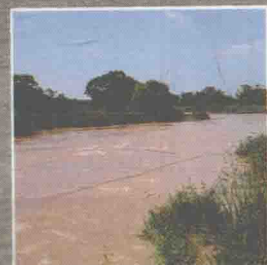
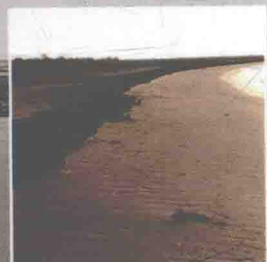


黄河三角洲区域污染物的 环境行为和历史迁移演化规律

◎ 刘桂建 笪春年 等 著



科学出版社

黄河三角洲区域污染物的 环境行为和历史迁移演化规律

刘桂建 笪春年 等 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要研究黄河三角洲区域各种环境介质中的典型污染物,包括持久性有机污染物、重金属及烃类污染物的种类、污染水平、时空分布规律、可能性来源及历史演变趋势,为该区域污染物的控制及治理提供相应的背景资料支持。全书共8章,第1章绪论部分介绍研究背景和意义、研究内容;第2章介绍样品采集和分析测试方法;第3~7章分别介绍土壤、水体、沉积物、沉积柱、水生生物体中污染物的分布和迁移演化规律;第8章介绍该区域不同环境介质中污染物的环境行为和交换规律。

本书可供从事环境保护工作的技术人员使用,也可供黄河三角洲区域的环境保护管理者和决策者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

黄河三角洲区域污染物的环境行为和历史迁移演化规律/刘桂建, 竺春年等著. —北京: 科学出版社, 2017.10

ISBN 978-7-03-054541-1

I. ①黄… II. ①刘… III. ①黄河—三角洲—环境污染—有机污染物—研究 IV. ①X5

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第228782号

责任编辑: 周 丹 曾佳佳 宁 倩 / 责任校对: 樊雅琼

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 许 瑞

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京九州迅驰传媒文化有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年10月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2017年10月第一次印刷 印张: 15

字数: 300 000

定价: 99.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《黄河三角洲区域污染物的环境行为和历史迁移 演化规律》编写组名单

主 编 刘桂建

编写组成员（以姓氏拼音为序）

笪春年 柳后起 王珊珊 袁自娇

前 言

环境保护与经济发展是当今人类社会的重要主题，全球经济发展所导致的生态破坏与环境污染日趋受到人们的关注。中国环境面临的形势非常严峻，如果不及采取有效的防控措施，人类及动植物的栖息环境将面临极大威胁，最终出现各类病变以致无法生存。为此，需要找到协调经济发展与环境保护的平衡点，既要保证经济的可持续发展，又要避免以破坏环境为代价。这可从人类生存与发展、环境与资源问题入手，针对环境污染及其防治与经济开发的关联性，寻求合理发展策略。

黄河三角洲是中国较大的河口三角洲自然保护区，也是中国年轻的湿地生态系统，位于陆地和海洋的交汇处，是湿地和陆地污染物的蓄积库，生态敏感性较高，因此，本书选择黄河三角洲作为研究区域，可直观地反映中国宏观经济发展下环境所面临的影响，具有较重要的示范研究意义。持久性有机污染物在环境中因具有持久性、生物累积性、高毒性及长距离迁移性等特点，对人类健康和生态环境所造成的危害已成为国际公认的环境焦点问题；重金属是一类难降解、隐蔽性强、毒性大和普遍存在的环境污染物，它们在环境中迁移转化行为复杂，可通过食物链不断蓄积，最终对生态系统和人类健康产生危害。为此，本书选择这两类污染物作为主要研究对象，同时对研究区其他典型污染物如烃类污染物也有所涉猎。

