

LIUYU SHUIHUAN JING
JIANCE JISHU FANGFA CONGSHU

流域水环境
监测技术方法丛书



水环境中持久性有机污染物(POPs)

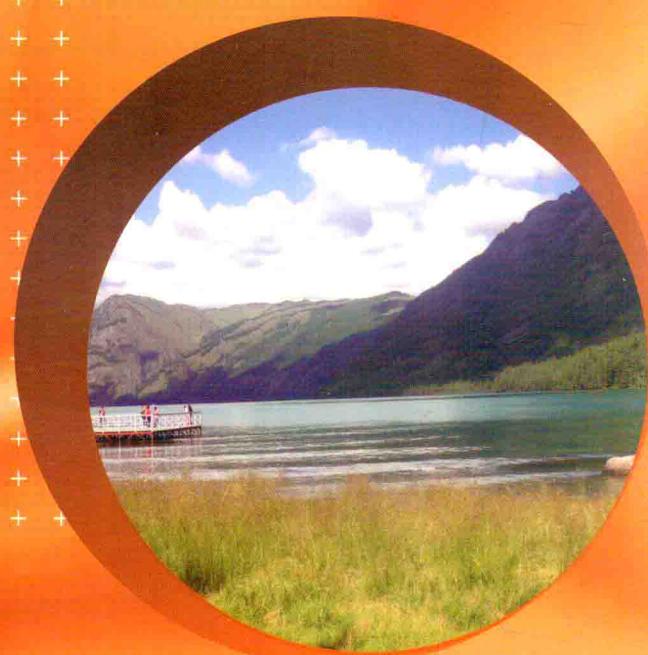
监测技术



陈吉平 付 强 等编著



化学工业出版社



LIUYU SHUIHUAN JING

JIANCE JISHU FANGFA CONGSHU

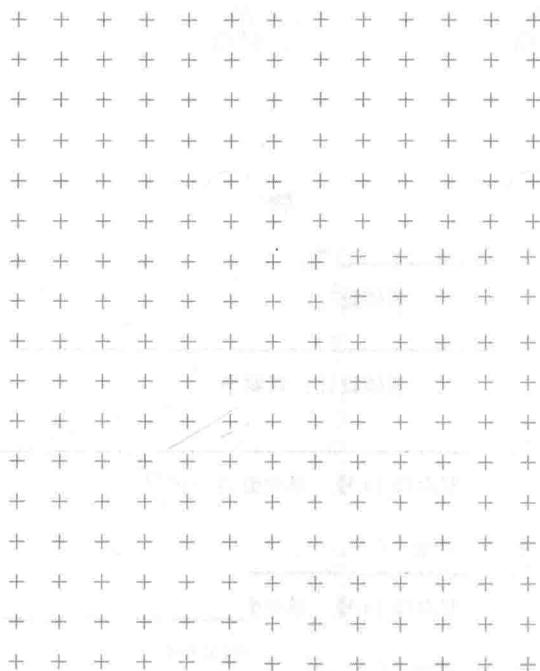


流域

监测技术方法丛书

水环境中持久性有机污染物(POPs) 监测技术

陈吉平 付 强 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细介绍了国内外有关水环境中持久性有机污染物（POPs）监测技术的最新进展及发展趋势，系统介绍样品的采样、前处理技术、仪器分析方法及分析质量保证与质量控制，包括主要的POPs及拟增列POPs的分析方法。书中大量基础数据基于我国目前的研究成果，总结得到的监测技术可直接用于指导我国水环境中POPs的分析监测工作。

本书可供环境科学与工程、市政工程等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考，也供高等学校相关专业师生参阅。

图书在版编目（CIP）数据

水环境中持久性有机污染物（POPs）监测技术/陈吉平，付强等编著. —北京：化学工业出版社，2014.10

（流域水环境监测技术方法丛书）

ISBN 978-7-122-21787-5

I. ①水… II. ①陈…②付… III. ①水污染-有机污染物-水质监测 IV. ①X832

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2014）第 207593 号

责任编辑：刘兴春

装帧设计：刘丽华

责任校对：边 涛

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：北京云浩印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 10 1/4 字数 180 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：68.00 元

