

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

环境空气超痕量持久性 有机污染物监测技术

Monitoring of Trace Persistent Organic Pollutants in Ambient Air

付强 滕曼 罗财红 等编著



化学工业出版社



环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

环境空气超痕量持久性 有机污染物监测技术

Monitoring of Trace Persistent Organic Pollutants in Ambient Air

付强 滕曼 罗财红 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了环境空气中超痕量 POPs 的样品采集、前处理和分析等方法, 适合国内各实验室检测技术设备现状的实际情况, 同时也包含了目前 POPs 检测技术的最新进展, 这些分析方法不仅适用于《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中控制的有机氯农药、毒杀芬、二噁英等 21 种 POPs, 还可为其他同类化合物的分析提供借鉴。

本书可供从事环境监测、分析等领域工程技术人员及科研人员参考, 同时也可供高等学校环境化学、环境科学、分析化学及相关专业师生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

环境空气超痕量持久性有机污染物监测技术/付强等
编著. —北京: 化学工业出版社, 2016. 9

ISBN 978-7-122-27675-9

I. ①环… II. ①付… III. ①环境空气质量-超痕量
分析-持久性-有机污染物-监测 IV. ①X831

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 171727 号

责任编辑: 刘兴春 卢萌萌

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 220 千字 2017 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

《环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书》

编著委员会

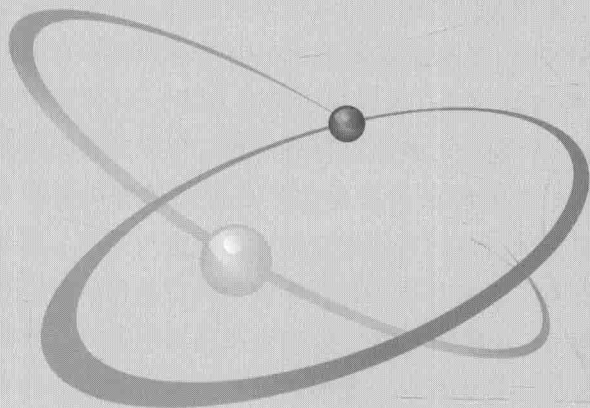
顾 问：黄润秋
组 长：邹首民
副组长：刘志全
成 员：禹 军 陈 胜 刘海波

《环境空气超痕量持久性有机污染物监测技术》

编著者名单

编著者：（按姓氏笔画排序）

王 荟	付 强	冯 丹	师耀龙	朱丽波
米方卓	孙 静	李 芳	杨 婧	吴晓凤
何丽洁	张晓岭	张益民	张蓓蓓	罗财红
金 静	胡冠九	姚雅伟	袁 静	柴文轩
郭志顺	高丽荣	章 勇	楚宝临	滕 曼
穆 肃				



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，先后出台了《环境保护法》、《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建设的进程明显加快，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、法治化、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、法治化、精细化和信息化的基础，必须加快建立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、蓝天科技工程等专项，同时设立了环保公益性行业科研专项。根据财政部、科技部的总体部署，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、固废、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单位参与，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。该丛书的组织出版，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



持久性有机污染物（以下简称 POPs）是一类具有高毒性、长期残留性、生物累积性的天然或人工合成的有机污染物，可通过空气、水和生物长距离传输并沉积或累积，对人体健康和环境造成严重危害。即使暴露在痕量的 POPs 中，其也有可能引发癌症、损害中枢和外周神经系统、引发免疫系统疾病、生殖紊乱以及干扰婴幼儿的正常发育，直接威胁人类生存繁衍和可持续发展。

我国政府十分重视 POPs 的控制与消减，自《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》于 2004 年 11 月 11 日正式对我国生效以来，开展了大量卓有成效的工作，并在《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020 年）》中明确提出实施“重点研究持久性有机污染物控制”。开展 POPs 监测，摸清我国 POPs 排放情况和环境中 POPs 浓度水平，是针对性采取措施、防控与消减 POPs 的前提，因此，建立和完善一套适合我国国情的 POPs 监测技术体系是一项十分必要而紧迫的工作。

