

卫生基准(2)

多氯联苯和多氯三联苯

联合国环境规划署 世界卫生组织 合编

本手册中引用的标准、规范仅作“参考资料”使用，如需采用，必须以现行有效版本的标准、规范为准。

院总工程师办公室 1997.10



中国环境科学出版社

环 境 卫 生 基 准

(2)

多氯联苯和多氯三联苯

联合国环境规划署
世 界 卫 生 组 织 合 编
秦钰慧 译
陈君石 郑乃彤 审校

中国环境科学出版社

1987

United Nations Environment Programme
World Health Organization
Environmental Health Criteria 2
POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND
TERPHENYLS
World Health Organization Geneva, 1976

环境卫生基准

(2)

多氯联苯和多氯三联苯

联合国环境规划署 世界卫生组织 合编

秦钰慧 译 陈君石 郑乃彤 审校

责任编辑 张进发

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

冶金工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年7月第一版 开本: 787×1092 1/32

1987年7月第一次印刷 印张: 3 1/4

印数: 0001—10,000 字数: 73,000

ISBN 7-80010-009-X/X0016

统一书号: 13239·0068

定价: 0.95元

中译本说明

联合国环境规划署和世界卫生组织联合主持出版的《环境卫生基准》(Environmental Health Criteria)是由世界一些国家的有关专家按不同化学物质组成专门小组编写并分册出版的。该书每册详细论述一种化学物质的理化性质、分析方法和用途,阐述该物质的不同浓度对人体和其他生物(禽畜、鱼类、农作物和其他果树、植物等)的作用,介绍该物质在大气、水、土壤等环境中和一些生物体内的浓度与代谢转化过程,以及中毒的临床症状、解毒方法、安全预防措施等,并提出在不同环境中的容许标准值。

该书汇集了评价化学物质与人体健康和各种生物体关系的大量资料,因此,它不仅是环境保护、医疗卫生、劳动保护等部门不可缺少的重要技术资料,也是从事农、林、牧、渔和海洋方面工作的环保工作者以及有关的科研、大专院校、工业设计和厂矿企业等单位必需的技术参考书。因此,我们大力支持该书中译本的出版,并将它推荐给读者。

国家环境保护局科技处

出版说明

本报告汇集了国际专家小组的集体见解，但并不代表联合国环境规划署或世界卫生组织的决定或有关政策。

本书采用的名称和陈述材料并不代表世界卫生组织秘书处对任何国家、领土、城市或地区或其权限的合法地位，或关于边界、分界线划定的任何意见。

凡提及某公司或某些制造商的产品，并不意味着它们已为世界卫生组织所认可或推荐，而优于其他未被提及的同类公司或产品的名称。除差错与疏忽外，凡专利产品名称均冠以大写字母，以示区别。

致《环境卫生基准》文献的读者

为使《环境卫生基准》文献中的资料尽量准确，虽已作了很大努力，按时出版，但是错误是难免的，而且今后还可能再出现。为了《环境卫生基准》文献读者的利益，诚恳地希望将发现的任何错误通知瑞士日内瓦世界卫生组织环境卫生处，以便将它载入以后的出版物中。

此外，衷心要求与《环境卫生基准》文献有关的专业领域的专家，将有关的已出版而被遗漏的重要文献通知世界卫生组织秘书处。这些文献可能会有助于改变接触所研究的环境因子对健康危害的评价，以便在修改或重新评价《环境卫生基准》文献的结论时考虑采纳这些资料。

目 录

多氯联苯和多氯三联苯的环境卫生基准	1
1. 总结和对今后研究工作的建议	2
1.1 引言	2
1.2 总结	3
1.2.1 组成成分和分析问题	3
1.2.2 环境中的来源和转归	3
1.2.3 环境中的浓度	3
1.2.4 代谢	4
1.2.5 人类的接触程度	4
1.2.6 PCBs和PCTs作用的实验究研	5
1.2.7 PCBs对人体作用的临床研究	5
1.2.8 剂量-效应关系	6
1.3 对今后研究工作的建议	6
1.3.1 分析方法	6
1.3.2 环境污染	6
1.3.3 对人体的影响	7
1.3.4 实验研究	7
1.3.5 PCB的代用品	7
2. 性质和分析方法	8
2.1 化学组成	8
2.2 产品的纯度	10
2.3 PCB残留量测的定	15

