

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

骆永明^{1,2} 滕应^{1,2} 李清波¹ 吴龙华^{1,2} 李振高^{1,2} 张庆华³

(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 通过同位素稀释高分辨率气相色谱-质谱方法(HRGC/HRMS)对长江三角洲地区某典型污染区农田土壤中多氯代二苯并二英(PCDDs)/呋喃(PCDFs)组成、含量及毒性当量进行了初步研究。结果表明,该地区农田土壤中PCDD/Fs总含量的平均值达 $2\ 639.1\ \mu\text{g}\ \text{g}^{-1}\ \text{dw}$,并检测出PCDD/Fs的四氯~八氯多种异构体。根据世界卫生组织毒性当量(TEQ,哺乳动物)计算结果显示,农田土壤中PCDD/Fs的毒性当量为TEQ $20.8\sim 21.3\ \mu\text{g}\ \text{g}^{-1}\ \text{dw}$,超过加拿大国家居住环境土壤二英含量控制标准的5倍多,其中2,3,4,7,8-PCDF和1,2,3,7,8-PCDD对PCDD/Fs的TEQ值贡献最大。该地区农田土壤中已经出现一定程度的二英/呋喃污染。

关键词 农田土壤污染;二英/呋喃(PCDD/Fs);毒性当量;风险评价

中图分类号 S154.36 文献标识码 A

二英/呋喃(Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans, PCDD/Fs)是一类多氯代三环芳香化合物,存在210种异构体,目前已经成为全球最为关注的、毒性最高的、《斯德哥尔摩国际公约》中需要消除的持久性有机污染物(POPs)。PCDD/Fs的大部分化合物不仅具有致癌性,而且具有生殖毒性、免疫毒性和内分泌毒性,其中以2,3,7,8位氯取代的异构体毒性最大^[1,2]。这类有毒化合物可通过大气干湿沉降、污灌及不合理农业利用等途径进入农田。农田土壤已经成为这类具“三致”作用的化合物的汇,同时也是其生物毒性得以传递、放大的重要环境载体。因此,农田土壤中二英类物质的环境生物地球化学行为及生态/健康风险引起了许多国家政府和学术界的高度重视。

近10多年来,美、日、德等发达国家在土壤中二英的提取与分析方法、污染来源、生物积累、环境暴露、健康风险评价、环境标准和管理等方面已作了不少研究,尤其是在城市固体废弃物焚烧炉等点源影响区土壤上,取得了研究进展^[3~11]。与发达国家

相比,中国在环境二英方面的研究明显滞后。近年来,随着我国二英研究平台的相继建成和国家环保部门的高度重视,据了解大气和沉积物环境介质中二英分析检测方法和污染状况等研究正在起步,而有关土壤二英污染在国内杂志上尚未见报道。

近年来,笔者一直在我国经济快速发展的长江三角洲地区开展土壤环境质量变化研究工作,在该地区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地,监测到多氯联苯(PCBs)严重污染的农田土壤。基于二英类物质很有可能伴随多氯联苯进入农田而污染的推测,我们运用同位素稀释高分辨色质联用方法(HRGC/HRMS)对多氯联苯污染的农田土壤进行了PCDD/Fs组成、含量及其毒性当量的初步研究,证实了推测,本文首次报道长江三角洲地区局域农田二英的污染,这对我国经济高速发展地区土壤环境持久性有机污染物的污染控制与修复、耕地环境健康质量的保护与改善提供了新的科学依据。

* 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410810)、国家自然科学基金重点项目(40432005)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-429)资助

- 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: 2004-12-20; 收到修改稿日期: 2005-03-29

1 材料与方 法

1.1 研究区概况及样品采集

研究区地处我国东南沿海, 属典型亚热带季风气候, 四季分明, 年平均气温 16.9℃~ 17.3℃, 无霜期 241~ 270 d, 年平均降水量 1 480~ 1 530 mm。属丘陵地区, 主要土壤类型有红壤、水稻土和潮土, 农业以水稻种植为主, 盛产水果及水产品。自从 1989 年以来, 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。供本研究的土壤就采自该地区某典型的露天拆卸变压器和焚烧废弃电缆电线附近的菜地, 采样时间为 2004 年 4 月和 9 月, 两次均采自同一块菜地(0.133 hm² 面积范围)的表层土样(0~ 15 cm), 每次土样由随机采集的 3 点土壤混合而成, 新鲜土壤样品在避光、低温(置于冰桶)下带回实验室, 在- 20℃冰箱内保存, 第一、二次样品分别用 SEBC1 和 SEBC2 编号, 见表 1。一部分新鲜样品供土壤超痕量有机污染物(PCDD/Fs)提取和分析。另一部分土样置于室内自然风干, 研磨、过筛, 供土壤基本理化性质分析^[12]。供试土样的基本理化性质测定结果见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Some physical+chemical properties of soil samples used

