

氯代二苯并二噁啉和氯代二苯并呋喃 的毒性、来源与环境归宿*

丁香兰 包志成

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

本文对PCDDs和PCDFs的毒性、来源、迁移和归宿做了评述。总结了TCDD对小鼠和大鼠的致畸和致癌性。PCDD对沙门氏菌的致突变性以及PCDDs, PCDFs对动物的LD₅₀值。从中可以看到, PCDDs和PCDFs主要来源于燃烧过程特别是焚烧和汽车废气的排放, 以及工业过程如制浆及造纸工业的污泥, 它被认为是最重要的新的工业污染源。本文还对土壤沉积及迁移、大气迁移和归宿、生物富集、生物降解及光解在内的PCDDs和PCDFs的环境归宿进行了讨论。

继DDT, PCBs后, 多氯代二苯并二噁啉(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, 简称PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofurans, 简称PCDFs)一直受到环境科学家和公众的注意。与早期为了使用目的生产的有机氯化物不同, PCDDs和PCDFs从未进行过商业规模的生产, 也没有任何益处和已知用途, 它们主要是作为杂质随产品一起进入环境的。两类物质中的2,3,7,8-tetrachlorinated-*p*-dioxin(简称TCDD)对某些动物表现出特别强的毒性, 超过任何人工合成的其它毒物。此外, 所有2,3,7,8-取代物在环境中都是持久的, 并强烈地吸附于水体底泥、鱼体和哺乳动物组织中。本文叙述了PCDDs和PCDFs的来源、毒性和环境归宿。

1. PCDDs和PCDFs的结构及其毒性

PCDDs和PCDFs是两个系列三环多原子化合物, 由于氯原子可任意占据环上8个不同的位置, 从而构成了75种PCDDs和135种PCDFs化合物, 详见表1。

PCDDs和PCDFs的毒性强烈地依赖于氯原子在苯环上取代的数目和位置。不同的异构体, 其毒性差异很大, 其中2,3,7,8-TCDD是目前已知的有机物中毒性最强的化合物。而其它一些PCDDs和PCDFs具有高生物活性和强烈毒性的异构体是侧面2,3,7,8-位置被取代的4—7个氯原子化合物。如表2所示^[2]。

动物实验表明, PCDDs和PCDFs中的一些强毒性的异构体, 具有致畸变、致突变和潜在致癌作用^[3,4](见表3, 4, 5)。Burnes^[5]研究指出, 2,3,7,8-TCDD对鼠类具有致癌作用, 但对人类, 这种可能性较小, 它与人类软组织肉瘤有关。例如: 美国从事氯酚、氯苯、多氯联苯和2,4,5-T等化工产品生产的工人, 软组织肉瘤的发病率

* 中国科学院数理化学部、资源环境科学局资助项目

表 1 PCDDs和PCDFs中不同的
氯取代异构体数目Table 1 Isomeric number of PCDDs
and PCDFs

氯原子数	PCDD异构体数	PCDF异构体数
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
总异构体数	75	135

表 2 强毒性的PCDDs和PCDFs

Table 2 The most toxic PCDD
and PCDF isomers

PCDD	PCDF
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDF
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1,2,3,7,8-P ₅ CDF
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF

表 3 T₄CDD在大鼠和小鼠中的致畸性

Table 3 Teratology studies with TCDD in mice and rats

动物种类	致畸作用	剂量, (μg/kg)	给药时间(d)
小鼠	CD-1	1, 3	6—15
	DBA/2J		
	C ₅ TB/6J	3/9	6—15, 9—13
	NMRI		
	CB ₅ TBL/6		
	CF-1	1, 3	6—15
	NMRI	26	10—13
C ₅ TBL	25	11—13	
大鼠	Spr. Dawley	0.125—8	6—15
	CD	0.5	6—15
	Wister	0.25—16	6—15