2.3.1	样品的萃取	15
2.3.2	干扰物的去除	16
2.3.3	PCBs的色谱分离	17
2.3.4	PCBs含量的定量测定	18
2.3.5	PCB测定的准确度	19
2.3.6	鉴定的确证	20
2.4	PCTs 的测定	20
3.	环境污染的来源	21
3.1	PCBs的生产和使用	21
3.2	PCBs进入环境的途径	23
3.2.1	PCBs向大气中的释放	24
3.2.2	在工业中PCBs的渗漏和废弃	24
4.	在环境中的转移和转化	25
4.1	在环境中的转移	25
4.1.1	在空气中的转移	25
4.1.2	在土壤中的转移	26
4.1.3	在水中的转移	26
4.1.4	通过生物的转移	27
4.2	在环境中的转化	27
4.2.1	非生物转化	27
4.2.2	生物转化	27
4.2.3	在有限的生态系统中的代谢	28
4.3	生物蓄积	28
5.	环境中的水平和接触	29
5.1	空气	29
5.2	土壤和底泥	30
5.3	水	30

5.4 活的生物体	31
5.4.1 局部地区污染的影响	31
5.4.2 组织中脂肪含量的影响	32
5.4.3 在食物链中营养阶段的影响	33
5.4.4 指示生物	35
5.5 人类接触PCBs和PCTs的程度	35
5.5.1 空气和水	35
5.5.2 食物	36
5.5.3 职业接触	38
5.5.4 其它的接触来源	38
5.5.5 人类接触的生物指标	39
5.5.5.1 体脂	39
5.5.5.2 血液	40
5.5.5.3 人奶	40
5.5.6 估计每日摄入量	41
6. 代谢	42
6.1 吸收	42
6.2 PCBs的组织分布	43
6.3 PCTs的组织分布	45
6.4 经胎盘转移	45
6.5 排泄和清除	46
6.5.1 奶	46
6.5.2 蛋	46
6.5.3 尿和粪	47
6.6 生物转化	47
6.6.1 代谢降解	47
6.6.2 结构对存留时间的影响	49

7. PCBs和PCTs作用的实验研究	50
7.1 对不同种属的毒性作用	50
7.1.1 哺乳动物	50
7.1.1.1 急性经口和静脉注射的毒性	50
7.1.1.2 亚急性经口毒性	51
7.1.1.3 慢性经口毒性	51
7.1.1.4 经皮毒性	54
7.1.1.5 吸入毒性	54
7.1.2 鸟类	55
7.1.3 水生生物	56
7.1.3.1 鱼	56
7.1.3.2 水生无脊椎动物	57
7.1.3.3 微生物	58
7.2 商品PCBs中杂质的毒性	59
7.3 PCTs 的毒性	61
7.4 生化作用	61
7.4.1 酶的诱导	61
7.4.2 卟啉症	63
7.4.3 对类固醇代谢的影响	63
7.4.4 其它生化作用	64
7.4.5 PCBs的增强和拮抗作用	65
7.5 细胞毒作用	66
7.6 免疫抑制作用	66
7.7 对生殖的影响	67
7.8 肿瘤的形成和腺纤维变性	69
8. PCBs和PCTs 对人体的影响——流行病学和临床 研究	70

9. 接触PCBs和PCTs对人体健康危害的评价	73
9.1 种属的差异.....	73
9.2 剂量-效应关系.....	74
9.2.1 体重.....	74
9.2.2 对肝脏的作用.....	74
9.2.3 对生殖的作用.....	76
9.2.4 免疫抑制作用.....	76
9.2.5 对皮肤的作用.....	76
9.3 未检出作用剂量水平.....	77
参考文献	78

多氯联苯和多氯三联苯的环境卫生基准

世界卫生组织 (WHO) 多氯联苯 (PCBs) 和多氯三联苯 (PCTs) 环境卫生基准工作组于1975年10月20—24日在哥本哈根举行了会议。WHO欧洲地区办事处卫生医处处长鲍霍弗 (F.A.Bauhofer) 博士代表欧洲地区办事处总干事和主任主持了开幕式。工作组审议和修改了基准文件第二稿, 并对接触这些化合物对健康的危害进行了评价。

基准文件第一稿是根据各国多氯联苯对健康危害的评述而起草的, 这些评述来自加拿大、联邦德国、芬兰、法国、日本、荷兰、新西兰、瑞典、英国和美国的与WHO环境卫生基准计划合作机构。英国伦敦的盖奇 (J.C.Gage) 博士起草了基准文件的第一和第二稿, 后一稿考虑了下列国家合作机构的意见: 加拿大、捷克、联邦德国、法国、日本、新西兰、瑞典、英国、美国和苏联; 还有联合国工业发展组织 (UNIDO, 维也纳)、联合国粮农组织 (FAO, 罗马) 和联合国教科文组织 (UNESCO, 巴黎), 经济合作和发展组织 (巴黎) 以及欧洲共同体委员会保健机构 (卢森堡)。

