

长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究*

0. 典型污染区农田生态系统中二 英/呋喃(PCDD / Fs)的生物积累及其健康风险

骆永明^{1,2-} 滕 应^{1,2} 李志博^{1,2} 吴宇澄^{1,2} 卜元卿^{1,2} 房丽萍³
郑明辉³ 李振高^{1,2}

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京 210008)

(2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(3 环境化学与生态毒理学国家重点实验室(中国科学院生态环境研究中心), 北京 100085)

摘 要 对长江三角洲地区某典型污染区农田生态系统和部分农产品中多氯代二苯并二 英(PCDDs)/呋喃(PCDFs)的污染特征、生物富集及潜在健康风险进行了初步研究。结果表明, 该地区局部农田土壤中 PCDD/Fs 含量及毒性当量平均达 $556 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 和 $2012 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$, 已在不同农产品中明显积累, 其中稻米中 PCDD/Fs 含量及毒性当量为 $5017 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 和 $614 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$, 蔬菜茎叶中为 $3512 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 和 $617 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$; 当地家禽鸡肉中 PCDD/Fs 含量及毒性当量为 $3019 \text{ pg g}^{-1} \text{ ww}$ 和 $517 \text{ pg g}^{-1} \text{ ww}$ 。日允许摄入量(TDI)计算结果表明, 经(稻米) 蔬菜、(稻米) 蔬菜) 鱼腥草、(稻米) 蔬菜) 鱼腥草) 鸡肉三种暴露途径至人体的 PCDD/Fs 日摄入量分别为 714 、 721 、 $8315 \text{ pg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$, 均远远超过世界卫生组织(WHO)制定的 TDI 标准($1 \sim 4 \text{ pg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$)。该地区局部农田生态系统及部分农产品中存在二 英类(PCDD/Fs)污染, 已构成较大的人体健康风险。

关键词 农田生态系统; 二 英/呋喃(PCDD/Fs); 生物积累; 日允许摄入量; 健康风险

中图分类号 S1541.36 **文献标识码** A

二 英/呋喃(Polychlorinated Dibenzop2Dioxins and Dibenzofurans, PCDD/Fs)是目前全球最为关注的5斯德哥尔摩国际公约6中首批持久性有机污染物(POPs), 它们具有很高的亲脂性、持久性及明显的生物浓缩与生物蓄积性。二 英/呋喃可在植物、动物及人体内高度富集。有研究表明, 人体吸收的 PCDD/Fs 90%以上来源于食物, 食物链是 PCDD/Fs 人体暴露和构成健康风险的主要途径^[1]。农田生态系统成为有害污染物生物毒性得以传递、放大的重要环境载体。因此, 研究农田土壤) 农作物) 农产品系统中 PCDD/Fs 的污染现状是确切评估农田生态系统健康风险的重要内容。

近年来, 作者在我国经济快速发展的长江三角洲地区发现有较长历史的露天拆卸废旧变压器、电子洋垃圾及焚烧废弃电缆电线的某高风险污染区, 并监测

到农田土壤中有 PCDD/Fs 的存在, 其含量及毒性当量高达 $2726 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 和 $2113 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ ^[2]。基于农田中 PCDD/Fs 很可能通过农作物和农产品进入食物链, 富集放大, 最终威胁人体健康的考虑, 本研究对该典型污染区农田土壤) 生物(水稻、蔬菜及家禽等)系统中 PCDDs/Fs 的污染特征和生物富集及农产品安全展开了进一步调查研究, 以了解高风险区农田中 PCDD/Fs 的生物转移、食物链传递及其潜在健康风险, 为该地区农田生态系统的污染控制和修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况及样品采集

研究区的自然概况参见文献[2]。自从 1989 年

* 国家自然科学基金重点项目(40432005)、国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410810)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2SW2429)

- 通讯作者, E-mail: ymluo@issas.ac.cn

作者简介: 骆永明(1962~), 男, 浙江义乌人, 研究员, 博士生导师, 主要从事土壤环境质量与土壤修复研究

收稿日期: 2005- 12- 21; 收到修改稿日期: 2006- 03- 22

以来,该区不断引进大量的废旧变压器、电子洋垃圾及废弃电缆电线,堆放于路边、田边,有的甚至在农田当中随意进行拆卸和焚烧,给该区的农田生态和生存环境带来了严重的危害。

供试土壤采自该地区典型的露天拆卸变压器和焚烧废弃电缆电线附近的水稻土和菜地表层(0~15 cm),采样时间为2004年10月,每个土样由随机采集的5点土样混合而成,新鲜土样在避光、低温(置于冰桶)下带回实验室,在-20℃冰箱内保存,供土壤有机污染物提取和分析。其土壤编号分别为SEBC1、SEBC2、SEBC3(见表1)。在供试田块中分别采集鱼腥草根茎、稻谷及生菜茎叶等样品,蒸馏水洗净,部分样品在50℃下烘干,研磨(稻谷去壳后取其稻米研磨)过筛(60目),备用。同时,采集农田附近以稻谷、蔬菜为主食、鸡龄2年的家禽鸡1只,活体带回实验室解剖,取其肌肉、脂肪等样品,-20℃冷冻保存供分析用。