本书是环保公益项目“高关注新型 POPs 监测方法与 POPs 监测新技术研发”（项目编号：201209016）的成果精华。书中既有适合国内各实验室检测技术设备现状的实际情况，经课题组进行过充分研究和验证的国际先进的 POPs 测试技术方法，也有课题研究成果的展现，尤其是环境空气中 POPs 的样品采集、前处理和分析等方法，均为目前 POPs 检测技术的最新进展，其中有些方法正在转化成国家环境保护标准方法。这些分析方法不仅适用于公约中控制的有机毒杀芬、氯农药、二噁英等 21 种 POPs，还可为其他同类化合物的分析提供借鉴。

限于编著者编著时间和水平，书中难免存在不足和疏漏之处，诚恳欢迎读者批评指正。

编著者

2016 年 10 月



第 1 章 履约成效评估监测的背景和意义	1
1.1 履约成效评估监测的背景	1
1.2 公约规定的 POPs 类污染物	3
1.2.1 有机氯农药	4
1.2.2 多氯联苯	6
1.2.3 二噁英类	6
1.3 履约成效评估建议监测的 POPs	7
1.4 POPs 分析技术进展	8
1.4.1 样品提取技术	8
1.4.2 样品净化技术	10
1.4.3 仪器分析方法	11
1.5 POPs 的研究与调查现状	11
1.5.1 POPs 的研究热点	11
1.5.2 POPs 的调查研究	12
参考文献	13
第 2 章 大气样品的采集	16
2.1 采样点的设置	17
2.2 空气采样要求	17
2.3 样品的采集	19
2.3.1 采样器的组成	19
2.3.2 样品的采集	20
2.3.3 样品处理、标志和确认	20
2.4 样品的前处理及分析	20
2.5 环境样品库的建设	21
2.5.1 建设背景及意义	21
2.5.2 环境介质样品库建设	24
2.5.3 环境生物样品库建设	24
2.5.4 人体组织环境样品库建设	24
第 3 章 大气样品预处理及仪器分析方法	26
3.1 有机氯农药	26
3.1.1 有机氯农药综述	26
3.1.2 气相色谱法 (GC-ECD) 测定环境空气中有机氯农药	32
3.1.3 气相色谱-质谱法 (GC-MS) 测定环境空气中有机氯农药	41

3.2 毒杀芬	52
3.2.1 毒杀芬综述	52
3.2.2 高分辨气相色谱-三重四极质谱法 (GC-MS/MS) 测定环境空气中的 毒杀芬	55
3.3 二噁英类	64
3.3.1 二噁英类综述	64
3.3.2 高分辨气相色谱-高分辨质谱法 (HRGC-HRMS) 测定环境空气中的 二噁英类化合物	71
3.4 多溴联苯醚	84
3.4.1 多溴联苯醚综述	84
3.4.2 高分辨气相色谱-高分辨质谱法 (HRGC-HRMS) 测定大气中的多溴联 苯醚	89
3.4.3 样品预处理	92
3.4.4 样品的测定	92
3.5 全氟羧酸与全氟磺酸类化合物	98
3.5.1 全氟化合物综述	98
3.5.2 超高效液相色谱-串联四极杆质谱法 (UPLC-MS/MS) 测定大气中的全氟羧酸 与全氟磺酸类化合物	105
3.6 多氯萘	111
3.6.1 多氯萘综述	111
3.6.2 气相色谱-三重四级杆串联质谱法 (GC-MS/MS) 测定环境空气中多 氯萘	120
3.7 开蓬	132
3.7.1 开蓬综述	132
3.7.2 同位素稀释高分辨气相色谱-质谱法 (HRGC-HRMS) 测定十氯酮等 27 种 有机氯农药	138
参考文献	147
第 4 章 质量保证与质量控制	157
4.1 样品采集	157
4.1.1 采样计划	157
4.1.2 采样前的质量保证与质量控制	157
4.1.3 采样器的安装	158
4.1.4 采样器流量检查与校准	158
4.1.5 采样操作的质量保证与质量控制	158
4.1.6 其他注意事项	159
4.1.7 样品运输与保存	159
4.2 样品前处理	159
4.2.1 空白实验	159

