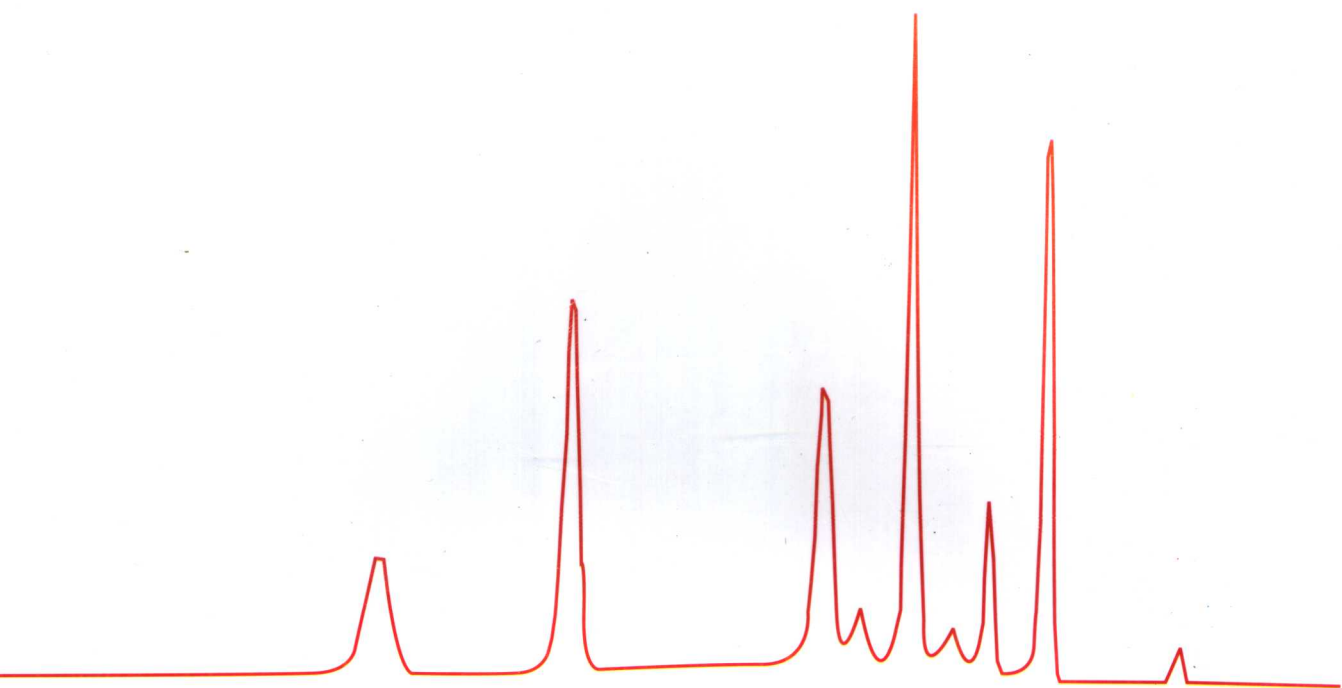




二噁英类化合物色谱检测技术

EREYINGLEIHUAHEWU SEPU JIANCEJISHU



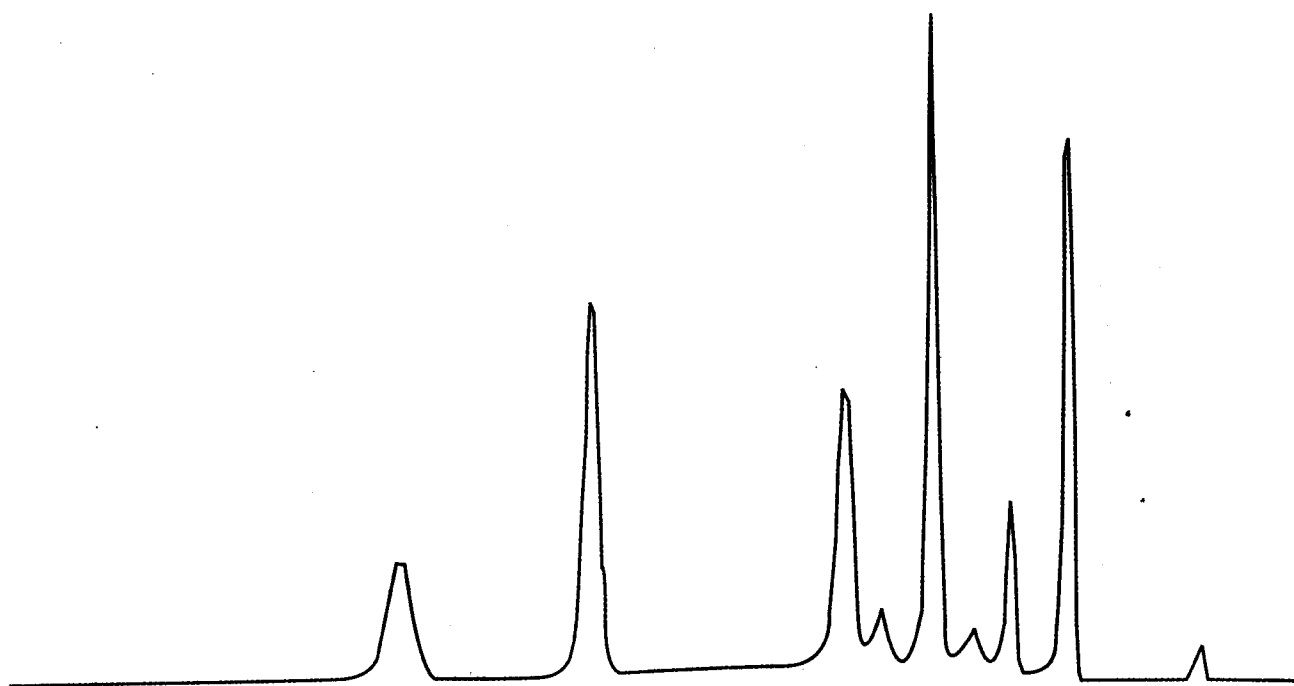
主编 杨志军

 郑州大学出版社

二噁英类化合物色谱检测技术

EREYINGLEIHUAHEWU SEPU JIANCEJISHU

—— 主编 杨志军 ——



郑州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

二噁英类化合物色谱检测技术/杨志军主编. —郑州:郑州大学出版社,
2007.8

ISBN 978 - 7 - 81106 - 696 - 8

I. 二… II. 杨… III. 二噁英 - 有机化合物 - 色谱法 - 检测
IV. 0625.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 120391 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:邓世平

全国新华书店经销

郑州铁路局印刷厂印制

开本:787 mm × 1 092 mm

印张:12.25

字数:293 千字

版次:2007 年 8 月第 1 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371 - 66966070

1/16

印次:2007 年 8 月第 1 次印刷

书号:ISBN 978 - 7 - 81106 - 696 - 8

定价:26.00 元

本书如有印装质量问题,请向本社调换

