

白银市不同功能区表层土壤中 PCDD/Fs 分布特征研究

刘晓平^{1,2}, 任明忠², 肖举强¹, 张素坤², 彭晓春², 许振成², 李晓娜³

(1.兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2.环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655; 3.中原油田采油二厂油藏经营管理五区, 河南 濮阳 457000)

摘要:采用高分辨气相色谱高分辨质谱联用仪(HRGC/HRMS)对白银市不同功能区土壤样品中的 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 的含量进行了测试,探讨了白银市典型区域表层土壤中 PCDD/Fs 的来源、分布特征。结果表明,白银市各类表层土壤中 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 的 I-TEQ 浓度范围为 0.42~8.56 pg(I-TEQ)·g⁻¹,均值为 2.28 pg(I-TEQ)·g⁻¹,其中,工业区土壤中 PCDD/Fs 含量为 0.42~8.56 pg(I-TEQ)·g⁻¹,均值为 3.37 pg(I-TEQ)·g⁻¹;城市生活区 PCDD/Fs 的含量为 0.50~1.83 pg(I-TEQ)·g⁻¹,均值为 1.31 pg(I-TEQ)·g⁻¹;农业区含量为 0.49~1.33 pg(I-TEQ)·g⁻¹,均值为 1.01 pg(I-TEQ)·g⁻¹;两个背景点 PCDD/Fs 的含量分别为 0.60 和 1.10 pg(I-TEQ)·g⁻¹。研究区域内 PCDD/Fs 的含量呈现工业区>城市生活区>农业区>背景区的趋势,高氯代的 PCDD/Fs 异构体对土壤中二恶英毒性当量的贡献率较大。

关键词:白银市;PCDD/Fs;表层土壤;分布

中图分类号:X833 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)06-1137-07

The Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Surface Soils from Different Areas of Baiyin City, China

LIU Xiao-ping^{1,2}, REN Ming-zhong², XIAO Ju-qiang¹, ZHANG Su-kun², PENG Xiao-chun², XU Zhen-cheng², LI Xiao-na³

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. South China Institute of Environmental Sciences, Guangzhou 510655, China; 3. The 2d Oil Production Factory, Zhongyuan Oil Field, Puyang 457000, China)

Abstract: The concentrations of seventeen PCDD/Fs components in 23 surface soil samples collected from different regions of Baiyin City were determined using HRGC/HRMS. The range of 2,3,7,8-PCDD/Fs in the soils samples was 0.42~8.56 pg(I-TEQ)·g⁻¹ with an average value of 2.28 pg(I-TEQ)·g⁻¹. The concentrations of PCDD/Fs in the samples from the local industrial, urban, agricultural and background areas were 0.42~8.56 pg(I-TEQ)·g⁻¹ (average at 3.37 pg(I-TEQ)·g⁻¹), 0.50~1.83 pg(I-TEQ)·g⁻¹ (average at 1.31 pg(I-TEQ)·g⁻¹), 0.49~1.33 pg(I-TEQ)·g⁻¹ (average at 1.01 pg(I-TEQ)·g⁻¹), and 0.60~1.10 pg(I-TEQ)·g⁻¹ (average at 0.85 pg(I-TEQ)·g⁻¹), respectively. The concentration results showed an order as industrial land > urban land > agricultural land > background land. The high chloro-isomers of PCDD/Fs were the dominant contributor of TEQ in most of the samples in this study.

Keywords: Baiyin City; PCDD/Fs; surface soil; distribution

二噁英(Dioxins)是氯代二苯并二噁英(polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)和氯代二苯并呋喃(polychlorinated dibenzo-furans, PCDFs)的总称,它是人类工业活动的副产物,主要来源于氯代苯酚、杀虫剂、除草剂、多氯联苯等化工产品的生产,还有城市垃

圾的焚烧、金属冶炼等热解过程以及氯碱工业^[1-2]。PCDD/Fs 由于具有相对稳定的芳香环,在环境中具有稳定性、亲脂性,同时耐酸、碱、氧化剂和还原剂,且抗降解能力随分子中卤素比例增加而增强,因而广泛分布于空气、水、土壤中,具有较高的持久性^[3]。PCDD/Fs 经过干湿沉降、地表径流、城市污泥和水体沉积物的农用等途径进入土壤。90%以上的 PCDD/Fs 存在于土壤表层 0~10 cm,其中 5~10 cm 土层的浓度最高^[3-4]。

土壤作为 PCDD/Fs 等污染物的蓄积地,越来越

收稿日期:2009-12-23

基金项目:“十一五”国家科技支撑(2007BAC16B08)

作者简介:刘晓平(1983—),女,硕士。E-mail:lxp0301@163.com

通讯作者:任明忠 E-mail:renmingzhong@scies.com.cn

受到关注。近十多年来,国外对土壤中 PCDD/Fs 的风险和毒性进行了评价,并对其来源、转化及环境归宿进行了研究。但国内对土壤中 PCDD/Fs 的研究较少,且多停留在 PCDD/Fs 的环境评价上,对土壤中的 PCDD/Fs 含量及分布尚不十分清楚^[3,14]。白银市为我国重要的有色金属工业基地,以有色金属矿产的开采及其下游产业链,如冶炼、化工为支柱产业。由于长期以来的粗放式产业发展模式,已有较多的文献关注白银市土壤中的重金属污染问题^[5-6]。但对于该地区作为 PCDD/Fs 重要产生源的冶炼行业对土壤中 PCDD/Fs 含量累积的研究报道却非常少。就此,本文对白银市不同功能区表层土壤中 PCDD/Fs 含量进行了检测,并初步分析了土壤中 PCDD/Fs 的分布模式和特征,结果对于了解我国西部矿业城市土壤中二噁英类污染物的赋存特征及可能的环境影响具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