1.2 样品PCDD/Fs提取及其纯化

样品PCDD/Fs提取:(1)土壤样品PCDD/Fs提取,具体参见文献[2]。(2)植物样品PCDD/Fs提取:称5010g经冷冻干燥粉碎后的植物样品,与无水硫酸钠混合,用二氯甲烷/环己烷(1B1,VBV),体积约为500ml,索式提取。(3)动物肌肉样品前处理及PCDD/Fs提取:将解冻后的鸡肌肉用手术剪剪成小碎块后,称其一定量转入烧杯中,以1B2(wBw)比例加入超纯水后,用组织匀浆机搅匀。将肉浆摊开到已称重的铝箔纸上,冷冻干燥,研磨,称上述干肌肉组织约210g,加标过程同土壤样品,提取溶剂为二氯甲烷/环己烷(1B1,VBV),体积均为150ml,索式提取时间为24h。提取完成后,将索式抽提器和抽提管中溶剂尽量移出至提取烧瓶中,并用干净的相应溶剂5ml洗涤索式抽提器2次,一并收集在抽提烧瓶中。收集好提取烧瓶,准备进一步的浓缩和纯化。上述样品索式提取完毕后,移出索式抽提器和抽提管中溶剂至提取烧瓶中,用5ml干净溶剂洗涤索式抽提器2次,收集于抽提烧瓶中,以供浓缩和纯化。样品提取液或经过净化柱纯化的溶液采用旋转蒸发浓缩至2~3ml,以供样品纯化。上述各类样品中二英(PCDD/Fs)的具体纯化方法见文献[2]。

1.3 PCDD/Fs的定性和定量分析^[3]

二英类化合物(PCDD/Fs)定性定量分析采用HRGC/HRMS(高分辨率气相色谱-质谱方法)系统。标准曲线的浓度和规格参照EPA1613B法。二英

定量用17种有2,3,7,8位氯取代的毒性单体。另外,对四氯代至七氯代每个氯代水平进行单独二英组分的总含量定量,并计算总的四氯代至八氯代二英浓度(干重计)。PCDD/Fs总浓度定量选用相应氯代水平添加内标的总和进行。最后根据北约现代科学委员会毒性当量因子(ΣTEF)和世界卫生组织毒性当量因子(WHOΣTEF)分别计算出总的二英毒性当量^[4]。

2 结果与分析

2.1 典型污染区农田土壤中PCDD/Fs的含量及污染特征

典型污染区农田土壤中PCDD/Fs含量和毒性当量分析结果如表1所示。从表1可知,供试土壤中PCDD/Fs总含量和毒性当量范围为425~588pgg⁻¹dw和TEQ1510~2914pgg⁻¹dw,其平均值为556pgg⁻¹dw和TEQ2012pgg⁻¹dw。污染水平不仅高于部分国家土壤中PCDD/Fs的平均水平(德国^[5]:TEQ1~3pgg⁻¹dw,2500个土壤样本;西班牙^[6]:TEQ0127~2124pgg⁻¹dw;加拿大和美国中西部各州^[7]:TEQ0116~0126pgg⁻¹dw;日本^[8]:平均值TEQ619pgg⁻¹dw,3000个土壤样本),而且远远超过一些国家农业土壤二英的参考值(德国^[9]:<TEQ5pgg⁻¹dw;荷兰^[10]:TEQ1pgg⁻¹dw;瑞典和新西兰^[10]:TEQ10pgg⁻¹dw)。同时也发现,土壤中PCDD/Fs总含量虽然比去年我们的调查结果(平均值为2639pgg⁻¹dw)要低,但其毒性当量则与原来相近(TEQ2111pgg⁻¹dw)^[2],进一步证实了该污染区农田土壤存在二英类污染的潜在健康风险。

供试土壤中二英类(PCDD/Fs)的污染指纹如图1所示。从图1可以看出,三个供试土壤中PCDD/Fs的污染指纹总体上表现出以八氯代二苯并二英(OCDD)为主(其百分含量分别为2919%、7014%、7114%),其次是1,2,3,4,6,7,8七氯代二苯并二英(HpCDD,分别为6185%、8115%、7121%)和1,2,3,4,6,7,8七氯代二苯并呋喃(HpCDF,分别为1316%、5183%、4130%)。但其含量大小却存在一定差异,如供试土壤(SEBC2和SEBC3)的OCDD百分含量高出于供试土壤SEBC1的2136倍、2139倍,这可能与土壤PCDD/Fs污染来源有关。现场调查结果显示,供试土壤(SEBC1)附近存在多家电缆电线焚烧场,电缆电线的燃烧可能是供试土壤SEBC1中PCDD/Fs的主要来源,而供试土壤SEBC2和SEBC3

