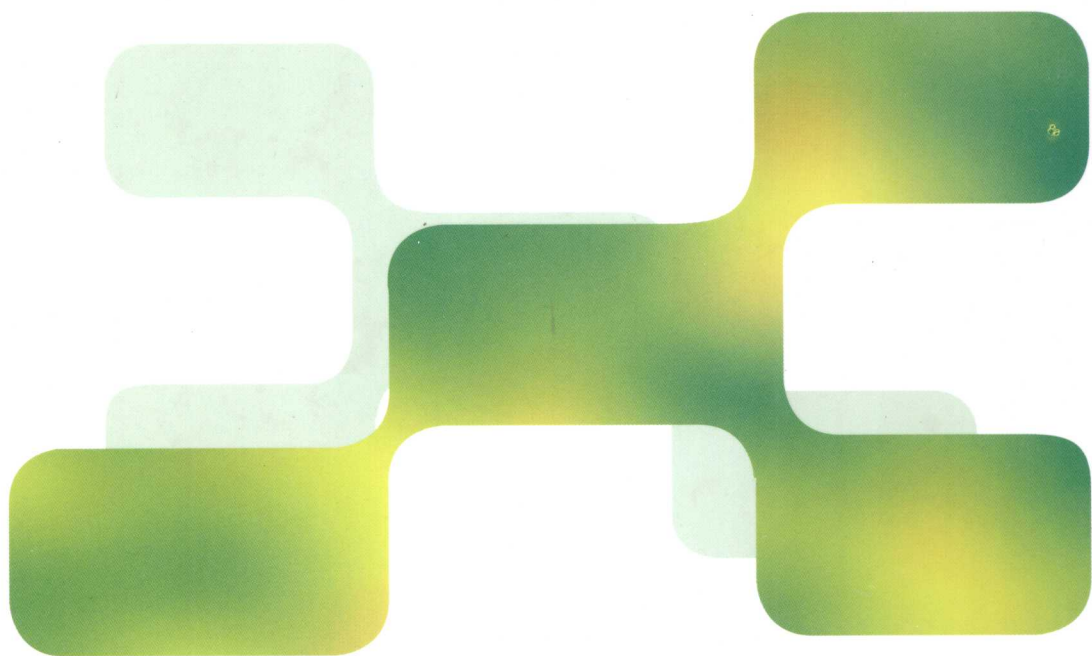




多环境介质中

持久性有机污染物的特征及环境行为

杜世勇 崔兆杰 等著



科学出版社

013032427

X5
87

多环境介质中持久性有机污染物的 特征及环境行为

杜世勇 崔兆杰 等 著



X5

87

科学出版社

北京



北航

C1641020

内 容 简 介

本书针对 POPs 污染特征及环境行为这一新的全球性环境问题,从大气、土壤、水和生物多环境介质入手,对不同环境介质中典型 POPs 定性定量分析、污染特征表征、来源解析、风险评估和数值模拟的技术方法进行了详细介绍。结合实例研究,从区域尺度揭示了多环境介质中典型 POPs 的环境行为和生物有效性,实现了对 POPs 的环境风险评估和污染预测预报。

本书力求以翔实的资料、系统的方法为 POPs 相关领域的科研人员、工程技术人员和管理人员提供参考,也可作为高等院校环境科学、分析化学、有机污染化学等专业学生的教材和教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

多环境介质中持久性有机污染物的特征及环境行为/杜世勇,崔兆杰等著. —北京:科学出版社,2013

ISBN 978-7-03-036250-6

I. ①多… II. ①杜…②崔… III. ①有机污染物-研究 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 310554 号

责任编辑:朱 丽 杨新改 / 责任校对:朱光兰

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达欣艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 3 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013 年 3 月第一次印刷 印张:22 1/2 插页:2

字数:450 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《多环境介质中持久性有机污染物的特征及环境行为》

