

综述与专论

环境中的氯化二苯并二噁啉和 氯化二苯并呋喃

康 君 行 包 志 成

(中国科学院生态环境研究中心)

近年来,尤其是1976年7月10日在意大利Seveso发生了生产三氯酚工厂的爆炸事件(这次事故向环境中释放了大量的2,3,7,8-TCDD)以来,氯化二苯并二噁啉(Polychlorinated dibenzodioxin, PCDD)和氯化二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzofuran, PCDF)引起了世界各国环境科学家和人民的关注。PCDD和PCOF已成为众多环境科学家的研究课题,正在对它们的分析方法、毒性及其环境行为和效应进行广泛而深入的研究^[1]。本文旨在对PCDD和PCDF的毒性、结构、来源、污染及职业暴露和中国状况的估计作一介绍,以引起人们的注意。

一、结构与毒性

PCDDs和PCDFs系结构相近的两类三环芳香化合物,具有平面的结构,它们的一般结构式如图1所示。

由于每个氯原子可以占据八个取代位置中的任何一个,因此含有一定数目氯原子的

PCDD和PCDF可以有若干个异构体。理论上讲,PCDD总计可有75个异构体,PCDF共有135个异构体,如表1所示。

尚未对PCDD和PCDF的全部异构体的毒性进行系统的研究,但可以肯定这两类化合物的毒性明显地依赖于氯原子的取代数目和取代位置,即不同异构体的毒性差异是非常大的。表2列出了一些PCDD和PCDF异构体的毒性数据。

从表2可知,2,3,7,8-TCDD是迄今发现的毒性最高的化合物,因而受到关注,研究得也较深入。

用经典方法对75个PCDD和135个PCDF的异构体进行毒性研究的可能性是存在的,但这是不实际的,也是不可能的。因此人们致力于研究这两类化合物的致毒机理,揭示它们致毒作用的某些共性,建立结构-活性的关系。以用之确定应引起注意的化合物。基于一系列的PCDD可诱导 δ -氨基乙酰丙酸合成酶(δ -aminolevulinic acid synthetase ALAS)和芳香烃羟化酶(aryl hydrocarbon hydroxylase, AHH)的事实,W. F. Greelie和A. Poland^[4]认为:在四个平面环位(2,3,7,8)中的三个环位上被氯原子取代,并至少有一个未被取代环位的异构体是酶的诱导体,因而是有毒的。如果四个平面环位(2,3,7,8)全被取代,则毒性更烈。他

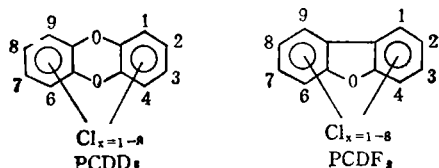


图1 PCDD和PCDF的结构

表 1 PCDD 和 PCDF 的可能的异构体数目^[2,3]

取代氯原子数	PCDD		异构体数	PCDF		
	分子式	分子量		分子式	分子量	异构体数
1	C ₁₂ H ₇ ClO ₂	218.0133	2	C ₁₂ H ₇ ClO	202.6397	4
2	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂	251.9744	10	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O	237.0848	16
3	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O ₂	286.2865	14	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O	271.5299	28
4	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	319.8965	22	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	305.975	38
5	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	353.8577	14	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	340.4201	28
6	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	387.9592	10	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	374.8652	16
7	C ₁₂ HCl ₇ O ₂	421.7799	2	C ₁₂ HCl ₇ O	409.3103	4
8	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	455.7410	1	C ₁₂ Cl ₈ O	443.7554	7
总 计			75			135

表 2 一些 PCDD 和 PCDF 异构体的口服 LD₅₀ 值 (μg/kg)^[2,3]

异 构 体	豚 鼠	小 鼠	大 鼠
PCDD			
2, 3	—	—	>1,000,000
2, 7	—	>2,000,000	>1,000,000
2, 8	>3000,000	847,000,000	>5,000,000
1, 3, 7	—	>15,000,000	>5,000,000
2, 3, 7	29,444	>3,000	>1,000,000
2, 3, 7, 8	0.6—2	114—284	22—45
1, 2, 3, 4	—	—	>1,000,000
1, 3, 6, 8	>15,000,000	>2,987,000	>10,000,000
1, 2, 3, 7, 8	3.1	337,5	—
1, 2, 4, 7, 8	1,125	>5,000	—
1, 2, 3, 4, 7, 8	72.5	825	—
1, 2, 3, 6, 7, 8	70—100	1250	—
1, 2, 3, 7, 8, 9	60—100	>1440	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8	>600	—	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9	—	>4,000,000	>1,000,000
PCDF			
2, 8	—	>15,000,000	>15,000,000
2, 4, 8	—	>15,000,000	>5,000,000
2, 3, 7, 8	5—10	>6000	>1000
2, 3, 4, 7, 8	<10	—	—
2, 3, 4, 6, 7, 8	120	—	—

