

XINZENGLIE CHIJIXING YOUJI WURANWU
HUANJING JIANCE JISHU YANJIU



新增列持久性有机污染物 环境监测技术研究

黄业茹 董 亮 主编

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

新增列持久性有机污染物 环境监测技术研究

黄业茹 董 亮 主编



中国环境出版集团·北京

图书在版编目（CIP）数据

新增列持久性有机污染物环境监测技术研究/黄业茹,董亮
主编. —北京: 中国环境出版集团, 2017.9

ISBN 978-7-5111-3294-9

I. ①新… II. ①黄… ②董… III. ①持久性—有机污
染物—环境监测—研究 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2017）第 190114 号

出 版 人 武德凯
责任编辑 张维平
责任校对 任 丽
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版集团
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京建宏印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2018 年 5 月第 1 版
印 次 2018 年 5 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 18
字 数 410 千字
定 价 86.00 元

【版权所有。未经许可，请勿翻印、转载，违者必究。】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

《环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书》

编著委员会

顾 问：黄润秋

组 长：邹首民

副组长：刘志全

成 员：禹 军 陈 胜 刘海波

新增持久性有机污染物监测技术和质量管理体系研究

(201009026-1)

项目负责人：黄业茹 研究员

课题负责人：董 亮 研究员

主要参加人员：张 烜 张利飞 史双昕

张秀蓝 杨文龙 周 丽

郭 婧 钮 姗 许鹏军

刘爱民 李玲玲 李 楠

序 言

目前，全球性和区域性环境问题不断加剧，已经成为限制各国经济社会发展的主要因素，解决环境问题的需求十分迫切。环境问题也是我国经济社会发展面临的困难之一，特别是在我国快速工业化、城镇化进程中，这个问题变得更加突出。党中央、国务院高度重视环境保护工作，积极推动我国生态文明建设进程。党的十八大以来，按照“五位一体”总体布局、“四个全面”战略布局以及“五大发展”理念，党中央、国务院把生态文明建设和环境保护摆在更加重要的战略地位，新修订了《环境保护法》，又先后出台了《关于加快推进生态文明建设的意见》《生态文明体制改革总体方案》《大气污染防治行动计划》《水污染防治行动计划》《土壤污染防治行动计划》等一批法律法规和政策性文件，我国环境治理力度前所未有，环境保护工作和生态文明的进程明显加快，环境质量有所改善。

在党中央、国务院的坚强领导下，环境问题全社会共治的局面正在逐步形成，环境管理正在走向系统化、科学化、法制化、精细化和信息化。科技是解决环境问题的利器，科技创新和科技进步是提升环境管理系统化、科学化、法制化、精细化和信息化的基础，必须加快建立和持续改善环境质量的科技支撑体系，加快建立科学有效防控人群健康和环境风险的科技基础体系，建立开拓进取、充满活力的环保科技创新体系。

“十一五”以来，中央财政加大对环保科技的投入，先后启动实施水体污染控制与治理科技重大专项、清洁空气研究计划、蓝天科技工程专项，同时设立了环保公益性行业科研专项。根据财政部、科学技术部的总体部署，环保公益性行业科研专项紧密围绕《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》《国家创新驱动发展战略纲要》《国家科技创新规划》和《国家环境保护科技发展规划》，立足环境管理中的科技需求，积极开展应急性、培育性、基础性科学研究。“十一五”

以来,环境保护部组织实施了公益性行业科研专项项目 479 项,涉及大气、水、生态、土壤、固体废物、化学品、核与辐射等领域,共有包括中央级科研院所、高等院校、地方环保科研单位和企业等几百家参与,逐步形成了优势互补、团结协作、良性竞争、共同发展的环保科技“统一战线”。目前,专项取得了重要研究成果,已验收的项目中,共提交各类标准、技术规范 997 项,各类政策建议与咨询报告 535 项,授权专利 519 项,出版专著 300 余部,专项研究成果在各级环保部门中得到了较好的应用,为解决我国环境问题和提升环境管理水平提供了重要的科技支撑。