版权所有 违者必究

《流域水环境监测技术方法》丛书编著委员会

主任：付 强

委员：吕怡兵 郑明辉 翁燕波 黄业茹 楚宝临 滕 曼

《水环境中持久性有机污染物（POPs）监测技术》 编著人员

编著人员 陈吉平 付 强 张海军 高丽荣 高 媛
金 静 李 云 马慧莲 滕 曼 吴晓凤
杨 婧 姚雅伟 张保琴 张亦弛 黄威东

前言

近年来，我国水污染防治工作已取得积极进展，但污染形势的严峻状况仍然没有改变。在人口密集和工业集中区域，水环境污染日益呈现出复合性和多元性的特点，对水环境质量监测和污染诊断的能力和水平提出了前所未有的挑战。经过 20 多年的调整与修订，我国水环境管理体系已比较系统完善，一系列相关法规、监测标准、监测规范和水质标准的颁布，使我国的水环境质量监测和管理做到了有法可依。以 COD、BOD 和重金属含量为水体质量主要监测指标的监测方式在水环境管理操作中行之有效，但这三个指标不能反映在水体中以微量或痕量水平存在的高毒性有机污染物的污染状况，因此也不能作为水质评判的唯一标准。加快建立与工业和经济发展水平相适应的水环境中新型污染物的监测技术体系是目前我国环境监测领域的重要任务。

持久性有机污染物（POPs）在环境中难以降解，并具有生物累积性和高毒性，其污染的广泛性受到了国际社会的普遍关注。在联合国环境规划署的主持下，国际社会于 2001 年 5 月 23 日在瑞典首都斯德哥尔摩共同缔结了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》。我国是此公约的正式缔约方，2004 年 11 月 11 日公约已正式对我国生效。公约最初规定了 12 种 POPs，也称“肮脏的一打”。以公约附件 D 中列出的筛选标准，自 2009 年起又有 11 种新的 POPs 被正式列入公约附件 A、B 或 C，并且有几种化合物已被列入公约附件 E，作为拟增列 POPs。除有机氯农药外，绝大多数 POPs 并没有被纳入我国的环境监测体系。POPs 均为工业品或工业副产物，一些新 POPs 在我国大量生产和使用，致使个别区域 POPs 污染情况可能比发达国家还要严重。绝大多数 POPs 为疏水性化合物，在水中溶解度极低，通常在水体中以痕量或超痕量水平存在，监测分析难度极大。为使 POPs 监测数据具有可比性、可靠性和权威性，急需建立水环境中 POPs 的监测规范和分析方法标准。

本书为国家科技重大专项水体污染控制与治理专项（水专项）下的课题“水环境质量监测技术方法研究（课题编号 2009ZX07527-001）”的子课

题——水环境持久性有机污染物（POPs）监测技术的成果总结，同时汇编了国内外有关水环境中 POPs 分析监测技术和污染调查研究的进展。全书共分为 7 章，主要内容包括 POPs 的属性和特征、样品的采集与保存、样品前处理技术、POPs 仪器分析方法及规范、POPs 分析的质量保证与质量控制，世界水环境 POPs 污染现状，以及水环境中 POPs 污染控制标准及监测技术发展趋势。本书可为我国建立水环境中 POPs 的监测规范和分析方法标准提供参考，同时也可为从事环境分析监测的工作人员和从事 POPs 研究的科研人员提供参考。

本书是课题组集体智慧的结晶，由陈吉平和付强策划并统稿，编著分工如下：

张海军编著了样品的采集和保存、六氯丁二烯的相关内容、我国水环境中 POPs 的污染控制标准和监测技术体系以及水环境中 POPs 监测技术发展趋势；高丽荣编著了有机氯农药类 POPs 和多氯萘的相关内容；张保琴编著了二噁英和多氯联苯的相关内容；金静编著了溴代阻燃剂类 POPs 和全氟辛烷磺酸及其盐类的相关内容；高媛编著了短链氯化石蜡的相关内容；李云编著了沉积物中 POPs 的样品前处理技术；马慧莲编著了水体中 POPs 的样品前处理技术；滕曼、杨婧、姚雅伟和吴晓凤编著了分析质量保障与质量控制；张亦弛编著了国外水环境中 POPs 控制标准及监测体系。书稿最后由张海军和黄威东修改和校对。