们的这一假说与下述事实一致: O₈CDD 的环位全部被取代,没有未被取代的环位,所以它无毒,而 2, 3, 7, 8-T₄CDD 由于四个平面环位(2, 3, 7, 8)全部被取代,又有四个未被取代的环位,所以它的毒性最高。图 2 给出一些毒性最高的 PCDD 和 PCDF 的异构体。所有这些异构体的四个平面环位(2, 3, 7, 8)全部被氯原子取代,它们的 LD₅₀ 值在 1—120

μg/kg 之间^[6,7]。

二、来 源

1. 化工产品

PCDD 和 PCDF 作为杂质或生产过程中的副产品而存在于一些大量生产和使用的化工产品中,如五氯酚、除草剂 2, 4, 5-T 和 2, 4-D, 及多氯联苯(PCBS)等。PCDD 和

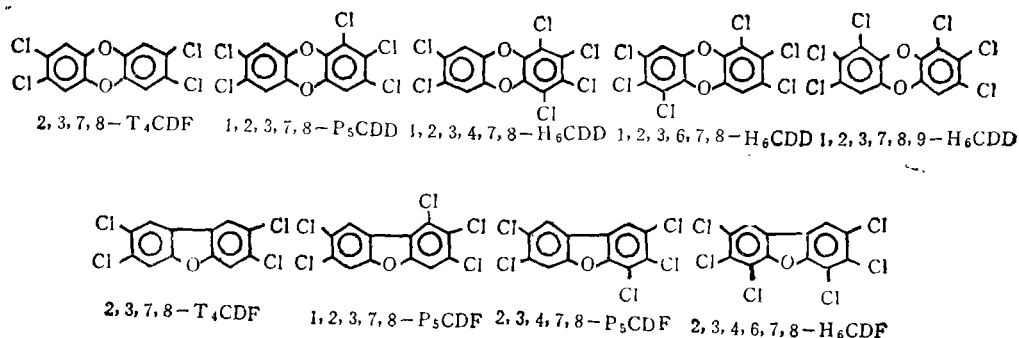


图 2 最毒的一些 PCDD 和 PCDF 的异构体

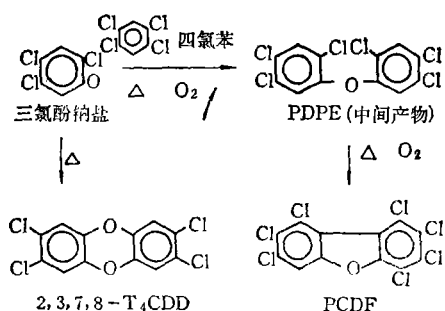


图 3 三氯酚生产中 PCDD 和 PCDF 的生成

PCDF 随着这些产品的使用进入环境。

(1) 氯酚 在氯酚的生产过程中, 发生如下的副反应, 而生成 PCDD 和 PCDF, 见图 3。

自三十年代以来氯酚做为杀虫剂, 杀(真)菌剂, 消毒剂, 防霉剂和防腐剂, 一直被

广泛地使用着。全世界的年产量约为 15 万吨, 我国年产一万多吨。在美国五氯酚的使用量占农药的第二位。2, 4, 6-三氯酚, 2, 3, 4, 6-四氯酚, 尤其是五氯酚(及其钠盐)主要用于木材防腐和保护(在美国约占 80%), 其次用于纸浆业, 皮革业、纺织业以及以氯酚做原料的其他化工业等。值得注意的是, 在我国南方大量的五氯酚用做灭灯螺剂。

由于氯酚的工业品中含有多种副产品和杂质, 主要包括其他的氯酚, 多氯苯氧酚, 氯苯, 二苯醚以及 PCDD 和 PCDF。工业氯酚中的 PCDD 和 PCDF 引起了环境科学家的注意。

