

CHIJIUXING YOUJIWU
WURAN JI KONGZHI

持久性有机物 污染及控制

何秋生 张桂香 闫雨龙 等编著



化学工业出版社

CHIJIUXING YOUJIWU
WURAN JI KONGZHI

持久性有机物 污染及控制

何秋生 张桂香 闫雨龙 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

持久性有机物污染及控制/何秋生, 张桂香, 闫雨龙等
编著. —北京: 化学工业出版社, 2014. 6

ISBN 978-7-122-20478-3

I. ①持… II. ①何…②张…③闫… III. ①有机物污
染-污染控制 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 079939 号

责任编辑: 刘兴春 董琳

文字编辑: 刘砚哲

责任校对: 李爽

装帧设计: 韩飞

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

710mm×1000mm 1/16 印张 17¼ 字数 343 千字 2015 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: 98.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, 简称 POPs) 与臭氧层破坏、温室效应并称为 21 世纪影响人类生存与健康的三大环境问题。POPs 具有持久性、迁移性、生物富集性和高毒性等特性, 可以在环境中长期存在并迁移到地区及全球的各个角落, 且能够通过食物链 (网) 累积而对人类健康及环境造成不利影响, 所以 POPs 污染问题已引起世界各国的高度关注。特别是我国工业化和城市化的快速发展过程中排放大量 POPs 类污染物, 使大气、水和土壤等环境遭受严重污染, 已成为 POPs 污染重灾区。但目前我国对 POPs 方面的研究还十分有限, 对 POPs 污染源和环境存在尚不很清楚, 控制技术比较落后, 因此我国亟需全面了解 POPs 污染物的地球化学行为及其环境效应并且探索有效的污染控制措施。

本书综合了国内外对 POPs 的研究, 从 POPs 的性质和关注类别及监测分析方法出发, 系统报道其在环境中存在水平、迁移和转化等环境地球化学行为及其环境效应, 进而介绍此类化合物的不同来源及控制方法和修复技术。通过总结国内外 POPs 研究方面的最新文献, 为环境领域工作者研究我国 POPs 污染特征、排放及控制技术提供参考, 同时力求提高读者对 POPs 的理解和重视。

全书共分 10 章, 第 1 章介绍了 POPs 的性质和主要的关注对象, 第 2 章综述了 POPs 在不同环境介质和地域的分布以及存在水平, 第 3 章阐明了 POPs 的扩散、迁移及转化等环境地球化学行为, 第 4 章分析了 POPs 的排放来源及其贡献, 第 5 章介绍了不同环境介质中 POPs 的采样和分析方法, 第 6 章介绍了 POPs 的消除机制, 第 7 章介绍了烟气中 POPs 污染的控制技术, 第 8 章介绍了固体废弃物中 POPs 污染的控制技术, 第 9 章

介绍了土壤中 POPs 的修复技术，第 10 章介绍了全球对 POPs 的应对和关注。

本书以研究方法、污染特征、来源解析和污染控制为主线，力求系统阐述 POPs 地球化学行为及其控制修复技术，具有较强的技术性和参考价值，可供环境科学与工程、化学工程等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考，也可供高等学校相关专业师生参阅。

本书由何秋生和张桂香策划并统稿；闫雨龙、王美、张啸、崔阳、郭利利参与部分章节的编著以及文献整理工作，在此一并表示感谢。

POPs 的地球化学行为及其环境效应和污染控制技术所涉及的因素十分复杂，由于编著者水平有限，加之时间匆促，书中定有诸多不足和疏漏之处，敬请同行学者和各界读者批评指正。

编著者

2014 年 8 月

第 1 章 持久性有机污染物概论

1

1.1 持久性有机污染物的定义和特性	1
1.2 持久性有机污染物名单	3
1.3 持久性有机污染物的特征性质	4
1.3.1 农药类 POPs	4
1.3.2 联苯类化合物	10
1.3.3 全氟类化合物	13
1.3.4 二噁英和呋喃 (PCDD/Fs)	13
1.3.5 其他 POPs	14
1.4 持久性有机污染物的危害	17
1.4.1 持久性有机污染物的毒性作用机制	17
1.4.2 持久性有机污染物对生态环境的危害	18
1.4.3 持久性有机污染物对人类健康的危害	21
1.4.4 持久性有机污染物的风险评价	24
参考文献	27