本书主要研究黄河三角洲区域内多种环境介质（如土壤、水体、沉积物、沉积柱和水生生物体）中污染物的种类（主要包括有机氯农药、多环芳烃、多氯联苯、多溴联苯醚、重金属和正构烷烃）、污染水平、时空分布特征和风险水平。基于以上内容，对多种污染物在黄河三角洲区域内各环境介质中的环境地球化学行为进行概括，进而深入了解区域内环境状况，为污染物控制及治理以及寻求经济发展和环境保护的平衡点提供理论参考。

本书由中国科学技术大学刘桂建统筹、构思设计和修改定稿。第1章由刘桂建执笔，第2~5章由合肥学院笪春年执笔，第6章由中国科学技术大学苏州研究院柳后起执笔，第7章和第8章分别由中国科学技术大学袁自娇和王珊珊执笔。

本书可作为高等院校环境类相关专业参考资料。编者衷心希望本书对读者有益，进而推动环境保护事业的进一步发展。

本书涉及内容广泛，由于编者水平有限，书中难免有疏漏之处，敬请广大读者批评指正。

作 者

2016年11月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
引言	1
1.1 研究背景和意义	1
1.1.1 持久性有机污染物	1
1.1.2 重金属	3
1.1.3 正构烷烃	3
1.2 国内外研究进展	4
1.2.1 持久性有机污染物	4
1.2.2 重金属	18
1.2.3 正构烷烃	25
1.3 研究内容	27
第 2 章 样品采集和分析测试	28
引言	28
2.1 研究区概况	28
2.2 样品采集	30
2.2.1 土壤	30
2.2.2 水样和沉积物	32
2.2.3 沉积柱	37
2.2.4 生物样品	37
2.3 样品处理与测试	38
2.3.1 样品前处理	38
2.3.2 分析测试	41
2.4 质量保证和控制	42
第 3 章 土壤中污染物的分布与迁移演化规律	44
引言	44
3.1 土壤中有机氯农药的环境来源和风险评价研究	44
3.1.1 概述	44
3.1.2 表层土壤中有机氯农药的含量	45

3.1.3 表层土壤中有机氯农药的组成和来源	48
3.1.4 有机氯农药之间的相关性	50
3.1.5 风险评价	52
3.1.6 小结	53
3.2 土壤中多环芳烃的来源和潜在毒性评价	53
3.2.1 概述	53
3.2.2 土壤中多环芳烃的含量和分布特征	54
3.2.3 污染源解析	57
3.2.4 潜在毒性评价	61
3.2.5 小结	63
3.3 土壤中多溴联苯醚的来源和潜在风险评价	63
3.3.1 概述	63
3.3.2 土壤中多溴联苯醚的含量和分布特征	64
3.3.3 污染源识别	67
3.3.4 潜在风险评价	69
3.3.5 小结	71
3.4 土壤中重金属地球化学特征与风险评价	71
3.4.1 概述	71
3.4.2 土壤基本理化特性	71
3.4.3 土壤重金属分布规律	72
3.4.4 重金属污染源解析	73
3.4.5 重金属赋存形态特征	74
3.4.6 重金属风险评价	76
3.4.7 小结	78
3.5 土壤中正构烷烃的潜在来源探究	78
3.5.1 概述	78
3.5.2 土壤中正构烷烃的组成及含量	78
3.5.3 正构烷烃的来源解析	82
3.5.4 小结	86
第4章 水体中污染物的分布与迁移演化规律	87
引言	87
4.1 表层水体中有机氯农药环境评价研究	87
4.1.1 概述	87
4.1.2 表层水中有机氯农药的残留水平	88

