

安徽理工大学

硕士学位论文

北京石景山区降水中有机卤素污染物研究

姓名：许国飞

申请学位级别：硕士

专业：环境工程

指导教师：姚多喜

20090601

## 摘要

有机卤素污染物有突出的“三致”（致癌、致畸、致突变）作用，可持续性生物富集性，对人类健康危害极大，是世界各国重点控制的对象，研究其大气湿沉降对了解它们的迁移转化有着重要的意义。本文采集了北京石景山区2006~2008的降水样品，采用中子活化（NAA）方法分析可萃取有机卤素（EOX）和持续性可萃取有机卤素（EPOX），气相色谱（GC-ECD）方法分析有机氯污染物：有机氯农药（OCPs）和多氯联苯（PCBs）。主要研究结果和结论如下：

1 建立了降水中EOX的NAA方法和有机氯污染物的GC-ECD方法。NAA的检测限为：Cl: 50ng, Br: 8ng, I: 3.5ng, GC-ECD对有机氯污染物检测限：0.018ng~1.85ng。相对标准偏差为5%~22%。回收率为62%~129%，符合美国EPA关于痕量有机物分析的回收率在100 %±40 %范围内的要求。

2 可萃取有机卤素污染物分析。EOI、EOBr、EOCl浓度分别为0.13~2.06μg/L、0.11~1.99μg/L、9.93~262.73μg/L，大部分EOX是酸不稳定或酸溶性化合物，有机氯污染物比其他有机卤素污染物持久性更强。有机氯污染物是有机卤素污染物的主要成份，而已知的有机氯污染物占EOCl比例极小。

3 有机氯污染物分析。实验检测到6种OCPs和84种PCBs。DDTs和HCHs是OCPs的主要成份，含量分别为： $\Sigma$ HCHs, 1.5~69.9 ng/L,  $\Sigma$ DDTs, 1.5~69.9 ng/L。  $\Sigma$ PCBs为22.04~2159.47 ng/L；分析它们的组成特征发现， $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH范围为0.33~1.15，说明在HCHs禁止使用后，曾有 $\gamma$ -HCH的非法使用。DDE+DDD/DDT的平均值为1.17，与2002年相比有较大的增加，说明“新”的DDT输入很少。PCBs中二氯和四氯所占比例最大，低氯PCBs占绝对比例；比较浓度随时间变化情况显示，减少趋势很明显，但2008年1月降雪样品浓度较高，可见降雪对大气中物质的清除效率比降雨要高；温度和降水体积是对浓度影响较大的二个气象因素，和浓度呈现明显的负相关性，其中体积对浓度影响更强；分析湿沉降过程可以看出，主要存在于大气气相中的HCHs清除效率较低，而主要存在与大气颗粒相中的DDTs清除效率较高，大气颗粒相的清除是有机氯污染物湿沉降的主要方式。PCBs和DDTs沉降通量有明显的下降趋势，而HCHs则呈现季节性变化趋势，每年的7、8月份较高。PCBs的年沉降通量远大于其他国家，说明了我国PCBs

的污染较严重。

**关键词：**气相色谱；中子活化；可萃取有机卤素（EOX）；有机氯农药（OCPs）；多氯联苯（PCBs）；降水；北京石景山区

## Abstract

Due to their outstanding carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity, as well as persistence and bioaccumulation, organohalogenes have gained unmost attention as they threaten human health. Their wet atmospheric deposition was important for investigating the transference and conversion. In this study, precipitation samples in Shijingshan District, Beijing were collected during 2006 and 2008. Neutron activation analysis (NAA) has been used to detect extractable organohalogenes(EOX) and persistent extractable organohalogenes(EPOX), and gas chromatograph-electron capture detector (GC-ECD) has been used to detect organochlorine contaminations such as: organochlorine pesticides (OCPs), and polychlorinated biphenyls(PCBs). The main results and conclusions are summarized as follow:

1 NAA for EOX and GC-ECD for organochlorine contaminations in precipitation have been established. The detection limits of NAA were: Cl: 50ng, Br: 8ng, I: 3.5ng, and the detection limit of GC-ECD were: 0.018ng~1.85ng. Relative standard deviation was in the range: 5%~22%. Recoveries ranged from 62% to 129%, which met requirement of trace organic compounds analysis (recovery range: 100%±40% )of American Environmental Protection Agency(EPA).

2 Analysis of extractable organohalogenes contamination. Concentrations of EOI, EOBr, EOCl were: 0.13~2.06μg/L, 0.11~1.99μg/L, 9.93~262.73μg/L, respectively. Majority of EOX were acid-labile or acid-soluble. EOCl was more persistent than the other organohalogenes contaminations. The major proportion of organohalogenes was organochlorine contamination. The known organochlorines account for little proportion of EOCl.

3 Analysis of organochlorine contaminations. 6 OCPs and 84 PCBs were detected. DDTs and HCHs were major proportion of OCPs, and their concentrations were:  $\Sigma$ HCHs, 1.5~69.9 ng/L,  $\Sigma$ DDTs, 1.5~69.9 ng/L. The concentrations of  $\Sigma$ PCBs was in the range: 22.04 ~2159.47 ng/L; The range of  $\alpha$ -/  $\gamma$ -HCH was 0.33~1.15, which indicated there were illegal inputs of  $\gamma$ -HCH, although HCHs was forbidden. Average of DDE+DDD/DDT was 1.17, which

was higher than 2002, which mean few“new” inputs of DDT to the environment. 2 and 4 chlorined PCBs accounted for the largest proportion, and the low chlorinded PCBs accounted for major porportion. Considering the temporal trend, concentrations of organochlorine contaminations tended to lower, but it was extraordinary high in January 2008. Snow events occurred in this month, which indicated snow was more effective than rainwater in scavenging contaminations from atmosphere; The meteorological conditions which influenced concentration significantly were temperature and precipitation volume, and there was negative correlation between concentration and temperatureand and volume, and volume is more effective. When analysing wet deposition, scanverging of DDTs which were mainly in particles was more effective than HCHs which were mainly in gas, which indicated that particles scanverging was the major way of wet deposition. Fluxes of PCBs, DDTs were decreasing obviously, but there was seasonly trend for HCHs and higher fluxes appeared in July and August every year. Annual fluxes of PCBs was much higher than other countries, which indicated that the pollution of PCBs in our country was serious.

**Key words:** Gas chromatograph (GC); Neuton activation analysis (NAA); Extractable organohalogens (EOX); OCPs; PCBs; Precipitation; Shijingshan, Beijing

## 独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得安徽理工大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：许国飞 日期：2009年6月5日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解安徽理工大学有保留、使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于安徽理工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权安徽理工大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：许国飞 签字日期：2009年6月5日

导师签名：姚多喜 签字日期：09年6月5日

# 1 引 言

## 1.1 研究背景

有机卤素污染物是一类含有一个或几个卤素原子 (Cl, Br, I) 的化合物的总称。主要包括有机氯农药: 六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs)、氯丹 (Chlordane)、七氯 (Heptachlor) 和六氯苯 (HCB), 多氯联苯 (PCBs)、多溴联苯醚 (PBDEs)、多氯联苯醚 (PCDEs)、和二噁英等<sup>[1]</sup>。它们是现代合成化学兴起的产物, 在能源、合成化工、农药等工业中大量生产, 据统计, 1929-1976 年, 估计全世界 PCBs 的生产量约为 110 万吨, 而 1945-1992 年, 全世界消耗混合 HCHs 约 140 万吨<sup>[2]</sup>。虽然它们的出现大大满足了人类生产和生活, 但是在其生产和使用过程中, 有大量进入环境, 据估计在 1930 年到 1970 年的四十年内, PCBs 流失于环境的数量约为 39 万吨, 其中包括空气中 3 万吨, 水中 6 万吨, 以及废弃物深埋处理约 30 万吨, 这些流失于环境中, 至今未分解者估计约为 30 万吨。

大多数有机卤素污染物易在脂肪组织中发生生物蓄积, 通过长时间持续作用于人体和生物, 导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调, 甚至引起整个生态系统的退化。一旦体内的污染物浓度超过了人体的可耐受剂量, 将会出现中毒症状甚至死亡。概括而言, 其危害主要表现为致癌、致畸和致突变。以致癌作用为例, 全世界每年有 500 万人死于癌症。世界卫生组织认为, 人类的癌症绝大部分是由环境因素引起的; 而在环境因素中, 由化学物质引起的癌症约占 90 %<sup>[3]</sup>。

最近几十年, 与有机卤素污染物有关的环境污染事件层出不穷。例如 1968 年在日本、1979 年在我国台湾省发生因食用受 PCBs 污染的米糠油而中毒的重大公害事件。1976 年 7 月意大利 ICMESA 化工厂的 TBC (1,2,3,4-四氯苯) 加碱水解反应釜突然发生爆炸, 泄露出 300g-130kg 二噁英, 导致当地及附近区域小动物大量死亡, 小孩皮肤出现红肿<sup>[4]</sup>。由此可见, 有机卤素污染物严重威胁着人类的生存和健康。

目前, 国际上有机卤素污染物的研究主要方向之一是持久性有机氯污染物在多介质环境中迁移和转化行为。如有机氯杀虫剂、PCBs, PCDD/Fs 在大气/植物<sup>[5,6]</sup>、大气/海面<sup>[7]</sup>、水/沉积物<sup>[8]</sup>等两相间迁移转化行为的研究。另外, 区域性系统<sup>[9]</sup>及全球性系统<sup>[10,11]</sup>的宏观分析也进行了研究。我国的有机卤素

污染物研究自上个世纪八十年代开始,对象多为水体及沉积物。近年来关于土壤和大气环境当中有机卤素污染物的研究日益增多。大气环境是人类赖以生存的基础,同时大气的干湿沉降是有机卤素污染物传输和迁移的主要途径。开展北京地区大气湿沉降中有机卤素污染物的研究具有很强科学意义和现实意义。

## 1.2 环境中的有机卤素污染物

### 1.2.1 主要有机卤素污染物及其理化性质

在众多的有机卤素污染物中,持久性有机卤素污染物是全世界各国环境科学工作者普遍关注的一类污染物,其中最具有代表性的就是有机氯杀虫剂及其在环境中的代谢产物(如:DDT、DDE、DDD和HCH)和PCBs、PBBs、PCDD/Fs等,此类化合物普遍具有以下四种主要性质<sup>[4,12]</sup>:

#### 1 持久性/长期残留性

上述污染物对于自然条件下的生物代谢、光降解、化学分解等具有很强的抵抗能力,因此可以在环境介质中存留数年甚至几十年或更长时间。

#### 2 生物蓄积性

有机卤素污染物具有高脂溶性和低水溶性,易于在动植物体内富集<sup>[13]</sup>,并通过食物链的生物放大作用达到中毒浓度。

#### 3 半挥发性

大部分的有机卤素污染物的蒸气压足以使其从水体或土壤中以蒸气形式进入大气环境或吸附在大气颗粒物上,并且可在大气环境中远距离迁移,使其污染范围从北极的哺乳动物到南极的冰山、雪水以及人们所食用的牛奶、鱼类等。

#### 4 高毒性

大多数持久性有机卤素污染物对人类和动物有较高毒性。近年来的研究表明,其能够导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫系统失调、神经行为和发育紊乱以及癌症等严重疾病。

#### 有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCPs)

有机氯农药是一类对环境构成严重威胁的人工合成环境激素,主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。以苯为原料的有机氯农药包括使用最早应用最广的杀虫剂六六六、滴滴涕和六氯苯,以及六六六的高丙体制



品林丹、滴滴涕的类似物甲氧滴滴涕、乙滴滴涕、也包括从滴滴涕结构衍生而来,生产吨位小,品种繁多的杀螨剂,如三氯杀螨砒、三氯杀螨醇、杀螨酯等。另外还包括一些杀菌剂。以环戊二烯为原料的有机氯农药包括作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹等。

滴滴涕为白色或微黄色蜡状固体,一般为粒状或片状物质,主要成分是 $p,p'$ -DDT和它的异构体 $o,p'$ -DDT,此外,还有少量的DDE( $p,p'$ -DDE,  $o,p'$ -DDE)和DDD( $p,p'$ -DDD,  $o,p'$ -DDD),通常DDTs是这6种化合物的总和。1874年德国化学家Zedler首次合成DDTs,1938年瑞士嘉基公司P.Muller博士发现其杀虫活性,直到1941年才开始商业化生产,1946年首次投入农业应用。中华人民共和国成立后,1950年建成滴滴涕合成车间。目前除在印度和非洲一些热带国家仍在大规模应用外,多数国家禁止用作农药使用。DDTs用于防治棉田后期害虫也用于果树及蔬菜害虫的防治。还可杀灭蚊、蝇、虱等。对于防治蚜虫、红蜘蛛、介壳虫、飞蝗等害虫效果不大,甚至无效。

六六六(HCHs或BHCs)即六氯环己烷,有8种不同的异构体,分别以希腊字母命名,其中的丙体( $\gamma$ -HCH)纯品即林丹,为商品杀虫剂的主要活性成分。1942年英国的R.E.斯莱德和法国的A.迪皮尔同时发现HCHs的杀虫作用,1945年由英国卜内门化学工业公司首先投产。中国的“六六六可湿性药粉”是由中国农业科学院研究员陈耕陶等仿制,于1950年开始生产。主要用于林业、果蔬和拌种用杀虫剂,在许多国家常用在家庭、商业、农业、林业等方面控制病虫害,据估计全球的消费量高达6百万吨。

六氯苯(Hexachlorobenzene,HCB)是一种无色针状固体或粉末,熔点是229℃,沸点为326℃。农业用工业六氯苯成品含有98%六氯苯,1.8%的五氯苯和0.2%的1,2,4,5-四氯苯。六氯苯不溶于水,微溶于冷酒精,易溶于苯、氯仿和醚等有机溶剂。

艾氏剂(Aldrine)是一种高毒性的氯代环戊二烯类杀虫剂,1949年时最早作为杀虫剂登记,其使用形式是0.25-0.5%乳液,Aldrine主要用于防治地下害虫和某些大田、饲料、蔬菜、果实作物害虫。是一种极为广效的触杀和胃毒剂。另外,艾氏剂也可用作木材防腐剂。它在环境中持久存在,并且产生生物累积,尤其对于水生生物和鸟类更具毒害,由于其对环境具有的负面影响

现已不再生产和使用。在环境中它一般缓慢降解生成狄氏剂也是一种农药商品。艾氏剂的生物降解在水体、土壤和作物中的生物降解或代谢过程是极为缓慢的,而一旦以气态进入大气中则会与羟基自由基(-OH)发生光化学反应而在数小时内就被降解。研究表明,艾氏剂可以在各种环境样品中被检出,尤其是由农田进入地表水体如湖泊、河流和地下水体的径流中。在美国,目前大多数发现的是其分解后的产物—狄氏剂。

狄氏剂(Dieldrin)用于防治蚊、蝇、羊毛蠹虫、白蚁、蝗蛹,以及地下害虫、棉作物害虫、森林害虫等。可与其它药剂和肥料混用。

异狄氏剂(Endrin)为白色晶体,不溶于水。用于大田作物,在杀虫剂浓度范围内无药害,但对玉米可能有损害,是非内吸的、有特效的杀虫剂。

氯丹(Chlordane)具有一定的熏蒸作用,用于非身体组织接触和胃杀虫剂,最早于1948年登记作为杀虫剂,也可作为杀螨剂、农药和木材防腐剂。氯丹作为一种强持久性的有机氯杀虫剂曾被广泛使用,用于防治蛾姑、金针虫、槽螃等地下害虫,以及蝗虫、棉象鼻虫、红蜘蛛、棉蚜虫、甲虫、扁虱、蝇等。它也被广泛地用于控制白蚁,作为地下电缆的保护措施。除用于控制白蚁外,美国于1983年禁止氯丹的其他用途,其他国家也对氯丹的使用严格限制或被限制使用于非农业方面。

毒杀芬(Toxaphene)是一种由超过175~179种组分组成的混合物,它是由茨烯氯化而得到的。1947年由W L Parker和J R Beacher首先报道,并在1948年由Hercules开发生产。毒杀芬是为非内吸性触杀和胃毒杀虫剂,并具有一定的杀螨活性。蔬菜、水果和其它食用性作物。也被用于动物寄生虫、蝗虫、粘虫、毛虫及所有等。毒杀芬还在一定条件下有限制地作为果树叶子的杀昆虫剂和杀螨剂酸果蔓。

灭蚁灵(Mirex)是一种高度稳定的杀虫剂,过去美国东南部控制火蚁,灭蚁灵也用作阻燃剂。灭蚁灵市场上的商业品名是“Dechlorane”,用于塑料、橡胶、油漆、纸张和电器的阻燃膜。它还用在防污油漆、灭鼠剂以及高分子材料、消蚀材料、驱虫剂和润滑剂中抗氧化剂和阻燃剂混合添加物。

七氯(Heptachlor)是一种非全身的胃和接触性杀虫剂的使用。可用于控制

地下害虫、居室害虫和田间害虫。它具有一定的熏蒸作用，因此可用于土壤和种子的处理，或直接用于植物本身。然而由于七氯的危害性，许多国家已经限制或取消了七氯的使用。例如美国环保局已经取消了含有七氯的农药的登记号，在美国七氯的使用限于注入地下以控制白蚁、控制变电器中的火蚁和浸泡非食用性植物的根部和上部，其他国家也对七氯的使用严格的控制。

### 多氯联苯(PCBs)

多氯联苯是一类以联苯为原料在金属催化剂作用下，高温氯化人工合成的氯化芳烃，分子式为 $C_{12}H_{10}$ 。根据氯原子取代位置的不同理论上可以得到209种同系物，PCBs的联苯分子上被2~10个氯原子所取代。在实际环境体系中存在的同系物有100多种，各种同系物在理化性质、环境行为、诱变性和毒性等方面存在着很大的差异。

从结构上可看出PCBs属芳香族卤化物。它的特点是卤素上的孤对电子与苯环上的大 $\pi$ 键发生P- $\pi$ 共扼，致使碳卤键的双键性加强，键长比单键长小。其结果是PCBs具有高度的热稳定性，很难亲核取代。另外，共振造成的电子离域作用，也使其亲核取代反应活性较低<sup>[14]</sup>。另一方面P- $\pi$ 共扼键中的电子具有流动性，可在外界带电离子作用下发生转移，减弱了苯环上与氯原子结合的碳原子的电负性，致使亲核试剂的进攻较为容易，结果是稳定性有所减弱，但这种效应较弱。总之，的结构稳定性决定了其化学惰性。根据氯原子取代数目的不同，PCBs的存在状态从流动的油性液体至白色结晶固体或非结晶性树脂，并具有有机氯的气味。PCBs密度为 $1.44g/cm^3(30^\circ C)$ ，熔点 $143\sim 144.5^\circ C$ ，沸点 $340\sim 375^\circ C$ 。PCBs易溶解于非极性的有机溶剂和生物油脂，相比之下，在水中的溶解度极小， $25^\circ C$ 下的 $S_w$ 为 $0.01\sim 0.0001\mu g/L$ ，且 $S_w$ 值随着氯化程度的增加而减小。PCBs比热大、阻燃性好、挥发性小、增塑能力强，绝缘性和介电常数较高，隔热性和润湿性能好，其粘度随氯的个数增加而增加。因而，曾被广泛应用于电力工业、塑料加工业、化工和印刷等领域主要用作变压器和电容器的浸渍剂。

#### 1.2.2 环境中的有机卤素污染物的来源

环境中有机卤素污染物的来源主要有以下几个方面：

- 1 有机卤农药及含卤化工产品在环境中的直接使用。

2 生产、使用含卤化工产品的工、矿企业的“三废”排放，以及工艺上的泄漏事故。

3 生活垃圾以及城市固体废弃物的掩埋、焚烧及生活污水的排放。自然来源：如森林火灾，火山喷发，海洋微生物及植物体的合成等。

### 1.2.3 有机卤素污染物的危害

有机卤素污染物难降解和易富集的性质决定了其对人体健康和生态环境具有极大的危害。

动物实验表明，DDT的毒性主要表现在对神经系统的影响，其半致死量 $LD_{50}$ 对大鼠为250 mg/kg<sup>[15]</sup>。PCBs对哺乳动物的肝脏可诱导出一系列症状，如腺瘤及癌症的发展；对生殖的影响可使妇女流产；对水禽的影响可使其卵壳变薄等<sup>[16]</sup>。由于PCBs能扰乱生物体内分泌，能给生物体带来性荷尔蒙代谢方面的混乱，甚至还有促进雌性荷尔蒙加速分解的效果。因此，PCBs已被列为环境荷尔蒙化学物质。

PCBs对动物和人体的危害主要有以下4个方面<sup>[17-19]</sup>：1)对生殖的毒性作用。动物试验表明，PCBs能降低小鼠体外受精率、增加受精卵的畸形率。对于妊娠期间的动物，投入PCBs后导致的结果是，出生死亡率增高，体重减轻，并出现交尾率降低，生殖能力降低等方面的现象。对于雄性动物，投入少量PCBs后，发现精子数量减少以及健康精子的形成发生障碍等现象；2)对生长发育的毒性作用。实验证明，3,3',4,4'-TCB可使雄性大鼠的出生体重降低并阻碍生长发育，研究人员还发现，接触过PCBs的母体哺乳过的幼体在产后22周出现指甲损害和齿龈萎缩。密执安湖周围的妇女由于食用被PCBs污染过的小鱼而使得其在体内不断蓄积，使出生儿的个头小，头围小和惊吓反射增强。职业接触PCBs的孕妇普遍出现早产，所生婴儿出生体重降低；3)毒害神经系统。Seegal等在孕期和哺乳期给大鼠喂养PCBs后，发现子代大鼠大脑中的多巴胺含量显著降低。PCBs进入机体后，促成血液中甲状腺荷尔蒙浓度降低，阻碍神经系统的发育和活动，造成神经系统中毒现象。特别是胎儿和幼儿时期，受到PCBs毒害污染以后，引起神经发育迟缓，学习机能障碍。神经系统中毒障碍的症状表现为，食欲不振，性欲减退，异常出汗，头痛，手指麻木，身体感觉迟钝，运动速度缓慢等。4)潜在的致癌作用。动物试验表明，氯化程度高的PCBs是啮齿动物肝脏的致癌物。长期喂养PCBs可使小鼠肝脏纤维化和产生肝癌。

### 1.3 大气湿沉降

湿沉降通过降水将污染物从大气中转移,在潮湿的空气中,小颗粒( $<1\mu\text{m}$ )和气态的污染物都溶解或悬浮在云里的小水粒中。在这些小水粒结合变大之后,就会降落,同时也将溶解或悬浮在其中的污染物沉降,称作雨沉降过程。大气中的污染物同样会被下降的降水清除,称为洗脱过程。降水过程中,颗粒物( $>1\mu\text{m}$ )与降水碰撞或被降水包含而被沉降;颗粒物( $0.05\sim 1\mu\text{m}$ )通过热力运动和库伦力被降水捕获;颗粒物( $<0.05\mu\text{m}$ )通过与细小水粒的布朗运动被沉降<sup>[20]</sup>。湿清除主要是处理云下(1600m)的洗脱过程。由于我国近地面大气中污染气体和气溶胶的浓度都比较高,降水的冲刷作用对污染物浓度影响比较大,把降水的湿清除定义为  $W=W_a \cdot C_t$ ,  $W$  是冲刷量,  $C_t$  为污染物浓度,  $W_a$  冲刷系数,它与雨强,雨滴谱分布以及各种污染物浓度有关<sup>[21-22]</sup>。

### 1.4 国外有机卤素污染物研究进展

随着人们的环境意识的提高,和有机氯污染物带来的危害日趋显现,国际上许多国家如美国、欧盟各国、日本、澳大利亚等国相继投入了大量的人力和物力,对有机卤素污染物的污染现状、环境迁移及转化行为、生态毒性毒理、环境和生态健康影响评价、污染源控制策略以及污染治理途径等各方面开展基础研究和应用研究。目前国际上对持久性有机卤素污染物研究主要集中在以下4个方面。

#### 1.4.1 持久性有机卤素污染物的判别与筛选

主要研究如何对POPs进行准确定义,制订出可操作的判定标准和风险评价程序。如化学品协会国际理事会(ICCA)的POPs专家在对POPs的定义、判定基准和筛选程序进行了大量研究工作。ICCA所推荐的判定基准为<sup>[4]</sup>:(1)持久性基准:用半衰期来判断,在水体中为180天,在底泥(沉积物)中为360天,在土壤为360天;(2)生物蓄积性基准:用生物富集系数(BCF)来判断,  $BCF > 5000$ ;(3)关于远距离迁移并返回到地球上的基准:半衰期2天(大气中)以及蒸汽压在 $0.01\sim 1\text{ kPa}$ ;(4)判定在偏远的极地地区一种物质是否存在的基准:该物质在水体中质量浓度 $>10\text{ ng/L}$ 。

### 1.4.2 控制策略与消除方法

由于有机氯农药和多氯联苯在大多数国家已被禁用,因此目前主要研究从环境中的清除方法(微生物降解和光催化氧化法)<sup>[23]</sup>。对于二噁英类物质,主要开发新型的垃圾焚烧装置以减少二噁英的产生与排放。

