

兰州大学

硕士学位论文

兰州地区典型持久性有机污染物环境行为初探

姓名：任婷

申请学位级别：硕士

专业：环境科学与工程 环境科学

指导教师：高宏

20100501

摘 要

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 是一类具有难降解性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性的天然或人工合成的有机物, 对人体健康和生态环境存在着严重的威胁, POPs排放到环境中后, 会在环境中各介质或不同介质之间经历各种迁移转化行为, 这些行为过程对POPs的区域环境归趋及其人体暴露风险具有重要的影响作用。

POPs的半挥发性使其易从土壤、水体挥发到大气环境中, 并以蒸气形式存在于空气中或吸附于大气颗粒物上; POPs所具有的难降解性, 使其一旦排到环境, 能在环境介质中滞留较长的时间。POPs的上述两种特性, 使其可以在环境中不断地挥发、沉降、再挥发, 从而进行长距离迁移, 导致其在全球各区域环境介质中的广泛存在。了解人类所处环境受POPs的污染状况、各种环境介质中POPs的污染浓度水平特征和分布规律, 分析各种环境介质中POPs的污染来源、迁移过程及迁移能力是当今环境科学领域的热点和难点研究问题。

兰州位于中国半干旱地区, 常年有沙尘暴现象发生, 且有着特殊的气象和地理条件, 典型POPs在兰州地区的环境行为特征还有待揭示。做为典型POPs的有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs) 曾在兰州地区被大量使用, 且近期的研究表明环境介质中还存在这些农药残留。兰州重工业的发展、大量化石燃料的燃烧等都使得兰州地区典型POPs多环芳烃、二恶英等污染物的排放显著增加。本文以几种典型POPs作为目标化合物, 研究了其在兰州地区环境中的大气、土壤污染浓度水平、气-土交换特征、长距离迁移和环境总持久性等环境行为, 拟为半干旱的兰州地区典型POPs的生态风险评价及污染治理提供科学依据。

研究方法及内容:

采集兰州地区冬、春和夏季的大气样品和不同土地利用类型的表层土壤, 分析总悬浮颗粒物 (Total Suspended Particulate, TSP) 浓度水平、大气和土壤中OCPs六六六 (1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane, HCH或BHC) 的 α 、 β 、 γ 和 δ 四种异构体以及滴滴涕 (2, 2-bis (4-Chlorophenyl) -1, 1, 1-trichloroethane, DDT) 的主要异构体及衍生物4, 4'-DDE、2, 4'-DDT、4, 4'-DDD和4, 4'-DDT的含量及其季节变化趋势、大气中气态和颗粒态间的分配特征, 利用滴滴涕和其主要衍生物之间的比例关系初步解析土壤中滴滴涕的源汇情况, 通过与文献资料中的数据比较, 分析近年来兰州地区大气和土壤中六六六和滴滴涕浓度水平的变化趋势, 并与国内外城市相比该研究区域大气和土壤的污染程度; 采用逸度的概念及逸

度商和逸度分数的判断标准，初步研究兰州地区六六六和滴滴涕在气-土间的交换状态，并讨论了采用逸度商作为判断标准所存在的不确定性或潜在误差；借助TaPL3模型研究兰州地区典型POPs（2, 3, 7, 8-TCDD、 γ -HCH、BaP、HCB和p, p'-DDT）的长距离迁移潜力和环境总持久性及两者之间的关系，并与国外的同类研究结果进行了比较，以2, 3, 7, 8-TCDD为例，对模型的关键参数和输出结果的不确定性进行研究。

研究结论：

（1）兰州地区大气中六六六和滴滴涕的浓度水平与文献数据比较发现，近年有较大幅度降低，与国内其他城市冬季和春季大气中的六六六和滴滴涕含量的比较，兰州市大气中六六六和滴滴涕的污染处于中下等级水平，大气受污染程度较轻。在采集的24个大气样品中，有10个可以满足大气总悬浮颗粒物TSP环境质量2级标准，样品的平均TSP质量浓度为 $426\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；除了 β -HCH外，其它几种污染物六六六及滴滴涕（ α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、2, 4'-DDT、4, 4'-DDE、4, 4'-DDD和4, 4'-DDT）的气态浓度水平都是随着季节的更替而变化，气态浓度依次按冬季、春季和夏季增大，即随温度的升高而含量增加，表现出大气浓度对温度的依赖性。三个季度大气中六六六和滴滴涕均主要以气态形式存在，气态含量平均占了大气总含量的85%。

（2）兰州地区2009年大部分土壤中六六六和滴滴涕的平均含量满足土壤环境质量标准值的一级，本部校区样点的滴滴涕含量超过一级标准，满足二级标准，说明自禁止使用六六六和滴滴涕以来，土壤中的残留量已经变的较低。其他城市相比，土壤中滴滴涕和六六六的残留量较低。由3月和6月的样品分析结果：土壤中六六六和滴滴涕含量的变化没有很明显的季节性。研究的6个样点中，有3个点的p, p'-DDT/p, p'-DDE比值大于1，其中安宁区河湾村苗圃的p, p'-DDT/p, p'-DDE的比值最大，推断该点可能存在禁用后新施用滴滴涕的可能。2009年兰州地区土壤中六六六的残留量较1982年下降了1-3个数量级，部分污染物较2004年也有所下降。

（3）兰州地区典型POPs气-土交换研究表明：4, 4'-DDD表现为从大气中向土壤净沉降，土壤从大气中吸收该污染物； δ -HCH的气-土交换已经达到或接近平衡状态；其余六种污染物（ α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、2, 4'-DDT、4, 4'-DDE和4, 4'-DDT）有明显偏离气-土平衡状态的趋势，推测其气-土交换状态是从土壤向大气中的净挥发，即土壤为源。

（4）兰州地区典型POPs长距离迁移潜力（Long-Range Transport Potential, LRTP）和环境总持久性（Overall Persistence, P_{ov} ）研究结果表明：2, 3, 7, 8-TCDD、 γ -HCH、BaP、

HCB 和 p, p'-DDT 通过大气的特征迁移距离 (Characteristic Travel Distance, CTD) 分别为 126、934、117、13307 和 122km, 在大气中的总停留时间分别为 1421、1082、1413、3949 和 1387d; 通过水体的 CTD 分别为 6633、119000、16249、16658 和 20667km, 在水体中的总停留时间分别 1584、1551、2711、4428 和 3988d; 污染物的 LRTP 和 P_{ov} 没有直接的联系; 2, 3, 7, 8-TCDD 在大气中的 CTD 的分布比其在水体中的 CTD 分布更集中, 在大气和水体中的总停留时间的分布则相似。与国外同类结果比较, 通过大气的 CTD 明显偏低, 其对应的 P_{ov} 明显偏大; 通过水体的 CTD 明显偏高, 其对应的 P_{ov} 稍小一些。

关键词: 兰州地区; 典型持久性有机污染物; 气土污染特征; 气-土交换; 长距离迁移潜力; 环境总持久性。

Abstract

Persistent Organic Pollutants (POPs) are organic compounds of natural or anthropogenic origin, which are characterized by hard degradation, bioaccumulation, semi-volatility and high toxicity. As a result, POPs pose a serious threat to human health and the ecological environment. In addition, when POPs be emitted to the environment, they can have serious effects on the environmental fate and health exposure risk because of some behaviors and characteristics including transfer and transformation between different environmental media.

Semi-volatile POPs can easily evaporate into air from soil and water, and exist in the vapor phase and absorpt into particles phase or aerosol. Moreover, once the POPs have been discharged into the environment they can stay in the environmental media for a long time due to their characteristic of non-degradation. Because of the two characteristics of semi-volatility and non-degradation of POPs, they can emit into air and ,then deposit, futhermore evaporate into air and then deposit again, so they will be transported through atmosphere for a long-range distance and can be found in the global environmental media. Therefore, to study the pollution situation, to know the characteristics of pollutants concentration level and distrubution, and to identify the souces, transfer potential and fate become the hotspot problems in environmental field in recent years.

Lanzhou is located in the semi-arid area of China, in which the sandstorms commonly occur all over the year. Lanzhou city also has special meteorological and geographical conditions, so it is signifcent to reveal the characteristics of environmental behaviors of POPs in Lanzhou area. Organochlorine pesticides are a kind of tapical POPs and were used as insecticides in large quantities in Lanhou area previously. Recent researches have revealed that there are still some residual in environmental media in Lanzhou area. In addition, the development of heavy industry, the large-volume fossil fuel combustion and other human activities result in the remarkable increase in discharge quantity of polycyclic aromatic hydrocarbons、dioxin and other pollutants in Lanhou area. This paper tries to chooses several typical POPs as aim compounds and Lanzhou city as study area , and to study their pollution characteristics of air and soil, the air-soil exchange, and

the environmental behaviors of long-range transport and overall environmental persistence. Therefore, this study will provide some scientific data for the ecological risk assessment and pollution control of typical POPs in semi-arid Lanzhou area.

The research methods and contents in this paper are as follows:

The aims of this work are to collect the air and top-soil samples in winter, spring and summer, respectively, in Lanzhou area, to analyse the concentration levels of TSP, four isomers of HCH (α -, β -, γ - and δ -HCH), the isomers and metabolite of DDT (4, 4'-DDE, 2, 4'-DDT, 4, 4'-DDD and 4, 4'-DDT) from these samples, to identify their variation trends of concentrations with season, to reveal the gas-particle partitioning characteristic in air, and the initial sources and sinks of DDTs in the soil by using the ratio of DDTs and its metabolite, to analyse the variation trends of concentrations of HCH and DDTs in the air and soil samples in recent years, to compare the pollution levels of HCH and DDTs between the Lanzhou city with other cities by referring the relevant literature data, to investigate the states of air-soil exchange of HCH and DDT in soil of Lanzhou area by using the concept of fugacity and the criteria of fugacity quotient and fugacity fraction, to discuss the uncertainties or potential errors by using fugacity quotient as the criteria; to estimate the long-range transport potential (LRTP) and overall persistence (P_{ov}) of typical POPs (2, 3, 7, 8-TCDD, γ -HCH, BaP, HCB and p, p'-DDT) through air and water in semi-arid Lanzhou area by TaPL3 model, to discuss the relationship between the characteristic travel distance (CTD) and P_{ov} , to compare the results with foreign researches, to examine and evaluate the model uncertainties against physical/chemical properties and environmental parameters by a sensitivity study and the Monte Carlo method for 2, 3, 7, 8-TCDD.

The conclusions are summarized as follows:

(1) The concentrations of HCHs and DDTs in the atmosphere of Lanzhou tend to decrease largely in recent years by comparing the study data with literature data. The concentration of HCH and DDT in Lanzhou are under intermediate level by comparing the concentrations in air of winter and spring of Lanzhou with the data of other cities, and as a result, the air pollution is lightly in Lanzhou area. In this study, there are ten air samples results can be granted the two-level of The National Ambient Air Quality Standards in all the twenty-four air samples, and the mean TSP concentration is $426\mu\text{g}/\text{m}^3$. For other pollutants, the gaseous concentrations obviously vary with

the alternation of season except for β -HCH, in addition, and the gaseous concentrations showed an increasing trend from larger to small in order of winter、spring and summer, namely the air concentrations increasing depend on the temperature rising. The HCHs and DDTs in the air samples mainly exist in the gas phase with about 85% percent of total air concentrations.

(2) The average concentrations of HCHs and DDTs in soil of Lanzhou area meet the one-level of The National Soil Quality Standards, which reveals that the residual amounts of HCHs and DDTs in soil show relatively low level since they have been banned . The residual amounts of HCHs and DDTs in soil of Lanzhou area are lower compared with that of other cities. The concentrations variations of HCHs and DDTs don't have obvious seasonality according to the monitoring results of samples in March and June. The ratio of p, p'-DDT/p, p'-DDE is more than one in three sampling sites and the highest ratio is p, p'-DDT/p, p'-DDE in Anning sites, which indicate that it is possible that there are new DDTs uses after their prohibition. The residual levels of HCHs and DDTs in soil of Lanzhou area already have been declined to from 1 to 3 orders of magnitude compared with that of 1982, moreover, some pollution levels for other aim compounds have also been declined compared with that of 2004.

(3) The study results of air-soil exchange for tapical POPs in Lanzhou are as follows : 4, 4'-DDD is absorbed to soil from air, which indicate that it displays a net deposition from air to soil. For δ -HCH, the air-soil exchange probably close to the equilibrium. And for other pollutants (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、2, 4'-DDT、4, 4'-DDE和4, 4'-DDT), they have obvious deviation trend from air-soil equilibrium, which suggest that the air-soil exchange probably show a net volatilization from soil to air, namely soil is source.

(4) The Simulating results for LRTP and P_{ov} of typical persistent organic pollutants in Lanzhou area suggest that the CTD values of 2, 3, 7, 8-TCDD、 γ -HCH、BaP、HCB and p, p'-DDT are 126、934、117、13 307 and 122 km, and the P_{ov} values are 1421、1082、1413、3949 and 1387 d in atmosphere , respectively. Meanwhile, the CTD values of 2, 3, 7, 8-TCDD、 γ -HCH、BaP、HCB and p, p'-DDT are 6633、119000、16249、16658 and 20667 km, and the P_{ov} values are 1584、1551、2711、4428 and 3988 d in water, respectively. In addition, there is not obvious relationship between LRTP and P_{ov} , and the distributions of the CTD values in atmosphere of 2, 3, 7, 8-TCDD are more intentionally than those in water, but the distributions of the P_{ov} values of 2, 3, 7,

8-TCDD in atmosphere are similar to those in water. Furthermore, comparing with study results of foreign researches, the CTD values of 2, 3, 7, 8-TCDD in atmosphere is lower considerably than that in water but the P_{ov} in both air and water are relatively higher.

Key Words: Lanzhou area; typical persistent organic pollutants; pollution characteristics of atmosphere and soil; air-soil exchange; long-range transport; environmental overall persistence.

原创性声明

本人郑重声明：本人所呈交的学位论文，是在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。学位论文中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等，均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外，不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究成果做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 任婧 日期： 2019.6.2

关于学位论文使用授权的声明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归兰州大学。本人完全了解兰州大学有关保存、使用学位论文的规定，同意学校保存或向国家有关部门或机构送交论文的纸质版和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权兰州大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用任何复制手段保存和汇编本学位论文。本人离校后发表、使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，第一署名单位仍然为兰州大学。

保密论文在解密后应遵守此规定。

论文作者签名： 任婧 导师签名： 王宏 日期： 2010.6.2

第一章 前言

1.1 研究意义

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 是指具有持久性、生物蓄积性、半挥发性和长距离迁移性及高毒性, 能够在大气环境中长距离迁移并沉积到地球偏远地区, 对人类健康和生态环境存在严重危害的天然或人工合成的有机污染物质^[1]。由于POPs对人类及其生存环境的危害众所周知, 近年来已引起各相关领域的专家学者们的广泛关注, 其中POPs环境行为及其归宿方面的相关研究已经成为环境科学的热点研究领域。

POPs种类繁多, 目前全世界有数千种, 它们通常是具有某些特殊化学结构的同系物或异构体。根据国际POPs公约, 可将POPs分为杀虫剂、工业化学品和生产中的副产品三类。有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs) 是一类具有内分泌干扰作用的POPs, 属于高效广谱农药, 对病虫害的防治和农作物产量的提高发挥了很大的作用。由于其具有难降解性、高毒性和易在生物体内富集等特点, OCPs在环境中的残留以及对环境造成的影响还将持续相当长的时间, 因此, 成为与人类生活最密切、暴露风险最大的一类POPs, 受到环境科学界的广泛关注。OCPs最主要的品种有六六六、滴滴涕、艾氏剂、狄氏剂、氯丹和七氯等, 其中六六六和滴滴涕是常用的典型OCPs, 曾在我国大量使用^[2]。在POPs中, 四氯代二苯并-对-二恶英 (2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, 2, 3, 7, 8-TCDD) 是一类急性毒性物质, 被称为世纪剧毒, 其毒性相当于氰化钾 (KCN) 的1000倍以上。即使在很微量的情况下, 长期摄取时便可引起癌、畸形等顽症^[3]。二恶英的强毒性对人类健康的潜在威胁引起了公众、科学家的重视, 近年来国内外对二恶英的研究不断增加, 主要包括二恶英的性质、来源、形成机理、在环境中的行为及防治措施等方面的研究。随着人类社会的不断进步, 煤、石油在工业生产、交通运输以及生活中得到广泛的应用, 但由此产生大量的多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 也正成为世界各国共同关注的一类有机污染物。PAHs作为一类重要的POPs, 它们普遍存在于各种环境介质中, 是最早被发现和研究的化学致癌物, 其中苯并[a]芘 (Benzo[a]pyrene, BaP) 是危害最大的一种^[4], 其主要来源是化石燃料的不完全燃烧。大部分PAHs对生物具有免疫毒性、致癌性、致突变性, 以及具有环境内分泌干扰物的作用等。美国环保局提出了将16种PAHs作为优先控制污染物^[5,6]。

气-土交换是POPs进入环境后最重要的迁移过程之一, 是POPs在环境中完成循环的关键

一环,同时也是决定OCPs的环境归趋及人体暴露风险的重要过程之一。土壤是POPs在地球上的主要储库,大气是人体暴露的主要媒介,气-土交换对于控制POPs对人体健康的影响尤为重要,也是控制POPs在区域与全球领域传输与再分配的主线索。兰州位于半干旱区,且常年有沙尘暴,气象和地理条件特殊^[2,7],那么这种特殊环境条件下的这些典型POPs气-土交换状态及机制还有待揭示。该方面的研究可以为更好地进行POPs在半干旱区的迁移转化行为及其人体暴露风险评价提供理论基础。

POPs的半挥发特性导致其具有“全球蒸馏效应”(Global Fractionation),这一特性使得它们可以进行长距离迁移,可以在全球各环境介质中广泛存在,并沿食物链富集于生物体和人体,对生态环境和人体健康存在着严重威胁。大气和水体是化合物进行长距离迁移的重要载体,通过“全球蒸馏效应”或“蚱蜢跳效应”(Grasshopper Effect)在环境中进行长距离迁移,并沉积到地球的偏远极地地区,导致全球范围的污染传播^[8,9]。因此,排放到环境中的化合物不仅会影响本区域的环境质量,而且对邻近区域乃至全球生态环境都会有一定的影响。在包括危险性评价、污染防治、健康影响、污染物质量平衡和常规影响研究等一系列分析中,评估化合物的长距离传输潜力(Long-Range Transport Potential, LRTP)是一个重要的组成部分。对化学污染物的优先权进行分配时,需要考虑其环境持久性。总持久性(Overall Persistence, P_{ov})是排放到环境中的化合物对人体健康和生态影响的一个重要表征。POPs具有难以降解的特性,它们在环境中对于各种降解作用有较强的抵抗能力^[10],一旦排到环境中,能过在大气、水体、土壤和沉积物等环境介质中滞留较长时间,很难被快速地消除,因此,比一般污染物对环境造成的危害更大。此外,POPs由于具有很好的脂溶性,难溶于水,因此可以在脂肪中不断地积累,并通过食物链的生物富集作用,在食物链较高级的生物体内进行浓度的放大。又因POPs的难降解特性,使其可以在生物体内长时间高含量蓄积。由此,POPs一般都具有高毒性,对人和生物体容易产生有害或有毒效应,其毒害效应包括致癌性、生殖毒性、神经毒性、内分泌干扰等作用。POPs在低浓度时也会对生物体造成一定的伤害。

资料显示^[2,11],OCPs曾在兰州地区被大量使用过,且近期的研究^[12]表明环境介质中还存在这些农药残留。兰州重工业的发展、大量化石燃料的燃烧等都使得兰州地区多环芳烃、二恶英等污染物的排放显著增加^[13],兰州地区已受到POPs的严重污染。加之兰州特殊的地理条件^[2],不利于污染的扩散,且兰州属中温带大陆性气候^[2,7],也不利于污染物的降解。因此,研究兰州地区POPs的气土污染特征、气-土交换、LRTP和 P_{ov} ,对于评估其对半干旱地区生

