

博士文库

分子识别作用下 环境内分泌干扰物 光降解及机制

PHOTODEGRADATION AND MECHANISM OF
ENVIRONMENTAL ENDOCRINE DISRUPTORS
BASED ON MOLECULAR RECOGNITION

王光辉 著

中国环境科学出版社

分子识别作用下 环境内分泌干扰物 光降解及机制

王 颖¹, 王 颖², 王 颖³, 王 颖⁴, 王 颖⁵, 王 颖⁶, 王 颖⁷, 王 颖⁸, 王 颖⁹, 王 颖¹⁰
1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100029; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100029; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100029; 4. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100029; 5. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100029; 6. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100029; 7. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100029; 8. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100029; 9. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100029; 10. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100029

王 颖 著

国家自然科学基金项目(40861017)

东华理工大学环境工程重点学科建设项目资助

分子识别作用下环境内 分泌干扰物光降解及机制

王光辉 著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

分子识别作用下环境内分泌干扰物光降解及机制/王光辉
著. —北京: 中国环境科学出版社, 2011.3

(博士文库)

ISBN 978-7-5111-0499-1

I. ①分… II. ①王… III. ①化学污染物—光降解—
研究 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 023739 号

责任编辑 黄晓燕
文字编辑 王天一
责任校对 扣志红
封面设计 玄石至上

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
联系电话: 010-67112735
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2011 年 3 月第 1 版
印 次 2011 年 3 月第 1 次印刷
开 本 880×1230 1/32
印 张 6.25
字 数 180 千字
定 价 30.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载，侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

前 言

环境内分泌干扰物（也称为环境雌激素或环境荷尔蒙）是一类外源性化合物，对人体可导致各种机能障碍，如生殖障碍、发育异常、某些免疫系统和神经系统的疾病。近年来已引起学术界和公众的极大关注，相关的研究工作每年在国际性的著名杂志如“Nature”“Science”“Environmental Science and Technology”“Environmental Health Perspectives”上都有许多研究成果发表。我国“十五”863计划中把环境内分泌干扰物的风险评估和控制列入环境污染防治技术主题当中。这类化学品的处理问题是目前环境化学领域中的重要研究方向。在污染控制的化学方法和技术当中，光化学方法已成为各国环境工作者推崇的新技术，将光化学氧化技术和超分子识别技术有机结合在针对环境有机污染处理方面是一种新的尝试。本书在介绍研究 β -环糊精对双酚类环境内分泌干扰物分子识别行为的基础上，阐明了双酚类环境内分泌干扰物在分子识别作用下的光降解行为，揭示了相关的作用机制，可为环境中有毒、有害有机污染物的高效、安全处理开辟一条新的途径。

本书分为7章，第1章对环境内分泌干扰物的研究进展、二氧化钛光催化技术及超分子化学中的分子识别技术作了总体上的概述；第2章介绍了超分子体系中 β -环糊精对双酚类内分泌干扰物分子识别作用的表征方法；第3章介绍了超分子体系中分子识别作用的计算机模拟技术；第4章介绍了分子识别作用下双酚类环境内分泌干扰物在二氧化钛表面的界面行为；第5章介绍了双酚类环境内分泌干扰物在二氧化钛非均相体系中的光催化降解行为；第6章介绍了双酚类环境内分泌干扰物在均相体系中的紫外光降解行为；第7章介绍了双酚类环境内分泌干扰物在分子识别作用下的光降解反

应过程及相关作用机制。除文献综述外，其余部分是著者本人工作所获得的研究结果。但由于水平有限，这些结果还只是初步的和不完美的，一些认识和结论会受到现阶段的研究结果和知识水平的限制，可能存在诸多偏颇与不妥之处，敬请读者批评指正。

在本工作研究和本书写作过程中，参考了大量国内外有关文献并在书中引用，在此向这些文献的作者表示感谢。

本工作得到了国家自然科学基金项目（20177017）的大力支持，本书的出版得到了国家自然科学基金项目（40861017）和东华理工大学环境工程重点学科建设项目的资助，在此一并深致谢意。