### 1.4.3 持久性有机卤素污染物污染状况的环境调查

弄清楚持久性有机卤素污染物在各种环境介质(大气及废气、水体、沉积物、土壤及固体物质、动植物及人体组织等)中存在的种类以及含量,是研究持久性有机卤素污染物与环境介质之间联系的基础,同时也是采取各种区域或全球性控制策略的前提条件。目前,调查的对象主要为联合国环境署(UNEP)采取国际控制行动的首批12种POPs物质,以及1998年泛欧环境部长会议议定书中所增加的4种POPs物质<sup>[4]</sup>,即六溴联苯、林丹(99.5 %的 $\gamma$ -HCH)、多环芳烃和五氯酚。

### 1.4.4 有机卤素污染物环境行为的研究

1 基本特性常数的测定。主要测定有机卤素污染物所在介质的半衰期、溶解度、饱和蒸汽压、土壤吸附常数、辛醇/水分配系数、水解常数以及生物富集因子(BCF)等<sup>[4]</sup>。目前,这些数据尚不完善,系统性很差。

2 毒性及生态影响研究。了解其对生物生理活动的影响与危害,得到关于“三致”浓度限值的基础数据,通过对湖泊、海湾、受污土壤中生物群落的研究<sup>[24]</sup>,了解持久性有机卤素污染物对典型生态系统的影响。自然条件下的降解,研究持久性有机卤素污染物在自然条件下的光降解<sup>[25]</sup>、与OH自由基的反应<sup>[26]</sup>、微生物降解<sup>[23]</sup>等机理,为开发治理与消除持久性有机卤素污染物技术提供理论依据。

3 结构/性质及行为的定量关系研究。已有研究利用污染物本身的分子特征及其特征常数(饱和蒸汽压、辛醇/水分配系数等)<sup>[27]</sup>定量研究其在环境中的行为、在不同微界面非平衡态过程动力学机制。

4 迁移及转化行为。前期研究主要是关于持久性有机氯污染物在单一介质如大气<sup>[28]</sup>、湖泊<sup>[29]</sup>及土壤<sup>[30]</sup>中的迁移及转化行为。一方面通过探索不同位置中POPs的含量了解其空间分布<sup>[31]</sup>;另一方面通过长期跟踪研究或环境历史资料,得到其随时间的变化规律<sup>[32]</sup>。在此基础上,通过数值模拟方法得

到关于时空变化规律的数学模型<sup>[33]</sup>。当前正在进行的研究方向主要是持久性有机氯污染物在多介质环境中迁移和转化行为,如有机氯杀虫剂、PCBs、PCDD/Fs在大气/植物<sup>[34]</sup>、大气/海面<sup>[35]</sup>、水/沉积物<sup>[8]</sup>等两相间迁移转化行为的研究。另外,区域性系统<sup>[36]</sup>及全球性系统<sup>[11]</sup>的宏观分析也进行了研究。

环境中主要几种有毒有机氯污染物蒸气压一般都很低,其范围为 $2.9 \times 10^{-7} \sim 6.7 \times 10^{-3}$  mmHg。如假设这些有机氯化合物在大气中以蒸气状态存在,则其在对流层要达到饱和浓度,约需数万到百万吨以上。同时诸如DDT、HCH、PCBs和PCDD/Fs等有机氯污染物,尤其是其含氯原子较多的同系物易于被大气颗粒物所吸附<sup>[37,38]</sup>,因此地球大气中的DDTs、HCHs、PCBs和PCDD/Fs等有机氯污染物远未到达饱和,这意味着大气是这些有机氯污染物的一个非常大的汇。同时研究也证明了大气也是有机氯污染物在环境中传输的一个主要途径。在北大西洋、墨西哥湾、北太平洋及南北极上空的DDT、HCH和PCBs等污染物皆来自远距离的大气传输<sup>[49,40]</sup>。在北美和欧洲大多数的PCBs也是通过大气传输和沉降产生的<sup>[41,42]</sup>。表1中列出了不同区域大气中有机氯污染物的含量。

南极大陆距离农业和工业区有万里之遥,青藏高原的南迦巴瓦峰地区的雪山也非农业或工业区,但在南极和高原山颠的雪水中都发现了DDT、HCH和PCBs等有机氯污染物,那么它们毫无疑问地全来自于大气传输。DDT、HCH、PCBs和PCDD/Fs等污染物在大气中的浓度受温度的影响比较大。

表1 不同区域大气中有机氯污染物的含量( $\text{ng}/\text{m}^3$ )<sup>[40,43]</sup>

Table1 Concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ )<sup>[40,43]</sup> of atmospheric organochlorine contaminations in different regions

| 化合物              | 北太平洋  | 北大西洋  | 墨西哥湾  | 德州(美)  | 佛罗里达州<br>(美) |
|------------------|-------|-------|-------|--------|--------------|
| PCB(Aroclor1242) | 0.54  | 1.84  |       | < 1    |              |
| PCB(Aroclor1254) | 0.06  | 0.69  | 0.40  |        | 0.41         |
| DDE              | 0.003 | 0.006 | 0.083 | 0.34   | 0.04         |
| HCB              | 0.10  | 0.15  |       | 0.20   | 0.12         |
| $\alpha$ -HCH    | 0.25  | 0.39  |       | > 0.42 |              |
| Dieldrin         | 0.01  | 0.02  |       | 0.07   |              |
| Chlordane        | 0.012 | 0.03  |       | 1.26   |              |

Hoff等<sup>[38]</sup>在1988年7月~1989年9月,连续分析了加拿大Egbert地区大气样品,结果发现有机氯污染物 $\Sigma$ DDT,  $\Sigma$ HCH,  $\Sigma$ PCB等在夏季大气中的浓度比冬季要高出十几到几十倍。PCBs在大气中的浓度与其氯原子数紧密相关,氯原子数低的同系物在大气中的浓度比高氯原子数同系物要高数倍。同时,气温对高氯原子数在大气中的浓度影响比低氯原子数要大。Halsan等在研究英国四个主要城市中PCBs的含量时,也得到了同样的结论<sup>[40]</sup>。硫丹在大气中浓度受气温影响非常大,而HCH中 $\gamma$ -HCH受气温影响比 $\alpha$ -HCH要大得多,其 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH比值在冬季为7,而在夏季中为1。研究还发现,有机氯污染物在大气中浓度随时间呈下降趋势<sup>[38]</sup>。Halsall等分析了英国四个主要城市在1991~1992年间大气中有PCBs的含量,得到了同上述相似的结论<sup>[37]</sup>。20℃时, $\gamma$ -HCH在空气中的最大可能浓度为5 mg/m<sup>3</sup>(计算值),40℃时几乎可高出12倍<sup>[44]</sup>。

大气中DDTs、HCHs和PCBs等有机氯污染物能够被降水冲刷、大气/海洋扩散和陆生植物的截留,随大气颗粒物沉降和化学降解等方式而被清除。研究表明,降水中有机氯污染物的浓度与大气中浓度呈正相关,被降水清除的有机氯污染物包括以蒸气态直接溶于降水中和吸附在大气颗粒物中的有机卤素污染物<sup>[35]</sup>。研究还发现,分子量大、含氯原子数多的同系物,其雨、雾清除率比低分子量的同系物高;雾对大气中PCDD/Fs清除率比雨高得多。同时还发现,被清除的大气颗粒物中的有机氯污染物在被清除的总量中所占的比例,随分子量的增加而增高。这也说明了分子量高的有机氯污染物易被大气颗粒物所吸附,这与后来的研究结果,高分子量PCBs和PCDD/Fs主要以干颗粒沉积方式进入植物体的结论也相印证。在英格兰使用DDT的区域,降水中DDT的浓度范围为73~210 ppb,同美国的报道相似<sup>[37]</sup>。Jones等<sup>[45]</sup>研究了英国乡村地区1965~1989年间大气中PCBs含量变化,发现乡村地区在20多年的时间里下降了约50%,但高分子量的PCBs和PCDD/Fs等污染物下降幅度要小得多。这可能与高分子量的同系物在环境中更难降解有关。

## 1.5 我国有机卤素污染物的研究现状

近年来,我国各科研机构开展了对食品、城市大气、主要河流、湖泊、沿海水域沉积物中有机卤素污染物的调查,发现持久性有机氯污染物污染相当严峻。

徐殿斗,柴之芳,庄国顺等<sup>[46]</sup>研究北京大气中有机卤素污染物的结果表



明细粒子更易于富集有机污染物,细颗粒中有机碳对EOX的含量起到了控制作用;麦碧娴,傅家谟等<sup>[47]</sup>选择肇庆市鼎湖山自然保护区作为珠江三角洲地区大其中PCBs污染评价的区域性环境北京,发现其PCBs浓度与国外研究相比仍然很高;吴水平,陶澍等<sup>[48]</sup>发现北京大气颗粒物中HCHs和DDTs含量随粒径呈单峰分布,而天津大气颗粒物样品中HCHs呈三态分布,DDTs呈较弱的单峰态分布。

太湖沉积物中 $\beta$ -HCH和p,p'-DDE的残留水平最高,主要来源为地表径流,大气沉降和工业污水排放<sup>[49]</sup>;苏州河水体和沉积物中有机氯农药含量的空间分布具有较好的相关性,沉积物的二次释放是水体中有机氯农药的主要来源<sup>[50]</sup>;官厅水库-永定河流域沉积物中PCBs和有机氯农药属轻度污染<sup>[51]</sup>;澳门水域水体中仍可能有新使用的DDT农药进入,其悬浮颗粒物主要以沉降和水平迁移输运为主<sup>[52]</sup>;闽江口水中,间隙水的污染物浓度高于其上覆水的浓度,沉积物中的浓度大于间隙水和表层水<sup>[53]</sup>。

徐殿斗<sup>[54]</sup>研究了全国17个地区松针中的有机氯农药残留情况,发现DDE的含量趋势为华北>华东>华南>西南, $\Sigma$ HCH浓度分布为华东>华北>华西>西南;仲维科,张鸿等<sup>[55,56]</sup>研究了全国南北几个城市牛奶和酸奶中的有机卤素污染物,发现HCHs和DDTs是其中有机农药的主要来源;李延红<sup>[57]</sup>和于慧芳<sup>[58]</sup>分别对上海和北京地区人乳中有机氯农药残留水平进行研究发现,DDT和HCH的使用量已明显降低,但与国外相比,其蓄积水平仍然较高。

我国在研究持久性有机氯污染物污染方面已取得一定成就,但我们的基础研究和应用研究还很薄弱,研究的广度和深度都远远落后于西方发达国家。我国关于持久性有机氯污染物的研究基本上还局限于局部区域和特定的污染场地和固体废弃物,对持久性有机氯污染物在全国范围各类介质中污染状况没有数据;对持久性有机氯污染物在环境介质中的迁移、转化行为以及产生的危害等基础研究方面的报道相对较少。

## 1.6 有机卤素污染物分析方法的研究状况

### 1.6.1 中子活化分析与气相色谱分析方法的比较

有机卤素污染物通常采用气相色谱-电子捕获检测器(GC/ECD),或者气质联用技术(GC/MS)的方法进行分析。该法在分析前需要对样品中有机卤素污染物进行预浓缩和分离纯化,且需具备精密的仪器设备,其优缺点是:

- 1 能提供单个化合物的信息，特别是一些剧毒性的环境污染物。
- 2 仅提供样品中一小部分具有充分挥发性和足够稳定性能通过分析系统的化合物的信息，这部分化合物仅占样品中污染物总量的1 %~20 %，因此不能全面、真实的反映环境中有机卤素污染物的污染状况。
- 3 对有机溴、有机碘化合物的分析存在标样缺乏的难题以及方法学上的难题。
- 4 样品前处理步骤复杂。

另一种分析可萃取有机卤素(EOX)的方法是中子活化法(NAA)。NAA是一种灵敏度和准确度均较高，并能同时测定可萃取有机氯(EOCI)、可萃取有机溴(EOBr)和可萃取有机碘(EOI)的分析方法。其原理是通过卤素核素的( $n, \gamma$ )反应生成放射性核素，通过测定其特征能量 $\gamma$ 射线的强度即可对其进行定量分析。表2<sup>[59]</sup>列出了卤素核素通过( $n, \gamma$ )反应后所生成的放射性核素、半衰期、热中子核反应截面、特征 $\gamma$ 射线的能量。

该法的优缺点为：

- 1 能得到环境样品中有机卤素的总量；
- 2 尤其适合有机溴和有机碘化合物的分析；
- 3 样品前处理步骤简单；
- 4 对于大气颗粒物和降水样品中不可萃取态的有机卤素含量，采用传统分析方法无法完成，而NAA法可轻易做到；
- 5 不能对污染物进行种态分析。

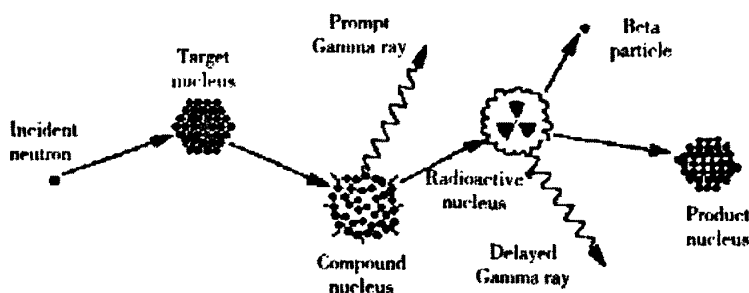


图1 ( $n, \gamma$ ) 核反应示意图

Fig1 ( $n, \gamma$ ) Nuclear reaction schematic diagram

表2 卤素核素的核性质<sup>[59]</sup>Table2 Properties of halogen nuclide<sup>[59]</sup>

| 核素               | 天然同位素丰度<br>% | 热中子截面<br>$10^{-24}\text{cm}^2$ | 生成核素             | 半衰期( $t_{1/2}$ )<br>min | 主要 $\gamma$ 射线能量<br>kev |
|------------------|--------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|
| $^{37}\text{Cl}$ | 24.23        | 0.428                          | $^{38}\text{Cl}$ | 37.24                   | 1642                    |
| $^{79}\text{Br}$ | 50.69        | 8.5                            | $^{80}\text{Br}$ | 17.68                   | 617                     |
| $^{127}\text{I}$ | 100          | 6.2                            | $^{128}\text{I}$ | 24.99                   | 443                     |
| $^{19}\text{F}$  | 100          | 0.0098                         | $^{20}\text{F}$  | 0.18                    | 1633.1                  |

由于污染物在生物环境地球化学体系中的复杂性,进入20世纪90年代,NAA已成为研究环境污染物的行为、分布、迁移、蓄积以及生物效应等问题必不可少的依赖性方法。将NAA与GC分析方法结合起来对EOX进行分析是目前测定EOX的一种最强有力的分析手段,两者优势互补。该法不仅可提供单个化合物的信息,而且可以推知EOX中未知化合物的量以及样品中不可萃取态的有机卤素含量,更有助于深化环境问题的研究,促进发现和解决重要的环境问题,如有机卤素污染物的代谢、毒理和处理方法等。

### 1.6.2 NAA 在 EOX 方面的研究状况及必要性

核分析技术具有高灵敏度、高准确性和多元素同时分析等特点,其应用日趋广泛。其总体发展趋势是:在方法学上精益求精的同时向其他学科渗透,从而寻找新的增长点,以促进边缘学科和交叉学科的发展。环境科学是核分析技术的一个重要应用领域,如NAA已成为环境科学中评价重金属污染、污染物迁移等不可缺少的分析手段。但从目前的研究现状看,NAA主要集中在多元素分析方面,而对有机物的核分析研究还很少见。本世纪初有研究者利用NAA通过对松叶中EOX的分析来评估大气中EOX污染水平,北京地区还未出现对于降水中的有机卤素污染物污染水平的报道。

利用核分析方法测定有机卤素污染物一直是环境科学工作者欲研究的课题之一,但由于核分析方法需要核反应堆、 $\gamma$ 谱仪等特殊的设备,既需要核测量方面的知识,又需要环境化学方面的知识,因此,世界上只有少数几个有条件的实验室刚刚开展这方面的研究工作。

采用核分析手段研究有机卤素的污染可以解决传统分析方法无法解决的一些问题。早在1962年,Schmitt就尝试用NAA测定有机氯农药<sup>[60]</sup>,但随着

气相色谱的发展,有机卤素污染物的分析测定主要由色谱完成,NAA在有卤素污染物分析方面的研究曾一度中断。随着环境问题的深入研究,人们发现传统分析方法如GC, GC/MS和HPLC(高效液相色谱)等虽然能准确的测定某些结构的有机卤素污染物,但由于有机卤素污染物有成千上万种,这些方法不可能对样品中所有的有机卤污染物进行种态的定性和定量分析。如Chatt在研究海洋鱼类中的有机卤污染物时发现用GC法所测得的有机卤污染物PCBs, DDTs和HCHs等的总量仅占用NAA测得的有机氯的20 %<sup>[59]</sup>; Martinsen等也发现可测PCBs和有机氯农药的总和仅占可提取有机氯化物(EOCI)的1 %~26 %<sup>[61]</sup>。可见采用传统分析方法所得结果并不能反映有机卤素污染物的实际污染水平,建立、优化能更好地反映有机卤素污染水平的核分析方法十分必要。

从已开展的研究工作看,中子活化分析已经显示出了发展潜力和不可替代的优越性<sup>[59,62]</sup>。Kiceniuk等<sup>[62]</sup>利用NAA方法研究表明EOX在鲸鱼各器官的分布主要与各器官中脂肪的含量有关; Ofstad等<sup>[63]</sup>在研究水、沉积物和鱼体内的EOX的组成时发现,水样中有90 %的EOX的分子量小于300,而在沉积物和鱼体中分子量低于300的仅占40 %和30 %。由此可见生物体趋向于富集大分子的EOX,EOX分子量愈大,在环境中也愈稳定,其生物富集系数也愈大。这些规律的发现,说明了用NAA可以揭示有机卤素污染物的某些环境行为和水产品的污染原因。

## 1.7 本文主要研究内容和创新点

本论文是以为国家自然科学基金项目:“大气中卤素污染物种态的核分析方法学研究及其在大气污染评估中的应用(10505023)”为研究基础,主要是针对北京石景山区的降水中有有机卤素污染物进行分析研究。

### 1 完成的主要研究工作

本实验共采集了北京石景山区 2006~2008 年间的 54 个降水样品,其中 2006.5.4~2007.6.30 样品为前人已采集,2007.7~2008.8 为作者采集。采样日期如表 3 所示:

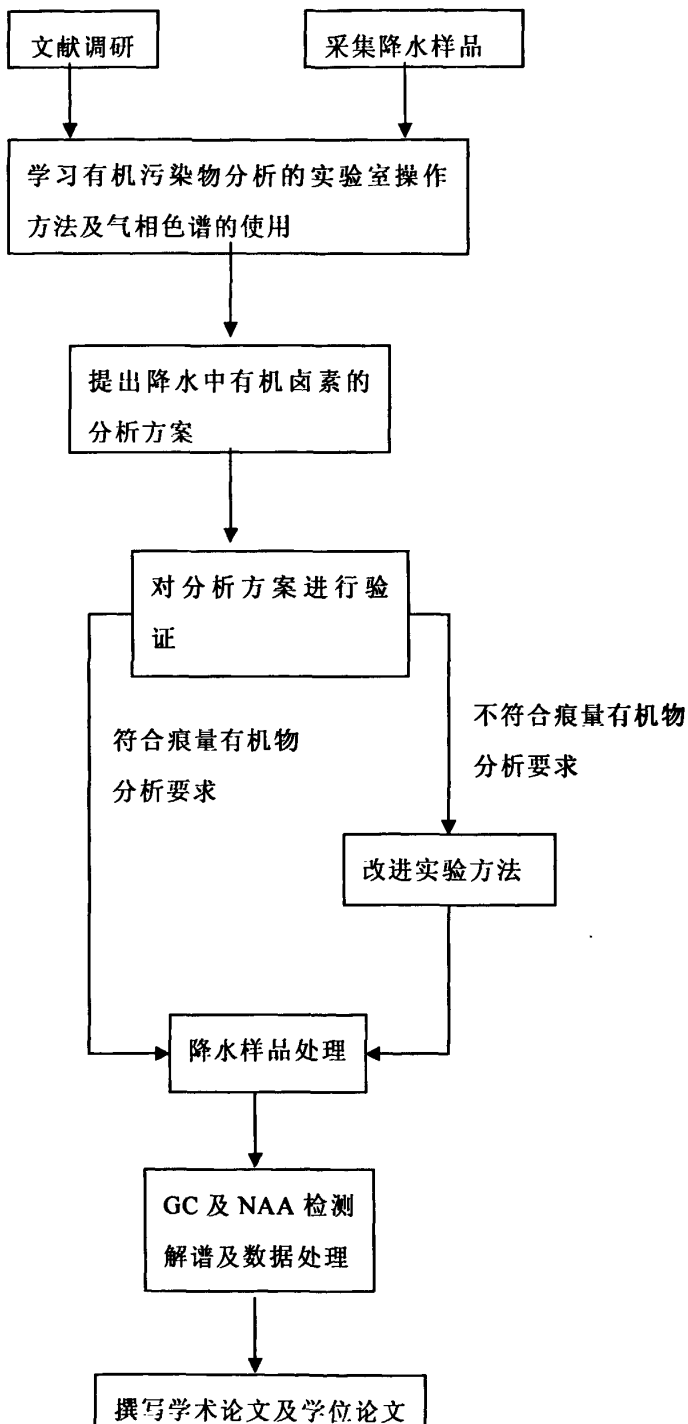
表 3 实验分析的降水样品的采样日期

Table3 Date of precipitation samples in this experiment

| 2006 年     | 2007 年   | 2008 年               |
|------------|----------|----------------------|
| 06.5.4     | 07.5.22  | 08.1.18 <sup>a</sup> |
| 06.5.8-9   | 07.5.24  | 08.1.21 <sup>a</sup> |
| 06.5.11-12 | 07.6.27  | 08.3.21              |
| 06.5.20    | 07.6.30  | 08.3.28-29           |
| 06.5.21    | 07.7.10  | 08.4.8               |
| 06.5.26    | 07.7.30  | 08.4.10              |
| 06.6.13    | 07.7.31  | 08.5.3               |
| 06.6.24    | 07.8.17  | 08.5.14              |
| 06.6.30    | 07.9.13  | 08.5.26              |
| 06.7.8-9   | 07.9.17  | 08.6.3-4             |
| 06.7.10    | 07.9.26  | 08.6.13-14           |
| 06.7.11    | 07.10.7  | 08.6.14-15           |
| 06.7.13    | 07.10.27 | 08.7.14-15           |
| 06.7.16    | 07.11.14 | 08.6.16-17           |
| 06.7.24    |          | 08.6.17-18           |
| 06.7.26    |          | 08.6.22-23           |
| 06.8.2     |          | 08.6.29-30           |
| 06.8.12-13 |          | 08.7.5-6             |
| 06.8.25    |          | 08.7.8               |
|            |          | 08.7.20              |
|            |          | 08.8.21              |

注：a 降雪样品

本研究工作的流程如下：



## 2 探讨的主要研究内容:

1) 建立了降水中总有机卤素污染物的 NAA 分析方法和有机卤素种态的 GC-ECD 分析方法。

2) 揭示降水中可萃取有机卤素(EOX)和持久性可萃取有机卤素(EPOX)的时间变化规律,和各有机卤素污染物之间的关系。揭示了已知种态的有机氯污染物与总有机氯污染物之间的关系。

3) 分析降水中典型有机氯污染物(HCHs, DDTs 和 PCBs)的含量水平及其时间变化规律。

4) 探索有机氯污染物浓度与气象条件之间的关系。

5) 分析采样地点有机氯污染物的组成特征和来源之间的关系。

6) 对有机氯污染物湿沉降过程进行了探讨,计算其湿沉降的通量。

## 3 本文的创新点

本论文创新点在于将中子活化分析(NAA)与气相色谱(GC/ECD)两种方法相结合,充分发挥这两种方法的优势,用 NAA 测定了有机卤素的总含量,用 GC/ECD 测定了典型有机氯污染物(HCHs, DDTs 和 PCBs)的种态。连续对降水样品采集,首次揭示降水中有机卤素污染物长时间的变化规律和大气中有机卤素的湿沉降情况。

## 2 降水中有机卤素污染物分析方法

### 2.1 前言

由于有机卤素污染物, 有机氯农药(OCPs)及其代谢产物, 多氯联苯(PCBs), 多溴联苯(PBBs)、二噁英(PCDD/Fs)等的检测, 通常由色谱完成, 然而, 由于该类污染物有成千上万种, 传统色谱分析不可能对样品中的所有有机卤素污染物进行定性和定量分析。大量研究表明, 色谱分析结果在可萃取有机氯化物(EOCI)总量中所占比例很小, 通常低于 20 %<sup>[65]</sup>, 可见, 其结果已不能准确反映有机卤素污染物的实际污染水平。应用可萃取有机卤素(EOX)作为一个定量指标来评估环境样品中总有机卤素污染物污染状况的研究正日益增多。

本章主要介绍使用中子活化(NAA)检测环境样品中 EOX, 气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测有机氯农药(OCPs)和多氯联苯(PCBs)的分析方法。包括样品预处理和分析测定过程, 以及实验方法的可行性研究。

### 2.2 可萃取有机卤素(EOX)分析方法研究现状

环境样品中 EOX 的分析步骤主要有以下三步: 1)提取; 2)分离、纯化; 3)测定。以下从这几个方面做阐述:

#### 2.2.1 提取方法

环境样品基质成分非常复杂, 而且污染物的含量非常低。因此, 选择一种可靠的提取方法非常重要, 现将几种常见提取手段一并列出, 并加以简单介绍。

##### 1 索氏提取法(Soxxhlex)

索氏提取法是一种经典的并被认为是标准的方法。当用其他方法提取时, 往往同本方法对比, 作为其他方法可靠性的依据之一。在分析环境样品中的有机卤素污染物时也是应用得最广泛的萃取分离方法。该方法操作简便、提取率高, 缺点是溶剂用量大、耗时。

##### 2 微波协助萃取法(Microwave-Assisted Extraction, MAE)



Pylypiw<sup>[66]</sup>等在分析蔬菜上的农药残留时, 采用了此法。实验结果表明有机氯农药残留的最佳提取温度为 80℃, 提取时间 10 min。与传统萃取方法相比, MAE 省时、省力、经济, 溶剂用量少、仪器简单、回收率高。

### 3 超临界 CO<sub>2</sub> 流体提取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)

SFE 是一种提取蒸馏合二为一的先进物理萃取法。由于所用流体为非极性的 SF-CO<sub>2</sub>, 因此, 该法尤其适合提取非极性、脂溶性的有机卤素污染物。Pearce 等<sup>[67]</sup>应用 SFE 提取分析草莓中的有机氯农药残留时, 发现该法与传统溶剂提取法相比, 省时、省力、经济、有机溶剂用量极少或不用、回收率高、对环境无污染。缺点是设备昂贵。

### 4 加速溶剂萃取法(Accelerated Solvent Extraction, ASE)

加速溶剂萃取法是高温、高压条件下的溶剂提取方法。高温、高压, 有利于溶剂渗透到基质内部, 增加了传质效率和待萃取物的溶解度。与传统索氏提取法相比, AES 省时、溶剂用量少、回收率高。在提取有机卤素污染物时采用先加溶剂, 再加压升温的方法最佳<sup>[68]</sup>。

### 5 超声波提取法(Ultra Sonic Extraction, USE)

超声波提取法是利用超声波助溶的特性进行提取, 该法在提取环境样品中的有机卤素污染物时, 应用也较为广泛。该法优点是操作简便、省时、缺点是溶剂用量大, 回收率较低<sup>[69]</sup>。

此外, 还有振荡法、搅拌法等, 在提取水样时还有活性碳柱吸附法、固相萃取法等。前两种方法提取条件比较温和, 操作也较简单, 但费时, 溶剂用量大。表4列出了不同的方法在提取有机卤素污染物时的回收率范围。

表4 不同萃取方法的回收率对比

Table4 The contrast of recovery by different extraction methods

| 方法  | 回收率(%) | 文献 | 方法   | 回收率(%)    | 文献 |
|-----|--------|----|------|-----------|----|
| 索氏  | 76~100 | 70 | ASE  | 86.3~160  | 68 |
| MAS | 10~100 | 66 | USE  | 93.7~96.7 | 69 |
| SFE | 96~110 | 67 | 搅动提取 | 11~92     | 71 |

综上所述,鉴于实验室已具备索氏提取的条件及索氏提取方法操作简单和提取效率较高等特点,本实验提取采用该方法。

### 2.2.2 纯化和分离方法

提取液经浓缩,除去水分后可直接用NAA测定EOX的含量。但如果用GC-ECD进行分析时,还需要进一步的纯化、分离。以磺化法、柱层析法和液-液分配法的应用最为普遍,此外,还有吹蒸发凝胶渗透层析法和低温冷冻法等方法。

#### 1 磺化法

磺化法是在提取液中,直接加入一定量的浓硫酸,振摇后,其中油脂、色素等物质,遇到浓硫酸就磺化成极性较大且易溶于水的化合物而除去。也可利用装有浓硫酸和硅藻土或层析硅胶混匀物的柱子来纯化提取液。Lunde<sup>[72]</sup>等在研究中发现浓硫酸可以除去含氮(N),氧(O)杂原子的有机卤素化合物以及一些含易被氧化双键的不饱和有机卤素化合物,此类化合物通常为天然合成物质。磺化法主要用于对酸稳定的有机卤污染物,如有机氯农药、PCBs, PBBs和PCDD/Fs等,但不能用于狄氏剂。

#### 2 柱层析法

柱层析法在有机化合物的复杂混合物中分离多环芳香烃(PAHs)或多环芳香族化合物(PAC)方面应用得最早、最广泛。其基本原理是根据溶质中各组分在吸附剂上具有不同的亲和力和它们在冲洗溶剂中不同的溶解度进行分离。常用的吸附剂有硅胶,弗罗里硅土,氧化铝,活性炭等。

##### 1) 硅胶

硅胶是一种最常用的吸附剂,它有很多优点,对多数化合物或样品都没有反应活性。硅胶本身很稳定,线性容量大,表面积较大、分离能力高,硅胶的粒度对分离有较大的影响,一般以40/60, 40/80或60/80目较宜。硅胶存放在空气中很易吸附水分或其他有机物,使用前应当加热活化几小时。活化虽然提高了吸附剂的活性、选择性;但峰的拖尾现象、吸附剂的催化活性也有提高,同时回收率和线性容量下降。为了消除这些缺点和提高各组分在柱内的移动速度,还可以在不影响分离选择性的情况下,先向吸附剂中加入少量的水(1%~4%),以降低吸附剂与溶质间的亲和力,加水后混合均匀装入柱中进行分离。但如果样品中含水时必须先用无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>除去,或在吸附柱硅胶层的上部加1~2 cm厚的脱水剂,这样才能保证吸附剂是在一定的活性下

吸附的。

例如在分析被有机氯农药污染的环境样品时，一般都是用ECD气相色谱法。在这类样品中，常含有多氯联苯(PCBs)之类杂质。向色谱柱直接进样时，有些峰出现重叠，难以分清。若在进样前用硅胶柱预分离后，就可在色谱中上得到更好的分离效果。取平均孔径为40Å的硅胶（称为细孔硅胶）在200℃活化24 h，然后用约1.5 %的水灭活。即将计算好的水量加到小块的滤纸上，浸湿的滤纸放到装好硅胶的密封容器中，容器在旋转器上振摇约1 h，以保证水分均匀地被硅胶所吸附。迅速将处理好的硅胶装柱，这样可以将含有DDT，DDE，艾氏剂，异艾氏剂，六六六等农药与PCBs相互分离。冲洗剂为正己烷和苯，正己烷冲洗下的为艾氏剂和PCBs，苯冲洗下的为其他几种农药，回收率可达87 %~97 %<sup>[73]</sup>。

## 2) 弗罗里硅土(Florisil)

弗罗里硅土是农药残留量分析纯化中最常用的油脂吸附剂，其吸附的能力比氧化铝还好。同时可利用不同的淋洗剂，将农药分组洗脱。弗罗里硅土在使用前须经过650℃加热4 h的活化处理，以提高对杂质的吸附能力。处理后的弗罗里硅土放在干燥器中能维持4天活性，过期后于应用前在130℃温度下加热过夜。多次实验表明，采用以2~3 %水脱活的弗罗里硅土，具有较好的纯化效果。

氧化铝柱主要用于有机磷农药的纯化。活性炭柱层析一般较少单独使用，经常于弗罗里硅土和氧化铝配合使用，活性炭对植物色素有很强吸附作用。

综上所述，结合本实验室的条件及所分析的样品难易程度，本实验在分离和纯化样品时主要采用磺化法和硅胶柱层析法

### 2.2.3 测定方法

详细的介绍在引言中，中子活化分析(NAA)和气相色谱(GC)方法的对比，这里不再赘述。

## 2.3 降水中有机卤素污染物分析方法的建立

### 2.3.1 样品采集

本研究的采样点位于在北京市石景山区某科研所楼顶(距地面 10m)。石

景山区中心位置，东经 116°11′，北纬:39°56′，海拔：70m，位于北京市区西部，它东与海淀区相邻，南与丰台区相接，西部和西北部与门头沟区相望，总面积 86 平方公里。地势北高南低，略有起伏。属暖温带季风性气候，四季分明，全年平均气温 13.4℃，年平均降水量在 680 毫米左右。

采样使用的不锈钢采样器，用 Milli-Q 超纯水洗涮干净，采样过程中，应戴一次性聚乙烯手套，防止样品被环境中的卤素杂质污染，如手汗（含  $\text{Cl}^-$ ）等。降水结束之后立即样品取回，如遇到接续降水超过一天，每 24 小时作为一个样品，同时记录采样时间。为防止待测物质损失，采集的样品应立即装瓶，编号后，放到冷藏室（-20℃）保存。本实验共采集了 2006~2008 年间的 54 个降水样品。

### 2.3.2 实验材料

#### 1 试剂。

色谱纯丙酮、正己烷（天津化学试剂厂），农残级正己烷、二氯甲烷（美国 DIKMA 公司），优级纯浓硫酸（天津化学试剂公司）。Cl、Br、I 标样：KCl（纯度≥99.95%，北京化工厂），KBr（纯度≥99.95%，北京化学试剂公司）， $\text{KIO}_3$ （纯度≥99.99%，华北地区特种化学试剂开发中心）。OCPs 混合标样： $\alpha$ -HCH， $\beta$ -HCH， $\gamma$ -HCH， $\delta$ -HCH， $o,p'$ -DDE， $p,p'$ -DDE， $o,p'$ -DDD， $p,p'$ -DDD， $o,p'$ -DDT， $p,p'$ -DDT，HCB、Aldrin， $\alpha$ -Chlordane， $\gamma$ -Chlordane，Dieldrin，Endosulfan I，Endosulfan II，Endrin，Heptachlor，Heptachlor epoxide (Isomer A)，Heptachlor epoxide (Isomer B)，Isodrin，Methoxychlor，Mirex，Oxychlordane 25 种 OCPs（国家环境保护总局标准样品研究所）。INAD PCBs 标准：含有（IUPAC 编号）4，5，6，7，8，9，10，12，13，15，16，17，18，19，22，26，28，31，32，33，37，40，41，42，44，46，47，48，52，53，56，60，64，66，70，71，74，76，77，80，81，83，84，85，87，91，92，95，97，99，100，101，105，110，114，118，119，123，126，128，131，132，135，138，144，149，153，156，163，167，169，170，171，172，174，180，190，194，199，200，202，205，206，207 共 84 种 PCBs（美国 AccuStandard 公司）。内标物质：PCB30，PCB204 和 PCB155（美国 Sulpelco 公司）。

优级纯无水硫酸钠（650℃烘焙 6h 后密封备用，天津光复精细化工研究所），XAD-2 树脂（先后用丙酮、正己烷、体积比为 1:1 的正己烷和丙酮的混合液、丙酮分四步各提取 24h，提取完的树脂用 Milli-Q 水洗，至没有

丙酮的味道，4℃包存在棕色的瓶子里保存)，分析纯  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (北京化工厂，650℃烘 6 小时，干燥器中保存)，硅胶 (青岛化工厂，100℃，1h，300℃，8~10h，3.0%去活三天内使用)

2 仪器。玻璃仪器 (超声 20min，50℃自来水洗至不挂水珠，去离子水洗三遍，丙酮冲 1 遍，晾至无气味，160~180℃干燥)，索氏提取器 (北京玻璃仪器厂)，水浴锅 (北京科伟永兴仪器有限公司)，旋转蒸发器 (上海申生科技有限公司生产)，氮吹定容仪 (北京科伟永兴仪器有限公司)，Milli-Q 超纯水处理系统 (美国理博集团)，GC-3800 气相色谱仪 ( $^{63}\text{Ni}$  电子捕获检测器，美国 Varian 公司)，微型中子源核反应堆 (配备“跑兔”系统，Nucleus 公司生产的高纯锗 (HPGe) 探头，PCA-II-8000 多道分析器和计算机组成的微机多道系统，谱分析采用 CIAE/SPAN 分析程序)。

### 2.3.3 分析流程

结合前人的研究结果，本次研究建立了分析降水中的 EOX、EPOX、OCPs 和 PCBs 的分析方法，分析流程如图 4 所示。

#### 1 提取

降水过 XAD-2 树脂柱后，树脂用 400ml 体积比为 1:1 正己烷和丙酮提取液索氏提取 30h。

#### 2 浓缩和磺化

提取液旋蒸至约 20~30ml，旋蒸温度为 30~35℃ (以溶液不沸腾为准)，加 75ml 正己烷，重新旋蒸以置换出提取液中的丙酮，重复 2 次，此时可以看到有明显的分层，静置 20min，取出上层液，下层倒入 50ml 的离心管中，加 10ml 正己烷 (如果有乳浊液加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液) 震荡，待静置分层后取出上层液，重复 2 次。，过无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，量出体积，取出 2ml 用于测 EOX，剩余溶液用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，5ml 重复洗 3 次。再用 Milli-Q 水 20 ml，洗 3 遍，过无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，量出体积，取出 2ml 用于测 EPOX，溶液旋蒸至约 1~3ml。

#### 3 层析分离

称硅胶 5.5g 用，湿式装柱法装柱，装时打开旋钮，使溶液下滴，不断敲，使之填实，最上层加 1.5cm 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，加 25ml 正己烷过柱。将上步骤浓缩得到的提取液过硅胶柱，流速为 1 滴/s，用 30ml 正己烷淋洗，接淋洗液作为 1 组份，5ml 作为置换体积，并入到 1 组份中。用 30ml 的体积比为 1:1 正己烷和二氯甲烷淋洗柱子，作为第 2 组份。以上得到的 2 个组份

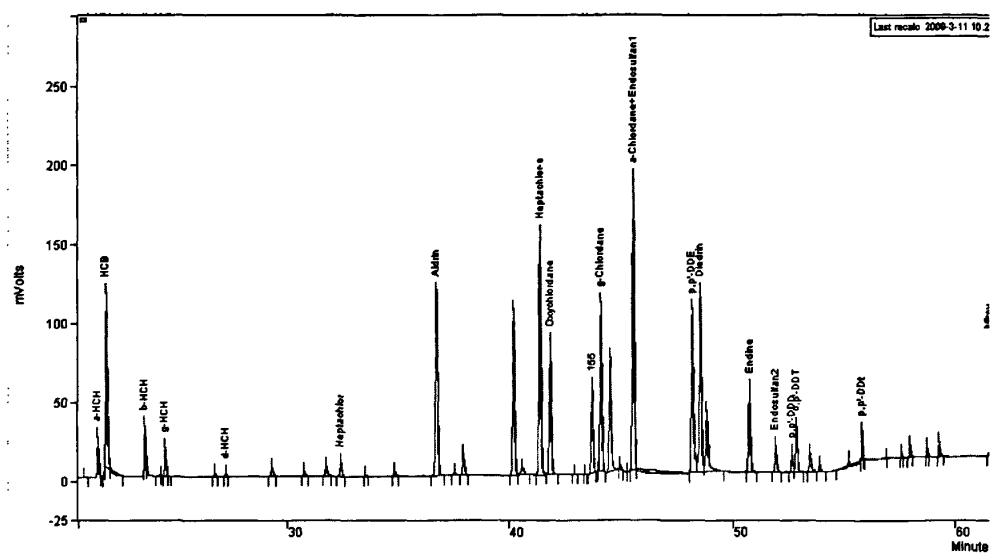
旋蒸浓缩到约 1ml, 超声烧瓶, 加到 KD 瓶, 1 组份加 pcb30 和 204 各 20 ng 作内标, 2 组份加 pcb155 40ng 作为内标, 氮吹 (以液面起小的漪涟为准) 至约 1ml, 定容至 1ml, 转到棕色小瓶。

#### 4 分析检测

NAA 分析。移取处理后的萃取液 1.5 mL 密封于聚乙烯瓶中, 在中子注量率为  $7 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  的条件下, 照射 15 min, 立即取 1.0 mL 转移至测量瓶中, 用 Nucleus 公司生产的高纯锗 (HPGe) 探头, PCA-II-8000 多道分析器和 IBM-386 计算机组成的微机多道系统记录卤素核素的  $\gamma$  能谱, 计数时间为 15 min。卤素核素的定量分析, 依据 HPGe 探测器所记录的  $\gamma$  能谱中  $^{38}\text{Cl}$  的 1642 keV、 $^{80}\text{Br}$  的 617 keV 和  $^{128}\text{I}$  的 443 keV 能量峰的面积进行计算, 谱分析采用 CIAE/SPAN 分析程序。

气相色谱分析。GC-ECD 条件: DB-5 熔融石英毛细管柱 ( $\Phi$  0.25 mm $\times$ 60 m, 液膜厚 0.25 $\mu\text{m}$ ), 高纯氦气为载气, 流速为 1.0 mL/min, 不分流进样, 进样量为 1 $\mu\text{L}$ , 进样口温度和检测器温度分别为 270 $^{\circ}\text{C}$  和 300 $^{\circ}\text{C}$ 。分析 OCPs 样品的升温程序为: 初始柱温 60 $^{\circ}\text{C}$ , 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 170 $^{\circ}\text{C}$ , 再以 1.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 200 $^{\circ}\text{C}$ , 然后以 2.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 240 $^{\circ}\text{C}$ , 最后以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 280 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 10min。分析 PCBs 样品的升温程序为: 初始柱温 90 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 1min, 以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 160 $^{\circ}\text{C}$ , 然后以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 280 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 15min。上述升温程序下等到的 PCBs 和 OCPs 标准溶液峰如图 2, 3。根据保留时间定性, 内标法峰面积定量。

**Fig2 Chromatographs of PCBs standard peaks**



**Fig3 Chromatograph of OCPs standard peaks**

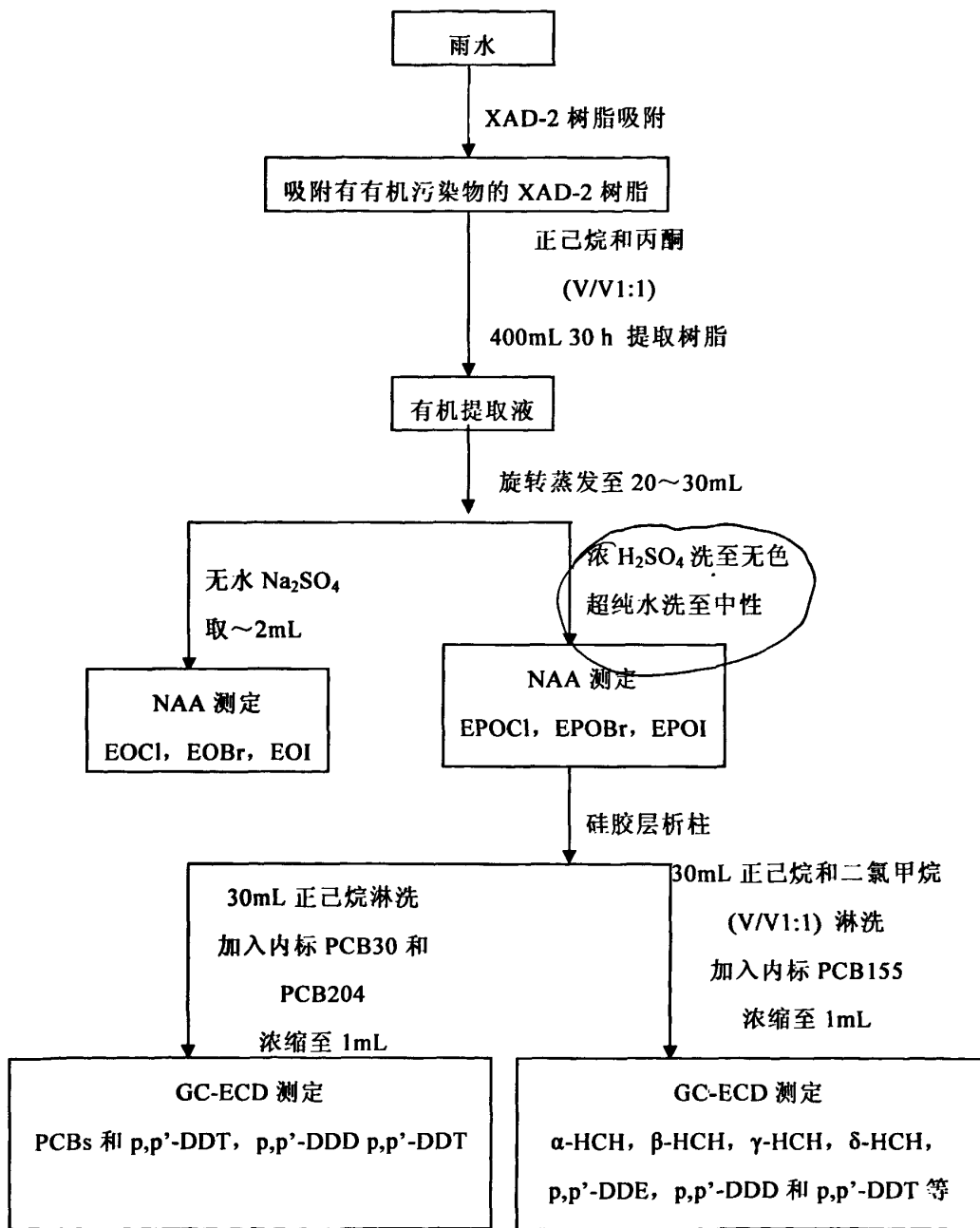


图4 降水样品中有机卤素污染物分析流程图

Fig4 Analytical flow of organohalogens in precipitation samples



### 2.3.4 分析流程的回收率

采用加标提取计算回收率的方法是目前进行分析质量控制的主要手段，尽管此方法实际上只能反映了流程的回收率，无法反映真实样品的提取效果。在缺乏标准参考物质时，此法使用较为普遍。本实验为了尽量反映真实样品分析的可靠性，在提取前，将 100 ng/mL OCPs 100  $\mu$ L，加入到 1.0 L Milli-Q 超纯水中，振荡待完全分散到水体后，处理如同样品。OCPs 的回收率见表 5，本方法 OCPs 回收率为 62%~129%，符合美国 EPA 关于痕量有机物分析的回收率在 100 % $\pm$ 40 %范围内的要求。

表5 降水样品中有机氯农药的回收率和相对标准偏差

Table5 Recoveries and relative standard deviation of OCPs in precipitation samples

| 化合物                 | 回收率(%) | 相对标准偏差(%) |
|---------------------|--------|-----------|
| $\alpha$ -HCH       | 105    | 17        |
| HCB                 | 121    | 13        |
| $\beta$ -HCH        | 102    | 17        |
| $\gamma$ -HCH       | 129    | 11        |
| $\delta$ -HCH       | 63     | 22        |
| Heptachlor          | 81     | 15        |
| Aldrin              | 74     | 16        |
| $\gamma$ -chlordane | 83     | 17        |
| $\alpha$ -chlordane | 62     | 18        |
| p,p'-DDE            | 72     | 8         |
| Endrin              | 71     | 16        |
| Endosulfan2         | 90     | 16        |
| p,p'-DDD            | 79     | 10        |
| o,p'-DDT            | 81     | 12        |
| p,p'-DDT            | 77     | 22        |
| Mirex               | 70     | 16        |

2.3.5 NAA 分析的准确性实验

由于缺乏有 EOX 定值的标准参考物，为了验证 NAA 分析微量 EOX 的准确度，我们就不同浓度的有机氯农药标准溶液按真实样品分析流程进行 NAA 分析，结果列于表 6。相对误差为±0.9~±12.9，可见 NAA 分析的准确性较高。

表 6 NAA 对有机氯农药标准的分析结果<sup>a</sup>

Table6 Analytical results of OCPs standards by NAA

| 编号 | 计算浓度 CI<br>(µg/mL) | 测定浓度 CI<br>(µg/mL) | 相对误差<br>% |
|----|--------------------|--------------------|-----------|
| 1  | 42.53              | 35.21±1.0          | ±12.9     |
| 2  | 10.28              | 8.7±0.9            | ±2.8      |
| 3  | 1.51               | 1.47±0.7           | ±0.9      |

a. n=3

2.3.6 精密度实验

一个可靠的分析方法必须具备很高的精密度，为了检测分析流程的可靠性我们将同一样品分成3份，采用相同的分析流程，进行分析，结果列于表5，7，可知，本方法RSD对EOX为7~11%，对EPOX为6~13%，对OCPs为8%~22%，对PCBs的为5%~13%，该方法分析精密度较高。

表 7 降水样品中 EOX 及 EPOX 重复性分析结果

Table7 Analytical repetition of EOX and EPOX in precipitation samples

| 化合物   | 浓度<br>(µg/mL) | RSD (%) | 化合物   | 浓度(µg/mL)   | RSD (%) |
|-------|---------------|---------|-------|-------------|---------|
| EOCl  | 46.66         | 7       | EPOCl | 18.91       | 8       |
| range | 4.10-4.81     |         | range | 18.00~19.07 |         |
| EOBr  | 0.44          | 9       | EPOBr | 0.12        | 13      |
| range | 0.40~0.49     |         | range | 0.11~0.15   |         |
| EOI   | 0.42          | 11      | EPOI  | 0.15        | 6       |
| range | 0.38~0.47     |         | range | 0.13~0.18   |         |

### 2.3.7 空白对照实验

为了尽量反映真实样品分析流程的可靠性,控制样品提取和处理分析过程中可能带来的污染,每批样品需有一个空白对照,将1.0 L Milli-Q超纯水按照降水处理程序处理,分析空白中目标物的含量,检验处理过程中污染情况。最终试验结果均为减去空白值校正后所得结果。