态环境和人体健康的影响具有一定的科学及现实意义。

1.2 研究目的

本文拟通过采集兰州地区的大气样品和表层土壤样品，监测兰州市大气中典型OCPs——六六六和滴滴涕的浓度及其在土壤中的残留浓度，了解兰州地区大气和土壤中OCPs的污染水平及特征，为评估该地区人群的农药环境暴露水平提供基础数据；利用以上分析结果及滴滴涕各异构体（分子标志物）的浓度比值初步分析源与汇的情况；并通过与前人的研究结果相比较，分析近年来兰州市大气和土壤中六六六和滴滴涕浓度水平的变化趋势；通过与其他城市的比较，判断六六六和滴滴涕在兰州地区大气和土壤中的污染程度；利用逸度的概念及逸度商和逸度分数的判断标准，初步研究兰州市六六六和滴滴涕在气-土间的交换状态，了解判断其在两相间的净交换方向，讨论采用逸度商作为判断标准所存在的不确定性或潜在误差；用逸度模型模拟研究兰州地区典型POPs（2, 3, 7, 8-TCDD、 γ -HCH、BaP、HCB和p, p'-DDT）的长距离迁移潜力和环境总持久性，评估这些典型有机污染物对半干旱地区生态环境和人体健康可能造成的影响。

1.3 研究内容

（1）借助大流量采样器（HiVol）采集兰州市区冬季、春季和夏季三个典型季节的大气样品，了解兰州市大气中总悬浮颗粒物（Total Suspended Particulate, TSP）的浓度水平及其季节变化趋势；监测大气中六六六和滴滴涕的质量浓度及其季节分布特征，研究六六六和滴滴涕在大气中气态和颗粒态之间的分配特征；与资料文献中的数据相对比，分析近年来兰州市大气中六六六和滴滴涕含量的变化趋势；与国内其他城市大气中六六六和滴滴涕含量比较，研究兰州地区大气OCPs的污染状况及特征。

（2）采集兰州地区不同土地利用类型的表层土壤，分析其六六六和滴滴涕的质量浓度及含量的季节变化趋势，利用p, p'-DDT/p, p'-DDE的比值初步判断土壤中滴滴涕的源与汇情况；与文献资料中1982年和2004年的数据相比较，研究兰州市土壤中六六六和滴滴涕含量的变化趋势；与国内外文献中土壤六六六和滴滴涕残留量比较，研究兰州地区土壤OCPs的污染状况及特征。

（3）应用逸度的概念及逸度商和逸度分数的判断标准，初步研究兰州市区六六六和滴滴涕在气-土两相间的平衡状态；了解判断污染物在两相间的净交换方向及源汇情况，并讨论采用逸度商作为判断标准所存在的不确定性或潜在误差。

(4) 利用TaPL3 (Transport and Persistence Level III) (Version 3.00) 模型研究兰州地区典型有机污染物 (2, 3, 7, 8-TCDD、 γ -HCH、BaP、HCB和p, p'-DDT) 的长距离迁移潜力和环境总持久性, 并将本文的模拟同国外的同类研究结果相比。通过研究不同污染物的特征迁移距离和在环境中的总停留时间, 讨论其两者之间存在的关系。以2, 3, 7, 8-TCDD为例, 分别利用灵敏度和蒙特卡罗方法研究模型的关键参数和输出结果的不确定性。

第二章 研究现状

2.1 有机氯农药污染特征研究综述

2.1.1 有机氯农药的使用历史及现状

POPs的显著特点是毒性、难降解性、生物蓄积性，其进入环境系统后会滞留相当长的时间，往往通过空气、水和迁徙物种作长距离迁移并沉积到远离其排放点的地区，随后在那里的陆地生态系统和水域生态系统中蓄积，使环境中的生物（包括人类）通过不同的途径暴露于污染物中，最终对生态系统和人类健康造成严重威胁^[14-16]。

由联合国主导的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（Stockholm Convention）（以下简称《公约》）于2001年5月22日在瑞典斯德哥尔摩通过^[17]。该公约呼吁各国政府采取行动加强POPs的控制和管理，并最终完全消除POPs的人为排放。根据该公约，各缔约国应采取协调一致的行动。首批列入《公约》受控名单的急需采取行动解决的12种POPs中，有9种是有机氯农药（Organochlorine Pesticides, OCPs）^[13]，见表2-1。

表 2-1 《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》受控名单

有意生产		无意排放
有机氯杀虫剂	工业化学品	工业生产过程或燃烧生产的副产品
滴滴涕（DDT）	多氯联苯（PCBs）	二恶英（Polychlorinated Dioxins）
氯丹（Chlordane）	（六氯苯）	呋喃（Polychlorinated Furans）
灭蚁灵（Mirex）		（六氯苯）
艾氏剂（Aldrin）		（多氯联苯）
狄氏剂（Dieldrin）		
异狄氏剂（Endrin）		
六氯苯（Hexachlorobenzene）		
七氯（Heptachlor）		
毒杀酚（Toxaphene）		

《公约》已于2004年5月17日生效^[18]。因POPs具有慢性毒性及生物累积性，在环境中难

以分解。在2009年5月落幕的缔约方会议中,新增列管9项使用于农药和阻燃剂的POPs于条约附件中。新增列管的9项POPs分别为 α -六氯环己烷(Alpha hexachlorocyclohexane)、 β -六氯环己烷(Beta hexachlorocyclohexane)、六溴二苯醚和七溴二苯醚(Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether)、四溴二苯醚和五溴二苯醚(Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether)、十氯酮(Chlordecone)、六溴联苯(Hexabromobiphenyl)、灵丹(Lindane)、五氯苯(Pentachlorobenzene)、全氟辛烷磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟(Perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride)。其中滴滴涕在此会议中仍为主要议题之一。虽然众多国家表示赞同全面禁止滴滴涕添加于灭蚊剂的使用,却仍有国家必须依赖此项物质来保护人体免受蚊虫带来的致命疾病。

OCPs属于高效广谱农药,对病虫害的防治和农作物产量的提高发挥了很大作用。但部分有机氯杀虫(菌)剂的性质稳定,难以降解,难溶于水而易溶于脂,具有较高的残留性,OCPs施于环境中后,只有不到20%被植物吸附^[19],被大量用于防治农林害虫后,造成土壤、水域和空气污染。并可发生长距离迁移,易在野生动植物和许多非目标生物体内积累,最终对人类会产生长期和潜在的危害。鉴于此,从二十世纪70年代开始,绝大多数发达国家开始禁用OCPs,中国1983年开始禁止OCPs在农业上使用。二十世纪80年代以前,中国农药一直是以OCPs占首位,约占农药总产量的60%左右。

在使用量上,我国使用的OCPs主要是六六六和滴滴涕,中国使用的六六六位居第一,滴滴涕位居第五^[20]。二十世纪70年代,这两种农药约占当时全部农药产量的50%-60%,在我国的累积产量分别约 4.9×10^6 吨和 4.0×10^5 吨^[14]。从二十世纪五十年代开始使用至1983年禁止生产的30年间,我国曾有11家企业生产滴滴涕。目前仅有天津化工厂和扬州农药厂生产滴滴涕^[15],总年生产能力约为1.6万吨,天津化工厂1万吨,扬州农药厂6000吨,近年每年的总产量约为4000吨。扬州农药厂生产的滴滴涕仅作为本厂生产三氯杀螨醇的中间体,不作为产品出厂。目前中国滴滴涕主要作为生产杀虫剂三氯杀螨醇的中间体(占总产量的80%以上,1995年-2002年三氯杀螨醇的年产量约3000吨)和船舶防污漆生产添加剂,另外出口用于疟疾防治、蚊香生产及急性性病媒控制。另一个最主要的农药OCPs六六六(混合异构体,包括4种主要成分, α -、 β -、 γ -和 δ -HCH),由于目前在我国还没有很理想的替代品,林丹(含90%-100%的 γ -HCH)仍可以注册使用^[16]。我国六六六的产量和使用量都居世界首位。1983年禁止六六六在农业上使用后,现在六六六作为农药中间体仍然在国内生产,年产量达到了1.4万吨^[15]。而高丙体六六六(γ -HCH)——林丹,仍有大沽化工厂和沈阳化工厂在生产使

用,年产量达到1335吨,其中1307吨用于出口,主要用于防治小麦吸浆虫、飞蝗、荒滩竹蝗等。

2001年5月,中国政府签署了《公约》;2004年6月25日,十届全国人大常委会第十次会议批准《公约》;2004年11月1日,该《公约》正式对中国生效。2002年6月5日,我国农业部公布国家明令禁止使用有机氯类农药包括六六六、滴滴涕、毒杀芬、艾氏剂和狄氏剂。

据资料显示^[21],OCPs禁用前,兰州地区的六六六和滴滴涕占总使用量的比例最高达到50%以上。

2.1.2 大气中有机氯农药污染特征的研究综述

2.1.2.1 国内外大气中有机氯农药污染特征

近年来,大量学者对国内外大气中OCPs的污染特征及残留状况做了调查和研究。

国外学者的一些研究结果显示^[22,23],在无人类活动干扰的地区,大气中仍然可以监测出OCPs,但其浓度水平一般都比较低。Dickhut等^[22]对南极大陆大气中OCPs的研究结果表明,该地区大气中OCPs主要是易挥发型的,其中 α -HCH的浓度低于 0.52pg/m^3 , γ -HCH的浓度低于 3pg/m^3 ;北极与南极相似,在大气中以HCB和六六六等易挥发的化合物为主要成分,Hung等^[23]发现在Alert和Spitsbergen的大气中六六六的含量分别为 63.7 和 73.1pg/m^3 。Doick等^[24]对珠穆朗玛峰大气中OCPs含量进行研究后发现,在 4500m 高度的大气中相对较高, α -HCH和 γ -HCH达到了 19.2 和 7.7pg/m^3 ,滴滴涕之类也达到 5pg/m^3 。Lammel等^[25]对黄河的海岸城市中国青岛和韩国济州岛的农村岛屿孤山的大气中OCPs进行了分析,海岸样品中滴滴涕、六六六和HCB的平均浓度在 $100\text{-}1000\text{pg/m}^3$ 范围内。Ozcan等^[26]于2006年8月-2007年5月对土耳其中部偏西南城市科尼亚城市大气中OCPs进行了研究,OCPs的平均总浓度(气态和颗粒态之和)为 4.78ng/m^3 ,六六六(α 、 β 、 γ 和 δ 四种异构体之和)和滴滴涕(4,4'-DDE、4,4'-DDD和4,4'-DDT)分别占到总OCPs的30%和21%,这些化合物与温度并没有表现出明显的相关性。他们根据这些结果推测,科尼亚地区是土耳其POPs的一个积极的贡献源区。Wurl等^[27]对新加坡2004年夏季季风期间海面上空的大气中OCPs含量进行了调查,大气样中六六六(α 、 β 、 γ 和 δ 四种异构体之和)和滴滴涕(4,4'-DDE、4,4'-DDD和4,4'-DDT)的平均浓度分别为 311 和 8pg/m^3 。总的来说,相比于二十世纪90年代早期的数据,滴滴涕的海洋大气浓度在减少;但对于六六六,当前的数据与以前的在相似的范围内。赤道附近大气中OCPs的水平与文献中温带地区的数据相当。从全球范围,新加坡大气滴滴涕的含量低,而六六六

处于中等水平。

国内学者对大气中OCPs的研究主要集中在沿海一带和经济较发达的地区。刘向等^[28]的最近一项研究表明,太湖地区大气中OCPs的总滴滴涕的含量接近 $1\text{ng}/\text{m}^3$,得出该地区仍然在使用OCPs的结论。刘国卿等^[29]对珠江口与南海北部近海海域大气OCPs分布特征及来源进行了研究,他们于2003年分析了广州、中山以及冬、春航次珠江口和南海北部近海海域大气样品,发现大气中的OCPs主要为滴滴涕、六六六和氯丹,其含量范围分别为73-390、13-99、63-224 pg/m^3 (冬季航次)和429-1003、10-106、1724-9638 pg/m^3 (春季航次);研究还发现,珠江口和南海近海海域大气中的OCPs主要受陆源污染的影响,表现出近陆点高及远陆点低的特征;大气中 α -HCH的浓度已经明显降低,但是高浓度 γ -HCH的检出和继续使用林丹有关,“新”滴滴涕的污染主要来源于三氯杀螨醇的生产与使用,以及船舶防污油漆中使用的滴滴涕;春季航次期间大气中氯丹浓度的高值,源于白蚁高发期氯丹的大量使用与来自西太平洋地区的大气长距离输送。王俊等^[30]采用PUF被动采样装置,对珠江三角洲地区的大气中OCPs的含量进行了分析。结果显示,广东省大气中OCPs主要为滴滴涕、六六六和氯丹,其中滴滴涕约占总OCPs的54.5%;香港大气中OCPs主要是氯丹和滴滴涕。

此外,国内学者还发现,珠三角地区大气中OCPs的空间分布差异比较明显($580\text{-}5500\text{pg}/\text{m}^3$),且广东省仍存在工业滴滴涕的使用,导致广东省大气中“新”工业滴滴涕的输入;三氯杀螨醇是香港大气中滴滴涕含量高的重要来源;广东省和香港的六六六主要源于过去使用的林丹的残留。Cheng Hairong等^[31]对位于亚洲大陆中心的中国瓦里关大气本底基准现象台4月-5月的大气中OCPs的含量进行了分析,发现该地OCPs的平均浓度比北极地区稍微高一些。采样期间, α -HCH的平均浓度为58(11-110) pg/m^3 ,与北极地区的含量相当; γ -HCH的平均浓度为140(40-250) pg/m^3 ,与其他偏远地区的含量相比反常地高^[23]。分析发现,大气中2,4'-DDT、4,4'-DDT、4,4'-DDE和4,4'-DDD的平均浓度分别为18(0.4-89)、4.4(0.31-24)、5.1(n.d.-23)和4.4(n.d.-23) pg/m^3 ,采样期间该地4,4'-DDT和4,4'-DDE的平均浓度与珠穆朗玛峰(位于西藏高原南端高空的一点)处于相同水平^[32],比在北极监测到的值高一个数量级。Zheng Xiaoyan等^[33]采用被动采样技术对天津地区2006年7月-2008年6月的6个样点的大气中OCPs的空间和季节变异性进行了分析,发现汉沽和团泊洼的大气中六六六的含量最高,远离这两个地方六六六的浓度显著地减少。 α -HCH/ γ -HCH的比值在1.26-5.79范围内,这标志着工业六六六和林丹的混合施用。汉沽区的滴滴涕含量比其他地区高,这是由该地区继续生产滴滴涕造成的。研究还发现汉沽区和塘沽区4,4'-DDE/4,4'-DDT

的比值较小,说明有新输入的滴滴涕;而相对较高的2, 4'-DDT/4, 4'-DDT比值则暗示了毒杀芬的农业施用。李军等^[34]对中国西藏自治区首府拉萨2006年8月6日-11日两个样点的大气中OCPs的含量进行了调查, α -HCH、 γ -HCH、4, 4'-DDE、4, 4'-DDD、2, 4'-DDT和4, 4'-DDT的平均浓度分别为49、163、122、46、206和114 pg/m^3 。 α -HCH/ γ -HCH的比值相对较低,说明林丹是拉萨地区六六六的现行的来源;滴滴涕异构体的比值也显示目前城市中存在着含有滴滴涕的毒杀芬以及工业滴滴涕的使用。他们推断, OCPs当前的使用以及当地的释放可能是拉萨OCPs的重要来源。

从以上对国内外的研究结果可知, 尽管 OCPs 已经禁止生产和使用这么多年, 它们仍然具有较高的大气浓度, 且有的地区存在继续使用林丹和“新”滴滴涕的可能, 使得 OCPs 继续通过“全球蒸馏”在全球环境进行循环。

2.1.2.1 气-粒分配研究

POPs从源区迁移到偏远地区, 继而污染全球陆地和水生环境, 大气传输发挥着很重要的作用。大气中POPs的归宿、迁移以及通过干、湿沉降过程从大气中去除, 都强烈地依赖于POPs的气-粒分配状态。一旦沉降, POPs倾向于在土壤中积累很长一段时间, 该过程依赖于污染物的物理化学特征、微生物的降解以及各种各样的分配和迁移过程^[35]。气态和吸附于颗粒上的半挥发性有机污染物 (Semi-Volatile Organic Compounds, SVOCs) 在干、湿沉降、光降解、与OH自由基的反应方面表现出不同的行为, 因此, SVOCs的气-粒分配将影响大气长距离迁移的效率和范围^[36]。对于一种假定的化合物, 其在气-粒间的分配主要依赖于环境温度、气溶胶的特征、化合物和气溶胶之间的相互作用等^[37-39]。而气溶胶的特征则依赖于其迁移时间、起源和形成过程, 如高温和低温燃烧形成的不同特征的气溶胶^[40,41]。

Lohmann等^[36]对化合物的气-粒分配特征进行了研究, 他们测量了多氯代二苯并二恶英 (Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, PCDDs)、多氯代二苯并呋喃 (Polychlorinated Dibenzofurans, PCDFs)、多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyls, PCBs) 和PAHs的辛醇-空气分配系数 (K_{oa}), 并将基于K_{oa}建立的吸收分配模型和基于过冷液体饱和蒸汽压 (p_L) 建立的吸附分配模型进行了比较。

由Junge^[42]和Pankow^[43]概括总结出的基于 p_L 建立的Junge-Pankow吸附分配模型的理论公式为^[44]:

$$\log K_p = m \cdot \log p_L + b \quad (2-1)$$

$$K_p = (F / TSP) / A \quad (2-2)$$

其中 K_p 为气-粒分配系数, 单位为 $m^3/\mu g$, F 和 A 分别为颗粒相与气相中有机物浓度(ng/m^3), TSP 为总悬浮颗粒物浓度($\mu g/m^3$), m 和 b 为常数。

Finizio^[45]、Harner和Bidleman^[46]等人的研究表明, 化合物吸收分配到气溶胶的有机基体中也可以用 K_{oa} 来描述, 其吸收分配模型的理论公式为:

$$\log K_p = m \cdot \log K_{oa} + \log fom - 11.91 \quad (2-3)$$

$$\phi = K_p' \cdot TSP / (K_p' \cdot TSP + 1) \quad (2-4)$$

其中 fom 为气溶胶中有机质的分数; ϕ 为预测的颗粒物所占的分数; m 为常数, $K_p' \cdot TSP$ 为无量纲的气-粒分配系数, 记为 K_p' 。

Lohmann等^[36]的研究结果表明, K_{oa} 和 p_L 都能很好地描述PCDD/Fs、PCBs和PAHs的气-粒分配。但是, $\log K_p - \log p_L$ 的回归系数比 $\log K_p - \log K_{oa}$ 的高, 说明气溶胶中有机质含量低时, 吸附有着重要贡献, p_L 可以有效地描述吸附分配, 但 K_{oa} 不一定可以。两个不同的吸附模型用来描述SVOCs的分配, 即吸附到颗粒表面, 近来研究更多地是, 吸收到气溶胶的有机基体中。若气溶胶中存在有机组分, 则认为主要机理是吸收分配。 p_L 既可以用于描述吸附分配, 又可以用于描述吸收分配, 而 K_{oa} 只可以成功地描述吸收分配。

Sanusi等^[47]研究了11种农药(包括两种OCPs— α -HCH和HCB)的气-粒分配, 发现气-粒分配主要受温度、TSP和蒸汽压的制约。然而, $\log(A \cdot TSP / F) - \log p_L$ 回归线的斜率比文献报道的小(0.36对约0.85), 该差别可能由研究测量的TSP较低所引起。该研究对部分农药(α -HCH)气-粒分配的描述, 通过在以前三个参数(温度、TSP和蒸汽压)的基础上使用相对湿度进行了改善。研究得出, 气相中的水分子与农药在吸附于颗粒上似乎存在竞争机制, 在这种机制下, 可以通过增加大气的相对湿度来促使气相中农药的同步增加。Yang Yunyun等^[48]研究了城市(中科院广州分所)和郊区(华南植物园)大气中PAHs的气-粒分配特征, 并将冬季和夏季的 K_p 值以及 $\log K_p - \log p_L$ 回归线的斜率进行比较。结果发现, 冬季化合物的 K_p 值明显大于夏季, 可能原因要么是冬季颗粒物有更多的有效表面积, 要么是可利用的有机质比例更高^[49]; 冬季化合物 $\log K_p - \log p_L$ 回归线的斜率比夏季要陡一些, 其他研究也得到类似的结论。Lohmann等^[50]对英国西北部大气的研究发现, 最冷的时候斜率较陡(-0.77), 最热的时候, 斜率最平缓(-0.67)。Terzi等^[51]对在希腊采的样品进行分析后发现, 斜率和平均温度呈正相关。

