



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

持久性有机污染物

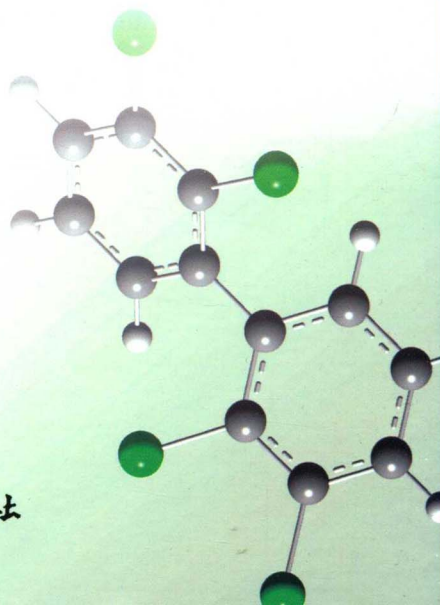
POPs 研究系列专著

# 新型有机污染物的环境行为

王亚韡 曾力希 杨瑞强 张海燕/著



科学出版社





国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

持久性有机污染物

POPs 研究系列专著

# 新型有机污染物的环境行为

王亚韞 曾力希 杨瑞强 张海燕/著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

2004 年 11 月《斯德哥尔摩公约》正式对我国生效,我国面临履约及削减 POPs 的巨大挑战,缺乏对我国 POPs 生态风险评价的基础数据和 POPs 的基础研究相对薄弱是我国履约及控制 POPs 环境污染的最大障碍。最近几年,随着国际公约的推动,公约 POPs 候选物质以及相关物质的研究日益成为环境科学研究的焦点问题之一。本书较系统地介绍了从 2009 年第四次《斯德哥尔摩公约》缔约方大会会议以来新增 POPs 的背景信息、分析方法、环境行为以及毒性毒理学效应等方面的研究进展。

本书可作为有机污染物环境分析、环境监测、环境管理领域的科研人员和学生的学习参考用书,也可供其他相关领域的科研人员 and 政府管理决策者参考阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

新型有机污染物的环境行为/王亚韡等著. —北京:科学出版社, 2018.6

(持久性有机污染物(POPs)研究系列专著)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-057423-7

I. ①新… II. ①王… III. ①有机污染物—研究 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 103829 号

责任编辑:朱 丽 杨新改 / 责任校对:张怡君

责任印制:肖 兴 / 封面设计:黄华斌

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>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2018 年 6 月第一次印刷 印张:20 插页 2

字数:378 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 《持久性有机污染物 (POPs) 研究系列专著》

## 丛书编委会

主 编 江桂斌

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

蔡亚岐 陈景文 李英明 刘维屏

刘咸德 麦碧娴 全 燮 阮 挺

王亚韡 吴永宁 尹大强 余 刚

张爱茜 张 干 张庆华 郑明辉

周炳升 周群芳 朱利中

## 丛 书 序

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 是指在环境中难降解 (滞留时间长)、高脂溶性 (水溶性很低), 可以在食物链中累积放大, 能够通过蒸发-冷凝、大气和水等的输送而影响到区域和全球环境的一类半挥发性且毒性极大的污染物。POPs 所引起的污染问题是影响全球与人类健康的重大环境问题, 其科学研究的难度与深度, 以及污染的严重性、复杂性和长期性远远超过常规污染物。POPs 的分析方法、环境行为、生态风险、毒理与健康效应、控制与削减技术的研究是最近 20 年来环境科学领域持续关注的一个最重要的热点问题。

近代工业污染催生了环境科学的发展。1962 年, *Silent Spring* 的出版, 引起学术界对滴滴涕 (DDT) 等造成的野生生物发育损伤的高度关注, POPs 研究随之成为全球关注的热点领域。1996 年, *Our Stolen Future* 的出版, 再次引发国际学术界对 POPs 类环境内分泌干扰物的环境健康影响的关注, 开启了环境保护研究的新历程。事实上, 国际上环境保护经历了从常规大气污染物 (如  $\text{SO}_2$ 、粉尘等)、水体常规污染物 [如化学需氧量 (COD)、生化需氧量 (BOD) 等] 治理和重金属污染控制发展到痕量持久性有机污染物削减的循序渐进过程。针对全球范围内 POPs 污染日趋严重的现实, 世界许多国家和国际环境保护组织启动了若干重大研究计划, 涉及 POPs 的分析方法、生态毒理、健康危害、环境风险理论和先进控制技术。研究重点包括: ① POPs 污染源解析、长距离迁移传输机制及模型研究; ② POPs 的毒性机制及健康效应评价; ③ POPs 的迁移、转化机理以及多介质复合污染机制研究; ④ POPs 的污染削减技术以及高风险区域修复技术; ⑤ 新型污染物的检测方法、环境行为及毒性机制研究。