为广泛共享环保公益性行业科研专项项目研究成果,及时总结项目组织管理经验,环境保护部科技标准司组织出版《环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书》。该丛书汇集了一批专项研究的代表性成果,具有较强的学术性和实用性,是环境领域不可多得资料文献。丛书的组织出版,在科技管理上也是一次很好的尝试,我们希望通过这一尝试,能够进一步活跃环保科技的学术氛围,促进科技成果的转化与应用,不断提高环境治理能力的现代化水平,为持续改善我国环境质量提供强有力的科技支撑。

中华人民共和国环境保护部副部长

黄润秋

前 言

持久性有机物污染物 (persistent organic pollutants, 简称 POPs) 污染成为当今各国共同关注的全球性重大环境问题。POPs 所引起的环境污染问题是影响我国环境安全的重要因素。随着 2004 年 11 月《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”)正式对我国生效,我国政府积极履行公约义务,在首批限定的 12 种 POPs 削减与污染防控方面开展了大量工作,得到国际社会的一致认可。尽管如此,我国面临履约及削减 POPs 的挑战依然巨大。2009 年和 2011 年“POPs 公约”受控名单中又分别增列了 9 种和 1 种 POPs,即 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、商用五溴联苯醚和商用八溴联苯醚、十氯酮、六溴联苯、林丹、五氯苯、全氟辛烷磺酸及其盐和全氟辛烷磺酰氟以及硫丹等,并要求在全球范围开展削减与控制。由于我国针对上述 POPs 的污染现状不清,污染来源和排放特征不明,缺乏环境暴露和生态风险评估基础数据等是我国履约及控制 POPs 环境污染的最大障碍,也为国家 POPs 污染控制管理和国际履约工作带来很多困难。

新增列 POPs 近年来越来越多地受到环境科学工作者的广泛关注,其在环境中的残留特征、污染来源、演变趋势、迁移传输、生物累积和毒理效应方面的研究进展更多地依赖于环境监测和分析技术的发展。由于历史原因和社会经济发展水平的限制,我国多环境介质中新增 POPs 监测技术严重匮乏,分析方法缺乏国际间比对,数据可比性差,缺乏监测数据量值溯源的实物标准。为了增强我国对新增 POPs 的防控能力,迫切需要建立我国新增 POPs 监测技术和监测质量管理体系。2010 年环境保护部在环保公益性行业科研专项中设立“新增 POPs 环境管理决策支撑关键技术研究”项目(编号为 201009026),国家环境分析测试中心为项目承担单位,其中内容之一即为“新增 POPs 国家环境监测技术和监测质量

管理体系研究”。在课题研究团队的共同努力下,通过本项目研究所建立的我国新增 POPs 环境监测技术规范 and 监测质量管理体系,进一步完善了我国环境监测技术和分析方法体系,实现对环境中新增 POPs 监测技术标准化,并填补新增 POPs 标准样品库,为污染防治和相关研究提供实物基础和质量控制质量保证手段,提高我国环境监测技术和监测质量管理水平,为我国履行“POPs 公约”的国家行动计划和履约监测提供技术依据和标准储备。

本书是对上述研究成果的全面总结。由于编者水平有限、时间仓促,错误和不足之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

目 录

第 1 章 新增持久性有机污染物	1
1.1 商用八溴联苯醚	1
1.2 商用五溴联苯醚	2
1.3 全氟辛烷磺酸 (PFOS) 和全氟辛烷磺酰氟 (PFOS-F)	2
1.4 六溴联苯	3
1.5 十氯酮 (开蓬)	3
1.6 α -六六六和 β -六六六	4
1.7 林丹	4
1.8 五氯苯	5
第 2 章 新增持久性有机污染物物理化学性质	6
2.1 多溴联苯醚	6
2.2 全氟辛酸、全氟辛烷磺酸 (盐) 和全氟辛烷磺酸氟	8
2.2.1 全氟辛烷磺酸 (PFOS)	8
2.2.2 全氟辛酸 (PFOA)	9
2.2.3 其他全氟化合物 (PFASs)	10
2.3 多溴联苯	11
2.3.1 多溴联苯	11
2.3.2 六溴联苯	13
2.4 十氯酮	14
2.5 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷和林丹	15
2.6 五氯苯	17
第 3 章 新增持久性有机污染物的生产和使用	18
3.1 多溴联苯醚	18
3.1.1 多溴联苯醚的生产	18