土样编号 Sample No	pH (H ₂ O)	总有机碳 Total organic C (g kg ⁻¹)	速效磷 Available P (mg kg ⁻¹)	速效钾 Available K (mg kg ⁻¹)	全磷 Total P (g kg ⁻¹)	全钾 Total K (g kg ⁻¹)	全氮 Total N (g kg ⁻¹)	阳离子 交换量 CEC (cmol kg ⁻¹)	水解氮 Hydrolysable N (mg kg ⁻¹)
SEBC1	5.41	47.7	18.8	99.0	0.65	22.9	5.14	20.0	308.1
SEBC2	5.38	46.0	13.0	106.0	0.58	24.0	4.46	18.3	277.8

1.2 样品提取及纯化^[6]

土壤样品铺开于铝箔纸上(土层厚度小于 1 cm), - 20℃充分预冻后, 移入预冷好并正运行的冷冻干燥仪(Christ Alpha 1- 2 型, Christ Co., Germany)中, 真空冷冻干燥 48 h。将已干燥的土样研磨至均匀细面状。称取约 1 g 干燥土样, 用微量注射器加入¹³C 标记二 英同位素内标 20 μl, 加入 5 g 无水硫酸钠并充分混匀, 供索式抽提用。样品抽提之前, 进行溶剂空提取以除去索式抽提系统可能带来的交叉污染。空提取完成后, 取出索式抽提管, 放于干净烧杯中在通风橱中过夜, 同时弃去空提溶剂, 保留好相应的抽提烧瓶。将已添加标准并混和有 无水硫酸钠的固体样品移入索式抽提管中, 轻轻晃动使样品层均匀平整。然后将索式抽提管移入索式抽提器中, 用 2 ml 相应的提取溶剂清洗加样烧杯 2 次并全部转入索式抽提管中。后在索式抽提管中最上层加入约 1 cm 厚的无水硫酸钠并轻轻晃动索式抽提器使其平整并完全覆盖样品。在与空提取相同的提取烧瓶中加入相应的提取溶剂, 装上抽提装置开始提取。土样提取溶剂为甲苯, 体积均为 150 ml, 提取时间为 24 h。提取完毕后, 尽量移出索式抽提器和抽提管中溶剂至提取烧瓶中, 5 ml 用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~ 3 ml, 以供样品纯化。

浓缩液采用酸碱硅胶纯化柱、氧化铝纯化柱及弗罗里土纯化柱三级纯化。所有纯化柱均采用干法装制。用烧杯将称取好的填料通过漏斗均匀地加入上述柱子中, 轻拍柱子至填料表层平整。装好的纯化柱用一定体积的正己烷预淋洗进行稳定, 并去除部分污染杂质。预淋洗时流速控制在约每秒 2 滴。将已浓缩的样品溶液上柱后, 用约 1 ml 正己烷清洗烧瓶并依次上样。待上一组液面约 1 mm 时再上样。上样完毕后开始洗脱。洗脱液较多时, 用安装到纯化柱上的恒压漏斗盛装。上述三种净化柱子的具体条件如下: 酸碱硅胶纯化柱: 柱型为 30 cm × 15 mm ID, 底部有 200 目玻璃砂芯和四氟磨口阀, 上端制有标准磨口。填料自下至上依次为 1 g 活化硅胶、4 g 碱性硅胶、1 g 活化硅胶、8 g 酸性硅胶和 2 g 活化硅胶, 上层装 1 cm 的无水硫酸钠。用 100 ml 正己烷预淋洗。洗脱条件为 75 ml 正己烷, 收集全部洗脱液; 氧化铝纯化柱: 柱型同酸碱硅胶柱。填料为 6 g 酸性或碱性氧化铝, 上层装 1 cm 的无水硫酸钠。用 100 ml 正己烷预淋洗。洗脱条件分别为酸性氧

