移转化

PCBs在水中的迁移

- PCBs主要通过大气沉降和随工业、城市废水向河、湖、沿岸水体的排放等方式进入水体。由于PCBs是一种疏水性化合物，从而决定了其在水中的主要存在方式，除一小部分溶解外，大部分的PCBs都是附着在悬浮颗粒物上，并且最终将依照颗粒大小以一定的速度沉降到底泥中，然后随之沉积下去。
- 因此底泥中的PCBs含量一般要较上面的水体高一、两个数量级以上。

多氯联苯（PCBs）迁移转化 生物转化

- PCBs是一类稳定化合物，一般不易被生物降解，尤其是高氯取代的异构体。但在优势菌种和其它环境适宜条件下，PCBs的生物降解不但可以发生而且速率也会大幅度提高。
- 有关PCBs的生物降解在实验室进行得较多，它也是近几年的研究热点。C1原子数 <5 的PCBs在实验室条件下，已经证明可以被几种微生物氧化成无机物，高氯取代（C1 >4 ）的PCBs在有氧条件下则一般被认为是持久性的。（P314）

多氯联苯毒性与效应

- **动物实验表明, PCBs对皮肤、肝脏、胃肠系统、神经系统、生殖系统、免疫系统的病变甚至癌变都有诱导效应。一些PCBs同类物会影响哺乳动物和鸟类的繁殖, 对人类健康也具有潜在致癌性。**
- **历史上曾有过几次污染教训, 尤以1968年日本北部九州县发生的震惊世界的米糠油事件最为严重, 1600人因误食被PCBs污染的米糠油而中毒, 22人死亡。1979年台湾也重演了类似的悲剧。深刻的教训、沉重的代价使PCBs的污染日益受到国际上的关注。美国环保局及我国环保部门已把或已建议把PCBs列入优先控制的有机污染物的名单。**

多环芳烃 (PAHs)

结构与性质

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 简称PAHs) 指两个以上苯环连在一起的化合物, 如萘、蒽等。

多环芳烃是最早发现且数量最多的致癌物, 目前已经发现的致癌性多环芳烃及其衍生物已超过400种, 每年排放到大气中的多环芳烃约几十万吨。

多环芳烃 (PAHs)

来源

PAHs的来源既有天然源，也有人为源。

- (1) 天然源：陆地和水生植物、微生物的生物合成；
- 森林、草原的天然火灾以及火山活动；
- 由于细菌活动和植物腐烂所形成的土壤PAHs本底值为 $100 - 1000 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。地下水中PAHs的本底值为 $0.001 - 0.01 \mu\text{g}/\text{L}$ 。淡水湖泊中的本底值为 $0.01 - 0.25 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

(2) 人为源：

- 人为源包括流动源和固定源。
- 流动源包括交通和香烟
- 交通源包括直接的交通排放，同时伴随轮胎磨损、路面磨损产生的沥青颗粒以及道路扬尘。
- 固定源包括家庭燃烧（煤、油、木柴）、垃圾焚烧和工业活动（金属冶炼、铸造、石油精炼、木柴处理厂、炼焦厂、杂酚油制造厂）及其它（木炭烧烤、烹调）。