参加编写人员名单

杜世勇	崔兆杰	韩道汶	许宏宇	范国兰
张厚勇	张桂芹	刘泽常	王在峰	刘光辉
侯鲁健	吕 波	李海滨	林 勇	孙凤娟

序

持久性有机污染物(POPs)具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,已经引起各国政府、学术界、工业界和公众的广泛关注,成为目前国际上备受关注的新的全球性环境问题,是环境化学、生态毒理学、预防医学、环境工程学、环境法学、环境经济学等多学科交叉研究的前沿领域。目前国际上关于 POPs 的研究主要集中于 POPs 的判别与筛选、POPs 污染现状环境调查、POPs 环境行为研究和 POPs 控制对策与消除方法四个方面。我国是 POPs 生产、使用和排放大国,由于历史原因,对 POPs 的研究还比较薄弱,相关环境背景资料严重匮乏,研究的广度和深度落后于发达国家,也不适应我国环境保护和保障公众健康的需求。因此,摸清 POPs 污染现状,掌握 POPs 在各环境介质中及介质间的环境行为机理,提出适合我国国情的 POPs 污染预防、控制及消除策略,是当前我国亟待解决的重要环境问题。

《多环境介质中持久性有机污染物的特征及环境行为》一书,凝结着项目组近 10 年来对区域多环境介质中典型 POPs 分析方法、污染特征及环境行为等方面的主要研究成果。该书全面介绍了该领域具有代表性的研究方法、研究手段和研究成果,尤其在多环境介质中典型 POPs 污染特征的表征方法、定性定量识别区域 POPs 来源和贡献的源解析方法、定量评估 POPs 环境风险的评价方法以及科学预测 POPs 污染的数值模拟方法等方面具有显著创新。该书内容翔实,既有对国内外前沿研究成果和技术资料的概括总结,又给出了作者对区域 POPs 污染特征和环境行为研究的实例和最新成果,研究手段既有立足于定位观测数据探明不同环境介质中典型 POPs 的污染特征研究,又有通过数学模型和预报模式,实现区域 POPs 来源解析、风险评估、污染数值预报的方法探索。该书的研究思路、方法可为国内其他地区相关研究提供借鉴,对从事 POPs 监测、污染调查、环境行为研究、污染评估和预测的科研工作者有较好的参考价值;研究成果可为环境管理部门制定科学可行的控制和管理策略提供更加坚实的科学与技术依据,为我国履行《斯德哥尔摩公约》,正确应对和利用绿色贸易壁垒,确保国家环境安全提供更加充分的理论依据和数据支持。该书在编写上各个篇章层层递进,步步深入,数据翔实,图文并茂,既考虑了专业研究人员的需要,又不忽视普通读者的需求,可读性和可借鉴性强。

POPs 环境问题的复杂性决定了相关科研工作的重要性和艰巨性,当前,尚有许多科研工作亟待开展和深入、众多难题亟须攻克。愿该书的出版对读者了解 POPs 污染特征和环境行为有所帮助,并进一步推动该领域的研究和技术的发展。

中国工程院院士
清华大学教授



2012 年 11 月于清华园

前 言

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,并通过各种环境介质(大气、水、生物体等)能够长距离迁移并对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物。目前,联合国环境规划署《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《POPs 公约》)中控制的 POPs 物质包括有机氯农药、多氯联苯、二噁英、多溴联苯、多溴联苯醚、全氟辛烷磺酸、十氯酮等 22 大类共数千种同系物和异构体,并且该名单具有开放性,随着人们对 POPs 认识的不断深入,更多的污染物将被列入 POPs 控制范围内。大气输送作为 POPs 的主要迁移途径之一,因“全球蒸馏效应”、“蚱蜢效应”等作用导致了 POPs 的长距离传输和全球扩散,造成包括北极、南极、珠峰在内的全球污染。又因 POPs 具有来源广泛、异构体种类繁多、毒性强、易沿食物链浓缩放大、环境行为和环境影晌差异明显等特点,对生态、环境和人体健康危害巨大,POPs 环境污染是威胁当今生态环境安全的重大问题。

为了控制和减轻 POPs 的环境风险,2001 年 5 月 23 日,联合国环境规划署通过了《POPs 公约》。2004 年 11 月 11 日,《POPs 公约》正式对中国生效,公约义务下的《国家实施方案(NIP)》的编制揭开了我国淘汰、削减和控制 POPs 新的一页。温家宝总理在第六次全国环境保护大会上的讲话和《国务院关于落实科学发展观加强环境保护的决定》中指出,虽然 POPs 还没有完全进入国家主要控制污染物行列,但其高度的危险性和对人民健康的严重危害性不容忽视。国家环境保护“十一五”、“十二五”科技发展规划均将 POPs 控制技术及对策列为重要发展内容,与此同时,“973 计划”、“863 计划”、国家自然科学基金等也将 POPs 的环境行为与生态效应列为研究的前沿和重点。