4.1.3 有机氯农药的空间分布	90
4.1.4 有机氯农药组分之间的相关性	91
4.1.5 水体环境质量评价	92
4.1.6 健康风险评价	92
4.1.7 小结	94
4.2 表层水体中重金属赋存形态与风险评估	94
4.2.1 概述	94
4.2.2 表层水基本理化性质	94
4.2.3 表层水体重金属分布特征	96
4.2.4 相关性与主成分分析	97
4.2.5 小结	98
第 5 章 沉积物中污染物的分布与迁移演化规律	99
引言	99
5.1 沉积物中有机氯农药的分布和生物效应研究	99
5.1.1 概述	99
5.1.2 表层沉积物中有机氯农药的残留水平	100
5.1.3 有机氯农药的空间分布	102
5.1.4 HCH 和 DDT 的组成和来源	103
5.1.5 主成分分析	105
5.1.6 有机氯农药的潜在生物效应	106
5.1.7 小结	107
5.2 沉积物中多环芳烃的赋存特征和污染源解析	107
5.2.1 概述	107
5.2.2 赋存特征	108
5.2.3 特征比值法解析污染源	110
5.2.4 主成分分析法解析污染源	111
5.2.5 正定矩阵因子分解法解析污染源	113
5.2.6 小结	116
5.3 沉积物中多氯联苯的来源和生态风险评价	116
5.3.1 概述	116
5.3.2 沉积物中多氯联苯的含量和分布特征	117
5.3.3 污染源识别	120
5.3.4 生态风险评价	121
5.3.5 小结	123

5.4 沉积物中多溴联苯醚的分布特征和污染源解析	123
5.4.1 概述	123
5.4.2 沉积物中多溴联苯醚的含量和分布特征	123
5.4.3 污染源解析	127
5.4.4 小结	131
5.5 沉积物中重金属赋存形态与风险评价	131
5.5.1 概况	131
5.5.2 沉积物理化特征	132
5.5.3 沉积物重金属分布特征	132
5.5.4 相关性与主成分分析	134
5.5.5 沉积物重金属形态特征	136
5.5.6 重金属风险评价	138
5.5.7 小结	139
第6章 沉积柱中污染物的历史沉积演化规律及影响因素	140
引言	140
6.1 沉积柱年代学	140
6.2 沉积柱中有机氯农药的历史沉降记录研究	140
6.2.1 概述	140
6.2.2 沉积柱中 HCH 和 DDT 残留量	141
6.2.3 沉积柱中 HCH 和 DDT 的含量变化趋势	142
6.2.4 与中国不同区域中 HCH 和 DDT 的沉积记录比较	144
6.2.5 HCH 和 DDT 的组成和来源	146
6.2.6 小结	148
6.3 沉积柱中多环芳烃的历史沉积记录	149
6.3.1 概述	149
6.3.2 沉积柱中多环芳烃的残留量	149
6.3.3 沉积柱中多环芳烃的垂直变化趋势	149
6.3.4 小结	152
6.4 黄河入海口沉积柱重金属分布与形态研究	152
6.4.1 沉积柱理化特征	152
6.4.2 重金属总量分布规律	153
6.4.3 重金属赋存形态特征	155
6.4.4 沉积柱风险评价	157
6.4.5 相关性与主成分分析	158

6.4.6 小结	160
第7章 水生生物重金属分布特征	162
引言	162
7.1 概述	162
7.2 重金属总量分布特征	163
7.3 重金属在不同物种中的分布规律	163
7.4 重金属相关性分析与主成分研究	169
7.5 生物样重金属分布聚类分析	171
7.6 小结	173
第8章 不同环境介质中污染物的环境行为和交换规律研究	174
引言	174
8.1 不同环境介质中有机氯农药的环境行为和交换规律研究	174
8.1.1 概述	174
8.1.2 不同介质中有机氯农药的含量比较	174
8.1.3 有机氯农药的环境行为和归宿分析	175
8.1.4 有机氯农药在水体-沉积物间的交换规律	178
8.1.5 小结	179
8.2 土壤和沉积物中典型有机污染物的环境行为研究	180
8.2.1 概述	180
8.2.2 赋存特征	180
8.2.3 输入途径	180
8.2.4 迁移和潜在风险	181
8.2.5 小结	181
8.3 黄河三角洲重金属元素地球化学行为	182
8.3.1 概述	182
8.3.2 重金属在各介质中的分布规律	182
8.3.3 重金属在环境中的迁移循环特征	183
8.3.4 重金属在不同环境介质中的富集特征	184
8.3.5 小结	186
参考文献	187