第 2 章 持久性有机污染物的环境存在

30

2.1 持久性有机污染物的全球来源与分布	30
2.1.1 全球区域划分	30
2.1.2 不同区域的 POPs 来源	33
2.2 环境介质中持久性有机污染物	38
2.2.1 大气环境	38
2.2.2 水体环境	43
2.2.3 土壤环境	55

2.2.4 生物体	57
参考文献	92

第3章 持久性有机污染物的环境行为

99

3.1 持久性有机污染物的扩散及迁移	99
3.2 持久性有机污染物的分配及归趋	103
3.2.1 跨介质迁移	103
3.2.2 全球归趋机制	117
3.2.3 多介质环境模型	123
参考文献	132

第4章 持久性有机污染物的排放

140

4.1 持久性有机污染物排放清单	140
4.1.1 关于 POPs 来源的背景知识	140
4.1.2 POPs 的生产、使用和排放	142
4.2 持久性毒害污染物排放因子	145
参考文献	159

第5章 持久性有机污染物监测

160

5.1 持久性有机污染物样品采集	160
5.1.1 环境空气样品的采集	160
5.1.2 烟尘烟气的 POPs 采集	166
5.1.3 水样的采集	174
5.1.4 固体样品的采集	176
5.2 持久性有机污染物样品前处理技术	178
5.2.1 溶剂萃取技术	179
5.2.2 固相萃取技术与固相微萃取技术	180
5.2.3 超临界萃取技术	183
5.2.4 加速溶剂萃取 (ASE)	183
5.2.5 环境样品的相关净化技术	184
5.3 持久性有机污染物分析	185

5.3.1 化学检测法	185
5.3.2 生物分析技术	188
5.4 持久性有机污染物分析质量保证体系	189
参考文献	191

第 6 章 持久性有机污染物消除机制

193

6.1 物理方法	193
6.1.1 活性炭吸附法	193
6.1.2 溶剂萃取法	195
6.2 化学方法	197
6.2.1 催化脱氯	197
6.2.2 高级氧化	198
6.2.3 溶剂化电子反应	201
6.2.4 湿式氧化	206
6.3 生物降解与转化	208
6.3.1 PAHs 的微生物降解	208
6.3.2 DDT 的微生物降解	210
6.3.3 PBDE 的微生物降解	212
参考文献	216

第 7 章 烟气中持久性有机污染物污染控制

219

7.1 煤燃烧烟气	219
7.2 炼钢烧结烟气	224
7.2.1 MEROS 工艺	225
7.2.2 SCR 工艺	226
7.2.3 SCR 工艺 + 烟气循环	226
7.2.4 添加抑制剂 + 急速冷却 + 烟气循环	227
7.3 生活垃圾焚烧烟气	228
7.3.1 吸附剂吸附	228
7.3.2 SCR 工艺	229
7.3.3 催化滤布	232

7.3.4 双布袋控制	232
7.3.5 硫基抑制	233
7.3.6 低温热处理	234
7.4 电子垃圾焚烧烟气	235
参考文献	236

第 8 章 固体废弃物中持久性有机污染物控制技术 238

8.1 安全填埋	238
8.1.1 场址选择	238
8.1.2 填埋分区	240
8.2 水泥窑技术	240
8.3 高温焚烧技术	241
8.4 堆肥技术	243
参考文献	245

第 9 章 土壤中持久性有机污染物修复技术 246

9.1 物理修复技术	246
9.2 化学/物化修复技术	248
9.3 生物修复技术	251
9.4 联合修复技术	256
参考文献	257

第 10 章 持久性有机污染物的应对和关注 261

10.1 持久性有机污染公约	261
10.2 公众参与及监督	264
参考文献	265

第1章

持久性有机污染物概论

1.1 持久性有机污染物的定义和特性

化学物质暴露对全球环境和人类健康产生的不利影响已经引起政府、非政府组织、学术界以及其他社会团体的广泛关注。某些化学污染物具有半衰期长和远距离传输的性质，这些化学物质从某个污染源排放后可能会通过远距离传输而影响到很远的地方，因此必须采取国际行动有效地减少这些污染物的暴露。