表 1 供试农田土壤中四氯至八氯代 PCDD/ Fs 的 17 种单体含量

Table 1 Concentrations of PCDD/ Fs 17 single congeners in the farmland soils (pg g⁻¹ dw)

PCDD/ Fs 单体 PCDD/ Fs single congeners	SEBC1	SEBC2	SEBC3
2, 3, 7, 8 四氯代二苯并二 英 TCDD ¹	01 68	0139	1100
1, 2, 3, 7, 8 五氯代二苯并二 英 PeCDD ^o	21 13	1154	2165
1, 2, 3, 4, 7, 8 六氯代二苯并二 英 HxCDD [»]	11 85	1150	1188
1, 2, 3, 6, 7, 8 六氯代二苯并二 英 HxCDD ^¼	31 68	3176	3193
1, 2, 3, 7, 8, 9 六氯代二苯并二 英 HxCDD ^½	21 99	3146	3106
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 七氯代二苯并二 英 HpCDD ^¾	291 1	5314	4214
八氯代二苯并二 英 OCDD ^ı	127	461	415
2, 3, 7, 8 四氯代二苯并呋喃 TCDF ^Å	471 5	1718	2519
1, 2, 3, 7, 8 五氯代二苯并呋喃 PeCDF ^Å	211 4	1015	1019
2, 3, 4, 7, 8 五氯代二苯并呋喃 PeCDF ^Å	261 8	1119	1211
1, 2, 3, 4, 7, 8 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ^v	281 0	1314	1012
1, 2, 3, 6, 7, 8 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ^w	151 2	9158	8113
1, 2, 3, 7, 8, 9 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ^k	181 7	1115	8152
2, 3, 4, 6, 7, 8 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ^y	21 75	0182	0180
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 七氯代二苯并呋喃 HpCDF ^z	571 7	3812	25131
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 七氯代二苯并呋喃 HpCDF ^ı	61 29	3133	2136
八氯代二苯并呋喃 OCDF ^ı	331 3	1311	9113
总多氯代二苯并二 英/ 呋喃 Sum PCDD/ Fs	425	655	588
TEQ ¹⁾	291 4	1510	1613
WHO ²⁾ TEQ ²⁾	291 4	1415	1616

¹ 2, 3, 7, 8 Tetrachlorodibenzodipdioxin; ^o 1, 2, 3, 7, 8 Pentachlorodibenzodipdioxin; [»] 1, 2, 3, 4, 7, 8 Hexachlorodibenzodipdioxin; ^¼ 1, 2, 3, 6, 7, 8 Hexachlorodibenzodipdioxin; ^½ 1, 2, 3, 7, 8 Hexachlorodibenzodipdioxin; ^¾ 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 Heptachlorodibenzodipdioxin; ^ı Octachlorodioxin; ^Å 2, 3, 7, 8 Tetrachlorinated dibenzofurans; ^Å 1, 2, 3, 7, 8 Pentachlorinated dibenzofurans; ^Å 2, 3, 4, 7, 8 Pentachlorinated dibenzofurans; ^v 1, 2, 3, 4, 7, 8 Hexachlorinated dibenzofurans; ^w 1, 2, 3, 6, 7, 8 Hexachlorinated dibenzofurans; ^k 1, 2, 3, 7, 8, 9 Hexachlorinated dibenzofurans; ^y 2, 3, 4, 6, 7, 8 Hexachlorinated dibenzofurans; ^z 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 Heptachlorinated dibenzofurans; ^ı 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 Heptachlorinated dibenzofurans; ^ı Octachlorodibenzofuran 1) TEQ: 北约现代科学委员会毒性当量 NATO CCMS Toxic Equivalent; 2) WHO TEQ: 世界卫生组织毒性当量 World Health Organization Toxic Equivalent

却存在多源特征,其附近除了有电缆电线燃烧外,还存在露天拆卸废旧变压器和电子洋垃圾等活动,这可能是导致它们土壤中八氯代二苯并二 英(OCDD)含量偏高的主要原因。英国的一项研究结果表明^[11],因燃烧排放的大气中 PCDD/ Fs 污染指纹通常是以 OCDD (U30%~ 40%)、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 HpCDD (U15%~ 19%) 和 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 HpCDF (U14%~ 19%) 为主。也有研究表明^[12, 13],城市固体废物焚化装置和铜冶炼厂附