鉴于此,本书力求针对持久性有机污染物的特征及环境行为这一新的全球性环境问题,充分结合我国的实际情况和管理需求,依托项目组近年来承担完成的国家自然科学基金项目“土壤环境中类二噁英类多氯联苯(PCBs)和阻转 PCBs 的来源解析、分布、迁移转化机理及归趋研究”、山东省自然科学基金项目“全省持久性有机污染物(POPs)环境背景值调查与生物有效性研究”、山东省环境保护科技计划项目“山东省 POPs 污染特征及生物有效性研究”、山东省环境保护重点科技项目“环境空气中多环芳烃(PAHs)和可吸入颗粒物的污染来源和归趋研究”,以及山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目“济南市大气环境中 PAHs、PCBs 污染来源解析及数值预报技术研究”等项目成果,在项目组多年来积累的第一手数据

资料和方法经验的基础上,广泛收集国内外最新研究成果和技术资料,通过进一步凝练、补充,完成了本书。

全书共分为7个章节,主要包括:第1章阐述了 POPs 的特征、性质,以及 POPs 全球公约和我国的履约进展;第2章介绍了不同环境介质中典型 POPs 同系物和对映体分析方法体系的研究进展和建立方法;第3、4章重点介绍了大气、水、土壤、植物以及动物中 POPs 污染特征的表征方法;第5章给出了不同环境介质中典型 POPs 来源解析方法的最新研究进展和应用实例;第6章总结评述了 POPs 环境风险评价的主要技术方法,详细介绍了区域环境空气和土壤中典型 POPs 的综合污染指数评价方法、水环境中典型 POPs 潜在环境风险评价方法的应用实例;第7章以大气中多环芳烃为例,介绍了区域环境空气中典型 POPs 污染数值预报方法及最新研究成果。

本书着眼于区域尺度,从大气、土壤、水和生物多介质入手,在研究与建立多环境介质中典型 POPs 同系物和对映体分析方法体系基础上,结合实例研究,提出不同环境介质中典型 POPs 同系物乃至异构体污染特征的表征方法,揭示其环境行为特点;给出定性定量识别区域不同环境介质中 POPs 主要来源、贡献和分布的源解析方法;依托国内外最新风险评估模型及数值预报模式建立定量评估 POPs 环境风险、科学预测 POPs 污染的技术方法,科学评估了 POPs 的潜在环境风险。本书力求以翔实的资料、系统的方法为 POPs 科研人员和管理人员提供参考,并向同行求教。

本书是项目组集体智慧的结晶,由杜世勇、崔兆杰策划并统稿,韩道汶、许宏宇、范国兰、张厚勇、张桂芹等分工执笔而成。特别感谢郝吉明院士在百忙之中为本书作序。感谢科学出版社的编辑,是他们的努力和耐心促成了本书的出版。

由于 POPs 环境行为研究尚处于起步阶段,可借鉴参考资料十分有限,以及作者能力有限,若有疏漏、不当及错误之处,恳请各位专家和同行指正。

作者

2012年9月

目 录

序

前言

第 1 章 POPs 的特征和《POPs 公约》	1
1.1 POPs 定义及基本特征	1
1.2 典型 POPs 的分类及理化性质	3
1.2.1 POPs 的分类	3
1.2.2 典型 POPs 的理化性质	3
1.2.3 POPs 的毒理学特性	13
1.2.4 POPs 的手性特性	19
1.3 《POPs 公约》及我国的履约现状	23
1.3.1 《POPs 公约》产生背景	23
1.3.2 《POPs 公约》的目的和特点	23
1.3.3 《POPs 公约》的实施方式	24
1.3.4 我国履约进展	26
1.3.5 我国履约困难与挑战	28
参考文献	29
第 2 章 不同环境介质中典型 POPs 分析方法的研究与建立	33
2.1 国内外研究现状	33
2.1.1 样品的采集方法	33
2.1.2 样品的前处理方法	41
2.1.3 样品的分析方法	51
2.1.4 手性 POPs 分析方法研究进展	55
2.2 典型 POPs 同系物分析方法的研究与建立	63
2.2.1 气质联用法测定 PAHs 的方法研究	63
2.2.2 气质联用法测定 PAEs 的方法研究	73
2.2.3 气相色谱测定 PCBs 的方法研究	81
2.2.4 气相色谱测定 OCPs 的方法研究	91
2.3 复杂环境介质中典型手性 PCBs 对映体分析方法的研究与建立	101
2.3.1 样品的采集、制备	101
2.3.2 样品中手性 PCBs 的提取	101

