

海洋是地球表面最大的水体，通过水的自然循环，其他各类水体中含有的污染物都可能汇集到海洋中去。但由于世界上各大洋是彼此相通的，海洋具有巨大无比的容量，任何多量物质进入水体都会以几乎是无限大的比例稀释，所以海洋污染问题长期未能受到人们的关注。

但是，随着工业化的进程和海洋运输业及海洋采矿的发展，经由各种途径进入海洋的废水、废气油、溢油、有毒化学品与日俱增，超过了海洋的自净能力，致使海洋污染日趋严重。据初步估计，由于人类活动每年流入海的石油约 1 000 t，海洋每年接收 2.5 万 t 多氯联苯 25 万 t 铜、390 万 t 锌、30 万 t 铅，每年约有 5 000 t 汞最终进入海洋，留存在海洋中的放射性物质约  $7.4 \times 10^{17}$  Bq。目前，每年有数十亿吨的淤泥、污水、工业垃圾和化工废物等直接流入海洋，河流每年也将近亿吨的淤泥和废物带入沿岸水域。在某种程度上，海洋成了一些国家倾泄废物、排放污染物的场所。海水被污染，使海洋中的浮游生物的生存受到严重的威胁。浮游生物一旦遇到严重的损害，势必影响全球的氧含量的平衡，危及海陆生物的生存。大量污水直接排入海洋，造成许多沿海水域出现富营养化，有可能发生赤潮，给沿海养殖业带来毁灭性影响。

## 一、海洋中的主要污染物及其危害

### 1. 油类的主要组成成分

油类是海洋中最常见的污染物。近年，载满原油的油轮因风浪或触礁而沉没，致使几十万吨原油流入大海的事故已是屡见不鲜。这些事故所造成的经济损失是难以估量的。

原油是含有几百种组成成分的复杂混合物，其中所含主要成分有直链烃类（ $C_7$  以上烷烃和烯烃）、环烷烃（环己烷、甲基环己烷等）、芳香烃（苯、甲苯、二甲苯等）、重金属（铁、镍、铜等）及带 -SH 基团的多种含硫化合物等。此外原油中还含有多种环芳烃，已知其中有

七八种具有致癌作用，尤其是苯并 [a] 比有强致癌性。

烃类化合物的密度一般小于水，所以原油的大多数组成成分漂浮在海面之上，也有一些成分（如含重金属者）可能因重力沉降到海底，对栖息在海底的生物产生影响。一般来说，漂浮在水面上的油类容易发生微生物作用下的生物降解。一些海洋细菌、丝状真菌能在自身体内合成并向外界分泌一种乳化剂，使油分在水中能以微小胶体粒子状态分解，然后渗入细胞体内发生消解。进入海水水体的油类通过喷沫、风吹、挥发、大气的氧化、油类的乳化、溶解、下沉等作用以以下四种形态存在：（1）漂浮在水表面的油；（2）溶解于水中的油；（3）乳化细滴状态的油；（4）吸附于悬浮粒子或底泥中的油。

### 2. 海水中石油的行为及其降解

由于组成及结构不同，石油进入海水的行为及降解途径略有不同。原油的疏水性强，密度为  $0.829 \sim 0.896 \text{ g/cm}^3$ ，随着密度较轻的烷烃不断挥发，其密度可增到  $0.920 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ ，而海水的密度为 1.025。所以，进入海水的石油主要漂浮在海面，首先在水面迅速扩展形成油膜（1L 油可扩展到  $10^3 \sim 10^4 \text{ m}^2$ ），随后分裂为大小不等的片状或带状油膜，随风漂移。油膜扩展的速率和面积，受风浪、海流、海水温度及油的物理化学特性的影响。扩展的结果使污染范围扩大，增加了油的蒸发、溶解、乳化作用，同时也增加了油的降解能力。

蒸发作用是海洋油污自然消失的重要因素。油膜愈薄，愈易蒸发，可去除 50% 的烃类。含碳原子数小于 15 的烃（b. p < 250℃），入海后 10 天内便被蒸发掉；含碳原子在 15~25 的烃（b. p 250~400℃），蒸发速率很慢；含碳原子数大于 25 的烃（b. p > 400℃）不易蒸发。低分子量烃和有些极性化合物还会从海面溶入海水中。油膜愈薄，蒸发作用愈强；烃中含碳原子数愈多，溶解作用愈低。海面的石油经过蒸发和溶解，密度逐渐增大，最后形成沥青块。

浮油在水体中，经涡流、风浪的搅动，容易发生乳化

作用,可形成油包水乳化和水包油乳化。前者较稳定,而后者较不稳定则容易消失。

海面油膜在光和微量元素的作用下,可发生化学氧化反应,这是石油化学降解的主要途径。每千米海面上有2 000 kg油膜,厚约2.5 μm,每天经8 h光照,几天便可消除。一种可能的链反应机理如下:

链的引发:  $\text{RH} \rightarrow \text{R} + (\text{H})$

链的传递:  $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$

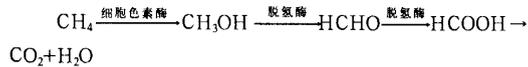
$\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{RO}_2 + \text{R}$

$\text{R} + \text{R} \rightarrow \text{RH} + \text{R}(-\text{H})$

链的终止:  $\text{RO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{ROH} + \text{O}_2$

$\text{R} + \text{R} \rightarrow \text{R}-\text{R}$

在海洋中,微生物在降解石油烃方面起着重要作用。烃类氧化菌广泛分布于海水和底泥中,不同的石油烃可被不同种类的氧化菌分解。烃类生物降解的顺序为:直链烃 > 支链 > 芳烃 > 环烷烃。石油中烷烃的生化降解,一般经过醇、醛、酮、脂肪酸等生化氧化阶段,最终降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。其中甲烷降解的主要途径如下:



较高级的烷烃降解的主要途径有3种,经过单端氧化、双端氧化或次末端氧化,变成脂肪酸,后者再经过其他有关生化反应,最终分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。苯及其同系物降解的主要途径是先氧化成芳香二醇,随后苯环破裂、氧化、裂解,再经过有关生化反应最终分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。石油中环己烷再经毛杆菌作用下,可缓慢地氧化成环己醇,可进一步氧化、裂解,经有关生化反应降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

### 3. 油类对海洋的危害性

油类污染物对海洋水体(还有其他水体)所发生直接的不良影响约有两个方面。其一,降低水体中的溶解氧值。浮在水表面的石油,形成光滑的油膜,并进一步因水流而扩展成薄膜,每升石油的扩展面积可达1 000~10 000  $\text{m}^2$ 。这种大面积的浮油在矿物质、阳光及微生物的催化作用下能发生氧化耗氧,而且由于油膜的阻隔作用,会使大气通过界面向水体补给耗氧也难以进行。其二,油类对水生生物有毒杀作用。油容易堵塞鱼的鳃部,使之呼吸困难,引起窒息死亡。石油的油臭成分侵入鱼、贝体内,通过其血液或体液扩散到全身,将使鱼、贝失去食用价值。油膜和油滴能粘住大量鱼卵和幼鱼,造成鱼卵大批死亡,孵化出来的幼鱼也会带有畸形,成长不良,石油污染使水鸟受到祸害也是灾难性的。鸟的羽毛直接污染而产生缠结时,它们变得游不动也飞不起,结果衰竭而死。石油还会通过消化道进入鸟类机体以后,引起

肠胃、肾、肝等器官病变,使水鸟繁殖率下降。

### 4. 海洋中的化学污染物

进入海洋水体的另一类危险污染物就是各种化学废物。对于一些难处理而毒性又很高的化工生产副产品、农药下脚料、失效的化学性战备物资等,人们想出了一种简单而又便宜的处置办法,就是将它们装桶以后,往海洋中一丢了事。虽然投弃到海洋中的废物对生态平衡的危害程度还不十分明朗,但可以肯定的是,经过一段时间后,有害的化学废物进入水体并进一步影响水生生物这一点是毋庸置疑的,而且在若干年后将会危害到我们人类。

## 二、海洋污染的防治和污染物的处理

### 1. 水体污染防治的前提

天然水体遭受污染后,在进行污水治理之前,需要进行水质调查,了解水体过去和现在的状况。污染物的种类及污染程度等。依据不同要求指标对污染水体作出评价,提出治理意见及治理方法。在设计治理方案中,还必须考虑到天然水体本身的自净能力,以确定治理的具体量。

### 2. 油类污染物的处理方法

要处理洒入海洋的油类污染物不是一件轻而易举的工作,只有海面浮油或分散在海涂上的油相对比较容易处理。常见处理方法有:(1)吸附法,使用的吸附剂有稻草、米壳、软质泡沫聚氨酯塑料等,也可用颗粒状白垩为吸附剂,吸油后沉入水底。(2)吸入法,利用浮动吸油装置,通过其浮于水面的吸口将水面浮油吸入分油器,然后在装置中分去空气和水,回收得油。(3)凝固法,在油面上喷洒固化剂或胶凝剂,使浮油凝成油块回收。(4)磁性分离法,在污染处洒布含铁的油性药剂,然后用电磁铁吸附出含油磁性物。(5)生物法,利用假单胞细菌属能有效降解油中烃类化合物。试验表明,用这种方法在两昼夜间可分解50%~75%的水中含油,且产物无毒性。

## 三、总结

人们将大量污染物投弃或遗落在局部的海域,引起海洋水体严重污染,导致了全球性的不良影响,因而近年来海洋的污染越来越受到人们的重视。如何处理这些污染物,是目前研究的重点。但是最关键的还是要提高保护海洋的意识。

(作者单位 连云港市海洋与渔业局)