H. R. Buser 等人报道了瑞士五氯酚工业品中的 PCDD 和 PCDF 的调查结果^[8]。根据分析结果将产品分为两组, 一组为

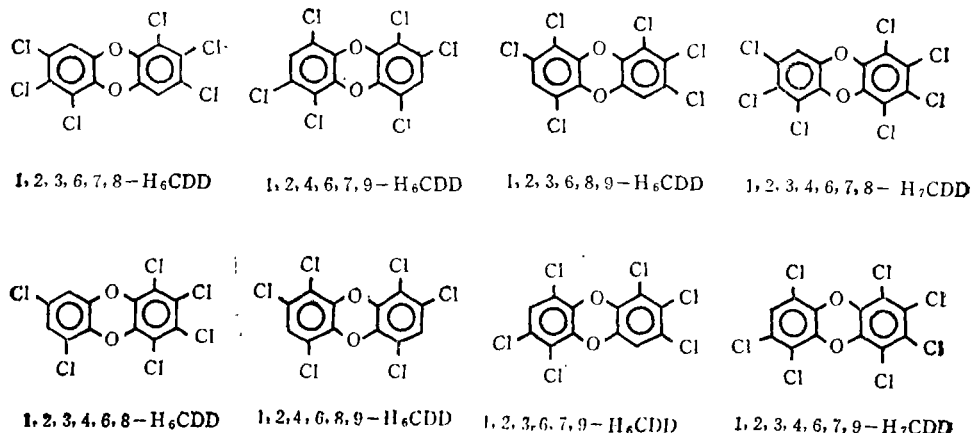


图 4 工业氯酚中的 PCDD 异构体

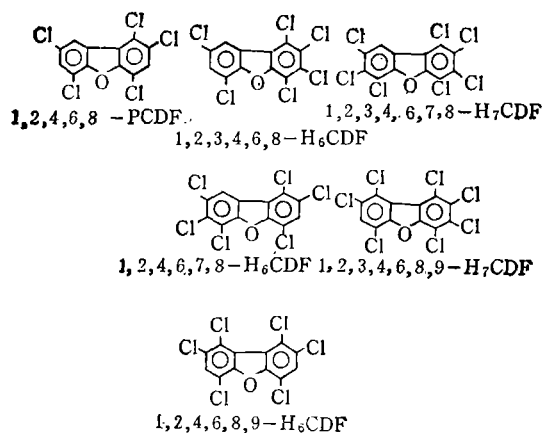
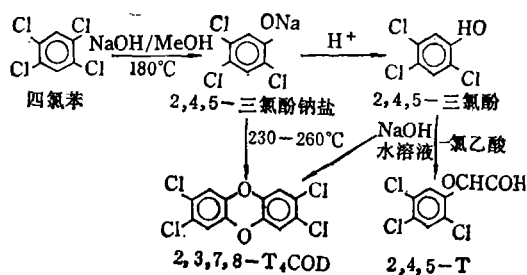


图 5 工业氯酚中的 PCDF 异构体

PCDD 和 PCDF 含量低的产品 ($H_6CDD < 1\text{ppm}$), 另一组为 PCDD 和 PCDF 含量高的产品 ($H_6CDD > 1\text{ppm}$)。第一组样品中的 PCDD 和 PCDF 的总量分别为 2—16 ppm 和 1—26 ppm; 第二组样品中它们的含量分别为 120—500ppm 和 85—570 ppm, 其中八氯的 CDD 和 CDF 达到 370ppm 和 300ppm。他们发现如样品中的 PCDD 含量高, PCDF 的含量也高, 同时大多数样品中这些杂质的含量有如下顺序: 四氯~五氯 < 六氯 < 七氯 ≤ 八氯-CDD/CDF。他们用高分辨 GC/MS 鉴定了样品中的 PCDD 和 PCDF 的各种异构体, 包括毒性高的 1, 2, 3, 6, 7, 8- H_6CDD , 见图 4 和 5 所示。表 3 列出了部分国家氯酚产品中的 PCDF 和 PCDD 的含量^[9]。

(2) 苯氧酸型除草剂 (2,4,5-T 和 2, 4-

图 6 在三氯酚和 2, 4,5-T 生产中, 2, 3, 7, 8- T_4CDD 做为副产品生成

D): 在 2,4,5-T 的生产过程中由于支链反应会生成 PCDD, 成是由于原料氯酚中的杂质 (如多氯联苯醚, PDPE 等) 而生成 PCDD 和 PCDF, 见图 6。

从图 6 可知 T_4CDD 的生成量由于生产过程中的支链反应, 并且温度升高有利于 T_4CDD 的生成。因此有些 2,4,5-T 产品中 2, 3, 7, 8- T_4CDD 的含量竟达到 $100\mu\text{g/g}$ 。由于不少国家的政府颁布法令, 限制产品中的 2, 3, 7, 8- T_4CDD 的含量, 目前很多生产厂家严格控制并降低反应温度, 以保证产品内 2, 3, 7, 8- T_4CDD 含量低于 $0.1\mu\text{g/g}$ 。

C. Rappe 等人和 Å. Norrström 等人使用高分辨 GC/MS 分析鉴定了一些欧洲国家和美国的早期的 2,4,5-T 产品中的 PCDD 和 PCDF^{[10][11]}。分析结果表明 2, 3, 7, 8- T_4CDD 是主要杂质, 其他的 PCDD 和 PCDF 的含量低。表 4 列出了他们的测定结果。可以看出美国样品 2, 3, 7, 8- T_4CDD 含量高,

表 3 部分国家氯酚产品中的 PCDF 和 PCDD 含量 ($\mu\text{g/g}$)

产 品	国别	PCDF					ΣPCDF	ΣPCDD
		tetra-	penta-	hexa-	hepta	octa-		
2,4,6-三氯酚	瑞典	1.5	17.5	36	4.8	—	60	<3
2,4,6-三氯酚	美国	1.4	2.3	0.7	<0.02	—	4.6	0.3
2,3,4,6-四氯酚	芬兰	0.5	10	70	70	10	160	12
五氯酚	美国	0.9	4	32	120	130	280	1000
五氯酚	美国	—	—	30	80	80	190	2625
五氯酚	美国	<0.4	40	90	400	260	790	1900
五氯酚	西德	—	—	0.03	0.8	1.3	2.1	6.8

表 4 2,4,5-T 酸和 2,4,5-T 酯工业品中的
2,3,7,8-T₄CDD 含量 ($\mu\text{g/g}$)