近土壤中 PCDD/ Fs 同系物主要以 OCDD、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 HpCDD 和 2, 3, 4, 7, 8 PeCDF 为主,其次是 2, 3, 7, 8 TeCDF 和 1, 2, 3, 4, 7, 8 HxCDF, 供试土壤(SEBC1)的污染指纹与此相似。事实上,要明确一个研究区域环境介质中 PCDD/ Fs 的污染指纹是十分复杂的过程,尤其是土壤介质,土壤中 PCDD/ Fs 的污染指纹不仅与二 英类物质的来源、形成途径有关,而且还可能与它们在土壤环境中的物理化学行为有关。

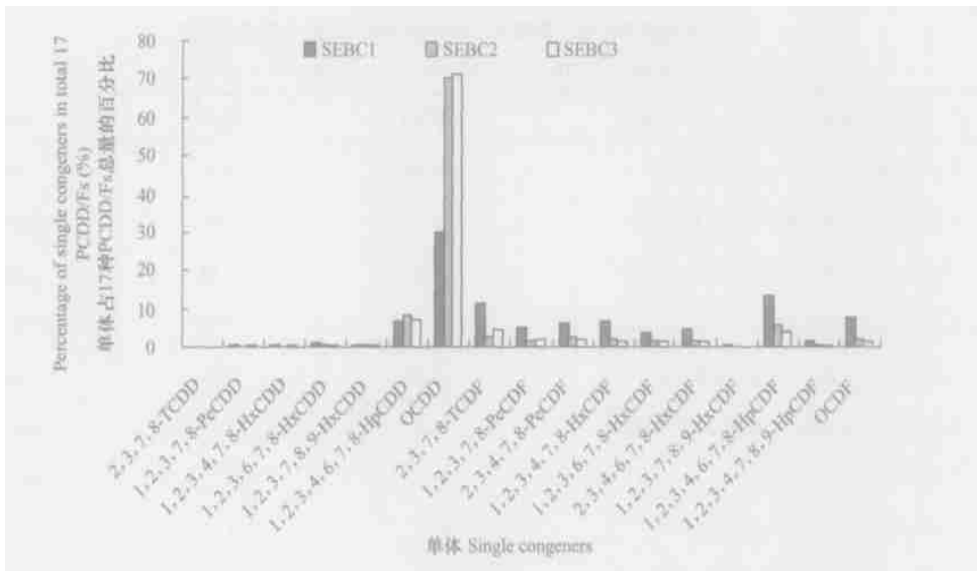


图1 供试土壤中二噁英类(PCDD/Fs)的污染特征(各同系物的百分比例)

Fig 1 Pollution profiles of 17 single congeners in the selected samples

212 典型污染区农田生态系统生物组织中PCDD/Fs的富集及其污染特征

典型污染区农田生态系统部分农作物可食部分中PCDD/Fs的含量分析结果如表2所示。由表2可知,PCDD/Fs的17种单体在鱼腥草根茎、脱壳的稻米及生菜茎叶中均有检出,鱼腥草根茎中二噁英总含量和毒性当量分别为 $396 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 和TEQ $4510 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$,稻米中分别为 $5017 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 和TEQ $6143 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$,生菜茎叶中分别为 $3512 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 和TEQ $6169 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 。其PCDD/Fs的毒性当量远远高于日本市场叶菜中的含量(菠菜:TEQ $0107 (0109) \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$,菊花菜:TEQ $0113 (0114) \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$,水芹:TEQ $0101 (0104) \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 和芸苔 TEQ $0101 (0103) \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$)^[14],同时也远高于西班牙Adria del Besos地区城市固体废弃物焚烧场附近植物中PCDD/Fs含量(西班牙:TEQ $0132 \sim 2152 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$)^[15]。与现有欧盟关于谷物和蔬菜中二噁英的限量标准(WHO TEQ $0175 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$)相比^[16],供试农作物可食部分鱼腥草根茎、脱壳的稻米及生菜茎叶中PCDD/Fs毒性当量分别超过11714倍、1611倍、1617倍,表明该农田生态系统中PCDD/Fs已经富集在部分农产品当中,而且其同系物在农产品中积累因农作物种类而异。从图2可以看出,鱼腥草根茎中PCDD/Fs的主要组分有2,3,7,8-TCDF(2118%)>1,2,3,4,7,8-HxCDF(1212%)>2,3,4,7,8-PeCDF(1019%)>OCDF(1017%)>1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(917%)>1,2,3,7,8-PeCDF(916%)等。稻米中则以2,3,7,8-TCDF(2517%)>OCDD

