



多氯联苯对环境的污染及其危害

武汉医学院环境卫生学教研室

多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls 或 Polychlorobiphenyls, 简称 PCB's 或 PCB) 是一组由一些氯置换联苯分子中的氢原子而成的化合物。其商品名可简化, 如 Aroclor(美)、Phenclor(法)、Colphen(西德)、Kanechlor(日本)、Fenclor(意)、Sovol(苏)。在美国, 还使用号码数字命名各种多氯联苯的名称, 即头两个数字代表分子的类型, 如 12 表示氯代联苯、25 或 44 表示氯代联苯与氯代三联苯的混合物、54 表示氯代三联苯。后两个数字为氯的百分含量。因此, Aroclor 1242, 即表明是一种含 42% 氯的氯代联苯。

多氯联苯是一组稳定的有机物质, 稳定程度随氯原子的增加而提高, 例如当多氯联苯分子中含有 4 个以上氯原子时, 则在常温下不能燃烧或氧化。而且, 它还随含氯原子的多少, 可能为液状、水溶液或树脂状。它能耐酸、耐碱、耐腐蚀、难溶于水, 而易溶于脂肪和烃类溶剂中。基于多氯联苯的稳定性、绝缘性、不燃性及耐热性, 而广泛应用于工业上, 例如用作变压器、电容器等电器设备的绝缘油和热载体, 用作塑料及橡胶的软化剂, 以及作为油漆、油墨、无碳纸等的添加剂。

一、多氯联苯对环境的污染

PCB 可随同工业废水及生活污水进入江河、湖泊中。在重污染的水体中, PCB 的浓度可以大大超过它的溶解度好几倍, 一般高达 500 毫微克/升, 中等污染的河流可为 50 毫微克/升, 在非污染的河流中可少于 0.5 毫微克/升。更为严重的是多氯联苯对海洋环境的污染, 其污染来源主要是由于人类任意倾废的多氯联苯制品及肆意排放含多氯联苯的废水与废渣而造成。

主席先生:

我国是一个发展中的社会主义国家, 经济和技术都比较落后, 环境保护工作还缺乏经验。当前, 我国人民正在以华主席为首的党中央领导下, 为在本世纪末实现农业、工业、国防和科学技术现代化而努力奋斗。在经济发展过程中, 我们要为消除污染、保护环境, 作不懈的努力。我们愿意向各国学习一切好经验。

中国代表团将一如既往, 与各国代表一起, 共同努力, 使这次会议取得积极成果。

谢谢主席先生。

多氯联苯在海水中的分布,一般是沿岸水域较高,远洋中较低,而且各海区的浓度差别极大,见表1。

表1 海水中的 PCB

海 区	PCB 浓度(微克/升)
美国东北部海岸	0.05—4.15
美国 Escambia 湾	0.1—275
北大西洋	0.01—0.20
太平洋	0.001

表2 浮游生物中的 PCB (湿重)

海 区	PCB 浓度(微克/公斤)
南大西洋	200*
北大西洋	200*
美国加利福尼亚州沿海	100—1300
芬兰 Turku 群岛	190*
Clyde 河口	80—2200

* 系平均值

在海洋浮游生物中发现有 PCB (表2) 是具有重要意义的,因为它们可以通过鱼或其它水生物的摄食,而使 PCB 进入到食物链或食物网中。据报导,浮游生物中的 PCB 含量,与浮游生物在海中的位置有关,即海表层所采集的浮游生物,其 PCB 含量通常较深层的浮游生物为低;而浮游生物种群的组成对 PCB 含量的影响则较小。在浮游生物中, PCB 与总 DDT 的比率是相当高的(通常大于 30),而海鱼、海鸟的比率则较小(通常低于 5),这种差异的机理至今是不清楚的,但是由此可以说明, PCB 进入水生食物链中,浮游生物是一个重要环节。