产 品	来 源	2,3,7,8-T ₄ CDD 含量
2,4,5-T 酸	1952, 瑞典	1.10
2,4,5-T 酯	未知, 瑞典	0.50
2,4,5-T 酯	未知, 瑞典	<0.05
2,4,5-T 酯	1960, 瑞典	0.40
2,4,5-T 酯	1962, 芬兰	0.95
2,4,5-T 酯	1966, 芬兰	0.10
2,4,5-T 酯	1967, 芬兰	<0.05
2,4,5-T 酯	1967, 芬兰	0.22
2,4,5-T 酯	1967, 芬兰	0.18
2,4,5-T 酸	1964, 美国	4.8
2,4,5-T 酸	1969, 美国	6.0
Agent Orange*	未知, 美国	0.12
Agent Orange	未知, 美国	1.1
Agent Orange	未知, 美国	5.1

* 除草剂 Agent Orange 系 2,4-DJ 酯和 2,4,5-T 的 1:1 混合物。

人们认为这可能是由于反应温度高造成的。

(3) 多氯联苯 (PCBs): 多氯联苯系广泛使用的介电物质, 主要用作电力变压器和电容器中的电介质, 此外还用于油漆工业, 增塑剂, 粘合剂, 润滑剂以及热交换器中的流体。PCBs 含有 PCDF 做为杂质, 另外 PCBs 通过加热亦可生成 PCDF。

G.W. Bowes 及其同事测定了美国多氯

联苯 (Aroclor 系列) 中的 PCDF^[12], 他们发现 PCB 的毒性效应与其中的 PCDF 的含量一致。最高含量的 PCDF 发现于日本的热交换体系中的 PCBs, 达到 $10\mu\text{g/g}$; 其中最主要的异构体为 2,3,7,8-T₄CDF, 含量达到 $1.25\mu\text{g/g}$, 一般讲 PCBs 中含有多达 40 余种 PCDF 的异构体, C. Rappe 和 H.R. Buser 应用合成的标准样品, 鉴定了 PCB 中的主要 PCDF 异构体^[9], 结果示于图 7。表 5 列出了一些 PCBs 产品中的 PCDF 的含量。

2. 燃烧

焚烧 (incineration) 是很多发达国家用于处理城市垃圾的方法。垃圾内含有大量的芳香有机物和含氯有机物, 在焚烧过程中, 它们形成了 PCDD 和 PCDF 及其他化合物, 存在于城市垃圾焚烧产物——飞灰、烟气和降尘之中, 其中飞灰含量最高。

自 1977 年 K. Olie 等人首次报道了在荷兰的阿姆斯特丹城市垃圾焚烧的飞灰中发现了 PCDD 以来^[13], 人们已对城市垃圾焚烧产物进行了广泛的分析和研究。表 6 列出了 K. Olie 等人所测的结果, 根据这些结果, 他们还估算了 PCDD 和 PCDF 的年输入量, 列于表 7。

表 5 PCBs 产品中 PCDF 的含量 ($\mu\text{g/g}$)

样 品	3-Cl	4-Cl	5-Cl	6-Cl	7-Cl	总量
Aroclor 1248, 1969	—	0.5	1.2	0.3	—	2.0
Aroclor 1254, 1969	—	0.1	0.2	1.4	—	1.7
Aroclor 1254, 1970	—	0.2	0.4	0.9	—	1.5
Aroclor 1254, —	0.10	0.25	0.70	0.81	—	1.9
Aroclor 1260, 1969	—	0.1	0.4	0.5	—	1.5
Aroclor 1260 —	—	0.2	0.3	0.3	—	0.8
Aroclor 1260 —	0.06	0.30	1.0	1.10	1.35	3.8
Aroclor 1016, 1972	—	<0.001	<0.001	<0.001	—	—
Clophen A 60	—	1.4	5.0	2.2	—	8.4
Clophen T 64	0.10	0.30	1.73	2.45	0.82	5.4
Phenoclor DP-6	—	0.7	10.0	2.9	—	13.6
Prodelec 3010	0.41	1.08	0.35	0.07	—	2.0
Mitsubishi (used)	2.13	4.00	3.30	0.53	—	10.0