第1章 绪 论

引 言

本章对持久性有机污染物、重金属和烃类污染物的相关研究进行了充分调研,介绍了多种环境污染物的国内外研究进展、污染来源、赋存状态及环境危害性等,并以黄河三角洲生态敏感区为研究区域,阐述了本书的研究背景、意义和研究内容。

1.1 研究背景和意义

人类与自然环境一直处于相互影响和作用的动态过程,二者本应保持和谐共处、协调发展的关系,但自工业革命以来,人类改造自然的能力不断增强、人类生活水平逐步提高的同时,也对自然资源进行了过度开发和利用,从而导致诸多的生态破坏和环境污染问题,最终威胁人类的生存环境。

黄河三角洲是中国年轻的河口湿地,位于陆地和海洋的交汇处,具有生产力丰富、生物多样性高等特点,同时它容易受到海洋和陆地的扰动,稳定性差,属于高生态风险和高敏感区域。与长江三角洲和珠江三角洲相比,黄河三角洲的经济相对较弱,但如今黄河三角洲也成为典型的农业和化工区(Xie et al., 2012)。随着该地区城市化和工业化进程的逐步加剧,大量污染物进入环境,使得该地区的环境问题也日渐显现,并逐渐制约着当地的经济的发展。研究该地区各种环境介质中的典型污染物,包括持久性有机污染物、重金属及烃类污染物的种类、污染水平、时空分布规律、可能性来源及演变趋势,可以客观地评价研究区域的环境状况及污染物可能造成的生态风险,为污染物的控制及治理提供相应的背景资料支持。

1.1.1 持久性有机污染物

1962年,美国海洋生物学家 Rachel Carson 的著作《寂静的春天》出版,该书讲述了化学农药对人类环境的污染和危害,敲响了有机化合物使用的警钟,也在世界范围内引发了人们对环境问题的关注(Carson, 2002)。在各种有机化合物

中,持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)受到的关注度最高,影响最为深远。

持久性有机污染物是指在环境中具有持久性和远距离迁移性,能够通过食物链富集,进而对人类健康和生态环境产生危害的化学物质(Stockholm Convention, 2008, 2009)。2001年5月,一场关于持久性有机污染物的会议在瑞典首都斯德哥尔摩召开,该会议由联合国环境规划署(UNEP)主持,通过了著名的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《斯德哥尔摩公约》)。该公约于2004年5月生效,旨在推动持久性有机污染物的淘汰和削减,保护人类和环境免受其害,中国是该公约的缔约方之一(Stockholm Convention, 2001)。

2001年通过的《斯德哥尔摩公约》最初规定了12种需要限制或禁止的持久性污染物,包括艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯苯、灭蚁灵、毒杀芬、多氯联苯、滴滴涕、多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃;该公约在2009年、2011年、2013年和2015年又进行了多次修订,在附件中新增了部分持久性有机污染物,包括十氯酮、 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、林丹、五氯苯、技术硫丹及其相关异构体、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、六溴环十二烷、六氯丁二烯、五氯苯酚及其盐类和酯类、多氯化萘、全氟辛酸磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟。持久性有机污染物化学结构稳定,在环境中的半衰期较长,水溶性低,亲脂性强,能够通过食物链在生物体内进行累积和放大,被生物体不断富集,进而对人体产生负面健康效应,如内分泌干扰性、致癌性、致畸性及致突变性(Jones and Voogt, 1999; Čupr et al., 2010; Arellano et al., 2011; Liu et al., 2015a)。此外,持久性有机污染物具有半挥发性和远距离迁移性,“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”可以解释持久性有机污染物的远距离迁移性(Gouin et al., 2004):全球范围内,不同地区存在着气温高低差异,在中低纬度地区,由于温度相对较高,持久性有机污染物会挥发,以气态形式进入大气,然后通过大气进行远距离迁移;当到达温度较低的区域时,有机物会重新沉降到地面上;之后,当温度升高时,持久性有机污染物会再次挥发进入大气,重复之前的活动,致使持久性有机污染物在全球范围内进行迁移和传输。