200 mL正己烷:丙酮(1:1, v/v)浓缩至200 $\mu$ L,色谱分析没有发现谱峰与标准OCPs或PCBs标准谱峰重合,在GC分析时来自试剂的污染可以忽略。

### 2.3.8 检测限

本方法计算了信噪比S/N=3时,GC/ECD对被测OCPs和PCBs的检测限。OCPs中四种HCHs的检测限为0.018ng~0.049ng;三种DDTs的检测限为0.023ng~0.058ng;84种PCBs的检测限为0.084ng~1.85ng,可见本方法可以满足痕量分析的要求。

在中子通量  $7 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  的条件下,照射 15 min,计数时间为 15 min 时 NAA 的检测限为:Cl: 50ng; Br: 8ng; I: 3.5ng。NAA 分析 Cl、Br 和 I 的同时,进行  $^{24}\text{Na}$  ( $E_\gamma=2754 \text{ keV}$ ) 的测定,以检查纯化后的样品是否被无机卤素离子所污染。结果没有检测到  $^{24}\text{Na}$  的存在,表明纯化后的样品中无机卤素离子已完全除去。

### 3 降水有机卤素污染物分析

#### 3.1 前言

由于有机卤素污染物(有机氯农药(OCPs)及其代谢产物,多氯联苯(PCBs),多溴联苯(PBBs)、二噁英(PCDD/Fs)等)具有毒性大、难降解、易于在生物体内富集等特性,其环境行为一直是环境化学的研究热点,也是世界各国重点控制的污染物<sup>[1]</sup>。有机卤素的分析通常由色谱分析完成,然而,由于该类污染物有成千上万种,传统色谱分析不可能对样品中的所有有机卤素污染物进行定性和定量分析。大量研究表明,色谱分析结果在可萃取有机氯化物(EOC1)总量中所占比例很小,通常低于20%<sup>[74]</sup>,可见,其结果已不能准确反映有机卤素污染物的实际污染水平。应用可萃取有机卤素污染物(EOX)作为一个定量指标来评估环境样品中总有机卤素污染物污染状况的研究正与日俱增<sup>[75]</sup>。

中子活化分析(NAA)方法是目前唯一一种能同时定量测定有机Cl、Br和I的分析方法<sup>[74]</sup>,与美国环境保护署(EPA)所规定的测定总EOX的消解微库仑滴定法相比,NAA 具有很高的灵敏度和准确度。NAA 是基于中子核反应的一种元素分析方法,通过卤素核素的(n, γ)反应,测定放射性核素特征γ射线(<sup>38</sup>Cl, E<sub>γ</sub>=1642 keV, t<sub>1/2</sub>=37.24 min; <sup>80</sup>Br, E<sub>γ</sub>=617 keV, t<sub>1/2</sub>=17.68 min; <sup>128</sup>I, E<sub>γ</sub>=443keV, t<sub>1/2</sub>=24.99 min)的强度即可对其进行定量分析。

#### 3.2 可萃取有机碘污染物

与溴、氯相比,有机碘化合物存在寿命短,含量低,以往并没有受到人们的重视。最近研究表明,由于有机碘化合物键能小,在光解作用下,易分解出自由基碘,参与臭氧分解的反应循环,因而大气中低含量的有机碘化合物对低同温层的臭氧消耗有相当大的影响,因此研究大气中有机碘化合物的含量和来源具有一定的现实意义。

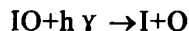
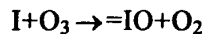


表8列出了2008年采样期间降水中EOI和EPOI的月浓度平均值。降水中EOI浓度为0.13~2.06μg/L, EPOI浓度为0.03~0.95μg/L,经浓硫酸处理后约有35%的EOI保留下来,说明降水中大部分EOI是酸不稳定化合物。

表 8 降水中 EOX 和 EPOX 浓度

Table8 Concentrations of EOX and EPOX in precipitation

|       | EOX (μg/L) |      |      | EPOX(μg/L) |       |      | (ng/L) |         |
|-------|------------|------|------|------------|-------|------|--------|---------|
|       | EOCI       | EOBr | EOI  | EPOCI      | EPOBr | EPOI | Σ OCPs | Σ PCBS  |
| 08-01 | 262.73     | 1.99 | 2.06 | 110.67     | 0.53  | 0.95 | 292.64 | 2159.47 |
| 08-03 | 10.42      | 0.30 | 0.15 | 4.87       | 0.02  | 0.04 | 11.19  | 47.92   |
| 08-04 | 29.04      | 0.25 | 0.23 | 11.97      | 0.10  | 0.05 | 31.49  | 150.59  |
| 08-05 | 9.93       | 0.13 | 0.13 | 4.61       | 0.02  | 0.03 | 11.80  | 22.04   |
| 08-06 | 19.92      | 0.23 | 0.26 | 7.19       | 0.05  | 0.05 | 20.85  | 56.99   |
| 08-07 | 10.17      | 0.11 | 0.13 | 5.55       | 0.05  | 0.06 | 16.04  | 36.15   |
| 08-08 | 18.88      | 0.41 | 0.44 | 15.22      | 0.05  | 0.03 | 17.59  | 56.89   |
| 平均值   | 51.58      | 0.49 | 0.48 | 22.87      | 0.12  | 0.17 | 57.37  | 361.44  |
| 标准偏差  | 93.37      | 0.67 | 0.70 | 38.92      | 0.18  | 0.34 | 103.97 | 793.95  |

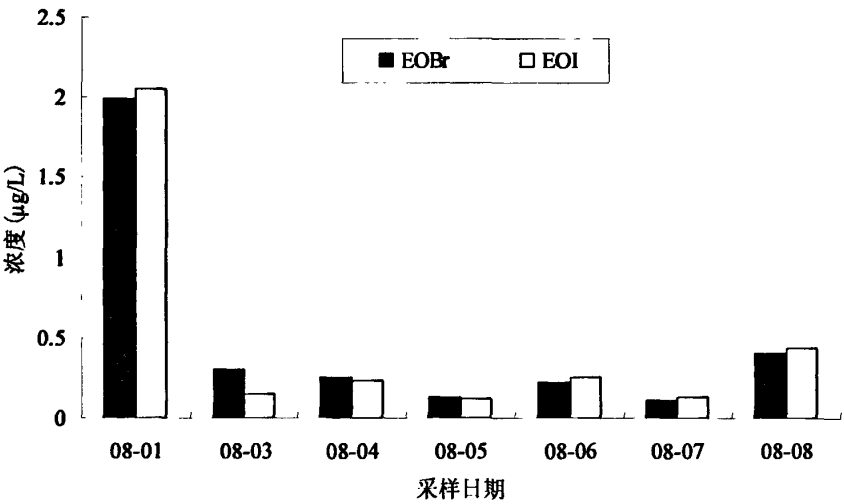


图 5 降水中 EOBr 和 EOI 的浓度

Fig5 Concentrations of EOBr and EOI in precipitation

大气中的 EOI 主要来自于海洋，其产生的机理还不是很清楚，目前研究认为可能来自于海洋生物的代谢和光化学反应，这些化合物主要由一些小分子组成如 CH<sub>3</sub>I、CH<sub>2</sub>ClI、CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 等，在大气中存在时间较短，一般约几天。EPOI 大多由人类活动产生，主要来自于燃料的燃烧，煤炭和石油燃烧释放的碘化合物，此外 CF<sub>3</sub>I 等作

为 halons 灭火器的替代品被使用，目前已经被讨论禁止使用。

从图 5 显示 EOI 随时间变化的规律，1 月份浓度特别高，可能是由于北京供暖期间，燃料燃烧产生了大量的有机碘化合物，而且冬季气候寒冷干燥，阳光照射不强，有机碘化合物不易通过光化学反应。3 月~8 月变化趋势不明显，说明 EOI 浓度不易受环境变化的影响。

### 3.3 可萃取有机溴污染物

表 8 列出了 2008 年采样期间降水中 EOBr 和 EPOBr 的月浓度平均值。降水中 EOBr 浓度为 0.11~1.99 $\mu\text{g/L}$ ，EPOBr 浓度为 0.02~0.53 $\mu\text{g/L}$ ，经浓硫酸处理后约有 24%的 EOBr 保留下来，说明降水中大部分 EOBr 是酸溶性或酸不稳定化合物。环境中的有机溴化合物来源极其复杂，主要有天然源和人为源，人为有机溴化合物主要有多溴联苯(PBBs)和多溴代二苯醚(PBDE) 等，主要作为防火阻燃剂，多应用于家用电器，计算机中的塑料，室内装潢中的泡沫塑料，地毯和布料之中。在电子垃圾的处理及城市垃圾的焚烧过程中会大量生成，但是有关此方面的报道还很少，因此要确定北京地区大气中有机溴化合物的来源还需要做进一步的研究

降水中 EOBr 浓度变化趋势如图 5 所示，1 月份浓度最大 (1.99 $\mu\text{g/L}$ )，5~7 月份浓度最低，均值约为 0.16  $\mu\text{g/L}$ (0.11~0.23  $\mu\text{g/L}$ )。这与周<sup>[78]</sup>对北京大气中 EOBr 浓度变化趋势相似，即大气中溴的浓度在冬季较高，这可能与北京冬季供暖有关，在此期间燃煤燃油的增加导致了大气中有机溴污染物浓度的增加，而燃料的燃烧正是有机溴污染物的一个重要来源。另一方面可能与夏季气温高且光照强烈，大气中有机溴化合物的光化学反应活跃而将 EOBr 分解而除去有关。6~7 月是北京市降水最为充分的月份，降水的冲刷作用减少了大气中有机溴化合物的存在。

### 3.4 可萃取有机氯污染物

表8列出了2008年采样期间降水中EOCl和EPOCl的月浓度平均值。降水中 EOCl浓度为9.93~262.73 $\mu\text{g/L}$ ，EPOCl浓度为4.61~110.67 $\mu\text{g/L}$ ，经浓硫酸处理后约有44%的EOCl保留下来。说明降水中较大部分EOCl是酸溶性或酸不稳定化合物。EPOCl主要来自各种人类活动向周围大气排放的有机氯污染物，因为天然有机氯化物大多数含有氮、氧杂原子或不饱和化学键，在与浓硫酸作用时容易质子化而被除去，EPOCl中，来自天然的EPOCl不可忽略，但所占比例有限。

由表8可以看出，已知的有机氯如：有机氯杀虫剂 $\Sigma$ OCPs (HCHs、DDTs、

Chlordanes等)、 $\Sigma$ PCBs 等含有的Cl所含有的氯仅占EOCl的0.34—0.93%，占EPOCl的2.75%左右，可见EOCl 中主要的有机氯化合物为未知成份。对鱼类和沉积物的研究也表明，鱼类样品中只有10-15%的已知氯，沉积物中约有5%的氯为已知有机氯化合物。

降水中EOCl浓度变化趋势如图6所示，1月份浓度最大为262.73  $\mu\text{g/L}$ ，其他月份浓度为：9.93-29.04 $\mu\text{g/L}$ ，没有看出明显的变化规律。

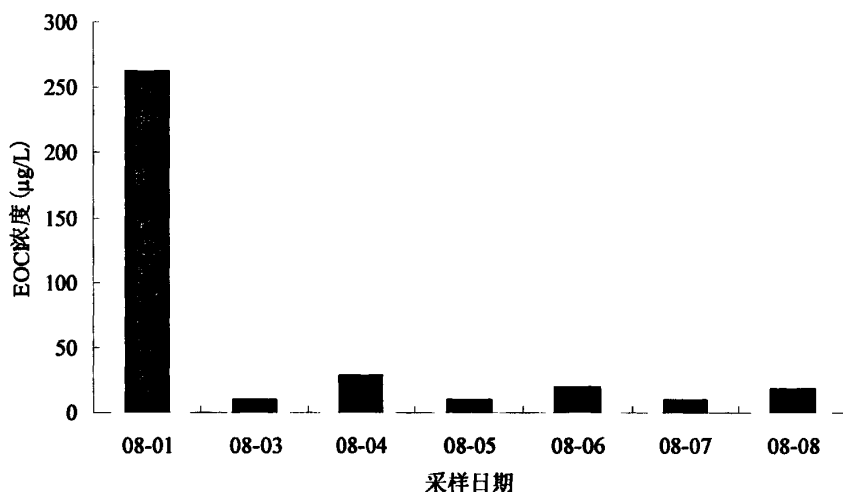


图6 降水中EOCl的浓度

Fig6 Concentration of EOCl in precipitation

### 3.5 可萃取有机卤素相互关系

降水中EOCl、EOBr和EOI含量顺序为：EOCl  $\gg$  EOBr $\approx$ EOI。EOCl在总的EOX中占到了95-98%（图7），由此可见环境EOX中，EOCl为主要污染物。熊<sup>[77]</sup>在分析上海嘉定地区降水中EOX时也得到了EOCl  $\gg$  EOBr $>$ EOI，说明北京大气环境中有机碘含量相对较高。EOCl、EOBr 和EOI 在降水中分布上的差异，可能与4方面的因素有关：

1 大气环境中有机卤素污染物主要为有机氯污染物，因为大多数人为生产和天然产生的有机卤素污染物是有机氯污染物。Laniewski等<sup>[78]</sup>在分析雨、雪样品时发现，样品中可吸附有机卤素污染物主要为有机氯污染物。Yokouchi<sup>[79]</sup>和Robert等<sup>[82]</sup>在研究大气中的有机卤素污染物的来源时发现，大气中最主要的有机卤素污

染物是人为和天然产生的氯甲烷，天然产生的氯甲烷:溴甲烷的比约为1:20。

2 人类的工业活动，如纸浆的漂白、饮用水的氯化、污水的处理以及固体垃圾的焚烧等过程产生的有机卤素污染物，主要为有机氯污染物。

3 含同样数目卤素原子的卤化物，有机氯污染物比有机溴、碘污染物更易于挥发进入大气。

4 环境中有机氯污染物可能比有机溴、碘污染物更难于降解和转化。

由图8可见，降水中EPOCl、EPOBr和EPOI含量顺序为：EPOCl >> EPOBr ≈ EPOI，比较图7和图8可以发现，它们含量大小的顺序都即Cl >> Br ≈ I，但是EPOCl/EPOX达到98%~99%，与EOCl/EOX相比有一定的增加。从图9中可分析其原因，EOX经浓硫酸处理后，有36%~80%的EOCl作为EPOCl留下来，0.07%~47%的EOBr作为EPOBr留下，0.07%~46%的EOI作为EPOI留下。由此可见，与EOBr和EOI相比，EOCl更不易被除去，对环境的污染更持久。

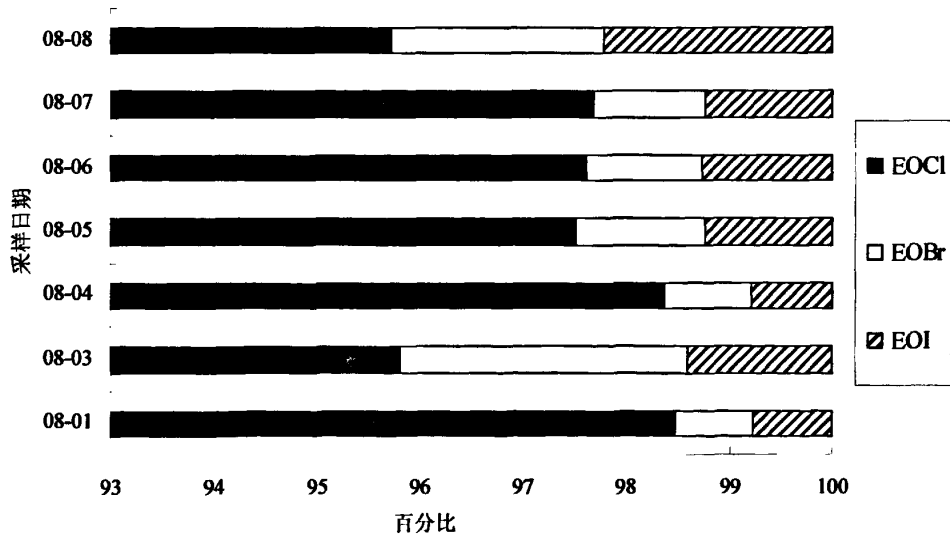


图7 降水中EOX各组分的相对含量

Fig7 Distribution of EOX in precipitation



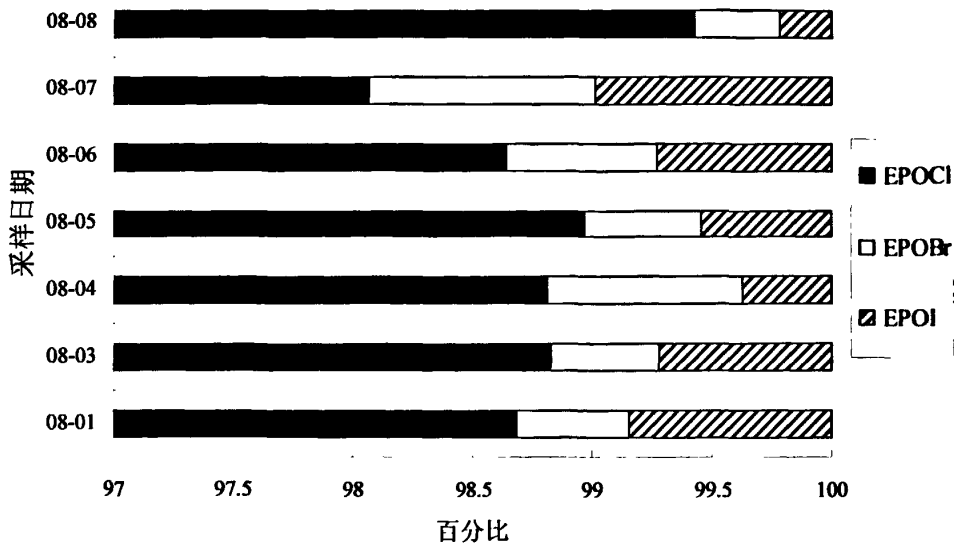


图8 降水中EPOX各组分的相对含量  
Fig8 Distribution of EPOX in precipitation

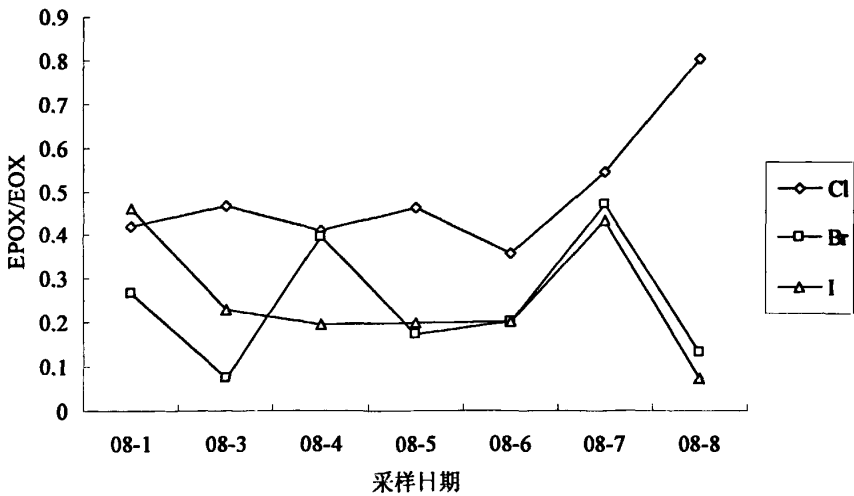


图9 降水中EPOX/EOX比值  
Fig9 Value of EPOX/EOX in precipitation

分析各有机卤素浓度之间的相互关系发现（图10），它们的相关性极强，但是并不能由此来断定它们有相似的来源，因为降水的体积是造成它们之间相关性强

的主要原因。

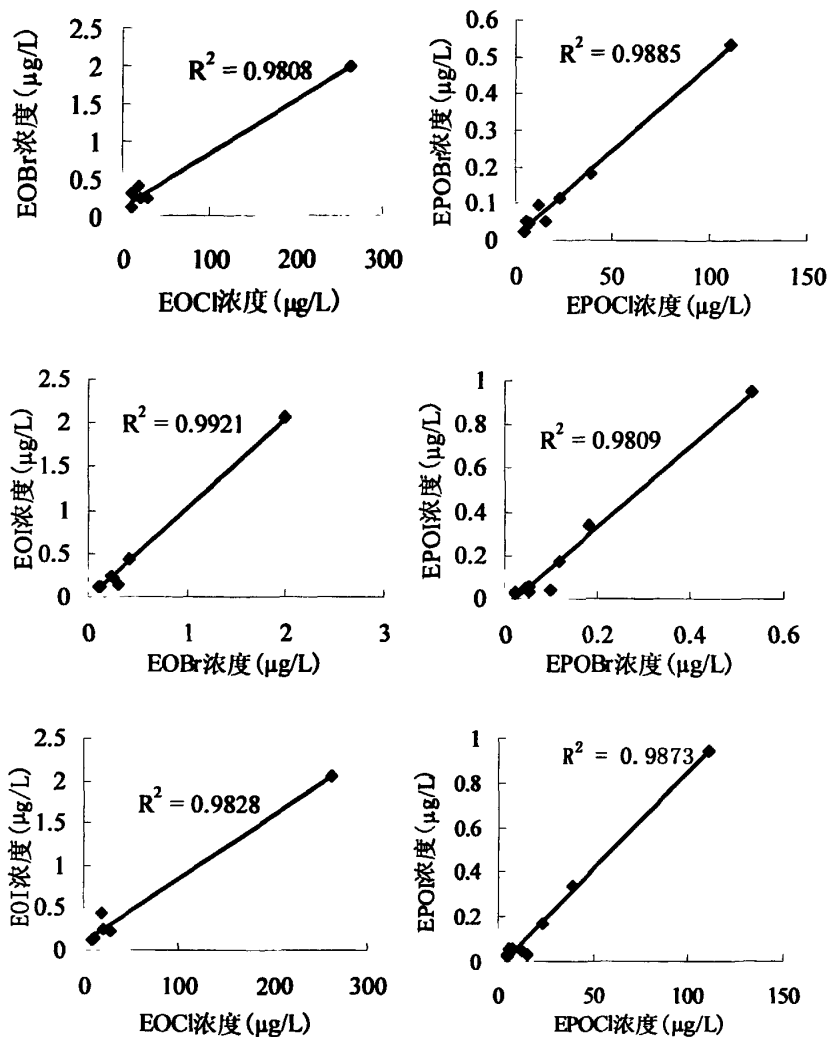


图10 降水有机卤素污染物之间的关系

Fig10 Relationship between organochlorine compounds

3.6 小结

本章分析了2008年1-8月间采集的降水样品，使用中子活化检测方法，分析了有机卤素化合物的总量，研究内容包括：EOX含量水平，变化规律；持久性可萃取有机卤素化合物（EPOX）的含量水平，变化规律；EOX和EPOX相互之间的关系。主要结果和结论如下：

1 降水中EOI、EOBr、EOCl浓度分别为0.13~2.06 $\mu\text{g/L}$ , 0.11~1.99 $\mu\text{g/L}$ , 9.93~262.73 $\mu\text{g/L}$ ; EPOI、EPOBr、EPOCl浓度分别为 0.03~0.95 $\mu\text{g/L}$ 、0.02~0.53 $\mu\text{g/L}$ 、4.61~110.67 $\mu\text{g/L}$ 。1月份EOI、EOBr、EOCl浓度均较高,可能和北京供暖期间,燃料燃烧有关。

2 EPOI、EPOBr、EPOCl分别占EOI、EOBr、EOCl的35%, 24%, 44%,可见降水中大部分EOI、EOBr、EOCl是酸不稳定或酸溶性化合物,已知有机氯污染物如(有机氯杀虫剂 $\Sigma\text{OCPs}$ (HCHs、DDTs、Chlordanes等)、 $\Sigma\text{PCBs}$ )含有的Cl仅占EOCl的0.34—0.93%,占EPOCl的2.75%左右,可见EOCl中很大部分还未知物。

3 降水中EOCl、EOBr和EOI含量顺序为:EOCl >> EOBr $\approx$ EOI,EOCl在EOX中占到了95-98%,可见在环境EOX中,EOCl为主要污染物,EOCl、EOBr和EOI三者浓度之间相互呈现显著的线性正相关。

4 降水中EPOCl、EPOBr和EPOI含量顺序为:EPOCl >> EPOBr $\approx$ EPOI,EPOCl/EPOX比例达到98%~99%,可见与EOBr和EOI相比,EOCl更不易被除去,对环境的污染更持久。

## 4 降水中有机氯污染物的种态分析

### 4.1 前言

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 一般指在环境中难降解、高毒性、有生物蓄积性并可以远距离传输的一类有毒的有机化合物。这类物质在环境中降解缓慢, 可在水体、土壤等生态系统中长期滞留; 还能以蒸汽形式存在或者吸附在大气颗粒物上, 在大气环境中作远距离迁移, 并通过所谓的“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”沉积到地球的偏远极地地区; 这类物质对生物体有神经毒性、内分泌干扰毒性, 具有明显的致癌、致畸、致突变作用, 可以沿食物链逐级放大, 对处于较高营养级的生物造成损害, 严重威胁野生动物和人类的生存、繁衍。目前全球都面临着POPs污染问题。2001年5月由各国政府签署的《斯德哥尔摩公约》中明确提出, 采取行动减少并最终淘汰12种POPs物质的生产和排放。首批列入该公约受控名单的12种POPs物质, 其中就包括多氯联苯(PCBs)及 9种有机氯杀虫剂, 包括艾氏剂(Adrin)、氯丹(Chlordane)、滴滴涕(DDT)、狄氏剂(Dieldrin)、异狄氏剂(Endrin)、七氯(Heptachlor)、毒杀芬(Toxaphene)、六氯苯(HCB)、灭蚁灵(Mirex)。