化铝:二氯甲烷:正己烷(1:1:1, v: v: v) 40 ml; 碱性氧化铝:二氯甲烷:正己烷(1:1:1, v: v: v) 30 ml, 收集全部洗脱液; 佛罗里土纯化柱:用 50 ml 正己烷预淋洗。洗脱条件分别为二氯甲烷:正己烷(5:95, v: v) 35 ml, 收集洗脱液为多氯联苯级份; 继后二氯甲烷 40 ml 为二 英级份^[6]。

1.3 PCDD/Fs 的定性和定量分析^[6]

二 英类化合物(PCDD/Fs) 定性定量分析采用 HRGC/HRMS 系统。标准曲线的浓度和规格参照 EPA 1613B 和 EPA 1668A 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。最后根据世界卫生组织毒性当量因子(WHO-TEF) 计算出总的二 英毒性当量(WHO-TEQ)^[13]。

2 结果与分析

2.1 典型污染区农田土壤中 PCDD/Fs 的异构体组成及其含量

供试土壤中多氯代二苯并二 英/多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs) 分析结果如表 2 和表 3 所示。从表 2 可以看出, 两个供试土样(SEBC1 和 SEBC2) 的

PCDD/Fs 总含量分别达 2 552、2 726 $\text{pg g}^{-1}\text{dw}$, 其平均值为 2 639 $\text{pg g}^{-1}\text{dw}$, 这低于美国密西西比南部的 3 750 $\text{pg g}^{-1}\text{dw}$ ^[14] 和日本 Kasumigaura 淡水湖附近土壤的 15 800 $\text{pg g}^{-1}\text{dw}$ ^[15]; 高于韩国东部沿海的 368.4 $\text{pg g}^{-1}\text{dw}$ ^[16] 和瑞士平原的 Langenthal 的 703 $\text{pg g}^{-1}\text{dw}$ ^[17] 及我国湖北鸭儿湖的 203.1 $\text{pg g}^{-1}\text{dw}$ ^[7]。同时, 该农田耕层土壤中 PCDDs 和 PCDFs 的四氯至八氯异构体组分均被检测出, 其中土壤中最强毒性的 2, 3, 7, 8- 四氯代二苯并二 英(TCDD)(图 1) 至八氯代二苯并二 英(OCDD) 等 7 种二 英类物质异构体和 2, 3, 7, 8- 四氯代二苯并呋喃(TCDF)(图 1) 至八氯代二苯并呋喃(OCDF) 等 10 种呋喃类物质异构体(表 3), 两类物质的含量范围分别在 1.39~508.2 $\text{pg g}^{-1}\text{dw}$ 和 0.53~42.4 $\text{pg g}^{-1}\text{dw}$, 其 PCDDs 和 PCDFs 每组分平均值为 76.24、15.20 $\text{pg g}^{-1}\text{dw}$ 。从土壤中 PCDD/Fs 的同系物组成来看, 两供试土壤中 PCDDs 以 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-七氯代二苯并二 英(HpCDD)、八氯代二苯并二 英(OCDD) 为主, 而 PCDFs 则以 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-七氯代二苯并呋喃(HpCDF)、2, 3, 7, 8-四氯代二苯并呋喃(TCDF) 和八氯代二苯并呋喃(OCDF) 等同系物为主要成分。这一差异可能与该地区电缆电线焚烧过程中二 英类物质的合成途径及它们在土壤中异构体的分配、转化行为有关, 其原因还有待于进一步深入探讨。

表 2 供试农田土壤中多氯代二苯并二 英/呋喃的总含量
Table 2 Concentrations of PCDD/Fs isomers in the farmland soils($\text{pg g}^{-1}\text{dw}$)