为保护人类健康和环境，联合国环境规划署（UNEP）管理委员会于1997年决定立即采取国际行动来减少或消除12种持久性有机污染物（persistent organic pollutants, POPs）的排放。1998年中期开始通过谈判寻求具有国际法律约束力的措施以贯彻落实在POPs问题上的国际行动。2001年5月，127个国家在瑞典首都斯德哥尔摩签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，该公约提出了首批需要优先控制的12种POPs，包括艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕（DDT）、氯丹、灭蚁灵、毒杀芬、七氯、六氯苯、多氯联苯（PCBs）、多氯代二苯并二噁英（PCDD）和多氯代二苯并呋喃（PCDF），并制定了日后将其他化学物质添加到该《公约》的标准。全球环境基金（GEF）通过与UNEP商讨后于1998年中期提出并关注了除《斯德哥尔摩公约》框架下12种POPs以外更广泛的污染物及其环境问题，这些污染物统称为持久性毒害物质（persistent toxic substances, PTS）。

POPs来源广泛、种类繁多、暴露途径多样、环境行为和毒性多变，因此对环境和健康影响非常广泛。许多POPs的问题是历史遗留问题，因为以前人们在大量和广泛使用这些化学物质的过程中忽视了它们对环境的潜在危害。另外，五十年前大规模的商业化和产业化发展过程增加了对化学品的需求，这就加快了化

学品的生产和发展速度。之所以会出现 POPs 的各种问题，一方面是因为 POPs 固有的性质，另一方面是因为不恰当的化学品管理及其污染控制。许多 POPs 具有相似的基本性质，认识 POPs 的这些性质将有重要的意义。

(1) 持久性

持久性是化学产品的理想特性，化学品的耐热、耐环境/化学侵蚀的特性使含有这些化学品的产品能够长期保持其性能和功效。用非持久性的化学品取代持久性的化学品有时并不可行，例如以下几种情况。

① DDT 以及其他有机氯农药 杀虫剂的功效保持时间长能够减少其使用频率和成本并增强效力。

② PFOS 含 PFOS 类化合物的消费品能长期保持其抗污性能。

③ PBDEs 含 PBDEs 类化合物的消费品能长期保持其阻燃性能。

然而，持久性使这些化合物对距离排放源很远的地方仍然会造成长达数十年的环境问题。较高的化学稳定性也会对处理和处置这些化合物造成困难。

(2) 低水溶性

许多 POPs 水溶性很低却易溶于脂肪和油类物质，这意味着 POPs 易于通过食物链在生物体内累积。低水溶性是一个很好的特性，根据化学产品的特定用途有时需要化学物质具有不溶于水的特性，比如 PFOS 及与其类似物用于防水和抗污。另外，由于水溶性阻燃剂易于被冲刷/渗漏出去，这将会使产品失去防火性能。

(3) 高毒性

有些 POPs 具有高毒性。这使我们关注环境中的这类物质，即使低的浓度水平。低浓度的该类化学物质难于检测，因此分析过程昂贵且复杂。低浓度 POPs 造成的污染具有很强的隐蔽性，因此对其采取行动将遇到各种困难。

POPs 呈现出各种问题一部分原因在于 POPs 可能在各种化工生产，金属加工和各种燃烧（比如工业的、家庭的和农业的燃烧过程或者火灾）等过程中作为副产物排放到环境中。POPs 的排放源多种多样、形成过程及其排放控制过程都很复杂，所以识别和解决 POPs 引起的问题是非常困难的。

POPs 所造成的诸多问题除因为其特殊性质以外，很多 POPs 问题的根源在于以往的人为活动。因为在人们尚未意识到 POPs 会导致环境问题之前，POPs 类化学物质曾经在全球范围内被任意大量地使用。

(1) 不可持续的生产/消费

导致全球环境退化的一个主要原因在于当今不可持续的生产和消费模式。目前的挑战是通过促进循环经济重新调整这些模式，循环经济模式需要引进清洁生产战略，包括改进生产工艺和开发具有可接受的持久性、毒性和潜在生物累积性的产品。持续滥用化学品会导致环境和食物链污染。尽管厂家会提供化学品使用说明，但是农药类 POPs 在使用过程中仍然未按照说明正确使用，这将使农药在食物及环境中残留。