多氯联苯在其它海生动物体内的含量也是相当高的,而且在脂肪较多的组织中,其含量更高,因而在肝脏内含量特高,见表3。

表3 海生动物体内的 PCB (湿重)

海 区	动物名称	PCB 浓度(微克/公斤)
北大西洋	飞鱼(整体)	1.4
	飞鱼肉	4
	海豚肉	10
	海豚肝	1100
	鲨肝	1200
丹麦海峡	鳕肉	2
	鳕肝	730
	虾	18
	红鱼肉	360
	红鱼肝	900
波罗的海	贻贝	30
	青鱼	270
佐治海岸	鳕肉	38
	鳕肝	2200
	虾	360
	红鱼肉	190
	红鱼肝	1500
太平洋	比目鱼肉	23

表4 Escambia 湾与 East 湾生物中 PCB 的含量 (ppm)

采 样 点	物 种	采 样 点
Escambia 湾		East 湾
未检出	Spartina	未检出
未检出	Zostera	未检出
0.49	Olive Nerite	未检出
未检出	Rangia	未检出
0.98	Panaacid 虾	痕 迹
6.90	兰蟹	0.46
3.00	鳃鱼	0.68
3.80	海鲶	0.58
10.00	Silverside	0.95
4.50	银鲈	0.48
1.50	沙海鲱	—
—	斑海鲱	0.12
1.80	石首鱼	痕 迹
1.60	大西洋黄姑鱼	痕 迹
1.30	Hogchoker	未检出
2.90	大西洋刀鱼	0.72

PCB 在食物链中有积累作用,这是与其有极高的稳定度和它们在脂肪中的高溶解度有关,但其积累的程度不一定按食物链的食性层次而增长。Nimmo 等人的资料(表4)作了有力的论

证,他们曾于同一天在 Escambia 湾和 East 湾捕集同种的生物(或具有相似食性层次的生物),通过各种生物体内 PCB 残留量的比较,发现生物体内 PCB 的含量与食性层次的高低并无密切的正相关关系,即表中的两种食肉鱼,沙海鲱和大西洋刀鱼,按理应有最高的残留量,然而具有最高残留量的却是捕食浮游生物的 Silverside。但是亦有人指出飞鱼虽然主要以浮游生物为饲料,但其体内 PCB 的含量却很低。

PCB 可在制造与加工过程中污染大气,或者由于工业或城市废物的焚化使大气遭受污染,亦可能由于被污染的土壤或含有 PCB 的污泥在干燥过程中挥发而进入大气中。土壤中亦可发现 PCB,尤其是在靠近生产电元件的工厂土壤中可高至 510 毫克/公斤(一般农业土壤中含量低于 1 毫克/公斤)。

关于 PCB 在环境中转移的问题,到目前为止,知道有限,但是有资料表明 PCB 在生态系统内的转移是与 DDE 一致的。

二、多氯联苯的危害

1. 对海洋生物的危害

多氯联苯对海洋浮游生物(特别是浮游植物)的影响是引人注目的,因为后者是海洋生物的主要能量来源。根据 1970—1972 年间大西洋生物体内 PCB 的调查,表明浮游生物的最高浓度可达百万分之数百的量级,这种水平对海洋生物是有影响的,因为有人在 100 毫微克/升 PCB 的条件下,就发现可以引起混合藻类的种属组成产生变化,并能影响藻类对营养物质的摄取。因此,目前浮游生物中的 PCB 水平是值得注意的动向。

PCB 对甲壳类动物如红虾 (*Penaeus duorarum*) 是比较敏感的,幼虾在 0.1 毫克/升的浓度中,48 小时内全部死亡,然而在 0.01 毫克/升条件下,则不引起死亡。浓度在 2.4—4.3 ppb 范围时,17—53 天内能杀死成虾。最近有报告认为接触 PCB 的红虾,在肝胰核中可出现各种大小的锥形晶体。PCB 对牡蛎 (*Crassostrea Virginica*) 也是有影响的,有人发现 0.1 毫克/升可以完全抑制牡蛎壳的生长,0.01 毫克/升能抑制 41%,0.001 毫克/升则仅能抑制 19%。有人还观察牡蛎在接触 5.0 ppb 的 Aroclor 1254 六个月时,发现结缔组织有白细胞的异常湿润,消化管远端上皮细胞发生萎缩及管腔扩大等变化。

