

二恶英毒性和中国土壤及沉积物二恶英的研究进展

唐 婷^{1,2}, 安显金^{1,2}, 肖保华^{1*}

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学 北京 100049)

摘要: 持久性有机污染物严重危害自然环境和生态健康, 二恶英是地球上毒性危害最大的一类持久性有机污染物。近年来, 二恶英的毒性危害、致毒机理及在自然环境介质中分布等科学问题一直是人们研究的焦点。本文尝试从二恶英的毒性当量、致毒机理和对人类的毒性效应三个方面阐述二恶英的毒性危害, 并初步总结国内土壤和沉积物中二恶英的研究现状与进展, 最后对二恶英在土壤和沉积物中的行为及毒性病理学等研究领域进行了展望。

关键词: 有机污染物; 二恶英; 毒性当量; 土壤; 沉积物

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2016)05-0586-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2016.05.015

通常认为二恶英(Dioxins)是氯代二苯并二恶英(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)的合称, 二恶英不是单一的物质, 而是泛指这两类结构和理化性质相似的氯原子取代的(简称氯代)多环含氧芳香化合物(PCDD/Fs)。二恶英被称为地球上最毒的化学物质^[1], 已确认为一类高致癌物, 接触二恶英还可引起严重的生殖和发育问题^[2], 2001年环保署(UNEP)已将其列入12种优先控制的有机污染物名单。

近年来, 二恶英已经成为社会和科研关注的焦点。Ligon等^[3]研究发现, 现代环境中的二恶英含量明显高于过去环境中的二恶英含量。人类活动, 包括垃圾焚烧、造纸业的氯气漂白、杀虫剂、除草剂和杀菌剂等有机农药的生产, 汽车尾气的排放等

等, 是现代环境二恶英的主要来源^[4-8]。本文综合回顾二恶英研究的最新成果, 尝试从二恶英的毒性当量、致毒机理和对人类的危害等三个方面阐述二恶英的毒性危害, 分析探讨二恶英毒性危害研究的热点和难点, 并立足国内, 较系统地总结我国土壤和沉积物二恶英的研究进展, 展望我国土壤和沉积物二恶英的研究趋势和研究目标。

1 二恶英的化学结构和性质

二恶英化合物的化学结构通式如图1所示。根据苯环上氯原子的取代位置和数量不同, PCDDs具有75个同族体(congener), PCDFs具有135个同族体, 所以, 二恶英化合物共有210个同族体。二恶英化合物的毒性与氯原子的取代位置及数量存在密切关系, 含有0~3个氯原子的二恶英化合物无明显

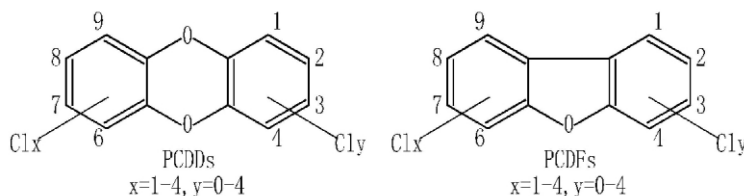


图1 二恶英(PCDD/Fs)的基本结构式

Fig.1 Chemical structures of PCDDs and PCDFs

收稿日期: 2014-03-23; 改回日期: 2015-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173129); 中国科学院“百人计划”项目。

第一作者简介: 唐婷(1986-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境地球化学。E-mail: 70223967@qq.com.

* 通讯作者: 肖保华(1970-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为环境地球化学。E-mail: xiaobaohua@vip.skleg.cn.

毒性,而含有 4~8 个氯原子的二恶英化合物具有显著的毒性,毒性二恶英化合物共 17 种,PCDDs 占 7 种,PCDFs 占 10 种,其中 2,3,7,8-TCDD 被称为世界上毒性最强的化合物^[10]。

二恶英熔点较高,热稳定性高(分解温度在 700 °C 以上);蒸汽压较低,难挥发;化学极性低,难溶于水,易溶于有机溶剂,具有脂溶性和环境稳定性等特点。因此,二恶英通常不会在环境水体和大气中出现高浓度富集,但易在土壤和沉积物等固相环境介质中积累。二恶英化合物的蒸气压和水中溶解度随着氯原子取代数目的增加而减少^[11-12]。环境中常见的有毒二恶英同族体的主要理化特性见表 1。

表 1 部分二恶英化合物的物理化学特性常数^[9]

Table 1 Typical physicochemical properties of common PCDD/Fs^[9]