依据白银市城市功能区划和重要的产业分布情

况,确定白银市不同功能区的土壤采样点位分布参见图 1。采样在 2008 年 9 月中旬进行,采样期间无明显降雨,采用 GPS 定位仪对采样点位进行精确定位,用不锈钢采样器采集了工业区、城市生活区、农业区、背景区 4 个区域的表层土壤(0~20 cm)样品 19 个,用自重式抓斗沿西大沟、东大沟区段采集 4 个地点的表层沉积物,将样品用铝箔纸遮光并隔离空气保存在聚乙烯密实袋中,立即送回实验室,置于-20℃冰箱中待分析。所有样点的描述如表 1 所示。

1.2 试剂

本实验所用的试剂均为分析纯或优级纯,二氯甲烷、正己烷、甲苯、甲醇、丙酮及硅胶(0.24~0.065 mm 粒径)(德国 Merck 集团);凝胶 Bio-beads SX-3(0.098~0.104 6 mm 粒径, Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA);弗罗里硅酸镁(美国 Fluka),PCDD/Fs 标准样品(加拿大 Wellington Laboratories Inc)。

1.3 样品的提取及净化

样品的提取及净化方法参照美国 EPA 1613 标准方法,即土壤、沉积物样品经自然风干,研磨后过 200

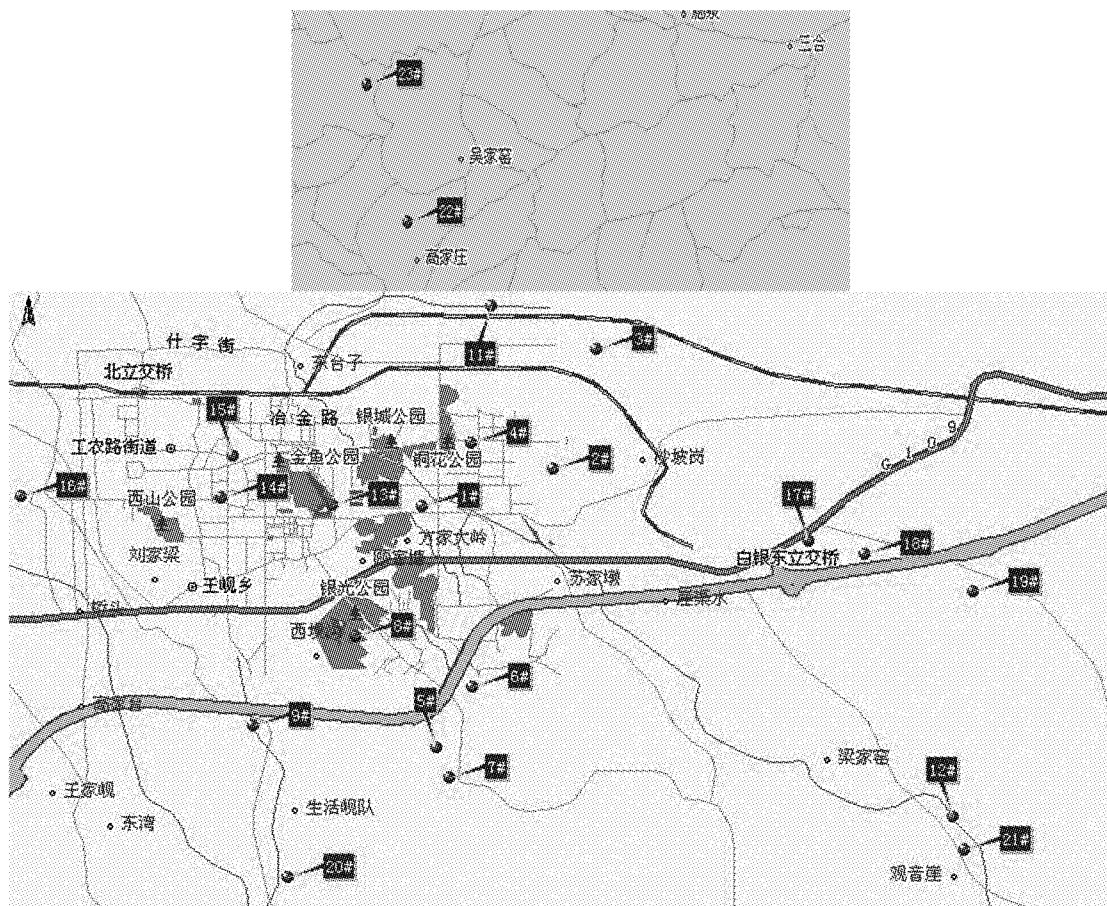


图 1 采样点分布示意图

Figure 1 The location of the sampling site in Baiyin City

目筛,过筛后的样品混合均匀后避光保存。称取约 20 g 样品,加入 ^{13}C -labeled 回收率指示物,以甲苯为溶剂采用快速溶剂萃取(ASE300)进行萃取,萃取液依次经过酸性硅胶柱(40%的酸性硅胶)、多段硅胶柱(30%的酸性硅胶和 1.2%的中性硅胶)、GPC(凝胶渗透色谱柱)进行净化,净化后的溶液经过佛罗里硅土柱将 PCDD/Fs 与 PCBs、PBDEs 等组分分离,分离后的溶液旋转蒸发浓缩后经微弱氮气浓缩至 20 μL ,加入 PCDD/Fs 仪器内标,采用高分辨气相色谱/高分辨质谱(HRGC/HRMS)进行测定。