摘 要

环境内分泌干扰物 (Environmental Endocrine Disruptors, EEDs), 也称为环境雌激素 (Environmental Estrogens) 或环境荷尔蒙 (Environmental Hormones) 是一类外源性化合物, 进入机体后, 干扰体内正常分泌物质的合成、释放、运转、代谢、结合等过程并具有激活或抑制内分泌系统功能, 从而破坏其维持机体稳定性和调控作用的物质。环境内分泌干扰物对人体可导致各种机能障碍, 如生殖障碍、发育异常、某些免疫系统和神经系统的疾病, 近年来已引起学术界和公众的极大关注。环境内分泌干扰物的来源及其迁移、转化与归宿是环境化学领域中研究热点, 这类化学品的环境化学行为及处理是目前两个重要的研究方向。

本书选用了有代表性的环境内分泌干扰物——双酚类物质 (双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C、双酚 Z) 作为研究对象, 首次研究它们在分子识别作用下的光降解行为及相关机制。研究成果可为其他环境内分泌干扰物和持久性难降解有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 的光降解处理研究提供一些理论上的依据。分子识别作用所涉及的主体化合物为 β -环糊精 (β -CD)、 α -环糊精 (α -CD)、 γ -环糊精 (γ -CD), 采用 250W 金属卤化物灯 ($\lambda \geq 365$ nm)、30W 紫外灯 ($\lambda = 254$ nm) 为光源。光化学反应实验分别在自制的光催化反应装置及简易的紫外光反应装置中进行, 不同间隔时间取样, 采用高效液相色谱法检测环境内分泌干扰物在光降解过程中的浓度变化, 并分析表观反应动力学。鉴定了双酚类物质在分子识别作用下的光降解产物, 推测出双酚类物质在分子识别作用下的光降解反应过程, 提出相关的作用机制。

以下为本书的主要研究内容、结果与结论。

1. 运用紫外光谱、红外光谱、荧光光谱研究了超分子体系中 β -CD对双酚A、双酚E、双酚F、双酚C、双酚Z的分子识别行为,紫外光谱结果表明分子识别后的双酚A、双酚E、双酚F、双酚C、双酚Z的紫外吸收随着 β -CD浓度的增大而增大,且最大吸收波长发生2~3 nm的偏移;红外光谱结果表明分子识别后双酚A和双酚E的一些特征吸收峰被不同程度地掩盖,且吸收峰的位置也发生相应的偏移;荧光光谱结果表明分子识别后的双酚A、双酚E、双酚F、双酚C、双酚Z的荧光强度明显随着 β -CD浓度的增大而增强,根据改进的Benesi-Hildebrand方程,计算得出 β -CD可分别与双酚A、双酚E、双酚F、双酚C、双酚Z形成1:1稳定的包结物,其形成常数分别为: $1.84 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $7.82 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $6.32 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $4.94 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $5.94 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;双酚A及包结物的H核磁数据表明,双酚A是从 β -CD的大口端进入 β -CD空腔。

2. 利用计算机对超分子体系中双酚类物质的识别行为进行了分子模拟研究,研究结果表明双酚类物质在空间结构上属于非平面构型,即这类物质的两个苯环不在同一平面,而且这类物质只能部分进入 β -CD空腔,部分露在 β -CD空腔之外,这种包结构型会导致露在腔体之外的苯环容易受到一些活性氧自由基的进攻而逐步被氧化分解。另外,分子识别后双酚A的部分键变长,键能变弱,也说明分子识别后的双酚类物质更容易降解。

3. 研究了分子识别前后双酚A、双酚E、双酚F、双酚C在二氧化钛表面的吸附行为,结果表明, β -CD能不同程度地促进双酚A、双酚E、双酚F、双酚C在二氧化钛表面的吸附,分子识别前双酚A、双酚E、双酚F、双酚C在二氧化钛表面的吸附常数分别为 $1.09 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ 、 $4.28 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ 、 $2.88 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ 、 $1.61 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$,而分子识别后的吸附常数分别为: $1.51 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ 、 $7.20 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ 、 $5.92 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ 、 $2.28 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ 。

4. 研究了分子识别作用下的双酚A、双酚E、双酚F、双酚C在二氧化钛光催化体系中的光降解行为,光照反应时间0~1 h,并进行了动力学分析。考察了影响光降解的因素:双酚A、双酚E、