2.1.3 土壤中有机氯农药污染特征的研究

2.1.3.1 国内外土壤中有机氯农药污染特征

土壤是OCPs在地球上的主要储库,近些年的调查和监测报道显示,OCPs在中国的土壤样品中存在相对高的残留水平。

周忠亮等^[52]对北京官厅水库周边的土壤中OCPs的残留量进行调查监测,发现六六六和滴滴涕的含量分别为0.50和4.42ng/g,并指出中国20世纪60年代到80年代生产和使用OCPs约为600000吨。李军等^[53]对位于中国华南的珠江三角洲地区的74个土壤样品中OCPs的残留量进行了分析,发现不同利用类型的土壤中滴滴涕和六六六的平均含量从高到底的顺序为:农田、稻田、天然土壤,农田土壤中p, p'-DDE、p, p'-DDT、p, p'-DDD和o, p'-DDT的含量(干重)分别为0.14-231、0.07-315、DL(低于检测线)-96.7和0.06-73.8ng/g。他们对p, p'-DDT/(DDE+DDD)与o, p'-DDT/p, p'-DDT的比率,以及o, p'-DDT的光学异构体组成分析后发现,工业滴滴涕的非法使用和三氯杀螨醇中所含的DDT杂质可能是造成该地区“新”输入滴滴涕的原因。安琼等^[54]分析研究了2002年4月-2003年10月南京地区的土壤,发现所测地区土壤中六六六和滴滴涕的残留范围分别为217-13016μg/kg和613-105017μg/kg,其中多于65%的样点土壤有机氯残留总量低于60μg/kg,检出率都为100%。他们将南京地区土壤中OCPs的残留与国内同类最新报道比较后发现,南京地区土壤中OCPs的残留量较低;与国外相应值比较而言,南京地区土壤中OCPs残留量高于德国,低于阿根廷或波兰土壤中OCPs的残留。陈一清等^[54,55]对2004年5月采集的湘江流域51个样品分析后发现,HCB和滴滴涕的检出率都高达100%,氯丹和灭蚊灵的检出率较低,而艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂和七氯均未检出;OCPs的平均浓度为145.49μg/kg,其中滴滴涕占到OCPs的90.9%。他们还发现,有些土壤样品中DDT占DDE与DDD之和的比例较大,因此推出滴滴涕曾作为湘江流域的主要杀虫剂施用过,并且近期仍然有新源输入。

在禁止使用OCPs的初期,由于土壤中OCPs残留量较高,导致全国各地粮食中OCPs残留量也比较高。根据1983年全国粮食中OCPs残留量的调查^[56],在小麦、稻米、玉米中六六六残留超标为567.8亿斤,90.9%的粮食检出六六六残留,其超标率为7.4%,平均残留水平为0.11mg/kg。粮食中滴滴涕的污染相对较轻,超标率为0.2%,平均残留量为0.02mg/kg。而到1988年-1989年,据农业部调查,稻谷中六六六残留与80年代初相比,一般下降了一个数量级还要多,滴滴涕也大致如此。小麦中六六六含量从0.093-10.782mg/kg下降到

0.003-0.1382mg/kg, 滴滴涕下降亦较多。

国外学者对土壤中 OCPs 的污染特征及残留状况也做了大量的调查和研究。法国于 1998 年禁止在农业上施用林丹作杀虫剂, Villanneau 等^[57]调查了法国北部表层土壤中林丹的含量, 并用稳健地质统计学方法绘制了林丹的地理分布图。该研究区域覆盖 25000km², 在所有分析的土壤中都发现了林丹, 甚至是来自那些非农业地区的土壤。 α -HCH/ γ -HCH 和 δ -HCH/ γ -HCH 的比值非常小, 说明自工业纯六六六在该地区施用后已经过去了很长一段时间, 或者林丹的释放源仍然存在。林丹的浓度存在很明显的梯度, 北部地区林丹的浓度最高。研究结果显示, 观测到的高浓度地区的林丹可能一部分来源于集中耕种地区过去施用的林丹的挥发, 然后林丹被从西南部来的季风传输, 沉降 to 人口密集的低气压区。Chrysikou 等^[58]采集了希腊北部最大的垃圾填埋场周围的土壤, 分析其 OCPs 的含量。部分土壤表现出与垃圾填埋场相当或更高浓度的污染, 所以六六六和滴滴涕的分布差别很大。研究结果显示, 垃圾填埋场周围土壤的污染水平与报道的希腊其他地区的污染水平相当。填埋场对土壤污染的影响不是很明显的原因部分是由于其他活动(农业、交通运输和早期的垃圾填埋焚烧)目前和过去的输入。Zhang H. B.等^[59]对香港的涵盖 5 种土地利用类型的 46 个样点的土壤中 OCPs 残留状况进行了研究, 5 种可以检测到的 OCPs 的浓度顺序由高到底为六六六、滴滴涕、六氯苯、异狄氏剂、 α -硫丹。在 OCPs 和它们的同系物或异构体中, β -HCH 和 4, 4'-DDE 占主导地位的化合物, 它们在土壤中的平均浓度分别为 6.12 和 0.41 $\mu\text{g/kg}$ 。在其中的 9 个样点采集了土壤不同深度的样品来证明土壤剖面六六六和滴滴涕的深度分布, 包括 0-10cm、10-30cm 和 >30cm。研究发现六六六的浓度从土壤表层到底层逐步增加, 大部分样点中滴滴涕的最低浓度一般出现在下层土中(10-30cm)。Patrick 等^[60]对乌干达西南部卡农古地区土壤表层下 15-20cm 深的土壤中的 OCPs 含量进行了分析, 土壤中 OCPs 的残留水平在 n.d.到 59 $\mu\text{g/kg}$ (干重)范围内变化, 在所有样品中, p, p'-DDT、p, p'-DDE、p, p'-DDD 和 o, p'-DDT 的检出率分别为 47%、24%、11%和 23%。p, p'-DDE/p, p'-DDT 的比值(0.2-0.9)较低, 说明卡农古地区存在新输入的滴滴涕。

2.1.3.2 有机氯农药源与汇分析研究

p, p'-DDT脱氯后的主要产物为p, p'-DDE和p, p'-DDD。土壤中, DDT会被转化为更加稳定的衍生物DDE和DDD, 一般为DDT到DDE再到DDD, 也有可能从DDT直接转化生成DDD, 其主要代谢产物为DDE。在好氧条件下经脱氢脱氯转化产生DDE, 在厌氧条件下通

过土壤中的微生物还原脱氯降解转化产生DDD。p, p'-DDE比其母体p, p'-DDT和另一类衍生物p, p'-DDD都更难分解^[61], 降解的速度与土壤湿度、温度和微生物活性的增加成正比^[62]。

滴滴涕主要衍生物之间的比例关系, 如DDT/DDE的比值可用来监测环境中是否存在新加入的滴滴涕。一般来说, DDT/DDE的比值越小, 说明滴滴涕在土壤中的停留时间越长, 当其比值大于1时, 说明是新加入的滴滴涕^[63,64]。在美国对森林土壤的长期研究表明, 施入土壤中滴滴涕的半衰期大约为20-30年^[64]。我国自1983年禁用滴滴涕到现在, 原来残留于土壤中的滴滴涕也应达到了半衰期, 因此若滴滴涕总含量较高且DDT/DDE的比值大于1, 说明土壤中很可能有新加入的滴滴涕^[63,64], 应引起重视, 必要时需开展进一步研究探明其来源, 以控制新的滴滴涕污染。孙小静等^[64]研究了上海郊区表层土壤中滴滴涕残留后发现, 有4个点的p, p'-DDT/p, p'-DDE比值大于1, 且其滴滴涕总残留量也较高, 推测可能在禁用后又受到了新施加的滴滴涕污染。刘晨等^[65]认为 (DDE+DDD) /DDT的比值可以大致反映环境中滴滴涕的降解行为, 并可以用来追踪是否有新的滴滴涕输入源, 他们分析了北京郊区农田表层土壤样品中的滴滴涕后发现, (DDE+DDD) /DDT比值的平均值为0.31, 小于1, 判断出滴滴涕农药施用时间很短, 可能与滴滴涕的替代品——杀螨醇的使用有关。

Jones等^[66]研究发现, 样品中 α -HCH/ γ -HCH的比值能反映出样品所在地环境变化, 如果环境没有变化, 其比值应在4-7; 如果比值发生变化, 说明环境也变化了。刘晨等^[65]对北京郊区农田表层土壤样品中的六六六分析后发现, α -HCH/ γ -HCH比值的均值为0.86, 说明了北京市大环境的变化, 也显示出了各种异构体降解速率的不同, 初步判断近年没有新的六六六污染本区。在常见的4种六六六异构体中, β -HCH最稳定, 溶解性最低且不易蒸发^[67,68]。赵炳梓等^[69]研究发现, 在农田土壤中, γ -HCH可以通过分解或生物作用转化为其他六六六的异构体, γ -HCH在表层土壤中的半衰期受土壤类型的影响, 但平均为2个月。如果土壤中 γ -HCH占有绝对优势, 说明土壤中有新的六六六输入。

2.2 有机氯农药气-土交换研究

大气和土壤分别构成了环境中 OCPs 的主要迁移介质和存储介质, 因此, 气-土交换是影响 OCPs 环境归趋最重要的迁移过程之一, 是 OCPs 在环境中完成循环的关键一环, 同时也是决定人体暴露风险的重要过程之一。对 SVOCs 气-土交换有贡献的主要过程包括干沉降 (气态吸附和附着于颗粒上)、湿沉降 (气态和吸附于颗粒的化合物被雨雪清除)、从土壤中的挥发^[70]。吸附于气态的污染物的干沉降和污染物从土壤中的挥发从本质来说, 是相

同的过程，统称为气-土界面间的气相交换或扩散，是控制 SVOCs 交换的关键。吸附到土壤颗粒上的 SVOCs 被重新夹带到大气中，是 SVOCs 从土壤到大气的一个可能的迁移途径。但是与土壤中污染气体的挥发相比较，这一扩散途径就相对无关紧要，可以忽略，甚至对于最不容易挥发的化合物（如 PCDD/F）也是如此^[71]。此外，气-土间的环境过程还涉及土壤内部的地下水渗漏和降解反应（见图 2-1）。

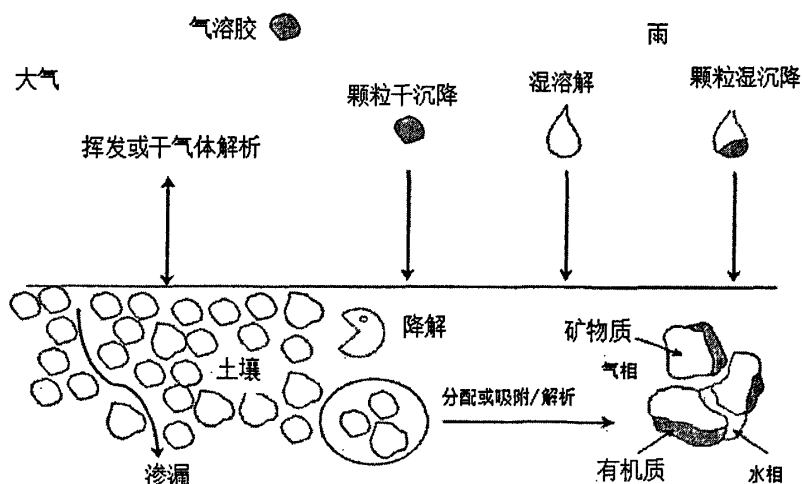


图 2-1 SVOCs 气-土界面交换涉及的过程

通常有两种方法描述土-气平衡：（1）分配系数；（2）逸度和Z值。气态化合物在大气和土壤之间的分配行为，可以用土-气分配系数（Ksa）来描述，其计算方法为：

$$K_{sa} = C_s / C_a \quad (2-5)$$

其中Cs为化合物在土壤中的浓度值；Ca为化合物在大气中的浓度值。

若某种化合物在相互接触的大气和土壤两相间存在逸度梯度，则该化合物会在这两相间进行交换，以达到动态平衡。逸度具有对相对平衡状态给出明确描述的优点。评估这种状态的方法通常是测量大气边界层的气态浓度和对应的土壤浓度。

国内对OCPs气-土交换的研究工作起步比较晚。唐明金等^[72]采用多介质逸度模型预测了粤港澳地区PAHs的多介质归趋，估算了研究状况下16种优控PAHs在环境各相中的质量浓度及其界面迁移通量，并采用实测质量浓度数据进行模型验证。李军^[15]利用基于逸度的化学质量平衡模型，对珠江三角洲地区OCPs在大气-土壤界面上的平衡状态和交换通量进行了研究。

国外对OCPs气-土交换的研究工作起步比较早,且研究工作比较全面和深入。早在1977年, Junge^[42]就第一次定量地描述了SVOCs在气-粒间的分配;2001年Harner等^[73]评价了美国棉花产地OCPs土-气交换的平衡状态,发现林丹的土-气交换状态接近于平衡。2004年Bidleman^[74]用Harner的模型研究美国南部地区气-土间OCPs的交换,并对污染物的平衡状态进行了评价。Backe等^[75]测量了大气和沉降中的PCBs,来估算气-土间化合物的迁移。Cousins等^[70]设计了一种田间实验,测量了许多PCBs、PAHs、PCDD/Fs的土-气交换。Meijer等^[76]、Bidleman和Leone等^[74]利用逸度分数作为气-土交换净方向的指示,两个研究中的逸度分数都暗示了气-土间总体的不平衡,大部分污染物没有达到平衡状态。

Hippelein和McLachlan^[77,78]利用逸度表测量了不同的化合物在同一种土壤与大气间的Ksa,基于Karickhoff得出的关于土壤对有机物的吸附系数表达式^[79],他们通过对PCBs、chlorobenzenes和PAHs在湿度为100%,温度为20℃的条件下进行1000多次的测量后发现,Ksa与辛醇-空气分配系数(Koa)之间存在以下很好的线性关系:

$$K_{sa} = 2 \cdot \Phi'_{soc} \cdot K_{oa} \quad (2-6)$$

其中Ksa为无量纲的气-土分配系数(mol/m³ soil/mol/m³ air); Φ'_{soc} 为土壤有机碳的质量分数。Ksa用土壤的干重浓度进行计算,土壤的干重浓度用土壤固体密度归一化为土壤体积浓度。线性关系中包含因子2,是为了使预测值与测量值能更好地匹配。一般情况下,人们更倾向于用土壤有机质来表示土壤中的有机部分,土壤有机质大约是土壤有机碳含量的2倍(一般取1.8),所以方程(2-4)可以写为:

$$K_{sa} = \Phi'_{som} \cdot K_{oa} \quad (2-7)$$

其中 Φ'_{som} 为土壤有机质的质量分数。

若Koa存在实测值,则使用该值,没有的实测值的话,可以用文献^[73]中的方法进行计算,公式如下:

$$K_{oa} = K_{ow} \cdot R \cdot T / H \quad (2-8)$$

其中H为Henry定律常数(Pa m³/mol);R为气体常数(8.314J·K⁻¹·mol⁻¹)。

2.3 长距离迁移潜力与环境总持久性模拟研究

POPs由于其具有的毒性、生物蓄积性、持久性和长距离传输性等多种特性,POPs的半挥发特性导致其具有“全球蒸馏效应”,这一特性使得它们可以进行长距离迁移,并最终沉降

到极地地区，如现在已经在极地地区检测到一些典型POPs。对POPs的长距离迁移潜力（Long-Range Transport Potential, LRTP）进行评估将有助于更好地识别POPs的风险，对POPs的污染削减与控制具有重要的指导作用。

LRTP可以用特征迁移距离^[80]（Characteristic Travel Distance, CTD）、空间迁移范围^[81]（Spatial Range, SR）、北极地区污染潜力^[82]（Arctic Contamination Potential, ACP）等概念来描述。总持久性（Overall Persistence, P_{ov} ）是排放到环境中的化合物对人体健康和生态影响的一个重要表征。1995年加拿大环境部^[83]将环境持久性（Environmental Persistence）定义为，“质在环境中存在的时间，一般的度量标准是其半衰期，例如在感兴趣的特定介质中浓度减少一半所需要的时间。”1998年Webster等^[84]指出，该定义没有将化合物在环境中存在的时间和在环境中某一单独介质中存在的时间做明确的区分，他们列举了在估算半衰期时存在的严重问题，并用level III模型计算了化学物质在环境中的 P_{ov} 。

国外对LRTP和 P_{ov} 的研究均基于多介质迁移归趋模型（Multimedia Fate and Transport Models, MFTMs）。1996年Scheringer^[81]建立了circular model来估算化合物的SR和 P_{ov} 。2003年Wania和Dugani^[85]通过四种MFTMs分析了多溴联苯醚和多氯联苯的LRTP，发现结果基本相似，利用灵敏度分析对结果之间的差异进行了解释。2003年Cousins等^[86]对在化合物的长距离迁移潜力评价中加入植物相进行了探讨，并对加入植物相后的模拟结果给予了解释。2006年Klasmeier等^[87]提出了一种评估化合物是否在LRTP及 P_{ov} 方面满足POPs类标准的方法，结果显示，基于模型的并根据LRTP及 P_{ov} 对化合物进行分类的方法与联合国环境规划署斯德哥尔摩公约（UNEP Stockholm Convention）提出的单一介质半衰期分类方法不一致，对存在于环境中的化合物，模型提供其它的在长期危害方面的洞察。Klasmeier等^[87]建议以模型为基础的分类方法可以作为旨在识别POPs类化合物，并优先进一步研究新的和已存在化合物的环境归趋的初级分类阶段，作为对定义的半衰期标准的一个补充。

国内对LRTP和 P_{ov} 的研究起步较晚，而且研究地也较少。王宣同等^[88]利用TaPL3模型计算了p, p'-DDT在天津地区的LRTP，对模型的不确定性和灵敏度进行了分析。刘国金等^[89]利用TaPL3模型计算了鄱阳湖流域p, p'-DDT通过大气和水体的长距离传输潜力，同时得到p, p'-DDT在水和大气环境中的持续时间。国内其它对LRTP和 P_{ov} 的研究未见报道。

第三章 兰州地区大气中有机氯农药污染特征研究

3.1 引言

大气是环境的重要组成部分，它既是地球万物的防护屏，也是地球上各种各样的物质传输和交换的介质，是人体暴露的主要媒介。大气中OCPs含量的高低直接影响到生态环境质量的好坏和人体健康水平的高低，大气中高的OCPs含量会对生态系统和人体健康构成严重的威胁，降低人们的生活健康指数和环境的舒适度。

我国曾经是OCPs的使用大国，环境中残留的OCPs主要是六六六和滴滴涕。1983年以前，兰州市菜田以施用OCPs为主，年用量约11万公斤^[90]。1987年郝敬丹等^[91]调查发现，当时兰州市土壤中OCPs六六六的残留量为0.027-1.717mg/kg，土壤污染严重，1983年以后菜田停止施用OCPs。近年来，国内外学者对大气中OCPs的污染特征及残留状况做了调查和研究，国内学者对这方面的研究较多地集中在沿海一带和经济较发达的地区。刘向等^[12]采用被动采样技术对兰州市2005年冬季和春季大气中OCPs含量进行了研究，监测了样品中 γ -HCH和HCB的浓度，并将兰州市的监测值与国内其他城市进行比较，发现兰州市的大气污染相对比较严重。其他对兰州地区大气中OCPs的残留状况方面的研究较少有报道。兰州有着特殊的地理条件和气候现象，对兰州地区大气中OCPs残留量的研究对于评估当地居民的生存环境质量和身体健康水平有着重要的参考意义。