(1917%)>2,3,4,7,8-PeCDF(818%)和1,2,3,7,8-PeCDF(818%)>1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(612%)>1,2,3,4,7,8-HxCDF(519%)等为主,值得注意的是,稻米中毒性最强的2,3,7,8-TCDD和1,2,3,7,8-PeCDD的百分比分别也达116%和119%,对农产品品质已产生潜在的安全影响。生菜中2,3,7,8-TCDF、2,3,4,7,8-PeCDF和2,3,4,6,7,8-HxCDF等同系物分别占17种PCDD/Fs总量的4217%、2617%、811%,它们的毒性较强,其潜在健康风险不可忽视。如果根据以上结果,假设供试土壤中有30%的PCDD/Fs毒性当量可以转移至上述农产品中,那么相应的鱼腥草、水稻及生菜中PCDD/Fs的生物浓缩系数(K_{BCF})分别为5119、1138、1135,这在一定程度上可以证实土壤-植物系统可能是农田生态系统中PCDD/Fs的潜在风险暴露途径。

从表2还可看出,以当地稻米和蔬菜为主要食物的家禽鸡组织中也出现了PCDD/Fs的大量积累。鸡肉中二噁英总含量和毒性当量分别为 $3019 \text{ pg g}^{-1} \text{ ww}$ 和TEQ $5174 \text{ pg g}^{-1} \text{ ww}$,超过欧盟家禽类中二噁英限量标准的318倍^[16],鸡脂肪中的含量也较高(具体数据将另文报道)。而且鸡肉组织中PCDD/Fs的污染指纹存在明显的差异(见图3),鸡肉中则以2,3,7,8-TCDF(3010%)、2,3,4,7,8-PeCDF(1611%)、1,2,3,7,8-PeCDF(1119%)、1,2,3,4,7,8-HxCDF(1010%)等为主,同时发现毒性较强的2,3,7,8-TCDD(114%)和1,2,3,7,8-PeCDD(311%)也有一定比例存在。

表 2 典型污染区农田生态系统生物组织中四氯代至八氯代 PCDD/ Fs 的 17 种单体含量

Table 2 Concentrations of PCDD/ Fs 17 single congeners of biological samples in the farmland ecosystems of the contaminated area

PCDD/ Fs 单体 PCDD/ Fs single congeners	鱼腥草 Houttuynia cordata Thunb	稻米 Rice	生菜 Lettuce	鸡肉 Chicken meat (pg g ⁻¹ dw)
2, 3, 7, 8 四氯代二苯并二 英 TCDD ¹	1134	0.82	0.108	0.4
1, 2, 3, 7, 8 五氯代二苯并二 英 PeCDD ²	3141	0.98	0.110	1.0
1, 2, 3, 4, 7, 8 六氯代二苯并二 英 HxCDD ³	1147	0.42	0.104	0.4
1, 2, 3, 6, 7, 8 六氯代二苯并二 英 HxCDD ⁴	3132	0.53	0.102	1.0
1, 2, 3, 7, 8, 9 六氯代二苯并二 英 HxCDD ⁵	1138	0.20	0.101	0.2
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 七氯代二苯并二 英 HpCDD ⁶	1015	1.84	0.103	0.5
八氯代二苯并二 英 OCDD ⁷	2612	9.98	3.117	1.8
2, 3, 7, 8 四氯代二苯并呋喃 TCDF ^A	8615	13.0	1.510	9.3
1, 2, 3, 7, 8 五氯代二苯并呋喃 PeCDF ^A	3812	4.44	0.169	3.7
2, 3, 4, 7, 8 五氯代二苯并呋喃 PeCDF ^A	4312	4.46	9.141	5.0
1, 2, 3, 4, 7, 8 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ^B	4814	3.00	0.181	3.1
1, 2, 3, 6, 7, 8 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ^B	2110	1.79	0.120	1.5
1, 2, 3, 7, 8, 9 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ^C	2216	2.79	2.186	1.3
2, 3, 4, 6, 7, 8 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ^B	1175	0.11	0.154	0.2
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 七氯代二苯并呋喃 HpCDF ^D	3815	3.12	0.128	0.8
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 七氯代二苯并呋喃 HpCDF ^D	6101	0.37	0.113	0.2
八氯代二苯并呋喃 OCDF ^E	4214	2.85	1.183	0.6
总多氯代二苯并二 英/ 呋喃 Sum PCDD/ Fs	396	50.7	3.512	30.9
TEQ ¹⁾	4518	6.00	6.170	5.27
WHO TEQ ²⁾	4710	6.43	6.169	5.74

注: 表 2 中 PCDD/ Fs 单体的数字标记同表 1。Note: Number markers of PCDD/ Fs single congeners in table 2 are the same as Table 1