20 世纪国际上发生过一系列由于 POPs 污染而引发的环境灾难事件 (如意大利 Seveso 化学污染事件、美国拉布卡纳尔镇污染事件、日本和中国台湾米糠油事件等), 这些事件给我们敲响了 POPs 影响环境安全与健康的警钟。1999 年, 比利时鸡饲料二噁英类污染波及全球, 造成 14 亿欧元的直接损失, 导致该国政局不稳。

国际范围内针对 POPs 的研究, 主要包括经典 POPs (如二噁英、多氯联苯、含氯杀虫剂等) 的分析方法、环境行为及风险评估等研究。如美国 1991~2001 年的二噁英类化合物风险再评估项目, 欧盟、美国环境保护署 (EPA) 和日本环境厅先后启动了环境内分泌干扰物筛选计划。20 世纪 90 年代提出的蒸馏理论和蚂蚱跳效应较好地解释了工业发达地区 POPs 通过水、土壤和大气之间的界面交换而长距离迁移到南北极等极地地区的现象, 而之后提出的山区冷捕集效应则更加系统地解释

了高山地区随着海拔的增加其环境介质中 POPs 浓度不断增加的迁移机理,从而为 POPs 的全球传输提供了重要的依据和科学支持。

2001 年 5 月,全球 100 多个国家和地区的政府组织共同签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称《斯德哥尔摩公约》)。目前已有包括我国在内的 179 个国家和地区加入了该公约。从缔约方的数量上不仅能看出公约的国际影响力,也能看出世界各国对 POPs 污染问题的重视程度,同时也标志着在世界范围内对 POPs 污染控制的行动从被动应对到主动防御的转变。

进入 21 世纪之后,随着《斯德哥尔摩公约》进一步致力于关注和讨论其他同样具 POPs 性质和环境生物行为的有机污染物的管理和控制工作,除了经典 POPs,对于一些新型 POPs 的分析方法、环境行为及界面迁移、生物富集及放大,生态风险及环境健康也越来越成为环境科学研究的热点。这些新型 POPs 的共有特点包括:目前为正在大量生产使用的化合物、环境存量较高、生态风险和健康风险的数据积累尚不能满足风险管理等。其中两类典型的化合物是以多溴二苯醚为代表的溴系阻燃剂和以全氟辛基磺酸盐(PFOS)为代表的全氟化合物,对于它们的研究论文在过去 15 年呈现指数增长趋势。如有关 PFOS 的研究在 Web of Science 上搜索结果为从 2000 年的 8 篇增加到 2013 年的 323 篇。随着这些新增 POPs 的生产和使用逐步被禁止或限制使用,其替代品的风险评估、管理和控制也越来越受到环境科学研究的关注。而对于传统的生态风险标准的进一步扩展,使得大量的商业有机化学品的安全评估体系需要重新调整。如传统的以鱼类为生物指示物的研究认为污染物在生物体中的富集能力主要受控于化合物的脂-水分配,而最近的研究证明某些低正辛醇-水分配系数、高正辛醇-空气分配系数的污染物(如 HCHs)在一些食物链特别是在陆生生物链中也表现出很高的生物放大效应,这就向如何修订污染物的生态风险标准提出了新的挑战。

作为一个开放式的公约,任何一个缔约方都可以向公约秘书处提交意在将某一化合物纳入公约受控的草案。相应的是,2013 年 5 月在瑞士日内瓦举行的缔约方大会第六次会议之后,已在原先的包括二噁英等在内的 12 类经典 POPs 基础上,新增 13 种包括多溴二苯醚、全氟辛基磺酸盐等新型 POPs 成为公约受控名单。目前正在进行公约审查的候选物质包括短链氯化石蜡(SCCPs)、多氯萘(PCNs)、六氯丁二烯(HCBD)及五氯苯酚(PCP)等化合物,而这些新型有机污染物在我国均有一定规模的生产和使用。