大气中的POPs具有浓度低、成分复杂等特点，大气样品的采集一直是大气POPs研究的难点之一。王小萍等^[92]对主要的大气POPs采样技术进行了综述，比较了大气主动采样器与被动采样器的优缺点。大流量采样器（HiVol）属于主动采样器，是常用的POPs采样装置。该采样器的流量一般为每分钟数百升，所以在很短的时间内就能获得数千立方米的大气样品。这种采样器主要是用石英纤维滤膜（Quartz Fiber Filter, QFF）或玻璃纤维滤膜（Glass Fiber Filter, GFF）采集（拦截）大气中颗粒态POPs，用聚氨酯泡沫（Polyurethane Foam Disk, PUF）吸附气态POPs^[22,93,94]，因此，可以同时收集大气颗粒物（固相）和大气气相样品，此外，样品在运输和保存时也比较方便。但是，大流量采样器存在费用较高，电力需求大，需要熟练的技术工人等明显的缺点^[95]，因此该种采样器无法满足在偏远地区采样的需要。Wania等^[96]认为大流量采样器会改变采样点附近的气流，干扰污染物的分布，从而不能很客观地反映大气污染的实际状况。为了克服大流量采样器的这些缺陷，近年来被动采样器

(Passive Air Sampler, PAS) 得到了快速的发展。被动采样器具有造价低、不需要动力、操作简便、不改变采样器周围污染物的空间分布等优点, 因而被广泛使用在野外(尤其是偏远地区) 采样中。PAS在设计中一般遵循的原则为, 使用金属外壳(主要起避雨、防日晒和颗粒物沉降的作用), 且金属外壳的形状要保证采样效率不受风速的影响。目前国际上通用^[97]的被动采样器主要有两种: ①PUF采样器, 大型的监测项目如NCP(Northern Contaminants Program)^[98]、IADN(Integrated Atmospheric Deposition Network)^[99]都采用了这种采样器; ②苯乙烯-二乙烯基苯树脂采样器[XAD-2]。由Wania的研究小组发明, 可以用于采集大气中OCPs、PCBs和多溴联苯醚(Polybrominated Diphenyl Ethers, PBDEs) 样品^[100], 并且已经成功应用于长时间、大尺度的POPs监测^[100-102]。2001-2002年刘国卿等^[97]利用半渗透膜(Semipermeable Membrane Device, SPMD) 大气被动采样装置监测了珠江三角洲大气中OCPs的含量。2005年王俊等^[30]利用PUF被动采样装置, 对珠江三角洲地区大气中OCPs的含量进行了监测。Petra等^[35]采用PAS-PUF对欧洲中部和南部的大气中PCBs进行了分析, 通过应用转换因子将PUF的含量(ng/PUF) 换算成大气浓度(ng/m^3), 该转换因子从实验室校正试验得到, 每28天平均采样速率为 100m^3 。Jaward等^[103]采用PAS-PUF对亚洲部分国家的大气中PCBs、PBDEs、HCB和DDTs进行了分析, 采用的转换因子是 $3.5 (\text{m}^3/\text{day})$, 换算成每28天平均采样速率为 98m^3 , 与Petra等^[35]采用的转换因子非常接近。

3.2 研究方法

3.2.1 采样点的确定

兰州是甘肃省省会, 是全省政治、文化、经济、金融、交通、教育中心, 位于中国陆域版图的几何中心, 即东经 $102^\circ36'-104^\circ34'$, 北纬 $35^\circ34'-37^\circ07'$, 北靠武威地区, 西界青海省, 西南接临夏回族自治州, 东南和东部邻定西地区。市区南北群山环抱, 东西黄河穿城而过, 具有带状盆地城市的特征。兰州地处内陆, 属中温带大陆性气候, 特点是降水少, 日照多, 光能潜力大, 气候干燥, 昼夜温差大, 年日照时数为2600小时, 无霜期为180天, 年平均降水量在250-350mm, 并集中分布在6月-9月。年平均气温 9.3°C 。全市现辖城关、七里河、西固、安宁、红古等5个区和永登、榆中、皋兰等3个县。土地面积为13085.6平方公里, 户籍总人口322.28万人, 其中, 市区人口210万人。有汉、回、满、东乡、藏、蒙、土家等36个民族, 少数民族人口占总人口占3.6%^[104,105]。兰州已形成以石油、化工、机械、冶金、四大行业等主体, 门类比较齐全的工业体系, 成为我国主要的重化工、能源和原材料

生产基地之一。硝酸合成橡胶、硅铁、铝、石墨、电机、石油铅机和粗精纺毛呢等产品产量均处国内领先地位^[105]。

兰州地区风向频率均以静风为最多，静风频率年平均为55%，最高可达70%-77%，年平均风速不过1m/s。各地在一年内风速变化非常明显，大部分地区从2月开始风速增大，春季4、5月由于冷暖气团的交替，风速最大，风向也常有变化；6月开始风速逐渐变小，最小风速出现在12月和次年的1月，平均风速只有0.3m/s。据兰州气象部门统计，一年中平均有86%的天数出现逆温层，冬季高达99%，几乎每天都出现逆温现象。逆温层的厚度可达448-1000m^[106]。由于特征地形而出现的严重逆温，极不利于大气污染物的稀释扩散，是造成兰州大气污染严重的一个重要因素^[11]。

据记载^[11]，兰州使用的农药主要是有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、生物制剂和各种除草剂。因作物、喷施技术、温湿度诸因素的影响，约有50%-70%的农药喷雾后在大气中飘浮或洒落，使土壤遭到污染。残存于土壤中的农药不易降解，继而通过各种过程，污染大气、水体，甚至整个生态环境。

采样点如图3-1所示，位于城关区的兰州大学本部校区，属于居民、工业、交通混合区。对该区大气中的OCPs进行研究，对于了解城市人群的OCPs暴露水平具有非常重要的意义。



图 3-1 兰州地区大气的采样点位置

3.2.2 样品的采集

3.2.2.1 样品采集前的准备

有机溶剂：丙酮、正己烷，均为分析纯级，精馏。

脱脂棉：分别用丙酮、正己烷索氏抽提24h。

玻璃纤维滤膜：8英寸×10英寸，首先每张滤膜用铝箔包裹成信封状，放入马弗炉中450℃烘烤4h，然后再放入恒温恒湿箱平衡24小时，平衡温度取20-25℃，然后在规定条件下迅速称量，精确到0.1mg，记下滤膜重量W₀。称好后的滤膜平展放在滤膜保存盒内。

PUF：8.5 cm（dm）×10.0cm，分别用丙酮、正己烷索氏抽提24h后，在真空干燥器中烘干。用铝箔包裹，用密封袋密闭存入冰箱待用。

剪刀和镊子：不锈钢制品，用丙酮/正己烷（V：V=1：1）清洗。

滤纸：分别用丙酮、正己烷索氏抽提24h。

3.2.2.2 采样器

大流量主动采样器带PUF，瞬时流量约为0.8m³/min，仪器采样前进行流量校正。

3.2.2.3 样品采集方法

参照李军^[15]采用的大气采样方法进行样品的采集，具体操作步骤如下：

净化滤膜架和放PUF套杯：打开采样头顶盖，取下滤膜夹，用脱脂棉和丙酮、正己烷擦洗所有与滤膜接触的滤膜框架以及放PUF的套杯，擦洗4-5次。

放置滤膜和PUF：用一次性手套和镊子将PUF放入套杯，然后放稳滤膜底架，再把称量过的滤膜绒面向上，放在滤膜底架上，小心加盖滤膜夹并拧紧，安好采样头顶盖。注意两点：一是谨防滤膜错位，二是谨防滤膜接触其它物体。

样品采集：根据研究需要设定采样时间为24小时，每月在每个采样点各采集三个样品。

样品采后保存：样品采好后，记录标准状态下的采样体积V（m³）。然后停机，用镊子将滤膜折叠放回原铝箔中，带回实验室进行TSP的测定，然后放入-18℃保存至分析。PUF用铝箔包裹，用密封袋密闭，-18℃保存至分析。

3.2.3 试剂与材料

分析实验所用各类仪器、设备和标准品及主要试剂分别见表 3-1 和表 3-2。

表 3-1 实验所用主要仪器、设备

名 称	型 号	产 地
气相色谱仪（带 ECD 检测器）	SP-3420	北京北分瑞利分析仪器有限公司
旋转蒸发器	RE-52A	上海亚荣生化仪器厂
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9145A	上海一恒科学仪器有限公司

电子天平	JA5003N	上海精密科学仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-3	郑州杜甫仪器厂
微量注射器	1、10μL	上海光正医疗仪器有限公司

表 3-2 实验所用标准品及试剂

名称	级别	产地
α-HCH	纯度 97.5%	德国 Dr.Ehrenstorfer 公司
β-HCH	纯度 98.4 %	德国 Dr.Ehrenstorfer 公司
γ-HCH	纯度 98.5 %	德国 Dr.Ehrenstorfer 公司
δ-HCH	纯度 99.0 %	德国 Dr.Ehrenstorfer 公司
p, p'-DDE	纯度 98.5 %	德国 Dr.Ehrenstorfer 公司
o, p'-DDT	纯度 99.0 %	德国 Dr.Ehrenstorfer 公司
p, p'-DDD	纯度 98.0 %	德国 Dr.Ehrenstorfer 公司
p, p'-DDT	纯度 99.5 %	德国 Dr.Ehrenstorfer 公司
2, 4, 5, 6-四氯间二甲苯	200μg/ml 甲醇溶液	美国 SUPELCO 公司
正己烷	分析纯	天津化学试剂有限公司
丙酮	分析纯	天津化学试剂有限公司
无水硫酸钠	分析纯	天津化学试剂有限公司
浓硫酸	优级纯	白银良友化学试剂有限公司

3.2.4 样品分析

3.2.4.1 TSP 的测定

将采好样的滤膜放于恒温恒湿箱中，与干净滤膜平衡条件相同的温度和湿度平衡 24h，然后在规定条件下迅速称量，精确到 0.1mg，记下采样后的滤膜重量 W₁。

总悬浮颗粒物含量的计算公式为：

$$\rho \text{ (TSP, mg/m}^3\text{)} = (W_1 - W_0) / V \quad (3-1)$$

式中：W₁——采样后的滤膜重量(mg)

W₀——采样前的滤膜重量(mg)

V——标准状态下的采样体积 (m^3)

3.2.4.2 大气样品 OCPs 提取

将采集大气中颗粒物的滤膜与PUF分别用经处理过的滤纸包裹，在250mL平底烧瓶中加入150mL的丙酮/正己烷（V：V=1：1），在水浴锅上连续索氏抽提48h，提取温度保持在46℃。抽提前在底瓶中加入2g铜片脱硫。抽提液在旋转蒸发器上（<35℃）浓缩至20ml左右。再将浓缩液转移至500mL分液漏斗中，用10mL正己烷分三次冲洗提取器及平底烧瓶，将洗液并入分液漏斗中，待净化。

3.2.4.3 净化

按照GB/T 14550-2003^[107]中的浓硫酸净化法对提取液进行净化处理。在分液漏斗中加入正己烷提取液体积的十分之一的浓硫酸，振摇1min，静置分层后，弃去硫酸层（注意：用浓硫酸净化过程中，要防止发热爆炸，加浓硫酸后，开始要慢慢振摇，不断放气，然后再较快振摇），按上述步骤重复数次，直至加入的正己烷提取液二相界面清晰均呈透明时止。然后向弃去硫酸层的正己烷提取液中加入其体积量一半左右的硫酸钠溶液，振摇十余次，待其静置分层后弃去水层，如此重复直至提取液成中性时止。正己烷提取液再经装有少量无水硫酸钠的筒型漏斗脱水，滤入150mL平底烧瓶中，用旋转蒸发器浓缩至约0.5 mL，供气相色谱测定。

3.2.4.4 仪器分析

OCPs 的定量分析：采用 SP-3420 型气相色谱仪，配以电子捕获检测器（ECD）。色谱柱为 AT 农残 II 色谱柱（柱长 30 m，内径 0.32 mm；中国科学院兰州化物所产品）。载气为高纯氦气（99.999%），柱流量 2.0 mL/min，进样量为 1 μ L，不分流进样。检测器温度为 300℃；进样口温度 210℃；初始温度为 90℃，保持 0.5 min，升温至 160℃，升温速率为 15℃/min，再升温至 260℃，升温速率为 2℃/min，最后在 280℃保留 10min。化合物的定量采用 6 点校正曲线和内标法（内标物为 2，4，5，6-四氯间二甲苯）进行。典型样品中六六六和滴滴涕的色谱图见图 3-2。

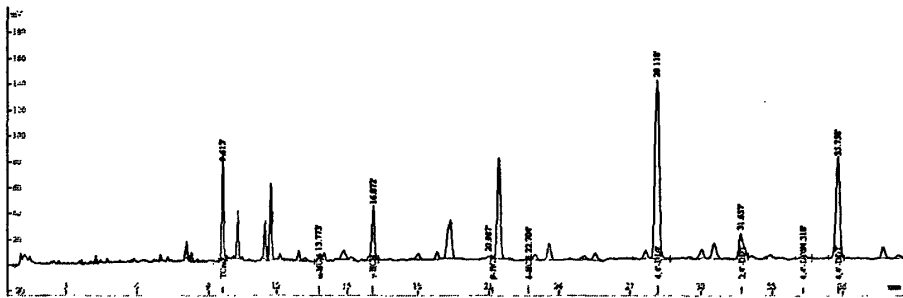


图 3-2 典型样品中六六六和滴滴涕的色谱图

3.3 结果与讨论

3.3.1 TSP 质量浓度变化趋势

兰州市是我国TSP污染最为严重的城市之一，根据1991年-1993年TSP的年平均浓度的统计结果^[108]，兰州市TSP的年平均浓度达到950 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，远远超过了国家环保局规定的TSP年平均浓度限值的2级标准（200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）^[109]（表3-3），且超标严重。近几年虽有所改善，但1999年和2000年兰州市TSP的年平均浓度分别为682 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和667 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，仍远高于TSP年平均浓度限值的2级标准，这给该地区居民的身体健康造成了很大的影响。

兰州的大气污染严重有其人为因素，如工业废气、燃烧燃料、汽车尾气等，也有其自然因素^[110]，如兰州的地形、气象条件等多种因素。不考虑人为因素的影响，兰州的空气质量在很大程度上取决于气象条件，多年的研究表明：污染物质的扩散主要受风向、风速和气温的垂直、水平分布、以及降水等气象因素的影响。

表 3-3 我国大气环境质量标准

级别	1 级标准	2 级标准	3 级标准
TSP 浓度/(mg/m^3)	0.15	0.30	0.50
用语	为保护自然生态和人体健康，在长期接触情况下，不发生任何危险性影响的空气质量要求。	为保护人体健康和城市、乡村的动、植物，在长期和短期接触的情况下，不发生危害的空气质量要求。	为保护人群不发生急、慢性和城市一般动、植物（敏感者除外）正常生长的空气质量要求。

由图3-3的兰州市TSP的质量浓度变化趋势可知，在2008年12月1日-2009年8月30日采集的24个大气样品中，全部没有满足我国大气环境质量1级标准，其中有10个可以满足大气环境质量2级标准，有8个满足大气环境质量3级标准，不能满足大气环境质量3级标准的有6个。24个样品的平均TSP质量浓度为 $426\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，由此可见，兰州市现在的TSP污染状况较以前已经有明显改善，但24个大气样品中仍有14个不能满足TSP年平均浓度限值的2级标准。

从图中可知，兰州市TSP的污染状况在3月份最为严重，春季污染普遍比冬季严重，夏季污染最轻。从TSP浓度的变化来看，春季TSP浓度变化幅度最大，其次为冬季，再次为夏季。兰州地区春季大气污染的一个重要因素是浮尘、扬沙或沙尘暴。每年的3、4月份，降水稀少，而天气转暖，土壤解冻，表层土壤干燥、疏松，植被还暂未形成，另外中国属大陆性季风气候，春季长波调整，东亚大槽重建，冷空气活动频繁，大风连续出现。强大的西北风携带了大量地表泥沙，形成大风浮尘、扬沙或严重的沙尘暴天气^[110]。由图3-3可知，兰州市2009年3月份的沙尘暴期间，TSP质量浓度高达 $2129\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，严重超过我国大气环境质量3级标准，影响了兰州市的空气质量，对人们的生产生活造成了极其不利的影响。杨民等^[109]研究了兰州市大气气溶胶的特征及其对呼吸道疾病的影响后发现，大气气溶胶浓度与呼吸道疾病发病人数之间呈显著性正相关。所以，较高的气溶胶污染对生活在该区的人们的身体健康存在着严重的威胁。

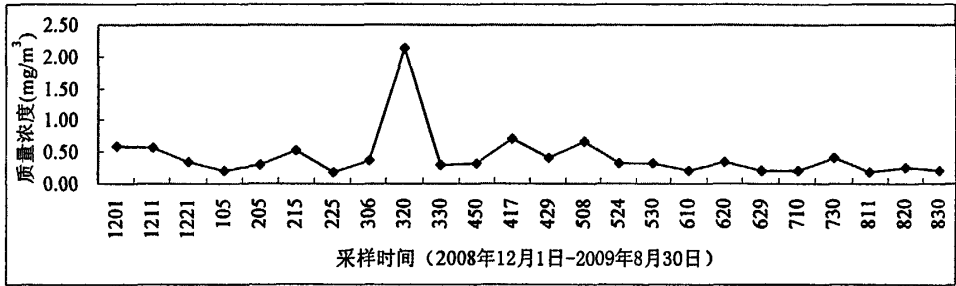


图 3-3 兰州市各季节 TSP 质量浓度的变化

3.3.2 大气中有机氯农药的季节分布特征

本文分析了兰州市冬季（12月-2月）、春季（3月-5月）和夏季（6月-8月）三个季节的大气中气态和颗粒态的典型OCPs的含量，其季度平均值分别见图3-4和图3-5。

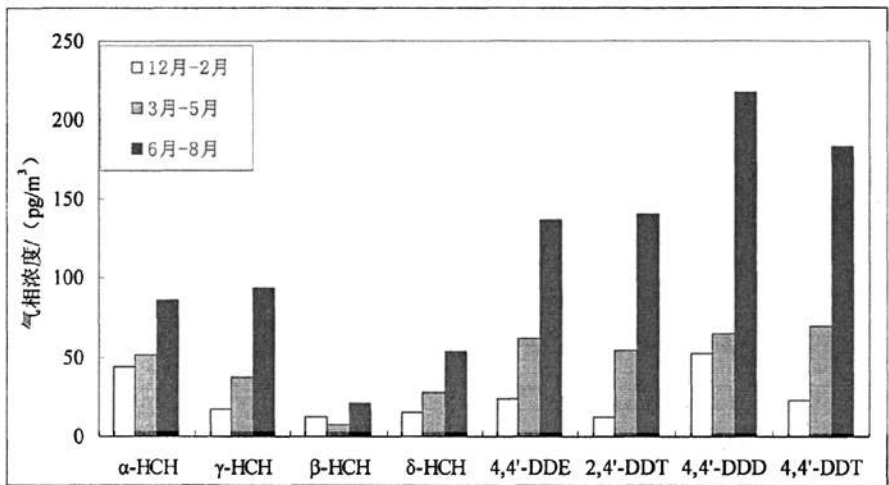


图 3-4 大气中气相 OCPs 含量的季节变化图

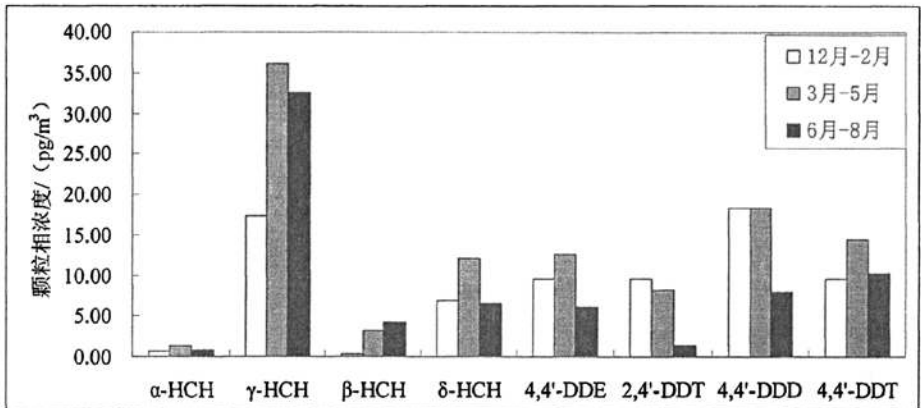


图 3-5 大气中颗粒相 OCPs 含量的季节变化图

由图中结果可见，在兰州冬季、春季和夏季三个季度中，OCPs主要以气态形式存在，与李军^[15]等人的研究结果相一致。不同的是，兰州市的大气中气态OCPs平均占了大气总浓度值的85%，该比值比亚热带地区珠三角的90%低一些，可能是由于兰州地区年平均温度偏低的原因造成的。温度低，气态中的污染物就容易冷凝到大气颗粒上，使颗粒态OCPs占大气总浓度值的比例增加，气态OCPs所占比例减少。