同族体	蒸汽压/Pa	LogK _{ow}	溶解度/(mg/L)	亨利常数
TCDD	1.1E-04	6.4	3.5E-4	1.35E-3
PeCDD	9.7E-08	6.6	1.2E-4	1.07E-4
HxCDD	7.9E-09	7.3	4.4E-6	1.83E-3
HpCDD	4.3E-09	8.0	2.4E-6	5.14E-4
OCDD	1.1E-10	8.2	7.4E-8	2.76E-4
TCDF	3.3E-06	6.2	4.2E-4	6.06E-4
PeCDF	3.6E-07	6.4	2.4E-4	2.04E-4
HxCDF	3.7E-08	7.0	1.3E-5	5.87E-4
HpCDF	1.3E-08	7.9	1.4E-6	5.76E-4
OCDF	5.1E-10	8.8	1.4E-6	4.04E-5

注: 以上数据均测定于 1 个标准大气压和室温 25 °C 的条件下。

2 二恶英的毒性危害

2.1 二恶英的毒性当量

二恶英化合物是一类结构相似、毒性机理基本相同的有机化合物。自然环境、食物链和人体组织中二恶英化合物很少单独存在,而通常以混合物的形式存在。为评价这些混合物对健康的毒性效应,研究人员提出了毒性当量(TEQ)的概念,并通过毒性当量因子(TEF)来衡量和估算。1988 年,北大西洋公约组织(North Atlantic Treaty Organization, NATO)以 2,3,7,8-TCDD 为基准,首次规定了 17 种有毒同族体的国际毒性当量因子(International Toxicity Equivalency Factor, 简称 I-TEF)。I-TEF 用以测定 PCDD/Fs 的各种同族体与 2,3,7,8-TCDD 的相对毒性活度。通过计算 17 种有毒同族体浓度与对

应 I-TEFs 乘积的加和,可以评价研究对象总体的毒性当量(International Toxic Equivalency Quantity, 简称 I-TEQ)。通常,气体样品的 I-TEQ 单位为 pg/m³,固体样品的 I-TEQ 单位为 pg/g^[15]。1998 年世界卫生组织(WHO)针对不同生物体(人类/哺乳动物、鱼类和鸟类)提出了与 I-TEF 和 I-TEQ 类似的 WHO-TEF 和 WHO-TEQ 概念。WHO-TEF 和 WHO-TEQ 是目前广泛接受和使用最多的二恶英毒性评价体系,针对不同类型的生物,因其对芳香烃受体(Aryl hydrocarbon Receptor, AhR)的敏感程度不同,二恶英的毒性也不尽相同^[13]。表 2 列出了毒害二恶英化合物对人体和鱼类的毒性当量因子。

表 2 二恶英对人类和鱼类的毒性当量因子 (WHO-TEF) 列表^[13-14]

Table 2 Toxic equivalency factors(WHO-TEFs) for human and fish^[13-14]

二恶英对人类的毒性当量因子 (WHO-TEF)		二恶英对鱼类的毒性当量因子 (WHO-TEF)	
有毒同族体	WHO-TEF	有毒同族体	WHO-TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.1	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.001
OCDD	0.000 1	OCDD	<0.000 1
2,3,7,8-TCDF	0.1	2,3,7,8-TCDF	0.05
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.000 1	OCDF	<0.000 1

由于食物链的富集作用,日常饮食是人类暴露在二恶英中的主要方式^[16]。1998 年,世界卫生组织(WHO)根据现有数据调查报告,规定人类对二恶英的日容许摄入量(Tolerable Daily Intake, TDI)为 0.014~0.037 pg/g b.w.(body weight),为进一步确保人类的健康安全,10 年后,WHO 通过新评估将 TDI 修改到 0.001~0.004 pg/g b.w./day^[17]。与 TDI 相当的指标还有周容许摄入量(Tolerable Weekly In-

take ,TWI)、月容许摄入量(Tolerable Monthly Intake ,TMI) 和实际安全剂量(Virtually Safe Dose ,VSD) 等。

2.2 二恶英的致毒机理

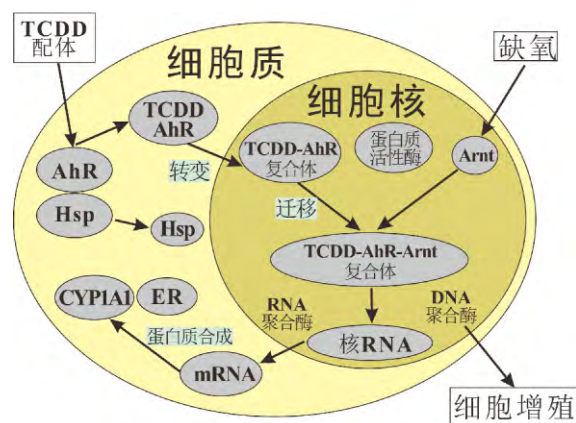
二恶英的毒理学致毒机理一直是科学研究的焦点。目前比较普遍被接受的致毒机理是 1972 年 Nebert 等提出的二恶英受体分子致毒机制,即二恶英的毒性效应主要是通过芳香烃受体(AhR) 介导,改变生物体内基因的表达,产生多个毒性终点和内分泌干扰效应^[18]。经过 30 多年的发展,二恶英毒理学在分子毒性作用机制、非致瘤毒性、致癌毒性等方面等到了更深入的发展^[19-22]。