2.3.3	样品的净化	102
2.3.4	色谱分析	103
2.3.5	质量保证和质量控制	105
	参考文献	108
第3章	不同环境介质中典型 POPs 的污染特征	118
3.1	区域大气环境中典型 POPs 的污染特征	118
3.1.1	国内外研究进展	118
3.1.2	区域大气中典型 POPs 的污染特征研究实例	130
3.2	区域地表水环境中典型 POPs 的污染特征	152
3.2.1	国内外研究进展	152
3.2.2	区域地表水中典型 POPs 的污染特征研究实例	162
3.3	区域土壤环境中典型 POPs 的污染特征	173
3.3.1	国内外研究进展	173
3.3.2	区域土壤环境中典型 POPs 的污染特征研究实例	181
	参考文献	193
第4章	生物体内典型 POPs 的分布及累积规律	210
4.1	植物中典型 POPs 的分布与累积规律	210
4.1.1	国内外研究进展	210
4.1.2	小麦和玉米中典型 POPs 的分布和累积规律	216
4.2	动物体内典型 POPs 分布及累积规律	235
4.2.1	国内外研究进展	235
4.2.2	哺乳动物(羊)体内典型 POPs 的分布和累积规律	240
	参考文献	250
第5章	各环境介质中典型 POPs 的来源解析	258
5.1	几种典型 POPs 的主要来源	258
5.2	POPs 来源解析国内外研究进展	260
5.3	化学质量平衡受体模型在区域大气颗粒物载带 PAHs 来源解析中的应用	260
5.3.1	CMB 受体模型方法介绍	260
5.3.2	归一化浓度的应用	261
5.3.3	PAHs 源成分谱特征研究	262
5.3.4	PAHs 受体成分谱特征研究	266
5.3.5	PAHs 降解特性对模型的校正	269
5.3.6	源贡献值和分担率特征的研究	270

5.4 比例法、比值法及典型源三角图法在山东省水环境中 PAHs 来源解析中的应用	273
5.4.1 轻重组分比例法	273
5.4.2 同分异构体特征比值法	274
5.4.3 典型源三角图法	275
5.4.4 地表水体中 PAHs 的输入途径分析	276
5.5 主成分分析法在黄河三角洲土壤中 PCBs 来源解析中的应用	277
5.5.1 主成分分析方法介绍	277
5.5.2 主成分特征值	278
5.5.3 主成分特征分析	279
5.5.4 主成分组成分析	281
5.6 相关性分析在动植物体内 POPs 来源解析中的应用	284
5.6.1 相关分析方法介绍	284
5.6.2 植物体内典型 POPs 的来源分析	284
5.6.3 动物体内典型 POPs 的来源解析——相关性分析	285
参考文献	287
第 6 章 典型 POPs 环境风险评价	291
6.1 POPs 环境风险评价的定义和特征	291
6.1.1 POPs 环境风险评价的定义	291
6.1.2 POPs 的环境风险特征	291
6.2 POPs 环境风险评价模式研究进展	292
6.3 区域环境空气典型 POPs 环境风险评价——POPs 综合污染指数评价法	294
6.3.1 环境空气 POPs 综合污染指标体系的建立	294
6.3.2 环境空气 POPs 综合污染指数评价模式的建立	295
6.3.3 环境空气 POPs 综合污染指数分级	296
6.3.4 济南市环境空气中 POPs 综合污染现状评价	297
6.3.5 环境空气 POPs 污染分指数贡献率	297
6.4 地表水环境典型 POPs 环境风险评价——POPs 潜在风险度评价法	298
6.4.1 水环境 POPs 潜在风险评价模型的建立	298
6.4.2 山东省地表水体典型 POPs 的潜在环境风险评价	300
6.5 土壤 POPs 环境风险评价——土壤 PCBs 综合污染指数法	301
6.5.1 土壤环境 POPs 综合污染指标体系的建立	301
6.5.2 土壤环境中 PCBs 综合污染指数评价模型的建立	302