作者名单

主 编 杨志军

副主编 (以姓氏笔画为序)

王翠红 耿明江

编 委 (以姓氏笔画为序)

于 洁 王翠红 田拴宝 闫云辉

杨志军 耿明江 郭 伟

内 容 提 要

以二噁英为代表的典型持久性有机污染物具有极大的危害性,对全球环境安全和人类健康生存构成严重威胁。自 20 世纪以来,多次二噁英类化合物导致的恶性污染事件,已经引起了国际社会和学术研究机构的重视。因此,致力于减少二噁英类化合物的研究新进展、痕量二噁英类化合物的样品预处理技术及色谱检测方法、新型二噁英类化合物的发现和色谱表征技术,以促进我国的持久性有机污染物研究及履行国际公约。

本书适用于从事分析化学、环境化学的科技工作者、大中专院校学生,并可供相关专业的研究生、技术人员学习和参考。

前 言

有机氯农药 (OCPs)、多氯联苯 (PCBs)、二噁英 (PCDD/Fs) 等典型持久性有机污染物 (POPs) 具有极大的危害性, 由于曾经大量生产和使用或非人为主观制造, 其在环境中的分布已经十分广泛, 导致某些地区出现了严重的 POPs 污染问题, 已经对环境安全和人类健康生存构成严重的危害。自 20 世纪以来, 二噁英类化合物的危害和毒性一再表现出来, 不论是 1999 年发生的比利时肉鸡污染事件, 还是 2004 年底乌克兰总统候选人尤先科中毒毁容事件, 罪魁祸首都是危害极大的二噁英。因此, 一连串的恶性污染事件已经引起了国际社会和学术研究机构对二噁英类化合物的重视, 包括我国在内的 100 多个国家于 2001 年共同签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 以减少二噁英类化合物的排放, 致力于二噁英类化合物的削减或消除。