Gustafson等^[39]研究发现，在非农业区，气相PAHs的浓度随温度呈指数增加，表明在温度高的季节，PAHs将从污染表面（土壤、植被、道路）挥发进入大气。从图3-4可以看出，除了β-HCH以外，其它几种OCPs的气态含量都是随着季节的变化而变化，气态含量依次按冬季、春季和夏季增大，即随温度的升高而含量增加，与Gustafson等^[39]研究结果基本一

致。刘向等^[12]采用PAS-PUF监测了2005年兰州市冬季（2月1日-3月28日）和春季（4月1日-5月28日）大气中OCPs（ α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ ，p'-DDT、p，p'-DDT和p，p'-DDE）的质量浓度后发现，除了 α -HCH，其它几种OCPs的含量都是春季比冬季高。

由图3-5可知，兰州市大气中颗粒态OCPs含量的季节变化趋势没有气态OCPs含量的季节变化那么明显，但总体呈现出春季普遍偏高的特点，这可能与春季沙尘暴期间污染物含量显著偏大有一定的关系。冬季和夏季大气中颗粒态污染物含量的高低，因污染物自身的物理化学性质的不同而表现出一定的差异，部分污染物冬季大气中颗粒态污染物含量的高于夏季，有的则相反。

3.3.3 大气中有机氯农药的气-粒分配特征

大气中的污染物主要存在于气相还是颗粒相，或者是在两相中都存在，主要取决于污染物的蒸汽压。又因为蒸气压强烈地依赖于温度，所以污染物吸附到颗粒上的分数也依赖于温度。对于某些化合物来说，在热带地区主要存在于蒸汽相，而在北极地区则是颗粒态占主导^[111]。OCPs在地球的温度范围内，可在气态和颗粒态之间分布，但主要是以气态形式存在^[28,112-115]。李军^[15]通过对亚热带地区珠三角的大气样品中OCPs的分析，得到城市大气中气态和颗粒态OCPs的年平均值，发现OCPs主要以气态形式存在，气态中的OCPs占了大气总浓度的90%以上，与世界其他地区结果一致。Mandalakis等^[116]对德国东部的一个农村地区大气中PCBs的含量特征及气-粒分配进行了研究，得出大气中气态PCBs占主导，颗粒态PCBs占大气中总PCBs的平均值小于5%的结论。李军^[15]测量的颗粒态OCPs的含量水平为几到几十 pg/m^3 ，与成玉等^[117]先前所测得的结果相当。

用第二章介绍的Junge-Pankow吸附分配模型的公式^[42,43]，计算大气中OCPs的气-粒分配系数 K_p （ $\text{m}^3/\mu\text{g}$ ），计算结果见图3-6。

化合物的过冷液体饱和蒸汽压 p_L 按照文献^[118]中的公式，根据温度^[119]进行计算。兰州市冬季、春季和夏季三季度化合物的 $\log K_p - \log p_L$ 关系图见图3-7。

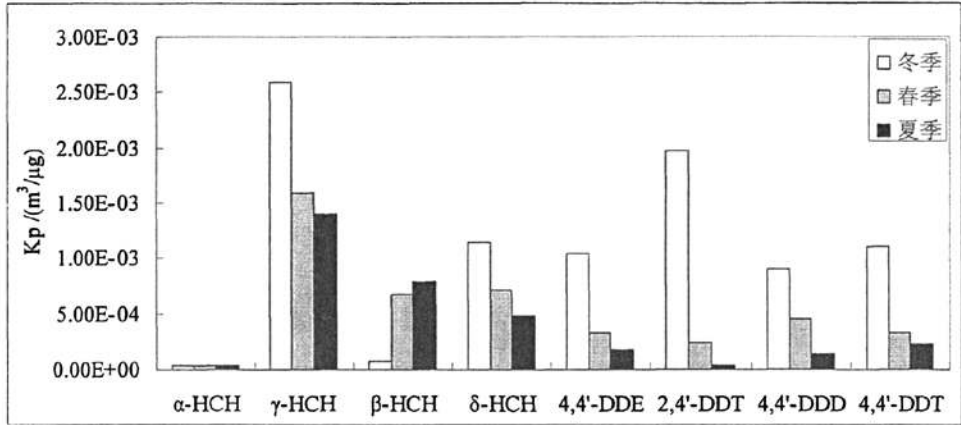


表 3-6 大气中 OCPs 的气-粒分配系数

从图3-6可以看出，八种OCPs的气-粒分配系数随着冬季、春季和夏季三个季节的更替，表现出三种不同的变化趋势。 α -HCH的气-粒分配系数几乎没有随着季节的变化而发生大的改变，数值波动很小。 β -HCH的气-粒分配系数随着季节的变化而逐渐增大，即随温度的升高而变大。 γ -HCH、 δ -HCH、4, 4'-DDE、2, 4'-DDT、4, 4'-DDD和4, 4'-DDT六种化合物的气-粒分配系数则表现为与 β -HCH相反的变化趋势，冬季的 K_p 值明显大于夏季，与Esen等^[49]的研究结果一致。YangYunyun等^[48]认为冬季污染物主要存在于颗粒上，导致其在气态中的浓度降低， K_p 值受影响。温度升高，污染物更倾向于从大气颗粒态挥发到气态。

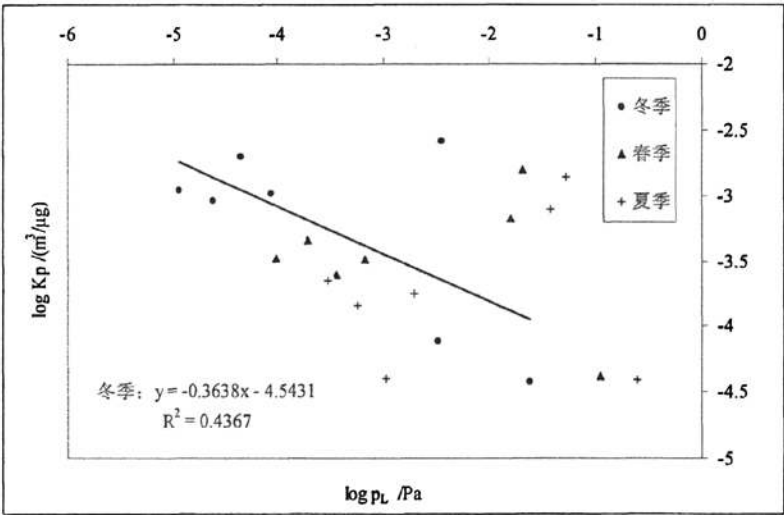


图3-7 大气中OCPs的log K_p - log p_L关系图

从图3-7可知,兰州市冬季OCPs的 $\log K_p - \log p_L$ 呈线性相关,回归线的斜率为-0.36,与Sanusi等^[47]的研究结果相同。春季和夏季OCPs的 $\log K_p - \log p_L$ 没有表现出线性关系,可能原因,一是分析的污染物种类太少;二是采样和分析过程存在误差,具体原因应通过进一步分析研究获得。

3.3.4 兰州市大气中 OCPs 浓度的变化趋势

刘向等^[12]采用被动采样技术分析了2005年兰州市大气中气相OCPs的质量浓度,与本研究的结果进行比较,见图3-8。

暂不考虑两个研究中样品采集及分析时存在的一系列区别及误差,由图可知,兰州市大气中OCPs的含量在近些年有了很大的变化,大幅度地降低了。分析主要存在两方面原因,一方面是由于污染物在环境各介质之间的循环迁移以及污染物自身的降解,另一方面还可能是因为随着人们环保意识的日益增强,以及政府在改善环境方面所采取的大力度的举措有关,使人们在选择农药、杀虫剂方面有所注意,减少或停止了难降解污染物的使用。

从图中可知, α -HCH、 β -HCH和 γ -HCH三种污染物在大气中的含量都减少了,符合污染物降解的规律和现实情况,其中 γ -HCH含量的减少最明显。张智超等^[120]认为,手性化合物的各个对映体在生物体内的活性、代谢和毒性,在环境中的持久性通常存在着差异;而且不同生物可能选择性摄取、代谢同一化合物的不同对映体。Huhnerfuss等^[121,122]指出, α -HCH有较长的空气寿命(大约比 γ -HCH长25%),而 γ -HCH在扩散过程中由于光化学或某些微生物的作用,可以转化为 α -HCH。所以图中 α -HCH在六六六各异构体中减少的程度最小。出现 γ -HCH减少程度最明显现象的可能原因还有,过去最开始使用的是工业纯六六六,后来以使用林丹(γ -HCH)为主,所以在环境中的六六六各异构体当中, γ -HCH的含量一般最高。随着林丹被禁用后,人们使用量的减少,其在环境中含量的降低幅度就比其他异构体明显的多。4,4'-DDT在大气中的含量也减少了,按照化合物的降解规律生成4,4'-DDE,所以4,4'-DDE含量增加,也符合降解规律。2,4'-DDT在大气中的含量略微增加,可能与实验操作及其它因素有关,具体原因有待进一步分析。

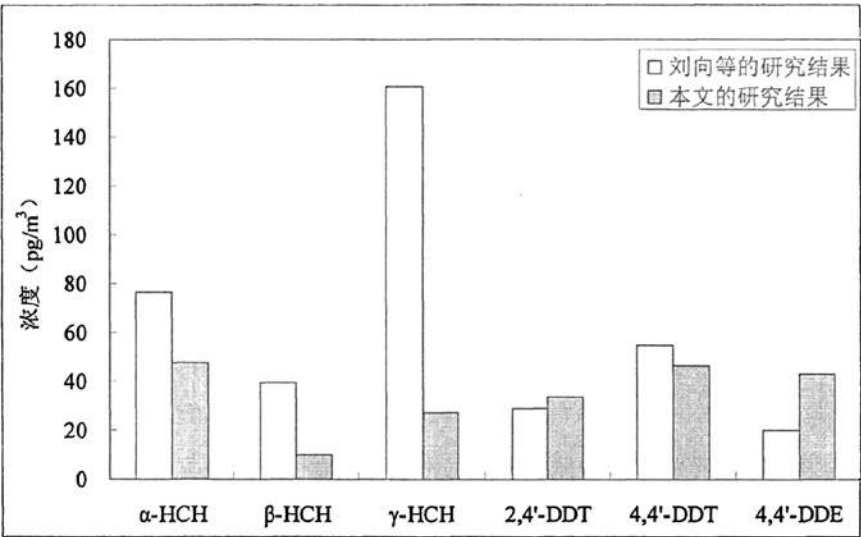
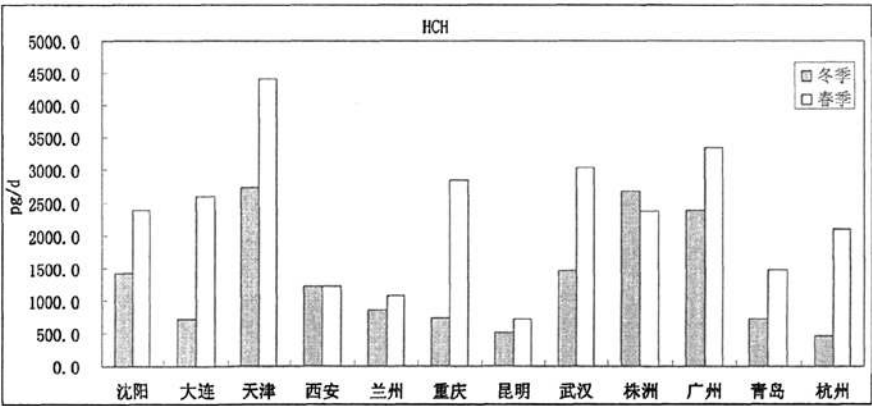


图 3-8 兰州市 2005 年与 2009 年大气中 OCPs 含量的比较

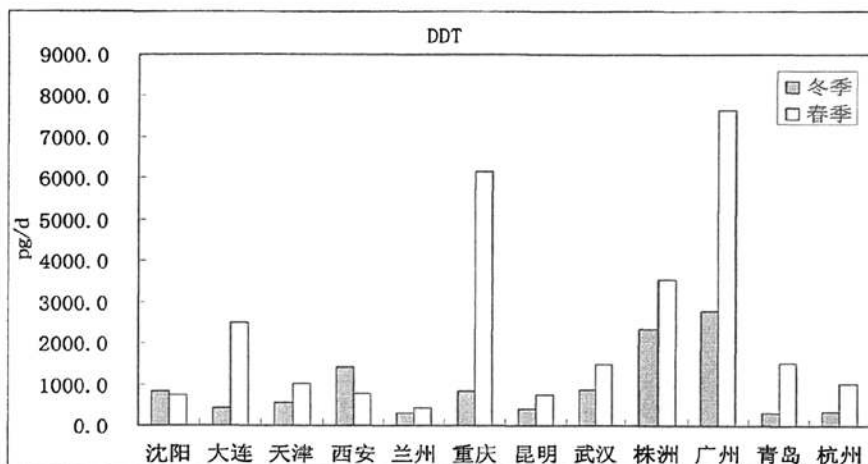
3.3.5 与国内其他城市大气中 OCPs 含量的比较

刘向等^[12]监测了2005年中国37个城市大气中OCPs的质量浓度，这里选取其中12个典型城市的数值进行比较分析，结果见图3-9和图3-10。



注：六六六为α-HCH、β-HCH和γ-HCH三种异构体总量。

图3-9 2005年中国12个典型城市大气中六六六含量比较



注：滴滴涕含量为o, p'-DDT、p, p'-DDT和p, p'-DDE三种衍生物总量。

图 3-10 中国 12 个典型城市 2005 年大气中滴滴涕含量比较

从图中可以看出，与国内其他城市大气中的OCPs含量相比较，兰州市冬季和春季大气中OCPs的污染几乎处于最低水平，说明兰州市的大气受OCPs的污染较轻。大部分城市大气中六六六和滴滴涕的含量春季高于冬季，说明大气中污染物含量的高低表现出一定程度的季节性。与之不同的是，株洲大气中的六六六、沈阳和西安大气中的滴滴涕比较特殊，其六六六和滴滴涕的含量是冬季高于春季。从图中数值的离散程度可以看出，滴滴涕含量的空间差异性大于六六六。

OCPs的存在，会对人体产生潜在的健康危害风险。天津、株洲和广州大气中的六六六在冬季和春季时的含量都非常很高，说明大气中的OCPs会对生活在这些地区的人们身体健康产生危害。重庆、大连、武汉等城市大气中六六六的含量春季明显高于冬季，可能是温度的升高使污染物从大气颗粒态挥发至气态，导致气态污染物的含量骤增。在这12个城市中，杭州的冬季和昆明的春季大气中六六六的含量最低。广州春季大气中的滴滴涕含量明显高于其他城市，是兰州春季大气中的滴滴涕含量18倍。重庆春季大气中的滴滴涕含量也非常高，且春季和冬季大气中的滴滴涕含量相差非常大，可能与当地的特殊地形及气相条件有密切关系。在所比较的12个城市中，青岛的冬季和兰州的春季大气中的滴滴涕浓度最低。

3.4 小结

通过对兰州市大气中TSP浓度、气相和颗粒相OCPs残留的测定，经过数据分析、处理后得到以下一些结论：

(1) 近年来, 兰州市的TSP平均浓度已较以前有明显地改善, 但仍有部分天气不能满足TSP年平均浓度限值的2级标准, 大气TSP污染不容忽视。尤其是在沙尘暴期间, 兰州市的大气质量严重超过我国大气环境质量3级标准, 对人们的身体健康存在着严重的威胁, 对生产生活造成了极其不利的影响。

(2) 大气中OCPs含量的季节分布特征显示, 除了 β -HCH以外, 其它几种OCPs的气态含量依次按冬季、春季和夏季增大, 即随温度的增加而含量增高; 颗粒态OCPs含量的季节变化没有气态OCPs的季节变化那么明显, 但总体呈现出春季普遍偏高的特点。

(3) 通过对大气中OCPs的气-粒分配特征的分析发现, 八种OCPs的气-粒分配系数随着冬季、春季和夏季三个季节的更替, 表现出三种不同的变化趋势。 α -HCH的气-粒分配系数的数值波动很小, 几乎没有随着季节的变化而发生大的改变。 β -HCH的气-粒分配系数则是随着季节的变化而逐渐增大。其它六种化合物的气-粒分配系数则表现为与 β -HCH相反的变化趋势。

(4) 将本文的研究结果与刘向等采用被动采样技术分析2005年兰州市大气中OCPs的质量浓度进行比较后发现, 兰州市大气中OCPs的含量在近些年有了很大的变化, 大幅度地降低了。通过与国内其他城市大气中的OCPs含量的比较发现, 兰州市冬季和春季大气OCPs污染处于中下等级水平, 表明兰州市的大气受OCPs的污染较轻。与其他城市相比, 兰州市大气中的OCPs污染对人体产生的潜在健康危害风险较小。

第四章 兰州地区土壤中有机氯农药污染特征研究

4.1 引言

土壤是OCPs在地球上的主要储库，无论采用什么方式进行施药，大部分的农药都能够直接进入土壤，农药的长期施用已经使土壤环境遭受到普遍的污染^[123]。进入土壤中的OCPs能够被植物吸收，并且在植物体内进行迁移、代谢和积累^[124]，最终会对人体健康和生态环境产生严重威胁。

与兰州地区大气中OCPs含量的研究相比，对土壤的研究起步较早。郝敬丹等^[91]于1987年探讨了兰州市污灌区OCPs（滴滴涕和六六六）等污染物对土壤及作物的污染情况，并提出了防治对策。郭晓军等^[90]于1987年-1989年对兰州市主要的十余种蔬菜上的OCPs（滴滴涕和六六六）农药残留进行了连续三年的监测，此外还监测了重点菜田土壤中的OCPs残留。研究结果显示：兰州市菜田土壤和蔬菜中含有OCPs残留，但是残留量远低于国家标准。但近年来对兰州地区土壤中OCPs残留状况的研究鲜有报道，因此，监测分析该地区OCPs的残留污染特征具有非常重要的意义。

4.2 研究方法

4.2.1 采样点的确定

土壤是自然界中相对独立的一部分，由于土壤环境对污染物质有一定的自净能力，因此，土壤污染以前不易被人们所重视。但是，工业生产、矿产开发、运输、农业生产中广泛施用化肥农药，通过灌溉、自然降尘等途径，使污染物进入土壤。当污染物的含量积累到一定程度，超过土壤的自净能力，土壤的正常功能就受到破坏，土壤被污染。土壤污染主要是通过土壤胶体将大气中或者水溶液中的有害污染物，借助代换吸附作用在土壤中积累起来，严重阻碍土壤内生物的活动，导致土壤变坏的物理化学过程。这不仅威胁到土壤的发育，重要的是还将通过人们食用的蔬菜瓜果、非粮食等食品，使残毒进入人体，危害人们的身体健康^[11]。

兰州市地处我国黄土高原的西北部，地势呈东北高、西北低的特点，经济基础薄弱，生态环境较为脆弱，易于受外部因素干扰而发生不利于人类利用的变化，导致在土地利用过程中出现许多突出的生态问题^[7,125]。兰州市的土壤污染，是在大工业发展起来以后，化肥、农药广泛使用开始出现的。

本文的采样点包括大面积农业生产的榆中县高墩营村, 位于西固工业区的东官营, 安宁区河湾村的苗圃, 兰州大学榆中校区, 兰州大学本部校区, 兴隆山山脚等6个样点, 采样点分布见图4-1。

