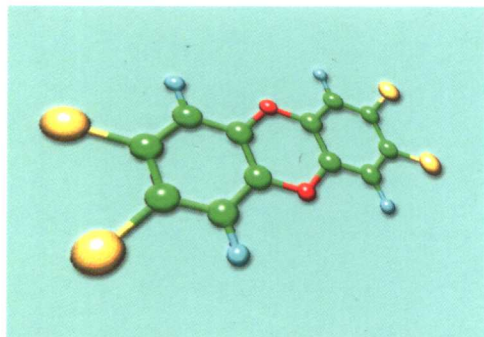




中央民族大学国家“十五”“211工程”建设项目



HUANJING YOUJI HUAXUE YU
DULI EREYINGPIAN

金 军 等编著

环境有机化学与毒理 ——二噁英篇

中央民族大学出版社

教育部科学技术研究重点项目(105173)
中央民族大学国家“十五”“211工程”建设项目



江苏工业学院图书馆
藏书章

金 军 等编著

环境有机化学与毒理 ——二噁英篇

中央民族大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

环境有机化学与毒理——二噁英篇/金军等编著.
北京:中央民族大学出版社, 2006.5
ISBN 7-81108-172-5

I. 环… II. 金… III. ①环境化学: 有机化学②
环境毒理学③二噁英—研究 IV. ①X13②R994.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 039003 号

环境有机化学与毒理——二噁英篇

编 著 金 军 等
责任编辑 杨 玉
封面设计 马钢工作室
出 版 者 中央民族大学出版社
北京市海淀区中关村南大街 27 号 邮编:100081
电话:68472815(发行部) 传真:68932751(发行部)
68932218(总编室) 68932447(办公室)
发 行 者 全国各地新华书店
印 刷 者 北京华正印刷有限公司
开 本 880×1230(毫米) 1/32 印张:7.5
字 数 190 千字
印 数 2000 册
版 次 2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-81108-172-5/X·5
定 价 16.00 元

版权所有 翻印必究



金军 副研究员，1992年毕业于吉林大学环境科学系，1997年毕业于中国科学院生态环境研究中心，获环境化学硕士学位。曾在英国LANCASTER大学和韩国庆熙大学作访问学者、客座教授。现任职于中央民族大学生命与环境科学学院，主要从事环境有机化学与毒理学研究。主持多项国家及部委级科学研究项目，发表论文30余篇。

中央民族大学“十五”“211工程”学术出版物编审委员会

主任委员：陈 理

副主任委员：郭卫平

委 员：王锺翰 施正一 牟钟鉴 戴庆厦 杨圣敏 文日焕
刘永佶 李魁正 朱雄全 宋才发 冯金朝 邓小飞

生命与环境科学学院“211工程”项目教材编审委员会

主 任：冯金朝

副主任：周宜君

成 员：（按姓氏笔画排序）

李 威 李 璇 史景熙 刘裕明
杨若明 夏建新 焦玉国 覃筱燕

前 言

随着公众环境保护意识的不断提高，大家对于二噁英类化学物质的危害已经耳熟能详，美国在越战期间的橙剂事件、意大利塞维索化学污染事件、比利时饲料污染事件都曾媒体上备受关注的热点。与此相应，《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（简称《POPs 公约》）于 2001 年 5 月获得通过。这是继 1987 年《保护臭氧层维也纳公约》和 1992 年《气候变化框架公约》后，人类社会为了保护全球环境而通过的第三个旨在采取全球性减排行动的国际公约，是国际社会对有毒化学品采取优先控制行动的重要一步。2004 年 11 月 11 日《POPs 公约》正式对中国生效，这标志着中国将全面履行该公约所规定的各项义务，从而揭开了我国削减和淘汰 POPs 的新一页。

《POPs 公约》中，首先要消除的 12 种对人类健康和自然环境最具危害的持久性有机污染物是：艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕、七氯、氯丹、灭蚁灵、毒杀芬、六氯苯、多氯联苯、多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃。世界卫生组织（WHO）于 1997 年将二噁英类化学物质确认为一级致癌物。本书结合当前二噁英化合物研究的最新进展和前沿问题，对二噁英类化学物质进行系统的归纳和总结。全书共分为七章，具体包括二噁英类化学物质的概念、产生机理与毒性效应、二噁英类化合物的检测方法，以及环境媒介、食品及人类暴露的水平和发展趋势等内容。编著者还就环境计量学在二噁英污染释放源识别上的应用，我国二噁英类化合物的污染源和排放量评估，以及普通人群