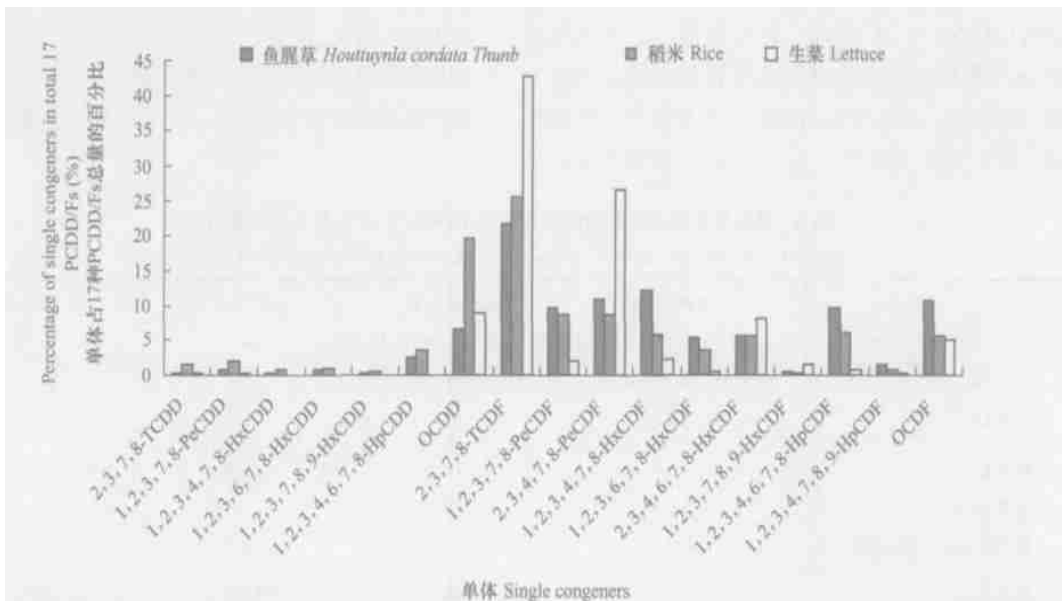


图 2 供试植物中二 英类(PCDD/ Fs) 的污染特征(各同系物的百分比例)

Fig2 Pollution profiles of 17 single congeners in the plant samples

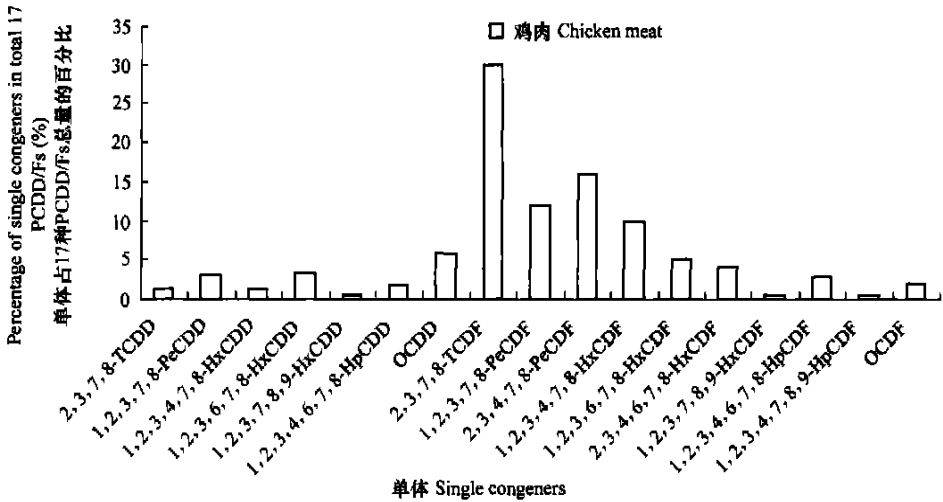


图3 供试家禽鸡肉中二 英类(PCDD/Fs)的污染特征(各同系物的百分比例)

Fig 3 Pollution profiles of 17 single congeners in the chicken meat samples

213 典型污染区农田生态系统中 PCDD /Fs 的潜在健康风险初步评估

前人研究表明,人体摄入的二 英类(PCDD/Fs)90%以上来源于食物,食物链是 PCDD/Fs 健康风险的主要暴露途径^[1]。因此,各国政府或组织通常将二 英类的日允许摄入量(Tolerable Daily Intake, TDI)作为建立食品中二 英控制标准的基础。日允许摄入量是指每天可以允许摄入的二 英类化合物最高毒性当量,是保障人体健康不受威胁的最大摄入量^[17]。目前 WHO 规定的 PCDD/Fs 日允许摄入量(TDI)为 $TEQ 1\sim 4\text{ pg kg}^{-1}\text{ d}^{-1}$,如以一个平均体重 50 kg 的成人来算,相当于每日允许摄入的最高量为 50~ 200P pg。该污染区农田生产的稻米中二 英类化合物含量为 $TEQ 6143\text{ pg g}^{-1}\text{ dw}$,所以每人每天只