1.4 仪器分析

用 HP6890 高分辨气相色谱/Waters AutoSpec Premier 高分辨质谱仪(HRGC/HRMS)对样品中 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 进行定性定量分析。色谱条件:载气流速为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,色谱柱为 DB-5(60 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),溶液进样量为 1 μL 。色谱柱升温程序:140 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,再以

1.4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 260 $^{\circ}\text{C}$,最后以 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 310 $^{\circ}\text{C}$,保持 4 min。进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件:电离能 35 eV;离子化电流 600 μA ;EI 源温度 300 $^{\circ}\text{C}$;分辨率>10 000;选择性离子监测(SIM)。

1.5 质量控制与质量保证

各样品都加入 ^{13}C -labeled 回收率指示物来控制净化过程中目标化合物的损失,PCDD/Fs 回收率指示物的回收率范围为 42.8%~98.7%,满足 EPA1613 标准的分析要求。每 10 个样品做 1 个实验室空白、过程空白(OPR)、平行样、基质加标进行质量控制。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PCDD/Fs 的含量分布

白银市不同功能区土壤中 PCDD/Fs 含量分析结果见表 1。可以看出,白银市各类表层土壤中 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 的浓度范围为 7.09~118.16 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 37.55 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$;I-TEQ 浓度范围为 0.42~8.56 pg

表 1 白银地区采样点描述及不同用途土壤的 PCDD/Fs 平均污染水平(干重)
Table 1 Description of sample location, concentrations of dioxins and TEQ in surface soils in Baiyin City

采样点	采样点 编号	样品 类型	描述	PCDD/Fs/ $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$		TEQ/ $\text{pgI-TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$	
				浓度	平均浓度	浓度	平均浓度
金属冶炼工 业区	1#	土壤	采样点位于铜冶炼厂的西南面下风向,污水灌溉	97.96	53.76	8.34	3.37
	2#	土壤	采样点位于铜冶炼厂的东南面下风向,污水灌溉	45.33		2.53	
	3#	土壤	采样点位于铅锌厂中央绿化带内,污水灌溉	7.09		0.42	
	4#	土壤	采样点位于铜冶炼厂绿化带内,污水灌溉	94.94		4.60	
化工工业区	5#	土壤	采样点位于化工厂到生活之间公司绿化带内,污水灌溉	21.83		1.41	
	6#	土壤	采样点位于化工厂绿化带内,污水灌溉	88.30		4.29	
	7#	土壤	采样点位于化工工厂下风向的荒地,污水灌溉	87.63		4.98	
	8#	土壤	采样点位于化工厂北面生活区公园,污水灌溉	23.28		1.87	
东大沟、西 大沟底泥	9#	底泥	采样点位于西大沟上游,为生活污水生产废水的排污沟,最终流入黄河	18.08		1.10	
	10#	底泥	采样点位于西大沟下游,为生活污水生产废水的排污沟,最终流入黄河	31.08		1.52	
	11#	底泥	采样点位于东大沟上游,为生活生产污水的排污沟,最终流入黄河	11.46		0.80	
	12#	底泥	采样点位于东大沟下游,为生活生产污水的排污沟,最终流入黄河	118.16		8.56	
城市生活区	13#	土壤	采样点位于城市生活区东面公园内,灌溉方式采用污水灌溉	37.78	24.68	1.83	1.31
	14#	土壤	采样点位于城市生活区中央公园内,灌溉方式采用污水灌溉	29.08		1.70	
	15#	土壤	采样点位于城市生活区北面花坛内,灌溉方式采用污水灌溉	24.55		1.21	
	16#	土壤	采样点位于城市生活区西面公园内,灌溉方式采用污水灌溉	7.30		0.50	
农业区	17#	土壤	采样点位于耕地内,该采样点周围堆积尾矿,灌溉方式采用污水灌溉	15.75	18.59	1.01	1.01
	18#	土壤	采样点位于荒地内,周围堆积尾矿	17.14		1.33	
	19#	土壤	采样点位于荒地内,周围堆积尾矿	12.48		0.49	
	20#	土壤	采样点位于污灌渠下游,主要种植小麦、玉米、大豆、胡麻	33.64		1.42	
	21#	土壤	采样点位于污灌渠下游,主要种植小麦、胡麻	13.93		0.81	
背景区	22#	土壤	采样点位于距市区约 10 km 的山地	9.59	13.45	0.60	0.85
	23#	土壤	采样点位于距市区约 5 km 的草地	17.30		1.10	
总计	23			7.09~118.16	37.55	0.42~8.56	2.28