限于编著者知识水平和能力，书中疏漏和不当之处在所难免，恳请各位专家和同行指正。

编著者

2014 年 8 月

目录

第 1 章 POPs 的特征	1
1. 1 POPs 定义及属性	1
1. 2 POPs 的分类、理化性质及毒性效应	3
1. 2. 1 有机氯农药类 POPs	3
1. 2. 2 二噁英	7
1. 2. 3 多氯联苯	11
1. 2. 4 溴代阻燃剂类 POPs	13
1. 2. 5 全氟辛烷磺酸及其盐类	18
1. 2. 6 拟增列 POPs	19
参考文献	26
第 2 章 样品的采集与保存	32
2. 1 水样的采集与保存	32
2. 1. 1 POPs 主动采样技术及规范	32
2. 1. 2 POPs 被动采样技术	37
2. 2 沉积物的采集与保存	38
2. 2. 1 表层样品的采集方法	38
2. 2. 2 柱状样品的采集方法	39
2. 2. 3 沉积物的分取与保存方法	39
参考文献	40
第 3 章 样品前处理技术	41
3. 1 水样中 POPs 的前处理技术	41

3.1.1	液液萃取技术	41
3.1.2	液相微萃取	42
3.1.3	固相萃取技术	47
3.1.4	固相微萃取技术	51
3.1.5	其他 POPs 萃取新技术	52
3.2	沉积物中 POPs 的前处理技术	53
3.2.1	索氏提取技术	53
3.2.2	加速溶剂萃取技术	55
3.2.3	微波辅助萃取技术	57
3.2.4	其他 POPs 提取新技术	59
	参考文献	61

第 4 章 POPs 仪器分析方法及规范 67

4.1	有机氯农药类 POPs 仪器分析方法	67
4.2	二噁英的仪器分析方法	70
4.3	多氯联苯的仪器分析方法	72
4.4	溴代阻燃剂类 POPs 的仪器分析方法	74
4.4.1	多溴联苯醚的仪器分析方法	74
4.4.2	六溴环十二烷的仪器分析方法	77
4.4.3	全氟辛烷磺酸及其盐的仪器分析方法	78
4.5	拟增列 POPs 的仪器分析方法	80
4.5.1	多氯萘的仪器分析方法	80
4.5.2	短链氯化石蜡的仪器分析方法	82
4.5.3	六氯丁二烯的仪器分析方法	87
4.6	POPs 的仪器分析规范	90
4.6.1	气相色谱—质谱及液相色谱—串联质谱的仪器分析方法 规范	90
4.6.2	高分辨气相色谱—高分辨质谱的仪器分析方法规范	92
	参考文献	95

第 5 章 POPs 分析的质量保证与质量控制 98

5.1 样品采集过程的质量保证与质量控制	98
5.1.1 制订采样计划	98
5.1.2 采样容器清洗	98
5.1.3 现场平行样品	99
5.1.4 背景样品	99
5.1.5 现场空白样品	99
5.1.6 其他注意事项	100
5.1.7 样品运输与保存	100
5.2 样品前处理过程的质量保证与质量控制	100
5.2.1 空白实验	100
5.2.2 前处理技术的选择	101
5.2.3 样品萃取/富集过程中的注意事项	102
5.2.4 样品净化过程中的注意事项	103
5.2.5 加标回收率控制	104
5.3 仪器分析过程的质量保证与质量控制	106
5.3.1 实验室试剂空白	106
5.3.2 连续校准检查	106
5.3.3 实验室空白加标	107
5.3.4 内标	107
5.3.5 替代物回收率	107
5.3.6 实验室样品基体加标	108
5.3.7 现场平行样或实验室基体加标平行样	109
5.3.8 现场试剂空白	109
5.3.9 峰不对称因子	110
5.3.10 质控样品	110
5.4 标准物质及其在质量管理中的应用	110
5.4.1 标准物质的基本概念	110
5.4.2 标准物质的基本特征	111
5.4.3 标准物质在质量管理中的作用与地位	111
5.4.4 标准物质的来源	112
5.4.5 标准物质的选择与使用	112
5.4.6 标准物质的运输与存储	114
5.4.7 标准物质的期间核查	114