(2) 化学品的成本

大多数发展中国家、经济转型国家甚至发达国家因为经济增长压力，低成本化学品的需求在增强。

(3) 可感知的效果

特定的 POPs 能有效地解决某一特定的问题（尽管它们在未来或其他领域可能会存在问题）。即使能获得有效的替代品，但这些替代品可能并不易被人们所接受，所以我们必须找到成本低且高效的替代品。

(4) 无知

“无知是福”这个成语可以扩展到那些不知道 POPs 是什么以及 POPs 如何影响环境和人类健康的人们，这些人占世界人口的 75% 以上。这意味着许多国家并没认识到低效工业过程排放的 POPs 和某些 POPs 类农药的危害。

1.2 持久性有机污染物名单

本书中除了包括《斯德哥尔摩公约》中确定的 12 种 POPs 以外，还包括了其他的化学物质，但这并不意味着它们达到了任何特定的毒性、持久性或效应的标准，也并不意味着这些化学物质必须要列入斯德哥尔摩公约的 POPs 行列。以下是本书考虑的 POPs 清单（表 1-1）。

表 1-1 评估的化学清单

《斯德哥尔摩公约》中的 POPs	其他化学品
艾氏剂	六氯己烷
异狄氏剂	多环芳烃
狄氏剂	硫丹
氯丹	五氯酚
二氯二苯二氯乙烷/DDT	有机汞
七氯	有机锡
毒杀芬	有机铅
灭蚁灵	钛酸酯
六氯苯	多溴代二苯醚
多氯联苯	十氯酮
二噁英	辛基酚
多氯代二苯并呋喃	壬基酚
	阿特拉津
	短链氯化石蜡
	全氟辛酸磺酸
	六溴代二苯

1.3 持久性有机污染物的特征性质

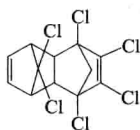
POPs 进入环境后会发生一系列的物理、化学和生物反应, 比如分配、吸附、挥发、生物富集、氧化、水解、光解和生物转化等。然而, POPs 因为自身所具有独特的特性而区别于一般的有机污染物, 这些特性主要包括持久性、半挥发性、生物富集性和高毒性, 详见 1.1 部分。以下将对各类 POPs 的主要特性进行描述。

1.3.1 农药类 POPs

1.3.1.1 《斯德哥尔摩公约》中农药类 POPs

(1) 艾氏剂

① 性质 分子式: $C_{12}H_8Cl_6$; 相对分子质量 (MW): 364.91; 水中溶解度 (S_w): $27\mu g/mL$ ($25^\circ C$); 蒸气压: $2.3 \times 10^{-5} mmHg$ ^① ($20^\circ C$); lgK_{OW} : 5.17~7.4。



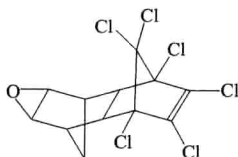
② 发现/使用 1950 年开始商业化生产, 20 世纪 70 年代初世界各地开始将其用于防治土壤中的害虫比如玉米根虫、金针虫、稻水象虫和蝗虫, 也曾被用于防止白蚁破坏树木。

③ 持久性/归宿 动植物容易将艾氏剂代谢为狄氏剂。生物降解缓慢, 与土壤颗粒有强的结合能力, 难于渗入地下水。土壤和地表水中的半衰期在 20 天到 1.6 年之间, 具有中等程度的持久性。

④ 毒性 艾氏剂对人体有毒害作用, 成人致死量约为 $80mg/kg$ (体重)。实验动物的急性经口半数致死量从 $33mg/kg$ (豚鼠) 到 $320mg/kg$ (仓鼠)。艾氏剂对水生生物的毒性差异大, 水生昆虫是无脊椎动物中最为敏感的。昆虫 96h 半数致死浓度为 $1 \sim 200\mu g/L$, 鱼为 $2.5 \sim 53\mu g/L$ 。联合国粮农组织 (FAO) /世界卫生组织 (WHO) 规定食品中最大残留量为 $0.006mg/kg$ (乳脂) 到 $0.2mg/kg$ (肉脂), 水质量标准为 $0.1 \sim 180\mu g/L$ 。

(2) 狄氏剂

① 性质 分子式: $C_{12}H_8Cl_6O$; MW: 380.90; S_w : $140\mu g/L$ ($20^\circ C$); 蒸气压: $1.78 \times 10^{-7} mmHg$; lgK_{OW} : 3.69~6.2。