表 4 PCDD 化合物在沙门氏菌中的致突变性

Table 4 Mutagenicity of dioxin-compounds in salmonella

化合物	正反应菌株	复反应菌株
DD	—	TA1535, TA100, TA1537, TA1538
TCDD	TA1532	TA1530
TCDD	TA1532, (TA1531, TA1534?)	G46, TA1530
TCDD	—	TA1535, TA1538
TCDD	—	TA98, TA100, TA1530, TA1535, TA1975, G46, TA1532, TA1537, TA1538, TB1550, TA1978
TCDD	—	TA1535, TA1537, TA1538, TA98, TA100
OCDD	(TA1532, TA1534?)	G46, TA1530, TA1531

表 5 T₄CDD 在大鼠和小鼠中的致癌作用
Table 5 Carcinogenicity of TCDD in rats and mice

种 类	剂 量 (μg/kg·d)	反 应		
大 鼠	Sprague	0.1	肝细胞癌, 鳞状肺癌, 硬腭, 鼻甲介状,	
	Dawley (m,f)	0.01	肝细胞结节	
		0.001	未见肿瘤疾患增加	
鼠	Osborne	0.071	肝细胞癌, 甲状腺瘤, 组织、皮下纤维瘤	
	Mendel (m,f)	0.007	甲状腺病变可疑性增加。	
		0.0014	肿瘤发病率未见增加	
小 鼠	Swiss/H/Riop	1.0	肿瘤发病率未见增加, 但寿命降低	
	(m)	0.1	肝细胞癌发病率增加	
		0.001	肿瘤发病率未见增加	
鼠	B6C3F1	f	0.29	肝细胞癌发病率增加, 甲状腺、肾上腺瘤
		m	0.071	肝细胞癌发病率增加
		f	0.029	肿瘤发病率未见增加
		m	0.007	肿瘤发病率未见增加
		f	0.006	肿瘤发病率未见增加
		m	0.0015	肿瘤发病率未见增加

很高。Karasek^[6] 等人提出了人和动物接触T₄CDD和T₄CDF的许可极限(表6)。表7为某些PCDDs和PCDFs的LD₅₀值^[7]。有关PCDDs和PCDFs异构体的相对毒性数据见表8。从表8可以看出,具有毒性的异构体为四至七个氯原子取代化合物。其中具有相同氯取代的异构体中,2,3,7,8-取代类型的异构体毒性比其它取代类型的异构体高100倍。

表 6 人和动物接触T₄CDD和T₄CDF的许可量

Table 6 Suggested permissible levels of TCDDs and TCDFs for animals and human NOELs

效 应	NoEL-动物 (ng/kg·d)	暴 露 人 (pg/50kg·d)
慢性毒性	1	100
致胎毒性	30	3 000
生殖影响	1	100
致畸性	100	10 000
致癌性	1	2

表 7 某些PCDD和PCDF的LD₅₀值

Table 7 Comparative single oral dose LD₅₀ values for some PCDDs and PCDFs

异 构 体	豚 鼠	小 鼠	大 鼠	异 构 体	豚 鼠	小 鼠	大 鼠
PCDD: 2,8-	>3×10 ⁶	847×10 ⁶	>5×10 ⁶	1,2,4,6,7,8-	72.5	825	—
1,3,7-	—	>15×10 ⁶	>5×10 ⁶	1,2,3,7,8,9-	60—100	>1 440	—
2,3,7-	29,444	>3,000	>1×10 ⁶	1,2,3,4,6,7,8-	>600	—	—
2,3,7,8-	0.6—2	114—284	22—45	1,2,3,4,6,7,8,9-	—	>4×10 ⁶	>1×10 ⁶
1,2,3,4-	—	—	>1×10 ⁶	PCDF: 2,8-	—	>15×10 ⁶	>15×10 ⁶
1,3,6,8-	>15×10 ⁶	>2,897,000	>10 ⁷	2,4,8-	—	>15×10 ⁶	>5×10 ⁶
1,2,3,7,8-	3.1	337.5	—	2,3,7,8-	5—10	>6 000	>1000
1,2,4,7,8-	1,125	>5,000	—	2,3,4,7,8-	<10	—	—
1,2,3,6,7,8-	70—100	1 250	—	2,3,6,7,8-	>120	—	—

2. PCDDs和PCDFs的来源

2.1 化学制造过程

在苯氧酸除草剂、氯酚、氯苯和多氯联苯(PCBs)生产中,PCDDs和PCDFs作为上

表 8 PCDDs和PCDFs的毒性等价因子(TEFs)