总的说来,二恶英产生毒性作用不是通过直接损伤,也不与蛋白质和核酸形成加合物,更不是直接损害细胞 DNA,二恶英的毒性效应机制主要是通过芳香烃受体(Aryl Hydrocarbon Receptor ,AhR) 介导基因表达^[18]。AhR 是一种高分子量的蛋白质,与二恶英有可逆转的高亲和力,主要存在于细胞质中。TCDD 毒性机理的简化模型如图 2 所示。二恶英以配体形式扩散到细胞质,并结合当中的 AhR,原细胞质中与 AhR 结合的 Hsp 脱落,暴露出 AhR 的 DNA 结合位点,致使 AhR 激活之后,配体-受体复合物转移进入细胞核,在核内与芳香烃受体核转运蛋白(Arnt) 结合生成二聚体(AhR-Arnt)。AhR-Arnt 二聚体随后与特异基因上游部位的增强子(二恶英效应元件) 结合,招募一系列的辅激活因子,进而控制一系列如细胞色素 CYP1A1、环氧酶-2(COX-2) 等基因的表达,转录后的信使 RNA 进入细胞质与核糖体结合后翻译成蛋白质,引起机体发生生物化学、细胞学、组织学的改变,从而产生毒性效应,如肝毒性、生殖毒性、甲状腺干扰等^[24-25]。

2.3 二恶英(PCDD/Fs) 对人类的毒性危害

近 30 多年里,关于 PCDD/Fs 的毒性和对人类健康的危害一直是人们关注的焦点。Liem (1999)^[26] 的研究表明,二恶英有脂溶性和生物累积性,环境中二恶英化合物易通过食物链逐渐富集,日常饮食成为人类暴露于二恶英的主要途。日常饮食中二恶英的主要来源为脂类含量高的动物性食物,例如肉类、鱼类、奶制品等^[27]。二恶英进入人体可引起免疫毒性、生殖毒性、发育毒性等危害,对人类造成极大的威胁^[22]。

大量动物实验表明,很低浓度的二恶英就对动物表现出致死效应,从职业暴露和工业事故受害者身上已得到一些二恶英对人体的毒性数据及临床



ER: 细胞内质网; Arnt: Ah 受体之核转运体;
CYP1A1: 细胞色素 P4501A1; Hsp: 热休克蛋白

图 2 TCDD 的毒性机理(据文献[23])

Fig.2 Toxic mechanism model of TCDD in the AhR pathway(after ref. [23])

表现^[28]。暴露在含有二恶英的环境中,可引起以下毒性效应。1) 二恶英可导致的皮肤性疾病(氯痤疮) 症状为黑头粉刺和淡黄色囊肿,主要分布于人体面部及耳后、后背、阴囊等部位。Geusau 等^[29] 认为二恶英引起氯痤疮的机理可能是未分化的皮脂腺细胞在二恶英的毒性作用下化生为鳞状上皮细胞,致使局部上皮细胞出现过度增殖、角化过度、色素沉着和囊肿等病理变化。2) 二恶英是一种环境激素,它能够扰乱分泌系统的正常功能,影响机体的细胞和分子水平的信号传导作用,进而引起发育毒性。3) 二恶英可对机体造成免疫抑制,主要对细胞免疫和体液免疫有抑制作用,增加传染病易感性和发病率。4) 二恶英通过对生物个体性激素的影响造成生殖毒性,一般认为二恶英的生殖毒性对男性较为显著。5) 二恶英对胚胎影响较为明显,严重的会造成生殖结果的改变,甚至导致胚胎死亡。6) 二恶英具有较强的致癌性,自 1978 年 Kociba^[30] 首次报道二恶英具有致癌毒性以来,对动物(大鼠、小鼠、仓鼠和鱼) 多次染毒试验都发现二恶英致癌性呈现阳性,其中,TCDD 被称列为一级致癌物^[31]。

3 我国土壤和沉积物中二恶英的研究进展

自然环境介质中二恶英的污染水平引起了广泛关注,尤其是发达国家^[32]。欧洲很早就开展一系列的二恶英调查,几乎所有的欧洲国家土壤/沉积物都监测出二恶英的存在^[33-35]。近年来,随着国内

二恶英化合物环境与毒理研究的推进及实验设备的完善,二恶英在我国空气、土壤、沉积物和生物体中的含量分布也得到试探性的研究成果,得到了大量监测数据^[32,37]。而且,我国二恶英的相关研究主要分布在工业发展较快的东部沿海城市^[37]。

二恶英污染具有显著的全球性,全球所有的生态系统中均已发现二恶英的污染^[9],前人的研究估计每年沉降到陆地的二恶英总量大约为 12 t^[38]。二恶英是疏水性的极难挥发的有机污染物,水体和空气难以高浓度地富集二恶英,土壤和沉积物是自然环境中最大的二恶英宿主^[39-40]。土壤和沉积物中的二恶英半衰期长,存储量大,难以清除,因此,