中国曾是生产和使用DDTs和六六六(HCHs)的大国, 1952-1983年中国HCHs总使用量约为 $46 \times 10^4$ 吨; DDTs的使用量为约 $27 \times 10^4$ 吨, 故中国是HCH和DDT污染最严重的国家之一, 尽管中国政府从1983年禁止使用滴滴涕、六六六(HCHs)农药, 但在多种其仍然在多种环境介质中被屡屡检出。北京地区的水体及底泥<sup>[81,82]</sup>、土壤<sup>[83,84]</sup>和大气<sup>[85,86]</sup>中都有数量可观的有机氯农药的残留。在过去的二三十间, 我国对OCPs、PCBs的研究主要集中在其在水体、沉积物、水生生物、土壤和食品中的归宿、行为及其影响, 对OCPs、PCBs在大气中的迁移转化的研究还很少。有机氯污染物是一类半挥发性有机物(SOCs), 从陆地圈进入大气, 大气成了污染物传输的一个主要途径。大气中的SOCs附着在大气气相和颗粒物相中并主要通过沉降和OH基等反应回到地球, 其中湿沉降(主要是降水和降雪)是POPs沉降的重要机制。在我国对于酸<sup>[87]</sup>, 营养元素<sup>[88]</sup>, 金属元素<sup>[89]</sup>等的湿沉降的报道已经相当多, 少数的文献<sup>[90]</sup>关于有机氯污染物的湿沉降报道, 但只是短期的研究, 不能反映出湿沉降的变化规律。本工作对北京地区湿沉降样品

(2006~2008)连续观测研究,系统分析了有机氯污染物的湿沉降情况,为进一步研究大气中有机氯污染物的迁移转化情况提供了详实的数据。

## 4.2 有机氯污染物的含量水平

### 4.2.1 有机氯农药 (OCPs) 的含量水平

本研究将 18 个月中收集到的 54 个降水样品,按月份分类,分别计算出每月的 OCPs 平均浓度,结果如表 9, 11 所示。在 2006 年 5 月到 2008 年 8 月期间,北京石景山区降水中总的 OCPs 含量范围为 8.2~292.54 ng/L。目前,中国还缺乏降水中有有机氯农药的可比数据。与国外(表 10)降水中 OCPs 的污染水平比较来看,本研究区域降水中有有机氯农药的浓度与德国降水中的污染水平相近<sup>[91]</sup>,低于法国<sup>[92]</sup>,但是却远高于波兰<sup>[93]</sup>、美国<sup>[94]</sup>、和非洲<sup>[95]</sup>等地区降水中的含量。在所有的样品中  $\alpha$ -HCH、HCB、 $\gamma$ -HCH 均可以检测到; Heptachlor、 $\gamma$ -Chlordane、Dieldrin、Aldrin 也有较高的检出率;而 p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT 检出率分别是 74%、39%、39%、50%;  $\beta$ -HCH,  $\delta$ -HCH 都没有在降水中被检测到。从检出率和含量水平两个方面来看滴滴涕、六六六是 OCPs 的主要成份,因此本文着重对这两种物质进行讨论。

表 9 降水中有有机氯农药的平均含量 (ng/L)

Table9 Average concentrations (ng/L) of OCPs in the precipitation

|                     | 最小值 | 最大值   | 算术平均值 | SD   | 检出率 (%) |
|---------------------|-----|-------|-------|------|---------|
| $\alpha$ -HCH       | 0.5 | 29.7  | 3.7   | 8.5  | 100     |
| $\gamma$ -HCH       | 1.0 | 40.2  | 5.4   | 11.3 | 100     |
| p,p'-DDE            | 0.6 | 13.4  | 3.0   | 4.0  | 74      |
| p,p'-DDD            | 0.6 | 21.4  | 4.0   | 7.2  | 39      |
| o,p'-DDT            | 0.4 | 21.7  | 4.3   | 7.4  | 39      |
| p,p'-DDT            | 0.2 | 14.1  | 4.1   | 5.0  | 50      |
| HCB                 | 1.1 | 75.9  | 8.2   | 21.7 | 100     |
| Heptachlor          | 0.7 | 7.2   | 2.3   | 2.0  | 89      |
| $\gamma$ -Chlordane | 0.4 | 25.5  | 2.7   | 7.3  | 98      |
| Aldrin              | 0.5 | 11.9  | 2.4   | 3.3  | 97      |
| $\Sigma$ OCPs       | 8.2 | 292.6 | 44.2  | 82.8 |         |

表10 不同地区降水中OCPs残留量对比

Table10 Comparison of concentration of OCPs in precipitation in different regions

| 采样地点                     | 时间             | 含量 (ng/L) | 文献   |
|--------------------------|----------------|-----------|------|
| 德国, Schauinsland         | 1990.6-1991.8  | 320       | [93] |
| 法国, Colmar               | 1991.12-1993.2 | 1440.5    | [94] |
| 波兰, the Gdańsk region    | 1998           | 2.25      | [95] |
| 美国, Texas                | 1995.2-1996.8  | 1.3       | [96] |
| 南非, the Lake Malawi Area | 1997.2-1998.5  | 1.3       | [97] |

### 1 六六六 (Hexacyclohexanes, HCHs)。

由表 9, 11 可见, 北京降水中 $\Sigma\text{HCHs}$  ( $\Sigma\text{HCHs}=\alpha\text{-HCH}+\gamma\text{-HCH}$ ) 的浓度范围为: 1.5~69.9 ng/L, 算术平均浓度为:  $9.1\pm15.7$  ng/L。在所分析的农药中, HCHs 约占 21%, 可见 HCH 是我国大气中主要的有机氯农药污染物之一, 这也与 HCHs 在我国生产及使用量大的事实相符合<sup>[96]</sup>。2008 年 1 月降水中 $\Sigma\text{HCHs}$  的浓度最高 (69.9 ng/L) 约是最低浓度 (2007 年 7 月, 1.5ng/L) 的 50 倍。降水中只检测出  $\alpha$ -和  $\gamma$ -HCH, 因为我国所使用的 HCHs 主要为商用农药 (56-67% 的为  $\alpha$ -和  $\gamma$ -HCH), 而且在 1983 年禁用以后, 在个别地区使用过  $\gamma$ -HCH 的纯品, 即林丹<sup>[97]</sup>。北京降水中 HCHs 浓度为  $9.1\pm15.7$  ng/L, 从表 12 中可以看出, 同 2005 上海<sup>[98]</sup>和本世纪初波兰<sup>[99]</sup>的降水分析结果相近, 稍低于 2005 年印度的含量水平<sup>[100]</sup>, 远低于上世纪 80 年代至本世纪初新西兰的含量水平<sup>[101]</sup>, 但高于上世纪 90 年代至本世纪初北美大湖地区<sup>[102]</sup>和加拿大<sup>[103]</sup>的含量水平。

表 11 降水中 OCPs 的月浓度 (ng/L)

Table9 Monthly concentration (ng/L) of OCPs in precipitation

|       | $\alpha$ -HCH         | $\gamma$ -HCH | $\Sigma$ HCHs | p,p'-DDE | p,p'-DDD | o,p'-DDT | p,p'-DDT  | $\Sigma$ DDTs | HCB       | Heptachlor | Aldrin   | $\gamma$ -Chlordane |
|-------|-----------------------|---------------|---------------|----------|----------|----------|-----------|---------------|-----------|------------|----------|---------------------|
| 06-5  | 9.2 <sup>a</sup>      | 10            | 19.1          | 6.2      | 10.1     | 9.2      | 14.1      | 39.5          | 11.1      | 7.2        | 5        | 3.3                 |
| range | 2.7-62.6 <sup>b</sup> | 6.0-143.7     | 8.8-206.4     | 3.8-97.9 | nd-186.6 | nd-22.1  | 8.1-180.8 | 24.0-465.4    | 7.1-163.9 | 4.4-117.4  | 3.2-76.1 | 2.2-52.1            |
| 06-6  | 2.7                   | 6.3           | 9             | 2.8      | 5.5      | 5.1      | 6.2       | 19.6          | 4         | 4.3        | 3.2      | 2.1                 |
| range | nd-34.3               | nd-99.1       | 6.2-22.3      | nd-13.3  | nd-26.9  | nd-24.6  | nd-34.3   | nd-99.1       | 4.8-16.5  | 2.6-12.5   | 2.2-9.0  | 1.5-5.9             |
| 06-7  | 2.6                   | 5.7           | 8.3           | 3.5      | 4        | 5.5      | 5.7       | 18.7          | 6.5       | 3.8        | 2.9      | 1.8                 |
| range | 1.5-4.6               | 2.1-11.3      | 3.6-15.9      | 2.4-7.7  | nd-18.2  | nd-17.3  | nd-16.0   | 3.6-59.2      | 3.8-12.8  | 1.3-7.1    | 1.9-5.4  | 0.7-3.7             |
| 06-8  | 1.9                   | 3.6           | 5.6           | 2.5      | 2.3      | 1.6      | 3.9       | 10.2          | 4.2       | 2.8        | 3        | 1.6                 |
| range | 1.5-2.6               | 2.6-5.3       | 4.5-7.3       | 2.0-3.1  | nd-5.4   | nd-3.4   | 2.6-5.4   | 7.8-13.9      | 2.6-6.2   | 2.5-3.3    | 1.5-3.5  | 1.1-2.6             |
| 07-5  | 2                     | 4.5           | 6.6           | 2.9      | nd       | nd       | nd        | 2.9           | 5.2       | 3.5        | 2.3      | 1.6                 |
| range | 1.5-2.2               | 2.1-4.7       | 3.6-6.6       | nd-3.0   | nd       | nd       | nd        | nd-3.0        | 2.6-5.3   | 1.3-3.7    | 2.2-2.3  | 0.7-1.7             |
| 07-6  | 0.8                   | 1.7           | 2.5           | 0.7      | 0.6      | 0.7      | 1.3       | 3.3           | 1.3       | 0.7        | 0.6      | 0.4                 |
| range | 0.7-0.8               | 1.6-1.9       | 2.4-2.8       | 0.5-1.0  | nd-2.0   | nd-2.1   | 0.9-2.1   | 1.5-7.2       | 1.1-1.8   | 0.6-1.0    | 0.5-0.8  | 0.3-0.5             |
| 07-7  | 0.5                   | 1.1           | 1.5           | 0.6      | nd       | 0.4      | nd        | 1             | 1.1       | 0.7        | 0.8      | 0.4                 |
| range | 0.4-1.9               | 0.9-4.7       | 1.3-6.6       | 0.5-2.9  | nd       | nd-0.9   | nd        | 1.5-2.9       | 0.8-4.8   | 0.7-2.8    | 0.4-2.6  | 0.4-1.7             |
| 07-8  | 2                     | 4.4           | 6.4           | 2.7      | nd       | nd       | nd        | 2.7           | 5.3       | 3.3        | 2.2      | 1.6                 |
| 07-9  | 0.9                   | 2             | 3             | 1        | 0.6      | 0.6      | 0.6       | 2.8           | 1.8       | 1.1        | 0.9      | 0.6                 |

表 11 (续)

| range | 0.6-4.8   | 1.7-11.9  | 2.4-16.7   | 0.8-7.8 | nd-14.6 | nd-13.3 | nd-13.9 | 0.8-49.6  | 1.5-13.4   | 0.9-7.7  |
|-------|-----------|-----------|------------|---------|---------|---------|---------|-----------|------------|----------|
| 07-10 | 0.5       | 1         | 1.5        | 0.6     | 0.6     | nd      | 1.1     | 2.3       | 1.1        | 0.8      |
| range | 0.5-0.5   | 0.9-1.1   | 1.4-1.6    | 0.6-0.7 | nd-1.0  | nd      | 1.1-1.2 | 1.8-2.7   | 1.0-1.2    | 0.7-0.8  |
| 07-11 | 1.4       | 4.1       | 5.5        | nd      | nd      | nd      | nd      | nd        | 2.3        | 2.4      |
| 08-1  | 29.7      | 40.2      | 69.9       | 13.4    | 21.4    | 21.7    | 10.8    | 67.3      | 75.9       | nd       |
| range | 25.9-44.6 | 37.1-56.9 | 22.6-127.1 | nd-40.4 | nd-37.1 | nd-37.6 | nd-32.7 | 63.1-74.1 | 67.2-112.2 | nd       |
| 08-3  | 1.2       | 1.4       | 2.6        | nd      | 0.8     | nd      | nd      | 0.8       | 2.8        | 1.3      |
| range | 1.0-2.0   | 1.3-2.1   | 2.8-4.4    | nd      | nd-1.4  | nd      | nd      | nd-1.4    | 2.4-4.7    | 1.3-1.8  |
| 08-4  | 2.4       | 3         | 5.4        | 2.9     | 1.5     | 1.6     | 1.3     | 7.3       | 6          | 1.3      |
| range | 2.2-3.0   | 2.8-3.5   | 4.9-7.2    | 2.5-4.1 | nd-3.2  | nd-3.3  | 1.2-1.6 | 4.1-11.9  | 5.7-7.2    | nd-2.6   |
| 08-5  | 1.3       | 1.6       | 2.8        | 1       | 0.6     | 0.6     | 0.2     | 2.3       | 3.1        | 0.9      |
| range | 1.2-1.8   | 1.7-2.2   | 1.8-5.3    | nd-1.5  | nd-1.9  | nd-1.9  | nd-1.6  | 1.0-3.7   | 2.2-4.2    | 1.3-2.4  |
| 08-6  | 2.4       | 2.8       | 5.2        | 1.1     | nd      | 0.4     | 0.3     | 1.8       | 5.6        | 2.7      |
| range | 1.2-8.4   | 1.4-9.5   | 3.7-21.2   | nd-6.9  | nd-7.1  | nd-1.5  | nd      | nd-7.1    | 2.9-21.1   | nd-9.0   |
| 08-7  | 2.3       | 2.3       | 4.6        | nd      | 0.7     | nd      | nd      | 0.7       | 5          | 1        |
| range | 1.4-13.3  | 2.1-11.5  | 5.2-34.8   | nd      | 0-1.3   | nd      | nd      | nd-1.3    | 3.6-25.2   | 1.6-10.1 |
| 08-8  | 2.5       | 2.2       | 4.7        | nd      | nd      | nd      | nd      | nd        | 4.8        | 1.9      |

a.平均值; b.浓度范围; nd.未检测到



表 12 不同国家降水中 DDT 和 HCH 的浓度

Table12 Concentration of DDT and HCH in precipitation in different countries

| 采样地点                | 时间            | 浓度 (ng/L)   |           | 文献    |
|---------------------|---------------|-------------|-----------|-------|
|                     |               | HCHs        | DDTs      |       |
| 新西兰                 | 1980~2002     | 20~2800     |           | [101] |
| 印度, Lucknow         | 2005          | 23.48±49.02 | 0.53±1.42 | [100] |
| 中国, 上海              | 2005          | 5.53        | 0.49      | [98]  |
| 加拿大, Québec         | 1994.6~1995.6 | 1.58~2.79   | 0.03~1.4  | [103] |
| 北美, the Great Lakes | 1997~2002     | 1.21        | 0.25      | [102] |
| 波兰, Tricity         | 1998~2000     | 1~12        | 3~22      | [99]  |

## 2 滴滴涕 (DDTs)。

在 1983 年禁用有机氯农药前, 我国生产和使用了约 40 多万吨的<sup>[98]</sup>, 从表 9, 11 可知, 北京降水中 $\Sigma$ DDTs 平均浓度为  $10.2 \pm 16.9$  ng/L, 与上世纪末波兰<sup>[101]</sup>相接近。2006 年北京降水中 $\Sigma$ DDTs 浓度为  $22.0 \pm 12.4$  ng/L, 2007、2008 年分别为  $2.1 \pm 1.2$  ng/L、 $6.0 \pm 26.5$  ng/L 可见浓度有了明显的降低, 环境中 DDTs 及其代谢产物的污染有了一定程度的改善, 但和其他地区相比 (表 12), 北京降水浓度明显高于 2005 年的上海<sup>[98]</sup>, 是本世纪的印度<sup>[100]</sup>和本世纪末的北美<sup>[102]</sup>的几十倍, 甚至是上世纪末加拿大<sup>[103]</sup>的上百倍。可见北京降水中 DDT 的含量水平处于较高的水平。

## 3 其他有机氯农药。

氯丹 (Chlordanes) 与七氯 (Heptachlor)。氯丹是一种广谱、触杀性杀虫剂, 目前我国主要用于杀灭白蚁, 七氯是环戊二烯类杀虫剂, 1946 年从氯丹中分离出来, 主要用于杀死白蚁, 蚂蚁, 和保护种子不受土壤中害虫破坏。商用氯丹农药由 29 种异构体组成, 从表 9 和 11 知, 本实验只测定了两种主要的异构  $\alpha$ -chlordane 和  $\gamma$ -chlordane。在所有样品中,  $\alpha$ -chlordane 低于检测限,  $\gamma$ -chlordane 和七氯的浓度范围分别为 0.4~25.5 ng/L 和 0.7~7.2 ng/L。

六氯苯 (HCB)。六氯苯具有很强的环境持久性、毒性和生物富集性, 易挥发而使得其在大气中可作长距离迁移。在我国 HCB 主要用于化学工业, 如五氯酚, 我国五氯酚钠的生产量约为世界产量的  $1/5$ <sup>[4]</sup>, 主要用于杀灭血吸虫疫区的田螺, 而且也是工业氯化过程中的副产物, HCB 在

环境中的浓度可以反映该地区的化学工业发展状况。从表 9, 11 知, 本实验中 HCB 浓度为  $8.2 \pm 21.7$  ng/L 仅次于  $\Sigma$ HCHs ( $9.1 \pm 19.8$  ng/L) 和  $\Sigma$ DDTs ( $15.4 \pm 23.6$  ng/L), 说明大气环境中 HCB 的污染较为严重。

艾氏剂 (Aldrin)。Aldrin 用于杀棉花, 谷物中害虫, 也用于杀白蚁。从表 9, 11 知, 降水中 Aldrin 浓度为  $2.4 \pm 3.3$  ng/L, 在我国 Aldrin 并未大规模生产, 检测出 Aldrin 可能与其长距离迁移有关。

#### 4.2.2 多氯联苯 (PCBs) 含量水平

PCBs 是一类苯环上碳原子连接的氢原子被氯不同程度取代的联苯化合物, 由于其具有良好的化学惰性、抗热性、不可燃性、绝缘性和高介电常数等优点, 曾被广泛应用于电子工业、塑料工业、化工和印刷等领域。

1968 年日本的“米糠油”事件使全世界知道 PCBs 是难降解的有机物, 随后的大量研究表明, PCBs 在环境中极其稳定, 自然界自净化能力低, 一旦进入环境, 很难清除, 会影响几代人的健康, 其还能通过食物链进行逐级浓缩, 并对生物体产生影响, 同时其在环境中能做长距离迁移, 从而造成“全球性环境污染”。从北极的海豹到南极的苔藓, 从西藏的高山雪水到海洋沉积物, 都能检测到 PCBs 的存在。

PCBs 的商业生产始于上世纪 30 年代, 到 1980 年, 世界大多数国家禁止生产, 全世界累计生产了 100 多万吨, Miller<sup>[104]</sup>统计美国 PCBs 的去向时发现, 美国所生产的 PCBs 中约有 10.7% 进入了环境, 21.4% 在垃圾填埋厂被深埋, 约有 50% 仍在使用, 可见 PCBs 的污染及潜在污染源还很多。我国于 1965 年开始生产 PCBs, 到 1980 年禁止, 累计生产了约 1 万吨。其中 1000 吨作为油

漆添加剂, 作为开放性使用进入环境; 9000 吨用于电力变压器和电容器, 为封闭性使用, 目前大多数已废弃<sup>[105]</sup>。在研究我国各大水系沉积物中 PCBs 的污染时发现, 我国大部分河流沉积物中 PCBs 的含量在  $0.8 \sim 7.1$  ng/g<sup>[106]</sup>, 可见我国大部分河流中 PCBs 的污染较轻, 但是一些城市区段, 如黄浦江、钱塘江等沉降物中 PCBs 的含量达 19.9 和 12.8 ng/g<sup>[106]</sup>, 可见我国城市地区及一些典型地区 PCBs 的污染较为严重, 岳舜璘在分析上海自来水时发现 PCBs 含量在  $1.3 \sim 2.8$  ng/L, 远远高于健康评价标准 ( $0.72$  ng/L)<sup>[107]</sup>, 这表明我国 PCBs 在部分地区的污染已达到相当严重的程度。

表 13 降水中 PCBs 浓度(ng/L)

Table13 Concentration of PCBs in precipitation

| IUPAC 编号 <sup>a</sup> | 最大值    | 最小值  | 平均值   | IUPAC 编号 | 最大值   | 最小值 | 平均值  |
|-----------------------|--------|------|-------|----------|-------|-----|------|
| 4/10 <sup>b</sup>     | 33.07  | 0.29 | 4.6   | 83       | 13.29 | 0   | 1.97 |
| 7/9                   | 19.73  | 0.55 | 4.53  | 97       | 15.56 | 0   | 2.14 |
| 6                     | 67.96  | 0    | 8.78  | 87       | 61.01 | 0.4 | 6.65 |
| 5/8                   | 77.09  | 0.91 | 10.6  | 81       | 16.69 | 0   | 3.14 |
| 15                    | 36.79  | 0    | 4.26  | 85       | 13.81 | 0   | 1.31 |
| 12/18                 | 110.66 | 0    | 17.6  | 110      | 21.2  | 0   | 3.83 |
| 13/17                 | 63.9   | 1.2  | 11.52 | 77       | 19.86 | 0   | 3.15 |
| 19                    | 16.22  | 0    | 2     | 123      | 2.23  | 0   | 0.18 |
| 16/32                 | 42.55  | 0    | 7.28  | 118      | 15.41 | 0   | 3.06 |
| 26                    | 98.43  | 1.04 | 10.75 | 11/131   | 29.73 | 0   | 3.12 |
| 31/28                 | 181.43 | 1.34 | 26.35 | 105      | 30.31 | 0   | 4.53 |
| 22                    | 71.53  | 0    | 12.14 | 126      | 32.24 | 0   | 2.93 |
| 33                    | 137.72 | 0    | 14.21 | 128      | 11.16 | 0   | 1.98 |
| 37                    | 60.8   | 0    | 7.72  | 135      | 27.82 | 0   | 3.96 |
| 53                    | 138.79 | 1.05 | 44.53 | 144      | 11.19 | 0   | 0.94 |
| 46                    | 64.31  | 0    | 7.56  | 149      | 47.07 | 0   | 3.82 |
| 52                    | 57.78  | 0    | 9.27  | 153      | 12.48 | 0   | 2.55 |
| 40                    | 93.05  | 0.41 | 10.31 | 132      | 12.85 | 0   | 2.08 |
| 48/47                 | 21.38  | 0    | 3.49  | 163      | 13.79 | 0   | 2.76 |
| 44                    | 48.51  | 0    | 6.56  | 138      | 15.55 | 0   | 2.57 |
| 42                    | 36.61  | 0    | 5.16  | 156      | 18.41 | 0   | 2.75 |
| 71                    | 23.71  | 0    | 3.16  | 169      | 31.02 | 0   | 2.71 |
| 64/41                 | 20.97  | 0    | 3.14  | 167      | 12.87 | 0   | 1.78 |
| 74                    | 98.77  | 0    | 10.07 | 174      | 24.64 | 0   | 3.83 |
| 70                    | 29.6   | 0    | 3.35  | 171      | 13.87 | 0   | 2.71 |
| 76                    | 44.47  | 0    | 8.45  | 172      | 15.61 | 0   | 1.43 |
| 66                    | 54.01  | 0    | 5.75  | 180      | 19.63 | 0   | 2.35 |
| 56                    | 43.57  | 0    | 6.64  | 170/190  | 35.26 | 0   | 2.34 |

表 13 (续)

| IUPAC 编号 <sup>a</sup> | 最大值   | 最小值 | 平均值  | IUPAC 编号 | 最大值   | 最小值 | 平均值  |
|-----------------------|-------|-----|------|----------|-------|-----|------|
| 60/92                 | 20.66 | 0   | 3.33 | 202      | 13.12 | 0   | 2.63 |
| 80/101                | 22.22 | 0   | 3.73 | 199      | 90.4  | 0   | 6.57 |
| 95                    | 12.93 | 0   | 1.86 | 200      | 19.11 | 0   | 1.98 |
| 91                    | 57.3  | 0   | 6.23 | 194      | 25.43 | 0   | 2.79 |
| 100                   | 28.37 | 0   | 4.66 | 205      | 16.26 | 0   | 2.07 |
| 84                    | 15.21 | 0   | 2.3  | 207      | 53.89 | 0   | 4.29 |
| 99                    | 24.4  | 0   | 3.99 | 206      | 18.11 | 0   | 2.21 |
| 119                   | 22.57 | 0   | 3.03 |          |       |     |      |

