

## 北京市农业区不同使用类型土壤中二噁英类分析\*

周志广<sup>1\*\*</sup> 田洪海<sup>1</sup> 刘爱民<sup>1</sup> 李楠<sup>1</sup> 任玥<sup>1</sup> 李玲玲<sup>1</sup>  
杜兵<sup>1</sup> 陆勇<sup>2</sup> 许鹏军<sup>1</sup> 刘淑芬<sup>2</sup>

(1 国家环境保护二噁英污染控制重点实验室, 北京, 100029; 2 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥, 230031)

**摘要** 2005年6—7月采集了北京市农业区不同使用类型土壤样品24个, 分别为蔬菜地8个、粮地8个、果园地8个, 采用高分辨气质联机对17种二噁英类进行了分析. 结果表明: 所有样品中二噁英浓度范围为, 0.26—5.74(平均值为1.51) pg I-TEQ · g<sup>-1</sup>; 蔬菜地浓度范围为, 0.26—5.62(平均值1.75) pg I-TEQ · g<sup>-1</sup>; 粮地浓度范围为, 0.45—5.74(平均值2.02) pg I-TEQ · g<sup>-1</sup>; 果园地浓度范围为, 0.34—2.02(平均值0.73) pg I-TEQ · g<sup>-1</sup>; 三种类型中粮食地浓度最高, 其次为蔬菜地, 果园地浓度最低. 与国外农业区土壤中的二噁英浓度相比而言, 北京市相对较低. 所有样品中, 样品8和16浓度异常高, 但是8.3%(2/24)的高浓度样品数并不代表对人体有害. 由于样品24处于垃圾焚烧炉旁边, 也对此进行了详细的分析. 样品中二噁英类物质形态分布出现了极大的离散性, 这表明农田土壤中二噁英可能是多种因素综合作用的结果, 例如: 除草剂的使用、秸秆等固体废弃物的焚烧、汽车尾气排放等.

**关键词** PCDD/Fs, 北京, 蔬菜地, 粮地, 果园地.

多氯代二苯并-*p*-二噁英(PCDDs)、多氯代二苯并呋喃(PCDFs), 通常统称为二噁英类(dioxins). 它是工业生产活动, 如含氯废弃物的焚烧和含氯化工产品生产过程中的副产物. 二噁英化学性质稳定, 难于生物降解, 而且具有内分泌干扰性, 因此许多国家对于不同环境介质中的二噁英展开了大规模的研究<sup>[1-5]</sup>.

持久性有机物(POPs)例如二噁英, 从污染源被直接排放到大气中, 在大气的传输作用下成为大气中的普遍污染物, 然后通过干湿沉降直接降到土壤等其它环境介质中, 因此土壤有可能成为二噁英最大的积聚地<sup>[6]</sup>. 被污染的土壤通过食物链可能影响到人类的身体健康, 据估计大约98%的二噁英是通过食物进入人体内<sup>[7, 8]</sup>. 现在比较关注污染源周围土壤中的二噁英浓度, 对于其它类型的土壤则关注度较小. 与人们密切相关的农田土壤中的二噁英主要来源于有机氯农药(OCPs)、除草剂、大气沉降以及其它污染源<sup>[9]</sup>. 在北京, 20年前就已经禁止使用有机氯农药, 但是由于二噁英具有难降解性, 而且还可以通过其它渠道进入土壤, 因此有必要对北京市农田土壤中的二噁英进行研究.

本文选取了北京市具有代表性的24个土壤样品, 其中8个蔬菜地、8个粮地、8个果园地进行研究, 并对来源进行了初步判断.

## 1 实验部分

### 1.1 样品采集

采取5点混合式采样, 即每一个地点, 中心以及周围的4个方位的5—10m的距离上各选一处, 合计5个点采样, 然后把这些样品等量混合. 采取直径5cm、高5cm以上的柱状样品, 采样深度一般为30cm. 样品的采集量100g左右, 保证足够用于样品分析. 沙质土壤等不能采集柱状样品时, 用小铲或铁锹等, 采集规定深度的土壤样品. 样品采集时使用金属制的器具, 谨防二噁英类的二次污染, 采样时把粘附的其它点位的土壤完全除掉(必要时进行清洗). 采集的样品, 装入不锈钢等不易吸附二噁英类并可以密封避光的容器中.