应秘书处的要求, 也收到了日本科吉马 (K.Kojima)、英国梅 (D.S.May) 和加拿大津特考 (V.Zitko) 博士的意见。

在此, 对各国家机构、国际组织和各位专家的合作深表感谢。没有他们的帮助, 本文件是无法完成的。

本文件主要依据是参考文献中所引的原著。此外, 也收集了下列机构和作者: 关于多氯联苯对环境和健康影响的

某些近期论著，欧洲共同体委员会（1974），美国卫生教育和福利部（1972），国际癌症研究机构（1974），国际海洋开发协会（1974），詹森（Jensen）（1974），金布罗（Kimbrough）（1974），瑞典国家环境保理事会（1973），微量有害物质专家小组（1972），USDA/USDC/EPA/FDA/USDI（1972）以及WHO工作组（1973）。

关于WHO环境卫生基准计划的详情，包括文件中常用术语的定义，请见汞的环境卫生基准文件（环境卫生基准1，WHO，日内瓦，1976）中有关环境卫生基准计划的一般介绍。

1. 总结和对今后研究工作的建议

1.1 引言

PCBs的商业性生产始于1930年，在三十年代就报道了从事生产工人的中毒病例。该种职业病是以痤疮样疹的皮肤损伤为特征的；偶而损及肝脏，引起某些病例死亡。随后采取的安全措施似乎在很大程度上已经防止了由于生产PCBs而引起该病的爆发，但是从1953年起报道了在日本生产电容器工厂的中毒病例。

直至1964年，Jensen开始一项研究工作，他用气-液色谱法从野生生物样品中分离有机氯农药，在确定所发现的一些未知峰的来源时，才认识到PCBs在环境中的分布，1966年他和他的同事成功地确定这些峰是PCBs引起的。此后，在世界上很多地方的研究揭示了PCBs在环境样品中广泛分布。

由于食用因事故而被PCBs污染的食物，引起了人和家畜严重中毒的爆发，所以促进了研究PCBs对动物和营养食物链的毒性作用。从而导致对多氯联苯（PCBs）和多氯三联苯（PCTs）商业性生产的限制以及制订法规以限制其在

人体和动物食品中的残留量。

关于PCBs和PCTs对环境的影响已有数篇综述，并在若干地区和许多国际会议上进行了讨论。有关论著已在前面几节中提及。

1.2 总 结

1.2.1 组成成分和分析问题

使用联苯和三联苯直接氯化进行PCBs和PCTs的商业生产，从而导致该产品是一种含氯量不同的各种组分的混合物，因此在产品中控制氯的平均百分含量以获得所要求的技术指标。大多数组分已经由气-液色谱法分离出来，并且在采用明确的途径合成了这些组分后，对混合物中的PCBs进行了鉴定。目前已具备了分析环境样品中的PCBs和PCTs的技术。经验表明，实验室间的合作研究对确立测定残留量低于1毫克/公斤水平的分析能力是必要的。

PCB混合物商品中含有不同量的杂质，已经确定其中存在氯代氧芴和氯化萘。

1.2.2 环境中的来源和转归

估计自1930年以来在世界上PCBs的累积产量约为100万吨。其中一半以上已进入垃圾堆放场和被填埋，它们相当稳定，而且释放很慢。其余的大部分通过下列途径进入环境：随工业废水进入河流和沿岸水体，从非密闭系统的渗漏或在垃圾堆放场，由于焚化含PCB的物质而释放到大气中。进入环境中的PCBs和PCTs的最终贮存所主要是河流和沿岸水体的底泥。它们在环境中稳定，只有很少部分通过生物作用以及可能通过光解作用发生转化。

1.2.3 环境中的浓度

PCBs在空气中的可测浓度范围为50纳克/米³至小于1纳

克/米³。未污染的淡水含PCBs应小于0.5纳克/升；中等污染的河流和港湾为50纳克/升；而重度污染的河流为500纳克/升。在活的生物体内的浓度取决于当地的污染程度，组织中脂肪的含量以及在食物链中生物体所处的营养阶段。已发现在海洋生态系统的组织中含最高，从污染区打捞的上层食肉生物体内含量很高，虽然大部分供人类食用的鱼肉中PCBs的含量小于0.1毫克/公斤。目前还没有关于环境中PCTs分布的资料。

