

CHIJUOXING YOUJI WURANWU YU
SHENGWU FENZI DE XIANGHU ZUOYONG



持久性有机污染物与 生物分子的相互作用

赵刚 鲁奇林 编著



化学工业出版社

CHIJIUXING YOUJI WURANWU YU
SHENGWU FENZI DE XIANGHU ZUOYONG



持久性有机污染物与 生物分子的相互作用

赵刚 鲁奇林 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统地介绍了有机污染物小分子与生物大分子相互作用的领域中所应用的多种光谱学方法、色谱分离方法及计算机化学方法,包括研究方法及技术的基本原理及应用;同时以研究角度从分子水平介绍了有机小分子与生物大分子相互作用的研究实例,图文并茂,理论与实用并重。

本书适合化学、生物、环境等领域科研人员以及大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

持久性有机污染物与生物分子的相互作用/赵刚,
鲁奇林编著. —北京:化学工业出版社, 2017. 12
ISBN 978-7-122-30867-2

I. ①持… II. ①赵… ②鲁… III. ①持久性-有机
污染物-相互作用-生物小分子-研究 IV. ①X5②Q74

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 263514 号

责任编辑:曾照华

文字编辑:汲永臻

责任校对:王素芹

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 装:河北鹏润印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张11¼ 字数199千字 2019年3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:69.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

全球工农业的快速发展对环境造成的污染问题日益严重,持久性有机污染物(POPs)因其高毒性、持久性和蓄积性等特点,对环境安全和人类健康具有严重危害。国内外对于如何控制和消除环境中 POPs 的相关法律法规也在不断修订完善。POPs 与蛋白质作用机理的研究是化学、生物学等学科的重要课题,也为诊断和预防提供了重要参考。

本书主要分两个部分论述环境中持久性有机污染物与生物大分子相互作用的机制。第一部分主要介绍 POPs 的性质、来源及其检测方法;第二部分介绍用紫外-可见光谱法、荧光光谱法、红外光谱法和圆二色光谱法等多种光谱法研究几种典型的 POPs 与蛋白质作用的实例。本书参考了大量有价值的行业书籍以及相关国家和行业标准,并结合多年的教学和科研经验编著而成。

参加本书整理工作的有顾佳丽、秦宏伟、刘国成、朱烈,由赵刚统编定稿。渤海大学包德才教授为本书的编写提供了大量的资料和宝贵的建议,借此一并表示衷心的感谢。

由于编著者的水平有限,不妥和疏漏之处在所难免,恳请同行专家和广大读者批评指正。

编著者
2019 年 1 月

目录

CONTENTS

第 1 章 持久性有机污染物	001
1.1 POPs 概述	001
1.1.1 POPs 定义	001
1.1.2 POPs 性质	001
1.1.3 判断标准	002
1.1.4 POPs 国际公约	003
1.2 POPs 种类及来源	004
1.2.1 POPs 分类	004
1.2.2 POPs 来源	017
1.3 POPs 对生物的毒性影响	017
1.3.1 对免疫系统的毒性效应	017
1.3.2 对内分泌系统的影响	018
1.3.3 对生殖和发育的影响	018
1.3.4 致癌作用	018
1.3.5 其他毒性	018
1.4 POPs 全球迁移机制	019
第 2 章 POPs 的检测	021
2.1 样品的采集与制备	021
2.1.1 环境空气样品的采集	021
2.1.2 水样的采集	026
2.1.3 土壤和沉积物的采集	036
2.1.4 生物样品的采集	044
2.2 检测方法	047
2.2.1 有机氯农药的检测	047
2.2.2 多氯联苯含量的测定	064
2.2.3 其他 POPs 的检测	075