6.5.3 土壤环境中多氯联苯污染指数分级	303
6.5.4 现代黄河三角洲地区土壤 PCBs 污染现状评价	303
参考文献	303
第7章 区域环境空气中典型 POPs 的污染数值预报	305
7.1 大气污染数值预报研究进展	305
7.2 国内外典型大气污染数值预报模式介绍	307
7.2.1 CAPPs 模式	307
7.2.2 NAQPMS 模式	310
7.2.3 HRCM	314
7.2.4 Models-3 模式	319
7.3 济南市环境空气 PAHs 污染数值预报实例研究	331
7.3.1 研究区自然地理环境	331
7.3.2 数值预报模式及流程	331
7.3.3 模式参数的确定	332
7.3.4 模式系统验证	338
7.3.5 济南市环境空气中 PAHs 的数值模拟应用	342
参考文献	342
符号说明	344
彩图	

第 1 章 POPs 的特征和《POPs 公约》

1.1 POPs 定义及基本特征

持久性有机污染物(POPs)指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,能够在大气环境中长距离迁移并能沉积回地球,对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物(余刚等, 2005)。

化学品协会国际理事会(ICCA)推荐的判定一种物质是否属于 POPs 的基准为①持久性基准:水体中半衰期 $>180\text{d}$,土壤和底泥中半衰期 $>360\text{d}$;②生物蓄积性基准:生物富集系数(BCF) >5000 ;③长距离越境迁移基准:大气中半衰期 $>2\text{d}$,蒸气压在 $0.01\sim 1\text{kPa}$;④偏远极地地区是否存在基准:水中质量浓度 $>10\text{ng/L}$ 。

与常规污染物不同,POPs 对生态环境和人体健康的危害更大:①自然环境中滞留时间长,极难降解,可对人类和动物造成长期潜在暴露。POPs 对生物降解、光解、化学分解等作用有较强的抵抗能力,一旦排入环境很难被分解,可在水体、土壤和底泥等环境介质中残留数年或更长时间,通常以半衰期($t_{1/2}$)作为衡量其在环境中持久性的评价参数。以多氯联苯为例,土壤中三氯联苯、四氯联苯和五氯联苯的半衰期分别可达 2.97 年、10 年和 18.84 年(Sinkkonen and Paasivirta, 2000),尽管多氯联苯已被禁止生产和使用多年,当前仍能在各环境介质中检出。②能够长距离迁移到偏远和极地地区。POPs 会随大气和水的流动以及动物迁徙等到达距离污染源较远的地方,并通过大气“全球蒸馏效应”和“蚱蜢效应”(grasshopper effect)实现长距离越境迁移,最终沉积到偏远的极地地区,导致 POPs 全球性环境污染(Burkow and Kallenborn, 2000; Kallenborn, 2006; Lohmann et al., 2007)。③能够沿食物链蓄积,对较高营养级的生物造成更大的危害。POPs 具有低水溶性、高脂溶性(Paasivirta et al., 1999),能够从周围环境介质中富集到生物体内,并通过食物链的生物放大作用达到中毒浓度。通常以生物富集系数评价一种化学物质被生物富集时可能达到的程度,以鱼作为标准测试物测得的水生生物对水中 POPs 的 BCF 为 $407\sim 2.5\times 10^6$ (Baker et al., 2000)。④可严重危害接触该类污染物的生物体健康。POPs 会抑制免疫系统的正常反应、影响巨噬细胞的活性、降