2009年5月9日收稿.

\* 国家重点基础研究计划(973)项目(2009CB421602), 国家技术研究发展计划(863)计划(SQ2008AA06XK1475931).

\*\* 通讯联系人, 电话: 86-10-84665758, E-mail: zzguang2004@126.com

## 1.2 实验部分

称取 10g 制备好的样品,用 300ml 甲苯索氏提取 19h,同时另取样品进行含水率和强热减量的测定,索氏提取得到的粗提取液经过溶剂转换(甲苯→正己烷)、定容,分取 50% 溶液,加入 15 种<sup>13</sup>C 标记的 2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类化合物作为净化内标,经过浓硫酸处理、多层硅胶柱净化和活性炭柱分离,最后得到含有分析对象二噁英类的样品溶液;添加两种<sup>13</sup>C 标记的进样内标,用癸烷定容 50 $\mu$ l.

采用 Waters 公司生产的 AutoSpec Ultima NT 型高分辨色质联机(HRGC/HRMS),毛细管色谱柱为 DB5-MS (60m $\times$ 20mm, 0.25 $\mu$ m);色谱条件:程序升温;不分流进样方式,进样量 1 $\mu$ l;质谱分辨率 10000—12000;SIM 扫描(锁定质量方式).

实验中使用的各种有机溶剂和净化用材料,使用前经测试确认其对样品的空白及试验结果不产生干扰和影响.本文所用的浓度均指干重状态.

## 2 结果和讨论

土壤中二噁英残留状况见表 1.从表 1 可以看出二噁英检出率相当高,所有样品中二噁英浓度范围为 0.26—5.74 (平均值为 1.51) pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>;蔬菜地浓度范围为 0.26—5.62 (平均值 1.75) pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>;粮地浓度范围为 0.45—5.74 (平均值 2.02) pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>;果园地浓度范围为 0.34—2.02 (平均 0.73) pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>.三种类型土壤中,果园地浓度最低,只有一个样品超过 1 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>,这主要归因于树木对二噁英的屏蔽作用;相对而言,粮食地和菜地浓度较高,各有 4 个土壤样品浓度超过 1 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>,出现这样现象的原因可能是农作物的生长周期较长,有较多农药和除草剂的使用.许多样品中二噁英的异构体分布出现了极大的离散性,这也揭示了该样品可能是多种污染源综合作用的结果,例如,除草剂的使用、固体废弃物的焚烧、汽车尾气的排放等.

本文的研究结果与国外研究结果进行了对比,日本稻田土壤中的二噁英浓度范围为 8.9—341.6 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>[10],俄罗斯农业区浓度为 0.25—1.2 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>[11],德国农业区土壤中二噁英浓度为 0.3—3.7 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>[11,12].世界上不少国家设定了土壤中二噁英浓度限值.德国规定浓度小于 5 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>时,土壤的使用没有限制;浓度在 5—40 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>时须警惕使用,并且必须确定周围的污染源;浓度大于 40 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>时,不能种植农作物;浓度大于 100 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>时,必须置换被污染的土壤;浓度大于 1000 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>时,必须采取措施隔离此地区[13].美国疾病和毒物登记署对危险废物周边的住宅土壤设定了标准,浓度超过 50 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>时,必须确定污染源并且将污染的土壤置换;浓度超过 1000 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>时,必须监测此地区土壤并进行对人体暴露性监测[14].本研究中只有 2 个土壤样品超过 5 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>,22 个土壤样品小于 5 pg I-TEQ $\cdot$ g<sup>-1</sup>,根据以上规定,91.7% (22:24) 的样品是处于安全使用范围内,8.3% (2:24) 的样品需要进行源识别、土壤治理或者土壤的置换.