Table 8 Toxicity Equivalent Factors(TEFs) for CDD and CDF

PCDD	TEF	PCDF	TEF
MCDD	0	MCDF	0
DiCDD	0	DiCDF	0
TrCDD	0	TrCDF	0
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
其它TCDD	0,1	其它TCDF	0,001
2,3,7,8-P ₅ CDD	0,5	2,3,7,8-P ₅ CDF	0,01
其它 P ₅ CDD	0,005	其它P ₅ CDF	0,001
2,3,7,8-H ₆ CDD	0,04	2,3,7,8-H ₆ CDF	0,01
其它 H ₆ CDD	0,0004	其它 H ₆ CDF	0,0001
2,3,7,8-H ₇ CDD	0,001	2,3,7,8-H ₇ CDF	0,001
其它 H ₇ CDD	0,0001	其它 H ₇ CDF	0,00001
OCDD	0	OCDF	0

述产品中的副产物或杂质,伴随着这些化合物的使用进入环境。此外,这些化合物的生产过程中,还产生一定量的化学废弃物,PCDDs和PCDFs的含量更高。

(1) 苯氧酸除草剂 2,4,5-T 和 2,4-D 是主要用于森林的苯氧酸除草剂。2,4,5-T 有致畸效应,原因在于该产品中含有 0.02—52 $\mu\text{g/g}$ 的 2,3,7,8-TCDD 异构体。最毒的 2,3,7,8-TCDD 最初就是在 2,4,5-T 中发现的^[9]。早期的 2,4,5-T 生产中,有些产品中 2,3,7,8-TCDD 的含量高达 100 $\mu\text{g/g}$,这可能与生产过程的温度有关。目前,2,4,5-T 产品中 2,3,7,8-TCDD 的含量都控制在 0.1 $\mu\text{g/g}$ 以下。Buser 和 Rappe 研究表明,2,3,7,8-TCDD 是 2,4,5-T 产品中的主要杂质。

(2) 氯酚 PCDDs 和 PCDFs 是氯酚制造过程的副产物。自从 30 年代以来,氯酚被广泛用作杀菌剂、杀虫剂、木材防腐剂以及亚洲、非洲、南美州地区的血吸虫病的防治。氯酚的生产主要采用苯酚的直接氯化或氯苯的碱解这两种方式。Helder 和 Seinen^[8] 指出,一般的 PCDDs 的来源是氯酚及其衍生物,它与氯酚的生产过程有关。Hagermaior^[10] 分析了德国产的氯酚和酚钠产品,其中 2,3,7,8-TCDD 的含量低于 1 ng/g ,但 OCDD 的含量却高达 1 g/kg 。表 9 列出四种不同的五氯酚(PCP)和五氯酚钠(PCP-Na)产品中,PCDDs 和 PCDFs 的分析结果^[11]。

(3) 多氯联苯(PCBs) PCBs 是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,还可作为油漆添加剂、增塑剂、粘合剂和润滑剂等。Vos 1970 年在欧洲 PCBs 产品中(Phenclor D_{p-1}, Clophen A₆₀)首次检测出 PCDFs,并发现 PCBs 的毒性与 PCDFs 的含量有关。1975 年 Bow^[12] 测定了美国多氯联苯(Aroclor 系列)和 Clophen A₆₀, Phenoclor D_{p-1} 中的 PCDFs,其 PCDFs 以 ppm 量存在。其后很多人对不同 PCBs 产品进行测定,发现 PCDFs 的浓度和异构体的比例随 PCBs 的类型与来源有所不同,其中 2,3,7,8-TCDF 是主要异构体,并且 PCDFs 的含量随 PCBs 的使用而增加。表 10 列出了一些 PCBs 产品中 PCDFs 的含量。

(4) 化学废弃物 化学制造过程,特别是苯氧酸除草剂、氯酚、PCBs 生产中的化学废弃物,其中 PCDDs 和 PCDFs 的含量更高。Hagenrain^[14] 等人在分析氯酚钠废渣