暴露于 POPs 的风险评估等问题进行了深层次的探讨。本书的撰写突出了基础性、前沿性和应用性，力求反映当前二噁英类化合物的研究进展动态，旨使读者全面加深对二噁英类化合物的认识。

本书由金军撰写第一、四、五、七章，王英撰写第三、六章，张严撰写第二章，研究生彭浩和刘伟志也参与了部分章节的撰写，全书由金军统稿。到目前为止，有关二噁英类化合物的研究文献层出不穷，相关的研究成果对本书成稿有很大帮助，在此对所有论文的作者表示衷心的感谢。

再次感谢教育部科学技术研究重点项目（105173）和中央民族大学国家“211 工程”“十五”建设重点立项项目的资助。

虽然笔者在编写过程中花费诸多精力，但由于水平有限，加之时间紧张，疏漏、谬误之处在所难免，敬请读者批评指正。

金 军
2005 年 3 月 10 日

目 录

第一章 二噁英类化学物质介绍	(1)
1.1 二噁英类化学物质	(6)
1.2 毒性当量因子	(9)
1.3 二噁英类化学物质的理化性质	(12)
1.3.1 水溶性	(13)
1.3.2 蒸气压	(15)
1.3.3 亨利常数	(16)
1.3.4 辛醇/水分配系数	(17)
1.3.5 有机碳分配系数.....	(18)
1.3.6 光量子产生量	(19)
1.3.7 物理—化学性质.....	(19)
第二章 二噁英类化学物质的污染源及产生机理	(22)
2.1 二噁英类化学物质的主要污染源	(22)
2.1.1 多氯代二苯并二噁英/呋喃的污染源	(22)
2.1.2 多氯联苯的来源.....	(25)
2.2 多氯代二苯并二噁英/呋喃及多氯联苯产生机理	(26)
2.2.1 焚烧过程中多氯代二苯并二噁英/呋喃的产生机理	(26)
2.2.2 多氯联苯的产生机理	(31)
2.3 环境计量学在二噁英污染释放源识别上的应用	(32)
2.3.1 多变量统计方法.....	(32)

2 目 录

2.3.2 数据处理和分析	(34)
2.3.3 小结	(37)
第三章 二噁英类化学物质的毒性效应	(42)
3.1 PCDD/Fs 的毒效应及机理	(42)
3.1.1 毒效应	(42)
3.1.2 毒性的作用机理研究	(45)
3.2 PCDD/Fs 毒性研究的一些特殊问题	(50)
3.2.1 肿瘤发生率的提高	(50)
3.2.2 致畸毒性问题	(51)
3.2.3 免疫毒性问题	(52)
3.3 二噁英对人体的毒性作用及健康风险评价	(53)
3.3.1 二噁英类化学物质对人体的毒性作用	(53)
3.3.2 二噁英类化学物质日允许摄入量的评估	(55)
第四章 二噁英类化学物质在环境中迁移及分布	(67)
4.1 大气中传输	(70)
4.1.1 大气中的 PCDD/Fs	(70)
4.1.2 气/粒分离	(74)
4.1.3 PCDD/Fs 在不同粒径颗粒物中的分布	(78)
4.1.4 PCDD/Fs 在大气中的行为	(80)
4.1.5 颗粒物上 PCDD/Fs 光降解研究	(81)
4.1.6 PCDD/Fs 的沉降过程	(82)
4.1.7 PCDD/Fs 的长距离输送	(86)
4.2 土壤中传输	(87)
4.3 水中的传输	(90)
4.3.1 颗粒物和沉积物	(90)
4.3.2 生物累积	(91)
第五章 二噁英类化学物质的检测方法	(99)
5.1 色谱法	(99)