中国作为经济快速增长的发展中国家,目前正面临比工业发达国家更加复杂的环境问题。在前两类污染物尚未完全得到有效控制的同时,POPs 污染控制已成为我国迫切需要解决的重大环境问题。作为化工产品大国,我国新型 POPs 所引起的环境污染和健康风险问题比其他国家更为严重,也可能存在国外不受关注但在我国环境介质中广泛存在的新型污染物。对于这部分化合物所开展的研究工作不但能够



为相应的化学品管理提供科学依据,同时也可为我国履行《斯德哥尔摩公约》提供重要的数据支持。另外,随着经济快速发展所产生的污染所致健康问题在我国的集中显现,新型 POPs 污染的毒性与健康危害机制已成为近年来相关研究的热点问题。

随着 2004 年 5 月《斯德哥尔摩公约》正式生效,我国在国家层面上启动了对 POPs 污染源的研究,加强了 POPs 研究的监测能力建设,建立了几十个高水平专业实验室。科研机构、环境监测部门和卫生部门都先后开展了环境和食品中 POPs 的监测和控制措施研究。特别是最近几年,在新型 POPs 的分析方法学、环境行为、生态毒理与环境风险,以及新污染物发现等方面进行了卓有成效的研究,并获得了显著的研究成果。如在电子垃圾拆解地,积累了大量有关多溴二苯醚(PBDEs)、二噁英、溴代二噁英等 POPs 的环境转化、生物富集/放大、生态风险、人体赋存、母婴传递乃至人体健康影响等重要的数据,为相应的管理部门提供了重要的科学支撑。我国科学家开辟了发现新 POPs 的研究方向,并连续在环境中发现了系列新型有机污染物。这些新 POPs 的发现标志着我国 POPs 研究已由全面跟踪国外提出的目标物,向发现并主动引领新 POPs 研究方向发展。在机理研究方面,率先在珠穆朗玛峰、南极和北极地区“三极”建立了长期采样观测系统,开展了 POPs 长距离迁移机制的深入研究。通过大量实验数据证明了 POPs 的冷捕集效应,在新的源汇关系方面也有所发现,为优化 POPs 远距离迁移模型及认识 POPs 的环境归宿做出了贡献。在污染物控制方面,系统地摸清了二噁英类污染物的排放源,获得了我国二噁英类排放因子,相关成果被联合国环境规划署《全球二噁英类污染源识别与定量技术导则》引用,以六种语言形式全球发布,为全球范围内评估二噁英类污染来源提供了重要技术参数。以上有关 POPs 的相关研究是解决我国国家环境安全问题的重大需求、履行国际公约的重要基础和我国在国际贸易中取得有利地位的重要保证。

我国 POPs 研究凝聚了一代代科学家的努力。1982 年,中国科学院生态环境研究中心发表了我国二噁英研究的第一篇中文论文。1995 年,中国科学院武汉水生生物研究所建成了我国第一个装备高分辨色谱/质谱仪的标准二噁英分析实验室。进入 21 世纪,我国 POPs 研究得到快速发展。在能力建设方面,目前已经建成数十个符合国际标准的高水平二噁英实验室。中国科学院生态环境研究中心的二噁英实验室被联合国环境规划署命名为“Pilot Laboratory”。

2001 年,我国环境内分泌干扰物研究的第一个“863”项目“环境内分泌干扰物的筛选与监控技术”正式立项启动。随后经过 10 年 4 期“863”项目的连续资助,形成了活体与离体筛选技术相结合,体外和体内测试结果相互印证的分析内分泌干扰物研究方法体系,建立了有中国特色的环境内分泌污染物的筛选与研究规范。

2003 年,我国 POPs 领域第一个“973”项目“持久性有机污染物的环境安全、演变趋势与控制原理”启动实施。该项目集中了我国 POPs 领域研究的优势队伍,围绕 POPs 在多介质环境的界面过程动力学、复合生态毒理效应和焚烧等处理过程