要摄入 35 g 稻米就超过了其最大允许量。假设一个 50 kg 体重的成人,每天对稻米、蔬菜、鱼腥草、鸡肉的食物参考摄入量分别为 500 g、25 g、5 g、100 g,结合几种农产品中 PCDD/Fs 的毒性当量,则可估算出该污染区不同膳食结构组成中 PCDD/Fs 的日允许摄入量(TDI)(见表 3)。由表 3 可知,经(稻米)蔬菜、(稻米)蔬菜)鱼腥草、(稻米)蔬菜)鱼腥草)鸡肉等三条暴露途径至人体的日允许摄入量(TDI)分别为 $TEQ 6714、7211、8315\text{ pg kg}^{-1}\text{ d}^{-1}$,超过 WHO 制定的 TDI 标准最大值($TEQ 4\text{ pg kg}^{-1}\text{ d}^{-1}$)的 1619 倍、1810 倍及 2019 倍。可见,该地区局部农田生态系统中二 英类污染不仅对当地居民构成健康风险,甚至也可能通过农产品流通对其他地区的人民带来潜在健康危害。

表 3 典型污染区不同膳食结构组成中 PCDD/Fs 的日允许摄入量估算值

Table 3 The estimated values of tolerable daily intake of PCDD/Fs in different food frameworks

膳食结构 Food framework	WHO TEQ (pg g^{-1})	参考摄入量 Reference absorbable amount (g d^{-1})	毒性当量 TEQ (pg d^{-1})	日允许摄入量 TDI ($\text{pg kg}^{-1}\text{ d}^{-1}$)
稻米 Rice	6143	500	3 200	671 4
生菜 Ldtuce	6169	25	1671 5	
稻米 Rice	6143	500	3 200	721 1
生菜 Ldtuce	6169	25	1671 5	
鱼腥草 Houutuylnla cordata Thunb	4710	5	235	
稻米 Rice	6143	500	3 200	831 5
生菜 Ldtuce	6169	25	1671 5	
鱼腥草 Houutuylnla cordata Thunb	4710	5	235	
鸡肉 Chicken meat	5174	100	570	

3 结 论

对长江三角洲地区某典型污染区农田生态系统中多氯代二苯并二 英/ 呋喃(PCDD/ Fs) 的污染特征、生物富集及农产品潜在健康风险进行了调查分析与研究, 获得以下初步结论:

1) 在长三角洲某典型污染区较长历史的露天拆卸废旧变压器、电子洋垃圾及焚烧废弃电缆电线, 已经给当地局部农田土壤表现出较高的二 英类化合物积累, 其 PCDD/ Fs 平均含量和毒性当量达 $556 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 和 2012 pg g^{-1} , 污染特征以 OCDD、1, 2, 3, 4, 6, 7, 82HpCDD 和 2, 3, 4, 7, 82PeCDF 为主。

2) 典型污染区农田生态系统部分植物可食部分和当地家禽鸡组织中出现了 PCDD/ Fs 的生物富集(食物链上浓度应在一个水平, 没反映出富集效应), 其 PCDD/ Fs 毒性当量均超过现有欧盟的相关标准。农产品中 PCDD/ Fs 的污染特征因农作物种类而异, 鸡肉中主要以 2, 3, 7, 82TCDF、2, 3, 4, 7, 82PeCDF、1, 2, 3, 7, 82PeCDF 等同系物存在。

3) 典型污染区不同膳食(即陆生食物链) 组成中 PCDD/ Fs 的日允许摄入量(TDI) 估算表明, 该地区局部农田生态系统中二 英类污染不仅对当地居民的健康构成风险, 甚至可能通过农产品流通对其他地区的人民健康造成潜在危害。

参 考 文 献

[1] Tsutsumi T, Yanagi T, Nakamura M, et al. Update of daily intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs from food in Japan. *Chemosphere*, 2001, 45: 1129~ 1137

[2] 骆永明, 滕应, 李清波, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 I. 典型污染区农田土壤中多氯代二苯并二 英/ 呋喃(PCDD/ Fs) 组成和污染的初步研究. *土壤学报*, 2005, 42(4): 570~ 576. Luo Y M, Teng Y, Li Q B, et al. Soil environmental quality and remediation in Yangtze River Delta region I. Composition and pollution of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans (PCDD/ Fs) in a typical farmland (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(4): 570~ 576

[3] Zhang Q H, Jiang G B. Polychlorinated dibenzodioxins/ furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China. *Chemosphere*, 2005, 61: 314~ 322

[4] Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld A T C, et al. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.*, 1998, 106: 775~ 792

[5] Fiedler H, Rappolder M, Knetsch G, et al. The German dioxin database: PCDD/ PCDF concentrations in the environment) Spatial and temporal trends. *Organohalogen Compounds*, 2002, 57: 37~ 40