3.1.2	多溴联苯醚的使用	19
3.2	全氟辛酸、全氟辛烷磺酸（盐）和全氟辛烷磺酸氟	21
3.2.1	全氟辛烷磺酸（PFOS）	21
3.2.2	全氟辛酸（PFOA）	22
3.2.3	其他全氟化合物（PFAAs）	22
3.3	多溴联苯	23
3.4	十氯酮	26
3.5	α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷和林丹	27
3.5.1	六氯环己烷（六六六）	27
3.5.2	林丹	28
3.6	五氯苯	30
第4章	环境中的新增列持久性有机污染物	31
4.1	多溴联苯醚（PBDEs）	31
4.1.1	空气中的 PBDEs	31
4.1.2	土壤中的 PBDEs	33
4.1.3	水体和沉积物中的 PBDEs	34
4.1.4	污水处理厂污泥中的 PBDEs	36
4.1.5	生物体内的 PBDEs	37
4.1.6	人体组织中的 PBDEs	38
4.1.7	小结	39
4.2	全氟辛酸、全氟辛烷磺酸（盐）和全氟辛烷磺酸氟	40
4.2.1	大气中的全氟化合物	41
4.2.2	水环境中的 PFASs	42
4.2.3	土壤和沉积物中的 PFASs	43
4.2.4	生物体中的 PFASs	43
4.2.5	人体中的 PFASs	43
4.2.6	我国关于 PFASs 的研究	44
4.3	多溴联苯	45
4.3.1	工业多溴联苯产品	45
4.3.2	大气中的多溴联苯	48
4.3.3	水环境中的多溴联苯	49
4.3.4	土壤中的多溴联苯	50

4.3.5	生物体中的多溴联苯.....	51
4.3.6	小结	53
4.4	十氯酮.....	54
4.4.1	大气中的十氯酮	54
4.4.2	水环境中的十氯酮	54
4.4.3	土壤和沉积物中的十氯酮.....	54
4.4.4	生物体中的十氯酮	55
4.5	α -, β -和 γ -六氯环己烷.....	56
4.5.1	水环境中的 α -, β -和 γ -六氯环己烷	56
4.5.2	土壤中的 α -, β -和 γ -六氯环己烷	57
4.5.3	HCHs 在食物链中的迁移.....	57
4.6	五氯苯	58
4.6.1	环境中的五氯苯	59
4.6.2	五氯苯对人类的影响.....	60
第 5 章	环境中新增持久性有机污染物监测技术研究进展.....	61
5.1	多溴联苯醚 (PBDEs)	61
5.1.1	样品采集技术	61
5.1.2	样品萃取技术	62
5.1.3	样品净化技术	62
5.1.4	气相色谱-质谱分析技术	63
5.1.5	标准化研究	63
5.2	全氟辛酸、全氟辛烷磺酸 (盐) 和全氟辛烷磺酸氟	64
5.2.1	全氟化合物的仪器分析方法.....	64
5.2.2	样品采集和前处理技术.....	64
5.2.3	方法标准化研究	67
5.2.4	存在的问题	68
5.3	环境介质中多溴联苯监测技术.....	69
5.3.1	样品采集和前处理技术.....	69
5.3.2	样品前处理技术	70
5.3.3	气相色谱-质谱分析技术	70
5.4	环境介质中十氯酮监测技术.....	71
5.4.1	样品萃取	71