由于对人类和环境所产生的负面效应,到目前为止,很多持久性有机污染物已经停止生产和使用,但持久性的特征使得它们在环境中能够存在相当长的一段时间,并可以通过食物链富集,影响人体健康;同时,由于“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”,它们在全球范围内分布广泛。因此,调查和研究环境中持久性有机污染物的残留含量和分布特征,判断和识别它们的来源和风险,不断补充和更新世界范围内持久性有机污染物的数据资料,对于有效控制环境中持久性有机污染物具有十分重要的意义。

1.1.2 重金属

除了持久性有机污染物, 重金属也是环境中不可忽略的一类污染物, 对生态系统和人类健康危害较大。重金属具有难降解性、普遍性、生物毒性、环境持久性和生物累积性等特性, 且能在一定环境条件下转化为毒性更强的金属有机复合物, 最后在生物体内的特定器官中不断累积, 对人类健康和生态系统产生严重毒害 (Alloway and Ayres, 1997; Jain, 2004; Nemati et al., 2011)。因此, 重金属污染也成为全球专家广泛关注和研究的焦点问题。

重金属有多种定义, 但一般将密度在 $4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上的金属元素称为重金属, 主要包括铜 (Cu)、锌 (Zn)、铅 (Pb)、铬 (Cr)、镉 (Cd)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、镍 (Ni) 等约 45 种金属元素, 以及具有显著毒性的类金属元素砷 (As) 和硒 (Se) 等。

国内外学者在多个领域对重金属展开了广泛研究 (Pociecha and Lestan, 2010; Saha and Zaman, 2011; Förstner and Wittmann, 2012; Rahman et al., 2012; Li et al., 2014a; Ren et al., 2015)。过去几十年中, 一般以土壤中重金属元素的总量来评估其生物毒性 (Davis, 1992), 但是, 自 20 世纪 70 年代, 学者开始认识到, 重金属总量难以表征其环境污染特性和潜在的生态危害程度, 其生物有效性和生物毒性大小不仅与其总量有关, 而且在更大程度上取决于重金属元素在环境中存在的理化形态和各形态所占比例。有效态重金属组分能在更大程度上反映它对环境及生物的毒害效应 (Williams et al., 1980), 因此, 研究重金属元素的生态效应必须对其形态进行研究。

1.1.3 正构烷烃

除了持久性有机污染物和重金属, 烃类污染物如正构烷烃也逐渐引起人们的关注。正构烷烃是指没有碳支链的饱和烃, 广泛地存在于土壤、湖泊及海洋沉积物等地质体中, 是生物体的重要组成部分, 抗生物降解能力较强, 化学稳定性较高, 可以通过参与食物链的循环, 在生物体内不断积累, 最终对人体产生严重和广泛的危害 (Seki et al., 2010; 王素萍等, 2010; 赵美训等, 2011; 刘晓秋等, 2012; 姚鹏等, 2012)。因正构烷烃的毒性远不及多环芳烃、多氯联苯、多溴联苯醚和有机氯农药等持久性有机污染物, 长久以来并没有得到广泛的关注 (康跃惠等, 2000)。然而, 正构烷烃仍具有一定的生物毒性, 且碳原子数目不同, 对人体的伤害程度及作用部位不同。美国毒物和疾病登记署研究发现: 当碳原子数目在 5~8 之间, 正构烷烃主要通过吸入或口服的方式, 影响动物和人类的肾脏、生殖

系统及神经系统的发育；当碳原子数目在 9~16 之间，正构烷烃会影响动物及人类的肝脏和神经系统，引起神经系统的障碍，导致体重下降，强烈地刺激呼吸器官，甚至会引起肾病、细胞腺瘤及肾腺瘤等疾病的发生（王文岩等，2014；王登阁，2013）；当碳原子数目在 17~35 之间时，正构烷烃对动物及人类的肠系膜淋巴结和肝脏产生一定的毒害作用，会引起组织细胞增多病和肝肉芽肿病。虽然长链的正构烷烃对动物和人体的刺激性有降低的趋势，但仍会对皮肤造成一定的损伤，甚至有患皮肤癌的风险（王文岩等，2014；王登阁，2013；张枝焕等，2010）。