同时对二噁英的异构体分布进行了研究.在众多的异构体中,2,3,7,8 位取代的二噁英毒性最强,在本研究中只有 6 个样品检出.PCDFs 与 PCDDs 的比值范围为 0.49—3.16,有 13 个样品的比值范围大于 1,其变化趋势图如图 1 所示.

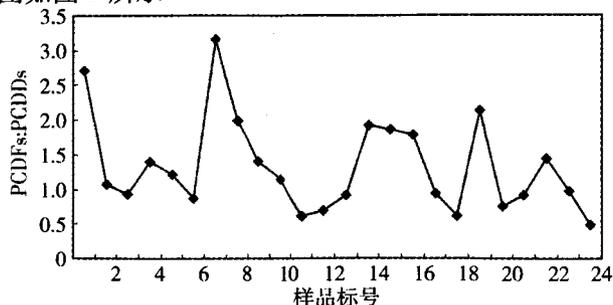


图 1 PCDFs 与 PCDDs 的比值变化

Fig. 1 The ratio of PCDFs : PCDDs in soil samples from Beijing agricultural

不同污染源排放的二噁英形态分布具有一定的特征<sup>[15, 16]</sup>, 通过对其形态分布特征进行分析可以确定其污染源<sup>[17]</sup>. Bruzy 和 Hites 研究表明, 土壤是接收大气中二噁英沉降的环境介质之一, 因此二噁英可以通过干湿沉降在土壤中积聚<sup>[18]</sup>. 从燃烧源排放的二噁英在大气中经过长距离的传输后, 其 OCDD 占主要成分, 而且 PCDDs 浓度比 PCDFs 要大, Czuczwa 和 Hites 的研究充分证明了这一点<sup>[19]</sup>.

表 1 北京市农业区土壤中的二噁英残留状况 (同类物, 总量,  $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 干重)

Table 1 PCDD/Fs concentrations (single congeners, sums,  $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ , dry wt) in samples from Beijing agricultural soils

菜地样品	1	2	3	4	5	6	7	8
2,3,7,8-TeCDD	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	0.03	0.24
Total TeCDD	0.84	1.6	0.13	62.0	49.0	0.76	3.714	9.55
2,3,7,8-PeCDD	N. D	0.31	N. D	N. D	N. D	N. D	0.43	0.94
Total PeCDD	1.7	3.4	1.4	33.0	13.0	2.0	8.16	16.98
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.22	0.2	0.044	0.49	N. D	N. D	0.34	0.78
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.22	0.22	0.047	0.81	0.36	N. D	0.83	1.8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.17	0.2	N. D	0.63	0.13	N. D	0.49	1.478
Total HeCDD	2.6	3.5	0.46	15.0	6.5	1.2	10.24	18.78
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.6	2.0	0.53	5.2	2.5	1.4	2.83	1.43
Total HpCDD	3.0	3.7	1.0	10.0	5.1	2.3	5.69	21.29
OCDD	10.0	14.0	5.3	27.0	25.0	9.9	5.53	20.35
2,3,7,8-TeCDF	0.77	1.1	N. D	3.9	1.1	N. D	0.63	1.64
Total TeCDF	8.4	11.0	1.3	120.0	100.0	4.0	15.46	40.23
1,2,3,7,8-PeCDF	0.61	0.71	N. D	2.3	0.8	N. D	1.04	2.35
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.9	N. D	2.0	0.68	N. D	1.77	4.38
Total PeCDF	5.4	6.8	2.2	40.0	11.0	4.1	37.14	58.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.36	0.71	0.22	2.5	0.7	0.44	2.09	4.07
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.39	0.57	0.17	2.0	0.55	0.31	2.11	4.38
1,2,3,7,8,9-HxCDF	N. D	0.062	N. D	0.66	N. D	N. D	2.75	6.57
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.43	0.56	0.19	2.0	0.76	0.3	0.77	2.19
Total HxCDF	3.0	4.6	1.4	20.0	6.0	2.2	20.86	43.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.6	2.3	1.1	10.0	3.2	1.1	5.79	14.57
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.62	0.35	0.13	0.78	0.28	0.15	0.77	2.19
Total HpCDF	25.0	3.4	1.6	14.0	4.5	0.6	8.71	22.38
OCDF	7.5	2.3	1.3	11.0	3.4	1.8	23.3	8.22
Total PCDDs	18.0	26.0	8.3	150.0	99.0	16.0	33.33	86.95
Total PCDFs	49.0	28.0	7.8	210.0	120.0	14.0	105.47	172.33
Ratio PCDFs/PCDDs	2.72	1.08	0.94	1.4	1.21	0.88	3.16	1.98
TEQs ( $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ , dry wt)	0.67	1.1	0.26	2.8	0.94	0.30	2.28	5.62
粮地样品	9	10	11	12	13	14	15	16
2,3,7,8-TeCDD	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	0.30	0.11	0.10
Total TeCDD	14.0	1.6	0.39	1.6	0.81	7.56	26.85	17.67
2,3,7,8-PeCDD	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	0.4	0.55	0.69
Total PeCDD	27.0	5.8	2.1	3.0	2.5	20.18	21.44	34.13
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.3	0.13	0.18	0.13	0.11	0.5	0.33	1.19
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.52	0.12	0.18	0.19	0.14	0.6	1.10	2.38
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.51	N. D	0.099	0.052	0.082	0.5	0.658	1.58
Total HeCDD	12.0	2.4	0.95	2.7	1.9	7.71	11.93	27.74
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5.1	1.3	1.3	2.4	2.4	3.2	5.38	10.59
Total HpCDD	9.8	2.7	2.6	4.4	3.7	6.33	9.33	21.56
OCDD	23.0	10.0	12.0	22.0	17.0	9.6	25.57	11.18