5.4.2	样品净化	72
5.4.3	仪器分析方法	73
5.5	α -, β -和 γ -六氯环己烷	73
第 6 章	新增持久性有机污染物监测技术研究	76
6.1	环境中多溴联苯醚监测技术研究	76
6.1.1	方法概要	77
6.1.2	试剂与仪器	77
6.1.3	样品采集和保存	79
6.1.4	样品制备和萃取	83
6.1.5	样品净化	87
6.1.6	样品浓缩	91
6.1.7	气相色谱-质谱分析	92
6.1.8	分析方法特性参数	110
6.1.9	应用示范性研究	115
6.1.10	质量保证和质量控制技术要求	119
6.1.11	小结	125
6.2	环境中全氟烷基化合物监测技术研究	125
6.2.1	方法概要	125
6.2.2	试剂与仪器	126
6.2.3	样品采集和保存	128
6.2.4	样品制备、萃取和净化	129
6.2.5	液相色谱-三重四极杆质谱分析	133
6.2.6	分析方法特性参数	141
6.2.7	应用示范研究	147
6.2.8	质量保证和质量控制技术要求	152
6.2.9	小结	161
6.3	环境中多溴联苯监测技术研究	162
6.3.1	方法概要	162
6.3.2	试剂与仪器	162
6.3.3	样品采集和保存	164
6.3.4	样品制备和萃取	167
6.3.5	样品净化	168

6.3.6	气相色谱-质谱分析	172
6.3.7	分析方法特性参数	182
6.3.8	应用示范研究	188
6.3.9	质量保证和质量控制技术要求	193
6.3.10	小结	195
6.4	环境中十氯酮监测技术研究	195
6.4.1	方法概要	196
6.4.2	试剂与仪器	196
6.4.3	样品采集和保存	197
6.4.4	样品制备和萃取	197
6.4.5	样品净化条件研究	198
6.4.6	样品浓缩	201
6.4.7	气相色谱-质谱分析	201
6.4.8	高效液相色谱-三重四极杆串联质谱分析	204
6.4.9	分析方法特性参数	210
6.4.10	质量保证和质量控制技术要求	213
6.4.11	小结	215
第 7 章	新增 POPs 有证标准物质研究	217
7.1	新增 POPs 有证标准物质研究进展	217
7.2	新增 POPs 有证标准物质制备	218
7.2.1	多溴联苯醚的合成	218
7.2.2	纯度测定	220
7.2.3	标准物质制备	226
7.3	分析测定方法研究	227
7.3.1	多溴联苯醚的分析测定方法	227
7.3.2	BB153 的分析方法	228
7.3.3	PFOA/PFOS 的分析方法	228
7.3.4	十氯酮的分析方法	228
7.4	均匀性研究	229
7.4.1	抽样方式和数目	229
7.4.2	统计分析方法	229
7.5	稳定性研究	230

7.6	不确定度的评估与表达	238
7.6.1	不确定度评定的基本模型	238
7.6.2	不确定度分量的量化	239
7.7	量值比对验证	242
7.8	小结	242
第 8 章	新增持久性有机污染物监测质量管理技术体系研究	244
8.1	环境监测质量管理技术要求	244
8.2	新增持久性有机污染物监测质量保证和质量控制	245
8.2.1	标准操作规程	246
8.2.2	样品采集	246
8.2.3	样品保存	250
8.2.4	样品制备	250
8.2.5	实验室内环境和器皿、试剂及材料	250
8.2.6	样品萃取和净化	251
8.2.7	分析仪器校准	252
8.2.8	分析结果可信度评价	252
8.2.9	数据管理和评价	256
8.2.10	质量管理记录	257
8.2.11	注意事项	258
第 9 章	结 论	260
参考文献		261

第 1 章 新增持久性有机污染物

2009 年 5 月在瑞士日内瓦举行的缔约方大会第四届会议决定将全氟辛烷磺酸及其盐类、全氟辛烷磺酰氟、商用五溴联苯醚、商用八溴联苯醚、十氯酮（开蓬）、 α -六六六、 β -六六六、林丹、五氯苯和六溴联苯等九种新增化学物质列入公约附件 A、B 或 C 的受控范围。目前正在审查中的拟增列化学品还包括短链氯化石蜡（short chain chlorinated paraffins, SCCPs）、硫丹（endosulfans）、六溴环十二烷（hexabromocyclododecanes, HBCDs）、六氯丁二烯和五氯苯酚及其盐和酯等。至此，已有包括多溴联苯醚和全氟辛烷化合物等新型 POPs 在内的 21 种 POPs 被公约禁用。