一般来说，不同环境介质中烃类污染物的潜在来源可被分为两大类，包括生物来源（高等植物、沉水或漂浮植物、浮游植物和细菌）和人为来源（原油、石油烃和化石燃料的燃烧）（El Nemr et al., 2013b; Guo et al., 2011a; Oyoita et al., 2010）。烃类污染物的来源类型通常决定了正构烷烃的分子组成，并且人为干扰会改变正构烷烃的自然分子组成（Das et al., 2009; Sojinu et al., 2012）。基于这一特性，正构烷烃被视为一种典型的化学生物标志物而广泛使用，通过分析正构烷烃的分子组成特征来识别土壤或沉积物中烃类污染物的潜在来源（Liebezeit and Wöstmann, 2009）。尽管土壤或沉积物中的正构烷烃仅占其中烃类物质的一小部分，但正构烷烃为土壤或沉积物中烃类污染物的潜在来源和污染水平提供了重要的信息（Meyers and Takemura, 1997; Das et al., 2009）。

1.2 国内外研究进展

1.2.1 持久性有机污染物

有机氯农药、多环芳烃、多氯联苯和多溴联苯醚这四种有机污染物在世界范围内受到的关注较多。其中，多氯联苯是最早被《斯德哥尔摩公约》列为持久性有机污染物的十二大类有机物之一（UNEP, 2001; Cui et al., 2015），而最早被列出的十二大类持久性有机污染物中，有九种都属于有机氯农药（维屏，2006）。多溴联苯醚中的四溴联苯醚、五溴联苯醚、六溴联苯醚和七溴联苯醚也在之后修订的《斯德哥尔摩公约》附件中被列为持久性有机污染物（UNEP, 2011a, 2011b）。多环芳烃虽然不在 UNEP《斯德哥尔摩公约》规定的持久性有机污染物的名录之中，但却具有类持久性有机污染物的性质，曾在 1998 年被《关于长距离越境空气污染公约》框架下的《奥尔胡斯持久性有机污染协议书》列为持久性有机污染物（LRTAP Convention, 1998; Harmens et al., 2013）。

1. 有机氯农药

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 是一类典型的持久性有机污染物, 也是国际社会公认的环境优先控制污染物。这类化合物具有一些共同特点, 如半挥发性和持久性、生物高毒性及生物蓄积性等。它们是氯代烃的总称, 也是一种广谱性的杀虫剂 (Capkin et al., 2006)。它与大多数 POPs 一样, 在环境中不容易降解, 可以通过食物链进行传递和积累, 从而对生物体及生态系统产生毒害。OCPs 广泛存在于各种环境介质及人体和动植物的组织器官中。有学者曾研究发现了饮用牛奶和人类乳房中 OCPs 的残留 (Williams et al., 1991; Zhao et al., 2007; Stuetz et al., 2001)。OCPs 进入人体后会对人体产生致癌、致生殖毒性、致神经危害性及致内分泌失调破坏等危害 (Cai et al., 2008)。

常见的 OCPs 主要有两类, 一类以环戊二烯为原料, 如滴滴涕农药和六六六农药等, 另一类是以环戊二烯为原料, 如艾氏剂农药和七氯农药等 (刘明和, 2003)。历史上曾经大量使用和生产的 OCPs 主要包括滴滴涕、六六六、氯丹、硫丹等, 尤其以滴滴涕和六六六类农药生产和使用最为广泛。下面重点介绍几种常见的 OCPs。

1) 六六六 (HCH)