5.5 实验室间比对研究	116
5.5.1 实验间比对的作用和意义	116
5.5.2 国内 POPs 检测实验室间比对情况	117
5.5.3 国外 POPs 检测实验室间比对情况	117
参考文献	118

第 6 章 世界水环境 POPs 污染现状 121

6.1 有机氯农药类 POPs 污染现状	121
6.2 二噁英污染现状	123
6.3 多氯联苯污染现状	124
6.4 多溴联苯醚的污染现状	126
6.5 六溴环十二烷的污染现状	129
6.6 全氟辛烷磺酸及其盐的污染现状	130
6.7 多氯萘的污染现状	133
6.8 短链氯化石蜡污染现状	135
6.9 六氯丁二烯污染现状	137
参考文献	138

第 7 章 水环境中 POPs 污染控制标准及监测技术发展趋势 147

7.1 国外水体中 POPs 控制标准及监测体系	147
7.1.1 美国水体中 POPs 的控制标准及监测体系	147
7.1.2 加拿大水体中 POPs 的控制标准及监测体系	149
7.1.3 欧盟水体中 POPs 的控制标准及监测体系	150
7.2 国外沉积物中 POPs 控制标准及监测技术体系	151
7.3 我国水环境中 POPs 的污染控制标准及监测技术体系	151
7.4 采样技术发展趋势	154
7.5 样品前处理技术发展趋势	155
7.6 仪器分析技术发展趋势	155
参考文献	157
符号说明	159

第 1 章 <<<

POPs 的特征

1.1 POPs 定义及属性

持久性有机污染物（Persistent Organic Pollutants，POPs）是指在环境中难以通过化学、生物学和光解等途径发生降解，可在环境中持久性存在，并且具有长距离迁移能力，可在人和动物组织内累积，同时对人体健康和环境具有潜在危险或显著不利影响的一系列化合物。许多 POPs 是目前在用的或曾经用过的有机氯农药，还有一些是工业生产和使用的阻燃剂、增塑剂和表面活性剂等，也有一部分是人类工业生产活动或燃烧过程非故意产生的化合物或副产物。

1995 年 5 月，联合国环境规划署管理委员会决定对持久性有机污染物进行调查，调查对象包括最初的 12 种 POPs，也称“肮脏的一打”，包括艾氏剂、氯丹、DDT、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯苯、灭蚁灵、毒杀芬、多氯联苯、多氯二苯并-对-二𫫇英和多氯二苯并呋喃。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的主持下，国际社会于 2001 年 5 月 23 日在瑞典首都斯德哥尔摩共同缔结了一专门环境公约，其全称是《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），以限制或禁止生产和使用以上 12 种 POPs^[1]。公约已于 2004 年 5 月 17 日正式在全球生效。截至 2005 年 5 月，已有 151 个国家或组织签署了 POPs 公约，其中有 98 个国家或组织已正式批准了该公约。我国是 POPs 公约的正式缔约方，是首批签署 POPs 公约的国家之一。2004 年 11 月 11 日，公约已正式对我国生效。

以 POPs 公约附件 D 中列出的筛选标准，自 2009 年起又有 11 种新的

POPs 被正式列入公约附件 A、B 或 C，它们包括 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、林丹、五氯苯、十氯酮、硫丹、六溴联苯、四溴联苯醚和五溴联苯醚、六溴联苯醚和七溴联苯醚、全氟辛烷磺酸及其盐类、六溴环十二烷。同时，6 种工业品，短链氯化石蜡、多氯萘、五氯苯酚及其盐类和酯类、六氯丁二烯、十溴二苯醚和三氯杀螨醇，并根据 POPs 公约附件 E 的要求编制了相应的风险简介报告。另外，溴代二噁英、溴氯混合二噁英、得克隆、十溴二苯乙烷、卤代多环芳烃也被发现具有 POPs 的属性，有可能在近期内成为新的拟增列 POPs。

POPs 具有低水溶性，通常是卤代化合物。在 POPs 公约中，对持久性的规定为：a. 表明该化学品在水中的半衰期大于 2 个月或在土壤中的半衰期大于 6 个月或在沉积物中的半衰期大于 6 个月的证据；b. 该化学品具有其他高度持久足以有理由考虑将之列入本公约适用范围的证据^[1]。