^① $1mmHg=133.32Pa$ 。

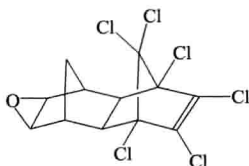
② 发现/使用 1948年第二次世界大战后被发现,主要用于控制土壤中的昆虫比如玉米根叶虫、金针虫。

③ 持久性/归宿 在土壤中具有长的持久性,温带气候条件下半衰期为3~4年,容易被生物体富集。空气中的持久性为4~40h。

④ 毒性 对鱼的急性毒性强(半数致死量为1.1~41mg/L),对哺乳动物有中等强度的急性毒性(老鼠半数致死量为40~70mg/kg)。然而,兔子每天服下0.6mg/kg狄氏剂会对其存活率产生影响。艾氏剂和狄氏剂主要影响中枢神经,但没有直接证据表明它们对人体会有致癌作用。FAO/WHO规定食品中最大残留量为0.006mg/kg(乳脂)到0.2mg/kg(禽类脂肪),水质标准为0.1~18μg/L。

(3) 异狄氏剂

① 性质 分子式: $C_{12}H_8Cl_6O$; MW: 380.90; S_w : 220~260μg/L (25℃); 蒸气压为: 2.7×10^{-7} mmHg (25℃); lgK_{OW} : 3.21~5.34。



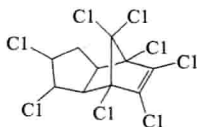
② 发现/使用 20世纪50年代开始用于防治多种农业害虫,大多是用于棉花,也用于水稻、甘蔗、玉米和其他农作物。也被用做灭鼠药。

③ 持久性/归宿 在土壤中极其稳定(某些条件下半衰期长达12年),连续暴露情况下,鱼富集异狄氏剂的生物富集因子为14~18000。

④ 毒性 异狄氏剂对鱼、水生无脊椎动物、浮游植物具有强的毒性作用,半数致死量通常低于1μg/L。实验大白鼠的急性经口半数致死量为3~43mg/kg,经皮为5~20mg/kg。对大鼠进行2年以上长期毒性实验研究发现无效应剂量(NOEL)为0.05mg/(kg·d)。

(4) 氯丹

① 性质 分子式: $C_{10}H_6Cl_8$; MW: 409.78; S_w : 56μg/L (25℃); 蒸气压为: 0.98×10^{-5} mmHg; lgK_{OW} : 4.58~5.57。



② 发现/使用 1945年被发现,作为杀虫剂用于防治蟑螂、蚂蚁、白蚁和其他家居害虫。市售的氯丹中至少含有120种化合物。其中,60%~75%是氯丹的异构体,其余的是一些桥环化合物包括七氯、九氯、环戊二烯和五/六/八氯环戊二烯双烯的加成反应产物。

③ 持久性/归宿 具有长的持久性，在土壤中的半衰期约为 4 年，氯丹的持久性和高分配系数促进了其与水体沉积物的结合和在生物体内的富集。

④ 毒性 水生生物的半数致死量从 0.4mg/L (粉虾) 到 90mg/L (彩虹鳟鱼)。对大鼠具有中等强度的急性毒性，半数致死量为 200~590mg/kg (氧化氯丹为 19.1mg/kg)。FAO/WHO 建议食物中最大残留量为 0.002mg/kg (牛奶脂肪) 到 0.5mg/kg (家禽脂肪)。水体标准质量为 1.5~6 μ g/L。研究已证实氯丹能引起人体内分泌紊乱和致癌。

(5) 七氯

① 性质 分子式: $C_{10}H_5Cl_7$; MW: 373.32; S_w : 180 μ g/L (25 $^{\circ}$ C); 蒸气压: 0.3×10^{-5} mmHg (20 $^{\circ}$ C); lgK_{ow} : 4.4~5.5。

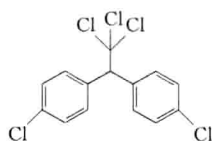
② 生产/使用 主要是用于消除土壤中的昆虫和白蚁，棉花害虫、蝗虫和疟蚊。环氧七氯是更稳定的七氯降解产物。