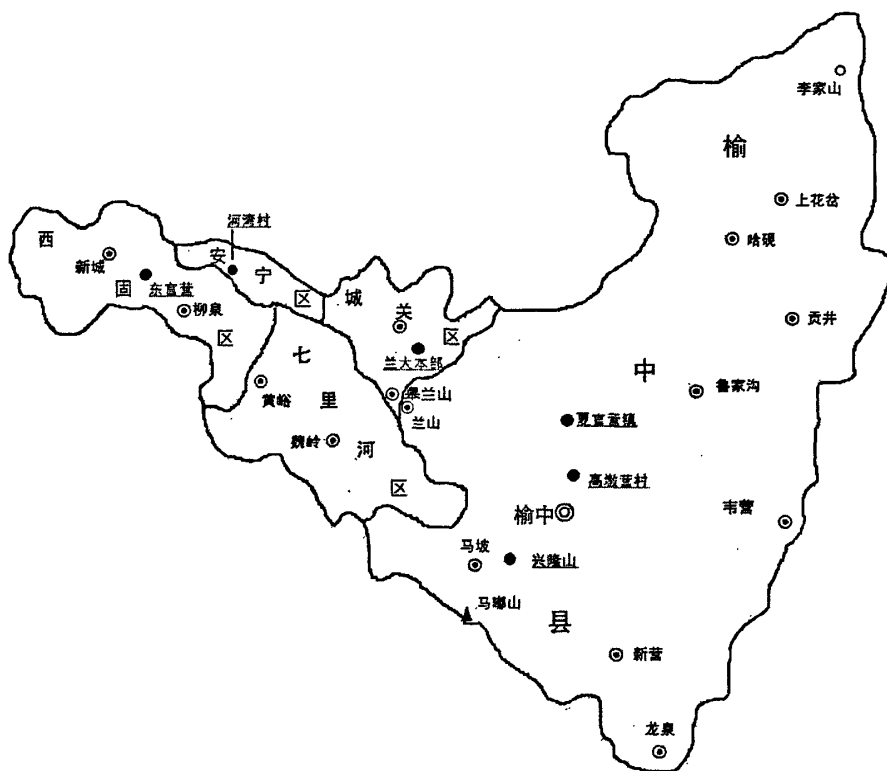


图 4-1 兰州地区土壤的采样点位置

4.2.2 样品的采集

分别于2009年3月和6月在上述6个样点采集表层土壤样品, 所有样点均多点(8-10点)采集, 混匀作为1个样品, 最大限度地使样品具有代表性。将混合均匀的土壤样品置于聚乙烯袋中, 迅速带回实验室冷冻(-20℃)保存至分析, 共采集土壤样品12个。在分析前将冷冻保存的土壤样品在室温条件下风干, 去除植物残体等杂物, 研磨过60目筛, 充分混匀转入样品袋中, 待测OCPs的残留量。

4.2.3 样品前处理及分析

4.2.3.1 样品的前处理

称取50g左右土壤样品, 用经处理过的滤纸包裹, 置于索氏提取器中, 在250mL平底烧

瓶中加入150mL的丙酮/正己烷（V：V=1：1），在水浴锅上连续索氏抽提48h，提取温度保持在46℃。抽提前在底瓶中加入2g铜片脱硫。抽提液在旋转蒸发器上（<35℃）浓缩至20ml左右。再将浓缩液转移至500mL分液漏斗中，用10mL正己烷分三次冲洗提取器及平底烧瓶，将洗液并入分液漏斗中，待净化。

土样中OCPs的后续净化处理参见第三章大气样品中OCPs的净化步骤。

4.2.3.2 样品分析

土样中OCPs的分析方法与色谱条件参见第三章大气样品中OCPs的仪器分析部分。

4.3 结果与讨论

4.3.1 土壤中有机氯农药的残留现状

根据土壤应用功能和保护目标，将土壤环境质量划分为三类^[126]：

I类主要适用于国家规定的自然保护区（原有背景重金属含量高的除外）、集中式生活饮用水源地、茶园、牧场和其他保护地区的土壤，土壤质量基本上保持自然背景水平。

II类主要适用于一般农田、蔬菜地、茶园、果园、牧场等土壤，土壤质量基本上不对植物和环境造成危害和污染。

III类主要适用于林地土壤及污染物容量较大的高背景值土壤和矿产附近等地的农田土壤（蔬菜地除外）。土壤质量基本上不对植物和环境造成危害和污染。

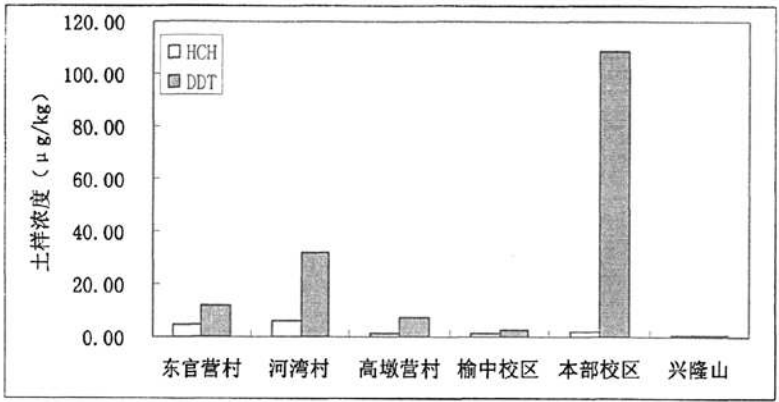
本论文以《土壤环境质量标准》^[127]（GB 15618-1995）为参照（表4-1），对兰州地区的土壤质量进行分析。该标准为维持土壤中自然背景的环境质量，将滴滴涕和六六六的限值定为≤0.05mg/kg。

表 4-1 土壤环境质量标准值 mg/kg

项 目	级 别		
	一级	二级	三级
六六六	≤0.05	≤0.50	≤1.0
滴滴涕	≤0.05	≤0.50	≤1.0

注：六六六为 α- HCH、β- HCH、γ- HCH 和 δ-HCH 四种异构体总量；滴滴涕含量为 o, p'-DDT、p, p'-DDT、p, p'-DDE 和 p, p'-DDD 四种衍生物总量。

对兰州地区的6个采样点的12个表层土壤样品进行了分析，结果见图4-2。



注：六六六为 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH和 δ -HCH四种异构体总量；滴滴涕含量为0，p'-DDT、p，p'-DDT、p，p'-DDE和p，p'-DDD四种衍生物总量。

图 4-2 兰州地区土壤中 OCPs 的残留现状

监测数据显示，2009年本部校区样点土壤的滴滴涕含量超过土壤环境质量标准值的一级，满足二级。兰州地区其他样点土壤中六六六和滴滴涕的平均含量满足土壤环境质量标准值的一级，说明从禁止使用六六六和滴滴涕以来，其土壤中的残留量已经变的很低了。

从图中可知，兰州大学本部校区土壤中OCPs的残留量异常高，这可能是由于两个方面的原因造成的：一是土壤样点的选取，学校经过建设，校内的部分表层土壤已经不再是原来的土壤了，可能是从某些地方运来的受污染的土壤；二是土壤基质的影响，所采土壤都位于草坪或植被覆盖处，植物发达的根系使得土壤的有机质含量非常，造成前处理困难，基质效应增大，最终影响目标污染物的准确测定。

安宁区河湾村苗圃的表层土壤样品中OCPs含量较高，此采样点包括大棚菜种植地、玉米地、葱地和桃园等土地使用类型。在6月采样的时候，发现桃园里有空的农药瓶子，可能是果园的主人对果树刚喷过农药。该农药的通用名称为阿维菌素·吡螨灵（abamectin pyridaben），特效防治抗性红蜘蛛、白蜘蛛、锈蜘蛛等，对多种不同的生育期如成螨、若螨、幼螨均有优良效果^[128]。

位于西固工业区的东官营村土壤中OCPs含量仅次于安宁区河湾村苗圃，采样点种植有卷心菜、玉米、辣椒、笋和茄子等。采集土样时，从正在用铁锹翻土的农民处了解到，这里的人们会打杀虫剂来防治害虫，但是不清楚杀虫剂的种类。

位于榆中县和平农业区的高墩营村是大面积的粮食种植地，种有玉米、小麦和卷心菜等，

在采集土样时发现，一部分田里有地膜。3月份采样时，这里的人们已经逐渐开始播种，6月采样的时候，发现有农民正在给作物喷农药。

兰州大学榆中校区土壤中的OCPs含量低于本部校区，说明人类活动、周边环境对土壤中的OCPs含量有一定的关系。

从兴隆山山脚采的土样已经不能代表最原始、没有污染的土壤了，土样中可以检测出微量的OCPs。分析其原因可能有两方面，一方面是因为附近的农民已经将山脚的土地进行了利用，开始种植各种作物，难免会施用农药；另一方面，POPs的长距离迁移也会将这里的土壤污染。

Harner 等^[73]对美国阿拉巴马州西南部产棉地带的农业土壤中 OCPs 含量进行分析后发现，土壤浓度的空间差异性高达 3 个数量级，且土壤浓度与土壤有机碳含量相关性差，说明土壤中的 OCPs 很大程度上由土地的使用类型所决定，土-气系统不均衡。从空间分布上看，除去兰州大学本部校区的土样外，六六六、滴滴涕含量最高的河湾村分别是含量最低的兴隆山的 6 倍和 37 倍。与 Harner 等^[73]及李军^[15]的研究结果相比较，兰州地区土壤中 OCPs 含量的空间差异性不是很大。Daly 等^[129]发现 Costa Rica 地区的 OCPs 的空间分布强烈地依赖于农药施用、化合物性质、气相等条件。

4.3.2 土壤中有机氯农药的季节分布特征

由 3 月和 6 月分别采集的土壤样品中 OCPs 的含量可以看出，六六六和滴滴涕含量的变化没有很明显的季节性，农药含量的变化可能与温度的升降及农药的施用都存在着密切的关系。6 月份含量高于 3 月份的化合物有 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 和 2, 4'-DDT，其中 β -HCH 表现地最明显。其余的 4, 4'-DDE、4, 4'-DDD 和 4, 4'-DDT 三种化合物则表现出相反的趋势，它们的特征是 3 月份的含量明显高于 6 月份，部分原因可能是温度的升高使污染物从土壤从土壤中挥发所致。

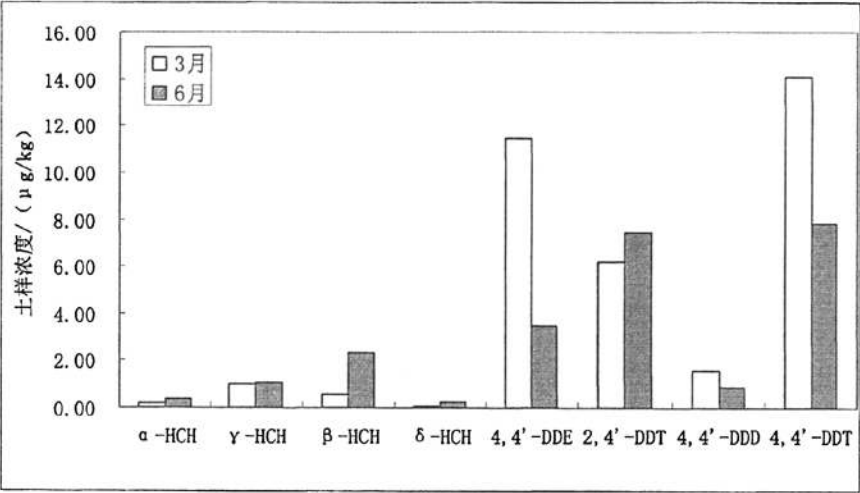


图 4-3 兰州地区土壤中 OCPs 的季节分布特征

4.3.3 源与汇分析

一般来说， p, p' -DDT/ p, p' -DDE 的比值越小，说明滴滴涕在土壤中的停留时间越长，当其比值大于1时，说明是新加入的滴滴涕^[22-24]。本研究的6个点的 p, p' -DDT/ p, p' -DDE 比值见图4-4，由图可知，有3个点的比值大于1，其中安宁区河湾村苗圃的 p, p' -DDT/ p, p' -DDE 比值最大，这可能与6月份采样时，部分样点不久前刚施过农药有关，据此判断，该点存在禁用后新施用滴滴涕的可能。接下来比值较大的是西固工业区的东官营村，种植蔬菜每年都需要喷洒农药防治害虫，所以该地也不排除存在新的滴滴涕输入源的可能。兰州大学本部校区的 p, p' -DDT/ p, p' -DDE 比值也大于1，学校每年都有专门人员和车辆对校园的花草、树木进行防虫害、喷药剂等，对于施用的药剂种类不明，且该点的样品在采集和分析时也会存在误差，所以有必要进行进一步的研究，以确定是否有存在新的输入源。其余榆中县高墩营村、兰州大学榆中校区和兴隆山山脚3个采样点的 p, p' -DDT/ p, p' -DDE 比值都小于1。

刘向等^[12]对目前中国城市大气中的滴滴涕的研究发现，其中有大约95%仍然来源于工业使用的滴滴涕，只有约5%左右为“三氯杀螨醇类的滴滴涕”。用于公共卫生控制和渔船防腐油漆是工业使用的滴滴涕目前两个最重要的来源。中国几个城市的滴滴涕浓度似乎与报道的人母乳中滴滴涕浓度具有相关性。从异构体比率DDE/DDT的比例分析，有新的输入源。刘向^[12]认为 o, p' -DDT/ p, p' -DDT 的比率可以用来区分工业使用的滴滴涕和“三氯杀螨醇类的滴滴涕”，以判断不同来源的相对贡献。

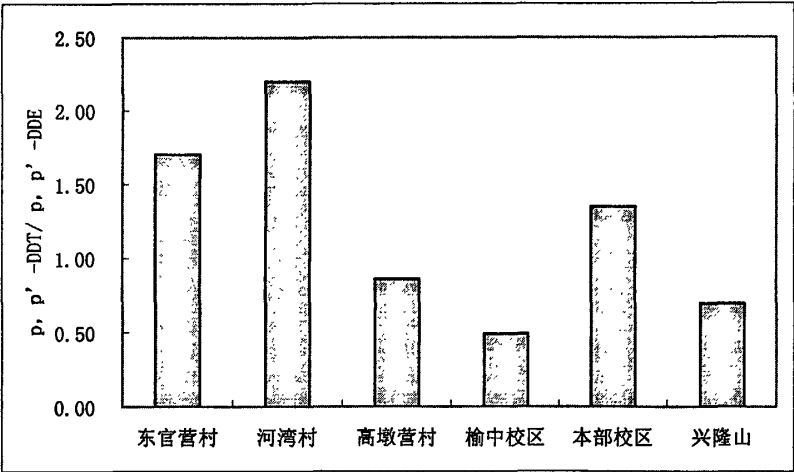


图4-4 兰州地区土壤中p, p'-DDT/p, p'-DDE的比值

4.3.4 兰州市土壤中 OCPs 含量的变化趋势

本研究所得兰州市土壤中六六六四种异构体的残留量与文献资料中1982年和2004年的数据比较见表4-2。

由表 4-2 可知，2009 年兰州市土壤中六六六的残留量已经较 1982 年下降了 1-3 个数量级。2009 年土壤中的 α -HCH 和 δ -HCH 残留量比 2004 年减少，可能是污染物自身的降解作用所致。2004 年到 2009 年，土壤中 γ -HCH 含量无变化，可能是由于 γ -HCH 自身降解速度比较慢，以及土壤样点的选择和实验存在的误差所导致的。 β -HCH 略微增加，可能与土壤样点的选择和实验存在的误差有一定关系，具体原因应进一步分析。

表 4-2 兰州市不同年份土壤中 OCPs 含量的比较

mg/kg

	1982 年	2004 年	2009 年
α -HCH	6.11×10^{-1}	5.10×10^{-3}	2.76×10^{-4}
β -HCH	8.73×10^{-2}	6.81×10^{-4}	1.18×10^{-3}
γ -HCH	1.31×10^{-1}	1.02×10^{-3}	1.02×10^{-3}
δ -HCH	4.36×10^{-2}	3.39×10^{-4}	1.40×10^{-4}

注：表中 1982 年和 2004 年的数据分别来源于文献[91]和[130,131]。2009 年的数据来自本研究。

4.3.5 国内外土壤 OCPs 残留量的比较

表 4-3 本研究地区与国内外土壤中的 OCPs 残留量的比较 μg/kg

研究区域	滴滴涕	六六六	文献来源
兰州地区	0.88-108.55	0.95-5.94	本研究
北京市农田土壤	1.42-5910.80	0.64-32.2	[132]
广州蔬菜地土壤	7.60-832.68	0.14-42.27	[68]
北京市郊区农田土壤	3.87-146.42	0.39-13.98	[65]
Romania	3.5-119.5	0.7-7.3	[133]
Central Germany	23.7-173	4.6-11.5	[134]

注：六六六为 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH和 δ -HCH四种异构体总量；滴滴涕含量为o, p'-DDT、p, p'-DDT、p, p'-DDE和p, p'-DDD四种衍生物总量。

本研究所得兰州地区土壤中滴滴涕和六六六残留量与国内外文献土壤中滴滴涕和六六六残留量比较见表4-3。由表可知，兰州地区土壤中滴滴涕的残留量低于北京市农田土壤和广州蔬菜地土壤，与北京市郊区农田土壤、Romania和Central Germany土壤中滴滴涕的残留量相近。兰州地区土壤中六六六的总残留量从整体上来说较少，污染较轻，与Romania土壤中六六六的残留量相当。

整个生态环境是由大气圈、水圈（水体）和岩石圈（底泥和陆地土壤）以及它们内部的生物群落组成的，是一个各组成部分相互联系、不可分割的整体。所以，仅仅土壤中污染物的含量少并不代表环境所受的污染就轻。兰州地区特殊的地形以及年平均温度较低、气候干燥少雨、植被覆盖率相对较低等特点都不利于污染物的降解，对污染物的使用应严加防控。

4.4 小结

对兰州地区6个不同土地利用类型的土壤中OCPs残留进行测定，对滴滴涕不同异构体之间的比例进行分析和讨论后，得出以下主要结论：

（1）对兰州地区的6个采样点的12个表层土壤样品进行了分析，监测数据显示，兰州地区2009年大部分土壤中六六六和滴滴涕的平均含量满足土壤环境质量标准值的一级，本部校

区样点的滴滴涕含量超过一级标准,满足二级标准。与其他研究结果相比较,兰州地区土壤中OCPs含量的空间差异性不是很大。

(2) 过对比3月和6月土壤样品的OCPs含量后发现,六六六和滴滴涕含量的变化没有很明显的季节性。6月份含量高于3月份的化合物有 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH和2,4'-DDT,其中 β -HCH表现地最明显。其余的4,4'-DDE、4,4'-DDD和4,4'-DDT三种化合物则表现出相反的趋势,它们的特征是3月份的含量明显高于6月份,部分原因可能是温度的升高使污染物从土壤从土壤中挥发所致。

(3) 过对6个点的p, p'-DDT/p, p'-DDE比值分析可知,有3个点的比值大于1,其中安宁区河湾村苗圃的p, p'-DDT/p, p'-DDE比值最大,接下来比值较大的是西固工业区的东官营村。兰州大学本部校区的p, p'-DDT/p, p'-DDE比值也大于1,有必要进行进一步的研究,以确定是否有存在新的输入源。其余榆中县高墩营村、兰州大学榆中校区和兴隆山山脚3个采样点的p, p'-DDT/p, p'-DDE比值都小于1。

(4) 通过将兰州市2009年土壤中六六六四种异构体的残留量与文献资料中1982年和2004的数据比较得知,2009年兰州市土壤中六六六的残留量已经较1982年下降了1-3个数量级。

(5) 将兰州地区土壤中滴滴涕和六六六残留量与国内外文献中土壤滴滴涕和六六六残留量进行比较发现,兰州地区土壤中滴滴涕的残留量低于北京市农田土壤和广州蔬菜地土壤,与北京市郊区农田土壤、Romania和Central Germany土壤中滴滴涕的残留量相近。兰州地区土壤中六六六的残留量总得来说较少,污染较轻,与Romania土壤中六六六的残留量相当。但基于兰州地区特殊的地形及气候特点,对污染物的使用应严加防控。