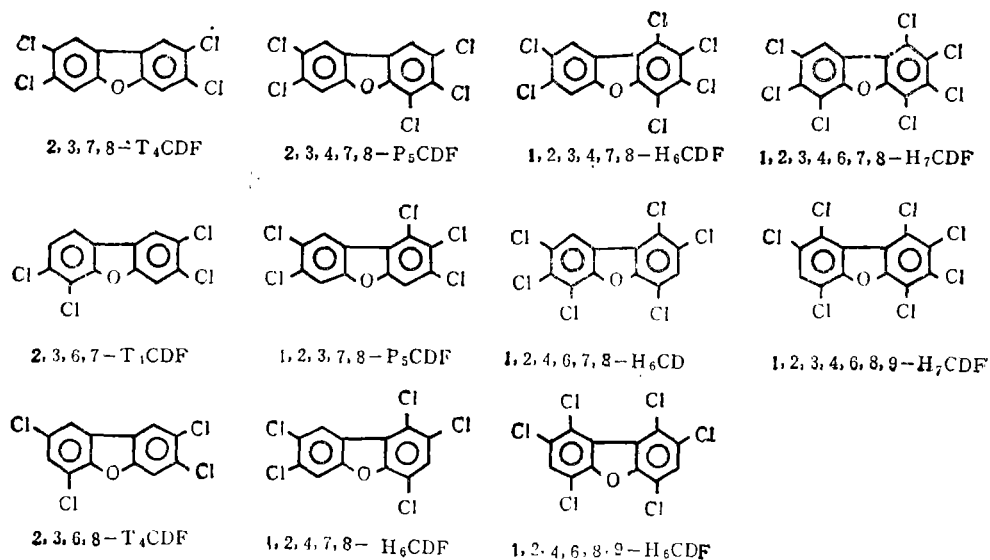


图7 PCBs 中的 PCDF 的异构体

表6 阿姆斯特丹城市垃圾焚烧飞灰中 PCDD 和 PCDF 的分析结果 (ppb)

取样日期	2/78	14/8/78	28/8/78	10/11/78	5/2/78	28/2/79	13/3/79	28/3/79	11/4/79
T ₄ CDD	15	15	11	9	7	24	42	2	26
H ₄ CDD	275	90	102	100	48	283	219	42	40
O ₈ CDD	1565	485	402	432	59	1088	315	67	23
Σ	1855	590	515	541	114	1395	576	111	89
T ₄ CDF	95	51	76	60	26	184	68	42	62
H ₆ CDF	250	109	158	140	45	287	157	29	50
O ₈ CDF	95	41	—	24	4	97	41	2	61
Σ	440	201	234	224	75	568	266	73	116

表7 荷兰城市垃圾焚烧飞灰和烟气中 PCDD 和 PCDF 的平均浓度和年输出量的估算

化合物	飞灰平均浓度 (ppb)	灰总量/年 (kg)	烟平均浓度 (ng/Nm ³)	气总量/年 (kg)
T ₄ CDD	93	5.6	57	0.8
P ₅ CDD	254	15.2	244	3.4
H ₆ CDD	604	36.2	440	6.2
H ₇ CDD	760	45.6	347	4.9
O ₈ CDD	345	20.7	452	6.3
Σ	2056	123.3	1540	21.6
T ₄ CDF	173	10.4	161	2.3
P ₅ CDF	312	10.7	272	3.8
H ₆ CDF	459	27.5	528	7.4
O ₈ CDF	51	3.1	68	1.0
Σ	1309	78.5	1322	18.6

从表7可知在荷兰因垃圾焚烧而产生的 PCDD 和 PCDF 的年输入量分别为 144.9 kg 和 97.1kg。美国由于垃圾焚烧每年向环境排放 PCDD 约 1000 kg^[14]。飞灰中含有多种 PCDD 和 PCDF 的异构体,其中 PCDD 多达 30 余种,最毒的 2,3,7,8-T₄CDD 和 2,3,4,7,8-P₅CDF 是主要成份^[15,16]。

除城市垃圾焚烧外,其他的燃烧也会生成 PCDD 和 PCDF。如木材用氯酚作为防腐剂,燃烧木料时,其中的氯酚会生成 PCDD (见图3)。另外 PCBs 燃烧时亦生成 PCDF, C. Rappe 等人从 PCBs 填充的电容器失火现场,发现了 ppm 级的毒性 PCDF^[17,18]。

三、环境污染和职业暴露 (Occupational Exposure)

由于 PCDD 和 PCDF 作为杂质或副产品而存在于氯酚、2,4,5-T 和 PCBs 等化工产品之中,它们随着这些化工产品的大量生产和使用而进入环境;同时它们也会作为城市垃圾和工业废物的焚烧产物而进入环境,因此人类不可避免地暴露于 PCDD 和 PCDF 的污染之中。

1965—1970 年越南战争期间、美国在越南施放了 40 万升的落叶剂 Agent Orange (2,4-DJ 酯和 2,4,5-T 的 1:1 混合物),含有 2 ppm 以上的 T₄CDD。1969 年 7 月越南报纸首次报道了由于暴露于 Agent Orange 所引起的生育缺陷,引起了世界公众及科学团体对美国政府的愤怒。曾在越南服役的美国退伍军人也抱怨由于遭受到 PCDD 的暴露而带来的健康问题。为此美国政府有关机构对美退伍军人进行了一系列的流行病学和健康调查的研究^[19,20]。同时,动物实验已经证实 2,4,5-T 的致畸性与其内 T₄CDD 的含量具有相关性^[21]。1968 年在日本发生了有名的米糠油事件,这是由于公众食用了被 PCBs 污染的食用油,人们已在受害病人的脂肪组织和肝脏中发现了 PCDF^[22]。1976 年 7 月在意大利 Seveso 发生了三氯酚生产厂的爆炸事件,这次事件向环境中释放了大量的 2,3,7,8-T₄CDD 和其他化合物,在 Seveso 地区造成了严重的环境污染^[23]。1979 年 4 月加拿大有关机构披露:美国纽约州卫生部证实