续表 1

2,3,7,8-TeCDF	2.3	0.62	N. D	1.1	0.62	1.5	1.32	0.59
Total TeCDF	51.0	9.2	0.82	6.2	8.6	30.78	54.79	28.91
1,2,3,7,8-PeCDF	1.2	0.74	N. D	0.59	N. D	1.1	1.54	1.58
2,3,4,7,8-PeCDF	1.9	0.6	0.22	0.76	0.6	1.6	2.30	3.17
Total PeCDF	35.0	6.4	2.1	4.8	5.9	23.4	38.96	53.05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.2	0.58	0.45	0.64	0.51	2.2	2.96	7.13
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.6	0.44	0.31	0.61	0.35	2.1	2.414	6.93
1,2,3,7,8,9-HxCDF	N. D	N. D	0.23	N. D	N. D	2.2	3.073	11.28
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.7	0.51	0.29	0.57	0.47	0.7	0.11	0.594
Total HxCDF	15.0	4.3	2.0	4.8	3.9	17.78	30.78	69.77
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7.3	2.4	1.2	2.9	1.8	8.7	14.27	30.88
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.61	0.2	0.52	0.38	0.3	0.7	1.21	2.87
Total HpCDF	10.0	3.3	1.9	4.2	2.8	11.36	26.92	43.8
OCDF	6.1	2.8	4.2	2.9	3.1	4.8	26.0	5.54
Total PCDDs	86.0	23.0	18.0	34.0	26.0	51.38	95.12	112.28
Total PCDFs	120.0	26.0	11.0	23.0	24.0	88.12	177.45	201.07
Ratio PCDFs/PCDDs	1.40	1.13	0.61	0.68	0.92	1.72	1.87	1.79
TEQs ( $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ , dry wt)	2.3	0.74	0.45	0.92	0.71	2.53	3.07	5.74
果园地样品	17	18	19	20	21	22	23	24
2,3,7,8-TeCDD	N. D	0.04						
Total TeCDD	0.85	0.75	49.0	0.47	0.79	2.66	3.5	4.13
2,3,7,8-PeCDD	N. D	N. D	N. D	N. D	0.15	N. D	N. D	0.14
Total PeCDD	2.5	0.96	9.2	1.2	1.2	N. D	1.3	7.28
1,2,3,4,7,8-HxCDD	N. D	0.12	0.0002	0.25				
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.11	0.15	0.52	0.068	N. D	0.25	0.0005	0.93
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.085	0.061	0.17	0.062	0.066	0.23	0.0004	0.74
Total HeCDD	1.3	1.5	6.5	1.0	0.57	3.62	4.5	8.31
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.3	1.6	2.0	0.73	0.84	2.8	0.0098	18.66
Total HpCDD	2.4	3.1	4.4	1.5	1.2	4.79	15.9	31.76