第3章 POPs与生物分子相互作用的研究方法 116

3.1 紫外-可见吸收光谱法	116
3.1.1 紫外-可见吸收光谱原理	116
3.1.2 紫外-可见分光光度法特点	118
3.1.3 影响紫外-可见分光光度法的因素	119
3.1.4 紫外吸收光谱法在 POPs 与蛋白质相互作用中的应用	121
3.2 荧光分光光度法	123
3.2.1 荧光光谱原理	123
3.2.2 荧光光谱法特点	126
3.2.3 影响荧光光谱法的因素	127
3.2.4 荧光光谱法在 POPs 与蛋白质相互作用中的应用	128
3.3 红外分光光度法	133
3.3.1 红外光谱原理	133
3.3.2 红外光谱法特点	135
3.3.3 红外光谱法的应用	136
3.3.4 红外光谱法在研究 POPs 与蛋白质相互作用中的应用	138
3.4 圆二色光谱法	142
3.4.1 圆二色光谱法原理	142
3.4.2 圆二色光谱法特点	143
3.4.3 影响圆二色光谱的因素	144
3.4.4 圆二色光谱法在研究 POPs 与蛋白质相互作用中的应用	144
3.5 其他方法	145
3.5.1 电化学方法	145
3.5.2 生物学方法	145
3.5.3 物理学方法	146

第4章 POPs与生物分子相互作用的研究 147

4.1 有机氯农药与蛋白质之间相互作用的研究	147
4.2 有机磷农药与蛋白质之间相互作用的研究	148
4.3 多氯联苯与蛋白质之间相互作用的研究	148
4.3.1 2,2',4,4',5-五氯联苯与人血清白蛋白之间相互作用的研究 ...	148
4.3.2 2,3,3'-三氯联苯与人血清白蛋白之间相互作用的研究	149

4.3.3	多氯联苯 (PCB180) 与人血清白蛋白之间相互作用的研究	149
4.3.4	多氯联苯 (PCB118、PCB126、PCB153) 与人血清白蛋白 之间相互作用的研究	150
4.4	阿特拉津与蛋白质之间相互作用的研究	154
4.4.1	阿特拉津与牛血清白蛋白之间相互作用的研究	154
4.4.2	阿特拉津及 2,4-二氯苯氧乙酸与人血清白蛋白之间相互 作用的研究	155
4.5	呋喃唑酮与牛血清白蛋白相互作用的研究	161
4.6	氯酚类污染物与牛血清白蛋白相互作用的研究	161
4.7	十溴联苯醚与牛血清白蛋白相互作用的研究	162
4.8	全氟壬酸与人血清白蛋白作用的研究	163
4.9	全氟烷酸与人肝脏型脂肪酸结合蛋白之间相互作用的研究	163
4.10	多环芳烃及其衍生物与蛋白质之间的相互作用	164
4.10.1	菲、芘、苯并[a]芘与蛋白质之间的相互作用	164
4.10.2	1-芘丁胺与 C-myc DNA 之间的相互作用	164
4.10.3	芘类衍生物与人类肿瘤相关 DNA 之间的相互作用	165
4.10.4	蒽与牛血清白蛋白之间相互作用的研究	165
第 5 章	POPs 与蛋白质相互作用研究的前景及展望	169
参考文献		171

第1章

持久性有机污染物

1.1 POPs 概述

1.1.1 POPs 定义

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 指能持久存在于环境中, 并通过各种环境介质 (大气、水、生物体等) 长距离迁移及生物食物链 (网) 累积, 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质。

1.1.2 POPs 性质

(1) 高毒性

POPs 物质在低浓度时也会对生物体造成伤害, POPs 大多具有强烈的“三致”(致癌、致畸、致突变) 效应, 人类和动物通过饮食和环境污染的途径摄入或接触到 POPs, 将可能使生殖、遗传、免疫、神经、内分泌等系统受到严重的负面影响, 危害身体健康。例如, 二噁英类物质中毒性最强者的毒性相当于氰化钾的 1000 倍以上, 号称是世界上最毒的化合物之一。每人每日能容忍的二噁英摄入量为每公斤体重 1pg, 二噁英中的 2,3,7,8-四氯二苯并-*p*-二噁英 (2,3,7,8-TCDD) 只需几十皮克就足以使豚鼠毙命, 连续数天施以每公斤体重若干皮克的喂量能使孕猴流产。POPs 物质还具有生物放大效应, POPs 也可以通过生物链逐渐积聚至高浓度, 从而造成更大的危害。