1.2.4 代 谢

PCBs可通过哺乳动物的胃肠道、肺和皮肤很好地被吸收。主要贮存于脂肪组织中，有一部分经胎盘转移。在哺乳动物体内主要以含酚代谢物的形式从粪便排出；在人奶中以原形化合物存在。在鸟类蛋中有相当多的排泄。从粪中排泄的速度取决于代谢的速度，并且很受氯取代基的数量和位置的影响。环境中的PCBs在通过生物食物链的过程中，由于选择性的生物转化作用而使低氯代组分逐渐丢失，故在人体脂肪中仅能检出微量的每个分子含5个以下氯原子的PCBs。

现有的少量关于PCTs的资料表明PCTs也可经胃肠道吸收，并经选择性的生物转化，但是在脂肪中的浓度与在其它组织中的浓度相比，较在PCBs时观察到的小。

1.2.5 人类的接触程度

在几个国家所进行的对人体脂肪组织的调查表明，虽然有一些国家报道PCBs的含量较高，但是大多数样品中的水平为1毫克/公斤或更少。而职业接触者脂肪中含量却高得多，可达700毫克/公斤。几项全国性的调查表明PCB在血液中的浓度为0.3微克/100毫升左右；但是，职业接触者可达200微克/100毫升，这些人可能与同时有皮肤损伤有关。对

人奶的大多数调查表明PCB浓度为0.02毫克/升左右，虽然也有高达0.1毫克/升的记录。从极少量的调查资料看出，在脂肪和血液中PCT浓度与PCBs的浓度相同。

估计非职业接触者从空气、水和食物中每日总摄入量为5—100微克，可能还要加上从非食物来源的未知量。人奶中浓度的测定结果在某种程度上支持了这一估计。

1.2.6 PCBs和PCTs作用的实验研究

大多数对PCBs毒性的研究工作是用商品混合物进行的。PCBs的急性毒性低，但长期接触具有蓄积作用；在哺乳动物观察到肝脏增大，并可能发展为肝损伤。在大鼠和小鼠引起了不转移的增生性肝结节。在一项大鼠和一项小鼠的研究中，根据组织学标准，其中一些结节属于肝细胞癌。猴比大鼠对PCBs敏感得多，相同剂量水平的PCBs对猴的作用类似于在油症病人中所见的作用(见8节)。在猴和水貂(对PCB也相当敏感)的实验中见到在低剂量时对生育力有影响。

PCB的其它作用包括卟啉症，免疫抑制和干扰类固醇代谢；其中有些毒性作用可能是由于与肝脏增大有关的微粒体酶活性的增加所致，有些则可能是因商业产品中的杂质而引起的。

与某些农药相比，PCBs对鱼的毒性并不大，但某些水生无脊椎动物对PCBs较敏感。目前几乎还没有关于PCT毒性的资料。

1.2.7 PCBs对人体作用的临床研究

有关PCBs对人体作用的资料是从日本发生的大规模中毒事故(油症)中获得的。在这次事故中，1000多人因食用被热交换器液体中PCBs污染的米糠油而引起中毒。最明显的作用是眼睛分泌物过多，皮肤色素沉着和痤疮样疹以及

呼吸系统的紊乱。患油症母亲所生的婴儿比正常儿小，并且生后不久出现皮肤色素沉着。在6年期间，对皮肤的作用逐渐减轻，而非特异性的症状却趋于更加明显。据计算，在120天左右的时间引起作用所需的PCBs最低剂量约为0.5克，但是由于米糠油中除含有2000—3000毫克/公斤的PCBs外，还含有氯代氧芴，浓度为5毫克/公斤，所以不能确定这些症状仅仅是由PCBs所引起的。

1.2.8 剂量-效应关系

对剂量-效应关系的实验研究表明，在大鼠每天接受PCB为1毫克/公斤体重时，未见到对其生长和生殖的影响；而可能出现肝脏增大和微粒体酶活性的可逆性诱导；当剂量为0.1毫克/（公斤·天）时，未见到此作用。每天给猴PCB约为0.12毫克/公斤时，对生殖产生影响。据报道，每天摄入PCB低于0.1毫克/公斤的某些油症病人中也出现了症状。

1.3 对今后研究工作的建议

1.3.1 分析方法

在所有从事测定环境样品中PCBs，PCTs和氯代氧芴的实验室间应进行互相校准的合作性研究，并应提供各种氯代联苯和氧芴的足量标准品。

应该开发改进分析技术，包括毛细管气-液色谱和质谱，用以测定PCBs、PCT、多溴联苯、多氯氧芴和萘以及其代谢物和降解产物。

1.3.2 环境污染

应研究氯代氧芴在商品PCB混合物以及在现有或新设计的热交换器、电容器和水力传送装置内使用过的PCBs中的含量。并且要求对烹调用油使用前、后以及其它食品贮存或加热时，由PCBs转化成氯代氧芴的可能性进行调查。