OCDD	9.8	17.0	11.0	8.4	6.8	13.93	0.054	10.25
2,3,7,8-TeCDF	N. D	N. D	1.3	N. D	N. D	0.74	0.0005	0.51
Total TeCDF	5.2	2.9	150.0	2.4	2.9	15.89	11.2	11.44
1,2,3,7,8-PeCDF	0.44	N. D	0.26	N. D	N. D	0.5	N. D	0.34
2,3,4,7,8-PeCDF	0.46	N. D	0.35	0.28	N. D	0.63	0.0004	0.50
Total PeCDF	3.5	3.3	10.0	1.7	2.4	9.85	5.1	7.58
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.54	0.51	0.61	0.38	0.28	0.58	0.0005	0.52
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.37	0.36	0.38	0.22	0.22	0.52	0.0004	0.54
1,2,3,7,8,9-HxCDF	N. D	0.54	0.0005	0.68				
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.31	0.29	0.82	0.25	0.22	0.11	N. D	0.19
Total HxCDF	3.3	3.3	6.0	2.0	2.2	3.62	4.2	6.08
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.5	1.8	3.0	1.3	0.97	2.28	0.0022	3.36
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.19	0.2	0.2	0.16	0.12	0.35	0.0003	0.49
Total HpCDF	2.3	2.6	4.5	1.7	1.5	4.79	4.0	7.51
OCDF	1.8	2.3	2.8	1.9	1.4	1.86	0.0029	5.36
Total PCDDs	17.0	23.0	80.0	13.0	11.0	25.0	25.254	61.73
Total PCDFs	16.0	14.0	170.0	9.7	10.0	36.01	24.5	30.39
Ratio PCDFs/PCDDs	0.94	0.61	2.13	0.75	0.91	1.44	0.97	0.49
TEQs ( $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ , dry wt)	0.56	0.34	0.72	0.34	0.34	0.77	0.76	2.02

注: N. D 未检出.

北京市农业区土壤中的二噁英形态分布特征与上述研究具有一定的偏离,这也表明采样点周围还有未知的污染源,需要进一步详细的研究.样品8和16浓度超过 $5 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$ ,样品24取自城市固体废物焚烧炉周围,对于以上三个样品本文也进行了详细的分析.

样品8和16分别取自菜地和粮地.通过对两个样品周围环境的了解,我们得知:样品8种植卷心菜已有5年的历史,而且周围居住大量的居民;样品16长期种植小麦,是典型的农业区.样品8和16的二噁英形态分布特征见图2.从图2可以看出:所有17种2,3,7,8位取代二噁英都能检测到;PCDFs的浓度大于PCDDs;在PCDF的同类物中,六氯代的呋喃为主要成分,但是对个体而言,2,3,4,7,8-PeCDF的呋喃浓度最大.文献曾经报道过,废旧电缆焚烧或者任意焚烧稻田秸秆周围土壤中的二噁英分布出现过类似的形态分布<sup>[20]</sup>.据此推测,两者可能受上述因素影响,但并不是主要的原因.出现高浓度的原因还可以归因为除草剂CNP和PCP的使用,在除草剂的生产过程中会伴随着二噁英的生成,历史上残留的二噁英也是考虑的因素之一.综上分析,样品8和16的二噁英来源可能主要是除草剂的使用以及废旧电缆和秸秆的焚烧.