表 9 PCDDs和PCDFs在PCP, PCP-Na中的含量(mg/kg)

Table 9 Levels of PCDDs and PCDFs in commercial PCP and PCP-Na

异构体	PCP		PCP-Na	
	witophen P	phone poulene	Dowicide G	preventol PN
2,3,7,8-TCDD	<0.00003	<0.00005	0.00023	0.00051
T ₄ CDD	0.0019	0.0004	0.027	0.052
P ₃ CDD	0.0065	0.0152	0.213	0.031
H ₆ CDD	1.7	3.3	3.9	0.23
H ₇ CDD	154	198	18.5	5.8
OCDD	733	790	41.6	32.4
2,3,7,8-TCDF	<0.0001	<0.0001	0.0018	0.00079
T ₄ CDF	0.0008	0.0004	0.082	0.012
P ₃ CDF	0.141	0.343	0.137	0.027
H ₆ CDF	4.3	13.9	3.0	0.09
H ₇ CDF	74	127	13.2	0.86
OCDF	118	137	37.2	425

表10 PCBs中PCDFs的含量(μg/g)^[12,13]

Table 10 Levels of PCDFs in commercial PCBs

样 品	4Cl	5Cl	6Cl	7Cl	8Cl	总量
KC-300	4.39	1.61	1.07	0.301	0.172	7.54
KC-400	18.8	5.42	1.32	0.273	0.2	26.0
KC-500	1.49	2.79	2.12	0.637	0.163	7.2
KC-600	0.557	0.857	1.03	1.08	1.88	5.41
AR-1242	0.489	0.087	0.021	—	<0.01	0.598
AR-1248	2.56	1.09	0.075	—	<0.016	3.73
AR-1254	0.659	2.0	1.28	0.273	<0.022	4.22
AR-1260	0.502	1.12	1.88	1.98	2.02	7.50
Clophen A60	1.4	5.0	2.2	—	—	8.4
Phenoclor Dp-6	0.7	10.0	2.9	—	—	13.6

时,就发现PCDDs和PCDFs以百分含量存在。作者^[15]分析三氯苯生产废渣时,发现PCDDs和PCDFs含量在10%以上,其含量之高实属罕见。由于这些废弃物不能妥善处理,将给环境造成很大威胁。

(5) 造纸工业 这是近几年来发现的新的、重要的PCDDs和PCDFs污染源,美国、瑞典、日本等多国的科学家们已证实这一发现。在其污泥中,2,3,7,8-TCDD的含量不等,浓度从ppb级至数百个ppb,而在排水中,2,3,7,8-TCDD浓度都低于ppb甚至pp₄,其中也包括2,3,7,8-TCDF及少量OCDD,却很少发现其它CDDs和CDFs。

2.2 燃烧过程

城市垃圾、工业化学废弃物和汽车燃料油以及家庭用煤和香烟的燃烧都会产生少量PCDDs和PCDFs。1977年Olie^[16]等人首次报道了在Netherlands城市飞灰中发现PCDDs和PCDFs化合物。Buser^[17]也研究了城市飞灰和热力工业飞灰,发现了PCDDs和PCDFs化合物。1978年Dow Chemical Company的科学家们指出PCDDs,特别是2,3,7,8-TCDD是无处不在的。它是正常燃烧过程中所形成的副产物^[18]。Olie曾比较

了经过氯酚处理的木材燃烧释放 0.3ng/g 的 PCDDs, 而未经处理的木材燃烧释放 0.2 ng/g PCDDs。显然, 木材燃烧并没有因为使用氯酚而显著增加 PCDDs 的释放量。另外, 在考察不同灰烬时, PCDFs 和 PCDDs 的比例不同, 对于四、五氯取代, PCDFs 含量比 PCDDs 的含量丰富, 但对于七、八氯取代, 则刚好相反。

1981年2月 Binghamton 办公大楼的一场大火引起变压器报废, 检测火灾事故现场的烟灰, 发现 PCDFs 的含量高达 2000 μ g/g, 其中强毒性异构体(2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-P₅CDF, 2,3,4,7,8-P₅CDF, 1,2,3,4,7,8-H₆CDF, 1,2,3,6,7,8-H₆CDF)是主要成份。另外, 也发现了一系列高毒性的 PCDDs 化合物^[19]。这是因为变压器是用 PCBs 和氯苯填充的, 而 PCBs 的燃烧是产生 PCDFs 的重要来源。