POPs 具有较高的脂溶性，因而易于通过生物细胞的磷酸脂膜，并在生物体内的脂肪中累积。在 POPs 公约中，对生物累积性的规定为：a. 表明该化学品在水生物种中的生物浓缩系数或生物积累系数大于 5000，或如无生物浓缩系数和生物积累系数数据， lgK_{ow} 值大于 5 的证据；b. 表明该化学品有令人关注的其他原因的证据，例如在其他物种中的生物积累系数值较高，或具有剧毒性或生态剧毒性；c. 生物区系的监测数据显示，该化学品所具有的生物积累潜力足以有理由考虑将其列入本公约的适用范围^[1]。

POPs 具有半挥发性，众多的研究表明，POPs 能够从其排放源长距离迁移到很远的地方。一方面，POPs 能通过“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”通过气相传播；另一方面，POPs 也能吸附在大气细颗粒物上通过风和云传输，通过河流和洋流水相传输，或通过食物链累积经迁徙物种远距离传播。POPs 的半挥发性意味着其能在温度较高的热带和亚热带地区挥发，而在寒温带或两极地区冷凝沉降；并且也解释了为什么一地区对 POPs 生产、使用和排放进行严格控制后其环境存量并没有明显下降，甚至有所增加。POPs 公约中，对生物累积性的规定为：a. 在远离其排放源的地点测得的该化学品的浓度可引起潜在的关注；b. 监测数据显示，该化学品具有向一接受环境转移的潜力，且可能已通过空气、水或迁徙物种进行远距离环境迁移；c. 环境际遇特性和（或）模型结果显示，该化学品具有通过空气、水或迁徙物种进行远距离环境迁移的潜在能力，以及转移到远离物质排放源地点的某一接受环境的潜在能力^[1]。

POPs 具有较高的毒性，其对人体健康和生态环境有不利影响，并且影响是多方面的、复杂的。绝大多数 POPs 不仅具有致癌、致畸、致突变效应

(“三致”效应),而且有内分泌干扰作用,可对生殖系统、免疫系统、神经系统等产生毒性,是生殖障碍、出生缺陷、发育异常、代谢紊乱以及某些恶性肿瘤发病率增加的潜在原因之一。在 POPs 公约中,对不利影响的规定为:
a. 表明其对人类健康或对环境产生不利影响,因而有理由将之列入本公约适用范围的证据; b. 表明其可能会对人类健康或对环境造成损害的毒性或生态毒性数据^[1]。

1.2 POPs 的分类、理化性质及毒性效应

1.2.1 有机氯农药类 POPs

有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs) 是一种典型的、在环境中广泛存在的持久性有机污染物。首批列入 POPs 公约严格禁止或限制使用的 12 种 POPs 中有 9 种是有机氯农药,包括艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕、七氯、氯丹、灭蚊灵、六氯苯、毒杀芬。2009 年增补 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、林丹、五氯苯和十氯酮 5 种农药进入 POPs 名录,2011 年新增硫丹。尽管有机氯农药自 20 世纪 70 年代初在全球范围内陆续被禁用,但由于其稳定的化学性质及生物富集性,能释放到各种环境介质中长期存在,对人类健康和生态环境均存在严重的危害。

典型有机氯农药的分子结构如图 1-1 所示,部分物理化学性质见表 1-1。

① 六六六 (HCH 或 BHC) 即六氯环己烷,为白色至灰白色颗粒固体或粉末,能耐高温和酸性环境,但遇碱则容易分解,触之有滑腻感,有刺激性臭味,并有挥发性。六六六有 8 种不同的异构体,分别以希腊字母命名,其中的丙体 (γ -HCH, 即林丹) 为商品杀虫剂的主要活性成分,用于防治蚊子、蝗虫和其他农业害虫。

② 滴滴涕 (DDT) 为白色或微黄色蜡状固体,有四种异构体,分别是 p,p' -DDT、 o,p' -DDT、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD。DDE 和 DDD 与 DDT 相似,是 DDT 在环境中的降解产物。曾被广泛用于防治疟疾、伤寒及其他由昆虫传染的疾病和控制多种农作物疾病。