样品24采自距某一城市固体废物焚烧炉大约200米处,此焚烧炉已经运行3年,周围紧邻高速公路.国外文献大量报道了城市固体废物焚烧炉周围土壤中的二噁英浓度.西班牙研究结果为 $1.33\text{--}54.23 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[21]</sup>,英国为 $6\text{--}272 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[22]</sup>,韩国为 $1.70\text{--}9.64 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[23]</sup>.与其它国家相比,样品24的二噁英浓度相对较低.与此同时我们也研究了焚烧炉烟气中的二噁英浓度,其浓度低于 $0.1 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$ .样品24是果园地浓度最高的,但又不是所有样品中浓度最高的.样品24比其它果园地样品高可能主要是由于焚烧炉烟气输入的结果,比其它类型土壤样品低,主要是由于树木对大气沉降的屏蔽作用.样品24中,二噁英的形态分布非常复杂(表1),未曾报道过与此相应的污染源.城市固体废物焚烧炉、工业活动、周围的交通运输可能是影响样品24的主要因素.

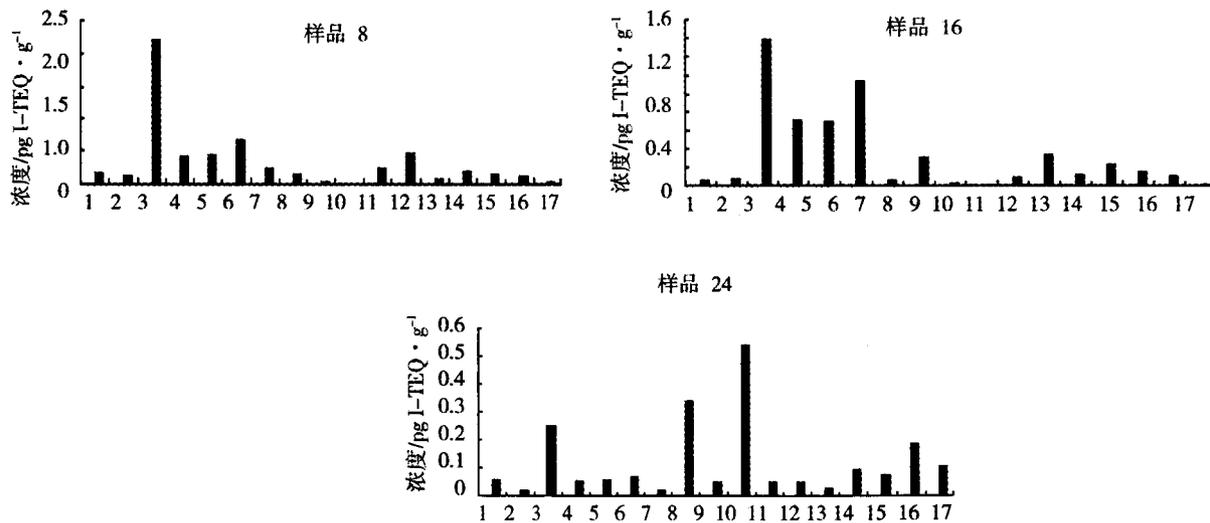


图2 样品8, 16和24二噁英形态分布图

1. 2,3,7,8-TCDF
2. 1,2,3,7,8-PeCDF
3. 2,3,4,7,8-PeCDF
4. 1,2,3,4,7,8-HxCDF
5. 1,2,3,6,7,8-HxCDF
6. 2,3,4,6,7,8-HxCDF
7. 1,2,3,7,8,9-HxCDF
8. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
9. 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
10. OCDF
11. 2,3,7,8-TCDD
12. 1,2,3,7,8-PeCDD
13. 1,2,3,4,7,8-HxCDD
14. 1,2,3,6,7,8-HxCDD
15. 1,2,3,7,8,9-HxCDD
16. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
17. OCDD