第五章 兰州地区有机氯农药气-土交换研究

5.1 引言

POPs所具有的难降解的特性，其一旦被排到环境中，可以在环境介质中停留很长一段时间。环境中POPs的主要迁移介质为大气，其主要存储介质为土壤，因此，污染物在大气和土壤间的迁移转化，即气-土交换是影响POPs环境归趋最重要的迁移过程之一，同时也是决定人体暴露风险的重要过程之一。分析人类所处环境中各种介质间POPs的迁移过程及迁移能力已成为当今环境科学领域的热点和难点研究问题。

兰州位于半干旱地区，有着特殊的气象和地理条件，典型POPs在兰州地区的气-土交换行为特征还有待揭示。本章选取典型POPs的六六六和滴滴涕为研究对象，分析其在兰州地区环境中的气-土交换特征，拟为兰州地区典型POPs的生态风险评价及污染治理提供科学依据。

5.2 研究方法

5.2.1 简介

逸度一词是由G.N.Lewis在1901年作为各相之间的一种平衡标准提出的，逸度的单位与压力一样，符号定义为 f 。逸度（fugacity）这一名词的英文词来自拉丁文的词根fugere，它被用来表达一种“逃离”的趋势。对于理想气体而言，逸度就等于分压，并且与化学势成对数关系，因此逸度与浓度是线性或近似线性相关^[135,136]。在环境系统中，如果某化合物在环境系统中各介质间的逸度相等，则该化合物在系统内达到平衡；如果逸度不同，则化合物由高逸度介质向低逸度介质移动^[137]。

Mackay教授引入常数 Z ，称为“逸度容量”，表示逸度与浓度之间的线性关系^[137]：

$$C = Z \cdot f \quad (5-1)$$

其中 C 为化合物在环境相中的浓度（mol/m³）； f 为化合物在环境相中的逸度（Pa）， Z 为化合物在环境相中的逸度容量（mol/m⁻³·Pa⁻¹）。所谓逸度容量，即在给定的逸度下，某环境相所能容纳化合物的能力。

大气的逸度容量的定义为：

$$Z = 1 / (R \cdot T) \quad (5-2)$$

土壤的逸度容量的定义为：

$$Z = K_{sw} \cdot \rho_s / H \quad (5-3)$$

其中R为气体常数，取值 $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；T为绝对温度（K）；H为亨利定律常数（ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ）； K_{sw} 为土壤/水分配系数（ l/kg ）； ρ_s 为土壤密度（ kg/l ）。

由以上可以得出，大气的逸度（ f_a ）可以表示为：

$$f_a = C_a \cdot R \cdot T \quad (5-4)$$

土壤的逸度（ f_s ）可以表示为：

$$f_s = C_s \cdot H / (K_{sw} \cdot \rho_s) \quad (5-5)$$

Harner 等^[73]经过一系列推导后得到下式：

$$f_s = C_s \cdot R \cdot T / 0.411 \cdot \phi_{om} \cdot K_{oa} \quad (5-6)$$

其中 C_s 和 C_a 分别表示土壤和大气中该污染物的浓度值（ mol/m^3 ）； ϕ_{om} 为土壤中的总有机物的质量分数，其值等于1.7倍的总有机碳（TOC）。

5.2.2 计算公式

借助逸度的公式可获得污染物在大气和土壤中的逸度值，用逸度商或逸度分数来评价土-气间的平衡状态。逸度商，即 f_s/f_a 。如果逸度商大于1，表示污染物从土壤中向大气挥发；逸度商小于1，则表示土壤从大气中吸收污染物；逸度商等于1，则表示土壤和大气之间已经达到一种平衡状态。逸度分数，即 $ff=f_s/(f_a+f_s)$ 。如果 ff 大于0.5，表示污染物从土壤中向大气挥发； ff 小于0.5，则表示土壤从大气中吸收污染物； ff 等于0.5，则表示土壤和大气之间已经达到一种平衡状态。

· 根据逸度商的定义，联合（5-4）和（5-6）式，可以计算得到逸度商：

$$f_s/f_a = (C_s \cdot R \cdot T / 0.411 \cdot \phi_{om} \cdot K_{oa}) / (C_a \cdot R \cdot T) \quad (5-7)$$

式（5-7）可以简化为：

$$f_s/f_a = C_s / (0.411 \cdot C_a \cdot \phi_{om} \cdot K_{oa}) \quad (5-8)$$

根据逸度分数的定义，联合（5-4）和（5-6）式，同样也可以得到逸度分数的计算公式。

表 5-1 相关有机化合物的计算参数

化合物	摩尔质量 / (g/mol)	log Koa	化合物	摩尔质量 / (g/mol)	log Koa
α-HCH	290.83	7.61 ^[118,138]	4, 4'-DDE	319	9.69 ^[73,118,138]
β-HCH	290.83	8.87 ^[118]	2, 4'-DDT	354.486	9.66 ^[118]
γ-HCH	290.83	7.84 ^[73,118,138]	4, 4'-DDD	321.041	10.10 ^[118]
δ-HCH	290.83	8.80 ^[118]	4, 4'-DDT	354.486	9.81 ^[118,138]

注：表中化合物的摩尔质量参数均来自文献[118]。

化合物在土壤中的浓度单位一般表示为质量分数（mg/kg），要用土壤固体的密度归一化为土壤的质量体积浓度（g/m³），然后再用化合物的摩尔质量换算成土壤的摩尔体积浓度（mol/m³）。化合物在大气中的浓度单位则一般表示为质量体积浓度（pg/m³），需要用化合物的摩尔质量直接换算成大气的摩尔体积浓度（mol/m³）。

本研究中，土壤中的总有机碳（TOC）的质量分数取值为0.02^[138]，则土壤中的总有机物其值等于0.034。

5.3 结果与讨论

5.3.1 气-土交换的特征

气-土交换主要包括污染物颗粒态干沉降、颗粒态湿沉降、气态湿沉降和气-土界面间气态的扩散交换等过程，本文讨论的是气-土界面间气态的扩散交换状态。

由上面的公式计算兰州市污染物在气-土间的逸度商和逸度分数，结果见图5-1、图5-2。

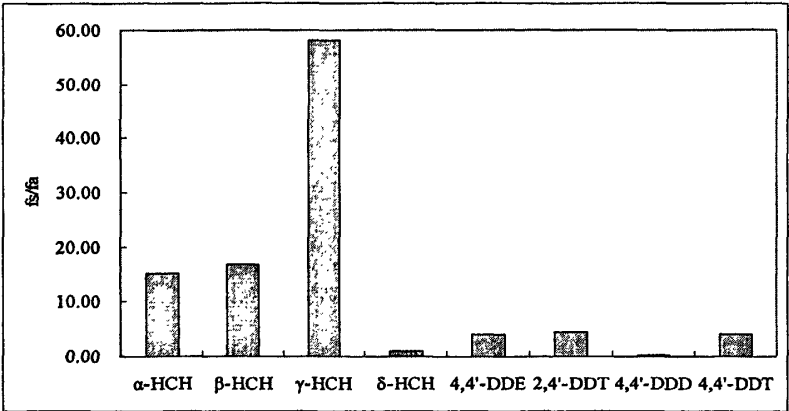


图 5-1 兰州市污染物逸度商的计算值

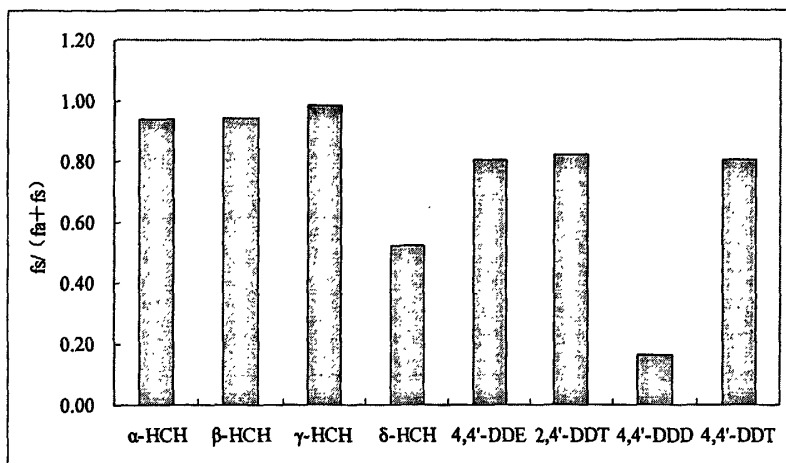


图 5-2 兰州市污染物逸度分数的计算值

根据逸度商的判断标准, 由图5-1的计算结果可知, 除了4, 4'-DDD一种化合物外, 表中其它七种化合物的逸度商都大于1, 说明这七种污染物在气-土间的交换状态为, 从土壤向大气中挥发, 土壤是源。 δ -HCH的逸度商为1.10, 稍大于1, 说明 δ -HCH从土壤向大气中挥发的倾向性不是很强, 在气-土间的交换可能几乎接近于平衡状态。4, 4'-DDD的逸度商小于1, 则表示其在气-土间的交换状态为, 土壤从大气中吸收污染物。根据逸度分数的判断标准, 由图5-2的计算结果得出的气-土间的交换状态, 与根据逸度商的判断标准得出的结果一致。污染物经过循环迁移和降解, 最终会在气-土间达到一种平衡状态, 即逸度商等于或接近于1。

Petra等^[35]研究了污染物气-土平衡状态的季节性特征发现, 冬季日均温度降低, 白天平均大气混合层减少, 逸度分数趋于减小, PCBs和OCPs的大气浓度趋于减少; 对于没有施用农药的土壤, 大气沉降似乎是唯一合理的源, 所以土壤含量可以用于测量历史的大气OCPs沉降。

5.3.2 逸度分数的不确定性分析

计算污染物在大气和土壤中的逸度分数时, 用到的参数存在不确定性或潜在误差。不确定的参数有(1)测量的大气、土壤浓度; (2)温度校正的Koa; (3)大气-土壤有机质之间经验的分配系数。Daly等^[129]在计算气-水的逸度分数时发现, 分配系数的不确定性尤其重要, 同样可以预测到, 分配系数的不确定性对气-土间的逸度分数也非常重要。另外, 使用平均温度校正的Koa, 忽略了实际环境中温度的可变性, 气-土平衡也同样如此。

Daly等^[129]研究的敏感性分析显示, 0.15-0.85间的逸度分数不代表明显地偏离平衡状态。土壤中有机碳的质量分数越高, 污染物的挥发就越小, 则逸度分数减小, 这明确地说明了在估算低有机碳干土壤的逸度分数时存在的缺陷, 支持这样的假设: 在低有机碳土壤中, 化合物在矿物上的吸附不能忽略。Cetin等^[139]在计算土-气分配系数(K_{sa})时, 假设土壤的逸度容量完全取决于土壤的有机碳分数。

Harner等^[73]也认为, 有必要对逸度分数中存在不确定性或潜在误差进行评估。不确定性最高的参数是: 大气和土壤的浓度以及 K_{oa} 值。实验室重复分析结果显示: 大气、土壤浓度的分析重现性的典型值约为35%, 假设 K_{oa} 引入的误差约为20%, 则计算的逸度分数的增殖误差约为40%。换句话说, 逸度分数在 0.5 ± 0.2 (如0.3-0.7) 范围内并不代表明显地偏离平衡。如果再考虑那些难以进行误差分析的其它参数, 如 K_{sa} - K_{oa} 之间关系的不确定性, 则逸度分数的不确定性甚至更大, 可能高达0.1-0.9。很明显, 一些物质可能从某些地区挥发, 而吸附沉降附近的其它地区。如果不确定性的这些特征被接受, 对于Harner研究的大部分OCPs来说, 就不能得出气-土间净通量方向的结论了。然而, 他研究的p, p'-DDE的逸度分数接近或大于0.9, 暗示从土壤中向大气中的净挥发。

本研究的4, 4'-DDD的逸度分数为0.16, 很明显地小于0.5, 所以其在兰州地区气-土间的交换状态很可能是土壤从大气中吸收污染物, 表现从大气中向土壤的净沉降。 δ -HCH的逸度分数为0.52, 处在没有明显偏离平衡的状态, 所以其在气-土间的交换可能已经达到或几乎接近于平衡状态。其余六种污染物的逸度分数都大于或等于0.8, 有明显偏离平衡状态的趋势, 所以其在气-土间的交换状态可能是从土壤向大气中的净挥发。

5.4 小结

根据逸度商和逸度分数的判断标准, 以及在计算逸度分数时用到的参数的不确定性, 对污染物在气-土间的交换状态进行分析。分析结果显示: 4, 4'-DDD 的逸度分数很明显地小于0.5, 所以判断其在兰州地区气-土间的交换状态很可能是土壤从大气中吸收污染物, 表现从大气中向土壤的净沉降。 δ -HCH 的逸度分数为 0.52, 处在没有明显偏离平衡的状态, 所以判断其在气-土间的交换可能已经达到或几乎接近于平衡状态。其余六种污染物(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、2, 4'-DDT、4, 4'-DDE 和 4, 4'-DDT) 的逸度分数都大于或等于 0.8, 有明显偏离平衡状态的趋势, 所以判断其在气-土间的交换状态可能是从土壤向大气中的净挥发。

第六章 典型持久性有机污染物长距离迁移潜力与环境总持久性模拟研究

6.1 引言

二恶英和六氯苯（Hexachlorobenzene, HCB）都是《斯德哥尔摩公约》中要求采取国际行动的首批POPs。二恶英是一类急性毒性物质，其中2, 3, 7, 8-TCDD（四氯代二苯并-对-二恶英）被称为世纪剧毒^[140]，研究表明，化学制造过程、焚烧过程和自然性突发过程是二恶英的主要来源。早期一些研究显示，在中国部分地区二恶英已经存在严重的污染^[141-143]。HCB能够导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫功能失调、神经行为和发育紊乱以及癌症等严重疾病，环境中HCB主要来源于除草剂和杀菌剂（五氯硝基苯、敌草素、百菌清等）的生产过程及其在农业生产中的广泛应用^[144]。 γ -HCH通常称作林丹，是六氯环己烷中唯一具有杀虫活性的异构体。资料显示^[21]，1983年OCPs禁用前，兰州地区OCPs中的六六六和滴滴涕占总农药使用量的比例最高达到50%以上，对环境造成了严重污染。在禁用20多年后，该地区土壤和农产品中仍检出六六六残留，而且由于 γ -HCH的继续使用，污染还在继续^[21]。PAHs作为重要的POPs，已对生态环境和人体健康构成严重威胁，其中苯并（a）芘（Benzo（a）pyrene, BaP）是美国环保局（EPA）公布的优先检测16种PAHs中危害最大的一种^[142]，化石燃料的不完全燃烧是环境中PAHs的主要来源。

Ma等^[145]分析了2006年-2007年黑龙江大庆、内蒙古赤峰、甘肃兰州、河南洛阳、四川成都、海南海口六个地方表层农业土壤中PCDD/Fs（多氯代二苯并-对-二恶英/多氯代二苯并呋喃）含量，发现甘肃兰州为32.2pg/g（干重），仅次于海南海口的33.8pg/g（干重）。刘向等^[12]利用被动采样技术分析了2005年中国37个城市大气中OCPs含量，兰州冬季 γ -HCH和HCB的浓度分别为403和2127pg/d，春季分别为721和1076pg/d，大气污染比较严重。彭林等^[146]采集1996年兰州市大气飘尘进行分析，得到BaP的浓度为59.9ng/m³，超过国家规定的大气质量标准（10ng/m³）。曾凡刚等^[147]分析了兰州市区大气中BaP的含量为69.8ng/m³。2004年王平等^[5]对黄河兰州段11个采样点的PAHs污染作了初步研究，发现水样、悬浮颗粒物和表层沉积物中BaP的平均浓度分别为228.2ng/L、157.3ng/g（干重）和1830.9ng/g（干重）。多项研究结果表明，兰州地区已经受到POPs的严重污染，加之兰州特殊的地理条件，地处黄河河谷之中，四周被高山环抱，大气温度层结稳定，逆温层发生频率高且逆温层厚度厚，

不利于污染的扩散^[11]。且兰州属中温带大陆性气候,气候干燥,降水较少,植被覆盖率低,也不利于污染物的降解。到目前为止,对该区域POPs在LRTP和 P_{ov} 方面的研究还未见公开报道。本文以几种典型POPs(2, 3, 7, 8-TCDD、 γ -HCH、BaP、HCB和p, p'-DDT)作为目标化合物,研究其在兰州地区环境中的LRTP和 P_{ov} ,对于评估其对半干旱地区生态环境和人体健康的影响具有一定的科学意义及现实意义。

6.2 研究方法

计算污染物的CTD和 P_{ov} 可以利用多种MFTMs实现,包括CEMCL III、Impact 2002、Globo-POP、ELPOS、CalTOX、Simple Box、ChemRange、BETR North America,以及TaPL3等^[87]。2006年Fenner等^[148]综合评价了九种MFTMs在模型构建方面的差异,利用3175种假设化合物系统分析了LRTP和 P_{ov} 结果,识别出对结果有影响的化合物参数,对模型使用者在模型选择方面提出指导。

6.2.1 概念介绍

1998年Bennett等^[149]定义了特征迁移距离(CTD)的概念,即流动介质(一般为大气或水体)中污染物浓度随着离开排放源的距离和时间的增加而降低,当污染物浓度减至初始浓度的1/e(即37%)时,离污染源的距离。流动介质中污染物浓度的降低是由于其在大气或水体中的降解和向固定相的不可逆迁移。CTD可以用来描述半挥发性有机化合物的长距离迁移潜力,具有明确的衡量标准和长度的单位,并且可以由MFTMs得到^[85,88]。

LRTP除了可以用CTD^[80]、SR^[81]等概念表示外,还可用平均“跳跃”次数H来表征^[150],即单个分子从释放进入大气环境到被降解的过程中平均经历的“跳跃”次数,它形象地描述了污染物通过“蚱蜢跳效应”在大气中的传播潜力。随着季节性温度的变化,化合物分子会经历一系列的沉降和挥发过程,每一对沉降和挥发过程被称为一次“跳跃”。该值越大,化合物的LRTP越大。

6.2.2 TaPL3 模型概化

TaPL3 (Transport and Persistence Level III) (Version 3.00)模型是由加拿大环境模型中心(the Canadian Centre for Environmental Modelling and Chemistry, CEMC)开发的,是基于逸度理论建立的三级稳态多介质模型^[151]。模型假设污染源连续稳定地向大气或水体中排放污染物,排放强度为1000kg/h;系统达到稳态;不考虑通过大气和水体的水平输入和输出,

污染物的总量削减主要是在环境中的降解等^[85]。并将研究区域划分为大气、水体、土壤、沉积物和植被五个主相，各个主相又含有若干个子相，如大气中包括气相和气溶胶，水体中包括水、悬浮物和生物子相，土壤中又包括气相、固相和液相，沉积物包括固相和水相。TaPL3模型将化合物分为三类，第一类是在各个环境相中均有分配，第二类是不挥发，第三类是溶解度为零或接近零。本文研究的几种化合物都属于第一类。

TaPL3是专用于估算化合物CTD和 P_{ov} 的模型，只需输入化合物和环境参数，且版本3.00在模型计算时考虑了温度对化合物分配的影响，已经根据温度对模型参数进行了校对，使用起来简单方便。TaPL3模型在计算CTD同时，还可以计算出化学物质在环境中的 P_{ov} 、平均“跳跃”次数、在各相间的迁移通量和最终的相间分配结果。

6.2.3 参数识别

TaPL3模型所需要的参数主要包括污染物的物理化学参数和研究区域的环境参数，物理化学参数主要反映污染物在环境相之间的分配趋势，环境参数则主要体现环境条件对相间分配的影响。TaPL3模型共需输入18个物理化学参数和46个环境参数。为进行模型不确定性分析，每个参数尽量收集多个数据，以确定参数的取值。部分参数取值见表1和表2。

表 6-1 研究区域的环境参数

参数	取值
温度/℃	9.8 ^[152]
大气面积/m ²	1.31×10 ¹⁰ ^[153]
大气混合层高度/m	1000 ^[154,155]
水体面积/m ²	1.13×10 ⁸ ^[106]
水体深度/m	2.5 ^[137]
土壤深度/m	0.1 ^[21]
沉积物深度/m	0.05 ^[137]
风速/（km/h）	2.88 ^[152]
水体流速/（km/h）	6.12 ^[137]