全国多环芳烃年排放量估算

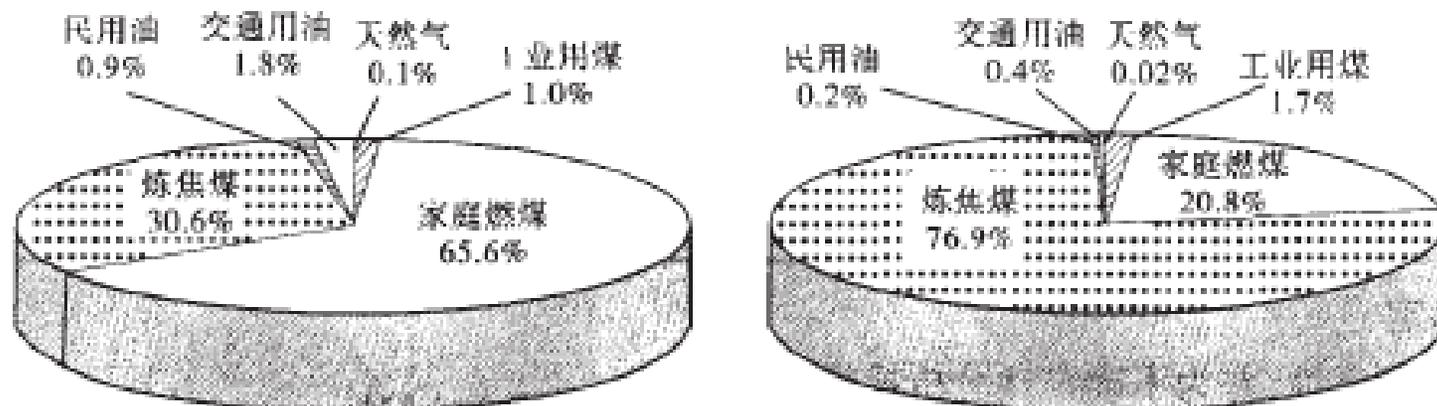
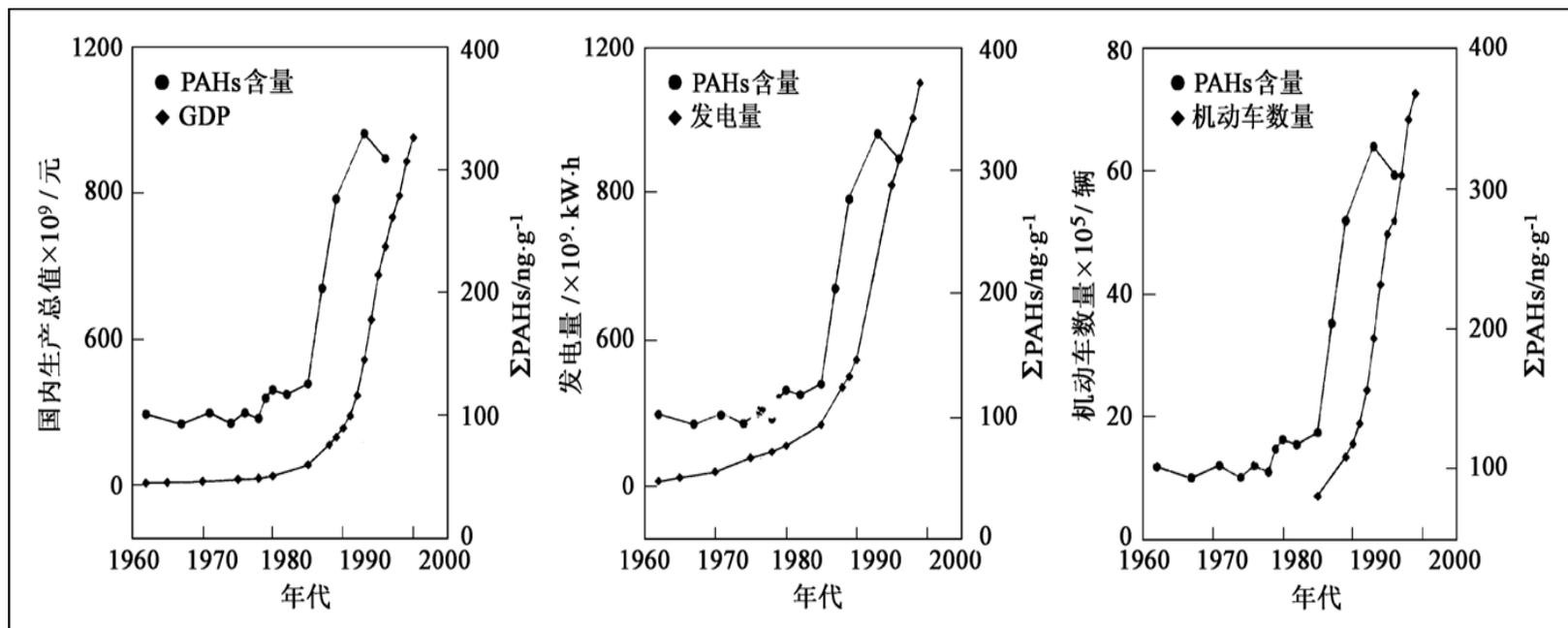


图 1 各种主要燃烧源对 PAHs 总排放量(左)和苯并[a]芘排放量(右)的贡献比例

Figure 1 Contributions of various combustion sources to emissions of the total PAHs and B[a]P

珠江口 沉积柱中多环芳烃的含量与社会 经济发展指数的相关性



多环芳烃 (PAHs)

- PAHs的分布
- **多环芳烃能以气态或者颗粒态存在于大气、水、植物、土壤中。**
- **尽管在任一介质中，多环芳烃都会发生光解、生物降解等反应，但由于其持久性的特性，能长时间地停留在环境中并且在不同介质间相互迁移转化。**

多环芳烃 (PAHs)

- 在环境中的迁移与转化:
- 多环芳烃大多随着烟尘、废气排放到大气环境中，结合到固体悬浮颗粒物上或者以气态的PAHs的形式存在于气溶胶中。
- 大气中的PAHs一部分由于发生光解被降解或者形成另一种形态的PAHs；一部分由大气条件和气象条件的支配沉降到水体和土壤中；剩余的PAHs被植物和动物所吸收。