两条来自安大略湖的鱼中含有 6.5 PPt 和 4.6 PPt 的 T₄CDD^[24],这条消息震惊了美国和加拿大的公众。这说明安大略湖已受到 T₄CDD 的污染,据专家们调查,这与该地区大量使用除草剂 2,4,5-T 有关。值得注意的是,在我国南方大量地使用五氯酚作为灭灯螺剂,作者认为这肯定会带来 PCDD 和 PCDF 对环境的污染。

另外生产氯酚、多氯联苯、2,4,5-T 和氯苯的工厂以及使用这些化工产品的行业内的工人亦不可避免地暴露于 PCDD 和 PCDF。这种“职业暴露”给人体健康带来有害影响,更不容忽视,这些行业包括:上述化工产品的生产、运输及制剂加工和使用;锯木工业以及木材的处理与加工;皮革鞣制;纸浆及造纸;粗麻布、帆布及制绳业;油漆及粘合剂制造与使用;电话及电线制造;乳胶橡胶加工,切削与液压业,电力工业以及垃圾废物的处理与焚烧等。

其中对氯酚的职业暴露最值得注意,因为氯酚的生产量大并有着十分广泛的应用,工业氯酚中 PCDD 和 PCDF 的含量在 100—3000 $\mu\text{g/g}$ 之间(见表 3)。木材工业是使用工业氯酚的主要行业,在美国 80% 的五氯酚用于木材的防腐与保护,在中国约 20% 用于木材防护。这一行业的工人必然会暴露于 PCDD 和 PCDF。目前这些行业的工人比较普遍地存在痤疮、肝大、肝功不正常、以及神经功能受到损伤等症状。目前认为这些症状是暴露于 PCDD 和 PCDF 的标志^[22]。L. Hardell 及其同事对暴露于五氯酚的锯木厂工人和 2,4,5-T、及 2,4-D, MCPA 的喷药工人的人群进行了流行病学调查,他们发现这些行业的工人对某些恶性肿瘤比对照的非暴露的人群有更高的发病率^[25]。如表 8 所示。从表 8 可以看出,暴露于五氯酚的人群某些癌症发病率明显高于非暴露人群。

同时,PCDD 和 PCDF 可以在人体内蓄积某些工人长期暴露于五氯酚等产品,因此

表 8 暴露人群与对照人群的危险性比率
(Risk Ratio)

职业/暴露	危险性比率			总计
	恶性间 质肉瘤	恶性淋巴瘤 高剂量低剂量		
锯木/氯酚	6.6	9.3	2.5	4.6
喷药/2, 4, 5-T	5.3	7.0	4.3	4.8
喷药/2,4-D, MCPA	5.5			

表 9 锯木工人在暴露于 2, 3, 4, 6-四氯酚后血液样品中的 PCDD 和 PCDF 的含量

人 员*	尿中氯酚的含量 (μg/ml)	PCDDs (pg/g 血)				PCDF (pg/g 血)			
		octa	hepta	hexa	penta	octa	hepta	hexa	penta
空白 A	—	7	<2	<3	—	<3	2	<3	—
空白 B	—	<2	<1	<1	<1	<2	<1	<1	<1
1	0.04	5	<2	<3	—	<3	40	<3	—
1	5.2	7	<1	<1	<1	<2	22	<1	<1
2	<0.02	5	2	<3	—	<3	30	<3	—
2	0.23	22	8	<1	<1	<2	17	<1	5
3	0.03	18	10	3	—	<3	18	<3	—
3	0.83	3	<1	<1	<1	<2	17	<1	1
4	<0.05	<3	<2	<3	—	<3	7	<3	—
4	0.11	4	<1	<1	2	<2	12	<1	<1
对照	<0.01	3	<1	<1	<1	<2	3	<1	<1

* 在暴露一个月和六个月后取样两次。

在体内蓄积了一定浓度的氯酚、PCDD 和 PCDF。H. R. Buser 和 C. Rappe 测定了锯木工人在暴露于 2, 3, 4, 6-四氯酚后血液中 PCDD 和 PCDF 的含量^[9]。结果列于表 9。在使用氯酚的皮革业和纺织业工人中也得到了相近的结果。

目前对 PCDD 和 PCDF 对人体健康的影响的研究还是初步的, 进一步的流行病学调查以及异构体的毒性研究和样品分析是必要的。

四、PCDD 和 PCDF 对我国污染状况的估计

目前在中国, 关于 PCDD 和 PCDF 的研究基本还未开展, 尚属空白。但是, 我国是否存在 PCDD 和 PCDF 的污染呢? 作者认为在我国肯定存在着这两类化合物的污染, 这是因为存在着 PCDD 和 PCDF 进入环境的来源。