研究全球土壤和沉积物二恶英污染水平及趋势非常重要。

3.1 二恶英在我国土壤中的含量分布

表层土壤不仅是二恶英的汇,也是陆生生态环境中二恶英的重要的源。研究二恶英在我国表层土壤中的含量,有助于更好地鉴别我国环境中二恶英的来源,防治二恶英对生态环境的危害。1987 年以来,我国科研工作者就二恶英在全国各地的含量分布做了大量研究,获得了大量的监测数据,表 3 罗列了我国与部分其它国家二恶英在土壤中的主要研究结果和数据。广东省汕头市贵屿镇是广为公众熟知的电子垃圾拆解回收利用基地,研究显示贵

表 3 区域土壤中二恶英的浓度和毒性当量分布

Table 3 Reported concentrations and toxic equivalents of PCDD/Fs in soils

地区	样品类型	浓度/(pg/g)		毒性当量 1-TEQ/(pg/g)		参考文献
		浓度分布	平均值	浓度分布	平均值	
北京	山地	12~140	44.8	0.09~2.4	0.19	[41]
北京	农田	14~120	54.3	0.14~3.7	0.74	[41]
北京	城市	33~260	119.6	0.42~3.6	1.41	[41]
贵屿	农田	2 816~17 738	—	5.7~57	—	[42]
贵屿	燃烧残渣	799 000~96 750	883 300	—	14 500	[43]
江西	血吸虫病区	244.8~33 660	—	1.11~62.77	—	[40]
长江	电子废弃物区	2 552~2 726	2 639.1	20.8~21.3	21.0	[44]
唐山	工业污染区	3.43±2.88	—	—	—	[45]
天津	工业污染区	193±211	—	—	—	[46]
长沙地区	农业	268~7 510	—	—	—	[47]
上海	城市	71.32~3 881.44	—	0.64~61.15	—	[48]
杭州	农业	54~285	105	0.39~5.04	1.22	[49]
辽宁	大辽河	—	—	0.31~53.03	7.0	[50]
珠江	三角洲工业区	97.6~9 600	1 320	—	—	[51]
西班牙	焚烧炉	1.33~54.27	11.85	—	14.41	[41]
西班牙	工业区	90~1 080	—	—	450	[41]
英国	焚烧炉	6~272	21	—	—	[41]
芬兰	焚烧炉	13~252	—	—	—	[41]
德国	工业区	280~290	—	—	3.24	[41]
日本	稻田	22 330~19 200	76 900	4.5~230	120	[41]
日本	市区	123~3 560	860	0.3~9.4	3.1	[41]
俄罗斯	市区	1~20	—	—	—	[41]
俄罗斯	农业区	0.25~1.2	—	—	0.35	[41]
韩国	焚烧炉	—	—	—	23.8	[41]
韩国	市区	308.6~380.7	—	2.6~4.0	—	[41]
韩国	工业区	560.7~613.0	—	7.6~8.5	—	[41]
美加地区	乡镇	0.16~2.2	—	—	0.4	[41]
美加地区	城市	0.1~78.5	—	—	11.3	[41]
美加地区	工业区	1.7~101	—	—	40.8	[41]

屿镇是我国土壤二恶英含量最高的地区,当地的大量家庭以粗放型的拆解方式参与废旧电子电器拆解和再生五金塑料循环利用。监测数据表明,该地环境中二恶英污染的情况十分严重,城市垃圾焚烧的残渣中二恶英含量高达 799 000~967 500 pg/g,城市周围农田土壤中二恶英的含量也高达 2 816~17 738 pg/g,毒性当量为 5.7~57 I-TEQ pg/g,对当地的环境生态和人体健康造成了很大威胁。另一个二恶英含量较高的地区为江西省的吸血虫病防治区,其在土壤中的浓度分布达到 244.8~33 660 pg/g,高出背景值的 10~400 倍^[41]。此外,珠江三角洲工业区土壤中的二恶英含量也高达 96 000 pg/g。

将我国土壤二恶英含量与世界其他国家的数对比发现:北京的农田和城市土壤中二恶英的浓度达 14~260 pg/g,与西班牙、英国、法国和韩国等国家的数据(1.0~381 pg/g)相当,低于日本松山,后者二恶英在稻田土壤中的含量为 22 330~192 000 pg/g,市区土壤为 123~3 560 pg/g,日本松山农业地区土壤二恶英含量超高的原因与当地长期使用诸如 PCP 和 DCNP 等易产生二恶英的杀虫剂有关。