双酚 F、双酚 C 的初始浓度、CD 类型、 β -CD 浓度、pH、气体介质等。研究表明， β -CD 对双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C 的光催化降解都有一定的促进作用，而 α -CD、 γ -CD 表现出一定的抑制作用，对于 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C 光催化降解，当 β -CD 浓度分别为 $4.4\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.6\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时可以获得较高的反应速率，分子识别后的双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C 在 $\text{pH}=6.0$ 时光催化降解反应速率较高，底物的初始浓度越高，其光降解效率越低。光降解反应过程中氧的存在有利于光催化反应的进行。光催化降解过程中 β -CD 对双酚 A、双酚 E、双酚 F 的矿化有明显的影响，经过 2 h 的光催化反应，当没有分子识别作用时双酚 A、双酚 E、双酚 F 的矿化率分别只有 36.7%、23.45%、18.3%，而有 β -CD 分子识别作用时双酚 A、双酚 E、双酚 F 的矿化率可以分别达到 100%、61%、48.3%。双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C 分子识别前后的光降解反应符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学规律，双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C 的光降解反应的初始速率随着初始浓度的增大而增加。而且经过分子识别后的双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C 的光降解反应速率常数明显增大，分子识别前双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C 的光降解反应速率常数分别为 $0.350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $0.287 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $0.182 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $0.403 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ，而分子识别后的双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C 的光降解反应速率常数分别为 $0.831 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $0.682 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $0.600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $0.974 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

5. 研究了双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C、双酚 Z 在分子识别作用下的紫外光降解行为，结果表明 β -CD 在不同程度上促进双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C、双酚 Z 的紫外光降解， β -CD 浓度、CD 类型、pH、有机溶剂、底物的初始浓度、溶解氧都会影响光降解反应速率。双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C、双酚 Z 的紫外光降解反应符合一级反应动力学规律， β -CD 分子识别后的双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C、双酚 Z 的光降解反应速率常数可以分别

提高 11.9 倍、5.4 倍、2.3 倍、3.5 倍、8.9 倍，双酚 A 经过 50min 的光照，分子识别前的光降解效率为 53%，而分子识别后光降解效率为 99.5%，双酚 E、双酚 F、双酚 C 经过 60min 的紫外光照，分子识别前的光降解效率分别为 29.1%、25.8%、35.9%，而分子识别后的光降解效率分别为 83.5%、65.2%、86.0%，双酚 Z 经过 16min 的紫外光照，分子识别前的光降解效率为 25.2%，而分子识别后光降解效率为 97.4%。根据分子识别前后双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C、双酚 Z 光降解过程中电导率和 pH 的测定结果，可以说明 β -CD 能有效促进双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C、双酚 Z 的紫外光降解和矿化。

6. 鉴定了分子识别后双酚 A、双酚 E、双酚 Z 的紫外光降解产物和双酚 C 光催化降解产物，提出了相应的降解过程，结果表明分子识别后的双酚 A、双酚 E、双酚 Z 经过紫外辐照后，明显出现了一些羟基化的产物，而且出现的羟基化的产物要明显多于分子识别前，从而说明分子识别后的双酚 A、双酚 E、双酚 Z 的光氧化可以得到明显的促进，这种光氧化的促进主要是由于双酚 A、双酚 E、双酚 Z 在 β -CD 腔体内的部分包结物，从而使客体分子在空间上相对靠近 β -CD 的仲羟基，而这些仲羟基在紫外光照下可能被激活，产生羟基自由基去攻击部分露在 CD 腔体外的客体分子，从而导致促进双酚 A、双酚 E、双酚 Z 的光氧化。而分子识别后的双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C 在二氧化钛光催化体系中的矿化促进主要是由于 β -CD 能促进双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 C 在二氧化钛表面的吸附，从而使得被 β -CD 浓集在二氧化钛表面的客体受来自二氧化钛光照激发而产生的羟基自由基的攻击下而被逐渐分解直到最后矿化。客体分子的非平面空间构型及在 CD 空腔内部分的包结状态有利于客体分子的光降解，另外客体分子的尺寸与极性也将影响主客体分子间的分子识别作用，进而影响客体分子在 CD 内的光降解。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 环境内分泌干扰物的研究进展	1
1.2 二氧化钛光催化技术研究概况	20
1.3 超分子化学研究概况	26
1.4 研究目的与内容	29
1.5 实验研究的创新性及重要意义	31
第 2 章 超分子体系中环境内分泌干扰物的分子识别表征	32
2.1 引言	32
2.2 实验部分	35
2.3 结果与讨论	36
2.4 小结	49
第 3 章 超分子体系中分子识别作用的计算机模拟	51
3.1 引言	51
3.2 实验部分	53
3.3 结果与讨论	55
3.4 小结	67
第 4 章 分子识别作用下环境内分泌干扰物的界面行为	68
4.1 引言	68
4.2 实验部分	70
4.3 结果与讨论	73