4.2.2	样品提取	160
4.2.3	样品净化	161
4.2.4	加标回收率控制	161
4.3	仪器分析	163
4.3.1	实验室试剂空白	163
4.3.2	连续校准检查 (CCC)	163
4.3.3	实验室空白加标 (LFB)	164
附录 A	标准溶液	167
附录 B	测定方法的技术要求	168
附录 C	资料性附录	169

第1章

履约成效评估监测的背景和意义

1.1 履约成效评估监测的背景

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 是有机污染物中最受关注和最为重要的一类污染物。一般而言,持久性有机污染物具有下列 4 大特点。

① 持久性有机污染物具有半挥发性,能够通过蒸发-冷凝、大气和水的输送进行长距离传输影响区域和全球。作为长距离传输的结果,目前几乎在地球的任何角落或介质都可以检测到持久性有机污染物——多氯联苯 (PCBs) 或滴滴涕 (DDT) 的存在。

② 持久性有机污染物在环境中具有很长的半衰期,难以在环境介质中降解,可以长期在环境介质中滞留。

③ 持久性有机污染物具有高脂溶性,其水溶性很低,可以在食物链中浓缩、富集和放大。

④ 持久性有机污染物具有较强的毒性,其中许多污染物不仅具有致癌、致畸和致突变的“三致”作用,而且具有环境内分泌干扰作用,对人类健康和生态系统具有较大的潜在威胁。

鉴于持久性有机污染物 (POPs) 对人类健康和生态环境的潜在威胁,国际社会自 1995 年起开始筹备制定具有法律约束力的国际文书以便采取国际行动,其间组织了 138 个国家参加的 8 次区域或次区域专家讨论会,召开了 7 次关于公约的政府谈判委员会会议。2001 年 5 月 23 日公约外交全权代表大会由联合国环境规划署 (UNEP) 主持在斯德哥尔摩召开,127 个国家的代表通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《公约》) 并开放供各国签署,旨在通过全球努

力共同淘汰和消除 POPs 污染,保护人类健康和环境免受 POPs 的危害。目前《公约》的签字国已达 151 个,并在上百个国家获得批准。斯德哥尔摩公约已于 2004 年 5 月 17 日正式生效。我国是最早批准斯德哥尔摩公约的国家之一。

《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》第 16 条第 1 款规定,缔约方大会应自《公约》生效之日起四年之内、并嗣后按照缔约方大会所决定的时间间隔定期对其成效进行评估。第 16 条第 2 款规定,缔约方大会应在其第一届会议上着手做出旨在获得关于附件 A、B 和 C 所列化学品的存在情况,以及在区域和全球环境中的迁移情况的可比监测数据的安排。第 16 条第 3 款规定,应根据现有的科学、环境、技术和经济信息和资料进行评估,其中包括: a. 依照第 2 款提供的报告和其他监测结果信息; b. 依照第 15 条提交的国家报告; c. 依照第 17 条所订立的程序提供的不遵守情事方面的信息。

2005 年 5 月 2~6 日在乌拉圭召开的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》缔约方第一届大会(COP1)上做出的第 SC-1/13 号决定中提出着手 POPs 监测相应安排,以便获得可进行对比的监测数据,从而根据这些数据对《公约》的成效进行评估。各缔约方应: a. 利用现行各项监测方案并酌情利用现有的数据集向缔约方大会提供可进行比较的监测数据; b. 以可获得相应资金为限,在国家或区域范围内实地测试秘书处在其相关说明(文件 UNEP/POPS/COP.1/21)中所列述的各项安排,并向缔约方大会第三届会议汇报实地测试结果; c. 编拟一份关于订立全球监测计划的背景介绍文件,供缔约方大会第二届会议审议。