1.1 商用八溴联苯醚

新增列的商用八溴联苯醚的主要成分为六溴联苯醚和七溴联苯醚。六溴联苯醚和七溴联苯醚系指 2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚（BDE153，化学文摘号 68631-49-2）、2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚（BDE154，化学文摘号 207122-15-4）、2,2',3,3',4,5',6'-七溴联苯醚（BDE175，化学文摘号 446255-22-7）、2,2',3,4,4',5',6'-七溴联苯醚（BDE183，化学文摘号 207122-16-5）（图 1-1）以及商用八溴联苯醚中存在的其他六溴联苯醚和七溴联苯醚。

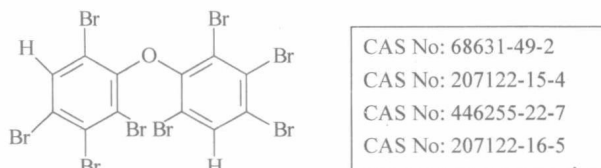


图 1-1 商用八溴联苯醚

商用八溴联苯醚混合物具有高持久性、高生物蓄积性和食物链生物放大性、长距离传输性。其唯一的降解途径是通过脱溴生成其他溴代联苯醚。目前还没有相关六溴联苯醚和七溴联苯醚的替代品的生产和使用信息，但是，据报道，许多在用的物品中依旧含有这些化学物质。多溴联苯醚可以发生脱溴反应，即芳香环上的溴被氢原子取代，为此，高溴代

多溴联苯醚同类物（如九溴代和十溴代联苯醚）可以转换为毒性可能更强的低溴代同类物，因此，也可能是四溴联苯醚、五溴联苯醚、六溴联苯醚或七溴联苯醚的前驱体。

1.2 商用五溴联苯醚

商用五溴联苯醚的主要成分为四溴联苯醚和五溴联苯醚，而四溴联苯醚和五溴联苯醚系指 2,2',4,4'-四溴联苯醚（BDE47，化学文摘号 40088-47-9）和 2,2',4,4',5-五溴联苯醚（BDE99，化学文摘号为 32534-81-9）（图 1-2）及其他商用五溴联苯醚中所含的四溴/五溴联苯醚。

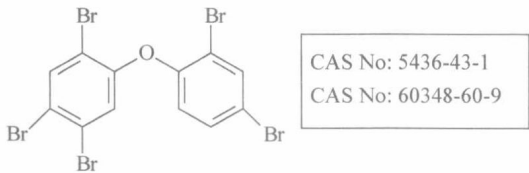


图 1-2 商用五溴联苯醚

商用五溴联苯醚混合物在环境中具有持久性高，生物蓄积性强，具有长距离环境传输能力，有证据表明其对包括哺乳类在内的野生动物具有潜在毒性。四溴联苯醚和五溴联苯醚有替代产品，尽管这些期待产品也有可能对人类健康和环境造成有害影响，仍有许多国家将其用来替代四溴联苯醚和五溴联苯醚。同时，在对含有溴代联苯醚的设备和废物加以鉴别和处置等方面依旧面临挑战。包括四溴联苯醚、五溴联苯醚、六溴联苯醚和七溴联苯醚等的多溴联苯醚同类物可以阻止或扑灭有机材料的燃烧，因此被用作添加型阻燃剂。

1.3 全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛烷磺酰氟（PFOS-F）

PFOS 是一种全氟取代的阴离子（图 1-3），常作为盐使用或结合进较大的聚合物中。PFOS 及与其密切相关的化合物（它们可能含 PFOS 杂质或能够生成 PFOS）为全氟烷基磺酸物质大家庭的成员。

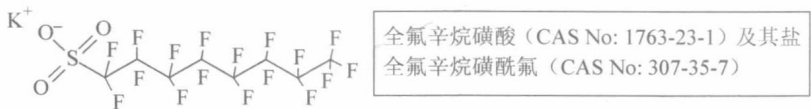


图 1-3 全氟辛烷磺酸