3.2 二恶英在我国沉积物中的含量分布

除了表层土壤,水系沉积物是环境中二恶英的另外一个重要的汇。近年来,我国已经开展了江河湖泊以及沿海地区沉积物二恶英含量的探索性调查。表 4 中统计了我国部分地区沉积物中二恶英含量分布的研究结果和数据。由表可知,我国沉积物中二恶英含量最高的地区在湖北省武汉市鸭儿湖,其含量达到 177 427 pg/g,高出背景值的 1 000 倍之多^[53]。研究显示,OCDD 占鸭儿湖地区二恶英污染组成的 77%^[42],其主要来源是长江上游的一家专门生产有机氯化学品的化工厂^[51];另一个含量比较高的地区位于天津大沽河畔,沉积物中二恶英的含量最高可达 1 456 170 pg/g,其主要原因是大沽河周围的化工厂没有进行严格的污水处理^[53]。

3.3 我国土壤和沉积物二恶英的研究现状与总结

我国土壤和沉积物中二恶英含量的研究表明,我国存在五大污染区:1)湖北鸭儿湖地区,土壤/沉积物二恶英含量达到 177 427 pg/g; 2)江西吸血虫地区,土壤/沉积物二恶英含量高达 33 660 pg/g; 3)珠江三角洲工业区,土壤/沉积物二恶英含量为 9 600 pg/g; 4)天津大沽河地区,土壤/沉积物二恶英含量高达 1 456 170 pg/g; 5)广东贵屿电子垃圾回收区,土壤/沉积物二恶英含量高达 967 500

表 4 我国沉积物中二恶英的浓度和毒性当量分布
Table 4 Reported concentrations and toxic equivalents of PCDD/Fs in sediments of China

采样位置	浓度 /(pg/g)		毒性当量 /(I-TEQ pg/g)		参考文献
	范围	平均值	范围	平均值	
湖北鸭儿湖	72~177 427	17 111	0.16~797.0	—	[52]
湖北鸭儿湖	2 100~6 620	—	—	—	[54]
湖南洞庭湖	—	—	0.7~11	4.5	[55]
湖南洞庭湖	52 617~233 304	—	—	—	[56]
湖南洞庭湖	641~1 881	—	—	—	[57]
江苏苏州河	—	732.2	2.90~13.96	—	[58]
江苏太湖	120.1~1 315.1	—	—	—	[59]
山东青岛近海	10.4~428	—	—	—	[60]
山东南阳湖	106.7~147.0	—	0.44~0.86	—	[61]
山东日照沿海	139.7	—	0.80	—	[61]
山东烟台沿海	77.4	—	0.16	—	[61]
山东胶州湾	11.6~369	—	1.75~4.88	—	[62]
唐山工业污染区	1.42±1.5	—	—	—	[46]
广东东江	—	—	2.1~9.8	4.5	[63]
天津海河	667±978	—	—	—	[46]
天津大沽	425~1 456 170	—	—	—	[64]
长江口表层沉积物	169.83±119.63	—	0.81±0.36	—	[65]
辽宁辽河	—	—	0.28~29.01	7.45	[50]

pg/g。相对于国外土壤/沉积物污染物基准浓度的研究,国内关于土壤环境质量基准的研究起步于 20 世纪 80 年代末和 90 年代初。到目前为止,仅提出了国内土壤中 Cd、Hg、Pb 和 As 等重金属的土壤环境基准值^[67-69],对于二恶英的土壤/沉积物环境基准值目前还缺乏相关基础研究,而土壤/沉积物的二恶英背景浓度是制定二恶英环境污染标准的主要依据之一。迄今为止,我国还未开展全国性的土壤沉积物二恶英污染水平调查,国内土壤和沉积物二恶英的污染资料仍十分有限,仅涉及局部区域的局部点位研究,远远落后于发达国家土壤二恶英的研究水平。我国是二恶英排放大户,每年二恶英的排放量达 10.2 kg TEQ^[37],二恶英污染的现状研究和未来累积趋势的研究都十分必要和迫切,目前的研究程度尚未能全面回答我们所关切的问题。

4 结 语

二恶英是一类环境毒性最大的有机化合物,评价其在全球环境中的污染水平,建立更完善的二恶英毒性评价体系已经成为当前二恶英毒性研究的

重点和难点。此外,二恶英的分子致毒机理目前并不是十分明确,更加具体的致毒机理,例如致癌毒性机理和非致癌毒性机理,还需要深入的研究,许多的病理学研究领域,例如非致癌毒性、致癌毒性和非致癌剂量,致畸、致癌和致突变程度等也都应该得到广泛的关注以及深入的发展。

二恶英是一类疏水的持久性有机污染物,土壤/沉积物是其在自然环境中的主要宿主。近年来,国内关于二恶英在局部地区土壤/沉积物中的研究逐渐增多,但依然缺乏全国性的土壤/沉积物的二恶英污染状况调查。所以,进行全国性的二恶英在土壤和沉积物的赋存状态调查,确定我国土壤和沉积物二恶英污染的基准值将是未来我国土壤和沉积物二恶英研究的重要内容与方向。此外,二恶英在自然环境中的主要宿主是土壤和沉积物等固态环境介质,二恶英在土壤/沉积物上的吸附-解