2006 年 3 月 14~16 日在曼谷召开了讨论制定一项全球监测计划的磋商会议,该次磋商会议的报告已提供给缔约方大会第二届会议。2006 年 5 月 1~5 日在瑞士日内瓦召开了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》缔约方第二届大会(COP2)。本次大会审议了进行成效评估的相关安排,此议题实际成为了本次大会的焦点议题。成效评估的主体工作是拟定和实施一项“全球(区域基础的)POPs 监测计划”,基本监测指标是 POPs 在人体和环境中浓度及其在区域/全球传输情况的变化。COP2 对评估工作的时间做出如下安排:成效评估工作应自《公约》生效之日起 4 年后开始进行。缔约方大会常会的时间安排在 2007 年和 2009 年,为此需要在 2007 年举行的第三届缔约方大会(COP3)上就评估工作的安排问题做出决定,2009 年的第四届缔约方大会(COP4)上完成首次成效评估。成效评估采用的标准包括如下各项: a. 持久性有机污染物在环境中存在的程度; b. 持久性有机污染物在人体中存在的程度; c. 在《公约》下继续实行持久性有机污染物豁免的必要性。

COP2 决议文件对第一次公约成效评估提出了最低要求,即核心监测数据为具有区域代表性的空气、人血或母乳中 POPs 浓度,尽可能利用已有的监测计划;并同意立即采取行动,对长期全球监测计划的资金需求做出安排,包括开展能力建设和技术援助等;大会决定由公约秘书处对区域 POPs 监测计划,包括有利于全球监

测计划的活动进行调查,以考虑纳入第一次公约成效评估中;并决定成立包含10~15名人员的特设技术工作小组以组织协调并监察全球监测计划的执行情况。COP2散发了一些有关成效评估的指导文件如 UNEP/POPS/COP.2/21 以及一些相关参考如 UNEP/POPS/COP.2/INF/10、UNEP/POPS/COP.2/INF/15 等,这些文件为各国制定国家监测方案提供了依据。根据第二次缔约国大会决议(decision SC-2/13),公约秘书处2006年10月9~12日在捷克 Brno 组织召开了第一次技术专家组工作会议[first meeting of the provisional Ad Hoc technical working group (TWG)],并于2007年1月30日~2月3日召开了第二次专家组会。会议通过了全球环境监测导则,明确监测介质为大气和人血/母乳,并制订了实施计划的草案。根据该计划,各区域数据收集于2007年11月份完成,2008年5月份完成区域报告,2009年2月份向公约秘书处提交首次评估报告,并提交第四次缔约方大会审议。

全球监测计划提出以下几条。

- ① 制订一个战略的、有效的方法,期望能科学获得环境和人体中持久性有机污染物水平,为履行公约进行成效评估提供适当的和具有可比性的监测数据。
- ② 要实际、可行,具有可持续性。
- ③ 应该覆盖全球,至少包括所有核心地区代表性数据。
- ④ 应在第一次监测报告的基础上,建立所有具有代表性地区的长效评估机制。
- ⑤ 提供所有补充数据,如果需要应考虑地区差异,监测能力差异等,在监测时应该考虑提升这些能力。
- ⑥ 提升缔约国的能力,为成效评估提供可比性监测数据。

1.2 公约规定的 POPs 类污染物

《公约》首批规定了12类 POPs 污染物,它们分别是艾氏剂(aldrin)、氯丹(chlordane)、狄氏剂(dieldrin)、滴滴涕(DDT)、异狄氏剂(endrin)、七氯(heptachlor)、灭蚊灵(mirex)、毒杀芬(toxaphene)、六氯苯(hexachlorobenzene)、多氯联苯(PCBs)、多氯代二苯并二噁英(PCDDs)、多氯代二苯并呋喃(PCDFs)。在上述12类 POPs 污染物中,滴滴涕、氯丹、灭蚊灵、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、毒杀芬、六氯苯和多氯联苯属于有意生产的有机氯杀虫剂或工业副产品;而多氯代二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃属于无意排放的工业生产过程或燃烧过程的副产品。《公约》是开放性的,2009年5月举行的《公约》缔约方大会第四届会议决定将全氟辛基磺酸(perfluorooctanesulfonic acid, POSA)及其盐类(perfluorooctane sulfonate, PFOS)、全氟辛基磺酰氟(perfluorooctanesulfonyl fluoride, POSF)、商用五溴联苯醚(pentabromodiphenyl ether,