我国 PCDDs 和 PCDFs 的污染源, 主要来源于 PCP 及其钠盐的制造。我国年产 PCP 及其钠盐(以钠盐为主)近万吨, 后者主要用于南方地区血吸虫病的防治, 其中 PCDDs 和 PCDFs 的含量约在 200—2000ppm。即使以浓度为 1000ppm 计算, 每年环境释放量也达 10⁶g/a, 超过加拿大全年的环境释放量^[20]。在五氯酚钠制造过程中, 还会产生一定量的废渣, 其中 PCDDs 和 PCDFs 的总量约为 10—30%, 是 PCDDs 和 PCDFs 最集中的所在。这些废物现只在陆地上堆放, 尚未进入环境之中。

2.3 PCDDs 和 PCDFs 的环境归宿

由于 PCDDs 和 PCDFs 的物化常数数据很少有报道, 延迟了其环境行为研究。与 PCBs 相比其环境行为研究要落后很多, 即使对研究最多的 2,3,7,8-TCDD 来讲, 其环境行为研究也不充分。

PCDDs 和 PCDFs 通过空气、水和土壤分布于环境中。尽管 PCDDs 难溶于水, 但却强烈地吸附于土壤和空气层的粉尘上。由于风吹雨淋, 被 PCDDs 和 PCDFs 污染的土壤表面就会随之进入空气, 渗入地下, 进入河流和湖泊。PCDFs 和 PCDDs 可抵御微生物的分解, 但能被光降解和生物积累。

(1) 大气迁移和归宿 Czuciwa 和 Hites^[21] 分析了几个地区的湖泊和海湾的底泥, 发现了 PCDDs 和 PCDFs 化合物, 其含量与燃烧飞灰中 PCDDs 和 PCDFs 的含量相似, 因此指出燃烧飞灰的大气迁移, 是这些湖泊和海湾底泥中 PCDDs 和 PCDFs 的主要来源。

(2) 土壤淤积和迁移 PCDDs 和 PCDFs 随着农药的使用, 废弃物的堆放, 大气飘尘的降落等而淤积在土壤表面。由于 PCDDs 和 PCDFs 强烈地吸附在土壤上而难溶于水, 它们的渗透是不可能的^[22]。然而风吹和雨淋则可引起受污染土壤的混合和迁移。PCDDs 和 PCDFs 在土壤中的垂直迁移是由团体媒介的浸透, 有机溶剂迁移或人和动物的活动。但 PCDDs 和 PCDFs 的土壤迁移的研究, 由于受到光解、生物降解以及挥发等因素的影响而复杂化。

(3) 生物积累 一般来说, PCDDs 和 PCDFs 在植物中的积累较少, 1976年发生在意大利 Seveso 生产 2,4,5-三氯苯酚的化工厂的爆炸事件以后, 检测工厂周围的植被, 发现其中 2,3,7,8-TCDD 的含量为 50 μ g/g, 一年后, 检测新鲜水果, 在果皮中发现 100 pg/g 的 PCDDs^[2]。Stalling 检测发现底泥中含有很少 2,3,7,8-TCDF, 而鱼体中却有大量的这种物质。相反, 鱼体中有很少量的 OCDF, 而底泥中却有大量的 OCDF, 这表明鱼体对 2,3,7,8-TCDF 具有选择性的保留^[23]。