注: a. 图中 PCBs 编号根据在色谱图中出峰顺序先后排列, b. 4/10 表示 PCB-4 和 PCB-5 色谱峰重合。

本实验分析了降水中 PCBs (IUPAC 编号: 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 26, 28, 31, 32, 33, 37, 40, 41, 42, 44, 46, 47, 48, 52, 53, 56, 60, 64, 66, 70, 71, 74, 76, 77, 80, 81, 83, 84, 85, 87, 91, 92, 95, 97, 99, 100, 101, 105, 110, 114, 118, 119, 123, 126, 128, 131, 132, 135, 138, 144, 149, 153, 156, 163, 167, 169, 170, 171, 172, 174, 180, 190, 194, 199, 200, 202, 205, 206, 207) 共 84 种。如表 13 所示, 2006 年 5 月~2008 年 8 月, 降水中 $\Sigma$ PCBs 的浓度在最大值出现在 2008 年 1 月为 (2159.47 ng/L), 2008 年 8 月出现最小值(22.04 ng/L)。我们实验所得数据浓度远高于上海<sup>[77]</sup>, 可能是因为检测 PCBs 的数量不同, 本实验检测 PCBs 数是其三倍, 北京降水量小于上海, 空气中的颗粒物含量较高, 这可能也是导致降水中 PCBs 浓度较高的原因。和国外相比, 本实验数据高于瑞典南部地区(1.18~81.4 ng/L)<sup>[108]</sup>和瑞士(<0.11~403 ng/L)<sup>[109]</sup>, 表明北京地区 PCBs 的污染较为严重。

#### 4.3 有机氯污染物的组成特征及来源分析

大多数的 OCPs 已经在我国禁止了很多年, 但是在降水和大气中一直都可以发现, 这些农药的来源在那里呢? 是从过去残留在水体, 土壤或植物中散发出来的, 还是其他还在使用它们的国家迁移过来, 或者是有些地

区在非法使用呢？回答“新”，“旧”污染源的问题在今天特别重要。本文通过分析 DDTs, HCHs 和 PCBs 异构体反映这些方面的情况。

4.3.1 六六六，滴滴涕组成特征及来源分析

六六六中不同异构体在环境中的降解速率不同，不同的商业产品中各异构体的比值也存在着差异，因此  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH 的比值通常用来判断六六六的来源及使用历史状况<sup>[110]</sup>。在我国使用的商用 HCH 通常含有 65~70% 的  $\alpha$ -HCH，7~10% 的  $\beta$ -HCH，6~10 % 的  $\gamma$ -HCH 和其它几种异构体，商用产品中  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH 的比值在 3~7 之间。如图 11 所示，降水中  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH 的比值范围为 0.33~1.15，说明在 1983 年商用产品 HCHs 禁止使用后，曾有  $\gamma$ -HCH 的非法使用。从 2006.06 至 2008.06， $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH 的平均值在约为 0.6，有逐渐增加的趋势，这可能与近几年中  $\gamma$ -HCH 的使用得到有效的控制有关，同时还有报道，在大气的长距离传输过程中  $\gamma$ -HCH 可通过光化学反应转化成  $\alpha$ -HCH，但此结果还有待于验证<sup>[111]</sup>。

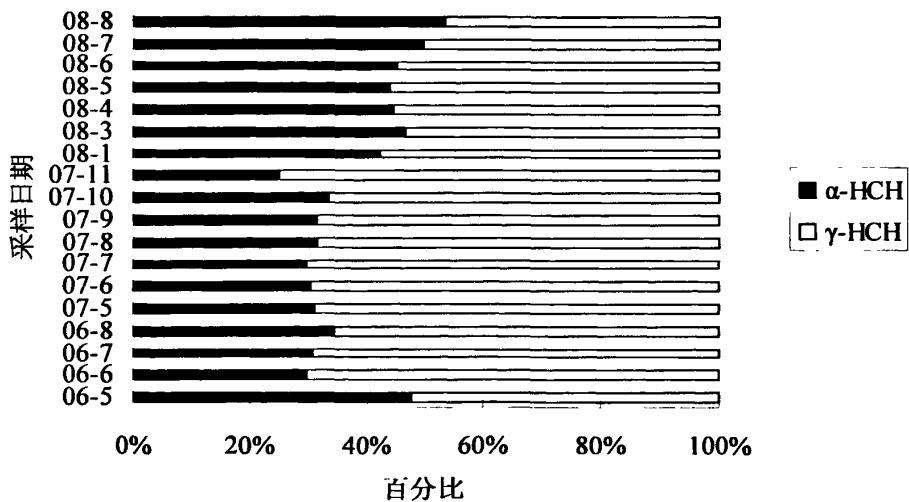


图 11 降水中 HCHs 各异构体所占比例

Fig11 Distribution of HCHs isomers in precipitation

DDE+DDD/DDT 的比值通常用来检测环境中是否新近有 DDT 的输入，因为 DDT 在环境中的浓度随时间而降低<sup>[112]</sup>，但其主要代谢产物 DDE 及 DDD 的相对含量会不断增加。据有关部门提供的数据表明，北京地区

上世纪 80 年代每年大约使用该农药 50-90 吨, 进入 90 年代, 使用量存在明显差异, 其中 1992 年和 1995 年分别使用了 52 吨和 76 吨, 2000 年使用了三氯杀螨醇 3-4 吨, 三氯杀螨醇中含有 3.5~10.8% 的 DDT, 京区三氯杀螨醇的使用使得母乳中的 DDT 的含量也有所回升<sup>[113]</sup>, 但在偏远山区, 只检测到 DDE, 而且其浓度仅极小。北京降水中 DDE+DDD/DDT 的比值见图 12, 平均值为 1.17 这和 Xu<sup>[114]</sup>等 2002 年分析北京松针中 DDT 含量 ( $\text{DDE}+\text{DDD}/\text{DDT} \leq 0.4$ ) 相比, 增大了很多, 说明环境中“旧”的 DDT 含量正在减小。

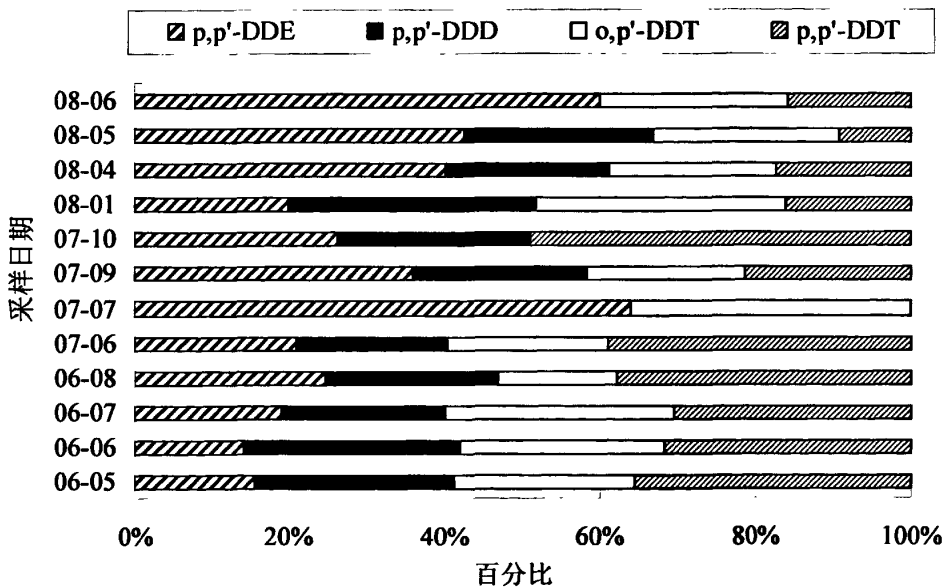


图 12 降水中 DDT 各异构体所占比例

Fig12 Distribution of DDT isomers in precipitation

#### 4.3.2 多氯联苯组成特征及来源分析

按照苯环上取代的氯原子个数将所测 PCBs 分类, 可分为二氯, 三氯, 四氯, 五氯, 六氯, 七氯, 八氯, 九氯和十氯取代物, 本文计算了每一类取代物的质量浓度在被测 PCBs 总浓度中的比值, 为了更清晰地了解 PCBs 中异构体的浓度分布, 在图 13 中分别列出了各 PCB 异构体的浓度分布。

从图 13 中可以看出二氯和四氯所占比例最大, 平均为 24% 和 36%, 二氯、三氯、四氯和五氯取代 PCBs 占约为 90%。李欣年等<sup>[77]</sup>对上海市降

水的研究表明, 降水中三氯、四氯和五氯取代物占比例高达 43%~96%, 可见降水中低氯是主要成份。以下从两个方面解释上述结果的可能的原因: 首先从大气中 PCBs 的沉降过程分析: 北京地区大气中 PCBs 同系物分布规律的研究结果显示<sup>[76]</sup>, 在颗粒物中二至五氯代 PCBs 占 79%, 气相中该比例高达 85%, 而 PCBs 湿沉降主要靠颗粒物中 PCBs 的沉降, 而且降水对气相 PCBs 的清除时, 低氯 PCBs 在降水中的溶解度比高氯 PCBs 大, 更容易富集在降水中; 其次从环境中 PCBs 来源分析: 国产变压器油中异构体分布特征分析得到二至四氯 PCBs 含量占 96%, 而含 PCBs 变压器油的泄漏是环境中 PCBs 的主要来源之一。

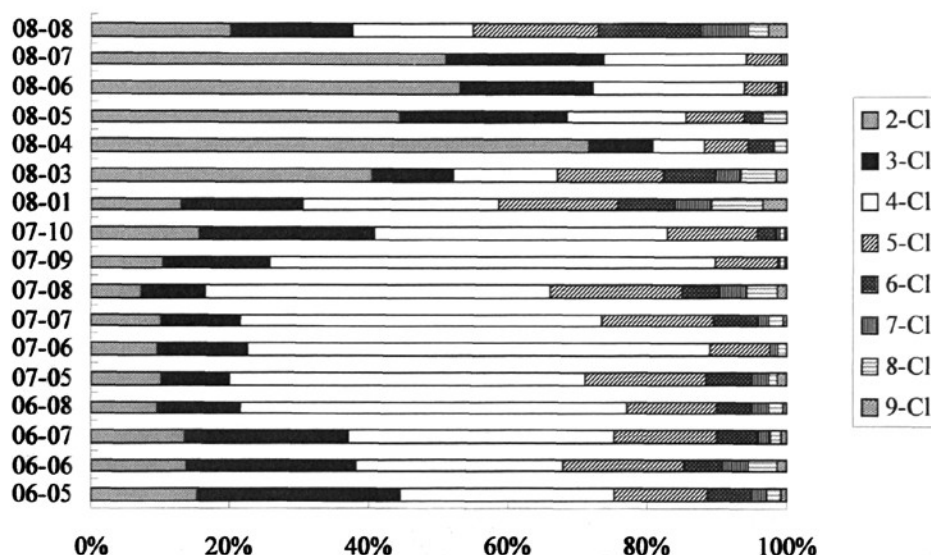


图 13 降水样品中 PCBs 同系物的分布

Fig13 PCBs congeners' distribution in precipitation samples

#### 4.4 有机氯污染浓度随时间变化规律

2006, 2007, 2008 年 DDTs, HCHs, PCBs 的浓度变化如图 14, 15 所示, 三年月平均浓度 DDTs 分别为 22.0 ng/L, 2.1 ng/L, 1.8 ng/L, HCHs 分别为 10.5 ng/L, 3.8 ng/L, 3.6 ng/L; PCBs 分别为 810.59 ng/L, 143.75 ng/L, 61.8 ng/L。可见每年降水中有有机氯污染物的平均含量都有了显著的降低。三种物质的变化规律非常的相似, 其原因可能是降水体积和浓度有

较强的负相关性（在下一节，浓度和降雨量的关系中给予说明）。2008 年一月份，降水中的污染物浓度异常的高，原因是一月份采集的降雪样品，在之前有人研究也发现<sup>[115]</sup>，降雪样品中有机氯污染物的浓度处于较高水平，由于下降的雪片具有较大的表面积，因而它对大气中物质的清除效率要高，而且与降雨相比，降雪是大气气相中污染物的迁移效率更高的媒介<sup>[116]</sup>。比较三年的情况可以看出 DDTs, HCHs, PCBs 没有明显的季节性的变化。

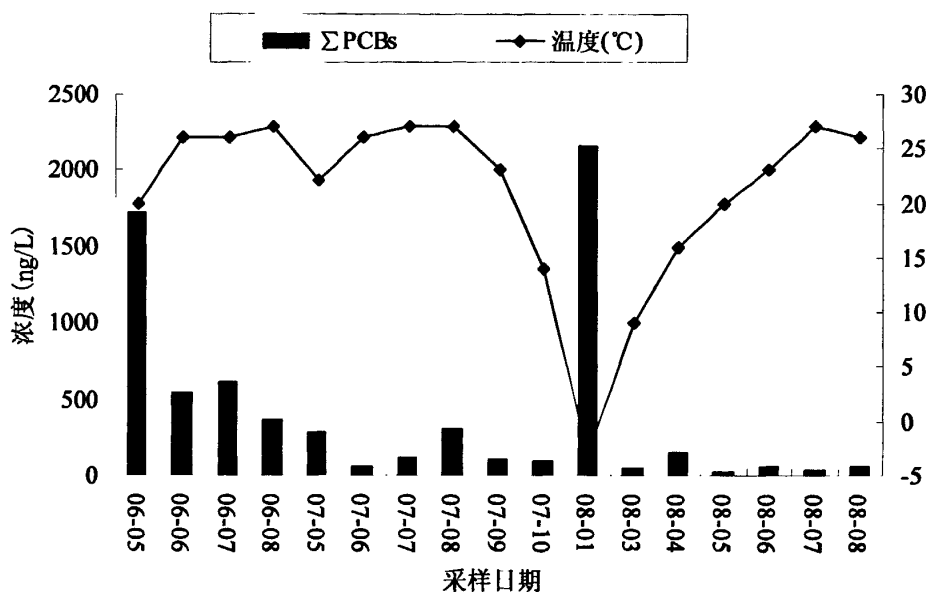


图 14  $\Sigma$ PCBs 浓度的随时间和温度变化情况

Fig14 Temporal and temperature tends of Concentration of  $\Sigma$ PCBs



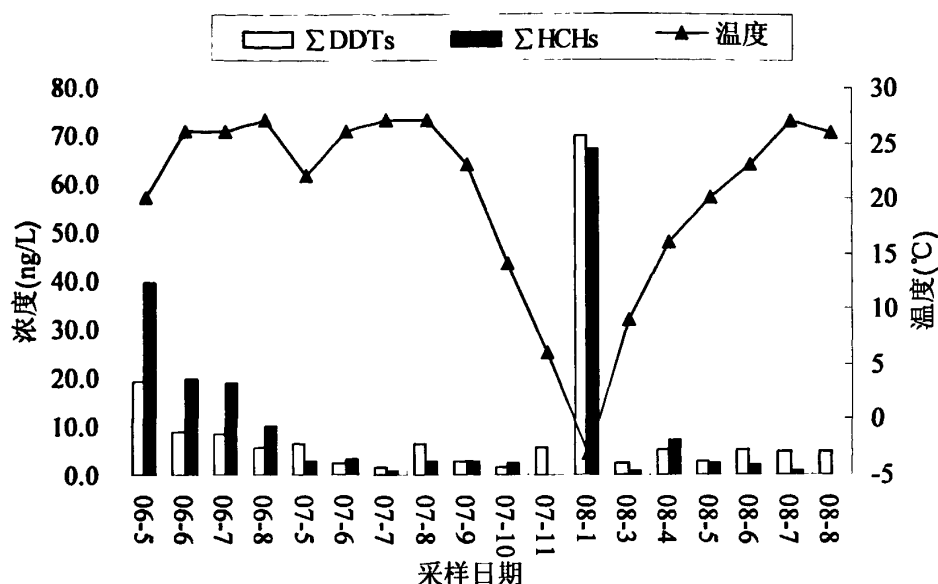


图 15  $\Sigma$ DDTs 和  $\Sigma$ HCHs 浓度的随时间和温度变化情况

Fig15 Temporal and temperature tends of Concentration of  $\Sigma$ PCBs

通过分析  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 和 (DDD+DDE)/DDT 的值 (图 16) 可以发现:  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 在 2006 年 5~6 月下降比例较大, 说明在这期间该地区可能存在这林丹的使用, 从 2006 年 6 月到 2008 年 8 月期间比值稳定增加, 表明环境中新的林丹使用可能已经停止。2007 年 7~10 月, (DDD+DDE)/DDT 有一个比较大的降低, 说明该期间可能有三氯杀螨醇的输入, 调查表明城区绿化时曾使用该农药, 是大气中 DDT 的新来源。(DDD+DDE)/DDT, 总体来说比值呈增加的趋势, “旧”的 DDT 在分解速度要大于“新”的 DDT 的输入量。

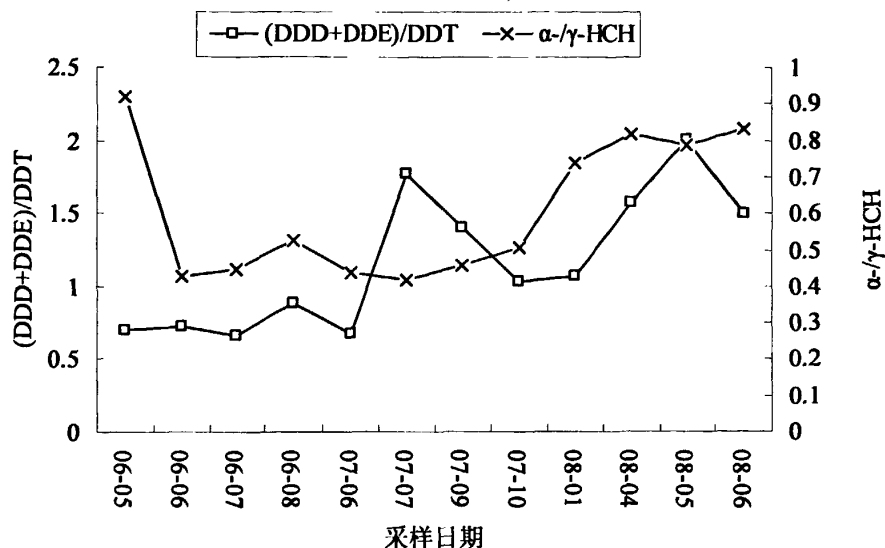


图 16 2005-2008 降水中 HCH 和 DDT 各异构体的比值变化情况

Fig16 Trend of the ratio of DDT and HCH isomers in precipitation during 2005 and 2008

#### 4.5 影响有机氯污染物浓度变化的气象因素

大气中半挥发性物质的湿沉降与空气中物质浓度和组成结构有关，但是不管大气中浓度是否稳定，湿沉降很明显地受气象条件的影响，经分析，本文选择了二个（温度和降雨体积）与降水中有有机氯污染物浓度相关性较为显著气象条件的进行讨论。

##### 5.1 温度对有机氯污染物浓度的影响

饱和蒸汽压 (P)、水中溶解度 (Sw)、辛醇-水分配系数 (Kow)、气-水分配系数 (亨利系数, H) 和辛醇-气分配系数 (Koa)，这些关系到 POPs 在不同环境介质中迁移的性质和温度有很强的相关性。

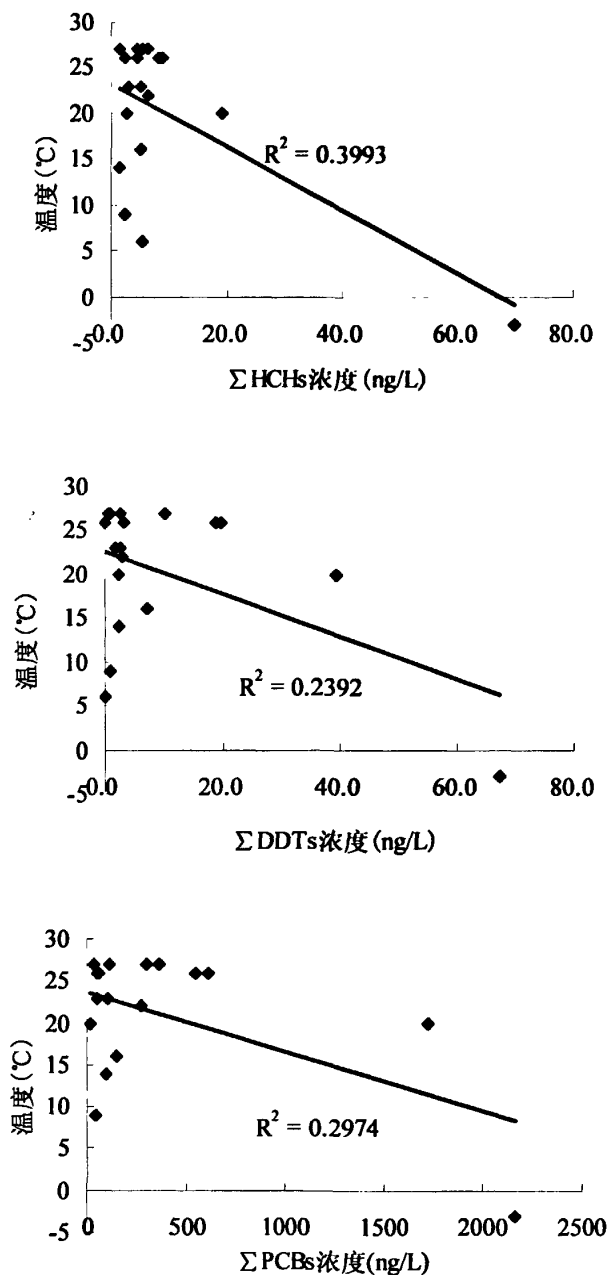


图 17 有机氯污染物浓度与温度的关系

Fig 17 Relationship between concentration of organochlorine contamination and temperature

图 14, 15 可以看出 DDT, HCH 和 PCB 随温度变化的情况, 图 17 显示它们和温度都呈现出负相关性, 其中 HCH 与温度的负相关性最大

( $R^2=0.40$ ), PCB 和 DDT 分别为  $R^2=0.30$ ,  $R^2=0.24$ 。当温度上升时大气土壤等环境介质中的有机氯污染物挥发性增强, 大气中的有机氯污染物浓度与温度呈正相关, 但是大气颗粒相中有机氯污染物的浓度随温度的升高而挥发, 而影响降水中浓度变化的主要是颗粒物的沉降<sup>[117]</sup>, 因而降水中有有机氯污染物的浓度随温度增加而降低。从它们的物理性质分析可知: HCH 挥发性较要强, 当温度升高时, 在大气颗粒物相中的 HCH 含量变化要比 DDT 和 PCB 快, 因而与温度的负相关性要大。

#### 4.5.2 降水体积对有机氯污染物的浓度影响

降水中污染物浓度的变化可能是由于“稀释”效应引起的, 因为吸附在大气颗粒相中的污染物在降水的较早阶段被冲刷掉, 而接下来的降水就会稀释污染物的浓度。这种污染物浓度和体积的负相关性在很多文献中都被提到, 它们的关系可以用一个方程来表示:

$$\ln C = a + b \ln V \quad (4-1)$$

式中:

C——污染物浓度 (ng/L)

V——降水体积 (L)

a, b——常量

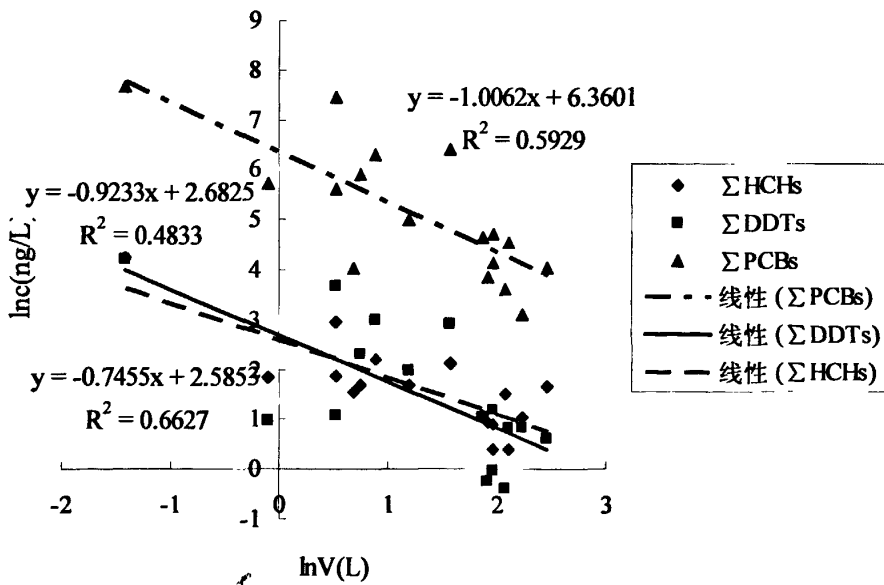


图 18 污染物浓度和降水体积之间的关系

Fig18 Relationship between organochlorine contaminations and precipitation volume

图 18 中显示 2006~2008 年间降水样品中的  $\Sigma$ DDTs,  $\Sigma$ HCHs 和  $\Sigma$ PCBs 月浓度和体积之间的关系, 所有样品中, 浓度和体积呈负相关性,  $\Sigma$ DDTs,  $\Sigma$ HCHs 和  $\Sigma$ PCBs 的  $R^2$  分别为 0.48, 0.66, 0.59。图中显示 PCBs 曲线斜率  $b$  在 -0.75~-1.01 之间这和 Backe<sup>[118]</sup>研究 PCBs 浓度和降水体积关系计算结果  $b$  为 -0.71~-1.07 相接近。DDT, HCH, PCB 之间的斜率不同可能是由于采样期间大气中颗粒物的浓度, 降水的类型等的不同造成的。