(2) 持久性

POPs 结构非常稳定, 对于光、热、微生物、生物代谢酶等各种环境具

有很强的抵抗能力，在自然条件下很难发生降解，能够长期在环境里存留。一旦进入环境中，将在水体、土壤和底泥等环境介质以及生物体中长期残留，时间可长达数年，甚至数十年。例如，二噁英系列物质在气相中的半衰期为 8~400 天，水相中为 166 天到 2119 年，在土壤和沉积物中为 17~273 年。

(3) 蓄积性

POPs 在自然环境里可能浓度很低，但是它可以通过大气、水、土壤进入植物或者低等的生物体内。POPs 具有高亲油性和高憎水性，即不溶或者微溶于水，而易进入到脂肪中，因此能在活生物体的脂肪组织中进行生物积累。由于野生动物以及人体中都含有相当数量的脂肪组织，当 POPs 通过各种途径为生物体所摄入后，就会在脂肪组织中累积形成“生物蓄积”，其浓度一般远高于周围环境介质中的 POPs 浓度，形成所谓的“生物浓缩”。在食物链中由于捕食关系的存在，处于更高营养级的生物因不断地捕食体内含有 POPs 的低营养级生物，其体内将会蓄积更高浓度的 POPs，即通过食物链逐级放大，而人类处于食物链的最高级，这种沿食物链的生物放大作用无疑意味着人类将可能受到更高浓度 POPs 的毒害。

(4) 迁移性

POPs 可以通过风和水流传播到很远的距离。POPs 物质一般是半挥发性物质，这使得它们能够在室温下通过蒸发进入大气层，因此，它们能从水体或土壤中以蒸气形式进入大气环境或者附在大气中的颗粒物上。由于其具有持久性，所以能在大气环境中远距离迁移而不会全部被降解，但半挥发性又使得它们不会永久停留在大气层中，它们会在一定条件下又沉降下来，然后又在某些条件下挥发。这样的挥发和沉降重复多次就可以导致 POPs 分散到地球上各个地方。也正是因为这种性质使得 POPs 容易从比较暖和的地方迁移到比较冷的地方，像北极圈这种远离污染源的地方都发现了 POPs 污染。

1.1.3 判断标准

判断一种物质是否是 POPs 应当建立科学的判断基准，ICCA（化学品协会国际理事会）推荐的判断基准包括以下几种：

① 持久性基准 用半衰期 ($t_{1/2}$) 来判断，在水体中为 180 天，在底泥中为 360 天，在土壤中为 360 天；

② 生物蓄积性基准 用生物富集系数 (BCF) 来判断， $BCF > 5000$ ；

③ 关于远距离迁移并返回到地球上的基准 半衰期 2d (空气中) 以及蒸气压在 0.01~1kPa;

④ 判断在偏远的极低地区一种物质是否存在的基准 该物质在水体中质量浓度大于 10ng/L。

1.1.4 POPs 国际公约

为了推动 POPs 的淘汰和削减、保护人类健康和环境免受 POPs 的危害,在联合国环境规划署 (UNEP) 主持下,2001 年 5 月 23 日包括中国政府在内的 92 个国家和地区经济一体化组织签署了斯德哥尔摩公约,其全称是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,又称 POPs 公约。此公约被认为是继《巴塞尔公约》《鹿特丹公约》之后,国际社会在有毒化学品管理控制方面迈出的极为重要的一大步。