4.4 小结.....	79
第 5 章 分子识别作用下环境内分泌干扰物的光催化降解.....	81
5.1 引言.....	81
5.2 实验部分.....	82
5.3 结果与讨论.....	86
5.4 小结.....	105
第 6 章 分子识别作用下环境内分泌干扰物的紫外光降解.....	106
6.1 引言.....	106
6.2 实验部分.....	108
6.3 结果与讨论.....	109
6.4 小结.....	135
第 7 章 分子识别作用下内分泌干扰物的光降解反应 过程及机制.....	137
7.1 引言.....	137
7.2 实验部分.....	139
7.3 结果与讨论.....	140
7.4 小结.....	157
总结.....	158
参考文献.....	159
致谢.....	181

Contents

Chapter 1 General introduction	1
1.1 Research process of environmental endocrine disruptors	1
1.2 Research generalization on TiO ₂ photocatalysis technology....	20
1.3 Research generalization on supramolecular chemistry	26
1.4 Research purpose and content.....	29
1.5 Innovations and significance of the present research.....	31
Chapter 2 Characterization on molecular recognition for environmental endocrine disruptors in supramolecular system	32
2.1 Introduction.....	32
2.2 Experimental section.....	35
2.3 Results and discussion.....	36
2.4 Brief summary.....	49
Chapter 3 Computer simulation on molecular recognition interaction in supramolecular system	51
3.1 Introduction.....	51
3.2 Experimental section.....	53
3.3 Results and discussion.....	55
3.4 Brief summary.....	67
Chapter 4 Interface behavior of environmental endocrine disruptors based on molecular recognition interaction	68
4.1 Introduction.....	68

4.2 Experimental section.....	70
4.3 Results and discussion.....	73
4.4 Brief summary.....	79
Chapter 5 Photocatalytic degradation of environmental endocrine disruptors based on molecular recognition interaction.....	81
5.1 Introduction.....	81
5.2 Experimental section.....	82
5.3 Results and discussion.....	86
5.4 Brief summary.....	105
Chapter 6 UV photodegradation of environmental endocrine disruptors based on molecular recognition interaction.....	106
6.1 Introduction.....	106
6.2 Experimental section.....	108
6.3 Results and discussion.....	109
6.4 Brief summary.....	135
Chapter 7 Photodegradation reaction pathway and mechanism of environmental endocrine disruptors based on molecular recognition interaction.....	137
7.1 Introduction.....	137
7.2 Experimental section.....	139
7.3 Results and discussion.....	140
7.4 Brief summary.....	157
Conclusions.....	158
References.....	159
Acknowledgements.....	181

第 1 章

绪 论

1.1 环境内分泌干扰物的研究进展

环境内分泌干扰物 (Environmental Endocrine Disrupters, EEDs), 也称为环境雌激素 (Environmental Estrogens) 或环境荷尔蒙 (Environmental Hormones) 是一类外源性化合物, 进入机体后, 干扰体内正常分泌物质的合成、释放、运转、代谢、结合等过程并具有激活或抑制内分泌系统功能, 从而破坏其维持机体稳定性和调控作用的物质。环境内分泌干扰物对人体可导致各种机能障碍, 如生殖障碍、发育异常、某些免疫系统和神经系统的疾病, 近年来已引起学术界和公众的极大关注, 目前西方国家将环境内分泌干扰问题与臭氧层破坏及温室效应相提并论^[1], 在美国环保局提出战略研究计划中, 有 6 个高优先等级项目, 其中一个为内分泌干扰物的研究, 急需解决的关键问题之一是环境中这类化学品的主要来源和其迁移、转化与归宿^[2]。世界卫生组织 (WHO)、经合组织 (OECD)、

联合国协同化学品安全国际规划署 (IPCS)、国际纯化学与应用化学会 (IUPAC)、野生动物基金会 (WWF)、欧美各国、日本等相继开展了这方面的工作, 相关的研究工作每年在国际性的著名杂志如 “Nature” “Science” “ES & T” “Environmental Health perspectives” 上都有许多研究成果发表^[3-7]。我国 “十五” 863 计划中已把环境内分泌干扰物的风险评估和控制列入环境污染防治技术主题当中。