PCDD/Fs 组成	PCDD/Fs components	SEBC1	SEBC2
总四氯代二苯并二 英 Sum TCDD		454	488
总五氯代二苯并二 英 Sum PeCDD		270	307
总六氯代二苯并二 英 Sum HxCDD		127	137
总七氯代二苯并二 英 Sum HpCDD		111	111
八氯代二苯并二 英 OCDD		508	434
总多氯代二苯并二 英($\text{Cl}_4\text{-Cl}_8$) Sum PCDDs		1 471	1 477
总四氯代二苯并呋喃 Sum TCDF		649	743
总五氯代二苯并呋喃 Sum PeCDF		255	293
总六氯代二苯并呋喃 Sum HxCDF		106	133
总七氯代二苯并呋喃 Sum HpCDF		53.7	60.7
八氯代二苯并呋喃 OCDF		17.8	20.0
总多氯代二苯并呋喃($\text{Cl}_7\text{-Cl}_8$) Sum PCDFs		1 081	1 249
总多氯代二苯并二 英/呋喃($\text{Cl}_4\text{-Cl}_8$) Sum PCDD/Fs		2 552	2 726

表 3 供试农田土壤中四氯至八氯代二苯并二 英/呋喃的 17 种单体含量

Table 3 Concentrations of PCDD/Fs 17 single isomers in the farmland soils ($\mu\text{g g}^{-1}$ dw)

PCDD/Fs 单体	PCDD/Fs single components	SEBC1	SEBC2
2, 3, 7, 8 四氯代二苯并二 英 TCDD ¹		1.73	1.39
1, 2, 3, 7, 8 五氯代二苯并二 英 PeCDD ^④		3.29	4.00
1, 2, 3, 4, 7, 8 六氯代二苯并二 英 HxCDD ^⑩		2.17	2.74
1, 2, 3, 6, 7, 8 六氯代二苯并二 英 HxCDD ^¼		3.96	4.72
1, 2, 3, 7, 8, 9 六氯代二苯并二 英 HxCDD ^½		4.62	5.31
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 七氯代二苯并二 英 HpCDD ^¾		45.8	45.8
八氯代二苯并二 英 OCDD ^⑧		508.2	433.6
2, 3, 7, 8 四氯代二苯并呋喃 TCDF ^(t)		18.8	20.0
1, 2, 3, 7, 8 五氯代二苯并呋喃 PeCDF ^④		9.75	12.0
2, 3, 4, 7, 8 五氯代二苯并呋喃 PeCDF ^⑥		16.0	19.8
1, 2, 3, 4, 7, 8 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ¹¹		12.1	15.7
1, 2, 3, 6, 7, 8 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ¹²		9.62	13.1
1, 2, 3, 7, 8, 9 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ¹³		0.33	0.53
2, 3, 4, 6, 7, 8 六氯代二苯并呋喃 HxCDF ¹⁴		12.3	15.1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 七氯代二苯并呋喃 HpCDF ¹⁵		39.3	42.4
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 七氯代二苯并呋喃 HpCDF ¹⁶		2.95	4.21
八氯代二苯并呋喃 OCDF ¹⁷		17.8	20.0

¹ 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin; ^④1, 2, 3, 7, 8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin; ^⑩1, 2, 3, 4, 7, 8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin; ^¼1, 2, 3, 6, 7, 8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin; ^½1, 2, 3, 7, 8, 9-Hexachlorodibenzo-p-dioxin; ^¾1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin; ^⑧Octachlorodioxin; ^(t)2, 3, 7, 8-Tetrachlorinated dibenzofurans; ^④1, 2, 3, 7, 8-Pentachlorinated dibenzofurans; ^⑥2, 3, 4, 7, 8-Pentachlorinated dibenzofurans; ¹¹1, 2, 3, 4, 7, 8-Hexachlorinated dibenzofurans; ¹²1, 2, 3, 6, 7, 8-Hexachlorinated dibenzofurans; ¹³1, 2, 3, 7, 8, 9-Hexachlorinated dibenzofurans; ¹⁴2, 3, 4, 6, 7, 8-Hexachlorinated dibenzofurans; ¹⁵1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-Heptachlorinated dibenzofurans; ¹⁶1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-Heptachlorinated dibenzofurans; ¹⁷Octachlorodibenzofuran