(I-TEQ)·g⁻¹,均值为 2.28 pg(I-TEQ)·g⁻¹。以上结果与上海(0.71~8.82 pg(I-TEQ)·g⁻¹)^[7]、北京(0.23~7.3 pg(I-TEQ)·g⁻¹)^[7]、佛山(0.9~7.9 pg(I-TEQ)·g⁻¹)^[7]的浓度值相当;但高于湖北(0.08~2.2 pg(I-TEQ)·g⁻¹)^[7]的浓度值,低于台湾(0.1~15.2 pg(I-TEQ)·g⁻¹)^[7]的浓度值。研究区域土壤中 PCDD/Fs 的浓度呈现工业区>城市生活区>农业区>背景区的分布趋势。

2.2 不同功能区土壤中 PCDD/Fs 污染水平分析

对于土壤及沉积物中 PCDD/Fs 的环境质量标准以及其对人类及其他动物的风险评价标准,目前国内还没有统一的标准,但德国于 1991 年制订的土壤中 PCDD/Fs 的标准正在逐渐得到其他国家研究学者的认可^[8]。该标准认为:当土壤中 PCDD/Fs 的 I-TEQ<5 pg·g⁻¹(干重)时,对人类的健康没有影响,土地利用

没有任何限制;当土壤中 PCDD/Fs 的 I-TEQ 介于 5~40 pg·g⁻¹(干重)之间时,土地在使用时要有防护措施谨慎使用;当土壤中 PCDD/Fs 的 I-TEQ>40 pg·g⁻¹(干重)时禁止水果、豆科植物、牧草的种植栽培^[9]。而对于沉积物,Hemming 等^[9]在 2003 年提出,沉积物中 PCDD/Fs 的 I-TEQ>10 pg·g⁻¹时,即可能存在环境风险。本文利用上述两个标准对白银不同功能区土壤、沉积物中 PCDD/Fs 污染水平进行判别和分析。

2.2.1 工业区

从表 1 和表 2 可知,白银市工业区土壤与沉积物中 PCDD/Fs 浓度范围为 7.09~118.16 pg·g⁻¹,均值为 53.76 pg·g⁻¹,其毒性当量浓度范围为 0.42~8.56 pg(I-TEQ)·g⁻¹,均值为 3.37 pg(I-TEQ)·g⁻¹,高于巩宏平等报道的我国某钢铁生产工业区土壤中 PCDD/Fs 的含

表 2 白银地区不同用途土壤中 PCDD/Fs 同类物含量(pg·g⁻¹)
Table 2 Concentration of PCDD/Fs congeners in surface soils from Baiyin City(pg·g⁻¹)