吸等物理化学过程是控制其分布与迁移的主要机制。由于其过高的疏水性(K_{ow} 均大于6),二恶英在自然体系中吸附-解吸的理化参数难以通过模拟实验获取,其在自然介质中迁移和分布的规律只能通过对比其他疏水有机化合物的实验数据来间接推测。然而,研究显示虽然疏水性有机化合物在土壤/沉积物上的吸附-解吸行为与其辛醇-水的分配系数(K_{ow})密切相关,但 K_{ow} 不是唯一的控制因素,有机化合物分子的物理化学性质,如官能团、分子量和空间结构等因素,也显著影响其吸附-解吸行为,所以,通过已知疏水有机化合物的吸附-解吸数据来预测二恶英化合物的吸附-解吸可能存在较大的误差,有必要建立科学合理的实验方案获取二恶英在土壤/沉积物上吸附-解吸的直接数据,这对于准确估算和深刻认识二恶英在自然环境中的归趋具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Davy C W. Legislation with respect to dioxins in the workplace[J]. *Environment International*, 2004, 30(2): 219-233.
- [2] Doull J, Cattley R, Elcombe C, *et al.* A cancer risk assessment of di(2-ethylhexyl) phthalate: Application of the new US EPA risk assessment guidelines[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1999, 29(3): 327-357.
- [3] Ligon W, Dorn S B, May R J, *et al.* Chlorodibenzofuran and chlorodibenzo-*p*-dioxin levels in Chilean mummies dated to about 2800 years before the present[J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23(10): 1286-1290.
- [4] Lustenhouwer J W, Olie K, Hutzinger O. Chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and related compounds in incinerator effluents: A review of measurements and mechanisms of formation[J]. *Chemosphere*, 1980, 9(7): 501-522.
- [5] Czuczwa J M, Hites R A. Environmental fate of combustion-generated polychlorinated dioxins and furans[J]. *Environmental Science and Technology*, 1984, 18(6): 444-450.
- [6] Czuczwa J M, Mevety B D, Hites R A. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in sediments from Siskiwit Lake, Isle Royale[J]. *Science*, 1984, 226(4674): 568-569.
- [7] Czuczwa J M, Hites R A. Airborne dioxins and dibenzofurans: Sources and fates[J]. *Environmental Science and Technology*, 1986, 20(2): 195-200.
- [8] Alcock R E, Gemmill R, Jones K C. Improvements to the UK PCDD/F and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(4): 759-770.
- [9] Srogi K. Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in environmental and human samples: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2007, 6(1): 1-28.
- [10] Henkelmann B, Schramm K W, Klimm C, *et al.* Quality criteria for the isotope dilution method with HRGC/MS[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 354(7-8): 818-822.
- [11] McKay G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 86(3): 343-368.
- [12] Rordorf B F. Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-*p*-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapor pressure correlation method[J]. *Chemosphere*, 1989, 18(1-6): 783-788.
- [13] Van den Berg M, Birbaum L, Bosveld A T, *et al.* Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1998, 106(12): 775.
- [14] Van den Berg M, Birbaum L S, Denison M, *et al.* The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds[J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 93(2): 223-241.
- [15] Stanmore B R. The formation of dioxins in combustion systems[J]. *Combustion and Flame*, 2004, 136(3): 398-427.
- [16] Baars A J, Bakker M I, Baumann R A, *et al.* Dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in foodstuffs: Occurrence and dietary intake in The Netherlands[J]. *Toxicology Letters*, 2004, 151(1): 51-61.
- [17] Van Leeuwen F X R, Feeley M, Schrenk D, *et al.* Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited [J]. *Chemosphere*, 2000, 40(9): 1095-1101.
- [18] Okey A B. An aryl hydrocarbon receptor odyssey to the shores of toxicology: The Deichmann Lecture, International Congress of Toxicology-XI [J].