HCH 分子式为 $C_6H_6Cl_6$, 化学名称为六氯环己烷简称六六六, 其化学结构如图 1-1 所示。它在 1825 年被首次合成, 到 1942 年开始用作农业杀虫剂, 于 1949 年开始商业生产。HCH 主要以两种形式存在: 工业 HCH 和林丹 (郁亚娟等, 2004)。工业 HCH 主要是由 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 组成的几种异构体的混合物, 含量分别为 55%~80%、5%~14%、12%~14% 和 2%~10%。林丹的主要成分是 γ -HCH (99%)。HCH 通过悬浮、溶解、沉降、挥发和渗透等几种形式在环境中进行扩散和迁移 (张大弟和张晓红, 2001)。进入水环境中的农药被水体中的一些悬浮物吸附; 进入水体和土壤表面的农药由于挥发进入大气中, 在大气中被颗粒物吸附的农药也会随气流迁移到更远距离, 通过雨水沉降于底质环境中 (谢武明等, 2004)。

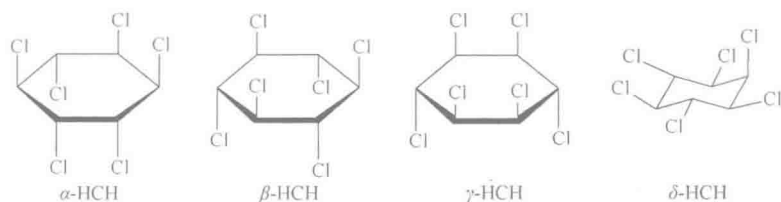


图 1-1 六六六的化学结构

2) 滴滴涕 (DDT)

滴滴涕于 1874 年被人工合成, 在 1938 年人们发现它具有杀虫特性, 在 1941 年开始使用在农业活动中。滴滴涕是有机氯杀虫剂主要品种之一 (陈伟琪等, 2000)。其分子式为 $C_{14}H_9Cl_5$, 它的不同同分异构体的结构式如图 1-2 所示。

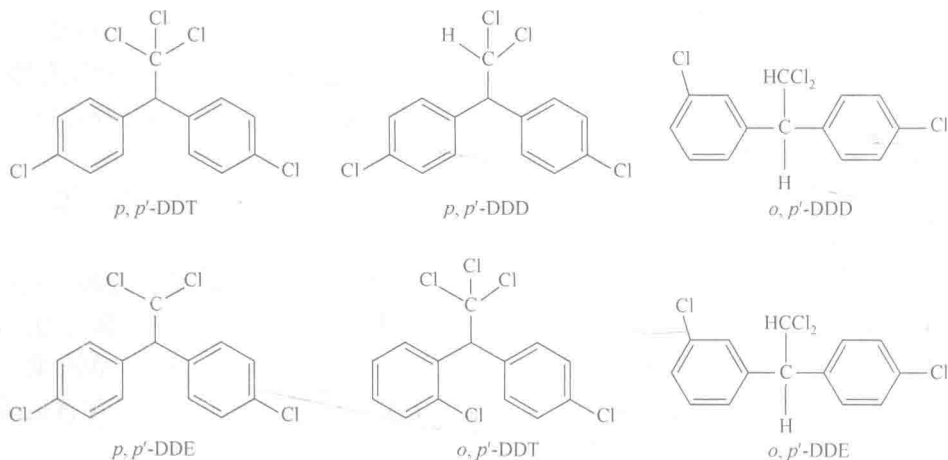


图 1-2 滴滴涕的化学结构

工业 DDT 由三种异构体组成: 85% 的 p,p' -DDT、15% 的 o,p' -DDT 和少量的 o,p' -DDE。 o,p' -DDT 较 p,p' -DDT 更容易降解。DDE 和 DDD 是 DDT 在环境中的降解产物 (麦碧娴等, 2000)。环境中存在的主要是这三种化合物。DDT 在不同的环境介质中难降解而残留长达数十年以上, 在土壤上半衰期达 10~15 年, 在大气中为 7d 左右, 而它的代谢产物有一些稳定性高于 DDT。DDT、DDE 和 DDD 属于脂溶性化合物, 易聚集于生物体脂肪中, 且通过食物链浓缩和放大, 在食物链末端生物体内聚集 (乔敏等, 2004)。