5.1.1 玻璃器皿以及材料的准备	(101)
5.1.2 提取	(102)
5.1.3 净化	(106)
5.1.4 仪器分析	(109)
5.1.5 计算	(112)
5.1.6 质量控制和质量保证	(116)
5.2 生物学方法	(119)
5.2.1 二噁英类化学物质简易测定法进展	(119)
5.2.2 生物检测法的类型及原理	(121)
5.2.3 生物检测法与国标法的比较	(125)
5.2.4 生物检测法注意事项	(127)
第六章 二噁英类化学物质的污染状况	(129)
6.1 土壤、植物和大气中 PCDD/Fs、PCBs 的污染水平 和变化趋势	(130)
6.2 野生生物体内 PCDD/Fs、PCBs 的污染水平和 变化趋势	(134)
6.3 食品中 PCDD/Fs、PCBs 的污染水平 和变化趋势	(136)
6.4 沉积物中 PCDD/Fs、PCBs 的污染水平和变 化趋势	(138)
6.5 人类暴露于 PCDD/Fs、PCBs 的污染水平和 变化趋势	(139)
6.6 人类日常暴露途径	(146)
6.7 我国人体中 PCDD/Fs、PCBs 暴露水平及同 发达国家的比较	(151)
6.8 我国普通人群日常饮食 PCDD/Fs、PCBs 暴露风险评估	(156)
6.9 小结	(159)

第七章 二噁英类化学物质污染源的调查与评估	(161)
7.1 PCDD/Fs 的直接排放	(162)
7.1.1 排放进入大气	(162)
7.1.2 排放进入水体	(162)
7.1.3 排放进入土壤	(163)
7.1.4 工业生产的副产品	(164)
7.1.5 排放进入残渣	(164)
7.2 世界 PCDD/Fs 排放的基本现状	(165)
7.2.1 美国 PCDD/Fs 排放清单	(166)
7.2.2 日本 PCDD/Fs 排放清单	(169)
7.3 我国二噁英的污染源和排放量初步调查	(172)
7.3.1 模式的确定	(172)
7.3.2 排放量的估算	(173)
7.3.3 小结	(184)
附录一 二噁英问题大事年表	(186)
附录二 重要的中英文词汇对照	(191)
参考文献	(193)

第一章 二噁英类化学物质介绍

1995年9月，联合国环境规划署理事会通过了关于持久性有机污染物（Persistent Organic Pollutants——POPs）18/32号决议。决议指出，通过广泛而有成效的国际合作，对12种POPs物质（其中9种农药，1种工业化学品和2种副产物/排放物）开展全面的评估与考核；决议还提出减少或根除POPs物质排放的战略与机制，并对12种POPs物质采取必要的国际行动。2001年5月23日，《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（简称《POPs公约》）获得通过。这是继1987年《保护臭氧层维也纳公约》和1992年《气候变化框架公约》后，人类社会为保护全球环境而通过的第三个旨在采取全球性减排行动的国际公约，是国际社会对有毒化学品采取优先控制行动的重要一步。目前，中国已经加入了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，成立了专门组织指导持久性有机污染物（POPs）的削减和淘汰工作组，并正在积极编制削减和淘汰POPs的国家级实施计划，以期最终控制和消除POPs对人民健康和环境的危害。2004年11月11日《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》正式对中国生效，这标志着中国将全面履行该“公约”所规定的各项基本义务和常规义务，由此揭开了我国削减和淘汰POPs的新篇章。

与常规污染物不同，POPs物质具有半挥发性，能够从水或土壤中挥发并以蒸气形式进入大气环境或被大气颗粒物吸附，通过大气环流远距离迁移，在较冷的地方或者受到海拔高度影响时重新沉降到地表；而后在温度升高时，它们会再次挥