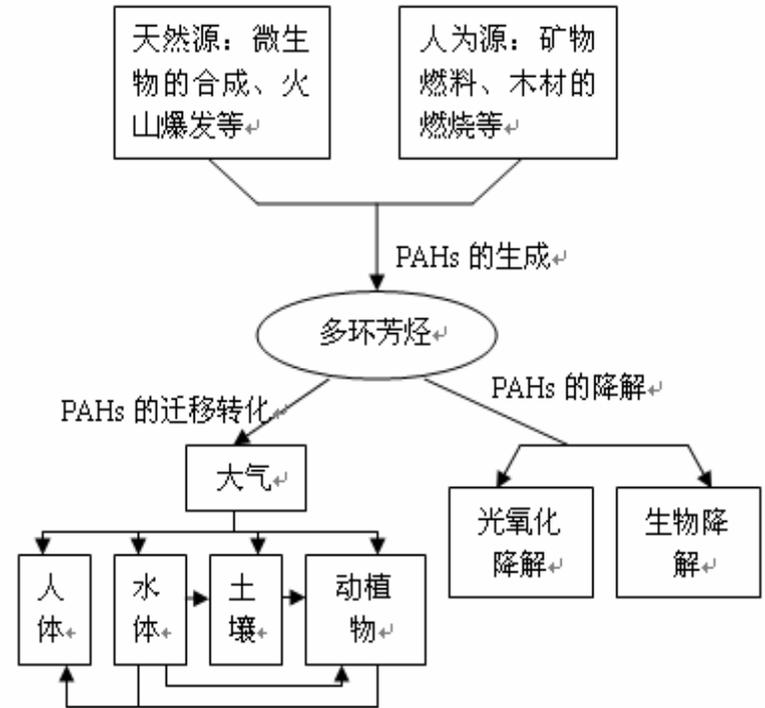


图 1 PAHs 在环境中的生成和迁移转化

多环芳烃 (PAHs)

效应

- 目前国外对于PAHs的研究主要致力于以下几个方面：

人们与PAHs的接触程度与患癌症几率之间的关系；

身体组织器官及排泄物中PAHs浓度水平与患癌症几率之间的关系；

某种PAH或多种PAHs混合物的浓度水平与患癌症几率之间的关系；

大气、水和土壤中PAHs的控制和治理

PAHs分析方法

参考US EPA8310方法，标样为SUPELCO公司No 49156;

采用岛津 10A 型HPLC仪器及UV和荧光检测器进行分析;

色谱柱: Supelcosil PAHs 专用分析柱

同时，正在学校分析测试中心的HP1100MSD型 HPLC-MS仪器进行组分确定，以做好样品的QA/QC

PAHs QA / QC 措施

每分析 20 个样品带一系列质量控制样品，包括方法空白 (MB)，基质加标 / 基质加标平行样 (MS / MSD)，实验室控制样 (LCS) 等。

同时在样品处理前，在每一个样品中加入十氟联苯，用以监测处理过程的影响和确定物质的保留时间窗口。每分析 10 个样品，要进行仪器工作曲线的查证，保证偏差在 15% 以内方可进行样品的进一步测定。