③ 持久性/归宿 在土壤和动植物体内的七氯会代谢生成环氧七氯，环氧七氯在生态系统中更稳定，并且具有致癌性。在温带地区土壤中，七氯的半衰期是 0.75~2 年。七氯高的分配系数使其容易在生物体内进行富集。

④ 毒性 七氯对哺乳动物具有中等强度的急性毒性 (半数致死量为 40~119mg/kg)。对水生生物毒性强，粉虾的半数致死量下降至 0.11 μ g/L。目前对人体影响的相关信息还非常有限，七氯和癌症之间的关系还没有定论。FAO/WHO 规定食品中最大残留量为 0.006mg/kg (乳脂) 到 0.2mg/kg (畜禽类脂肪)。

(6) 滴滴涕

① 性质 分子式: $C_{14}H_9Cl_5$; MW: 354.5; S_w : 1.2~5.5 μ g/L (25 $^{\circ}$ C); 蒸气压: 0.2×10^{-6} mmHg (20 $^{\circ}$ C); lgK_{ow} : pp' -DDT 为 6.19、 pp' -DDD 为 5.5、 pp' -DDE 为 5.7。



② 发现/使用 DDT 出现在第二次世界大战时期，用来控制疟疾、登革热和斑疹伤寒的传播。随后被广泛用于各种农作物。市售滴滴涕是 85% pp' -DDT 和 15% op' -DDT 的混合物。

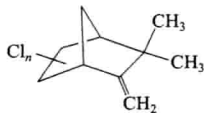
③ 持久性/归宿 具有长的持久性，在土壤中半衰期长达 15 年，在空气中为 7 天。具有高的生物富集因子 (鱼为 50000，双壳类为 500000)。在环境中，DDT 主要代谢产物为 DDD 和 DDE。

④ 毒性 据报道食物中 DDT 含量为 0.6mg/kg 时就会引起黑鸭子的蛋壳变薄。大嘴黑鲈鱼和古比鱼的半数致死量分别为 1.5mg/L 和 56mg/L。DDT 对哺乳动物具有中等程度的急性毒性，大鼠的半数致死量为 113~118mg/L。研究表明 DDT 有内分泌干扰作用和可能的致癌活性。FAO/WHO 规定食品中最大残留

量为 0.02mg/kg (乳脂) 到 5mg/kg (肉类脂肪), 饮用水中为 1.0 μ g/L。

(7) 毒杀芬

① 性质 分子式: $C_{10}H_{10}Cl_8$; MW: 413.84; S_w : 550 μ g/L (20 $^{\circ}$ C); 蒸气压: 3.3×10^{-5} mmHg; $\lg K_{ow}$: 3.23~5.50。



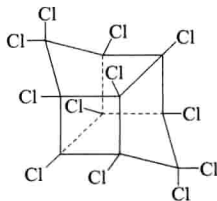
② 发现/使用 1949 年毒杀芬开始使用于防治棉花、谷物、水果、坚果和蔬菜等农作物中的螨虫。后也被用来控制家畜体外寄生虫如虱、蝇、蜱, 疥癣, 结痂螨。市售毒杀芬是 300 多个同系物构成的混合物, 氯的质量分数为 67%~69%。

③ 持久性/归宿 在土壤中的半衰期从 100 天到 12 年。易在水生生物体中富集 (食蚊鱼和溪红点鲑的生物富集因子分别为 4247 和 76000)。

④ 毒性 对鱼有剧毒, 虹鳟鱼和蓝鳃鱼的 96h 半数致死量分别为 1.8mg/L 和 22mg/L。长期暴露于 0.5mg/L 的毒杀芬会使卵子活力降为 0。狗和豚鼠的经口急性毒性半数致死量分别为 49mg/kg 和 365mg/kg。经过长期研究发现毒杀芬对大鼠 NOEL 为 0.35mg/(kg·d), 半数致死量为 60~293mg/kg。有证据表明毒杀芬具有内分泌干扰作用, 对人类也具有致癌风险。

(8) 灭蚊灵

① 性质 分子式: $C_{10}Cl_{12}$; MW: 545.54; S_w : 0.07 μ g/L (25 $^{\circ}$ C); 蒸气压为 3×10^{-7} mmHg (25 $^{\circ}$ C); $\lg K_{ow}$: 5.28。