中 POPs 的形成与削减原理三个关键科学问题,从复杂介质中超痕量 POPs 的检测和表征方法学;我国典型区域 POPs 污染特征、演变历史及趋势;典型 POPs 的排放模式和运移规律;典型 POPs 的界面过程、多介质环境行为;POPs 污染物的复合生态毒理效应;POPs 的削减与控制原理以及 POPs 生态风险评价模式和预警方法体系七个方面开展了富有成效的研究。该项目以我国 POPs 污染的演变趋势为主,基本摸清了我国 POPs 特别是二噁英排放的行业分布与污染现状,为我国履行《斯德哥尔摩公约》做出了突出贡献。2009 年,POPs 项目得到延续资助,研究内容发展到以 POPs 的界面过程和毒性健康效应的微观机理为主要目标。2014 年,项目再次得到延续,研究内容立足前沿,与时俱进,发展到了新型持久性有机污染物。这 3 期“973”项目的立项和圆满完成,大大推动了我国 POPs 研究为国家目标服务的能力,培养了大批优秀人才,提高了学科的凝聚力,扩大了我国 POPs 研究的国际影响力。

2008 年开始的“十一五”国家科技支撑计划重点项目“持久性有机污染物控制与削减的关键技术与对策”,针对我国持久性有机物污染物控制关键技术的科学问题,以识别我国 POPs 环境污染现状的背景水平及制订优先控制 POPs 国家名录,我国人群 POPs 暴露水平及环境与健康效应评价技术,POPs 污染控制新技术与新材料开发,焚烧、冶金、造纸过程二噁英类减排技术,POPs 污染场地修复,废弃 POPs 的无害化处理,适合中国国情的 POPs 控制战略研究为主要内容,在废弃物焚烧和冶金过程烟气减排二噁英类、微生物或植物修复 POPs 污染场地、废弃 POPs 降解的科研与实践方面,立足自主创新和集成创新。项目从整体上提升了我国 POPs 控制的技术水平。

目前我国 POPs 研究在国际 SCI 收录期刊发表论文的数量、质量和引用率均进入国际第一方阵前列,部分工作在开辟新的研究方向、引领国际研究方面发挥了重要作用。2002 年以来,我国 POPs 相关领域的研究多次获得国家自然科学奖励。2013 年,中国科学院生态环境研究中心 POPs 研究团队荣获“中国科学院杰出科技成就奖”。

我国 POPs 研究开展了积极的全方位的国际合作,一批中青年科学家开始在国际学术界崭露头角。2009 年 8 月,第 29 届国际二噁英大会首次在中国举行,来自世界上 44 个国家和地区的近 1100 名代表参加了大会。国际二噁英大会自 1980 年召开以来,至今已连续举办了 38 届,是国际上有关持久性有机污染物(POPs)研究领域影响最大的学术会议,会议所交流的论文反映了当时国际 POPs 相关领域的最新进展,也体现了国际社会在控制 POPs 方面的技术与政策走向。第 29 届国际二噁英大会在我国的成功召开,对提高我国持久性有机污染物研究水平、加速国际化进程、推进国际合作和培养优秀人才等方面起到了积极作用。近年来,我国科学家多次应邀在国际二噁英大会上作大会报告和大会总结报告,一些高水平研究工作产



生了重要的学术影响。与此同时,我国科学家自己发起的 POPs 研究的国内外学术会议也产生了重要影响。2004 年开始的“International Symposium on Persistent Toxic Substances”系列国际会议至今已连续举行 14 届,近几届分别在美国、加拿大、中国香港、德国、日本等国家和地区召开,产生了重要学术影响。每年 5 月 17~18 日定期举行的“持久性有机污染物论坛”已经连续 12 届,在促进我国 POPs 领域学术交流、促进官产学研结合方面做出了重要贡献。

本丛书《持久性有机污染物 (POPs) 研究系列专著》的编撰,集聚了我国 POPs 研究优秀科学家群体的智慧,系统总结了 20 多年来我国 POPs 研究的历史进程,从理论到实践全面记载了我国 POPs 研究的发展足迹。根据研究方向的不同,本丛书将系统地对 POPs 的分析方法、演变趋势、转化规律、生物累积/放大、毒性效应、健康风险、控制技术以及典型区域 POPs 研究等工作加以总结和理论概括,可供广大科技人员、大专院校的研究生和环境管理人员学习参考,也期待它能在 POPs 环保宣教、科学普及、推动相关学科发展方面发挥积极作用。