	金属冶炼工业区				化工工业区				东大沟、西大沟底泥				城市生活区				农业区				背景区		
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#	14#	15#	16#	17#	18#	19#	20#	21#	22#	23#
2378-TCDD	0.80	0.17	0.06	0.14	0.09	ND	0.19	0.15	0.14	0.08	0.06	0.64	0.06	0.11	0.08	0.03	0.06	0.11	0.08	0.08	0.06	ND	0.05
12378-PeCDD	2.93	0.26	0.04	0.41	0.20	0.23	0.72	0.51	0.17	0.27	0.18	1.98	0.24	0.29	0.17	0.09	0.16	0.19	0.09	0.23	0.07	0.10	0.14
123478-HxCDD	1.15	0.27	0.05	0.42	0.16	0.45	0.76	0.40	0.15	0.13	0.15	1.32	0.22	0.17	0.14	0.05	0.08	0.02	0.07	0.08	ND	0.10	0.17
123678-HxCDD	1.64	0.63	0.03	0.85	0.31	0.99	1.40	0.57	0.31	0.52	0.23	2.69	0.43	0.35	0.26	0.13	0.20	0.27	0.07	0.28	0.16	0.16	0.25
123789-HxCDD	1.60	0.51	0.01	0.62	0.30	0.78	1.04	0.52	0.30	0.34	0.27	2.01	0.39	0.30	0.23	0.18	0.08	0.21	0.04	0.30	0.11	0.16	0.22
1234678-HpCDD	7.69	3.37	0.34	6.54	1.62	4.91	8.06	1.34	1.05	2.84	1.02	13.19	2.10	1.26	1.46	0.45	1.04	1.12	0.34	1.59	0.66	0.53	1.28
OCDD	16.94	8.92	1.06	19.69	4.20	9.02	14.54	4.03	5.02	9.19	1.77	17.21	11.51	8.56	7.39	1.20	3.02	1.93	8.14	12.07	1.30	1.18	2.42
ΣPCDDs	32.75	14.14	1.60	28.66	6.87	16.38	26.71	7.53	7.12	13.38	3.68	39.05	14.93	11.03	9.72	2.14	4.64	3.85	8.83	14.63	2.36	2.24	4.53
2378-TCDF	6.68	1.12	0.39	1.20	0.75	1.76	0.93	0.79	0.81	0.86	0.17	2.46	1.34	1.43	0.96	0.29	0.54	0.71	0.33	0.74	0.31	0.29	0.34
12378-PeCDF	4.25	1.29	0.30	1.93	0.85	2.50	1.63	1.12	0.58	0.65	0.34	3.87	1.16	1.09	0.77	0.30	0.66	0.68	0.34	0.75	0.52	0.39	0.53
23478-PeCDF	5.66	1.98	0.26	3.86	1.05	3.90	3.87	1.34	0.78	1.13	0.59	6.23	1.43	1.39	0.95	0.36	0.78	1.09	0.31	1.15	0.70	0.46	0.87
123478-HxCDF	5.02	2.48	0.37	5.18	1.19	4.55	5.17	1.45	0.77	1.28	0.67	7.35	2.05	1.43	1.10	0.41	1.08	1.19	0.28	1.25	0.74	0.67	1.13
123678-HxCDF	4.71	2.23	0.35	4.22	1.21	3.98	3.98	1.35	0.67	1.14	0.61	6.36	1.53	1.18	0.91	0.40	0.79	1.11	0.36	1.18	0.74	0.61	1.00
234678-HxCDF	4.94	2.32	0.43	4.98	1.38	4.42	6.10	1.19	0.75	1.44	0.69	7.46	1.36	1.07	0.84	0.36	0.77	1.05	0.44	1.14	0.72	0.46	1.15
123789-HxCDF	1.38	0.54	0.12	1.03	0.48	1.28	1.17	0.55	0.30	0.29	0.23	1.89	0.44	0.34	0.28	0.17	0.30	0.23	0.13	0.25	0.16	0.24	0.32
1234678-HpCDF	19.41	10.59	1.34	26.45	4.89	17.71	24.57	3.69	2.83	5.68	2.78	27.65	6.26	4.32	3.60	1.50	3.54	4.10	1.14	4.85	3.16	2.00	4.69
1234789-HpCDF	1.63	0.96	0.09	1.96	0.45	1.69	1.42	0.69	0.30	0.54	0.27	2.72	0.70	0.44	0.39	0.17	0.38	0.48	0.03	0.45	0.39	0.30	0.35
OCDF	11.53	7.70	1.84	15.45	2.70	30.13	12.08	3.58	3.17	4.68	1.43	13.12	6.58	5.36	5.03	1.19	2.26	2.66	0.28	7.25	4.12	1.94	2.41
ΣPCDFs	65.21	31.20	5.49	66.28	14.96	71.92	60.91	15.75	10.96	17.69	7.78	79.11	22.85	18.06	14.84	5.15	11.11	13.29	3.65	19.01	11.56	7.36	12.77
total TCDD	79.24	20.49	1.89	7.31	3.19	11.19	7.79	6.45	6.41	12.03	2.75	63.08	5.39	9.42	3.98	1.55	2.12	3.39	1.31	12.60	2.66	0.52	1.36
total PeCDD	57.49	13.99	1.27	8.02	3.53	9.50	12.81	4.33	2.46	9.52	2.88	62.21	4.17	5.82	3.44	1.50	2.12	2.09	1.00	2.91	0.66	0.97	2.03
total HxCDD	47.02	11.97	0.94	9.68	3.76	9.86	18.06	4.65	2.86	8.29	2.85	49.97	4.93	4.61	3.49	1.71	2.69	2.79	0.66	2.85	1.20	1.23	2.73
total HpCDD	16.00	5.93	0.86	10.70	3.05	9.55	17.04	2.53	1.96	4.20	2.22	28.51	4.31	2.68	2.95	0.98	1.95	0.97	0.65	1.65	0.66	1.20	2.67
total TCDF	139.01	38.17	5.74	47.88	15.77	60.86	53.98	24.27	15.94	18.96	7.88	107.17	33.03	43.36	21.08	8.32	13.56	19.01	6.44	22.84	12.20	6.37	10.61
total PeCDF	76.21	14.74	3.03	37.76	11.38	35.88	42.83	13.15	6.70	11.35	6.21	59.21	16.83	15.14	11.09	4.18	8.50	11.15	4.20	10.26	8.04	4.71	9.45
total HxCDF	27.29	16.72	1.71	38.85	9.93	35.17	29.35	9.96	5.89	10.18	6.05	51.95	12.95	10.87	8.23	3.46	8.13	9.14	3.52	8.34	5.84	5.05	9.56
total HpCDF	25.53	13.96	1.80	33.71	6.82	23.32	31.15	5.29	3.79	8.12	3.65	39.06	8.50	5.85	4.89	2.02	7.62	5.56	1.57	6.60	4.96	2.79	6.08
PCDF/PCDD	1.29	1.49	2.34	3.13	2.63	3.77	2.41	2.56	1.90	1.23	2.02	1.22	2.57	2.59	2.37	2.76	3.37	4.25	1.36	1.72	5.42	4.08	3.40

量水平($1.05\sim 6.91\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)^[10],而与韩国南部工业区土壤中 PCDD/Fs 的浓度水平相当($7.55\sim 8.54\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)^[11];但低于韩国东南部工业区($3.05\sim 20.79\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)^[12],并远远低于西班牙工业区土壤中 PCDD/Fs 污染水平($450\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)^[13]。工业区的8个采样点中,1#(铜冶炼厂的西南)土壤中 PCDD/Fs 含量最高,I-TEQ 浓度为 $8.34\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$,高于德国清洁土壤的 PCDD/Fs 含量标准限值。据此,该土地使用时要有防护措施并谨慎使用;而4#、6#、7#土壤中 PCDD/Fs 的 TEQ 浓度接近 $5\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$,其二噁英污染现状亦值得关注。此外,该区域受纳水道东大沟下游(12#)和西大沟下游(10#)底泥中 PCDD/Fs 的 I-TEQ 含量分别为 $8.56\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.52\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$,而该两条水道的上游底泥中 PCDD/Fs 的 I-TEQ 含量仅分别为 $0.80\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.10\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$,表明工业区排水以及地表径流对水体中二噁英有输入贡献。从工业区的产业结构来看,焦炭厂、金属冶炼厂、煤燃烧动力工厂、氯碱化工厂可能是土壤及底泥中 PCDD/Fs 重要源。