表 14 PCBs 同系物浓度和降雨体积之间的关系

Table14 Relationship between PCB congeners and volumes of precipitation

| 同系物 | $b$   | $R^2$ |
|-----|-------|-------|
| 2Cl | -0.7  | 0.39  |
| 3Cl | -0.99 | 0.45  |
| 4Cl | -1.05 | 0.45  |
| 5Cl | -1.27 | 0.64  |
| 6Cl | -1.48 | 0.62  |
| 7Cl | -1.42 | 0.73  |
| 8Cl | -1.43 | 0.74  |
| 9Cl | -1.43 | 0.79  |

为了分析降水体积对降水中污染物组成特征的影响, 表 14 中列出了不同氯取代数 PCB 和降水体积的关系, 对所有 PCB 的同系物, 体积和浓度有很显著的负相关性, 斜率  $b$  变化较大 (-0.7~-1.48), 从 2 Cl 到 6 Cl 逐渐变陡, 6Cl~9Cl 趋于平缓, 但相关系数 ( $R^2$ ) 从 2 Cl 到 9 Cl 不断增大。由于高氯 PCB 的挥发性较小, 富集在大气颗粒相中相对较多, 大气中的颗粒物在降水的最初阶段较早的被冲刷, 随这降水量的增加, 高氯 PCB 被逐渐稀释, 因而呈现出较大的负相关性; 而低氯 PCB 则在大气气相中相对较多, 去除的速度较慢, 随着降雨量的增多, 溶解在降水中的量也有所增大, 因而受降雨量影响相对较小。

## 4.6 有机氯污染物湿沉降过程的分析

### 4.6.1 降水浓度和大气浓度的关系-清除比

有机氯污染物在大气(气相)中相对含量较高并且可以迁移到很远的地方,较少的一部份吸附在颗粒相上,但它们迁移的距离不长。湿沉降和干沉降对大气中污染物的转移很大程度上依赖于其在大气颗粒相/大气中的比值<sup>[119]</sup>。

$$\Phi = C_p / (C_g + C_p) \quad (4-2)$$

式中:

$C_p$ ——大气颗粒相中污染物浓度

$C_g$ ——大气气相中污染物的浓度

为了估计清除比  $W_T$ , Ligocki 等<sup>[120]</sup>模拟了计算公式:

$$W_T = C_{rain, total} / C_{air, total} = W_p + W_g(1 - \Phi) \quad (4-3)$$

式中:

$W_p$ ——是大气颗粒相中所含物质清除比系数,通常用来估计非挥发的物质如:元素碳和痕量的金属,它很大程度上取决于颗粒的大小,其值  $10^5$ - $10^6$  之间<sup>[118]</sup>

$W_g$ —— $W_g = RT/H$  是大气气相中物质的清除比系数,用来表示挥发性的物质,其中  $T$  是温度,  $H$  是亨利系数,  $R$  为常量。

对有机氯污染物这类半挥发性物质的清除过程研究,则需要了解它们在颗粒相-气相分布。表 15, 16, 17 中列出了大气(气相和颗粒相)和降水中 DDT, HCH 和 PCB 的浓度,和 DDT, HCH 和 PCB 在大气颗粒相/大气的比值  $\Phi$ , 以便相互比较讨论。

表 15 大气（气相和颗粒相）和降水中 $\Sigma$ DDTs 浓度比较

Table15 Comparision of concentrations of  $\Sigma$ DDTs in air(gas and particles) and precipitation

| 采样月份  | $C_g$    | $C_p$    | $C_{air}$ | $C_{rain}$ | $\Phi$ | $W_T$  |
|-------|----------|----------|-----------|------------|--------|--------|
|       | $pg/m^3$ | $pg/m^3$ | $pg/m^3$  | $ng/L$     |        | $10^3$ |
| 07-05 | 31.28    | 10.37    | 41.65     | 2.93       | 1.35   | 70.34  |
| 07-07 | 284.24   | 11.76    | 296.00    | 0.97       | 0.66   | 3.28   |
| 07-08 | 3892.90  | 33.75    | 3926.65   | 2.70       | 0.29   | 0.69   |
| 07-09 | 335.27   | 28.89    | 364.16    | 2.81       | 0.61   | 7.72   |
| 08-04 | 20.11    | 11.54    | 31.65     | 7.30       | 0.57   | 230.81 |
| 08-05 | 41.61    | 19.32    | 60.94     | 2.32       | 0.92   | 38.05  |
| 08-06 | 45.69    | 15.16    | 60.84     | 1.83       | 2.50   | 30.10  |

注： $C_p$ 和 $C_g$ 分别是 $\Sigma$ DDTs在大气颗粒相和气相中的浓度， $C_{air}=C_p+C_g$ ， $\Phi=C_p/C_{air}$ ， $C_{rain}$ 是 $\Sigma$ DDTs在降水中的浓度， $W_T=C_{rain}/C_{air}$ 。

表 16 大气（气相和颗粒相）和降水中 $\Sigma$ HCHs 浓度比较

Table16 Comparision of concentrations of  $\Sigma$ HCHs in air(gas and particles) and precipitation

| 采样月份  | $C_g$    | $C_p$    | $C_{air}$ | $C_{rain}$ | $\Phi$ | $W_T$    |
|-------|----------|----------|-----------|------------|--------|----------|
|       | $pg/m^3$ | $pg/m^3$ | $pg/m^3$  | $ng/L$     |        | $10^3$   |
| 07-05 | 96.75    | 15.95    | 112.70    | 6.55       | 0.14   | 58.12097 |
| 07-07 | 134.60   | 17.01    | 151.61    | 1.52       | 0.11   | 10.02583 |
| 07-08 | 4231.80  | 42.49    | 4274.29   | 6.35       | 0.01   | 1.485626 |
| 07-09 | 1182.23  | 74.77    | 1257.00   | 2.96       | 0.06   | 2.354822 |
| 08-04 | 177.25   | 27.52    | 204.77    | 5.38       | 0.13   | 26.25254 |
| 08-05 | 317.18   | 43.94    | 361.12    | 2.85       | 0.12   | 7.885211 |
| 08-06 | 416.21   | 45.67    | 461.89    | 5.21       | 0.10   | 11.2898  |

注： $C_p$ 和 $C_g$ 分别是 $\Sigma$ HCHs在大气颗粒相和气相中的浓度， $C_{air}=C_p+C_g$ ， $\Phi=C_p/C_{air}$ ， $C_{rain}$ 是 $\Sigma$ HCHs在降水中的浓度， $W_T=C_{rain}/C_{air}$ 。

表 17 大气（气相和颗粒相）和降水中ΣPCBs 浓度比较

Table17 Comparision of concentrations of ΣPCBs in air(gas and particles) and precipitation

| 采样月份  | C <sub>g</sub>    | C <sub>p</sub>    | C <sub>air</sub>  | C <sub>rain</sub> | Φ    | W <sub>T</sub>  |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|-----------------|
|       | pg/m <sup>3</sup> | pg/m <sup>3</sup> | pg/m <sup>3</sup> | ng/L              |      | 10 <sup>3</sup> |
| 07-05 | 623.83            | 843.23            | 1467.05           | 278.00            | 0.57 | 189.4933        |
| 07-07 | 488.85            | 321.63            | 810.47            | 62.52             | 0.40 | 77.13753        |
| 07-08 | 1065.81           | 304.28            | 1370.09           | 303.50            | 0.22 | 221.5199        |
| 07-09 | 735.09            | 449.68            | 1184.77           | 105.44            | 0.38 | 88.99439        |
| 08-04 | 743.91            | 420.47            | 1164.38           | 47.92             | 0.36 | 41.15403        |
| 08-05 | 750.69            | 688.07            | 1438.76           | 150.59            | 0.48 | 104.6636        |
| 08-06 | 151.18            | 377.20            | 528.39            | 22.04             | 0.71 | 41.71337        |

注：C<sub>p</sub> 和 C<sub>g</sub> 分别是ΣPCBs 在大气颗粒相和气相中的浓度，C<sub>air</sub>= C<sub>p</sub>+C<sub>g</sub>，Φ=C<sub>p</sub>/ C<sub>air</sub>，C<sub>rain</sub> 是ΣPCBs 在降水中的浓度，W<sub>T</sub>=C<sub>rain</sub> /C<sub>air</sub>。

表 15~17 可知：DDT，HCH，PCB 的 Φ 均值分别为 0.98、0.10、0.45，可见绝大部分大部分 DDT 在大气颗粒相中，而大部分 HCH 在大气气相中，PCB 则在大气颗粒相和气相中含量相当。它们的 W<sub>T</sub> 均值分别为 54.43×10<sup>3</sup>、16.77×10<sup>3</sup>、109.24×10<sup>3</sup>，可以看出 HCH 的清除效率最低，DDT 和 PCB 的清除效率较高。主要存在于大气气相中 HCH 的清除效率较低，主要存在与大气颗粒相中的 DDT 的清除效率较高。PCB 的清除效率最高，但其 Φ 却比 DDT 要低，可见清除效率不完全由 Φ 决定，有时在小液粒（如雾）的表面有一层有机膜会导致浓度的变大，这时需要考虑到辛醇-气分配系数（K<sub>oa</sub>）。另一个问题是降水清除物质里可能有超细微的颗粒，而在大气总悬浮颗粒物（TSP）采样时穿过了滤膜。

4.6.2 湿沉降通量

沉降通量计算公式

F=C · H (4-4)

式中：

F——沉降通量（ng · m<sup>-2</sup> · month<sup>-1</sup>）



C——浓度 (ng/L)

H——降雨量 (mm)。

$\Sigma$ HCHs、 $\Sigma$ DDTs、 $\Sigma$ PCBs 的月沉降通量变化范围分别为：37~841  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$  和 0~1739  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$ , 0.71~75.62  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$ 。它们月沉降通量的变化情况在图 19, 20 中可以看出,  $\Sigma$ PCBs 和  $\Sigma$ DDTs 每年都有明显的下降趋势, 而  $\Sigma$ HCHs 则呈现季节性变化趋势, 每年的 7, 8 月份沉降通量相对都较大。对  $\Sigma$ HCHs,  $\Sigma$ DDTs 和  $\Sigma$ PCB 而言, 最大的沉降通量都出现在 2006 年 5 月, 可能原因有两个: 一是因为五月份之前降水较少, 大气中颗粒物的含量较大, 而有机氯农药的湿沉降主要依靠颗粒物的沉降; 二是这可能与 HCHs 和 DDTs 的替代物 (林丹和三氯杀螨醇) 的使用有关, 因为春天是正值农药使用时期。

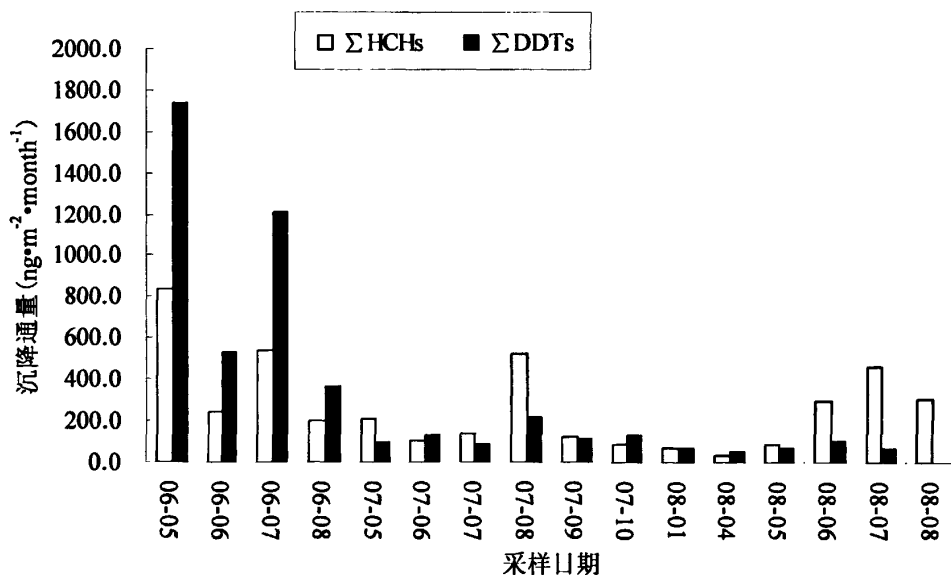


图 19 降水中  $\Sigma$ HCHs 和  $\Sigma$ DDTs 的沉降通量

Fig19 Fluxes of  $\Sigma$ HCHs and  $\Sigma$ DDTs in precipitation

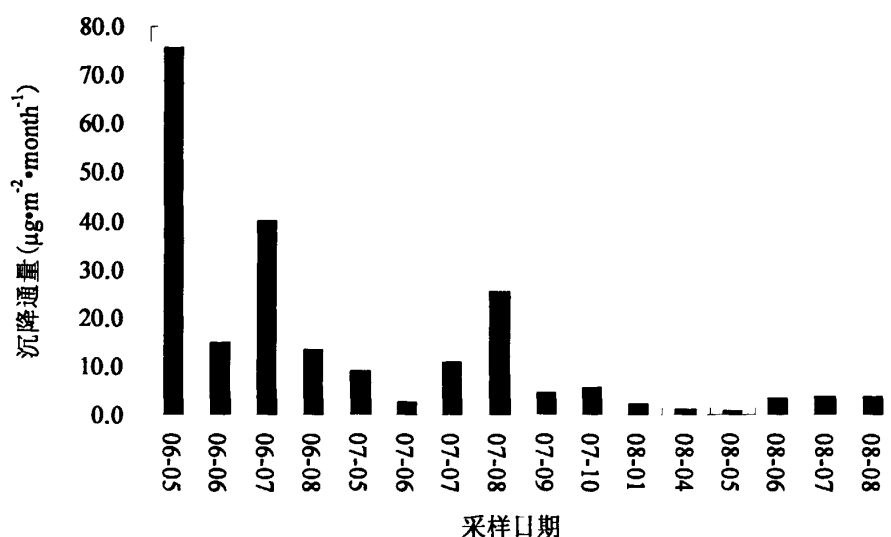


图 20 降水中ΣPCBs 的沉降通量

Fig20 Fluxes of ΣPCBs in precipitation

为了便于比较, 本文计算了ΣHCHs、ΣDDTs 和ΣPCBs 的年沉降通量。ΣHCHs、ΣDDTs、ΣPCBs 的年沉降通量变化范围  $1.18\sim 1.82\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ ,  $0.37\sim 3.85\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ ,  $14.57\sim 143.36\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ , ΣHCHs 和ΣDDTs 值低于欧洲等国家的研究, Charizopoulis<sup>[122]</sup>估计希腊农业地区ΣHCHs 和ΣDDTs 分别为  $42\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ ,  $31\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ , Ridal<sup>[123]</sup>等人发现在美国和加拿大地区 γ-HCH 和ΣDDTs 为  $22\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ ,  $5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$  和本文接近的是瑞典<sup>[124]</sup>, ΣHCHs 和ΣDDTs 分别为  $2\sim 3\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ ,  $0.5\sim 4\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ 。ΣPCBs 值远大于希腊 ( $0.82\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ )<sup>[125]</sup>美国 ( $1.53\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ )<sup>[126]</sup>和加拿大 ( $45\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ )<sup>[122]</sup> 等其他国家, 再次说明了我国 PCBs 的污染较严重。

#### 4.7 小结

本章主要研究使用气相色谱-电子捕获检测器 (GC-ECD) 分析 2006~2008 降水样品有机氯污染物的含量水平及其时间变化规律, 通过组成特征对污染物的来源进行了初步的探讨, 讨论了影响污染物浓度变化的气象条件, 并对污染物湿沉降过程进行了分析, 主要结果和结论如下:

1 含量水平。实验检测到中 6 种 OCPs: DDTs, HCHs, HCBs, Heptachlor, Chlordane, Aldrin, 和 84 种 PCBs。从检出率和含量水平两个方面来看 DDTs 和 HCHs 是 OCPs 的主要成份, 含量分别为:  $\Sigma$ HCHs, 1.5~69.9 ng/L,  $\Sigma$ DDTs, 1.5~69.9 ng/L,  $\Sigma$ OCPs, 8.2~292.5 ng/L;  $\Sigma$ PCBs 的含量为 22.04 ~2159.47 ng/L 该值比大多数其他地区都要高, 说明 PCBs 的污染较为严重。

2 通过对有机氯污染物的组成特征可以分析其来源。 $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH 的比值范围为 0.33~1.15, 说明在 1983 年商用产品 HCHs 禁止使用后, 曾有  $\gamma$ -HCH 的非法使用; DDE+DDD/DDT 的平均值为 1.17 与 2002 年 ( $\leq 0.4$ ) 相比有较大的增加, 说明环境中已很少有“新”的 DDT 输入, “旧”的 DDT 不断降解; PCBs 中二氯和四氯所占比例最大平均为 24%和 36%, 低氯取代 PCBs 占绝对比例为平均值为 90%, 这与国产变压器油 PCBs 异构体分布特征分析相似, 可见 PCBs 变压器油的泄漏是环境中 PCBs 的来源之一。

3 从时间变化规律来看, 总的来说,  $\Sigma$ HCHs,  $\Sigma$ DDTs,  $\Sigma$ PCBs 浓度都有明显的减少趋势, 2008 年 1 月份, 降水中的有机卤素污染物浓度较高, 一月份是降雪样品, 降雪对大气中物质的清除效率比降雨要高。 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 和 (DDD+DDE)/DDT 总体呈增加的趋势, 在 2006 年 5~6 月下降比例较大, 说明在这期间该地区可能存在这林丹的使用, 2007 年 7~10 月, (DDD+DDE)/DDT 有一个比较大的降低, 说明该期间可能有三氯杀螨醇的输入。

4 温度和降水体积与浓度的相关性较强。1) 温度:  $\Sigma$ HCHs,  $\Sigma$ DDTs,  $\Sigma$ PCBs 浓度和温度都呈现出负相关性,  $R^2$  分别为 0.40, 0.30, 0.24。2) 体积:  $\Sigma$ DDTs,  $\Sigma$ HCHs 和  $\Sigma$ PCBs 浓度和体积呈很强的负相关性,  $R^2$  分别为 0.48, 0.66, 0.59, 降水体积对高氯 PCBs 浓度影响要比低氯大。

5 湿沉降过程分析。 $\Sigma$ DDTs,  $\Sigma$ HCHs,  $\Sigma$ PCBs 的大气颗粒相/大气比值 ( $\Phi$ ) 分别为 0.98、0.10, 0.45, 清除比 ( $W_T$ ) 分别为:  $54.43 \times 10^3$ 、 $16.77 \times 10^3$ 、 $109.24 \times 10^3$ , 主要存在于大气气相中 HCH 的清除效率较低, 而主要存在与大气颗粒相中的 DDT 的清除效率较高, 可见大气颗粒相的清除是有机氯污染物湿沉降的主要方式。 $\Sigma$ HCHs、 $\Sigma$ DDTs、 $\Sigma$ PCBs 的月沉降通量变化范围分别为:  $37 \sim 841 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$  和  $0 \sim 1739 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$ ,  $0.71 \sim 75.62 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$   $\Sigma$ PCBs 和  $\Sigma$ DDTs 有明显

的下降趋势，而 $\Sigma\text{HCHs}$ 则呈现季节性变化趋势，每年的7，8月份沉降通量相对都较大。 $\Sigma\text{HCHs}$ 、 $\Sigma\text{DDTs}$ 、 $\Sigma\text{PCBs}$ ，最大的沉降通量都出现在2006年5月。 $\Sigma\text{PCBs}$ 的年沉降通量远大于其他国家说明了我国PCBs的污染较严重。

## 5 结论和建议

### 5.1 结论

本文介绍了有机卤素污染物的来源、历史使用、性质、危害及其国内外的研究进展,半挥发性物质在大气中的湿沉降过程。比较了各种提取方法,净化分离方法,中子活化和色谱方法检测方法在分析有机卤素的方面的优缺点。针对不同的分析阶段要求建立合适的分析方法,得到了准确的实验数据。本文从降水中有有机卤素的总量和有机卤素的种态两个方面进行了讨论,主要的实验结果和结论如下:

1 建立了降水中EOX的NAA方法和有机氯污染物的GC-ECD方法。NAA的检测限为: Cl: 50ng, Br: 8ng, I: 3.5ng, GC-ECD对有机氯污染物检测限: 0.018ng~1.85ng。相对标准偏差为5%~22%。回收率为62%~129%,符合美国EPA关于痕量有机物分析的回收率在100 %±40 %范围内的要求。

#### 2 降水中有有机卤素污染物分析

使用中子活化分析方法,分析了2008年降水中EOX和持久性可萃取有机卤素化合物(EPOX)的含量水平,变化规律; EOX之间关系及EPOX之间的关系。

1) 降水中EOI、EOBr、EOCl浓度分别为0.13~2.06μg/L, 0.11~1.99μg/L, 9.93~262.73μg/L; EPOI、EPOBr、EPOCl浓度分别为 0.03~0.95μg/L、0.02~0.53μg/L、 4.61~110.67μg/L。1月份EOI、EOBr、EOCl浓度均较高,可能和北京供暖期间,燃料燃烧有关。

2) EPOI、EPOBr、EPOCl 分别占 EOI、EOBr、EOCl 的 35%, 24%, 44%,可见降水中大部分 EOI、EOBr、EOCl 是酸不稳定或酸溶性化合物,已知有机氯污染物如(有机氯杀虫剂ΣOCPs(HCHs、DDTs、Chlordanes等)、ΣPCBs)含有的Cl仅占EOCl的0.34~0.93%,占EPOCl的2.75%左右,可见EOCl中很大部分还未知物。

3)降水中EOCl、EOBr和EOI含量顺序为:EOCl>>EOBr≈EOI,EOCl在EOX中占到了95-98%,可见在环境EOX中,EOCl为主要污染物,EOCl、EOBr、EOI,EPOCl、EPOBr、PEOI浓度相互之间呈现显著的线性正相关。但其原因还有待于分析。

4)降水中EPOCl、EPOBr和EPOI含量顺序为:EPOCl>>EPOBr≈EPOI,

EPOCI/EPOX比例达到98%~99%，可见与EOBr和EOI相比，EOCI更不易被除去，对环境的污染更持久。

### 3 降水中有机卤素污染物的种态分析

使用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测了2006~2008 降水中有有机氯污染物的含量水平，组成特征及含量的时间变化规律，通过组成特征对污染物的来源进行了初步的探讨，讨论了影响降水浓度变化的气象条件，对湿沉降过程进行了分析。

1) 含量水平。实验检测到中6种OCPs: DDTs, HCHs, HCBs, Heptachlor, Chlordane, Aldrin, 和84种PCBs。从检出率和含量水平两个方面来看DDTs和HCHs是OCPs的主要成份，含量分别为： $\Sigma$ HCHs, 1.5~69.9 ng/L,  $\Sigma$ DDTs, 1.5~69.9 ng/L,  $\Sigma$ OCPs, 8.2~292.5 ng/L;  $\Sigma$ PCBs的含量为22.04~2159.47 ng/L 该值比大多数其他地区都要高，说明PCBs的污染较为严重。

2) 通过对有机氯污染物的组成特征分析其来源。 $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH的比值范围为0.33~1.15, 说明在1983年商用产品HCHs禁止使用后，曾有 $\gamma$ -HCH的非法使用；DDE+DDD/DDT的平均值为1.17与2002年( $\leq 0.4$ )相比有较大的增加，说明环境中已很少有“新”的DDT输入，“旧”的DDT不断降解；PCBs中二氯和四氯所占比例最大平均为24%和36%，低氯取代PCBs占绝对比例为平均值为90%，这与国产变压器油PCBs异构体分布特征分析相似，可见PCBs变压器油的泄漏可能是环境中PCBs的来源之一。

3) 从时间变化规律来看，总的来说， $\Sigma$ HCHs,  $\Sigma$ DDTs,  $\Sigma$ PCBs浓度都有明显的减少趋势，2008年1月份，降水中的有机卤素污染物浓度较高，该月采集的是降雪样品，可见降雪对大气中物质的清除效率比降雨要高。 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH和(DDD+DDE)/DDT总体呈增加的趋势，在2006年5~6月下降比例较大，说明在这期间该地区可能存在这林丹的使用。2007年7~10月，(DDD+DDE)/DDT有一个比较大的降低，说明该期间可能有三氯杀螨醇的输入。

4) 温度，降水体积与浓度的相关性较强。 $\Sigma$ HCHs,  $\Sigma$ DDTs,  $\Sigma$ PCBs浓度和温度都呈现出负相关性， $R^2$ 分别为0.40, 0.30, 0.24。 $\Sigma$ DDTs,  $\Sigma$ HCHs和 $\Sigma$ PCBs浓度和体积呈很强的负相关性， $R^2$ 分别为0.48, 0.66, 0.59，降水体积对高氯PCBs浓度影响要比低氯大。

5) 湿沉降过程分析。 $\Sigma$ DDTs,  $\Sigma$ HCHs,  $\Sigma$ PCBs的大气颗粒相/大气比值( $\Phi$ )分别为0.98、0.10, 0.45，清除比( $W_T$ )分别为： $54.43 \times 10^3$ 、