低生物体的病毒抵抗能力(苏丽敏和袁星, 2003)。研究表明, 海豚的 T 细胞淋巴细胞增殖能力的降低和体内富集的滴滴涕等杀虫剂类 POPs 显著相关(Lahvis et al., 1993), 海豹食用了被多氯联苯污染的鱼会导致维生素 A 和甲状腺激素的缺乏而易感染细菌(Brouwer et al., 1989)。多种 POPs 被证实为潜在的内分泌干扰物质, 它们与雌激素受体有较强的结合能力, 会影响受体的活性进而改变基因组成(Toppari et al., 1996)。有研究发现, 患恶性乳腺癌的女性与患良性乳腺肿瘤的女性相比, 其乳腺组织中多氯联苯和滴滴依(滴滴涕的代谢产物)含量水平较高(Falck Jr et al., 1992)。暴露于 POPs 的生物可能出现生殖障碍、先天畸形、器官增大、机体死亡等现象, 如受 POPs 暴露的鸟类产卵率降低、种群数目减少; 捕食了含多氯联苯鱼类的海豹生殖能力下降(Reijnders, 1986)。国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)在大量的动物实验及调查基础上, 对 POPs 的致癌性进行了分类, 四氯代二苯并对二噁英被列为 I 类人体致癌物, 多氯联苯被列为 II A 类较大可能的人体致癌物, 氯丹、滴滴涕、七氯、六氯苯、灭蚁灵、毒杀芬被列为 II B 类可能的人体致癌物(McGregor et al., 1998)。另外, POPs 还会引起一些其他器官组织的病变, 如导致皮肤表皮角化、色素沉着、多汗症和弹性组织病变等(刘泰民, 2000)。一些 POPs 还可能引起精神心理疾患, 如焦虑、疲劳、易怒、忧郁等(Kociba et al., 1976)。特别地, POPs 的毒性具有潜在性和不可逆转性, 对人类的影响会持续几代, 对人类生存繁衍和可持续发展构成重大威胁。研究发现, 孕期食用了受 POPs 污染鱼的母亲所生孩子体重轻、脑袋小, 7 个月时认知能力较一般孩子差, 4 岁时读写和记忆能力较差, 11 岁时智商较低, 读、写、算和理解能力都较差(Jacobson J L and Jacobson S W, 1996; Jacobson et al., 1990; Jacobson et al., 1984)。再例如, 1968 年在日本、1979 年在我国台湾先后发生的“米糠油事件”, 多年来的跟踪研究表明, 不仅当年的受害者出现明显的中毒症状, 在其第二代甚至第三代体内也同样检出多氯联苯, 甚至部分表现出皮肤深棕色素沉着、全身黏膜黑色素沉着、发育较慢等中毒症状。

POPs 作为一种新的全球性环境问题, 其对生态环境和人类健康所构成的威胁逐渐成为国际社会共同关注的焦点。2001 年 5 月 23 日, 包括中国在内的 127 个国家和地区的环境部长和高级官员在斯德哥尔摩签署了联合国环境规划署(UNEP)通过的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称《POPs 公约》), 它是继 1987 年《保护臭氧层维也纳公约》、1992 年《联合国气候变化框架公约》后, 人类为保护全球环境而签署的第三个具有强制性减排要求的国际公约。《POPs 公约》旨在通过全球共同努力减少或消除 POPs 的排放, 保护人类健康和生态环境免受 POPs 危害(余刚等, 2005)。

1.2 典型 POPs 的分类及理化性质

1.2.1 POPs 的分类

《POPs 公约》规定了需采取控制行动的首批 12 种(类)POPs,分别为:

(1) 有机氯农药。艾氏剂、氯丹、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬和六氯苯。

(2) 工业化学品。六氯苯和多氯联苯。

(3) 非故意生产副产物。多氯代二苯并对二噁英和多氯代二苯并呋喃。

POPs 名单是开放的,随着人们对 POPs 认识的加深,许多新型 POPs 逐渐被加入。2009 年 5 月,在日内瓦召开的《POPs 公约》第四次缔约方大会上,各缔约国达成共识,同意将 9 种严重危害人类健康与自然环境的新 POPs 增列入公约,它们是三种杀虫剂副产物(α -六六六、 β -六六六、林丹)、三种阻燃剂(六溴联苯醚和七溴联苯醚、四溴联苯醚和五溴联苯醚、六溴联苯)、十氯酮、五氯苯以及全氟化合物[全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟辛磺酸盐和全氟辛基磺酰氟]。2011 年 5 月,在日内瓦召开的《POPs 公约》第五次缔约方大会上又以全票通过了硫丹作为新增 POPs 的决议。至此,所列入禁止生产和使用的 POPs 数量增加到 22 种。目前,六溴环十二烷因具有持久性、生物蓄积性、可能在环境中长距离迁移等特性,已通过 POPs 审核委员会第七次会议的审查,将提交下一次缔约方大会审查。此外,短链氯化石蜡、氯化萘、五氯苯酚及其盐类和酯类、六氯丁二烯 4 种物质正在被审核。