2.2.2 城市生活区

城市生活区土壤中 PCDD/Fs 浓度范围为 $7.30\sim 37.78\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 $24.68\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$,I-TEQ 浓度范围为 $0.5\sim 1.83\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 $1.31\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$,均小于德国清洁土壤 PCDD/Fs 的 I-TEQ 浓度限值($5\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[8],明显低于本地区工业区土壤中 PCDD/Fs 的含量水平。与国内外其他地区相比,低于北京市公园土壤中 PCDD/Fs 的 TEQ 浓度值($0.42\sim 3.6\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)^[14],也低于日本^[21]、加拿大^[23]的城市土壤浓度值,这可能与白银市城市经济发展水平远低于与其对比的城市区域有关。

2.2.3 农业区、背景区

白银市农业区土壤中 PCDD/Fs 浓度范围为 $12.48\sim 33.64\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 $18.59\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$,TEQ 浓度范围为 $0.49\sim 1.42\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 $1.01\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$,均小于德国清洁土壤的 PCDD/Fs 标准限值,对土地利用可不作任何限制。白银地区农业区土壤中 PCDD/Fs 的浓度值高于成都($3.65\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[15]、洛阳($3.44\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[15]和大庆($12.1\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[15]的浓度值,但低于海口($33.8\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[15]、兰州($32.2\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[15]和赤峰($26.8\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[15]的浓度值。背景区土壤中的 PCDD/Fs 浓度范围为 $9.59\sim 17.30\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 $13.45\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$,TEQ 浓度的均值为 $0.85\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$ 。白银市土壤中 PCDD/Fs 背景含量略高于俄罗斯土壤的背景值($0.15\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)^[16],而与英国土壤中 PCDD/Fs 的

背景值水平($0.79\sim 1.40\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)相当^[17]。

白银市不同功能区土壤中二噁英含量分析结果表明白银地区土壤中 PCDD/Fs 的污染水平与其他地区相比处于中等水平,工业区局部地区土壤中 PCDD/Fs 污染已具有一定潜在风险,应该引起关注。

2.3 白银市土壤中 PCDD/Fs 同类物的分布特征

土壤中 PCDD/Fs 的形态分布特征因污染源的不同而不同;但在受某一主要排放源影响的地区其形态分布较为相近^[18]。通过研究样品中 PCDD/Fs 的同组物和同系物的分布形态,可以追溯环境中 PCDD/Fs 的来源,由于 PCDD/Fs 在土壤中的寿命很长,通过研究土壤中 PCDD/Fs 的特征分布形态,即可追查土壤的污染源^[14]。白银地区土壤样品中 PCDD/Fs 同组物和同系物的分布形态见图2,可以看出不同功能的土壤中 PCDD/Fs 具有不同的分布特征。研究区域土壤中 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF,OCDF,OCDD 在 PCDD/Fs 的浓度中占有很高的比重,这与 Xu 等^[19]报道的我国东部农业土壤中 PCDD/Fs 的分布形态不同,其研究中 OCDD 对 PCDD/Fs 的浓度起主要贡献作用。本研究工业区和背景区中 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 对 PCDD/Fs 总浓度的贡献率最大,分别为 21.5%和 24.9%;而农业区和生活区中 OCDD 对总浓度的贡献率最大,分别为 29.0%和 28.5%。由于 PCDD/Fs 难溶于水,有很强的脂溶性,容易积聚于富有机质基体中,土壤最可能是 PCDD/Fs 迁移的集散地。因此,土壤中 PCDF/PCDD 的比率可作为评价土壤受燃烧源污染的一个指标^[8]。由表2可以看出,研究区域内样品 PCDFs 的浓度都高于 PCDDs 的浓度,即样品中 PCDF/PCDD 的值都>1,这与我国东部农业土壤中 PCDFs/PCDDs < 1 的分布^[19]相反,说明白银地区与其研究地区的污染源不同。研究区域内 PCDD/Fs 的分布特征和台湾煤燃烧热电厂 PCDD/Fs 的分布特征相似^[20],表明工业区域内的污染源可能主要来自煤燃烧,也有可能来自氯碱化工厂等化工企业^[21]。

3 结论

白银市不同功能区土壤中 PCDD/Fs 的含量和分布特征的研究表明:

(1)工业区、城市生活区、农业区、背景区土壤中 PCDD/Fs 的含量存在明显差异,即工业区($2.28\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)>城市生活区($1.31\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)>农业区($1.01\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)>背景区($0.85\text{ pg(I-TEQ)}\cdot\text{g}^{-1}$)。