PentaPBDE)、商用八溴联苯醚 (octabromodipheny lether, OctaPBDE)、开蓬 (chlordecone, kepone)、林丹 (γ -hexachlorocyclohexane, lindane)、五氯苯 (pentachlorobenzene)、六六六 (hexachlorocyclohexane, HCH)、六溴联苯/醚 (hexabromobiphenyl/hexabromodiphenyl ether) 9 类化学物质新增列入公约, 标志着这些化合物也将在全球范围内被缔约方禁止生产和使用。

部分 PCDD/Fs、PCBs 和 OCPs 的理化常数见表 1-1。

表 1-1 部分 PCDD/Fs、PCBs 和 OCPs 的理化常数

同族体	蒸汽压(25℃)/mmHg	正辛醇-水分配 lgK _{ow}	溶解度(25℃)/(mg/L)
TeCDD	8.1×10^{-7}	6.4	3.5×10^{-4}
PeCDD	7.3×10^{-10}	6.6	1.2×10^{-5}
HxCDD	5.9×10^{-11}	7.3	4.4×10^{-6}
HpCDD	3.2×10^{-11}	8.0	2.4×10^{-6}
OCDD	8.3×10^{-13}	8.2	7.4×10^{-8}
TeCDF	2.5×10^{-8}	6.2	4.2×10^{-4}
PeCDF	2.7×10^{-9}	6.4	2.4×10^{-4}
HxCDF	2.8×10^{-10}	7.0	1.3×10^{-5}
HpCDF	9.9×10^{-11}	7.9	1.4×10^{-6}
OCDF	3.8×10^{-12}	8.8	1.4×10^{-6}
HxCBz	1.09×10^{-5}	3.03~6.43	0.04
PeCBz	0.0165	4.8~5.18	0.68
<i>p,p'</i> -DDT	1.6×10^{-7}	6.9	0.025
<i>o,p'</i> -DDT	1.1×10^{-7}	6.8	0.085
<i>p,p'</i> -DDD	1.35×10^{-6}	6.0	0.09
<i>o,p'</i> -DDD	1.94×10^{-7}	5.9	0.10
<i>p,p'</i> -DDE	6.0×10^{-6}	6.5	0.12
<i>o,p'</i> -DDE	6.2×10^{-6}	6.0	0.14

注：1mmHg=133.322Pa。

1.2.1 有机氯农药

有机氯农药 (OCPs) 主要包括六六六 ($C_6H_6Cl_6$, 简称 HCH)、滴滴涕 ($C_{14}H_9Cl_5$, 简称 DDT)、艾氏剂 ($C_{12}H_{12}Cl_6$)、狄氏剂 ($C_{12}H_8Cl_5O$)、异狄氏剂 ($C_{12}H_8Cl_5O$)、氯丹 ($C_{10}H_8Cl_8$)、七氯 ($C_{10}H_9Cl_7$)、灭蚁灵 ($C_{10}Cl_{12}$)、毒杀芬

($C_{10}H_{10}Cl_5$)、六氯苯(C_6Cl_6)等。HCH有8种同分异构体,其中 γ -HCH具有明显的杀虫功效。DDT有4种同分异构体 o,p' -DDT、 p,p' -DDT、 p,p' -DDE和 p,p' -DDD。有机氯农药的生产主要分为以苯为原料和环戊二烯为原料的两大类。以苯为原料的有机氯农药包括使用最早、应用最广的杀虫剂DDT和HCH、 γ -HCH、类似物甲氧DDT,以及DDE等其他一些DDT衍生物。以环戊二烯为原料的有机氯农药有主要作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹等。典型有机氯农药的特性主要包括以下几种。