Fig. 2 PCDD/Fs homolog patterns in Site 8, 16 and site 24

### 3 结论

所有样品中, 4—8 氯代二噁英并没有全部检出, 与国外研究结果相比, 北京农业区土壤中的二噁英浓度较低. 在本研究中, 三种类型土壤中粮食地浓度最高, 其次为蔬菜地, 果园地浓度最低. 按照德国和美国对土壤利用设定的限值来看, 仅仅两个土壤样品超过  $5 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$ , 但是 8.3% (2:24) 的高浓度样品数并不代表对人体有害. 样品 8, 16 和 24 需要进一步的研究, 以采取措施避免污染进一步恶化. 形态分布的多样性, 预示采样点周围可能有除大气沉降外的多种污染源, 例如, 除草剂、废旧电缆和稻田秸秆的任意焚烧以及汽车尾气的排放等.

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Giesy J P, Jude D J, Tillit D E et al. , Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins, Dibenzofurans, Biphenyls and 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin Equivalents in Fishes from Saginaw Bay. *Environ. Toxicol. Chem.* , 1997, **16**: 713—724
- [ 2 ] Kannan K, Ueda M, Shelby A et al. , Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins (PCDDs), Dibenzofurans (PCDFs), Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides in Yellow-Blotched Map Turtles from the Pascagoula River Basin in Mississippi, USA. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* , 2000, **38**: 362—370
- [ 3 ] Gardner A M, White K D, Polychlorinated Dibenzofurans in the Edible Portion of Selected Fish. *Chemosphere*, 1990, **21**: 215—222
- [ 4 ] Eitzer B D, Comparison of Point and Nonpoint Sources of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans to Sediments of the Housatonic River. *Environ. Sci. Technol.* , 1993, **27**: 1632—1637
- [ 5 ] Im S H, Min B Y, Matsuda M et al. , Levels of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Surface Sediments and Surface Soils Around Masan Bay in Korea. *Environ. Chem.* , 1995, **5**: 625—636
- [ 6 ] Peter Schmid, Erika Gujer, Markus Zenneg et al. , Correlation of PCDD/F and PCB Concentrations in Soil Samples from the Swiss Soil Monitoring Network(NABO) to Specific Parameters of the Observation Site. *Chemosphere*, 2005, **58**: 227—234
- [ 7 ] Birmingham B, Analysis of PCDD and PCDF in Soil Samples; Use in the Estimation of the Risk of Exposure. *Chemosphere*, 1990, **20**: 807—814
- [ 8 ] Pohl H, Perosa C, Hocler J, Public Health Assessment for Dioxins Exposure from Soil. *Chemosphere*, 1995, **31**: 2437—2454
- [ 9 ] 李常清, 陈左生, 李伟等, 土壤中二噁英类物质污染及其污染源. *地球与环境*, 2004, **32**: 63—69
- [ 10 ] Jun Kobayashi, Manabu Ohizumi, Mizuki Sakai, Temporal Trends of PCDDs/Fs in Soil of Paddy Fields in Japan. *Organohalogen Compounds*, 2001, **51**: 14—17
- [ 11 ] Valerie Maystrenko, Edward Kruglov, Zarema Amirova, Polychlorinated Dioxin and Dibenzofuran Levels in the Environment and Food from the Republic of Bashkortostan. *Chemosphere*, 1998, **37** (9—12) : 1699—1708
- [ 12 ] Rotard W, Christmann W, Knoth W, Background Levels of PCDD/F in Soils of Germany. *Chemosphere*, 1994, **29** (9—11) : 2193—2200
- [ 13 ] Schulz D, PCDD/PCDF-German Policy and Measures to Protect Man and the Environment. *Chemosphere*, 1993, **27**: 501—507
- [ 14 ] De Rosa C T, Brown D, Dhara R et al. , Dioxin and Dioxin-Like Compounds in Soil, part 1: ATSDR Interim Policy Guideline. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U. S. Department of Health and Human Services: Atlanta, Georgia, 1997, **13**: 759—768
- [ 15 ] Alcock R E, Jones K C, Dioxins in the Environment: A Review of Trend Data. *Environ. Sci. Technol.* , 1996, **30**: 3133—3143
- [ 16 ] Wenning R J, Harris M A, Fineley B et al. , Application of Pattern Recognition Techniques to Evaluate Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin and Dibenzofuran Distributions in Superficial Sediments from the Lower Passaic River and Newark Bay. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* , 1993, **25**: 103—125
- [ 17 ] Sook Hyeon Im, Kurunthachalam Kannan, John P et al. , Concentrations and Profiles of Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins and Dibenzofurans in Soils from Korea. *Environ. Sci. Technol.* , 2002, **36**: 3700—3705
- [ 18 ] Bruzy L P, Hites R A, Estimating the Atmospheric Deposition of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans from Soil. *Environ. Sci. Technol.* , 1995, **29**: 2090—2098
- [ 19 ] Czuczwa J M, Hites R A, Airborne Dioxins and Dibenzofurans: Sources and Fates. *Environ. Sci. Technol.* , 1986, **20**: 195—200
- [ 20 ] Wijnen J H V, Liem A K D, Olie K et al. , Soil Contamination with PCDD and PCDF of Small (Illegal) Scrap Wire and Scrap Car Incineration Sites. *Chemosphere*, 1992, **24**: 127—134
- [ 21 ] Eljarrat E, Caixach J, Rivera J, Levels of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Soil Samples from Spain. *Chemosphere*, 2001, **44**: 1383—1387
- [ 22 ] Colin S Creaser, Alwyn R, Fernandes et al. , Survey of Background Levels of PCDDs and PCDFs in UK Soils. *Chemosphere*, 1989, **18** (1—6) : 767—776
- [ 23 ] Min-kyun Kim, Byoung-Eog Kim, Hyun-Koo Kim, The Concentration Distributions of PCDDs & PCDFs in Soils of Area Contaminated from a Specific Source [ C ]. Dioxin 2001, Environmental Levels II , Poster (p115)