我国的 POPs 研究方兴未艾,人才辈出,影响国际,自树其帜。然而,“行百里者半九十”,未来事业任重道远,对于科学问题的认识总是在研究的不断深入和不断学习中提高。学术的发展是永无止境的,人们对 POPs 造成的环境问题科学规律的认识也是不断发展和提高的。受作者学术和认知水平限制,本丛书可能存在不同形式的缺憾、疏漏甚至学术观点的偏颇,敬请读者批评指正。本丛书若能对读者了解并把握 POPs 研究的热点和前沿领域起到抛砖引玉作用,激发广大读者的研究兴趣,或讨论或争论其学术精髓,都是作者深感欣慰和至为期盼之处。



2015 年 1 月於北京

# 前 言

持久性有机物污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 所引起的环境污染问题是影响我国环境安全的重要因素。随着 2004 年 11 月《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》) 正式对我国生效, 我国面临履约及削减 POPs 的巨大挑战。缺乏对我国 POPs 生态风险评价的基础数据和 POPs 的基础研究相对薄弱是我国履约及控制 POPs 环境污染的最大障碍。最近几年, 随着国际公约的推动, 《斯德哥尔摩公约》POPs 候选物质以及相关物质的研究日益成为环境科学研究的焦点环境问题之一。

本书较系统地介绍了从 2009 年《斯德哥尔摩公约》缔约方大会第四次会议以来新增 POPs 的背景信息、分析方法、环境行为以及毒性毒理学效应等方面的研究进展, 以期为从事有机污染物环境分析、环境监测、环境管理和其他相关人员提供参考。

全书共 8 章。第 1 章简述了有关 POPs 的《斯德哥尔摩公约》的相关背景, 展望了未来有关新型有机污染物的研究热点问题, 由王亚韡研究员撰写。第 2 章概述了多溴二苯醚的基本特性、分析方法、环境行为以及毒性效应的研究进展, 并对目前研究热点进行了展望, 由朱娜丽博士撰写。第 3 章对全氟化合物 (PFASs) 的物化性质、异构体的分析方法、在不同环境介质中的赋存水平及特点, 以及对 PFASs 的污染控制技术和限制条款进行了简介, 由高燕博士撰写。第 4 章概述了短链氯化石蜡的物化性质、分析方法的研究进展, 并从环境水平及污染现状的角度出发, 集中介绍了短链氯化石蜡在不同环境介质中的归宿, 对未来的研究热点及方向进行了进一步的展望, 由曾力希教授撰写。第 5 章阐述了硫丹的基本物化性质, 环境赋存水平及在不同环境介质中的归宿, 系统总结了硫丹的毒理及毒性效应, 由杨瑞强博士撰写。第 6 章和第 7 章分别介绍了六溴环十二烷和六氯丁二烯的分析方法、环境赋存、生物累积、毒性效应等相关信息及研究进展, 由张海燕博士撰写。第 8 章集中介绍了得克隆的结构特点、物化性质、在不同环境中的赋存及生物累积等研究进展, 并对我国典型地区得克隆的风险评估进行了总结, 由王亚韡研究员撰写。

本书涉及的若干研究内容得到科技部“973”计划项目、国家自然科学基金委员会国家杰出青年科学基金项目的大力支持, 在此表示感谢!