发进入大气，继续迁移，这就是所谓的“全球蒸馏效应”或“蚱蜢跳效应”。这种过程不断发生，使得 POPs 物质沉积到极地地区，导致全球范围的污染传播，如今在地球两极以及珠穆朗玛峰都已监测到 POPs 物质。POPs 在自然环境中极难降解，被生物体摄入后不易分解，并沿着食物链浓缩放大，对人体的健康产生危害。许多 POPs 物质具有与生物体内自然分泌激素相似的结构和性质，这些化学物质会扰乱生物体自身激素的正常作用，导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调、神经行为和发育紊乱。因此，这类物质也被称为内分泌干扰物质、环境激素或者环境荷尔蒙。北美五大湖区白头雕的调查研究表明，DDT 和 PCBs 等环境激素物质对该鸟群产生了巨大影响，致使鸟蛋壳变薄、孵化率下降、雄鸟雌性化，其生殖和发育都受到了极大损害，更有研究表明，POPs 对人类的影响会持续几代，对人类的生存繁衍和可持续发展将构成重大威胁。“公约”中首先消除的 12 类对人类健康和自然环境最具危害的 POPs 是：艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕、七氯、氯丹、灭蚁灵、毒杀芬、六氯苯、多氯联苯、多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃。

世界卫生组织（WHO）于 1997 年将二噁英类化学物质确认为一级致癌物质，其他 11 种 POPs 中也有 7 种被列为可能的人体致癌物质。二噁英类化学物质就在我们周围，此类物质引起的污染事件不断发生，如 1968 年的日本米糠油事件、1976 年的意大利塞维索的二噁英中毒事件、1979 年我国台湾省的 PCBs 污染事件、1999 年比利时布鲁塞尔的鸡肉二噁英含量严重超标事件、2004 年乌克兰总统候选人尤先科“变脸”被确诊为二噁英中毒所致等等。最早的二噁英类化学物质污染事件发生在 1968 年 3 月，日本九州、四国等地区的几十万只鸡突然死亡，经调查发现是饲料中毒，但因当时没有弄清毒物的来

源，也就没有对此进行追究。然而事情并没有就此完结，当年6至10月，有4家人因患原因不明的皮肤病到九州大学附属医院就诊，患者初期症状为痤疮样皮疹，指甲发黑、皮肤色素沉着、眼结膜充血等。此后3个月内又确诊了112个家庭的325名患者，之后在日本各地相同症状的患者仍不断出现，至1977年因此病死亡人数高达30余人，1978年累计确诊患者高达1684人。

这一事件引起了日本卫生部门的重视，通过尸体解剖，在死者五脏和皮下脂肪中发现了多氯联苯，这是一种化学性质极为稳定的脂溶性化合物，可以通过食物链而富集于动物体内。多氯联苯被人畜食用后，多积蓄在肝脏等多脂肪的组织中，损害皮肤和肝脏，引起中毒。初期症状为眼皮肿胀，手掌出汗，全身起红疹；其后症状转为肝功能下降，全身肌肉疼痛，咳嗽不止，重者发生急性肝坏死、肝昏迷等，直至死亡。专家从多发性病症的家族了解到食用油的使用情况，怀疑与米糠油有关。经过对患者共同食用的米糠油进行追踪调查，发现九州一个食用油厂在生产米糠油时，由于管理不善操作失误，致使米糠油中混入了在脱臭工艺中使用的热载体多氯联苯，造成食用油污染。被污染了的米糠油中的黑油用做饲料，还造成数十万只家禽的死亡，这一事件震惊了全世界。

1979年，与日本“米糠油事件”相隔11年后，我国台湾省再次上演了类似的悲剧。彰化县鹿港、福兴、秀水、埔盐等乡镇附近的居民突然罹患未曾见过的皮肤病，病症有眼皮肿、手脚指甲发黑，身上有黑色皮疹，由于患者的人数高达数千，引起社会各界的广泛关注。经过追踪调查，患者中毒的途径竟是日常食用的米糠油造成的，彰化县溪湖镇一家名为“彰化油脂企业公司”的食用油厂在生产米糠油时，使用了多氯联苯对米糠油进行脱色和脱味，由于生产管理不善，管道渗漏，

致使多氯联苯渗入米糠油中，从而导致了食用人中毒，甚至发生了死亡事件。在受污染的米糠油中检出的多氯联苯含量为 $53 \sim 99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，该工厂脱臭器的下水道土壤中检出的多氯联苯含量高达 $1147.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。据统计，这次事件共造成近 2000 人中毒，53 人死亡，这个事件也被称为“台湾油症事件”。德国、荷兰和日本科学家以后的研究证明，米糠油中毒症是由 PCBs 中微量多氯代二苯并呋喃（PCDFs）和共平面 PCBs 造成的。