1.2.2 典型 POPs 的理化性质

1.2.2.1 有机氯农药

有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)是一类人工合成的广谱、高效的含氯化学杀虫剂,主要分为以苯为原料(包括 HCHs、DDTs 和 HCB 等)和以环戊二烯为原料(主要包括七氯、艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂等)两大类,此外,以松节油为原料的蒽烯类杀虫剂和以萜烯为原料的冰片基氯也属于 OCPs。OCPs 的物理、化学性质稳定,在环境中不易降解而长期存在,可通过生物富集和食物链作用进入生物体,由于其稳定的氯苯架构而很难被生物体内酶降解,因而,先后已有 13 种(类)OCPs 被列入《POPs 公约》禁止生产和使用 POPs 清单。表 1-1 为几种典型 OCPs 的主要理化性质。

1.2.2.2 多氯代二苯并对二噁英和多氯代二苯并呋喃

多氯代二苯并对二噁英(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin, PCDDs)和多氯代

表 1-1 典型 OCPs 的基本物理化学性质

化合物名称	英文名称	化学式	相对分子 质量	溶解度 (mg/L, 25℃)	蒸气压 (mmHg*, 25℃)	K_{ow}	K_{oc}	lgK_{oc}	BCF
α -六六六	α -HCH	$C_6H_8Cl_6$	290.8	1.6	4.0×10^{-3}	7.8×10^3	3.8×10^3	7.6	1.4×10^4
β -六六六	β -HCH	$C_6H_8Cl_6$	290.8	0.2	2.8×10^{-7}	7.8×10^3	3.8×10^8	8.9	1.4×10^4
γ -六六六	γ -HCH	$C_6H_8Cl_6$	290.8	7.8	1.6×10^{-4}	7.8×10^3	3.8×10^3	8.8	1.4×10^4
δ -六六六	δ -HCH	$C_6H_8Cl_6$	290.8	31.4	1.7×10^{-5}	1.4×10^4	6.6×10^3	8.8	2.3×10^4
七氯	heptachlor	$C_{10}H_5Cl_7$	373.5	0.2	3.0×10^{-4}	2.6×10^4	1.2×10^4	7.6	3.9×10^4
艾氏剂	aldrin	$C_{12}H_8Cl_6$	364.9	0.2	6.0×10^{-6}	2.0×10^5	9.6×10^4	8.1	2.5×10^5
环氧七氯	heptachlor epoxide	$C_{10}H_5Cl_7O$	389.2	0.4	3.0×10^{-4}	2.2×10^2	1.1×10^6	8.1	1.0×10^3
硫丹 I	endosulfan I	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406.9	0.5	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-2}	9.6×10^{-3}	8.6	1.3×10^{-1}
滴滴依	p, p' -DDE	$C_{14}H_8Cl_4$	318.0	0.04(20℃)	6.5×10^{-5}	9.1×10^5	4.4×10^6	9.7	9.8×10^5
狄氏剂	dieldrin	$C_{12}H_8Cl_6O$	380.9	0.2	1.8×10^{-7}	3.5×10^3	1.7×10^3	8.9	6.6×10^3
异狄氏剂	endrin	$C_{12}H_8Cl_6O$	380.9	0.3	2.0×10^{-7}	3.5×10^3	1.7×10^3	8.1	6.6×10^3
硫丹 II	endosulfan II	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406.9	0.3	1.9×10^{-5}	2.0×10^{-2}	9.6×10^{-3}	8.1	1.3×10^{-1}
滴滴滴	p, p' -DDD	$C_{14}H_{10}Cl_4$	320.0	0.1(5℃)	1.0×10^{-7}	1.6×10^6	7.7×10^3	9.8	1.6×10^6
异狄氏剂醛	endrin aldehyde	$C_{12}H_8Cl_6O$	380.9	50.0	2.0×10^{-7}	1.4×10^3	6.7×10^2	11.2	2.9×10^3
滴滴涕	p, p' -DDT	$C_{14}H_9Cl_5$	354.5	5.5×10^{-3}	1.9×10^{-7}	8.1×10^6	3.9×10^6	9.8	7.0×10^6
异狄氏剂酮	endrin ketone	$C_{12}H_8Cl_6O$	380.9	0.2	7.5×10^{-6}	9.8×10^5	9.6×10^3	11.1	1.3×10^3
甲氧滴滴涕	o, p' -DDT	$C_{18}H_{15}Cl_3O_2$	345.6	0.3	4.2×10^{-5}	1.2×10^5	4.3×10^4	10.2	1.6×10^3
灭蚊灵	mirex	$C_{10}Cl_{12}$	545.5	—	—	1.8×10^5	—	—	1.5×10^5
毒杀芬	toxaphene	$C_{10}H_{10}Cl_8$	413.8	0.03	$6.7 \times 10^{-6}(20^\circ C)$	6.0×10^5	9.9×10^4	9.39	5.6×10^3
六氯苯	HCB	C_6Cl_6	284.8	6.2×10^{-3}	1.8×10^{-5}	5.4×10^5	3.4×10^3	7.38	5.2×10^3