$16.77 \times 10^3$ 、 $109.24 \times 10^3$ ，可见主要存在于大气气相中 HCH 的清除效率较低，而主要存在与大气颗粒相中的 DDT 的清除效率较高，大气颗粒相的清除是有机氯污染物湿沉降的主要方式。 $\Sigma$ HCHs、 $\Sigma$ DDTs、 $\Sigma$ PCBs 的月沉降通量变化范围分别为： $37 \sim 841 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$  和  $0 \sim 1739 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$ ， $0.71 \sim 75.62 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$

$\Sigma$ PCBs 和  $\Sigma$ DDTs 有明显的下降趋势，而  $\Sigma$ HCHs 则呈现季节性变化趋势，每年的 7，8 月份沉降通量相对都较大。 $\Sigma$ HCHs、 $\Sigma$ DDTs、 $\Sigma$ PCBs，最大的沉降通量都出现在 2006 年 5 月。 $\Sigma$ PCBs 的年沉降通量远大于其他国家说明了我国 PCBs 的污染较严重。

## 5.2 建议

本文在以下方面还有待继续：

- 1 延长大气环境样品的采样时间，以期获得更完整、更系统的变化规律情况。
- 2 同时进行大气气态、颗粒态和降水以及干沉降的采集，研究土壤，水体，以及植物等挥发作用进入大气的量，从而全面的研究有机卤素污染物迁移和转化情况。
- 3 本实验发现大多数的有机氯污染物为未知组分，对这些组分还需进一步研究。
- 4 对毒性较大，浓度较高的有机溴和有机碘化合物的种态进行定性定量分析。
- 5 调查采样地区工农业经济发展的背景资料，以便对有机卤素污染物的来源作出更加准确的分析。
- 6 在不同的功能区进行采样，得到有机卤素污染物的地区分布情况。

环境科学研究的最终目的是研究环境对人体健康的影响。随着环境和健康的日趋重视，对人体有巨大潜在危害的有机卤素污染物已经受到越来越广泛的重视，尤其在 2004 年 11 月 11 日《斯德哥尔摩公约》对我国正式生效之后。我国大气环境中的有机卤素污染物研究还缺乏很多地区的数据资料，无法建立全国范围内的数据模型。大气环境中的有机卤素污染物的含量与流行病学关系的研究也将会成为下一个国际研究的热点。

## 参考文献

- [1] 王连生. 有机污染物化学. 北京:北京科学出版社,1991:1~2.
- [2] 许恒志,贾宁. 环境激素类有机氯农药的用途及危害.环境科学与管理, 2005:10.
- [3] 出云逾明. 威胁人类存亡的定时炸弹-环境荷尔蒙. 深圳: 海天出版社, 1999.
- [4] 余刚,黄俊,张彭义. 持久性有机污染物: 倍受关注的全球性环境问题环境保护[J]. 2001(4):37~39.
- [5] Thomas G, Sweetman A J, Ockenden W A, et al. Air-pasture transfer of PCBs[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(7): 936~942.
- [6] Tolls J, McLachlan M S. Partitioning of semivolatile organic compounds between air and *Lolium multilflorum* (Welsh Ray Grass). Environ. Sci. Technol. 1994, 28: 159~166.
- [7] Lakaschus S, Weber K, Wania F, et al. The air-sea equilibrium and time trend of hexachlorocyclohexanes in the Atlantic Ocean between the Arctic and Antartica[J]. Environ.Sci. Technol. 2002, 36: 138~145.
- [8] 莫汉宏, 云兆青, 安凤春. 蓟运河低泥中六六六和DDT的分布、迁移和转化[J]. 环境化学, 1984, 3(2): 50~57.
- [9] Calamazi D, Tremolada P, Guardo A D, et al. Chlorinated hydrocarbons in pine needles in Europe: finger print for the past and recent use[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 429~434.
- [10] Simonics L, Hites R A. Global distribution of persistent organochlorine compounds[J]. Science, 1995, 269(29): 1851~1854.
- [11] Calamari D, Bacci E, Focardi S, et al. Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons[J]. Environ. Sci. Technol., 1991, 25(8): 1489~1495.
- [12] Jones K C, Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science[J]. Environ. Pollut., 1999, 100(1-3): 209~221.
- [13] Gaggi C, Bacci E, Calamari D, et al. Chlorinated hydrocarbons in plant foliage: an indication of the tropospheric contamination level[J]. Chemosphere, 1985, 14(11-12): 1673~1686.
- [14] 赵英,赵毅,马双忱.亲核取代-热分解法破坏多氯联苯[J].华北电力大学学报,1997,24(1):61~66.



- [15] Barrie L A, Gregor D, Hargrave B, et al. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways[J]. Sci. Total. Environ., 1992, 122: 1~74.
- [16] Dedrick R L. Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Mammalian and Environmental and Environmental Toxicology[M]. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publisher Inc, 1986, 1~15.
- [17] Wang X Q. Aroclor 1260 effects on in vito fertilization in the mouse[J]. Bull Environ. Contam. Toxicol, 1998, 61: 470~476.
- [18] Wang X Q. Fertilization effects of polychlorinated biphenyls (PCBs) and related compounds. Jiangsu [J]. Agr. Sci, 1998, 14(3): 164~169.
- [19] Huang A J. Effects of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl on reproduction female mice and egg fertilizing quality of the offspring[J]. Toxicologist, 1994, 14: 79.
- [20] Lovett G M. Atmospheric deposition of nutrients and pollutants in North American: an ecological perspective[J]. Ecol. Appl, 1994, 4: 629-650.
- [21] 徐玲, 秦瑜. 云下气体消除的参数化[J]. 环境化学, 1992, 11(1): 1~10.
- [22] 彭红, 秦瑜. 气溶胶湿清除过程的参数化[J]. 大气科学, 1992, 16(5): 622~631
- [23] Siakkonen S, Paasivirta J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling[J]. Chemosphere, 2000, 40: 943~949.
- [24] Barmhouse L, Claser D, Young J. Effects of historic PCB exposures on the reproductive success of the Hudson River striped bass population[J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(2): 223~228.
- [25] 王政华, 施周. 利用紫外光降解多氯联苯(PCBs)的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(6): 10~15.
- [26] Wayne W. Brubaker J R, Hites R A. OH reaction kinetics of gas-phase  $\gamma$ - and  $\alpha$ -hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 766~769.
- [27] Kerler F, Schonherr J. Accumulation of lipophilic chemicals in plant cuticles prediction from octanol/water partition coefficients[J]. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 1988, 17: 1~6.
- [28] Hoff R M, Muir D C. G, Grift N P. Annual cycle of polychlorinated biphenyl and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario, 1. air concentration data[J]. Environ. Sci. Technol., 1992, 26: 266~275.
- [29] 窦薇, 赵忠宪. 白洋淀水体、底泥及鲫鱼体内DDT、BHC污染状况研究[J].

环境科学学报, 1998, 18(3): 308~311

[30] Streck H J, Weber J B. Behavior of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil and plants[J]. Environ. Pollut., 1982, 28: 291~312.

[31] 草军. 牛奶样品中有机卤素的分析. 环境科学, 2002, 24(2): 126~128.

[32] Bignert M, Olsson, Persson W, et al. Temporal trends of organochlorines in Northern Europe, 1967-1995. Relation to global fraction, leakage from sediments and international measures[J]. Environ. Pollut., 1998, 99(2): 177~198.

[33] Breivik K, Wania F. Evaluating a model of the historical behavior of two hexachlorocyclohexanes in the Baltic Sea environment[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 1014~1023.

[34] Tolls J, McLachlan M S. Partitioning of semivolatile organic compounds between air and Lolium multiflorum (Welsh Ray Grass)[J]. Environ. Sci. Technol. 1994, 28: 159~166.

[35] Lakaschus S, Weber K, Wania F. The air-sea equilibrium and time trend of hexachlorocyclohexanes in the Atlantic Ocean between the Arctic and Antarctica[J]. Environ.Sci. Technol. 2002, 36: 138~145.

[36] Calamazi D, Tremolada P, Guardo A D. Chlorinated hydrocarbons in pine needles in Europe: finger print for the past and recent use[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 429~434.

[37] Lohmann R, Jones K C. Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behavior and processes[J]. Sci. Total Environ., 1998, 219: 53~81.

[38] Streck H J, Weber J B. Behavior of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil and plants[J]. Environ. Pollut., 1982, 28: 291~312.

[39] Buckley E H. Accumulation of airborne polychlorinated biphenyls in foliage[J]. Science, 1982, 216: 520~522.

[40] Atlas E, Glam C S. Global transport of organic pollutions: ambient concentrations in the remote marine atmosphere[J]. Science, 1981, 211: 163~166.

[41] Hasall C J, Gevaio B, Howsam M, et al. Temperature dependence of PCBs in the UK atmosphere[J]. Atmos. Environ., 1999, 33(4): 541~552.

[42] Hoff R M. Muir D C G, Grift N P. Annual cycle of polychlorinated biphenyl and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario, 1. air concentration data[J]. Environ. Sci. Technol., 1992, 26: 266~275.

- [43] Bidleman T F, Rice C P, Olney C E. In Marine Pollutant Transfer[J].Lexington Books, Lexington, Mass, 1976, pp 323~351.
- [44] 金相灿, 徐南妮, 李海生. 有机化合物的种类-环境毒性有机物污染化学[M]. 台北: 淑馨出版社, 1998. pp 1~2.
- [45] Jones K C, Sanders G, Wild S R. Johnston. Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United Kingdom[J]. Nature. 1992, 356: 137~140.
- [46] 徐殿斗, 淡默, 宋燕, 等. 北京大气气溶胶中有机碳及可萃取有机卤素污染物[J]. 中国环境科学, 2005, 25(Suppl.): 17~21.
- [47] 李春雷, 麦碧娴, 郝永梅, 等. 珠江三角洲空气中多氯联苯污染的区域背景研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 501~504.
- [48] 吴水平, 草军, 李本纲等. 城区大气颗粒物中有机氯农药的含量与分布. 环境科学研究[J], 2003, 16(4): 36~39.
- [49] 袁旭音, 王禹, 陈骏, 等. 太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估[J]. 环境环境科学, 2003, 24(1): 121~125.
- [50] 胡雄星, 夏德祥, 韩中毫等. 苏州河水及沉积物中有机氯农药的分布与归宿[J]. 中国环境科学, 2005, 25(1): 124~128.
- [51] 马梅, 王子健, Sodergren A. 官厅水库和永定河沉积物中多氯联苯和有机氯农药的污染[J]. 环境化学. 2001, 20(3): 238~243.
- [52] 杨清书, 麦碧娴, 罗孝俊. 澳门水域水体有机氯农药的垂线分布特征. 环境科学学报[J], 2004, 24(3): 428~434.
- [53] 张祖麟, 洪华生, 陈伟琪, 等. 闽江口水、间隙水和沉积物中有机氯农药的含量[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 117~120.
- [54] 徐殿斗, 仲维科, 邓琳琳, 等. 松叶中有机氯农药HCH、DDT的研究[J]. 中国环境科学, 2002, 22(6): 481~484.
- [55] 仲维科, 徐殿斗, 柴之芳等. 牛奶样品中有机卤素的中子活化分析[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(2): 126~128.
- [56] 张鸿, 柴之芳, 孙慧斌等. 酸奶中有机卤素污染物的分子活化分析[J]. 核技术, 2004, 27(10): 749~753.
- [57] 李延红, 郭常义, 汪国权等. 上海地区人乳中六六六、滴滴涕蓄积水平的动态研[J]. 环境与职业医学, 2004, 20(3): 181~185.
- [58] 于慧芳, 朱志琴, 赵旭东, 等. 1998年北京市4城区人乳有机氯农药(DDT、666)污染水平[J]. 中国公共卫生, 2001, 17(8): 735.

[59] Bottaro C S, Kiceniuk J W, Chatt A. Spatial distribution of extractable organohalogenes in northern pink shrimp in the North Atlantic[J]. Bio. Trac. Element Res. 1999, 71-72(1): 149~166.

[60] Schmitt R A, Zweig G. Total organic chloride content in butterfat by a rapid method of neutron activation analysis[J]. Agri. Food Chem., 1962, 10(6): 481~484.

[61] Storrherr R W, Murray, E J. Rosenberg. Sweep co-distillation clean-up of fortified edible oils for determination of organophosphate and chlorinated hydrocarbon pesticides[J]. Ass. Offic. Anal. Chem., 1967, 50: 605~615.

[62] Joe W, Kiceniuk, Holzbecher J. Extractable Organohalogenes in Tissues of Beluga Whales from the Canadian Arctic and the St. Lawrence Estuary[J]. Environ. Pollut., 1997, 97(3): 205~211.

[63] Ofstada E B, Lunde G, Martinsen K. Chlorinated aromatic hydrocarbons in fish from an area polluted by industrial effluents[J]. Sci. Total Environ., 1978, 10: 219~230.

[64] Pylypiw H M, Arsenault J T L, Thetford C M, et al. Suitability of microwave-assisted extraction for multiresidue pesticide analysis of produce[J]. Chemosphere, 1997, 45(9): 3522~3528.

[65] Bottaro C S, Kiceniuk J W, Chatt A. Spatial distribution of extractable organohalogenes in northern pink shrimp in the North Atlantic[J]. Bio. Trac. Element Res. 1999, 71-72(1): 149~166.

[66] Bylypiw H M, Arsenault J T L, Thetford C M, et al. Suitability of microwave-assisted extraction for multiresidue pesticide analysis of produce[J]. Chemosphere, 1998, 45(9): 3522~3528.

[67] Pearce K L, Trenerry V C, Stephen W. Supercritical fluid extraction of pesticide residues from strawberries[J]. J. Agric. Food Chem. 1997, 45(1): 153~157.

[68] Richter B E, Jones B A, Ezzel J L, et al. Pohl. Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation[J]. Chemosphere, 1996, 68(6): 1033~1039.

[69] Eiceman G A, Viau A C, Karasek F W. Ultrasonic extraction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and other organic compounds from fly ash from municipal incinerators[J]. Analytical Chemistry, 1980, 52: 1492~1496.

[70] Logan B K, Staford D T, Tebbet I R. Rapid screening for 100 basic drugs and metabolites in urine using cation exchange solid-phase extraction and high performance liquid chromatography with diode array detection[J]. J. Anal. Toxicol., 1990, 14: 154~159.

[71] Gether J, Lunde G, Steinnes E. Determination of the total amount of organically bound chlorine, bromine and iodine in environmental sample by instrumental neutron activation analysis[J]. *Anal. Chim. Acta*. 1979, 108: 137~147.

[72] Lunde G, Gether J. Detemination of Volatility and Chemical Persistence of Lipid-Soluble Halogenated Organic Substances in Marine Organisms[J]. *AMBIO*, 1976, 5: 180~183.

[73] 柳庸行. 气相色谱在环境监测分析中的应用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989, 52~53.

[74] Christina S B, Kiceniuk J W, Chatt A. Spatial distribution of extractable organohalogens in northern pink shrimp in the North Atlantic[J]. *Biol. Tra. Elem. Res.*, 1999, 71-72: 149~166.

[75] Martinsen K, Kringstad A, Carlberg G E. Methods for determination of sum parameters and characterization of organochlorine compounds in spent bleach liquors from pulp mills and water, sediment and biological samples from receiving waters . *Wat. Sci. Tech.*, 1988, 20: 13~24.

[76] 周海燕. 北京城区大气中有机卤素污染物的研究 [D]. 大连海事大学, 2007.

[77] 熊幼幼. 上海嘉定地区大气颗粒物和降水中有有机卤素污染物的研究[D]. 上海大学, 2006.

[78] Simonich S L, Hites R A. Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science*, 1995, 269:1851~1854.

[79] Yokouchi Y, Noijiri Y, Barrie L A, et al. A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land. *Nature* 2000, 403~295.

[80] Robert C R, Benjamin R M, Ray F W. Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes. *Nature* 2000, 403~292.

[81] 康跃惠, 刘培斌, 王子健, 等. 北京官厅水库-永定河水系水体中持久性有机氯农药污染[J]. *湖泊科学*, 2003, 15 (2) :125~132.

[82] 陈家玮, 刘晨, 杨忠芳, 等. 北京郊区地表水中有机氯农药残留水平及特征[J]. *地学前沿*, 2008, 15(5):242~247.

[83] 史双昕, 周丽, 邵丁丁, 等. 北京地区土壤中有机氯农药类 POPs 残留状况研究 [J]. *环境科学研究*, 2007, 20(1):24~29.

[84] 成杭新, 赵传冬, 庄广民, 等. 北京市有机氯农药填图与风险评价[J]. *地质通报*, 2008, 27(2):169~181.

- [85] 吴水平,曹军,李本纲,等. 城区大气颗粒物中有机氯农药的含量与分布[J]. 环境科学研究,2003,16(4):36~39.
- [86] 邵丁丁,史双昕,周丽,等. 北京市春季和秋季大气中有机氯农药的调查分析[J]. 环境化学,2007,26(1):110~111.
- [87] 孙欣.安徽省酸沉降及其控制规划研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2002.
- [88] 张修峰 李传红. 大气氮湿沉降及其对惠州西湖水体富营养化的影响[J].中国生态农业学报,2008,16(1):16-19.
- [89] 祁建华. 青岛地区大气气溶胶及其中微量金属的形态表征和干沉降通量的研究[D].青岛:中国海洋大学,2003.
- [90] 刘耕耘, 陈左生, 史烨弘等.北京大气沉降样品中的 PCBs[J]. 环境科学学报, 2007, 27(1): 40~44.
- [91] Scharg J, Wiesiollek R, Bächmam K. Pesticides in the atomosphere[J].Fresenius Journal of Analytical Chemistry,1992,342:813~816.
- [92] Millet M, Wortham H, Sanusi A, et al. Atmospheric contamination by pesticides: determination in the liquid, gaseous and patrticulate phases[J]. Environmental Science and Pollution Reserch,1997,4:172~180.
- [93] Grynkiewicz M., Polkowska Ż, Górecki T., Namieśik J., Pesticides in precipitation in the Gdańsk region (Poland). Chemosphere, 2001, 43:303~312.
- [94] June-Soo Park, TerryL. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. A.E.,2001,35:3315~3324
- [95] Karlsson H, Muir D C G, Camilla F, et al. Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa[J] . Environ. Sci. Technol., 2000, 34 (21):4490~4495.
- [96] 华小梅,单正军. 我国农药的生产,使用状况及其污染环境因子分析[J]. 环境科学进展,1996,4 (2) : 33~45.
- [97] Li Y F, Barrie L A., Bidleman T F, et al. Global hexachlorocyclohexane use trends and their impact on the arctic atmospheric environment. Geophys. Res. Lett. 1998, 25:39~42.
- [98]Xiong Y Y, Xu D D, Chai Z F. INAA for the determination of extractable organohalogens in precipitation in Shanghai, China[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007,272(3) :515~518.
- [99]Grynkiewicz M, Polkoeska z, Górecki T, et al. Pesticides in precipitation from an

urban region in Poland (gdańsk-sopot-gdynia Tricity) between 1998 and 2000[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 149: 3~16.

[100] Malik A, Singh V K, Singh K P. Occurrence and Distribution of Persistent Trace Organics in Rainwater in an Urban Region (India)[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2007, 79: 639~64.

[101] Buijsman E, Vanpul W A J, et al. Long-term measurements of  $\gamma$ -HCH in precipitation in the Netherlands[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 150: 59~71.

[102] Carlson D L, Basu I, Hites R A. Annual Variations of Pesticide Concentrations in Great Lakes Precipitation[J]. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38: 5290 ~5296.

[103] Aulagier F, Poissant L. Some Pesticides Occurrence in Air and Precipitation in Québec, Canada[J]. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39: 2960~2967.

[104] Hoff R M, Muir, Grift N P. Annual cycle of polychlorinated biphenyl and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario, 1. air concentration data[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26: 266~275.

[105] Lohmann R, Jones K C. Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behavior and processes[J]. *Sci. Total Environ.* 1998, 219: 53~81.

[106] Federal Register,. National Ambient Air quality standards for particular matter; Final Rule. US Environmental Protection Agency, 1997.

[107] Evans J S, Wolff S K, Phonboon K. Exposure efficiency: an idea whose time has come? [J]. *Chemosphere*, 2002, 49: 1075~1091.

[108] Backe C, Larsson P, Agrell C. Spatial and temporal variation of polychlorinated biphenyl (PCB) in precipitation in southern Sweden[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 285(1): 117~132.

[109] Rossi L, Alencastro L, Kupper T. Urban stormwater contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) and its importance for urban water systems in Switzerland[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 322(1-3): 179~189.

[110] Oehme M, Mano S. The long-range transport of organic pollutants to the Arctic[J]. *Fres. Z. Anal. Chem.* 1984, 319: 141~146.

[111] Malaiyandi M, Shah S M. Evidence of photoisomerization of hexachlorocyclohexane isomers in the ecosphere[J]. *Environ. Sci. Health* 1984, A19: 887~910.

[112] Brorstrom L E, Lindskog A., Mowrer J. Concentrations and fluxes of organic

compounds in the atmosphere of the Swedish west coast[J]. *Atmos. Environ.* 1994, 28: 3605~3615

[113] Calamari D, Bacci E, Focardi S, et al. Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 1991, 25:1489~149.

[114] 徐殿斗. NAA 和植物监测器研究大气中有机卤素污染物[D]. 北京: 高能物理研究所, 2003.

[115] Murray M W, Andren A W. Precipitation scavenging of polychlorinated biphenyl congeners in the Great Lakes region. *Atmospheric Environment*, 1992, 26:883~897.

[116] Hoff R M, Wania F, Mackay D. Sorption of nonpolar organic vapors by ice and snow. *Environmental Science and Technology*, 1995, 26:1375~1382.

[117] Bidleman T F. *Environ.Sci.Technol.* 1988, 22, 361~367.

[118] Backe C, Larsson P, Agrell C. Spatial and temporal variation of polychlorinated biphenyl(PCB) in precipitation in southern Sweden[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 285: 117~132.

[119] Bidleman T F. *Environ.Sci.Technol.* 22, 361~367.

[120] Ligoki M P, Leuenberger C, Pankow J F. *Atmos.Environ.* 1985, 19, 1609~1617.

[121] Bidleman T F, Alegria H, Ngabe B, et al. *Atmos.Environ.* 1998, 32, 1984~1996.

[122] Charizopoulos E, Papadopoulou M E. Occurrence of pesticides in rain of the Axiosriver basin, Greece. *Environ.Sci.Tech.* 1999, 33:2363~2368.

[123] Ridal J J, Kerman B, Durham L, Fox M E, et al. Seasonality of air-water fluxes of hexachlorocyclohexanes in Lake Ontario[J]. *Environ.Sci.Technol.* 1996. 30:852~858.

[124] Brorström-Lundén E. Atmospheric deposition of persistent organic compounds to the seasurface[J]. *SeaRes.* 1996, 35:81~90.

[125] Mandalakis M, Stephanou E G. Wet Deposition of Polychlorinated Biphenyls in the Eastern Mediterranean[J]. *Environ.Sci.Technol.* 2004, 38(11):3011~3018.

[126] Park J S, Wade T L, Sweet S. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas[J]. *Atmospheric Environment* 35(2001):3315~3324.



## 致 谢

感谢我的导师姚多喜教授。承蒙姚老师的关怀和指导，虽然工作繁忙仍抽时间对我学术上帮助。姚老师对学生认真负责的态度、严谨的思维、敏锐的学术洞察力、勤勉的工作作风都是我我要一直学习的榜样，在此，谨向姚老师致以深深的敬意和由衷的感谢。

感谢我的副导师，中国科学院高能物理研究所徐殿斗副研究员。在北京合作项目期间，徐老师不仅教给我科研工作者应具备的知识和技能，更教给我一种科学研究的态度，他思维敏捷，逻辑清晰，孜孜不倦的进取精神，都使我深受其惠。

正是在两位导师的帮助和指导下，我才能顺利的完成硕士研究生期间的研究工作。

感谢李淑珍同学，实验期间得到她的帮助和指导，她也和很优秀的合作伙伴。

感谢中国原子能研究院的张永保和王珂老师在中子活化分析实验中的帮助和支持。

感谢大连海事大学的贾宏亮同学在 PCBs 解谱时给予的帮助。

感谢张国治老师和孟俊同学在论文发表时给予的帮助。

感谢陪我在北京一起度过的朋友们，罗生亮、于英宇、杨国胜、黎艳红、刘红云、付玉霞、匡玲琳、韩德凯等。

同时还要感谢丰伟悦老师，赵宇亮老师，柴之芳老师，欧阳宏老师，郑海亮老师，石伟群老师，陈阳老师，马琳琳老师，刘京华老师，张智勇等老师和王华建，王蒙，王云，朱墨桃，孟强等同学的关系和帮助。

感谢学校同学和老师给予的帮助。

最后感谢我家人，你们永远是我坚强的后盾！

谢谢你们！祝福你们！

## 作者简介及读研期间主要科研成果

作者简介:

许国飞, 男, 1983.08, 汉族, 江西崇仁人, 环境工程专业硕士。

联系方式: [xuguofei02022226@yahoo.com.cn](mailto:xuguofei02022226@yahoo.com.cn)

主要参与的科研项目:

国家自然科学基金项目:大气中卤素污染物种态的核分析方法学研究及其在大气污染评估中的应用(10505023)

读研期间公开发表的学术论著:

1. 许国飞, 张志国, 孟俊, 王俊, 姚多喜.我国大气中有机氯杀虫剂的研究进展[J].安徽农业科学, 2009,37(6):2690~2693.