2001 年 5 月,中国率先签署了《斯德哥尔摩公约》,这一公约是国际社会为保护人类免受持久性有机污染物危害而采取的共同行动,是继《蒙特利尔议定书》后第二个对发展中国家具有明确强制减排义务的环境公约,落实这一公约对人类社会的可持续发展具有重要意义。国务院批准了《中国履行斯德哥尔摩公约国家实施计划》(以下简称《国家实施计划》),为落实《国家实施计划》要求,2009 年 4 月 16 日,环境保护部会同国家发展改革委员会等 10 个相关管理部门联合发布公告 (2009 年 23 号),决定自 2009 年 5 月 17 日起,禁止在中国境内生产、流通、使用和进出口滴滴涕、氯丹、灭蚁灵及六氯苯 (滴滴涕用于可接受用途除外),兑现了中国关于 2009 年 5 月停止特定豁免用途、全面淘汰杀虫剂 POPs 的履约承诺,实现了中国履行《斯德哥尔摩公约》的阶段性目标。

1998 年 6 月在丹麦奥胡斯召开的泛欧环境部长会议上,美国、加拿大和欧洲的 32 个国家正式签署了《关于长距离越境空气污染公约》(LRTAP) 框架下的持久性有机污染物协议书。该协议书规定,禁止或削减 POPs 物质的排放并禁止和逐步淘汰某些含有 POPs 产品的生产。协议书中所提出的受控 POPs 共 16 种 (类),除 UNEP 中提出的 12 种物质 (杀虫剂、工业化学品和生产中的副产品) 之外,还包括六溴联苯、林丹、多环芳烃和开蓬 (十氯酮)。

事实上,符合 POPs 定义的化学物质还远远不止上面所提到的 12 种或 16 种,一些机构和非政府组织已相继提出了关于新 POPs 的建议。2004 年 8 月,欧盟在一份题为“化学污染:委员会想从世界上清除更多的肮脏物质”的新闻稿中提议扩大 POPs 名单,拟在《斯德哥尔摩公约》中加入下列 10 种

新 POPs: 开蓬、六溴联苯、六六六 (包括林丹)、多环芳烃、六氯丁二烯、八溴联苯醚、十溴联苯醚、五氯苯、多氯化萘 (PCN) 和短链氯化石蜡。另外一些被学术界或非政府组织提名的新 POPs 物质包括: 毒死蜱、阿特拉津和全氟辛烷磺酸类。

1.2 POPs 种类及来源

1.2.1 POPs 分类

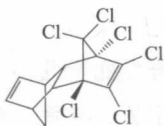
国际 POPs 公约首批持久性有机污染物分为有机氯杀虫剂、工业化学品和非故意生产的副产物三类。

1.2.1.1 有机氯杀虫剂

(1) 艾氏剂

艾氏剂, 中文名六氯-六氢-二亚甲基萘 (aldrin), 一种有机氯杀虫剂, 在农业上用于防治农作物害虫, 施于土壤中, 用于清除白蚁、蚱蜢、南瓜十二星叶甲和其他昆虫。

分子结构为:

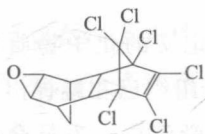


但研究表明, 艾氏剂可引起中枢神经系统损害。中毒后发生头痛、恶心、呕吐、眩晕、四肢肌肉痉挛、共济失调。重症出现中枢性发热、全身性抽搐, 多呈强直性阵挛性抽搐, 可反复发作, 并出现昏迷。吸入该品还可发生肺水肿、肝肾功能异常, 甚至引起人肝功能障碍、致癌。

(2) 狄氏剂

狄氏剂, 中文名为六氯-环氧八氢-二亚甲基萘 (dieldrin), 分子式 $C_{12}H_8Cl_6O$, 分子量 380.9, 蒸气压 0.72 MPa (25℃), 熔点 175~176℃, 相对密度 1.75, 对酸或碱都稳定, 危险标记 14 (有毒品)。

分子结构为:



纯品为白色无臭晶体, 工业品为褐色固体, 不溶于水, 溶于丙酮、苯和

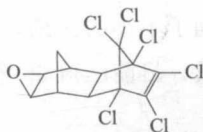
四氯化碳等有机溶剂。用作土壤杀虫剂的艾氏剂是环境中狄氏剂（高达97%）的主要来源。艾氏剂和反应产生的狄氏剂很快被土壤吸收，特别是当土壤中含有丰富的有机质时，因而几乎不渗透土壤而且通常不发生地下水的污染。两种化合物的迁移主要经由土壤侵蚀（随风漂移）和沉积迁移（地表径流），而不是通过溶渗。艾氏剂和狄氏剂在农业上的使用，使土壤中出现了残留物（主要是狄氏剂），持续期以年计。估计半衰期在4~7年。这些化合物在热带条件下比温带条件下存留期要短。由于处理庄稼和土地，或直接由于杀虫剂的施用，艾氏剂和狄氏剂通过挥发而进入空气。狄氏剂又随水冲刷和干尘降返回到土壤和水表面。因而这些化合物可在气相中测得（通常在 $1\sim 2\text{ng}/\text{m}^3$ 很低水平），或吸附在尘颗粒或降水中（ $10\sim 20\text{ng}/\text{L}$ ）。水中生物体对狄氏剂有很高的富集能力，水中很低的含量水平可导致生物体达到有毒的水平。在地球系统中，艾氏剂和狄氏剂以各种形态积累在生物体内，但主要以狄氏剂形式存在。狄氏剂很可能要对田野哺乳动物的死亡和某些物种数量下降负责。

狄氏剂目前主要用来控制白蚁、纺织品害虫，防治热带蚊蝇传播疾病，部分用于农业，但由于其高毒性，于1948年被67个国家禁止，9个国家限制。

（3）异狄氏剂

异狄氏剂，中文全称为1,2,3,4,10,10-六氯-6,7-环氧-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢-1,4-挂-5,8-挂-二亚甲基萘（endrin），系狄氏剂的立体异构体，属于一种有机氯农药。白色晶体，相对密度1.65（水=1）（ 25°C ），蒸气压 $0.266\times 10^{-4}\text{Pa}$ （ 25°C ），熔点 245°C （分解），不溶于水，难溶于醇、石油烃，溶于苯、丙酮、二甲苯，辛醇/水分配系数的对数值5.34，稳定。

分子结构为：



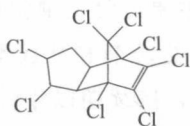
主要用途为棉花和谷物等作物的叶片杀虫剂，也用于控制啮齿动物。1951年开始生产，人体中毒后症状有头痛、眩晕、乏力、食欲不振、视力模糊、失眠、震颤等，重者引起昏迷。已被67个国家禁止，9个国家限制。

（4）氯丹

氯丹，中文名八氯化甲桥茛（chlordan），一种残留性杀虫剂，具有较

长残留期，在杀虫浓度下对植物无药害，能杀灭地下害虫，如蝼蛄、地老虎、稻草害虫等，对防治白蚁效果显著。

分子结构为：

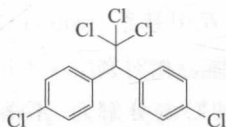


氯丹对环境有严重危害，透过表层土壤可渗透到地下水系统。对水体、土壤和大气可造成污染，经过 15~20 年才能被分解。急性中毒症状发生较快，几小时内即可能死亡。主要症状为中枢神经系统兴奋症状，如激动、震颤、全身抽搐；摄入中毒的症状出现更快，有恶心、呕吐、全身抽搐。严重中毒在抽搐剧烈和反复发作后陷入木僵、昏迷和呼吸衰竭。由于其高毒性，同样被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中 57 个国家禁止，17 个国家限制。

(5) 滴滴涕

滴滴涕 (DDT)，化学名为双对氯苯基三氯乙烷 (dichlorodiphenyl trichloroethane, DDT)，其中文名称滴滴涕从英文缩写 DDT 而来，化学式 $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}(\text{CCl}_3)$ ，是有机氯类杀虫剂。