(4) 降解 PCDDs在土壤中受微生物降解的半衰期为10年。PCDDs和PCDFs经光解和生物降解到一定值时,就保持不变,并主要集中在10cm深度的土壤中^[24]。光降解是PCDDs和PCDFs消失的主要途径。一旦有合适的氢给予体和合适的光波,PCDDs就会迅速降解。如纯固体2,3,7,8-TCDD光照时,稳定,不发生变化,但在甲醇溶液中,经光照就会迅速发生光解反应^[25],而且氯取代数越小,光解速度越快。Young^[24]等进一步研究指出,已知量的TCDD化合物分别在树叶、杂草、土壤等上暴露在自然光下,在一天的时间内,失去大部分或全部的TCDD。Miller和Hebert^[26]研究OCDD光解产生2,3,7,8-TCDD的行为指出,在溶液中OCDD光降解氯主要发生在2,3,7,8-的位置上,因此往往产生低毒性的1,4,6,9-TCDD,而在固体表面上光解OCDD,则2,3,7,8-取代的PCDD是主要成分,并且光解深度很浅(在0.06—0.13mm)。因此,尽管OCDD没有很强的毒性,但它经光解形成的毒性异构体的危害是很大的。

(5) 动物和人类 Poiger^[27]等人在研究PCDFs在大鼠中的反应机制时发现,低于六氯取代的PCDFs,主要发生氧化和降解氯以及重排反应,而六一七氯代PCDFs则不发生反应。研究指出2,3,7,8-TCDD在动物体内的半衰期仅有几个星期^[28]。

1968年,发生在日本的米糠油事件,上千人受到影响。米糠油中含有40多种三一六氯取代的PCDFs,18个月后,分析病人脂肪样品,PCDFs异构体数目有所降低,大多数异构体在接触与采样过程中被消化、排泄掉,但留下来的异构体都是具有侧位(2,3,7,8)氯取代的异构体,这些毒性PCDFs排泄非常缓慢,11年后仍能检测到,显然人类与动物的代谢是极为不同的^[21]。

美军在越战期间向越南施放了大量落叶剂Agent Orange(2,4-D脂和2,4,5-T的1:1混合物),其中含有2ppm以上的TCDD。Shepard和Young^[29]对越战期间使用过的落叶剂的美退役军人进行调查,在他们的脂肪组织中发现了低含量的2,3,7,8-TCDD,从分析加拿大和瑞士人体脂肪样品的数据看,在一般人体中PCDDs和PCDFs含量为1—600ppt,其中OCDD的含量极低,高毒性的2,3,7,8-异构体是主要成分^[7]。

3. 小 结

几年来,有关PCDDs和PCDFs的毒性、来源和环境行为的研究已取得很大进展。2,3,7,8-TCDD是其中研究得最充分的物质,其毒性和作用机制的研究已取得很大成就。近来,汽车废气已被作为PCDDs和PCDFs燃烧来源中的重要组成部分,而制浆、造纸工业中PCDDs和PCDFs的发现,则是化学源研究中的新发展。相比之下,PCDDs和PCDFs的环境行为研究要落后得多,但这也是当前有关研究中的重要内容。

参 考 文 献

- [1] Tiemer T O, 1983, In "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment", p212, edited by Choudhry G et al., Butterworth Publ., Buston
- [2] Rappe C, 1984. Analysis of Polychlorinated Dioxins and Furans. *Environ. Sci. Technol.*, 18(3): 78A
- [3] Poiger H, Schlatter Ch, 1983. Animal Toxicology of Chlorinated Dibenzo-*p*-dioxins. *Chemosphere*, 12:453
- [4] Buser H R, Rappe C, 1980. High-Resolution Gas Chromatography of the 22 Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin Isomers. *Anal Chem.*, 52:2257