(2)白银市部分地区表层土壤样品,呈现轻度的

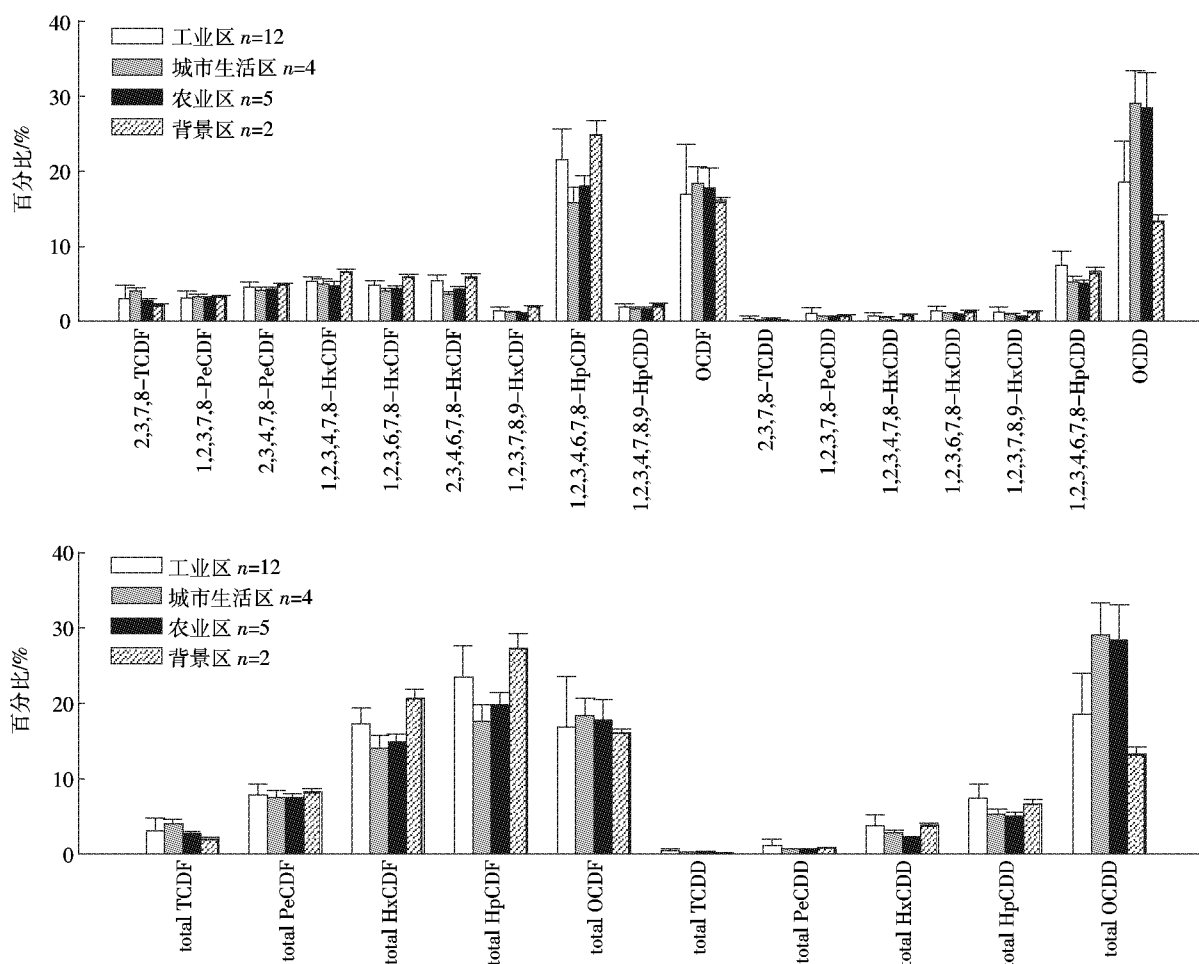


图2 白银地区不同用途土壤 PCDD/Fs 特征分布形态

Figure 2 Congener compositions of PCDD/Fs in soil samples from different areas in Baiyin City

PCDD/Fs 污染, 土壤中 PCDD/Fs 的形态分布因污染源的不同而不同。

(3)工业区和背景区中 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 对 PCDD/Fs 总浓度的贡献率最大, 农业区和生活区中 OCDD 对总浓度的贡献率最大, 本研究区域土壤中 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、OCDF、OCDD 在 PCDD/Fs 的浓度中占有很高的比重。

参考文献:

- [1] Kim Sam Cwan, Jeon Sung Hyeon, R Rok, et al. Formation and emission status of PCDDs/PCDFs on municipal solid waste incinerators in Korea[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(4-7):701-707.
- [2] Schramm W K, Henkelmann B, Kettrup A. PCDD/F sources and levels in river ELBE sediments[J]. *Water Research*, 1995, 29(9):2160-2166.
- [3] 蔡全英, 莫测辉, 吴启堂. 土壤中多氯代二噁英(PCDDs)的研究进展[J]. *农村生态环境*, 1999, 15(2):41-45.
- CAI Quan-ying, MO Ce-hui, WU Qi-tang. Advance on research of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) in soil[J]. *Rural Eco-*

Environment, 1999, 15(2):41-45.