根据苯环上氯原子取代总数将 PCDD/Fs 的含量进行分类(见表 2), 并计算其占 PCDD/Fs 总含量的百分比。结果显示, 供试土壤中总多氯代二苯并二 英(PCDDs)、总多氯代二苯并呋喃(PCDFs) 分别占 PCDD/Fs 总含量的 55.9% 和 44.1%。在多氯代二苯并二 英(四-八氯)(PCDDs) 中, 各总氯代二苯并二 英所占百分比依次为: 总四氯代二苯并二 英(Sum TCDD) (32.0%) > 八氯代二苯并二 英(OCDD) (31.9%) > 总五氯代二苯并二 英(Sum PeCDD) (19.6%) > 总六氯代二苯并二 英(Sum HxCDD) (9.0%) > 总七氯代二苯并二 英(Sum HpCDD) (7.5%); 在多氯代二苯并呋喃(PCDFs) 中, 总四氯代二苯并呋喃(Sum TCDF)、总五氯代二苯并呋喃(Sum PeCDF)、总六氯代二苯并呋喃(Sum HxCDF)、总七氯代二苯并呋喃(Sum HpCDF)、八氯代二苯并呋喃(OCDF) 分别占 PCDFs 总含量的 59.7%、23.5%、10.3%、4.9%、1.6%。

2.2 典型污染区农田土壤中 PCDD/Fs 污染的毒性当量

将多氯代二苯并二 英/呋喃(PCDD/Fs) TEF 因子及浓度或含量相乘, 换算成 2, 3, 7, 8-TCDD 的相当浓度或含量(Toxicity Equivalency Quantity, TEQ)。用 TEQ 来表征二 英类化合物(PCDD/Fs) 的浓度或含量, 更能反映其污染对生态环境和人体的影响程度。从图 2 可以看出, 两供试土壤中 PCDD/Fs 的毒性当量值分别为 TEQ 20.82、21.32 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw, 其中 PCDDs 毒性当量值分别为 TEQ 6.60、7.17 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw, PCDFs 的毒性当量值为 TEQ 14.21、14.15 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw, 它们的毒性当量在两供试土壤中没有表现出明显差异。从图 2 还可以看出, 供试土壤中 PCDFs 的 TEQ 值明显高于 PCDDs 的 TEQ 值(PCDFs: PCDDs = 1.97~2.15)。从各异构体对 TEQ 的贡献大小分析可知, 供试土壤中 2, 3, 4, 7, 8-PCDF 和 1, 2, 3, 7, 8-PCDD 对 PCDD/PCDFs 的 TEQ 值贡献最大。与部分国家居