分离表征是进行二噁英类 POPs 的分布、迁移、削减等其他方面研究的基础和保障, 由于该类化合物种类繁多, 且在环境中分布广泛、含量较低, 因此, 其分离检测十分困难。随着色谱及其联用技术的发展, 出现了许多痕量检测方法, 其中, 美国环保署推荐的同位素稀释、高分辨气相色谱/高分辨质谱联用技术是公认的标准分析方法。我国在此方面的研究起步较晚, 还没有形成完整的研究体系, 需要加大资金投入和研究力度。

本书是编者基于多年来在 POPs 研究方面的工作积累和总结写成的, 主要论述了二噁英类化合物的来源、产生机理、消除或削减方法等方面的研究新进展、痕量典型二噁英类化合物的样品预处理技术及色谱分离表征方法、新型二噁英类化合物的发现和色谱表征技术, 以及二噁英类化合物色谱分离表征技术在实际样品分析中的应用, 旨在使读者加深对二噁英类 POPs 的这一全球性环境污染物的认识及对其色谱分离表征方法的理解, 了解同位素稀释、高分辨气相色谱/高分辨质谱联用测定方法在痕量 POPs 分析方面的应用, 促进我国 POPs 研究工作的进展及 POPs 国际公约的履行。

参加本书编写工作的有: 新乡医学院郭伟 (第 1 章 1.1~1.5.1), 于洁 (第 1 章 1.5.2~1.7.1), 闫云辉 (第 1 章 1.7.2~1.8), 田拴宝 (第 1 章 1.9, 第 2 章 2.1.1、2.1.2), 杨志军 (第 2 章 2.1.3~2.6, 第 3 章 3.1~3.2.2), 王翠红 (第 3 章 3.2.3~3.4.3, 附录), 耿明江 (第 4、5 章), 最后由杨志军统一审校。

在本书的编写和出版过程中, 感谢新乡医学院各级领导的大力支持, 感谢新乡医学院科技图书出版基金、新乡医学院高学历人才基金的资助。感谢中国科学院大连化学物理研究所梁鑫淼研究员、张青博士的指导。

由于时间仓促及作者研究水平有限,错误和不妥之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编者

2007年4月

目 录

第1章 二噁英类化合物概述	1
1.1 二噁英类化合物简介	2
1.2 持久性有机污染物的分类及来源	2
1.3 持久性有机污染物的特性	3
1.3.1 持久性	3
1.3.2 生物蓄积性	4
1.3.3 流动及分布特性	4
1.4 典型持久性有机污染物的物理化学性质	4
1.5 典型二噁英类化合物的毒性和环境化学特性	6
1.5.1 对生物体的毒害	7
1.5.2 对人体健康的危害	9
1.5.3 毒性当量因子	10
1.6 环境中的主要污染来源和归宿	13
1.6.1 二噁英类环境污染状况	13
1.6.2 主要来源	13
1.7 焚烧过程二噁英类化合物的产生	15
1.7.1 PCDD/Fs 的生成机理	17
1.7.2 影响垃圾焚烧过程 PCDD/Fs 生成的主要因素	20
1.8 二噁英类化合物的分布和归宿	24
1.9 治理方法	27
1.9.1 物理法	27
1.9.2 生物法	28
1.9.3 焚烧法	28
1.9.4 化学方法	29
1.9.5 二噁英和多氯联苯的液相催化还原脱氯	30