③ 艾氏剂 (Aldrin) 是一种白色晶体,挥发性在滴滴涕和氯丹之间。艾氏剂是一种高毒性的氯代环戊二烯类杀虫剂,曾应用于土壤中杀死白蚁、蝗虫及其他害虫的杀虫剂。艾氏剂在环境中可缓慢降解生成狄氏剂。

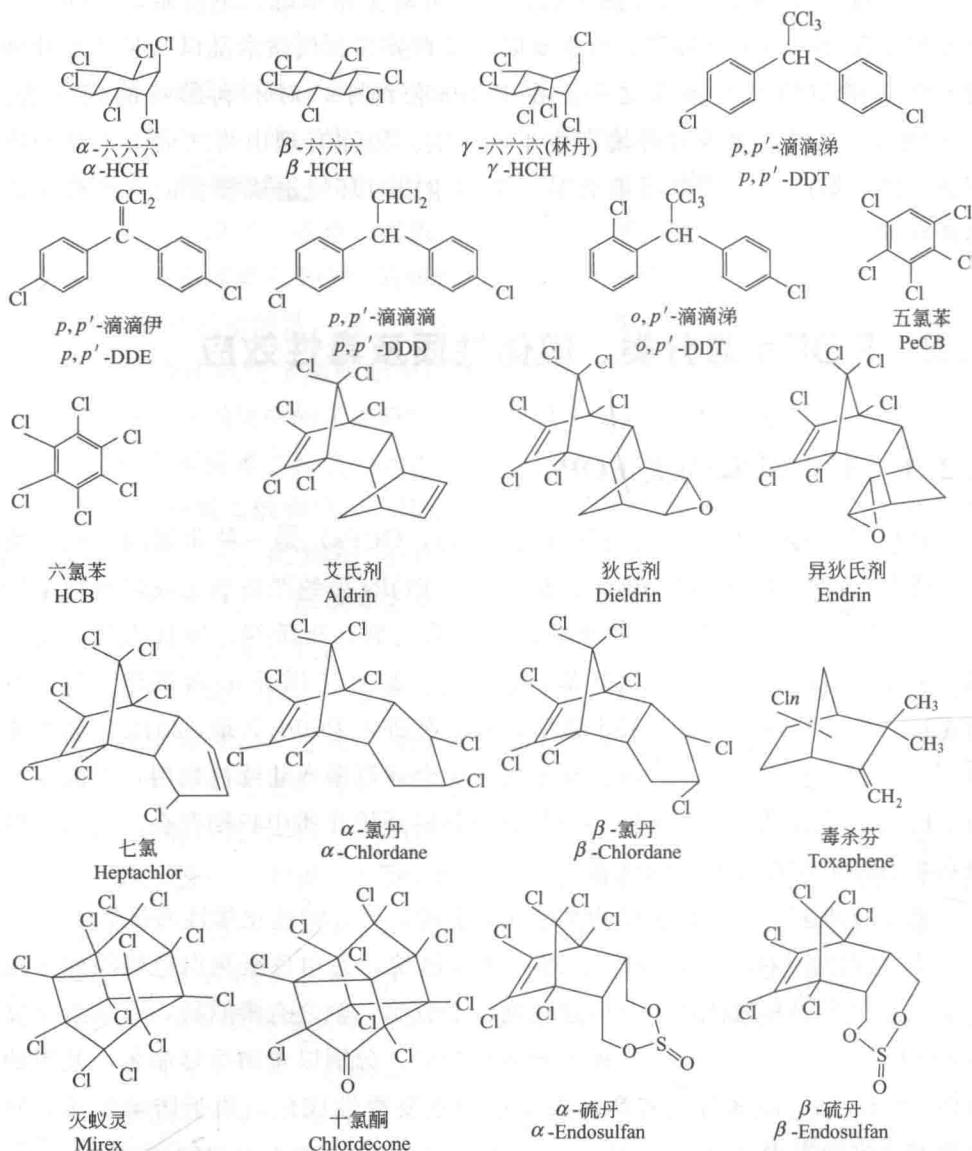


图 1-1 有机氯农药的分子结构式

④ 狄氏剂 (Dieldrin) 是白色晶体，挥发性小，化学性质很稳定，遇碱、酸和光都不分解，半衰期为 5 年。狄氏剂对昆虫有极强的杀灭作用，主要用于控制白蚁及纺织品害虫，同时也用于控制昆虫引起的疾病以及农作物土壤中的昆虫。