- [5] Burnes D G, 1983. Assessing TCDD Emissions from Municipal Waste Combustors. *Chemosphere*, 12:645
- [6] Karasch F W, Hutonger O, 1986. Dioxins and Dibenzofurans in Environment. *Anal. Chem.*, 58(6):633A
- [7] Cociba R J, Cabey C, 1985. Comparative Toxicity and Biologic Activity of Chlorinated Dibenzodioxins and Furans Relative to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin(TCDD). *Chemosphere*, 14:649
- [8] Olson J R et al., 1989. Comparative Toxicologic Study with PCDDs and PCDFs. *Chemosphere*, 18:371
- [9] Heller Th, Scinen W, 1985. Standardization and Application of an E.L. S. Bioassay for PCDDs and PCDFs. *Chemosphere*, 14:183
- [10] Hagenmaier H, 1986. Determination of 2,3,7,8-Tetrachloro-*p*-Dioxin in Commercial Chlorophenols and Related Products. *Z. Anal. Chem.* 325:603
- [11] Hagenmaier H, Branner H, 1987. Determination of PCDDs and PCDFs in Commercial Chlorophenols and Related Products. *Chemosphere*, 16:1759
- [12] Bow G W, Mulvihill M F, 1975. Identification of Chlorinated Dibenzofurans in American Polychlorinated Biphenyls. *Nature*, 256:303
- [13] Wakimoto T et al., 1988. Isomer Specific Determination Polychlorinated Dibenzofurans in Japances and American Polychlorinated Biphenyls. *Chemosphere*, 17:743
- [14] Hagenmaier H, Berchtold A, 1986. Analysis of Waste from Production of Na-Pentachlorophenolate for Polychlorinated Dibenzodioxins(PCDD) and Dibenzofurans(PCDF). *Chemosphere*, 15:1991
- [15] 包志成, 张尊, 1989. 三氯苯生产残渣中PCDDs和PCDFs分析. 环境化学, 8(4):6
- [16] Olie K, Vermeulen D L, 1977. Chlorodibenzo-*p*-Dioxins and Dibenzofurans as Trace Components of Fly Ash and Flue Gas of Some Municipal Incinerators in the Netherland. *Chemosphere*, 6:453
- [17] Buser H R, Bosshardt H P, 1978. Analysis of Polychlorinated Phenols by Mass Fragmentography. *Chemosphere*, 7:165
- [18] Hutzinger O, Blumich M I, 1985. Source and Fate of PCDDs and PCDFs: An Overview. *Chemosphere*, 14:581
- [19] Rappe C, Markland S, 1983. In "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment", p99, edited by Choudhry G et al., Butterworth Publ., Boston, 1983
- [20] Sheffield A, 1985. Sources and Releases of PCDDs and PCDFs to the Canadian Environment. *Chemosphere*, 14:811
- [21] Czuciwa J W, Hites R A, 1984. Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins and Dibenzofurans: Sources and Fates. *Environ. Sci & Technol.*, 18:444
- [22] Young A L, 1983. In "Human and Environmental Risk of Chlorinated Dioxins and Related Compounds", p173, edited by Tucker R E et al., Plenum Press, New York
- [23] Stalling D L, 1983. *ibid*, p221
- [24] Young A L, Cockerham L G, 1987. A Long-Term Study of Ecosystem Contamination with 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere*, 16:1791
- [25] Wong A S, Crosby C C, 1976. "Dioxin". p185, Halsted Press, New York, London
- [26] Miller G G, Hebert V R, 1989. Photolysis of Octachlorodibenzo-*p*-Dioxin on Soil: Production of 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere*, 18:1265
- [27] Poiger H et al., 1989. The Metabolism of PCDFs in Rat. *Chemosphere*, 18:259
- [28] Rappe C, Nygre M, 1983. In "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment" p355, edited by Choudhry G et al., Butterworth Publ., Boston
- [29] Shepard B M, Young A L, 1983. In "Human and Environmental Risk of Chlorinated Dioxins and Related Compounds". p3, edited by Tucker R E et al., Plenum Press, New York

1990年7月15日收到。

POLYCHLORINATED DIBENZO-*p*-DIOXINS AND
DIBENZOFURANS
—TOXICITY, SOURCE AND ENVIRONMENTAL FATE

Ding Xianglan, Bao Zhicheng

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

The toxicities, sources, transport and fate of PCDDs and PCDFs are reviewed in the paper. First, the teratogenicity and carcinogenicity of TCDD in mice and rats, mutagenicity of PCDD in Salmonella, and the single oral LD₅₀ values for some PCDDs and PCDFs in animals were summarized. Two main sources of PCDDs and PCDFs, the combustion processes especially the emission from incineration and automobile exhausts, and the industrial processes including sludge from pulp and paper industry which is found to be the most significant new industrial source, were described. Finally, the transport and fate of PCDDs and PCDFs including soil deposition and transport, atmospheric transport and fate, bioaccumulation, biodegradation and photolysis were briefly discussed.