第2章 二噁英类化合物的色谱检测技术	48
2.1 二噁英类的提取和纯化	48
2.1.1 样品的提取	49
2.1.2 用于 PCDD/Fs 分离纯化的吸附剂	50
2.1.3 PCDD/Fs 的纯化技术	53
2.2 生物及食品样品的前处理	55
2.2.1 生物样品的处理	55
2.2.2 食品的前处理方法	55
2.2.3 奶制品的前处理方法	56
2.2.4 牡蛎和贻贝样品的前处理方法	57
2.3 二噁英类化合物的分离分析	57
2.3.1 化学分析法	58
2.3.2 高分辨气相色谱/质谱联用分析	60
2.3.3 生物学表征	67
2.4 其他二噁英类卤代芳烃化合物的分析	70
2.4.1 硫取代的杂环二噁英	70
2.4.2 其他卤代二噁英	71
2.4.3 多氯联三苯	71
2.4.4 多氯二苯醚	72
2.4.5 多氯萘	72
2.4.6 多溴联苯	73
2.5 二噁英类化合物分析存在的问题	74
2.6 我国二噁英类分析现状及展望	74
第3章 复杂组分的气相色谱峰拟合识别方法	86
3.1 多氯联苯(PCBs)分离分析的现状存在的问题	87
3.2 PCBs 气相色谱互补分离与定性方法	89
3.2.1 色谱分离与色谱保留值方程	90
3.2.2 任意程序升温条件下的色谱保留值预测方法	91
3.2.3 色谱保留值方程 A、B 参数的获取方法	92
3.2.4 任意程序升温条件下的色谱保留值预测	98
3.2.5 PCBs 气相色谱互补分离与定性	104
3.3 PCBs 气相色谱峰形规律及拟合定量	105
3.3.1 气相色谱峰形的定量描述——EMG 模型	106

3.3.2	气相色谱峰形参数的变化规律	106
3.3.3	恒温条件下 PCBs 峰形参数的变化规律	106
3.3.4	程序升温条件下峰形参数的变化规律	108
3.3.5	基于峰形变化规律的谱图拟合及结果验证	109
3.3.6	PCBs 多柱全谱图拟合互补定量	113
3.4	复杂环境样品中未知组分的拟合识别	113
3.4.1	样品的制备	113
3.4.2	气相色谱分析	114
3.4.3	持久性组分的复杂性和组分峰拟合识别	114
第 4 章	新型二噁英类化合物的检测	136
4.1	催化脱卤反应	136
4.1.1	飞灰提取物中持久性组分的 GC/MS 分析	137
4.1.2	催化脱卤产物的 GC/MS 分析	142
4.2	其他氯代芳烃表征时样品的预处理	146
4.3	痕量氯代芳烃的 HRGC/HRMS 表征	147
4.3.1	多氯苯的 HRGC/HRMS 表征	148
4.3.2	飞灰中的多氯联三苯 (PCTs)	153
4.3.3	飞灰中的多氯蒽 (菲)	155
4.3.4	飞灰中的多氯二苯醚 (PCDEs)	157
4.3.5	飞灰中的多氯苯基萘	159
4.3.6	其他类型	162
4.3.7	部分设定结构的氯代芳烃	164
第 5 章	痕量二噁英色谱检测技术的应用	169
5.1	焚烧炉飞灰或炉渣中 PCDD/Fs 的分布特征	169
5.1.1	复杂环境样品的提取和纯化	170
5.1.2	飞灰和炉渣样品的采集	170
5.1.3	飞灰和炉渣中二噁英总量的对比	170
5.2	大气悬浮颗粒物和大气降尘中 PCDD/Fs 的分布特征	172
5.2.1	样品的采集	172
5.2.2	样品的预处理	172
5.2.3	大气悬浮颗粒物中的 PCDD/Fs 分布	173
5.2.4	大气降尘中的 PCDD/Fs 分布	174
5.3	牛奶及海产品中 PCDD/Fs 的分布特征	175

5.3.1 牛奶样品中 PCDD/Fs 的分布	175
5.3.2 牡蛎和贻贝样品中 PCDD/Fs 和 PCBs 的分布	176
5.4 国产化学品中的 PCDD/Fs 分布特征	179
5.4.1 三氯新简介	179
5.4.2 三氯新中 PCDD/Fs 的分布	179
5.4.3 四氯苯醌中 PCDD/Fs 的分布	180
附录	183