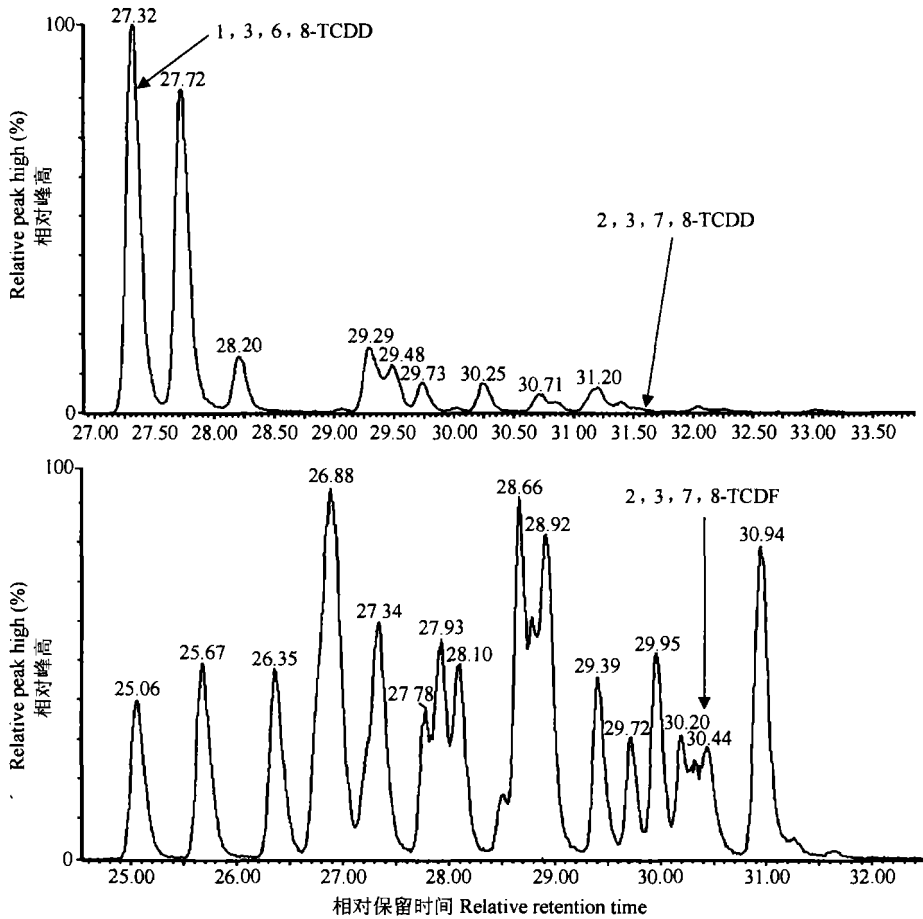


图1 供试土壤(SEBC1)中四氯代二苯并二 英/ 呋喃(TCDD/TCDF)分离效果图

Fig.1 Separation effects of 2, 3, 7, 8-TCDD/TCDF in SEBC1 soil used

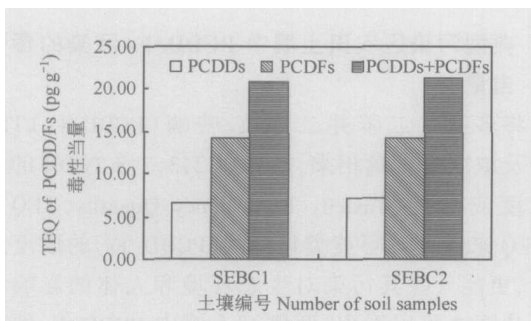


图2 供试土壤中二 英类化合物毒性当量(TEQ)

Fig.2 Toxic equivalence quantity(TEQ) of dioxins in the soils

住地土壤中二 英控制标准(新西兰: TEQ 1 500 pg g⁻¹、德国: TEQ 1 000 pg g⁻¹、日本: TEQ 1 000 pg g⁻¹、美国 USEPA: TEQ 1 000 pg g⁻¹、芬兰: TEQ 500 pg g⁻¹、加拿大: TEQ 4 pg g⁻¹)相比^[20],该地区农田土壤中 PCDD/ PCDFs 的毒性当量 TEQ 值(TEQ 20.82 和 21.32 pg g⁻¹dw) 低于美、日、德、新西兰、芬兰等五个国家居住地土壤二 英

含量控制标准,但超过了加拿大居住地土壤二 英控制标准的 5 倍多。居住地土壤环境质量控制标准的制定主要基于对人体健康风险的考虑,通常其标准要比农田土壤的高得多。这一结果表明,调研区农田/菜地土壤已经出现二 英和二苯并呋喃类毒物污染,这可能缘自近年来当地盛行的废旧电力容器拆卸行业和焚烧废旧电缆及电子产品。

3 结 语

多氯代二苯并二 英/呋喃(PCDD/Fs)在土壤中可以持久、稳定地存在,几乎不被微生物所分解,其在土壤中的半衰期长达 10 年甚至更长,因而其污染危害是长期的^[21]。本研究区供分析农田土壤中 PCDD/Fs 总含量的平均值为 2 639 pg g⁻¹ dw,表现出较高的二 英积累,农田土壤中 PCDD/Fs 的毒性当量(WHO-TEQ)为 TEQ 20.82~ 21.32 pg g⁻¹ dw,高出加拿大居住

地土壤标准的 5 倍多。农田中这类毒性物质, 不仅可通过挥发造成跨区域污染, 还可通过地表径流影响水体环境质量, 因其具脂溶性, 易于食物链中富集、放大、引入人体而危害人体健康。虽然目前初步调查出的农田土壤出现二 英类有机毒物污染只涉及局部区域, 但是考虑到该问题的严重性和影响的长期性, 建议有关地方政府和环保部门应对此污染苗头给予足够的重视, 并尽快采取相关断源控污措施, 防止污染的加剧和进一步扩大, 对已经污染的耕地应进行控制和修复, 同时加强农田生态环境中二 英类污染物的行为、效应和修复技术研究。