⑤ 异狄氏剂 (Endrin) 为白色晶体，不溶于水，是一种有特效的杀虫剂。用于喷洒在棉花和谷物等农作物的叶子上，同时也用于控制老鼠等动物。

■表 1-1 有机氯农药的物理化学性质^[2]

化合物	相对分子质量	溶解度(25℃) /(mg/L)	蒸汽压(25℃) /mmHg ⁽¹⁾	K_{ow}	$\lg K_{oa}$
α -HCH	290.8	1.63	2.5×10^{-5}	3.9	7.6
β -HCH	290.8	0.24	2.8×10^{-7}	3.9	8.9
γ -HCH	290.8	7.8	1.6×10^{-4}	3.9	8.8
p,p' -DDE	318.0	0.04 (20℃)	6.5×10^{-5}	6.0	9.7
p,p' -DDD	320.0	0.1 (5℃)	1.02×10^{-7}	6.2	9.8
p,p' -DDT	354.5	5.5×10^{-3}	1.9×10^{-7}	6.9	9.8
o,p' -DDT	354.5	0.3	4.2×10^{-5}	5.1	10.2
艾氏剂	364.9	0.18	6×10^{-6}	5.3	8.1
狄试剂	380.9	0.195	1.78×10^{-7}	3.5	8.9
异狄试剂	380.0	0.25	2×10^{-7}	3.5	8.1
七氯	373.5	0.18	3×10^{-4}	4.4	7.6
氯丹	409.8	0.056	3.0×10^{-5}	4.5	8.9
五氯苯	295.3	0.55	0.2	5.2	6.5
六氯苯	284.8	6×10^{-8}	1.09×10^{-5}	6.4	7.4
灭蚊灵	545.5	—	—	5.3	—
毒杀芬	413.8	3.0	0.2	3.3	9.4
十氯酮	490.7	2.7	3.0×10^{-5}	4.5	6.7
α -硫丹	406.9	0.33	1.05×10^{-3}	4.7	10.3
β -硫丹	406.9	0.32	1.38×10^{-4}	4.7	10.3

① 1mmHg= 133.322Pa

异狄氏剂在一定条件下可降解为异狄氏剂醛（Endrin Aldehyde）和异狄氏剂酮（Endrin Ketone）。

⑥ 氯丹（Chlordane）是一种无色黏稠状液体，并带有少量刺激性气味。氯丹是一种广泛应用于农作物的杀虫剂，对防治白蚁效果显著。同时，氯丹具有很强的持久性，在自然界中极难降解，其半衰期为 20 年。

⑦ 七氯（Heptachlor）是一种白色结晶状固体，挥发性很大，对光、酸、

碱等均很稳定，因此，残留周期较长。作为一种良好的特效药，它主要应用于杀灭农作物害虫以及土壤中的昆虫和白蚁。

⑧ 六氯苯 (Hexachlorobenzene) 纯品为无色细针状或小片状晶体，在水中很难溶解，但很容易挥发，具有很强的抗降解性。可用于杀死影响农作物根部的真菌，可用作种子的处理剂和防治小麦黑穗病，在水体和大气中的半衰期为2.7~6年，在土壤中的半衰期可能大于6年。

⑨ 灭蚊灵 (Mirex) 是一种白色、无味结晶体，不溶于水，但溶于有机溶剂，挥发性较小，其性质非常稳定，不与各种酸反应，是一种良好的杀虫剂，被用来杀灭白蚁，蚊子等有害物。

⑩ 毒杀芬 (Toxaphene) 为乳白色或琥珀色固体，纯品为无色晶体，有轻微松节油气味，难溶于水。毒杀芬作为一种广谱性杀虫剂，对咀嚼式和刺吸式口器类昆虫具有内吸性触杀和胃毒作用，主要用于棉花、玉米等农作物的虫害防治。

⑪ 五氯苯 (Pentachlorobenzene) 为无色针状晶体，不易溶于水。五氯苯作为一种有毒物质，对水生生物的毒性极强，是工业生产中的副产物，一旦释放到环境中，将对环境产生长期的不良影响，主要用于合成五氯硝基苯。