第 1 章 二噁英类化合物概述

随着工业化进程的加快和人类文明的进步,人们的生活条件得到了极大的提高,但是,一个不能忽视的严峻现实就是随之而来的日益恶化的环境污染问题。这是因为伴随着人类活动的加剧,人为地制造了许多对人体和其他地球生物有害的物质,特别是危害极大的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)污染问题,如各种有机氯农药(OCPs)、多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)等化工产品,其中也有很多属于非主观制造的有毒物质,如二噁英类。与常规污染物不同,POPs 兼具环境持久性、生物累积性、远距离迁移能力和高毒性^[1,2]。为了解决这个全球性的污染问题,2001 年 5 月 22 日国际社会通过了《关于持久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约》,并于 2004 年 5 月 17 日开始生效。公约中艾氏剂(aldrin)、狄氏剂(dieldrin)、异狄氏剂(endrin)、氯丹(chlordane)、七氯(heptachlor)、灭蚁灵(mirex)、毒杀酚(toxaphene)、滴滴涕(DDT)、六氯苯(hexachlorobenzene)、多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)、多氯代二苯并二噁英(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofuran, PCDFs)等 12 种化合物被列为优先控制的污染物^[3],其中 PCDDs 和 PCDFs 统称为二噁英(PCDD/Fs)。

随着各种有机氯农药、PCBs 等化工产品的广泛使用,POPs 在环境中逐渐扩散,并通过食物链富集。同时,其生产过程中也伴生了很多属于非主观制造的有毒有害物质,如 PCDD/Fs。由于其在环境中难降解、强脂溶性、远距离迁移性及生物累积效应,且部分异构体具有剧毒、强致癌特性,已经严重危害到人类的健康与生存,所以日益引起广泛的关注。这些有害物质都具有高毒性、难自然降解、生物富集效应、远距离迁移等特性^[4,5],对环境安全和人类健康构成了极大的危害。特别是 1999 年比利时发生二噁英污染肉鸡事件之后,许多国家都加强了二噁英类化合物的研究工作,主要集中在二噁英类污染物的来源^[6~8]、环境和健康危害^[1,9]、分布和归宿^[10~13]及其痕量分析检测^[14~16]等方面的研究。

由于二噁英类污染物异构体数量众多,基质和共存组分干扰严重,因此其分离分析十分困难^[17~19],目前国际上普遍认可的同位素稀释、高分辨气相色谱/高分辨质谱(HRGC/HRMS)联用方法也不能完全解决。在众多的复杂环境样品中,垃圾焚烧、金属冶炼等热过程产生的粉尘、灰渣等包含大量的卤代芳烃类化合物,其中痕量持久性有机污染物的化学表征一直被认为是环境化学和分析化学研究领域的一个难点^[20~22]。因此,针对复杂环境样品中痕量 POPs 组分的分离表征研究是十分必要的,这对于寻找并发现新型的环境污染物,为其控制和削减技术的相关研究奠定基础具有特殊的意义。

近年来,与二噁英类污染物有关的研究在环境科学及分析化学领域占有相当大的比例,发表的研究论文数量逐年增加。对结构和性质与 PCDD/Fs 类似的多氯萘 (polychlorinated naphthalenes, PCNs)^[23]、多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)^[24] 等持久性有机污染物的研究也在逐年升温。

1.1 二噁英类化合物简介

二噁英通常是指氯代二苯并二噁英 (PCDDs) 和氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 这两类三环芳烃化合物,分子结构中氯原子的取代个数是 1~8 个。根据氯的取代数目及位置的不同,这类化合物理论上共有 210 种同系物和异构体,其中 PCDDs 共有 75 种,PCDFs 共有 135 种。另外,多卤联苯 (PCBs、PBBs)、卤代二苯醚 (PCDEs、PBDEs)、氯代萘 (PCNs) 以及溴代的二噁英 (如 PBDDs、PBDFs) 等等,由于它们在化学结构、化学性质以及毒理学性质方面与二噁英的相似性,所以又被统称为二噁英类化合物 (Dioxin-like compounds),见图 1.1。