1. 我国每年生产五氯酚及其钠盐 10000t 以上, 其中 20% 应用于木材防腐和保护, 其余大部分用于江南湖区的血吸虫防治。(做杀钉螺剂) 和其他行业。如果按五氯酚内含 1000 ppm 的 PCDD 和 PCDF 估计, 每年我国由于使用氯酚, PCDD 和 PCDF 进入到环境

的量约为 10000 kg。因此, 笔者认为目前五氯酚是我国 PCDD 和 PCDF 的主要来源。值得注意的是, 这些化合物在环境中非常稳定, 并强烈地吸附于湖底沉积物中, 因此这些地区的水域中 PCDD 和 PCDF 的污染不容忽视。

另外在氯酚和氯苯的生产过程中, 产生一定量的残渣, 而这些残渣中 PCDD 和 PCDF 的含量远远高于产品。这些残渣的堆放或处理不当, 容易造成对环境的污染。

2. 多氯联苯在我国年使用量 仍是很大的, 主要用电力工业中的变压器和电容器以及油漆等行业之中。由于某些开放式应用和泄漏事故必然会带来环境污染。

3. 垃圾焚烧: 我国个别城市已开始采用垃圾装入塑料袋, 进行焚烧的处理方法。虽然我国大部分地区不用焚烧法处理垃圾, 但随着经济的发展, 会有更多的城市采用焚烧法处理垃圾。

4. 职业暴露是严重的。在我国五氯酚等化工产品的生产过程中, 工人对 PCDD 和 PCDF 的暴露是严重的, 普遍地存在着面部痤疮、肝功不正常等症状。应该引起有关部门的注意, 进一步改善生产条件, 尽量避免或减少暴露。

五、结 语

PCDD 和 PCDF 系两类重要的有机污染物, 由于它们的极高的毒性和在环境中的稳定性, 引起了世界各国科学家和人民的普遍关注, 广泛地开展了有关它们的分析方法、结构、毒性与毒理, 环境行为和效应以及对人体健康影响的研究。目前我国尚未开展这方面的工作, 但 PCDD 和 PCDF 的污染在我国是存在的, 应引起人们的重视。

参 考 文 献

- [1] "Chlorinated Dioxins and Related Compounds", Proceeding of the Fourth International Symposium held at Ottawa, Canada, October 16—18, 1984. *Chemosphere*, 14(6—7), (1985).
- [2] Kociba, R. J. and Cabey, O., *Chemosphere*, 14, 649, (1985).
- [3] Choudhary, G., Keith, L. H. and Rappe, C., *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment*, p. 336, Butterworth Publishers, Boston. London, 1983.
- [4] Cattabeni, F., Cavallaro, A. and Galli, G., *Dioxin Toxicological and Chemical Aspects*, p. 122, S. P. Medical and Scientific Books, New York, 1976.
- [5] Moor, J. A., *Environ. Health Perspec.*, 5, 313, (1973).
- [6] Mc Conell, E. E. et al., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 44, 335, (1978).
- [7] Moor, J. A., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 320, 151, (1979).
- [8] Buser, H. R. and Bosshardt, H. -P., *J. AOAC*, 59, 562, (1976).

- [9] Choudhary, G., Keith, L. H. and Rappe, C., *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment*, p. 495, Butterworth Publishers, Boston. London, 1983.
- [10] Rapp, C., et al., *Chemosphere*, 7, 431(1978).
- [11] Norström, A. et al., *Scand. J. Work Environ. Health*, 5, 375, (1980).
- [12] Bowes, G. W. et al., *Nature*, 256, 305 (1975).
- [13] Olie, K. et al., *Chemosphere*, 6, 455 (1977).
- [14] Crummett, W. B. et al., "Environmental Chlorinated Dioxins from Combustion-The Trace Chemistries of Fire Hypothesis" in *Impact of Chlorinated Dioxins and Related Compounds in the Environment*, p. 254, Edited, by Hutzinger, O., Frei, R. W., Merian, E. and Pocchian, F., Pergamon Press, Ltd., Oxford, 1981.
- [15] Buser, H. R. et al., *Chemosphere*, 7, 165 (1978).
- [16] Buser, H. R. et al., *Chemosphere*, 7, 419 (1978).
- [17] Pappe, C. et al., *Chemica Scripta*, 20, 56(1982).
- [18] Choudhary, G., Keith, L. H. and Rappe, C., *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment*, Chapter 7, p. 126, Butterworth Publishers, Boston-London, 1983.
- [19] Young, A. L. and Kang, H. R., *Chemosphere*, 14, 779 (1985).
- [20] Young, A. L. and Shepard, B. M., *Chemosphere*, 12, 1749 (1983).
- [21] Courtney, K. D. and Moor, J. A., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 20, 396 (1971).
- [22] Choudhary, G., Keith, L. H. and Rappe, C., *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment*, p. 463, Butterworth Publishers, Boston London, 1983.
- [23] Ibid, p. 105.
- [24] Ibid, p. 1.
- [25] Hardell, L. and Sandström, *Br. J. Cancer*, 39, 711 (1979).