PCB 对鱼的作用也是比较明显的。浓度为 5ppb 的水会使针鱼和石首鱼体内 PCB 含量超过 100ppm,并使近 50—60% 的鱼死亡。有人还观察到一种河口鱼 (Spot),接触 5.0ppb 两周(或更长的时间),其肝组织可出现脂肪性变化。

2. 对禽类的毒害

PCB 对禽类的毒害是比较严重的。一般说来 PCB 的毒性是随其氯的百分含量的增多而加强,而且大都较 DDT 与 DDE 的毒性为低。有人曾以野鸭、野鸡、北美鹌及日本鹌测定几种 Aroclors (1234—1264) 的 LC_{50} 值。结果表明日本鹌最不敏感, LC_{50} 为 2185—5000ppm;北美鹌最敏感,其 LC_{50} 值为 745—3000ppm。

有人以 400 和 800ppm 的 Aroclor 1254 饲养小鸡四星期,分别出现 50% 和 90% 的死亡率。亦有人用 400ppm 的 Aroclor 1260 饲养小鸡八星期,仅有 15% 的死亡率。另外还有报告,在用 Aroclor 1248, 10、50、100 和 150ppm 的饲料饲养小鸡时,发现在 34 天后,含量为 50 ppm 的小鸡有 50% 的死亡率。由此可见,PCB 对禽类的毒性不是随其剂量的增加而成比例地增强。Aroclor 对小鸡的作用之所以有这样大的变化,这可能与 Aroclor 不同的剂型、不同的鸡种有关。

有人还把 PCB 注入鸡卵内,发现小鸡不能孵出。现知 PCB 与 DDT 均能激活肝中的多功能氧化酶,使性激素的消耗增加,这可能改变人与其它动物的正常生理与生殖功能。同其它氯化烃化合物一样,它们也影响鸟类的繁殖,这是因为破坏了钙的代谢,生产薄壳卵,使鸟不能孵化。

3. 对哺乳动物的毒害

PCB 对哺乳动物 LD₅₀ 值测定的资料是比较少见的,但根据现有的资料表明,其急性毒性比 DDT 约低数倍。有报导家兔的 LD₅₀ 值为 8—11 克/公斤,小白鼠为 2 克/公斤,大白鼠为 4—11.3 克/公斤。有人以 100ppm 含量的 Aroclor 1242 或 1254 喂养大白鼠 15 个月未发现死亡,但是在 1000ppm 时,在 53 天内则全部死亡。

PCB 对几种动物所引起的病理变化如表 5 所示。有人在用 PCB 试验的鼯鼠和猴子的肝

表 5 几种动物的病理变化

处 理 方 法	物 动	肝	肾	心	其它可见变化
一次口服剂量: 69毫克(42%Cl)	豚鼠 猪 大白鼠 兔	小叶中有小脂肪滴,有轻度到中度的中心萎缩,少数动物有局部坏死	基本正常	无明显变化	肾上腺、脾和胰腺无明显变化
每日用量: 300毫克, 6天(65%Cl)	大白鼠	细胞肿胀,可见透明颗粒,多数动物在几天内死亡	—	—	—
每日用量: 50毫克, 6个月(65%Cl)	大白鼠	肿大(增重33%),胸浆内可见许多透明小体,在实验中有几个动物死亡	—	—	—
用含25、50及100ppm的饲料喂养15天(21—68%Cl)	大白鼠	肝重随PCB含氯量的增加而增加,在50ppm时增重量如下: Aroclor 1232增重10% 1242增重12% 1254增重14% 1268增重25%	—	—	—
Aroclor 1221: 用量为1和10毫克/公斤,28天; Aroclor 1254: 用量为1和10毫克/公斤,28天	兔	Aroclor 1254 10毫克/公斤剂量组增重	对重量无影响	对重量无影响	—