参 考 文 献

- [1] Shan G M, Leeman W R, Gee S J, *et al.* Highly sensitive dioxin immunoassay and its application to soil and biota samples. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 444: 169~ 178
- [2] Alcock R E, Jones K C. Dioxins in the environment: A review of trend data. *Environ Sci. Technol.*, 1996, 30: 3 133~ 3 143
- [3] Hagenmaier H, She J, Lindig C. Persistence of polychlorinated dibenzop-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in contaminated soil at Maulach and Rastatt in southwest Germany. *Chemosphere*, 1992, 25: 1 449~ 1 456
- [4] Brzycki L P, Hites R A. Estimating the atmospheric deposition of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans from soils. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29: 2 090~ 2 098
- [5] Wagrowski D M, Hites R A. Partitioning of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans between the atmosphere and corn. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 2 389~ 2 393
- [6] Zhang Q H, Jiang G B. Polychlorinated dibenzop-dioxins/ furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China. *Chemosphere*, 2005, (in press)
- [7] Wu W Z, Schramm K W, Xu Y, *et al.* Contamination and distribution of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans (PCDD/ F) in agriculture fields in Ya-Er Lake area, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2002, 53: 141~ 147
- [8] Cheng P S, Hsu M S. Levels of PCDD/ Fs in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Hsinchu. *Chemosphere*, 2003, 52(9): 1 389~ 1 396
- [9] Roots O, Henkelmann B, Schramm K W. Concentrations of polychlorinated dibenzop-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in soil in the vicinity of a landfill. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 337~ 342
- [10] Schulmacher M, Domingo J L, Llobet J M, *et al.* Levels of PCDDs and PCDFs in grasses and weeds collected near a municipal solid waste incinerator. *Sci. Total Environ.*, 1997, 201: 53~ 62
- [11] Caerini S, Cernuschi S, Giugliano M, *et al.* Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants. *Chemosphere*, 2004, 54(9): 1 279~ 1 287
- [12] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. 107~ 240. Lu R K. ed. *Analytical Methods of Soil and Agricultural Chemistry (In Chinese)*. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999. 107~ 240
- [13] 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
- [14] Andersson R, Bonner M, Cooper K H, *et al.* PCDDs and PCDFs in soil and river sediment samples from a rural area in the United States of America. *Chemosphere*, 1997, 34(5/7): 1 297~ 1 314
- [15] Takeo S, Noriyuki S, Shigeki M, *et al.* Origin attribution of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans in sediment and soil from a Japanese freshwater lake area through congener-specific data analysis. *Chemosphere*, 1998, 37(9/12): 2 211~ 2 224
- [16] Kim E J, Oh J E, Chang Y S. Effects of forest fire on the level and distribution of PCDD/ Fs and PAHs in soil. *The Science of the Total Environment*, 2003, 311: 177~ 189
- [17] Schmid P, Gujer E, Zennegg M, *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 sites. *Chemosphere*, 2005, 58(3): 227~ 234
- [18] Prinz B, Krause G H M, Rademacher L. Criteria for the evaluation of dioxins in the environment. *Chemosphere*, 1991, 23: 1 743~ 1 761
- [19] Ahlborg V G, Becking G C, Birnbaum, *et al.* Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere*, 1994, 28(6): 1 049~ 1 067
- [20] Ministry for the Environment. Dioxin concentrations in residential soil, paritu, New Plymouth. 2002- 09- 26. <http://www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/taranaki-dioxin-report-sep02/introduction-sep02.pdf>
- [21] 江泉观, 纪云晶, 常元勋主编. 环境化学毒物防治手册. 北京: 化学工业出版社, 2004. 573~ 575. Wang Q G, Ji Y J, Chang Y X. eds. *Manual of Prevention and Control for Environmental Chemistry Poison (In Chinese)*. Beijing: Chemistry Industry Press, 2004. 573~ 575

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

Luo Yongming^{1,2} Teng Ying^{1,2} Li Qingbo¹ Wu Longhua^{1,2} Li Zhengao^{1,2} Zhang Qinghua³

(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, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in a typical farmland soil from Yangtze River Delta region were detected by high resolution gas chromatography coupled with high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). The results showed that averaged total PCDD/Fs concentration in the farmland soil was 2 639 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw. The isomers of PCDD/Fs covered Cl₄~ Cl₈. WHO-TEQ calculation indicated that PCDD/Fs TEQ in the soils ranged from 20. 82 to 21. 32 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw, among which 2, 3, 4, 7, 8-PCDF and 1, 2, 3, 7, 8-PCDD were the two important isomers contributing largely to the total PCDD/Fs TEQ. It is concluded that the farmland soil had been contaminated to some extent with polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) that were likely released from dismantlement, dissolution and cineration of capacitors in transformer and/ or electronic wastes.

Key words Farmland soil pollution; Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs); Toxicity equivalency quantity; Risk assessment