图 1-1 据称受橙剂影响的 20 岁越南女孩阮诗华

在越南阿宜省，20 岁的女孩阮诗华坐在一辆轮椅上（图 1

1)。受越战期间美军化学武器“橙剂”的影响，阮诗华出生时就是畸形，据统计越南目前还有 15 万名受到“橙剂”影响的畸形儿童。橙剂，又称落叶剂，名称来自于其包装桶上的橙色带状标记，是 2,4-D 和 2,4,5-T 两种有机氯农药的混合物，其中含有 10ppm（百万分之十）的二噁英类杂质。越战期间，美军曾大量使用这种毒剂来对抗隐藏在热带雨林中的游击队。据越南橙剂受害者联合会介绍，美国空军从 1961 年到 1971 年，在越南喷洒了约 8000 万升的落叶剂，其中绝大部分是橙剂。战争停止了，但橙剂所遗留下来的危害并没有结束，不仅当年的受害者出现癌症和基因异常，连他们的子孙也被殃及，总共涉及 480 万人。

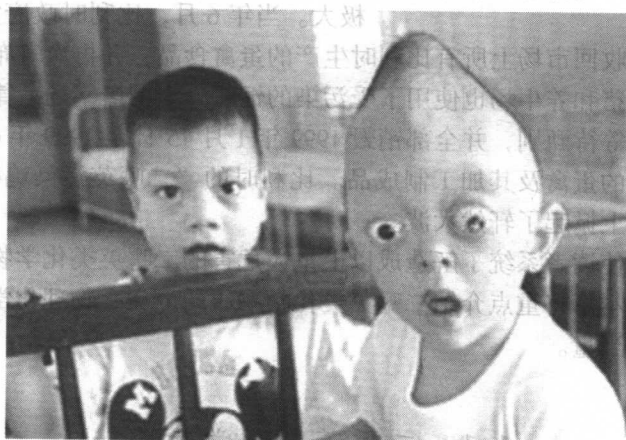


图 1-2 据称是受橙剂毒害的畸形儿童

1999 年 2 月，比利时养鸡业工作者发现所饲养的母鸡产蛋率下降，蛋壳坚硬，肉鸡出现病态反应，因而怀疑饲料有问题。据初步调查，发现荷兰的原料供应商提供了含二噁英成分的脂肪

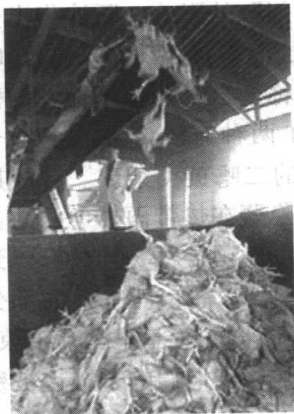


图 1-3 比利时处理被污染鸡

给比利时的饲料厂，该饲料厂误把上述含二噁英的脂肪混掺在饲料中出售。已知其含二噁英成分超过允许限量 200 倍左右。据悉，该饲料厂生产的含高浓度二噁英成分的饲料已经售予比利时的 1500 多家养殖厂，其中包括 400 多家养鸡厂和 500 余家养猪场，并输往德国、法国、荷兰等国，比利时畜禽类养殖业也不能排除使用过该饲料的可能性。调查结果显示，个别鸡体内二噁英含量高于正常限值的 1000 倍，危害极大。当年 6 月，比利时政府宣布，停售和收回市场上所有比利时生产的蛋禽食品，并再次宣布由于不少养猪和养牛场也使用了受污染的饲料，全国屠宰场一律停止屠宰，等待甄别，并全部销毁 1999 年 1 月 15 日至 1999 年 6 月 1 日生产的蛋禽及其加工制成品。比利时的“二噁英污染鸡事件”在世界上掀起了轩然大波。

为使读者系统了解造成以上重大危害的二噁英类化学物质的概况，本章将重点介绍二噁英类化学物质的分类、物理化学性质及毒性当量。

1.1 二噁英类化学物质

二噁英类化学物质 (dioxin-like chemicals, DLCs) 是指那些能与芳香烃受体 (Ah-R) 结合，并且导致机体产生各种生物化学变化的一大类物质的总称，主要包括：