1.1.1 环境内分泌干扰物问题的由来

早在 20 世纪 30 年代, Cook 和 Dodds 等人在英国的 “Nature” 上发表过两篇有关合成雌激素的论文^[8-9], 之后人们就已经开始使用雌激素以防止流产和促进胚胎发育, 几十年后才发现服药女性易患乳腺癌, 其子女易患生殖系统癌症。40 年代, 人们开始注意到植物雌激素的生态影响, 发现白三叶植株含有香豆素衍生物等环境雌激素导致绵羊的不孕率及生殖系统疾病发病率上升^[10], 干旱夏季的草本植物所含的植物激素使鹌鹑及白脚鼠的种群数量明显下降^[11-12]。60 年代《寂静的春天》(Silent Spring) 一书在美国出版, 人们开始关注杀虫剂对自然界的影 响, 在美国曾经有 80% 的雕类失去生育能力, 鸟蛋蛋皮软化, 并在上述鸟体中检测出高浓度的杀虫剂^[13]。70 年代, 在英国, 人们在一种叫欧洲石斑鱼的鲤鱼科鱼的体内发现了同时具有精巢和卵巢的雌雄同体的鱼, 后经调查发现, 当时有五处污水处理设施将水排入这条河流。80 年代, 美国佛罗里达阿泼普卡湖附近的化学工厂发生了含有农药二氯二苯三氯乙烷 (DDT) 的混合物泄漏的事故, 当时, 湖水被污染, 90% 的短吻鳄死亡, 并且残存下来的雄鳄的阴茎长度只有正常的 75%, 体内睾丸酮含量显著下降, 雌鳄的子宫及卵泡异常, 在其蛋黄里检出含有 DDT 和 DDE^[14]。同样在日本北九州市小仓北区有一个叫 “山田绿地” 的自然公园, 1995 年、1996 年连续两年, 人们发现了多于 4 条腿的畸形蛙, 后来通过检查发现山田绿地的雄蛙体内同样具有同佛罗里达短吻鳄一样的农药 DDT。以上的种种迹象表明, 人和动物赖以生存的环境正在不断遭受内分泌干扰物的侵袭, 1996 年高尔蓬博士所著《我们

被盗窃的未来》(Our Stolen Future)在美国出版,该书总结了世界各国学者对于环境荷尔蒙物质的研究成果,被看做是绿色经典《寂静的春天》的续篇,成为环境内分泌干扰物研究的里程碑,它在很大程度上推动了欧洲、美国、日本等发达国家对环境内分泌干扰问题的研究。

1.1.2 环境内分泌干扰物的种类、危害及污染现状

1.1.2.1 环境内分泌干扰物的种类

有关环境中的内分泌干扰物国内外学者曾有过许多评述^[15-19],概括起来可以把内分泌干扰物分为以下几类:

(1) 农用化学品类

这类化学品主要来自于对除草剂、杀虫剂、杀真菌剂、熏蒸剂的使用。

除草剂: 2,4,5-三氯苯氧基乙酸(2,4,5-涕)、2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-滴)、杀草强、双甲醚、莠去津、草不绿、西玛津、除草醚、赛克津、氟乐灵、甲苄腺苷、杜邦 326、氟甲吡啶氧酚丙酸丁酯、五氯苯酚。

杀虫剂: 六氯环己烷、乙基对硫磷、西维因、氯丹、氧化氯丹、反式-九氯、滴滴涕、滴滴伊和滴滴滴、三氯杀螨醇、艾氏剂、异狄氏剂、狄氏剂、硫丹、七氯、环氧七氯、马拉硫磷、乙基对硫磷、灭索威、甲氧滴滴涕、灭蚁灵、毒杀芬、涕灭威、苯来特、开蓬、氯氰菊酯、亚尔发菊酯、速灭菊酯、氯菊酯、呋喃丹、二溴氯丙烷。

灭菌剂: 苯菌灵、多菌灵、六氯苯、五氯苯酚、烯菌酮、代森锌、硫脲乙烯、福美锌、代森锌锰、代森联、嘧啶甲醇族、亚乙基双二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸锌。

(2) 工业化学品类

树脂原料: 烷基酚、壬基酚、辛基酚、苯乙烯、双酚 A、聚氯乙烯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二乙酯、双(2-乙基己基)己二酸盐、丁基邻苯二甲酸酯、双(2-乙基己基)邻苯二甲酸盐。这类物