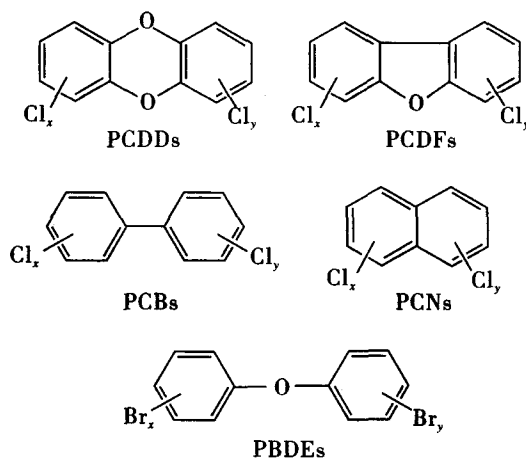


图 1.1 部分二噁英类化合物的结构

1.2 持久性有机污染物的分类及来源

持久性有机污染物 (POPs) 又称为难降解化学污染物。它们是一类具有毒性、易于在生物体内富集、在环境中能够持久存在、对人体有着严重危害的有机化学污染物质。POPs 可以通过大气、洋流以及其他方式在全球范围循环,它们造成的污染已成为全球性

的环境问题。根据2001年5月签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, POPs可分为三大类12种化学物质。

(1) 杀虫剂和杀菌剂 杀虫剂包括艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹、七氯、灭蚁灵、毒杀酚、滴滴涕 (DDT), 其中应用最为普遍的是 DDT。DDT 于 1874 年首次在德国合成, 1939 年才发现具有杀虫威力, 由于其药效维持时间长、杀虫范围广而在当时被认为是最有希望的农药, 其后因在防止斑疹伤寒、防治害虫等方面有着卓越贡献曾被广泛使用。杀菌剂指六氯苯, 主要用于防治真菌对谷类作物种子外膜的危害。

(2) 多氯联苯 (PCBs) 1929 年首先在美国合成, 由于其良好的化学性质、热稳定性、惰性及介电特性, 常被用做增塑剂、润滑剂和电解液, 工业上广泛用于绝缘油、液压油、热载体等。

(3) 化学品的副产物 如多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃。它们主要来源于城市、医院废弃物的燃烧过程、热处理过程、工业化学品加工过程等。近年来, 在森林火灾、有机垃圾燃烧等过程中都发现它们的存在^[25, 26]。

20 世纪 70 年代以来, 由于人们逐渐认识到一些传统的 POPs 如有机氯、PCBs、PCDD/Fs 对生物体的巨大危害性而逐步禁止生产有关的物质; 我国也在 20 世纪 80 年代开始禁止生产和使用它们。但由于各种原因 (如 PCDD/Fs 作为五氯酚的伴生物及其他广泛来源, 我国仍部分地把 DDT 作为农药三氯杀螨醇的生产原料), 许多 POPs 的生产、使用及其排放是“禁而不止”。

1.3 持久性有机污染物的特性

1.3.1 持久性

有毒化合物排放到环境后, 其降解速率受化合物本身物理化学性质以及环境特性所制约。关于 POPs 的持久性, 戴天有等^[27]认为应该考虑两个方面: 一是 POPs 在环境中具有较高的浓度; 二是其在自然环境中的降解率慢。POPs 在自然界难以发生化学降解和光解, 也很难被微生物降解。它们一旦被排放到环境, 便可在水体、土壤和底泥中长期存在。虽然人类在 20 世纪 70 ~ 80 年代已开始陆续禁止生产和使用那些具有持久性或可产生持久性的有机污染物, 但 20 多年过去了, 在环境调查中仍可在植物^[28]、水环境的沉积物以及水生生物体^[29]中检测到它们的存在, 在一些地区这些污染物的含量及危害性还处于上升趋势。有人^[30]对天津地区土壤中“六六六”的残留进行调查发现: 虽然“六六六”在 20 世纪 80 年代已被禁止使用, 但由于此前曾大量使用过, 2001 年进行的土样分析时发现还残留有 10% ~ 30%。除了本身性质造成其具有持久性外, 某些外界因素也会加剧它们的持久性。当把田间秸秆等烧成灰后, 无形中就增加了土壤中的碳质, 由于碳质具有较高的吸附农药的能力, 从而降低了农药的微生物可降解性, 增强了农药在土壤中的持久性。