## STUDY PCDD/Fs IN DIFFERENT TYPE SOIL IN AGRICULTURAL FROM BEIJING CITY

ZHOU Zhi-guang<sup>1</sup>    TIAN Hong-hai<sup>1</sup>    LIU Ai-min<sup>1</sup>    LI Nan<sup>1</sup>    REN Yue<sup>1</sup>  
LI Ling-ling<sup>1</sup>    DU Bing<sup>1</sup>    LU Yong<sup>2</sup>    XU Peng-jun<sup>1</sup>    LIU Shu-fen<sup>2</sup>

(1 Dioxin Pollution Control Key Laboratory of State Environmental Protection Administration, Beijing, 100029, China;

2 Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031, China)

### ABSTRACT

In order to evaluate the contamination caused by PCDD/Fs in Beijing agricultural soil, 24 different soil samples were collected from July to June 2005, and each sample was analyzed for PCDD/Fs by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry. Total concentrations of PCDD/Fs in soil samples ranged from 0.26 to 5.74 (mean 1.51) pg I-TEQ · g<sup>-1</sup> dry wt. The range is from 0.26 to 5.62 (mean 1.75) pg I-TEQ · g<sup>-1</sup> dry wt in vegetable soil from 0.45 to 5.74 (mean 2.02) pg I-TEQ · g<sup>-1</sup> in grain soil, and from 0.34 to 2.02 (mean 0.73) pg I-TEQ · g<sup>-1</sup>, dry wt, in orchard soil. The concentrations in grain soil was the highest, next was the vegetable, and the orchard was the lowest. Compared with other countries concentrations of PCDD/Fs in soil sample in Beijing was rather low in examined area. Basis on the guidelines for PCDD/Fs in Germany and U. S. A, site 8 and 16 were analyzed, but 8.3% (2 of 24) could not be expected to pose human health hazards. Site 24, near a MSW incinerator, was also analyzed, the wide range of PCDD/Fs isomers detected in many locations also suggests the presence of a multitude of sources, including herbicides and solid waste incinerator, such as scrap wires, plastics, papers, straw stalk incineration at random, and emission of automobile exhaust.

**Keywords:** PCDD/Fs, Beijing, vegetable soils, grain soils, orchard soils.