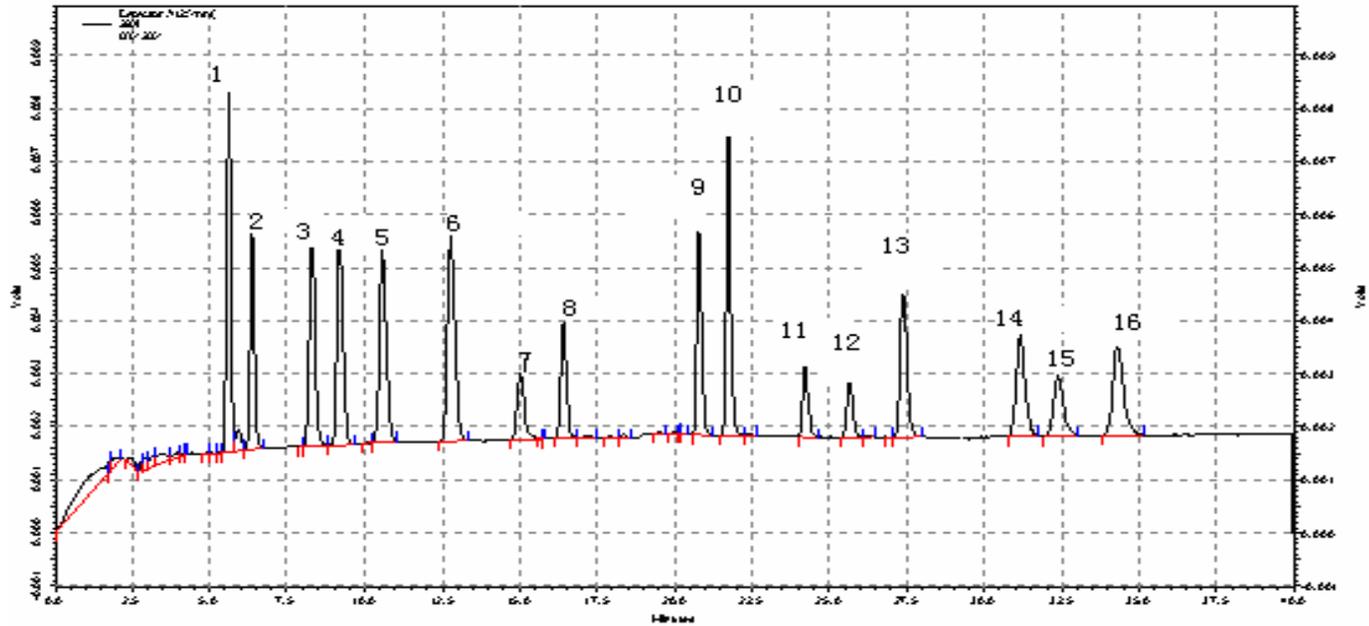


图1. 十六种PAHs的紫外色谱图 峰序对应的组分见下表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
组分	NaP	ACY	ACE	FLE	PHE	ANT	FLU	PYR	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	DBA	BPer	IP

1-萘 2-苊烯 3-苊 4-芴 5-菲 6-蒽 7-荧蒽 8-芘 9-苯并(a)蒽 10-屈 11-苯并(b)荧蒽
 12-苯并(k)荧蒽 13-苯并(a)芘 14-二苯并(a,h)蒽 15-苯并(g,h,i)花 16-茚并(1,2,3-cd)芘

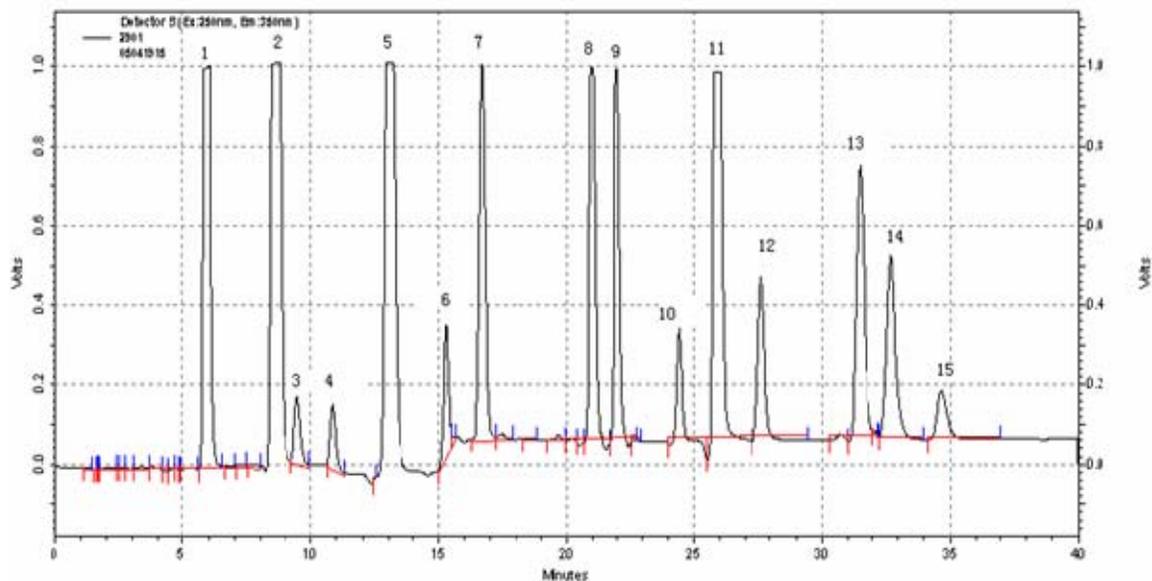


图2. 十五种PAHs的荧光色谱图 峰序对应的组分见下表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
组分	NaP	ACE	FLE	PHE	ANT	FLU	PYR	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	DBA	BPer	IP

1-萘 2-苊 3-芴 4-菲 5-蒽 6-荧蒽 7-芘 8-苯并(a)蒽 9-屈 10-苯并(b)荧蒽
 11-苯并(k)荧蒽 12-苯并(a)芘 13-二苯并(a,h)蒽 14-苯并(g,h,i)花 15-茚并(1,2,3-cd)芘

灵敏度提高2个数量级以上 其中苊烯检测不出

表面活性剂

- 分类：阴离子，阳离子，两性活性剂，非离子活性剂
- 结构与性质：
- 来源、迁移与转化
- 降解：微生物作用：甲基氧化， β 氧化，芳香族化合物的氧化，脱磺化过程
- 污染与效应