1.3.2 生物蓄积性

POPs 很难溶于水,亲脂性高,因而能够在脂肪中积累,并通过食物链的生物富集作用,在高级捕食者中成千上万倍地累积。影响 POPs 累积的因素很多,如化合物本身的性质(氯代位置及氯代的数目)、生物体内代谢酶的种类、摄食方式等。由于 POPs 自身的稳定性,使其能在生物体内长期高浓度蓄积。以美国上岛河口生物对 DDT 的富集为例,研究表明:在污染区大气中存在的含量为 $3 \times 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中溶于水的量是微乎其微,但水生浮游动物体内的 DDT 为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,浮游动物为小鱼所食,小鱼体内 DDT 增加到 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其后小鱼为大鱼所食,大鱼体内的 DDT 增加到 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,富集系数高达 833 万倍^[31]。如果人类再以这些鱼类为食,其后果将不堪设想。

1.3.3 流动及分布特性

POPs 能够在水体、土壤中以蒸气形式进入大气环境或吸附在大气颗粒物上,由于其难降解性,所以即便通过很长距离的迁移仍会以原毒物的形式重返地面。正是由于其难降解和半挥发性,使其能在全球范围内迁移。Crimalt 等^[32]在对欧洲的高山上的湖泊底泥等研究调查时发现较高浓度的 POPs 的存在,这足以证明其挥发流动性。

一般情况下,一种化合物的浓度在其排放地点最高,随着化合物迁移距离的增大,浓度将逐渐降低,但持久性有机污染物不遵循此规律。事实上,随着迁移距离的增大,许多 POPs 浓度会有所增加,这除了与所谓的“冷凝效应”有关外,还与其自身的性质有关,如挥发性。除挥发性较低的 DDT、狄氏剂外,由于温度、极地蒸气压以及亨利常数等的影响,POPs 的分布呈现出与温度成反比、与纬度成正比的规律。有人在 20 世纪 80 年代末和 90 年代初研究 α -HCH(“六六六”的一种异构体)发现,它的浓度在赤道脉冲释放后,在附近的海水中浓度为 $0.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,而在北纬 80° 却增加到 $6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[33]。再加上 POPs 的独有特性,使其能迁移到离污染源很远的地方就不足为奇了。科学工作者在南北极地^[34-36]以及高山雪顶^[37]多次发现了它们的“踪迹”,足见其分布范围之广。

1.4 典型持久性有机污染物的物理化学性质

与 PCDD/Fs 类似,根据芳烃母环结构和氯的取代数目及取代位置的不同,PCBs 有 209 个同类物和异构体,PCNs 有 75 个同类物和异构体,详见表 1.1。

表 1.1 二噁英、多氯联苯和多氯萘的同类物数目

同族体	同类物数目			
	PCBs	PCDDs	PCDFs	PCNs
一氯代	3	2	4	2
二氯代	12	10	16	10
三氯代	24	14	28	14
四氯代	42	22	38	22
五氯代	46	14	28	14
六氯代	42	10	16	10
七氯代	24	2	4	2
八氯代	12	1	1	1
九氯代	3	—	—	—
十氯代	1	—	—	—
总计	209	75	135	75

与 PCDD/Fs 的非故意生产不同,PCBs 是一类很难在自然条件下分解的合成化学品,其高残留性和强脂溶性导致了其在生物链中的富集和放大,造成了全球性的危害并危及动物甚至人类的生存繁衍。人类曾经进行过大规模的 PCBs 工业化生产,主要用做电容器、变压器中的传热介质,具有类似于二噁英的环境持久性和毒理学性质。虽然自 20 世纪 70 年代,世界上大多数生产过 PCBs 的国家已经停止了其生产和使用,但是其在环境中的残留和影响将会长期存在。我国在 20 世纪 60 年代曾经生产过近万吨的 PCBs,大多数用做电力电容器的浸渍剂,少部分作为油漆的添加剂,典型的商品名为 1#PCB(含氯量 41%)和 2#PCB(含氯量 56%)。国产电容器的浸渍剂中 PCBs 含量大于 90%,有些进口变压器油中 PCBs 含量高达 50%。

PCNs 也是一种人为生产的精细化工产品,具有类似于 PCBs 的多种用途,主要用于电绝缘流体、绝缘材料、阻燃剂、杀真菌剂、杀虫剂、增塑剂中的添加剂等。尽管 PCNs 和 PCBs 一样已不再生产,但是它们仍然从含有 PCNs 的设备或装置中不断泄露到环境中,最后沉积到土壤等环境介质中,并可能通过食物链进行传递。PCNs 与 PCBs 有相似的物理和化学性质,如高的热稳定性、抗化学和生物降解、在环境中累积等。