- Toxicological Sciences ,2007 ,98(1) :5-38.
- [19] Hays S M , Aylward L L. Dioxin risks in perspective: Past , present , and future [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology ,2003 ,37(2) :202-217.
- [20] Safe S. Polychlorinated biphenyls(PCBs) , dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs) , dibenzofurans(PCDFs) , and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors(TEFs) [J]. CRC Critical Reviews in Toxicology ,1990 ,21(1) :51-88.
- [21] Poland A , Knutson J C. 2 ,3 ,7 ,8-Tetrachlorodibenzo-*thorn*-dioxin and related halogenated aromatic hydrocarbons: Examination of the mechanism of toxicity [J]. Annual Review of Pharmacology and Toxicology ,1982 ,22(1) :517-554.
- [22] Alaluusua S , Lukinmaa P L. Developmental dental toxicity of dioxin and related compounds—A review [J]. International Dental Journal ,2006 ,56(6) :323-331.
- [23] Mandal P K. Dioxin: A review of its environmental effects and its aryl hydrocarbon receptor biology [J]. Journal of Comparative Physiology B ,2005 ,175(4) :221-230.
- [24] Perdew G H. Ah receptor binding to its cognate response element is required for dioxin-mediated toxicity [J]. Toxicological Sciences ,2008 ,106(2) :301-303.
- [25] Puga A , Ma C , Marlowe J L. The aryl hydrocarbon receptor cross-talks with multiple signal transduction pathways [J]. Biochemical Pharmacology ,2009 ,77(4) :713-722.
- [26] Liem A K D. Basic aspects of methods for the determination of dioxins and PCBs in foodstuffs and human tissues [J]. Trends in Analytical Chemistry ,1999 ,18(6) :429-439.
- [27] Jones K C , Bennett B G. Human exposure to environmental polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans: An exposure commitment assessment for 2 ,3 ,7 ,8-TCDD [J]. Science of the Total Environment ,1989 ,78: 99-116.
- [28] Srogi K. Overview of analytical methodologies for dioxin analysis [J]. Analytical Letters ,2007 ,40(9) :1647-1671.
- [29] Geusau A , Abraham K , Geissler K , *et al.* Severe 2 ,3 ,7 ,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin(TCDD) intoxication: Clinical and laboratory effects [J]. Environmental Health Perspectives ,2001 ,109(8) :865.
- [30] Kociba R J , Keyes D G , Beyer J E , *et al.* Results of a two-year chronic toxicity and oncogenicity study of 2 ,3 ,7 ,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in rats [J]. Toxicology and Applied Pharmacology ,1978 ,46(2) :279-303.
- [31] Couture L A , Abbott B D , Birnbaum L S. A critical review of the developmental toxicity and teratogenicity of 2 ,3 ,7 ,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin: Recent advances toward understanding the mechanism [J]. Teratology ,1990 ,42(6) :619-627.
- [32] Lohmann R , Jones K C. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels , behaviour and processes [J]. Science of the Total Environment ,1998 ,219(1) :53-81.
- [33] Meijer S N , Steinnes E , Ockenden W A , *et al.* Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and UK soils: implications for global cycling [J]. Environmental Science and Technology ,2002 ,36(10) :2146-2153.
- [34] Wania F , Mackay D. Peer reviewed: Tracking the distribution of persistent organic pollutants [J]. Environmental Science and Technology ,1996 ,30(9) :390-396.
- [35] Wania F , Mackay D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions [J]. Ambio ,1993 ,10-18.
- [36] Zheng G J , Leung A O W , Jiao L P , *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans pollution in China: Sources , environmental levels and potential human health impacts [J]. Environment International ,2008 ,34(7) :1050-1061.
- [37] Liu G , Zheng M , Jiang G , *et al.* Dioxin analysis in China [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry ,2013 ,46: 178-188.
- [38] Brzuzy L P , Hites R A. Global mass balance for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans [J]. Environmental Science and Technology ,1996 ,30(6) :1797-1804.
- [39] Ogura I , Masunaga S , Nakanishi J. Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: Comparison of profiles among deposition , source , and environmental sink [J]. Chemosphere ,2001 ,45(2) :173-183.
- [40] Harner T , Green N J L , Jones K C. Measurements of octanol-air partition coefficients for PCDD/Fs: A tool in assessing air-soil equilibrium status [J]. Environmental Science and Technology ,2000 ,34(15) :3109-3114.
- [41] Jiang K , Li L J , Chen Y D. Residual dioxins in Chinese schistosomiasis region and its eco-environmental risk [J]. Chinese Science Bulletin ,1995 ,40(20) :1740-1747.
- [42] 李常清 , 陈左生 , 李伟 , 等. 土壤中的二恶英类物质污染及其污染源 [J]. 地球与环境 ,2004 ,32(2) :63-69.
- [43] Xu P , Tao B , Li N , *et al.* Levels , profiles and source identification of PCDD/Fs in farmland soils of Guiyu , China [J]. Chemosphere ,2013 ,91(6) :824-831.
- [44] Leung O W. Assessment of persistent toxic substances in China and Hong Kong with emphasis on uncontrolled recycling of E-waste [D]. Hong Kong: Baptist University ,2006.
- [45] Luo Y , Teng Y , Li Q , *et al.* Soil environmental quality and remediation in Yangtze River Delta region. I: Composition and pollution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans(PCDD/Fs) in a typical farmland [J]. Acta Pedologica Sinica ,2005 ,42(4) :570-576.
- [46] Li C , Zheng M H , Zhang B , *et al.* Levels of PCDD/Fs , DI-PCBs and HCB in air , soils and sediments from a city with multiple thermal-related industries in China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology ,2012 ,89(3) :542-546.
- [47] Li C , Zheng M H , Zhang B , *et al.* Long-term persistence of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in air , soil and sediment around