作 者

2017 年秋

# 目 录

丛书序

前言

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 第1章 引言 .....                         | 1  |
| 1.1 新型有机污染物的持久性 .....                | 4  |
| 1.2 新型有机污染物的生物富集性/放大性 .....          | 8  |
| 1.3 新型有机污染物的长距离迁移能力 .....            | 9  |
| 1.4 中国《国家实施计划》 .....                 | 14 |
| 1.5 未来研究的重点 .....                    | 14 |
| 参考文献 .....                           | 16 |
| 第2章 多溴二苯醚 (PBDEs) 研究进展 .....         | 21 |
| 2.1 化学特性 .....                       | 22 |
| 2.2 环境来源 .....                       | 23 |
| 2.3 分析方法 .....                       | 25 |
| 2.3.1 样品前处理 .....                    | 25 |
| 2.3.2 填料及配制 .....                    | 27 |
| 2.3.3 仪器分析 .....                     | 30 |
| 2.3.4 PBDEs 色谱分析应用实例——高分辨气质联用法 ..... | 37 |
| 2.4 环境归宿 .....                       | 45 |
| 2.4.1 持久性 .....                      | 46 |
| 2.4.2 远距离迁移能力 .....                  | 47 |
| 2.4.3 生物富集性 .....                    | 47 |
| 2.5 环境暴露 .....                       | 49 |
| 2.5.1 环境浓度水平和趋势 .....                | 49 |
| 2.5.2 人类接触 .....                     | 52 |
| 2.6 健康效应 .....                       | 55 |
| 2.6.1 水生生物毒性效应 .....                 | 55 |

|       |                          |     |
|-------|--------------------------|-----|
| 2.6.2 | 鸟类和哺乳动物的毒性效应 .....       | 56  |
| 2.6.3 | 其他生物毒性效应 .....           | 58  |
| 2.6.4 | 生物积累和生物放大作用 .....        | 58  |
| 2.7   | 十溴二苯醚的降解和脱溴作用 .....      | 59  |
| 2.8   | 总结 .....                 | 62  |
|       | 参考文献 .....               | 63  |
| 第3章   | 全氟化合物 (PFASs) 研究进展 ..... | 76  |
| 3.1   | PFASs 概述 .....           | 77  |
| 3.2   | PFASs 分析方法 .....         | 79  |
| 3.2.1 | 样品前处理方法 .....            | 79  |
| 3.2.2 | 仪器分析方法 .....             | 80  |
| 3.2.3 | 异构体分析方法 .....            | 80  |
| 3.3   | PFASs 的环境分布 .....        | 82  |
| 3.3.1 | 水体 .....                 | 82  |
| 3.3.2 | 沉积物 .....                | 84  |
| 3.3.3 | 土壤 .....                 | 86  |
| 3.3.4 | 大气 .....                 | 87  |
| 3.3.5 | 异构体环境分布 .....            | 89  |
| 3.4   | PFASs 的生物累积与毒性效应 .....   | 90  |
| 3.4.1 | 生物累积与生物放大 .....          | 90  |
| 3.4.2 | 毒理学研究 .....              | 92  |
| 3.5   | 人体 PFASs 暴露及健康风险 .....   | 94  |
| 3.5.1 | 人体暴露水平 .....             | 94  |
| 3.5.2 | 排泄与半衰期 .....             | 96  |
| 3.5.3 | 暴露量与暴露途径 .....           | 97  |
| 3.5.4 | 健康风险 .....               | 98  |
| 3.6   | 新型 PFASs 研究进展 .....      | 100 |
| 3.7   | PFASs 污染控制技术与限制条款 .....  | 102 |
| 3.7.1 | PFASs 污染控制技术 .....       | 102 |
| 3.7.2 | 国际上的控制与监管 .....          | 102 |
| 3.8   | 总结与展望 .....              | 103 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 参考文献                    | 103 |
| 第4章 短链氯化石蜡 (SCCPs) 研究进展 | 118 |
| 4.1 物理化学性质              | 119 |
| 4.2 来源、使用和释放            | 119 |
| 4.3 分析方法                | 120 |
| 4.3.1 样品前处理             | 121 |
| 4.3.2 仪器与定量分析           | 126 |
| 4.4 环境水平及污染现状           | 133 |
| 4.4.1 空气                | 133 |
| 4.4.2 表层水、河水和湖水         | 134 |
| 4.4.3 污水处理厂污水           | 134 |
| 4.4.4 土壤、底泥以及沉积物        | 135 |
| 4.4.5 生物体               | 136 |
| 4.4.6 人体母乳、食品、灰尘等其他环境介质 | 137 |
| 4.5 环境影响                | 138 |
| 4.5.1 持久性               | 138 |
| 4.5.2 生物富集能力            | 139 |
| 4.5.3 远距离环境迁移潜力         | 140 |
| 4.5.4 毒性效应              | 141 |
| 4.6 研究案例                | 142 |
| 4.6.1 材料和方法             | 142 |
| 4.6.2 结果与讨论             | 144 |
| 4.6.3 小结                | 155 |
| 4.7 总结                  | 155 |
| 参考文献                    | 156 |
| 第5章 硫丹研究进展              | 164 |
| 5.1 硫丹概述                | 164 |
| 5.2 环境样品前处理及分析技术        | 166 |
| 5.2.1 样品前处理             | 167 |
| 5.2.2 仪器分析技术            | 169 |
| 5.3 硫丹的环境浓度及归趋行为        | 170 |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 5.3.1 我国硫丹的使用和排放清单 .....          | 170 |
| 5.3.2 硫丹的排放与残留清单 .....            | 172 |
| 5.3.3 我国大气和土壤中硫丹浓度水平和分布 .....     | 173 |
| 5.3.4 硫丹的环境归趋行为 .....             | 175 |
| 5.4 硫丹的毒理效应研究 .....               | 184 |
| 5.4.1 对生物的危害影响 .....              | 184 |
| 5.4.2 对人类健康的影响 .....              | 187 |
| 5.5 硫丹使用的限制公约 .....               | 188 |
| 参考文献 .....                        | 189 |
| 第 6 章 六溴环十二烷 (HBCDs) 研究进展 .....   | 198 |
| 6.1 HBCDs 的结构特点、物理化学性质及毒性效应 ..... | 198 |
| 6.1.1 结构特点 .....                  | 198 |
| 6.1.2 物理化学性质 .....                | 199 |
| 6.1.3 毒性效应 .....                  | 200 |
| 6.2 HBCDs 的生产和使用 .....            | 201 |
| 6.3 HBCDs 污染的来源 .....             | 202 |
| 6.3.1 环境中 HBCDs 的污染源 .....        | 202 |
| 6.3.2 人体中 HBCDs 的污染源 .....        | 203 |
| 6.4 HBCDs 的环境行为 .....             | 204 |
| 6.4.1 在空气中的环境行为 .....             | 204 |
| 6.4.2 在生物体中的环境行为 .....            | 205 |
| 6.4.3 在水和底泥中的环境行为 .....           | 206 |
| 6.5 HBCDs 的分析方法 .....             | 207 |
| 6.5.1 样品前处理方法 .....               | 207 |
| 6.5.2 仪器分析技术 .....                | 210 |
| 6.6 环境中 HBCDs 的赋存状况 .....         | 214 |
| 6.6.1 在大气中的分布 .....               | 214 |
| 6.6.2 在水、沉积物、污泥以及土壤中的分布 .....     | 216 |
| 6.6.3 生物态环境介质中 HBCDs 的分布 .....    | 217 |
| 6.6.4 HBCDs 污染的空间变化趋势 .....       | 218 |
| 6.6.5 HBCDs 污染的时间变化趋势 .....       | 219 |