PCDD/Fs 并非人为生产,主要是一些特殊工业过程的副产物,其化学稳定性强,具有很高的热稳定性,850 ℃ 以上才开始分解,耐酸碱及氧化。常温下,PCDD/Fs 在水中的溶解度极低,而脂溶性很高,如在二氯苯中的溶解度为 $14\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。PCDD/Fs 的蒸气压很低,属于半挥发性的化合物(见表 1.2)。PCDD/Fs 及其类似物能够在环境中长期累积,通过大气和水体的循环而发生远距离的迁移,并逐渐扩散到地球上几乎所有的环境介质中。

表 1.2 二噁英的典型物理化学性质

同族体	25 °C 下蒸气压 /mmHg	$\log K_{ow}$	25 °C 下溶解度 /(mg · L ⁻¹)	亨利常数
TCDD	8.1×10^{-7}	6.4	3.5×10^{-4}	1.35×10^{-3}
PeCDD	7.3×10^{-10}	6.6	1.2×10^{-4}	1.07×10^{-4}
HxCDD	5.9×10^{-11}	7.3	4.4×10^{-6}	1.83×10^{-3}
HpCDD	3.2×10^{-11}	8.0	2.4×10^{-6}	5.14×10^{-4}
OCDD	8.3×10^{-13}	8.2	7.4×10^{-8}	2.76×10^{-4}
TCDF	2.5×10^{-8}	6.2	4.2×10^{-4}	6.06×10^{-4}
PeCDF	2.7×10^{-9}	6.4	2.4×10^{-4}	2.04×10^{-4}
HxCDF	2.8×10^{-10}	7.0	1.3×10^{-5}	5.87×10^{-4}
HpCDF	9.9×10^{-11}	7.9	1.4×10^{-6}	5.76×10^{-4}
OCDF	3.8×10^{-12}	8.8	1.4×10^{-6}	4.04×10^{-5}

1.5 典型二噁英类化合物的毒性和环境化学特性

以下针对 PCDD/Fs 及几类结构与其类似的化合物进行介绍。其中,PCDD/Fs 是目前已知的毒性最大的一类化合物,是典型的“三致”(致癌、致畸形、致基因突变)毒物。二噁英类化合物均为具有稳定结构的氯代芳烃类化合物,在化学结构和毒理学方面有相似的性质。对人体产生毒性作用的大多为 2,3,7,8 位氯取代的化合物,其中 2,3,7,8 - 四氯代二苯并二噁英(TCDD)的毒性最大。既然氯取代的二苯并二噁英和呋喃具有高毒性,那么其他卤素取代的化合物是否具有相似的毒性呢? Hornung 等人^[38]的研究表明,溴代的二苯并二噁英和呋喃(PBDD/Fs)可能具有比 PCDD/Fs 更强的毒性。因此,在化学结构、化学性质以及毒理学性质方面与 PCDD/Fs 和 PCBs 非常相似的多溴联苯(PBBs)、卤代二苯醚(PCDEs、PBDEs)、氯代萘(PCNs),以及其他可能的二噁英类化合物,都可能具有二噁英类的毒性。由于这些化合物具有很高的亲脂性和化学稳定性,可以积累在动物的脂肪组织中而不能被代谢,因此,能通过食物链在人体中达到很高的积累,使人体长期接受其暴露和损害。与此同时,这些卤代化合物的毒性效应极易被人们所忽视,加之具有持久性且能够远距离迁移,因此对环境和人类健康具有极大威胁,现已引起世人的广泛和高度关注^[39,40]。另外还有 7 种 PCDDs、10 种 PCDFs、12 种 PCBs 有剧毒。一些 PCBs 和部分 PCNs 也具有类似于 2,3,7,8 - PCDD/Fs 的毒性。

世界上许多发达国家已将 PCDD/Fs 列入优先控制的污染物黑名单,并颁布了一系列控制的法规。二噁英类化合物的毒性与氯原子的取代位置直接相关。对人体产生毒性作