- an abandoned pentachlorophenol factory in China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162: 138–143.
- [48] Yang B, Chen Z, Zhang C, *et al.* Distribution patterns and major sources of dioxins in soils of the Changsha-Zhuzhou-Xiangtan urban agglomeration, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 84: 63–69.
- [49] Deng Y Y, Jia L J, Li K, *et al.* Levels of PCDD/Fs in agricultural soils near two municipal waste incinerators in Shanghai, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 86(1): 65–70.
- [50] Yan J H, Xu M X, Lu S Y, *et al.* PCDD/F concentrations of agricultural soil in the vicinity of fluidized bed incinerators of co-firing MSW with coal in Hangzhou, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2): 522–530.
- [51] Zhang H, Ni Y, Chen J, *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soils and sediments from Daliao River Basin, China [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(10): 1640–1648.
- [52] Zhang S, Peng P, Huang W, *et al.* PCDD/PCDF pollution in soils and sediments from the Pearl River Delta of China [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(9): 1186–1195.
- [53] 吴文忠, 徐盈, 张甬元, 等. 鸭儿湖地区多氯代二苯并二/呋喃(PCDD/F)的污染状况及其来源归宿的初步研究[J]. *环境科学学报*, 1998, 18(4): 415–420.
- [54] Liu H, Zhang Q, Wang Y, *et al.* Occurrence of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls pollution in sediments from the Haihe River and Dagu Drainage River in Tianjin City, China [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(9): 1772–1778.
- [55] Wu W Z, Schramm K W, Xu Y, *et al.* Mobility and Profiles of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Sediment of Ya-Er Lake, China [J]. *Water Research*, 2001, 35(12): 3025–3033.
- [56] Gao L R, Zheng M H, Zhang B, *et al.* Declining polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans levels in the sediments from Dongting Lake in China [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(1): 176–179.
- [57] Zheng M H, Bao Z C, Wang K O, *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in lake sediments from Chinese schistosomiasis areas [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997, 59(4): 653–656.
- [58] Zheng M H, Zhang B, Bao Z C, *et al.* Analysis of PCDD/Fs from sediments of Dongting Lake in China [J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 62: 190–192.
- [59] Li K, Yin H W, Zheng M H, *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and dioxinlike biphenyls in sediments from the Suzhou Creek, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 79(4): 432–436.
- [60] Zhang Q, Jiang G. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(3): 314–322.
- [61] Pan J, Yang Y L, Chen D Z, *et al.* Distribution characteristics and source analysis of dioxins in sediments and mussels from Qingdao coastal sea [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(9): 1699–1706.
- [62] 杨永亮, 史双昕, 潘静, 等. 南四湖沉积物中二恶英类化合物的分布[J]. *环境化学*, 2003, 23(5): 549–555.
- [63] Yang Z, Zhang Q, Ni Y, *et al.* Distributions of PCDD/Fs and PCBs congeners in oysters and marine mussels [J]. *Ecology and Environment*, 2003, 13(4): 512–514.
- [64] Ren M, Peng P, Chen D, *et al.* Patterns and sources of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in surface sediments from the East River, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(1): 473–478.
- [65] Luksemburg W, Wong A, Maier M, *et al.* A follow-up study of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran near a pesticide plant in Dagu, China [J]. *Organohalogen Compounds*, 2001, 51: 223–225.
- [66] Wen S, Hui Y, Yang F, *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs) and dibenzofurans(PCDFs) in surface sediment and bivalve from the Changjiang Estuary, China [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2008, 26: 35–44.
- [67] 张红振, 路永明, 章海波, 等. 基于人体血银指标的区域土壤环境银基准值[J]. *环境科学*, 2009, 10(30): 3036–3042.
- [68] 陈苏, 孙丽娜, 晁雷, 等. 基于土壤酶活性变化的错污染土壤修复基准[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(7): 1659–1662.
- [69] 周启星, 安婧, 何康信. 我国土壤环境基准研究与展望[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(1): 1–6.

A Review on Toxicity of Dioxins and It in Soils and Sediments of China

TANG Ting^{1,2}, AN Xianjin^{1,2}, XIAO Baohua¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Persistent organic pollutants (POPs) have shown serious harmful effects on natural and ecological environments. Dioxins are among the most toxic POPs, therefore, the toxicology and the risk of dioxins as well as the distribution of dioxins in environmental and human samples have drawn increasing research attentions recent years. This review paper generally summarized the relevant literatures on toxic equivalents of dioxins, toxication mechanisms of dioxins and toxic risks of dioxins to human, and carefully combined current researches on dioxins in soils and sediments of China, and then presented our suggests on future studies.

Key words: organic pollutant; dioxin; toxicity; toxic equivalency quantity; soil; sediment