|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 6.7 总结 .....                        | 220 |
| 参考文献 .....                          | 221 |
| 第 7 章 六氯丁二烯 (HCBd) 研究进展 .....       | 233 |
| 7.1 HCBd 的结构特点、物理化学性质及毒性效应 .....    | 233 |
| 7.1.1 结构特点及物理化学性质 .....             | 233 |
| 7.1.2 毒性效应 .....                    | 234 |
| 7.2 HCBd 的生产、使用及污染来源 .....          | 234 |
| 7.3 HCBd 的环境行为 .....                | 236 |
| 7.3.1 在空气中的环境行为 .....               | 236 |
| 7.3.2 在生物中的环境行为 .....               | 236 |
| 7.3.3 在水和沉积物以及土壤中的环境行为 .....        | 237 |
| 7.4 HCBd 的分析方法 .....                | 238 |
| 7.5 我国环境中 HCBd 的赋存状况 .....          | 240 |
| 7.6 人体暴露 HCBd 风险评估 .....            | 243 |
| 7.7 土壤中 HCBd 赋存及风险评估实例 .....        | 244 |
| 7.7.1 样品采集与预处理 .....                | 244 |
| 7.7.2 样品前处理与仪器分析 .....              | 245 |
| 7.7.3 质量控制与质量保证 .....               | 245 |
| 7.7.4 江苏一化工厂厂区及周边土壤中污染水平与分布特征 ..... | 246 |
| 7.7.5 化工厂厂区土壤中 HCBd 的风险评估 .....     | 247 |
| 7.8 控制措施 .....                      | 249 |
| 7.9 研究展望 .....                      | 250 |
| 参考文献 .....                          | 250 |
| 第 8 章 得克隆 (DP) 及其类似物 .....          | 256 |
| 8.1 概述 .....                        | 256 |
| 8.2 得克隆及其类似物的生产、使用以及限制情况 .....      | 258 |
| 8.2.1 得克隆在国内外的生产、使用情况 .....         | 258 |
| 8.2.2 得克隆在国内外的限制情况 .....            | 259 |
| 8.3 得克隆的 POPs 特性 .....              | 259 |
| 8.3.1 得克隆的持久性 .....                 | 259 |
| 8.3.2 得克隆的长距离迁移能力 .....             | 260 |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 8.3.3 得克隆的生物富集性 .....               | 261 |
| 8.3.4 得克隆的毒性 .....                  | 269 |
| 8.3.5 得克隆的环境转化 .....                | 270 |
| 8.3.6 小结 .....                      | 271 |
| 8.4 我国与世界各地环境及人体中得克隆浓度分布 .....      | 272 |
| 8.4.1 生产地周边环境得克隆浓度分布 .....          | 272 |
| 8.4.2 电子垃圾拆解地得克隆环境浓度分布 .....        | 272 |
| 8.4.3 在污染源以外地区 DP 浓度分布 .....        | 273 |
| 8.4.4 世界及我国不同区域人体中得克隆浓度分布 .....     | 274 |
| 8.5 我国典型地区得克隆的风险简介 .....            | 275 |
| 8.5.1 得克隆环境风险概述 .....               | 275 |
| 8.5.2 工厂周边地区得克隆环境风险 .....           | 277 |
| 8.6 研究案例——职业暴露人群血液和头发中得克隆浓度水平 ..... | 277 |
| 8.6.1 材料与方法 .....                   | 277 |
| 8.6.2 结果与讨论 .....                   | 280 |
| 8.6.3 小结 .....                      | 286 |
| 参考文献 .....                          | 286 |
| 附录 缩略语 (英汉对照) .....                 | 294 |
| 索引 .....                            | 298 |
| 彩图 .....                            |     |