② 发现/使用 20 世纪 50 年代中期开始使用, 主要用于控制蚂蚁。也可用于橡胶、涂料、造纸、电器的阻燃剂。市售灭蚊灵含有 95.19% 的灭蚊灵、2.58% 的十氯酮和其余杂质。灭蚊灵中也常加入一些玉米粉和大豆油等作为诱饵。

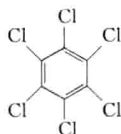
③ 持久性/归宿 灭蚊灵被认为是最稳定和持久的杀虫剂之一, 在土壤中的半衰期长达 10 年。粉虾和黑头呆鱼的生物富集因子分别为 2600 和 51400。由于灭蚊灵具有一定的挥发性, 因此能进行远距离传输。

④ 毒性 对哺乳动物有中等程度的急性毒性, 大鼠半数致死量为 235mg/kg, 兔经皮毒性为 80mg/kg。对鱼也有毒性 (虹鳟鱼和蓝鳃鱼 96h 半数致死量分别为 0.2mg/L 和 30mg/L)。研究表明灭蚊灵对人有内分泌干扰性和致癌性。

(9) 六氯苯 (HCB)

① 性质 分子式: C_6Cl_6 ; MW: 284.78; S_w : 50 μ g/L (20 $^{\circ}$ C); 蒸气压:

$1.09 \times 10^{-5} \text{ mmHg (20}^\circ\text{C)}$; $\lg K_{\text{OW}}$: 3.93~6.42。



② 发现/使用 1945 年首次作为谷类种子处理的杀菌剂，也用来制作烟花、弹药和合成橡胶。现在环境中的六氯苯主要是在生产含氯化合物（特别是低级氯代苯、溶剂和农药）过程中产生的副产品。垃圾焚烧和冶金过程中产生的六氯代苯会随着烟气排放到大气中。

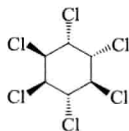
③ 持久性/归宿 HCB 在土壤中半衰期大约是 2.7~5.7 年，空气中为 0.5~4.2 年。HCB 具有较强的生物累积性，并且在生物体内具有长的半衰期。

④ 毒性 鱼的半数致死量为 $50 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 。HCB 的急性毒性较低，大鼠半数致死量为 3.5 mg/g 。HCB 的日剂量为 0.25 mg/kg 时会对大鼠的肝造成轻微影响。人们已经了解 HCB 会引起人体肝脏发生病变（迟发性皮肤卟啉症），国际癌症研究机构已经将其列为可能的致癌物。

1.3.1.2 其他农药类 POPs

(1) 六氯环己烷 (HCH)

① 性质 分子式: $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$; MW: 290.83; γ -HCH 的 S_w : $7 \text{ mg/L (20}^\circ\text{C)}$; 蒸气压: $3.3 \times 10^{-5} \text{ mmHg (20}^\circ\text{C)}$; $\lg K_{\text{OW}}$: 3.8。



② 发现/使用 主要有两种配法：“市售 HCH”是 α -HCH (55%~80%)、 β -HCH (5%~14%)、 γ -HCH (8%~15%) 混合物，“林丹”基本是纯 γ -HCH。林丹曾是世界上使用最广泛的杀虫剂之一。早在 1924 年已经发现林丹杀虫的性质，控制吮吸和咀嚼类昆虫，还用于种子处理，土壤和家用杀虫剂，织物和木材防腐剂。

③ 持久性/归宿 林丹和其他 HCH 异构体在土壤和水体中具有较强持久性，半衰期分别为大于 1 年和 2 年。HCH 的亲脂性较弱，其生物富集性比其他有机氯农药低。但 HCH 具有较高的蒸气压，特别是 α -HCH 异构体，使 HCH 在大气中会发生远距离传输。

④ 毒性 对无脊椎动物和鱼类具有中等程度的毒性，半数致死量为 $20 \sim 90 \mu\text{g/L}$ 。对小鼠和大鼠具有中等程度的急性毒性，半数致死量为 $60 \sim 250 \text{ mg/kg}$ 。许多研究发现林丹不会引起突变，但具有潜在的内分泌干扰性。

(2) 硫丹

① 性质 分子式: $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$; MW: 406.91; S_w : $320 \mu\text{g/L (25}^\circ\text{C)}$;