中,观察到组织的增生和透明变性。有人还将含有 300ppm PCB 的食物投于小恒河猴三个月,短时间后就见到脱毛、痤疮、浮肿、胃粘膜增厚和类似开始癌变的现象。

PCB 对肝微粒体酶有诱导作用,因为含氯较高的联苯化合物是效力最强的诱导剂。一定量的 PCB 使大鼠的戊巴比妥睡眠时间缩短,其程度随化合物氯化程度及在脂肪组织内的贮存量的增加而增加。

PCB 每天剂量为 10 毫克/公斤体重,对怀孕家兔的生殖系统不产生影响。然而对怀孕 1—28 天的家兔,给 Aroclor 1254 每天为 12.5 毫克/公斤体重以上的剂量时,会导致流产增加,母体死亡和死产。大鼠对 PCB 不太敏感,甚至当剂量到每天 100 毫克/公斤体重时尚未引起死胎和畸胎。

有报导 PCB 可使淋巴组织萎缩,引起免疫抑制作用。当以含有 Clophen A60 或 Aroclor 1260 50 毫克/公斤剂量的饲料喂养的豚鼠,给予破伤风毒素后,发现抗毒素效价和抗毒素产生细胞的数量与对照相比都较低,从而导致免疫球蛋白的明显减少。同样,含 50 毫克/公斤的膳

食水平,可使免疫动物的结核菌素的皮肤反应降低.另外,还有人发现,摄取含有 Kanechlor 400 饲料的大鼠的肺炎、肺与颅内脓肿的发病率增加,其原因是由于大鼠对感染的抵抗力降低所致.

4. 对人的危害

进入人体的 PCB 主要蓄积在脂肪组织及各种脏器中.鱼是人食入 PCB 的主要来源,所以渔民体内的 PCB 残留量往往较高.虽然目前人体内检出的多氯联苯残留量还不致对居民的发病率和死亡率有所影响,但长期少量的蓄积在人体组织器官中对健康有无影响,是否有致癌、致畸、致突变的可能性,都是值得引起注意的问题.

PCB 受害者的临床表现为皮疹及色素沉着、浮肿、无力及呕吐等,病人脂肪中的 PCB 含量为 13.1—75.5ppm.据报导,PCB 还可以通过胎盘进入胎儿体内使其中毒.此外,PCB 也可通过母乳进入婴儿体内.

综上所述,PCB 的毒性既与其氯的百分含量有关,也与动物摄入剂量的多少有关.但是最近有报告指出,PCB 的毒性与 PCB 制品中混入多氯二苯呋喃(PCDF)的含量及其制造过程的关系极大.国外报导了三种 PCB 制品,它们都含有约 60% 的氯,在化学组成上类似,但是分别在德国、法国和美国生产.这三种制品对小鸡的毒性有很大的不同,法国和德国制品比美国的 Aroclor 1260 毒得多.因此,有人根据这个报告提出,已往 PCB 的毒性测定结果应当进行重新估价.

参 考 资 料

- [1] 国家海洋局《海洋污染概况》编译组,海洋污染概况,石油化学工业出版社,1975.
- [2] 马连山译,卫生研究,6,75(1973).
- [3] Harvey, G. R., et al., J. Marine Res., 32, 103(1973).
- [4] Nimmo, D. R., et al., Arch. Environ. Contam. Toxicol., 3, 22(1975).
- [5] Linko, R. R., et al., Bull. Environ. Contam. Toxicol., 12, 733(1974).
- [6] Peakall, D. B., Residue Rev., 44, 1(1972).
- [7] Environmental Health Criteria 2, Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls, WHO, 1976.