- [4] Hagenmaier H, She J, Ling C. Persistence of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins and -furans in soil at Maulach and Rastatt in southwest Germany[J]. *Chemosphere*, 1992, 25(7-10):1449-1456.
- [5] 李红英, 郭良才, 党春霞. 白银市土壤重金属污染综合治理[J]. *环境研究与监测*, 2006, 19(4):37-39.
- LI Hong-ying, GUO Liang-cai, DANG Chun-xia. Comprehensive control of heavy metal pollution in soil from Baiyin City[J]. *Environmental Study and Monitoring*, 1999, 15(2):41-45.
- [6] 雷思维, 吴国振, 王兴峰. 白银区土壤和春小麦重金属分布规律调查分析[J]. *甘肃冶金*, 2007, 29(4):86-88.
- LEI Si-wei, WU Guo-zhen, WANG Xing-feng. Investigation and analysis of the distribution of heavy metals in soil and spring wheat from Baiyin City[J]. *Gansu Metallurgy*, 2007, 29(4):86-88.
- [7] 邓芸芸, 贾丽娟, 殷浩文. 上海地区土壤 PCDD/Fs 背景和污染水平初探[C]/持久性有机污染物论坛 2008 暨第三届持久性有机污染物全国学术研讨会会议论文. 北京:2008.35-37.
- DONG Yun-yun, JIA Li-juan, YIN Hao-wen. Background and pollution levels of PCDD/Fs in soil from Shanghai[C]/Proceedings of China POPs Forum 2008 & 3rd National Symposium on POPs. Beijing.2008:

- 35–37.
- [8] 张素坤. 珠江三角洲地区土壤/沉积物中 PCDDs 和 PCDFs 的空间分布和污染源研究[D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所, 2006: 77–102.
- ZHANG Su-kun. The spatial distribution of PCDDs/PCDDFs of soils and Sediments in the Pearl River Delta of China and source identification[D]. Guangzhou:Guangzhou Institute of Geochemistry Chinese Academy of Science, 2006:77–102.
- [9] Hemming J M, Brim M S, Jarvis R B. A survey of dioxin and furan compounds in sediments of Florida Panhandle Bay systems baseline[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46:512–521.
- [10] 巩宏平, 田洪海, 周志广, 等. 钢铁企业排放的烟气及厂区土壤中二噁英类污染研究[J]. 环境保护科学, 2007, 33(5):8–10.
- GONG Hong-ping, TIAN Hong-hai, ZHOU Zhi-guang, et al. Preliminary study on the dioxin pollutants in site soil and flue gas emitted by iron and steel in plant [J]. *Environmental Protection Science*, 2007, 33(5):8–10.
- [11] Sang Jo Kim, Gon Ok, Young Kyo Kim, et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil samples from urban and industrial areas of Korea[C]//Dioxin 2001 (Environmental Levels II, Poster). 116.
- [12] Eljarrat E, Caixach J, Rivera J. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil samples from Spain[J]. *Chemosphere*, 2001, 44:1383–1387.
- [13] Sook Hyeon I M, John P, Kurunthachalam Kannan, et al. . Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDDs/ Fs) in soils from Masan and Changwon cities, Korea[C]//Dioxin 2001 (Environmental Levels II, Poster). 114.
- [14] 李常清, 陈左生, 李 伟, 等. 土壤中的 PCDD/Fs 污染及其污染源[J]. 地球与环境, 2004, 32(2):63–69.
- LI Chang-qing, CHEN Zuo-sheng, LI Wei, et al. Source and level of dioxins in the soil environment[J]. *Earth and Environment*, 2004, 32(2):63–69.
- [15] Ma Jing, Kurunthachalam Kannan, Cheng Jinping, et al. Concentration, profiles, and estimated human exposures for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from electronic waste recycling facilities and a chemical industrial complex in Eastern China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42:8252–8259.
- [16] Valerie Maystrenko, Edward Kruglov, Zarema Amirova, et al. Polychlorinated dioxin and dibenzofuran levels in the environment and food from Republic of Bashkortostan, Russia[J]. *Chemosphere*, 1998, 37(9–12):1669–1708.
- [17] Colin S C, Alwyn R F, Ameera A H, et al. Survey of background levels of PCDDs and PCDFs in UK soils[J]. *Chemosphere*, 1989, 18(1–6):1383–1387.
- [18] 周志广, 田洪海, 李 楠, 等. 北京市部分地区土壤中 PCDD/Fs 污染水平初探[J]. 环境科学研究, 2006, 19(6):54–58.
- ZHOU Zhi-guang, TIAN Hong-hai, LI Nan, et al. Preliminary study on level and pattern of PCDDP/PCDFs in soil in part of Beijing City[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006, 19(6):54–58.
- [19] Xu Mengxia, Yan Jianhua, Lu Shengyong, et al. Agricultural soil monitoring of PCDD/Fs in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Eastern China: Temporal variations and possible sources[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166:628–634.
- [20] Lin L F, Lee W J, H W, et al. Characterization and inventory of PCDD/F emissions from coal-fired power plants and other sources in Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2007, 68:1642–1649.
- [21] Kannan K, Watanabe I, Giesy J P. Congener profile of polychlorinated/brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and sediments collected at former chlor-alkali plant[J]. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1998, 67:135–146.
- [22] Nobuyasu Seike, Jun Hasegawa, Mariko Nishimori, et al. Distribution and congener patterns of PCDD/Fs in environmental components from Matsuyama, Japan[C]//Dioxin 2001 (Environmental Levels I, Poster). 103.
- [23] Brendan Birmingham. Analysis of PCDD and PCDF patterns in soil samples: Use in the estimation of the risk of exposure[J]. *Chemosphere*, 1990, 20(7–9):807–814.