注: K_{ow} 为辛醇-水分配系数, K_{oc} 为有机化合物土壤/沉积物吸附系数, K_{oc} 为辛醇-空气分配系数, 下同。* $1 \text{ mmHg} = 1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$, 下同。

二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofuran, PCDFs) 统称二噁英 (dioxins)。PCDD/Fs 分子结构如图 1-1 所示, 其中, PCDDs 由 2 个氧原子联结 2 个被氯原子取代的苯环, 共 75 种异构体; PCDFs 由 1 个氧原子联结 2 个被氯原子取代的苯环, 共 135 种异构体。

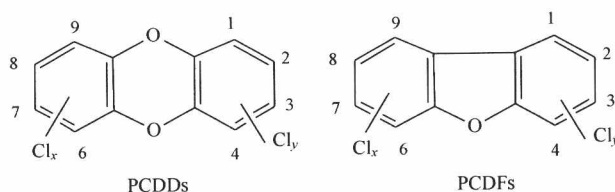


图 1-1 PCDD/Fs 的分子结构式

PCDD/Fs 在标准状态下为无色无味固体, 熔点 $110 \sim 330^{\circ}\text{C}$, 分解温度大于 700°C ; 具有亲脂性, 极难溶于水, 易溶于有机溶剂, 在颗粒物表面有极强的吸附能力, 且易在生物体内累积, 富集于食物链的脂肪组织中 (李海英等, 2005)。由于 PCDD/Fs 在水平和垂直两个方向均为堆成结构, 化学性质十分稳定, 具有耐酸、碱、氧化剂和还原剂特性, 且其稳定性和抵抗能力随分子中氯原子取代基的增加而加强 (侯祺棕和张帆, 2000)。二噁英被称为“地球上毒性最强的物质”, 被国际癌症研究机构列为 I 类人体致癌物, 17 种 2,3,7,8 位氯取代的二噁英毒性最强, 其主要理化性质详见表 1-2。

1.2.2.3 多氯联苯

多氯联苯 (polychlorinated biphenyl, PCBs) 是在金属催化剂的作用下, 联苯苯环上的氢原子被氯原子取代而形成的一类人工合成有机氯化物。根据氯原子的取代数和取代位置的不同, 理论上 有 209 种同系物, 分子通式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_n$, 分子结构如图 1-2 所示。

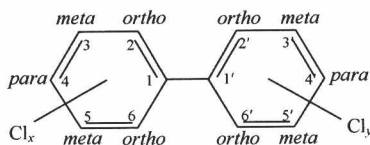


图 1-2 PCBs 的分子结构示意图

其中“ortho”表示邻位取代, “meta”表示间位取代, “para”表示对位取代, x 和 y 表示苯环上的取代氯数, 取值范围是 $0 \sim 5$, 且满足 $2 \leq x+y \leq 10$ 。

PCBs 的相对分子质量为 $188.65 \sim 498.7$, 水溶性低, 蒸气压较低, 辛醇-水分配系数高, 脂溶性好, 易于生物富集且在自然条件下不易降解。纯的 PCBs 在常温