(修改稿收到日期: 1988 年 4 月 25 日)

大气放射性正常值的推算及其应用

赵庆祥 鞠翠香 陈惠英

(吉林省卫生防病中心)

为适应核科学技术的发展, 保证核安全, 必须建立一整套准确、快速的环境放射性监测技术和监测手段, 与此同时还应建立一套衡量环境放射性污染的标准。

经过 20 多年对环境放射性的监测, 整理了其监测数据, 我们认为空气气溶胶的 β/α 比值, 以及气溶胶采样后放置 4 小时测量值与放置 20 分钟测量值之比的 K 值, 其正

Academia Sinica, Beijing)

Zinc is an important element for life. Studying its background values in aquatic environment is significant for evaluation of water quality. This work describes that zinc contents in water samples taken from Xiangjiang River in Hunan Province and from the rivers in Beijing-Tianjin area have been analysed by flame AAS. The distribution types of background values of zinc were handled by mathematical statistic method. The results show that the background values of zinc in the waters above mentioned are in normal ranges compared with world levels. The chemical speciation of zinc in water and sediments of Xiangjiang River were studied as well. ASV-labile zinc in dissolved zinc were found as predominant forms in water. The bound to Fe-Mn oxides are major speciations of Zn in the sediments except residual. The background values of zinc and its different species in water are mainly affected by its geochemical character and environmental factors. (See pp. 30—33)

Effects of Alkali and Alkaline Earth Groups of Population Growth of *Chlamydomonas Reinhardtii*

Shi Jinyuan *et al.* (Department of Tech. Physics, Peking University); Li Yunzhen (Department of Biology, Peking University)

The influence of alkali and alkaline earth group elements of different concentrations on the population growth of green algae that is employed as a biological model. A certain regularity between biological effects of the elements and their position in the periodic table has been discussed. *Chlamydomonas reinhardtii* were cultured in the solution containing some inorganic salts. Based on relation rate of proliferation (R) on each element of IA and IIA Groups, the stimulating concentrations (when $R > 100\%$) and inhibitory concentrations (when $R < 100\%$) have been obtained. The results show that the toxicity of the elements on the algae will increase with the increase of their atomic number (Z) in the same group except Li and Mg. (See pp. 33—35)

Determination of the Quantity of Nonbiodegradable/Nonremoval Substances in Industrial Wastewater

Zhou Xiaojian (Environmental Protection Institute of the Ministry of Light Industry, Beijing)

According to the kinetics of biological process, this paper has proposed the determination of the quantity of nonbiodegradable substances in wastewater, which is then applied to the process of an anaerobic treatment and an aerobic treatment respectively. The results are as follows:

(1) In the anaerobic treatment of cotton pulp black liquor with an UASB reactor, when the COD concentration of the influent is 10—13g/L, the concentration of nonbiodegradable substances, through measuring and calculating, is 4.147g COD/L. Thus, the average value of the maximum COD removal is 63.3%. Meanwhile, in the

batch experiment of the anaerobic treatment of cotton pulp black liquor, the result obtained in the same way is the maximum COD removal can be 63.9%, which further supports this result.

(2) As for the wine lees with the activated sludge process, the average value of the maximum COD removal can be expected to be 86.8%. (See pp. 36—39)

A Study on the Conditions for Treating Wastewater Containing Copper Complex by Reduction-Coagulation Method

Zhang Zhongyan, Yu Shouhui and Zhu Rongfen (Shanghai University of Industrial Technology, Shanghai)

The conditions for treating copper-containing complex wastewater by Fe^{2+} reduction coagulation have been studied. In the mean time, coprecipitation with other inorganic coagulants [CaCl_2 , PAC, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] has been discussed. The results in lab and productive experiments show that when EDTA citric acid or tartaric acid exists in wastewater, the effect of single chemical precipitation on removing copper is very poor. As the unstability of complex copper in acidic solution, Cu^{2+} can be reduced to be Cu^+ with Fe_2^+ at $\text{pH}=4.5-5$, and then by increasing pH to 8—9, coprecipitation will take place. In this way the residual copper in outflow is always less than 1mg/L. Thus, an economical and efficient technology will be presented for treating of copper-containing complex wastewater. (See pp. 44—48)

Simultaneous Determination of Cobalt, Nickel, Copper, Zinc and Cadmium Using Kalman Filtering Spectrophotometry

Li Zhiliang (Hunan University, Changsha) and Shi Leming (China University of Sciences and Technology, Hefei)

A method for simultaneous determination of cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium by Kalman Filtering Spectrophotometry has been proposed based on their chelate-forming reactions with 5-Br-PADN in the presence of Tween—80. Satisfactory results were obtained for the analysis of synthetic and river water samples by the method. (See pp. 56—57)

Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in the Environment

Kang Junxing and Bao Zhicheng (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Because of the extreme toxicity of some of the polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF), the concerns for the health hazards of exposure to PCDD and PCDF led to growing studies of PCDD and PCDF. The purpose of this review is to provide the information of toxicity, construction, major sources, pollution and human professional exposure of PCDD and PCDF. The current status of PCDD and PCDF in China was also discussed primarily in this article. (See pp. 59—67)