分子结构为：

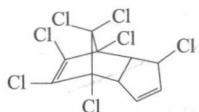


滴滴涕为白色晶体，不溶于水，溶于煤油，可制成乳剂，是有效的杀虫剂。曾用作农药杀虫剂，在 20 世纪上半叶防止农业病虫害、减轻疟疾伤寒等蚊蝇传播的疾病危害中起到了不小的作用，目前用于防治蚊蝇传播的疾病。但由于其对环境污染过于严重，目前已被 65 个国家禁止，26 个国家限制。

(6) 七氯

七氯 (heptachlor)，又称七氯化茛，是一种有机氯化合物，属于环二烯类杀虫剂。

分子结构为：



其化学结构稳定，不溶于水，对光、湿气、酸、碱、氧化剂均稳定。纯品为具有樟脑气味的白色晶体，挥发性较大。工业品七氯为茶褐色软蜡状固体，含七氯约 72%，不溶于水，溶于多数有机溶剂，如乙醇、醚类、芳烃、丙酮、四氯化碳以及煤油等。

七氯不易分解和降解，会在环境里滞留较长时间，且有可能伴随饮用水、牛奶和食物进入生物乃至人体内。七氯的半衰期是 1.3~4.2 天（空气中），0.03~0.11 年（水中）和 0.4~0.8 年（土壤中）。一项研究称，在施用七氯 14 年后，仍可在土壤里检验出它的成分。和其他持续性有机污染物一样，七氯是亲油性的，这使它会富集在动物体内的脂肪中。虽然七氯在水中的溶解度不高，但由于它在土壤中停留时间较长，七氯和其衍生物环氧七氯仍然会缓慢地对地下水产生污染。

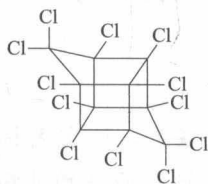
七氯具有较强的毒性，对几种实验鱼类的 96h 半致死剂量范围为 5~23 $\mu\text{g/L}$ ，并且七氯可以在海洋生物体内富集，在某些鱼类和软体动物体内的七氯可以达到其生存水体中七氯含量的 200~37000 倍。经口七氯的小鼠的半致死剂量是 40~162mg/kg。环氧七氯的经口半致死剂量略低，为 46.5~60mg/kg。七氯的一种氢化物—— β -二氢七氯茛，虽然具有较高的杀虫能力，对哺乳动物的毒性却相对较低，小鼠经口半致死剂量为 5000mg/kg。

考虑到七氯的较强毒性和在环境中较长的停留时间，1995 年的《斯德哥尔摩公约》将七氯列为 12 种持久性有机污染物之一，目前已被 59 个国家禁止，11 个国家限制。

(7) 灭蚊灵

灭蚊灵 (mirex)，中文名为十二氯代八氢-亚甲基-环丁并 [c, d] 戊搭烯，分子式 $\text{C}_{10}\text{Cl}_{12}$ 。

分子结构为：

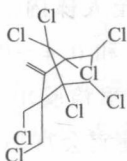


白色无味结晶体，挥发性很小。分子量 545.59，沸点 485 $^{\circ}\text{C}$ /分解，熔点 485 $^{\circ}\text{C}$ ，不溶于水，溶于苯类溶剂，溶于苯 (12.2%)、四氯化碳 (7.2%)、二甲苯 (14.3%)，相对密度 (空气=1) 18.8。与硫酸、硝酸和盐酸不起作用，危险标记 15 (有害品，远离食品)。主要用于杀灭火蚁、白蚁以及其他蚂蚁，目前已被 52 个国家禁止，10 个国家限制。

(8) 毒杀芬

毒杀芬 (toxaphene), 中文名称为氯化苈、氯化苈烯、八氯苈烯、氯代苈烯、3956、多氯苈烯, 分子式为 $C_{10}H_{10}Cl_8$ 。毒杀芬为乳白色或琥珀色蜡样固体 (纯品为无色结晶), 具有萘类气味。不溶于水, 易溶于有机溶剂。

分子结构为:



熔点 $65 \sim 90^{\circ}\text{C}$, 沸点 155°C 分解, 相对密度 1.65 (25°C)。温度高于 155°C 逐渐分解, 不易挥发, 不可燃。受日光或受热后缓缓放出氯化氢, 在碱性或铁化合物存在下分解速率快。危险标记 14 (剧毒品)。主要用途: 用作杀虫剂。

本品有樟脑样的兴奋作用, 是全身抽搐性毒物。对皮肤有刺激作用, 有因采隔天喷过本品的植物引起中毒的报告, 另有儿童误服致死的报道。毒杀芬本身在常温下不挥发, 多因食物污染或经皮肤侵入引起中毒, 于数小时后突然出现间歇性强直性痉挛或休克, 常以恶心、呕吐为先兆。严重者痉挛间歇逐渐缩短, 终因窒息而死亡。恢复者常遗留神经衰弱及健忘症。皮肤接触时, 可出现皮炎、局部红肿或生成脓疮。中等毒类, 急性毒性较 DDT 强两倍, 蓄积作用不明显。毒杀芬在农业中用作接触杀虫剂时进入环境, 可随农田的地表污水及大气降水进入水体和地下水中。毒杀芬从土壤中迁移, 当它在土壤中的含量水平是 10mg/kg 时, 在空气中为 2.5mg/m^3 , 在水中为 0.7mg/L , 在植物中为 7mg/kg 。主要用作棉花、谷类、水果、坚果和蔬菜杀虫剂, 目前已被 57 个国家禁止, 12 个国家限制。

1.2.1.2 工业化学品

(1) 多氯联苯

多氯联苯, 别名氯化联苯, 英文名称 polychlorinated biphenyls、polychlorodiphenyls (PCBs), 按氯原子数或氯的含量分别加以标号, 我国习惯上按联苯上被氯取代的个数 (不论其取代位置) 将 PCB 分为三氯联苯 (PCB_3)、四氯联苯 (PCB_4)、五氯联苯 (PCB_5)、六氯联苯 (PCB_6)、七氯联苯 (PCB_7)、八氯联苯 (PCB_8)、九氯联苯 (PCB_9)、十氯联苯 (PCB_{10})。

PCB 的物理化学性质极为稳定, 高度耐酸碱和抗氧化, 它对金属无腐蚀性, 具有良好的电绝缘性和很好的耐热性, 除一氯化物和二氯化物外均为不

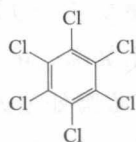
燃物质。PCB用途很广，可作绝缘油、热载体和润滑油等，还可作为许多种工业产品（如各种树脂、橡胶、结合剂、涂料、复写纸、陶釉、防火剂、农药延效剂、染料分散剂）的添加剂。

但多氯联苯属于致癌物质，多氯联苯极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂，并且极难分解，因而能够在生物体脂肪中大量富集，造成脑部、皮肤及内脏的疾病，并影响神经、生殖及免疫系统，具有致癌性和致突变性。

(2) 六氯苯

六氯苯 (hexachlorobenzene, HCB)，别名灭黑穗药，分子式为 C_6Cl_6 。六氯苯在常温下为无色的晶状固体，熔点为 $230^{\circ}C$ ，于 $822^{\circ}C$ 升华。 $20^{\circ}C$ 的蒸气压为 $1.45 \times 10^{-3} Pa$ ，辛醇-水分配系数的对数为 5.2，难溶于水，在水中的溶解度为 $5 \mu g/L$ ，微溶于乙醇，溶于热的苯、氯仿、乙醚，是一种选择性的有机氯抗真菌剂。

分子结构为：



化学性质比较稳定，不怕酸，但在高温下，在碱性溶液中能分解生成五氯酚钠盐，受高热分解产生有毒的腐蚀性烟气。六氯苯作为化工生产的中间体，主要用于生产花炮，作焰火色剂；用作拌种杀菌剂，可防治小麦腥黑穗病和秆黑穗病，种子和土壤消毒；还用作五氯酚及五氯酚钠的原料。