⑫ 十氯酮 (Chlordecone) 又名开蓬，是一种毒性较高的杀虫剂和杀真菌剂，被用于防治白蚁、地下害虫、土豆上的咀嚼口器害虫；还可防治苹果蠹蛾、红带卷叶虫；对番茄晚疫病、红斑病、白菜霜腐病等也有效果；对防治咀嚼口器害虫有效，对刺吸口器害虫为低效。十氯酮在土壤中的半衰期估计为1~2年。

⑬ 硫丹 (Endosulfan) 是一种合成的有机氯化合物，由 α 异构体和 β 异构体以(2:1)~(7:3)的比例混合而成。硫丹是一种非内吸性，有触杀和胃毒的杀虫剂，广泛用于防治谷物、咖啡、棉花、果树、油菜、土豆、茶叶、蔬菜以及其他作物上的害虫，对棉铃虫有很高的防治作用。

有机氯农药的毒性作用主要体现在以下几个方面^[3]。

(1) 慢性毒作用

OCPs 为神经及实质脏器毒物，大剂量可造成中枢神经及某些脏器特别是肝脏与肾脏的严重损害；吸入或食用小剂量的 OCPs 将在人体组织内逐步蓄积，引起慢性中毒。中毒者主要表现为食欲不振、头晕、头痛等。长期小剂量的 OCPs 饲养动物，可导致体重下降、发育停滞、全身状况不良和实质脏器损伤等。

(2) 酶系的影响

OCPs 引起的重要生物化学变化是“诱导现象”。许多研究表明：DDT、氯丹、林丹、狄氏剂和毒杀芬等均能诱导肝细胞微粒体氧化酶系，从而改变体内某些生化过程。OCPs 除了能诱导肝细胞微粒体氧化酶系外，对其他一些酶系如谷丙转氨酶、醛缩酶、酸性和碱性磷酸酶等也有一定影响。

(3) 对生殖机能的影响

OCPs 对生殖机能的影响有以下几个方面：a. 性周期障碍。b. 胚胎在宫内发育障碍。c. 子代死亡或发育不良。大量研究资料表明，OCPs 对鱼类、鸟类和哺乳动物的生殖机能都有一定影响。

(4) 对内分泌系统及免疫反应的影响

有机氯农药具有雌性激素的作用，可以干扰人体内分泌系统的功能。进入机体内的农药，可吸收入血液，被组织吸收表现出对细胞的毒性作用，影响内分泌系统，导致生化过程障碍；OCPs 在动物实验中发生免疫生物学反应的损害，说明其对机体的免疫反应具有一定的影响。

(5) 致癌、致畸、致突变效应

据流行病研究得知，暴露在 OCPs 中或者误食含有 OCPs 的食物会使女性患乳腺癌、子宫癌等生殖器官恶性肿瘤和子宫内膜疾病的可能性明显增加；男性会降低精子质量，导致胚胎发育不全、子代发育不良或者死亡。OCPs 还能影响人的智力发育及神经系统。研究证明，母乳中含有大量的 OCPs，将会通过母乳传递给后代，可能引发智力障碍、损坏免疫系统，并诱发机体发生癌变。

1.2.2 二噁英

二噁英（Dioxins）是多氯代二苯并-对-二噁英（polychlorinated dibenz-p-dioxins, PCDDs）和多氯代二苯并呋喃（polychlorinated dibenzofurans, PCDFs）的总称。根据氯原子的取代数目和取代位置的不同，这类化合物共有 210 种异构体，其中 PCDDs 有 75 种，PCDFs 有 135 种。PCDDs 与 PCDFs 都是三环芳香族化合物，结构相似，物理及化学性质及毒性也非常类似^[4]。它们的结构分子式如图 1-2 所示。

二噁英是一类非常稳定的亲脂性固体化合物，具有高度持久性，其熔点较高，分解温度高于 700℃，极难溶于水，可溶于大部分有机溶剂，对土壤和底泥具有强烈的亲和性，很容易在生物组织中积累。自然界的微生物降解、水解和光解作用对二噁英的分子结构影响较小，难以自然降解^[5]。典型二噁英的理