① 蒸汽压低,挥发性小,使用后消失缓慢。

② 大多为疏水性化合物,在水中的溶解度低于 $1\mu\text{g/mL}$,个别如 γ -HCH,水溶性虽较大,但是也小于 $10\mu\text{g/mL}$ 。因此,此类污染物不可能大量地向地下层渗漏流失,只能较多地被吸附于土壤表面颗粒或是河流沉积物中,这样使得有机氯农药在土壤中的滞留期均可达到数年甚至数十年之久。

③ 氯苯结构较稳定,不易为生物体内酶系降解,所以积存在生物体内的有机氯农药分子消失缓慢。

④ 土壤微生物对这些农药的作用大多是把它们还原或是氧化为类似的衍生物,这些产物也像其亲体一样存在残留毒性的问题,如DDT的还原产物DDD,DDT的氢化脱氧产物DDE等。

⑤ 对于部分有机氯农药,例如DDT在水中能悬浮水层表面。在气液界面上的DDT可以随水分子一起蒸发,进入大气中。因此,在一些未使用过农药的偏远地区或高原地带,也能检测出DDT分子。

我国作为农业大国,在20世纪60~80年代曾大量生产和使用过DDT、HCH、HCB等5种有机氯农药,尤其是DDT。30多年来,累计生产和施用量约为40多万吨,占全球DDT用量的22%;据统计,1970年我国共施用HCH、DDT等有机氯杀虫剂 $19.17\times 10^4\text{t}$,占当时农药总量的80.1%。而20世纪80年代初,有机氯农药的施用量占农药总量的78%。据1997年统计,我国农药生产能力已达 $75.7\times 10^4\text{t}$,居世界第二位,仅次于美国。农药进入环境的途径主要有以下几种。

① 直接施于土壤之上的农药,之后被冲刷进入相邻的水体或通过土壤进入更底层的土壤及地下水中。

② 直接施于水体之中用来控制杂草的农药,或从船舶涂层、土壤或其他途径的径流等间接进入水体。

③ 通过大气、水和动植物之间的迁移。

总的说来,农药主要都汇集在土壤中。由于有机氯农药性质稳定,能在土壤中长期残留,据报道六六六在土壤中被分解95%所需最长时间约为20年,DDT则需大约30年之久。所以尽管部分农药已经禁止使用,但在各国土壤中有机氯农药都有不同程度的检出。

1.2.2 多氯联苯

PCBs 分子式为 $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ ，理论上共有 209 种同类物，同类物依据氯原子在联苯环上取代的数目和位置的不同，而采用国际纯粹化学和应用化学联合会 (IUPAC) 编号来加以区别，如 PCB-77、PCB-81、PCB-105、PCB-114 等。在通常情况下 PCBs 为一种无色或浅黄色的油状物质，其物理化学性质非常稳定，属半挥发或不挥发物质，具有较强的腐蚀性。在自然条件下很难发生生物代谢、光降解、化学分解。PCBs 具有低水溶性，高脂溶性，极易在脂肪组织中发生生物富集。

PCBs 的工业产品是以联苯为原料在金属催化剂的作用下，高温氯化合成的氯代联苯同系物与商业混合物的混合体系，除此以外 PCBs 也可作为一些工业生产过程的副产物生成。由于 PCBs 具有良好的化学惰性、抗热性、不可燃性、低蒸汽压和高介电常数等优点，所以曾被大量生产并用作除尘剂、润滑剂、切割油、增塑剂、变压器和电容器内的绝缘介质等重要的化工产品，广泛应用于电力工业、化工和印刷等领域。PCBs 的商业化生产开始于 1930 年，至 1980 年世界范围 PCBs 总产量近 $100 \times 10^4 t$ ，我国从 20 世纪 60 年代末开始生产，累计生产了近万吨，以三氯代和五氯代的联苯为主。20 世纪 70 年代后陆续停产，但是在一些老旧的相关设备和材料中以及此前几十年从发达国家进口的部分变压器和电容器等也含有不少的 PCBs。PCBs 的环境污染来源主要是对含有 PCBs 的废弃物处理不当，导致其泄漏及场地的二次污染。当碳源和氯源共同存在，如在生活垃圾和危险废弃物的燃烧过程中就有可能产生 PCBs。