六氯苯接触后引起眼刺激、烧灼感、口鼻发干、疲乏、头痛、恶心等；中毒时可影响肝脏、中枢神经系统和心血管系统，可致皮肤溃疡；对环境有严重危害，对水体可造成污染；燃爆危险：该品可燃，具刺激性；IARC 致癌性评论：G₂B，为可疑致癌物。目前已被 59 个国家禁止，9 个国家限制。

1.2.1.3 生产中的副产品

(1) 二噁英

二噁英 (dioxin)，又称二氧杂芑，是一种无色无味、毒性严重的脂溶性物质，它指的并不是一种单一物质，而是结构和性质都很相似的包含众多同类物或异构体的两大类有机化合物，二噁英包括 210 种化合物。二噁英性质稳定，土壤中的半衰期为 12 年，气态二噁英在空气中光化学分解的半衰期为 8.3d，在人体内降解缓慢。这类物质非常稳定，熔点较高，极难溶于水，可以溶于大部分有机溶剂，是无色无味的脂溶性物质，所以非常容易在生物体

内积累,对人体危害严重。二噁英是一种含氯的强毒性有机化学物质,在自然界中几乎不存在,只有通过化学合成才能产生,是目前人类创造的最可怕的化学物质,被称为“地球上毒性最强的毒物”。

二噁英是一类剧毒物质,其毒性相当于人们熟知的剧毒物质氰化物的130倍、砒霜的900倍。大量的动物实验表明,很低浓度的二噁英就对动物表现出致死效应。从职业暴露和工业事故受害者身上已得到一些二噁英对人体的毒性数据及临床表现,暴露在含有多氯代二苯(PCDD)或异构体多氯二苯并呋喃(PCDF)的环境中,可引起皮肤痤疮、头痛、失聪、忧郁、失眠等症,并可能导致染色体损伤、心力衰竭、癌症等。有研究结果指出,二噁英还可能导致胎儿生长不良、男性精子数明显减少等,它侵入人体的途径包括饮食、空气吸入和皮肤接触。一些专家指出:人类暴露于含二噁英污染的环境中,可能引起男性生育能力丧失、不育症,女性青春期提前、胎儿及哺乳期婴儿疾患、免疫功能下降、智商降低、精神疾患等。

大气环境中的二噁英来源复杂,包括钢铁冶炼,有色金属冶炼,汽车尾气,焚烧生产(包括医药废水焚烧、化工厂的废物焚烧、生活垃圾焚烧、燃煤电厂等)。含铅汽油、煤、防腐处理过的木材以及石油产品、各种废弃物特别是医疗废弃物在燃烧温度低于300~400℃时容易产生二噁英。聚氯乙烯塑料、纸张、氯气以及某些农药的生产环节、钢铁冶炼、催化剂高温氯气活化等过程都可向环境中释放二噁英。二噁英还作为杂质存在于一些农药产品如五氯酚、2,4,5-T等中。

城市生活垃圾焚烧产生的二噁英受到的关注程度最高,焚烧生活垃圾产生二噁英的机理比较复杂,研究的人员最多。主要有三种途径:含氯垃圾不完全燃烧,极易生成二噁英;其他含氯、含碳物质如纸张、木制品、食物残渣等经过铜、钴等金属离子的催化作用不经氯苯生成二噁英;在制造包括农药在内的化学物质,尤其是氯系化学物质,像杀虫剂、除草剂、木材防腐剂、落叶剂(美军用于越战)、多氯联苯等产品的过程中派生。

尽管二噁英来源于本地,但环境分布是全球性的。世界上几乎所有媒介上都被发现有二噁英。这些化合物聚积最严重的地方是在土壤、沉淀物和食品,特别是乳制品、肉类、鱼类和贝壳类食品中。另外,在食品加工过程中,加工介质(如溶剂油、传热介质等)的异常泄漏也可造成加工食品的二噁英的污染。

(2) 呋喃

呋喃,别名为氧杂茂,1-氧杂-2,4-环戊二烯,英文名称 oxole,分子式