[6] Eljarrat E, Caixach J, Rivera J. Levels of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in soil samples from Spain. *Chemosphere*, 2001, 44: 383~ 387

[7] Brendan B. Analysis of PCDD and PCDF patterns in soil samples: Use in the estimation of the risk of exposure. *Chemosphere*, 1990, 20(7/9): 807~ 814

[8] Ministry of the Environment, Japan. Environmental Survey of Dioxins FY 2000 Results. <http://www.env.go.jp/en/top/c/dioxin/survey2000.html>

[9] BfL: Umweltpolitik: Bericht der BundesländerArbeitsgruppe Dioxine. Rechtsnormen, Richtwerte, Handlungsempfehlungen, Maßnahmen, Meßwerte und Forschungsprogramme. Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.), Bonn, Januar 1992

[10] Mills J W. Evaluation of PCDD/ DF pattern and concentration data in soils in the vicinity of a hazardous soil incineration facility. *Organohalogen Compounds*, 2002, 57: 7~ 10

[11] Alcock R E, Sweetman A J, Jones K C. A congener specific PCDD/ F emissions inventory for the UK: Do current estimates account for the measured atmospheric burden. *Chemosphere*, 2001, 43: 183~ 194

[12] Nadal M, Agramunt M C, Schuhmacher M, et al. PCDD/ PCDF congener profiles in soil and herbage samples collected in the vicinity of a municipal waste incinerator before and after pronounced reductions of PCDD/ PCDF emissions from the facility. *Chemosphere*, 2002, 49: 153~ 159

[13] Buekens A, Cornelis E, Huang H, et al. Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes. *Chemosphere*, 2000, 40: 1021~ 1024

[14] Nakagawa R, Hori T, Tobiishi K, et al. Levels and tissue-dependent distribution of dioxin in Japanese domestic leafy vegetables from the 1999 national investigation. *Chemosphere*, 2002, 48: 247~ 256

[15] Domingo J L, Bocio A, Nadal M, et al. Monitoring dioxins and furans in the vicinity of an old municipal waste incinerator after pronounced reductions of the atmospheric emissions. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4: 395~ 399

[16] European Communities. Amending Commission Regulation (EC) No 466/ 2001 Setting Maximum Levels for Certain Contamination in Foodstuffs. Council Regulation (EC) No 2375/ 2001, 2002

[17] Van den Berg M, van Birgelen A, Birnbaum L, et al. Revision of the tolerable daily intake of dioxin by WHO. *Food Add. Contam.*, 2000, 17: 223~ 240

SOIL ENVIRONMENTAL QUALITY AND REMEDIATION IN YANGTSE RIVER DELTA REGION
0 . BIOACCUMULATION AND POTENTIAL HEALTH RISK OF POLYCHLORINATED DIBENZO
P2DIOXINS AND DIBENZOFURANS (PCDD/ Fs) IN FARMLAND ECOLOGICAL SYSTEMS
IN A TYPICAL POLLUTED AREA

Luo Yongming^{1,2} Teng Ying^{1,2} Li Zhibo^{1,2} Wu Yucheng^{1,2} Bu Yuanqing^{1,2} Fang Liping³ Zheng Minghui³ Li Zhengao^{1,2}

(1 Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 State Key Laboratory of Soil and Agricultural Sustainable Development, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(3 State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicity, Research Center for Eco-Environment Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Pollution characteristics, bioaccumulation and potential health risk of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) were preliminarily studied in typical farmland soil ecosystems of Yangtze River Delta region. The results showed that averaged concentration and TEQ of total PCDD/Fs in the farmland soil were $556 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ and TEQ $201.2 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$. The bioaccumulation of PCDD/Fs was clearly observed in different biological tissues. The concentration and TEQ of PCDD/Fs were $5017 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ and TEQ $614 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ in the rice, $3512 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ and TEQ $617 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ in the stems and leaves of vegetables, $3019 \text{ pg g}^{-1} \text{ ww}$ and TEQ $517 \text{ pg g}^{-1} \text{ ww}$ in the chicken meat. The tolerable daily intake (TDI) values estimated based on the following exposure ways of rice-vegetable, rice-vegetable-Houttuynia cordata Thunb, rice-vegetable-Houttuynia cordata Thunb-chicken meat were TEQ 6714 , 7211 , $8315 \text{ pg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$, respectively, which all were higher than the tolerable daily intake (TDI) (TEQ $1 \sim 4 \text{ pg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$) for PCDD/Fs recommended by the World Health Organization (WHO). It is concluded that bioaccumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) from the farmland ecosystems has posed potential risks to agro-product safety and human health in the typical contaminated area.

Key words Farmland ecological system; Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs); Bioaccumulation; Tolerable daily intake (TDI); Health risk assessment