3) 六氯苯 (HCB)

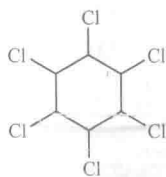


图 1-3 六氯苯的化学结构

六氯苯分子式为 C_6Cl_6 , 结构如图 1-3 所示。在 1824 年被首次合成, 1930 年开始商业生产和使用。六氯苯作为廉价的广谱杀虫剂曾在我国大部分地区被广泛使用。六氯苯难溶于水、易挥发, 与沉积物的强吸附作用使其更难降解, 易在活性有机体的脂肪中富集 (陈晓东等, 2000; 余刚等, 2005)。它在土壤中的降解周期为 3~23 年; 而它在大气中与一些羟基自由基发生化学反应的周期大约为 2 年, 且会发生长距离全球迁移 (丁辉等, 2006; 袁旭音等, 2003)。六氯苯还具有一定的急、慢性中毒性, 不同的生物体内含量达到一定量后, 就会扰乱生物体的内分泌系统, 导致生物体生殖及免

疫机能失衡,更有甚者会导致生物体的神经错乱、发育系统紊乱和诱发癌症(赵亢,2006)。目前,我国虽然禁止了六氯苯作为农药使用,但六氯苯仍被用于生产其他化工产品。

4) 氯丹(chlordane)

氯丹有两种不同的异构体,分别是顺氯丹(TC)和反氯丹(CC),化学式可以写成 $C_{10}H_6Cl_8$, 化学结构式如图 1-4 所示。

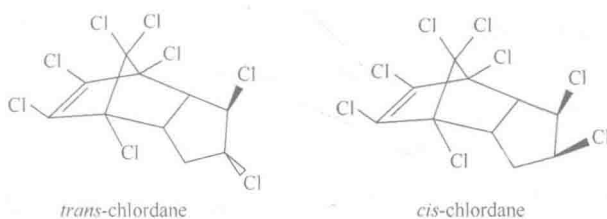


图 1-4 氯丹的化学结构

氯丹在土壤和沉积物中都不易降解,据李军等(2007)报道,它在土壤中的降解周期长达二十年以上。土壤中的氯丹主要通过蒸气形式挥发到大气中。氯丹也能够导致生物体患癌和基因突变,易富集在生物体的脂肪系统中,另外,如果皮肤接触到氯丹会引起皮炎,甚至出现红斑疹(王琪等,2007;赵元凤和徐恒振,2002)。工业上使用的氯丹是由 100 多种化合物组成的,通常包括 CC(8%~13%)、TC(8%~15%)、反式九氯(6%~7%)、顺式九氯、七氯、环氧七氯等(陈伟琪等,2004)。

5) 硫丹(endosulfan)

硫丹分子式为 $C_9H_6Cl_6O_3S$, 有 α -硫丹和 β -硫丹两类不同的异构体。也就是硫丹 I 和硫丹 II。它的化学结构如图 1-5 所示。

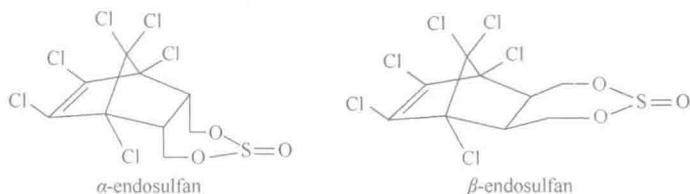


图 1-5 硫丹的化学结构

硫丹为白色的晶体,具有有机氯的活性杀虫特点,易溶于丙酮等一些有机化合物,很难溶解在水中。它在碱性液体中容易发生化学反应,释放出 SO_2 。硫丹容易挥发,易从土壤挥发到大气中并随气流运动进行长距离迁移(李富根等,