# 第1章 引言

## 本章导读

- 简述有关 POPs 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》)有关背景,阐释 POPs 的四大特点以及公约运行机制。
- 简述《中华人民共和国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》(以下简称《国家实施计划》)。
- 展望未来有关新型有机污染物的研究热点。

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)是指在环境中难降解、高脂溶性、可以在食物链中富集放大,且能够通过各种传输途径而进行全球迁移的半挥发性且毒性极大的污染物。由于其污染的严重性和复杂性远超过常规污染物,最近数十年已成为环境科学研究的热点。POPs 由于具有“三致”(致畸、致癌、致突变)效应,并且其危害具有隐蔽性和突发性的特点,一旦发生重大污染事件,将会产生灾难性后果甚至会持续危害几代人。

最近一百年来,国际上环境保护经历了从常规大气和水污染[如氮氧化物、粉尘、化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD)]治理、重金属污染控制到 POPs 削减与控制的历程。2001年,联合国环境规划署通过了旨在保护全球人类免受持久性有机污染物危害的《斯德哥尔摩公约》。目前已经有包括我国在内的 179 个国家或地区加入了该公约,从缔约方数量上不仅能看出《斯德哥尔摩公约》的国际影响力,同时也能看出全世界对于 POPs 污染的重视。该公约规定的 12 种 POPs 如艾氏剂、氯丹、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯苯、多氯联苯、灭蚁灵、毒杀芬、多氯代二苯并-对-二噁英、多氯代二苯并呋喃被称为“肮脏的一打”(dirty dozen)而受到了各缔约方的严格控制与削减。在《斯德哥尔摩公约》的推动下,国际上有关 POPs 的相关研究逐步深入,已成为环境科学研究中最受人们关注的热点领域之一。

《斯德哥尔摩公约》新增列或拟增列及国际学术界高度关注的有机污染物通常称为新型 POPs。联合国环境规划署《全球化学品展望》(2012 年发布)指出,