1.2.3 二噁英类

二噁英类 (PCDD/Fs) 分别为多氯二苯-P-二噁英 (PCDDs) 和多氯二苯并呋喃 (PCDF)。PCDDs 是由 2 个氧原子连接两个被氯原子取代的苯环，PCDFs 则是由 1 个氧原子连接 2 个被氯原子取代的苯环；每个苯环上的氢原子都可以被 1~4 个氯原子取代，由于取代的位置和数量的不同可形成 210 种同类物 (PCDDs 有 75 种，PCDFs 有 135 种)。PCDD/Fs 常温下为无色结晶体，是一种非常稳定的化合物，在 $700^\circ C$ 以上才开始分解；其蒸汽压极低，易于吸附在颗粒物上发生沉降；自然界中极难自然降解，在人体内二噁英的半衰期为 1~10 年，平均为 7 年；同时又具有亲脂性，可通过脂质转移而富集于食物链并聚集于脂肪组织内，不断传递、放大。

PCDD/Fs 为非有意生产的污染物，是人类活动及工业生产过程中的副产物。垃圾焚烧，钢铁冶炼，含氯芳香族工业产品的生产，纸浆的氯气漂白，田间秸秆

焚烧, 火灾等都会产生或者排放。其生成机理相当复杂, 目前认为主要有 3 种途径。

① 由前体化合物 (如氯酚、氯苯、多氯联苯等) 通过氯化、缩合、氧化等反应, 不完全燃烧及飞灰表面的不均匀催化反应可生成多种有机气相前体, 并进一步生成 PCDD/Fs。

② 从头合成, 即大分子碳 (残碳) 与飞灰基质中的氯在 250~450℃ 低温条件下经某些金属催化反应生成。

③ 由热分解反应合成 (也称“高温合成”), 即含有苯环分子结构的高分子化合物经加热分解可能产生 PCDD/Fs。

1.3 履约成效评估建议监测的 POPs

依据 2003 年 GMP 会议监测计划, 不可能对所有 POPs 同类物进行监测, 建议对表 1-2 所列的 POPs 进行监测。

表 1-2 POPs 监测种类

化学物质	母体	降解产物
艾氏剂	艾氏剂	
氯丹	顺式和反式氯丹	顺式和反式环氧氯丹
滴滴涕	4,4'-DDT; 2,4'-DDT	4,4'-DDE; 2,4'-DDE; 4,4'-DDD; 2,4'-DDD
狄氏剂	狄氏剂	
异狄氏剂	异狄氏剂	
六氯苯	六氯苯	
七氯	七氯	七氯环氧化合物
灭蚁灵	灭蚁灵	
多氯联苯	多氯联苯 (指示性: PCB-28、PCB-52、PCB-101、PCB-118、PCB-138、PCB-153、PCB-180)	
	二噁英类多氯联苯 (PCB-77、PCB-81、PCB-105、PCB-114、PCB-118、PCB-123、PCB-126、PCB-156、PCB-157、PCB-167、PCB-169、PCB-189)	
二噁英类	2,3,7,8-PCDD/PCDF (17 种同类物)	

对多氯联苯, 建议分析 6 种同类物。

对于二噁英类, 包括 17 种 2, 3, 7, 8 位氯原子取代的 PCDD/Fs 及 12 种共平面的多氯联苯。

空气中二噁英类, 多氯联苯、滴滴涕、六氯苯的含量随季节变化而变化, 如果要监测空气中 POPs 含量的平均值, 应该选取一个季节监测。