表 6-2 污染物的物理化学性质参数

参数	2, 3, 7, 8-TCDD	γ -HCH	BaP	HCB	p, p'-DDT
摩尔质量/(g/mol)	321.971 ^[118]	290.83 ^[118]	252.309 ^[154]	284.782 ^[118]	354.5 ^{a [118]}
水溶解度/(g/m ³)	0.0000193 ^{a [118,156]}	7.3 ^[118]	0.0038 ^a	0.005 ^[118]	0.0055 ^{a [88,118]}
固体饱和蒸汽压 /Pa	0.0000002 ^{a [118,156]}	0.0056 ^[118]	0.0000007 ^a	0.0023 ^{a [118]}	0.00002 ^[80,118,157]
辛醇-水分配系数 的对数	6.83 ^{a [158]}	3.78 ^[15]	5.94 ^{a [158]}	5.47 ^{a [156]}	6.19 ^[118,154,157]
熔点/℃	305 ^{a [156,157]}	112.5 ^[118]	175 ^a	228.83 ^[118]	108.5 ^{a [88,118]}
辛醇-水分配的焓 变/(kJ/mol)	-18.22 ^{a [156]}	-22.23 ^{a [156]}	-25.4 ^{a [156]}	-16.87 ^{a [156]}	-11.19 ^{a [156]}
气-水分配的焓变/ (kJ/mol)	74.44 ^{a [156]}	43.15 ^{a [156]}	36.89 ^{a [156]}	46.35 ^{a [156]}	76.94 ^{a [156]}
大气中的半衰期/h	241 ^[157]	1040 ^[159]	170 ^a	7350 ^[159]	170 ^[80,118]
水中的半衰期/h	550 ^a	17000 ^a	1700 ^a	55000 ^a	5500 ^[80,118]
土壤中的半衰期/h	17000 ^a	17000 ^a	17000 ^a	55000 ^a	17000 ^[15,80]
沉积物中的半衰 期/h	55000 ^a	55000 ^a	55000 ^a	55000 ^a	55000 ^[80,118]
植被中的半衰期/h	148 ^[157]	520 ^[159]	85 ^b	3675 ^[159]	85 ^b

注：a模型默认值；b模型默认为大气中半衰期的一半。

6.3 结果与讨论

6.3.1 长距离迁移与总持久性模拟结果

表3和表4分别列出了污染物（2, 3, 7, 8-TCDD、 γ -HCH、BaP、HCB和p, p'-DDT）排放到大气和水体中时模型的输出结果，包括通过大气和水体的CTD（ L_A/L_W ）及其对应的 P_{ov} （ τ_{RA}/τ_{RW} ），平均“跳跃”次数H和在大气、水体、土壤、沉积物和植被中的质量分数（ ω_A 、 ω_W 、 ω_S 、 ω_{SE} 和 ω_V ）。

Beyer等^[80]根据化合物的 L_A 对其进行分类， L_A 大于2000km属于第一类，该类化合物经常

在北极被发现, 偶尔在纬度 50° - 70° 之间浓度增加, 且已经成为POPs关注的对象; L_A 在700km-2000km之间属于第二类, 其中的许多化合物可以在偏远地方监测到, 但并未迁移到非常远的地方, 一般浓度随纬度的增加而减少; L_A 小于700km属于第三类, 此类化合物的LRTP非常小, 很少在远离源区的地方发现。根据上述分类可知, 兰州地区的2, 3, 7, 8-TCDD、BaP和p, p'-DDT为第三类, γ -HCH为第二类, HCB为第一类。化合物的CTD值是由化合物本身的物化性质和所处地理条件所共同决定的。2, 3, 7, 8-TCDD、BaP和p, p'-DDT的 L_A 都较小, 主要通过大气对距污染源较近的区域产生影响, 而对极地区域等全球大气污染贡献较小。这主要是由其低挥发性所决定的, 它们排放到大气中且系统达到稳态后, 分别有98.3%、97.3%和96.4%存在于土壤中, 分别有0.129%、0.12%和0.127%存在于大气中, 都只有非常少一部分存在于大气中, 这也是导致其大气中LRTP小的一个原因。 γ -HCH因其具有较高的挥发性可以迁移到较远的地方, 又因其水溶解度高, 排放到大气中且系统达到稳态后, ω_w 和 ω_A 分别为6.46%和1.25%。HCB则由于其高挥发性和较低的水溶解度, 可以进行远距离传输, 排放到大气中且系统达到稳态后, ω_A 为4.87%。按照 L_A 的大小对污染物的进行排序, 为BaP<p, p'-DDT<2, 3, 7, 8-TCDD< γ -HCH<HCB, 与按平均“跳跃”次数H排序基本一致, 不同的是p, p'-DDT与2, 3, 7, 8-TCDD顺序调换。

Beyer等^[80]认为, 对化合物进行分类时, 采用 L_w 值不太成熟, 因为 L_w 的影响因素更为复杂。这个从后面的灵敏度分析结果也可以看出来, 水中的影响因素更多。2, 3, 7, 8-TCDD在水中的LRT最小, 当其排放到水体中且系统达到稳态后, ω_w 仅为2.85%。BaP和HCB在水中的LRTP相似, 不同的是, BaP的 ω_w 为4.08%, 而HCB则为2.56%。在水中的LRTP相对较大的是p, p'-DDT, 当其排放到水体中且系统达到稳态后, ω_w 为3.53%, 比2, 3, 7, 8-TCDD和HCB的 ω_w 都高。 γ -HCH由于其高水溶解度, ω_w 为52.4%。因此, 其在水中的LRTP最大。黄河自西向东贯穿兰州市, 黄河兰州段全长^[160]远小于该研究的几种污染物的 L_w 。所以, 兰州段黄河将会把该地区的部分污染物带到邻近的下游地区, 如白银市等, 对这些地区造成污染, 但对兰州地区来说, 则有利于污染物的迁移。

由总持久性 P_{ov} (τ_{RA} 与 τ_{RW}) 可知, 该地区 POPs 的滞留时间都比较长, 化合物的 τ_{RA} 都比 τ_{RW} 要短, 可以看出, 化合物进入环境的方式对其在环境中的 P_{ov} 有重要影响。兰州深居内陆, 地处季风气候区与非季风气候区的过渡地带, 是典型的温带半干旱大陆性季风气候

区，气候干燥，污染物的半衰期长，极不利于污染物的降解，导致其在环境中的停留时间增加。当地政府和有关部门应严格控制和预防 POPs 类污染物的排放，以免造成更严重的污染。

表 6-3 污染物排放到大气时模型的输出结果

目标污染物 模拟结果	2, 3, 7, 8-TCDD	γ -HCH	BaP	HCB	p, p'-DDT
L_A/km	126	934	117	13307	122
τ_{RA}/d	1421	1082	1413	3949	1387
H	3.53×10^{-3}	0.786	6.10×10^{-4}	1.22	5.78×10^{-3}
ω_A	0.129	1.25	0.12	4.87	0.127
ω_W	0.0422	6.46	0.103	0.395	0.131
ω_S	98.3	90	97.3	89.7	96.4
ω_{SE}	1.38	1.29	2.4	4.65	3.31
ω_V	0.128	1.02	0.0649	0.361	0.0737

表 6-4 污染物排放到水体时模型的输出结果

目标污染物 模拟结果	2, 3, 7, 8-TCDD	γ -HCH	BaP	HCB	p, p'-DDT
L_W/km	6633	119000	16249	16658	20667
τ_{RW}/d	1584	1551	2711	4428	3988
ω_A	0.00539	0.503	0.00128	3.45	0.0093
ω_W	2.85	52.4	4.08	2.56	3.53
ω_S	4.12	36.3	1.04	63.6	7.04
ω_{SE}	93	10.4	94.9	30.2	89.4
ω_V	0.00538	0.412	0.0007	0.256	0.00538

6.3.2 灵敏度分析

为识别出对模型输出结果的不确定性有重要影响的关键参数，最终提高模型的准确性和可靠性，需要计算输出结果与输入参数之间的相关系数，即灵敏度系数。

目前较常用的灵敏度系数的算法有两种，一种是1990年Mongan等^[161]提出的计算方法，

$$Cs = (Y_{1.1} - Y_{0.9}) / (0.2 \cdot Y_{1.0}) \tag{6-1}$$

式中：Y_{1.1}、Y_{0.9}、Y_{1.0}分别为参数取均值的1.1、0.9和1.0倍时的模型输出结果。

另一种是相对灵敏度系数S^[136]，见公式（2）

$$S = [(Y_{1.01} - Y_{1.0}) / Y_{1.0}] / [(X_{1.01} - X_{1.0}) / X_{1.0}] \tag{6-2}$$

式中：X_{1.01}表示参数输入量增加1%，即参数取值为其均值的101%，Y_{1.01}、Y_{1.0}分别为参数取均值的1.01、1.0倍时的模型输出结果。

以 2, 3, 7, 8-TCDD 为例，按照 Bennett 等^[149]的方法计算灵敏度系数，该值测量了每个输入参数和输出结果之间的相关性，既考虑了输入参数不确定的范围，又考虑了输入参数对输出结果的影响。将灵敏度系数平方，然后归一化为 100%，即得出各参数对不确定性的相对贡献。各参数的代码见表 6-5。

表 6-5 灵敏度分析的参数代码

参数	代码	参数	代码
辛醇-水分配系数的对数	X1	水中的半衰期	Y2
熔点	X2	沉积物中的半衰期	Y3
大气中的半衰期	X3	水中降解的活化能	Y4
土壤中的半衰期	X4	沉积物中降解的活化能	Y5
土壤中降解的活化能	X5	环境温度	Y6
环境温度	X6	水体深度	Y7
大气混合层高度	X7	沉积物深度	Y8
植被占土壤总面积的比例	X8	水体流速	Y9
风速	X9	水相中固体的体积分数	Y10
降水速率	X10	沉积物中水子相的体积分数	Y11
气溶胶干沉降速率	X11	沉积物中固子相的体积分数	Y12
清洗速率	X12	沉积物沉降速率	Y13
辛醇-水分配系数的对数	Y1	沉积物再悬浮速率	Y14

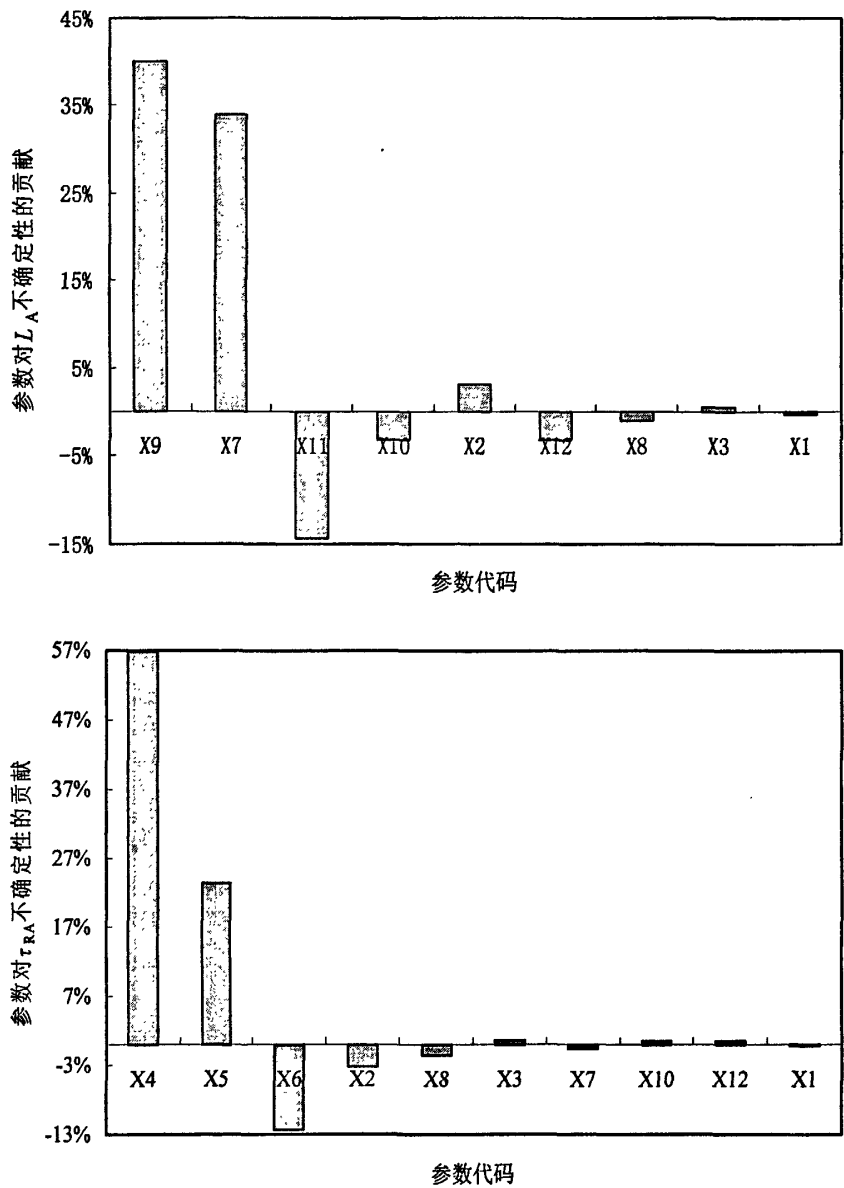


图 6-1 参数对通过大气的 CTD (L_A) 及其对应的总持久性 P_{ov} (τ_{RA}) 不确定性的贡献

由图6-1可知，共有9个参数对 L_A 不确定性有贡献。其中风速的贡献最大，其次是大气混合层高度和气溶胶干沉降速率等环境参数。这些环境参数的变异性很大，都依赖于具体的地理位置。兰州地区常年风速小，静风频率高，干湿沉降过程缓慢，沉降速率小等特点导致了污染物不会通过大气传输到远的地方，只能造成兰州地区内部的污染，使该区域的生态风险增大。共有10个参数对 τ_{RA} 不确定性有贡献，其中，土壤中的半衰期贡献最大，占到56.83%；

其次是土壤中降解的活化能和温度。

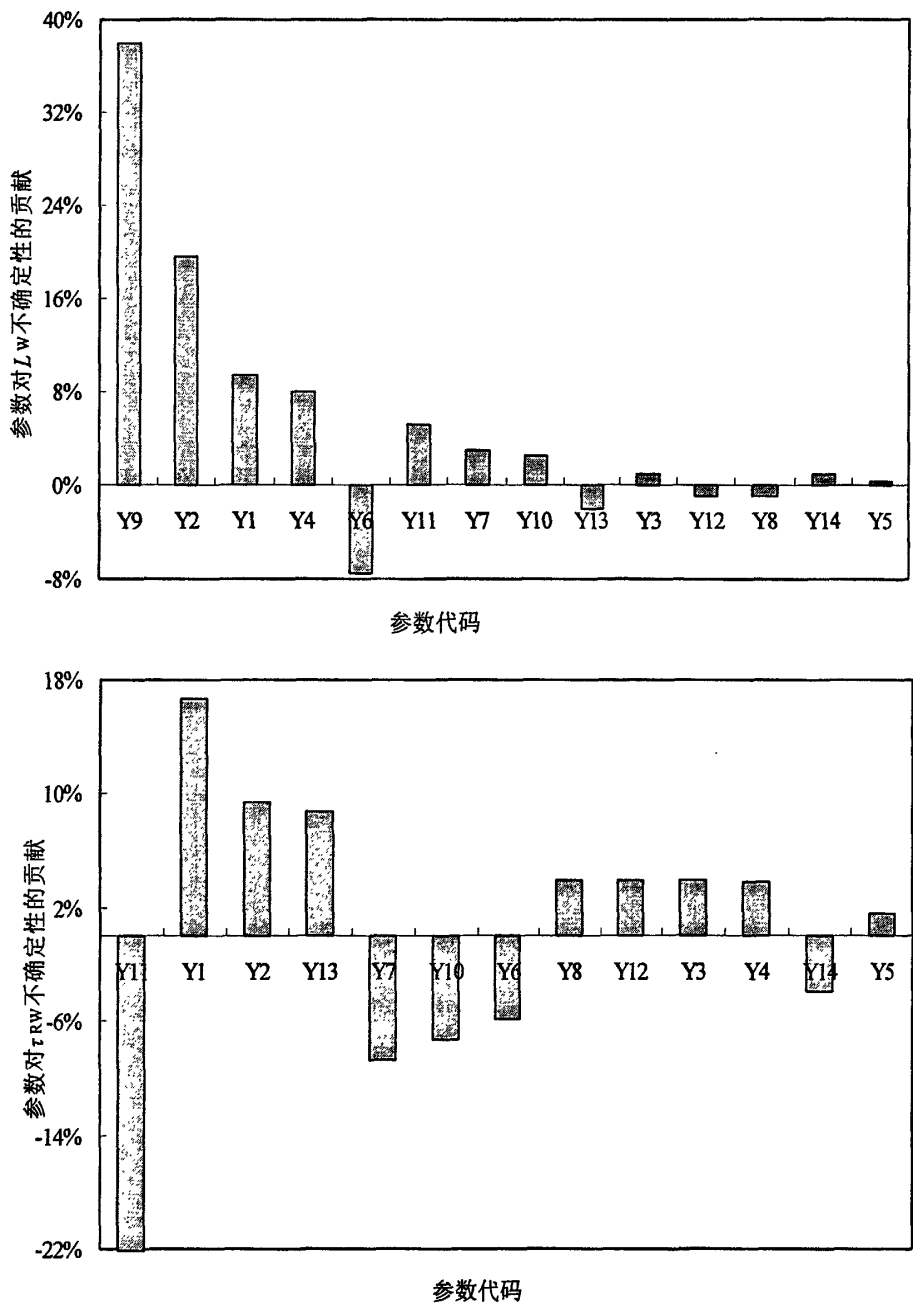


图 6-2 参数对通过水体的 CTD (L_w) 及其对应的总持久性 P_{ov} (τ_{RW}) 不确定性的贡献

由图6-2可以看出，共有14个参数对 L_w 不确定性有贡献，其中水体流速、水中的半衰期

等环境参数的贡献较大。共有13个参数对 τ_{RW} 不确定性有贡献，其中沉积物中水子相的体积分数贡献最大。这些关键参数在很大程度上影响着污染物的降解，决定其在环境中的停留时间。

6.3.3 不确定行分析

参照王宣同等^[88]提到的方法，运用蒙特卡罗法对模型中用到的所有非常数参数进行随机取值，然后进行模型的多次重复计算，模型计算结果给出模型的不确定性信息。具体步骤为：首先根据专家经验和相关文献确定每个关键参数的变化范围，即离差系数 C_v ，如 10% 或 5% 等。对于存在多个数值的参数，根据其变化范围确定其离差系数。而对于只有单个数值的参数，则根据专家经验给定一个离差系数。其次，根据公式（6-3）计算出标准差 σ 。

$$C_v = \sigma / \mu \quad (6-3)$$

式中， C_v 为离差系数， σ 为标准差， μ 为均值（已知）。然后，采用统计近似方法，产生均值为 μ 、标准差为 σ 的正态分布随机数 γ ，见公式（6-4）所示。

$$\gamma = \mu + \sigma \times \left[\sum_{i=1}^{12} (RN_i) - 6 \right] \quad (6-4)$$

式中， γ 为正态分布随机数， μ 为均值， σ 为标准差， RN_i 为 0 到 1 之间均匀分布的随机数。

以 2, 3, 7, 8-TCDD 为例，运用蒙特卡罗方法对模型进行不确定性分析。根据均值和标准差对所有具有随机特征的输入参数取正态分布随机数，模型计算结果（5000 次）给出了模型的不确定性信息。所有的输入参数均为标准正态分布，模型输出的 CTD 和 P_{ov} 也都呈典型的对数正态分布，这与多数微量物质的实测环境含量和通量一致^[21,162,163]。通过大气和水体的 CTD 及其对应的 P_{ov} 经对数变换后的分布特征分别如图 6-3 和图 6-4 所示。

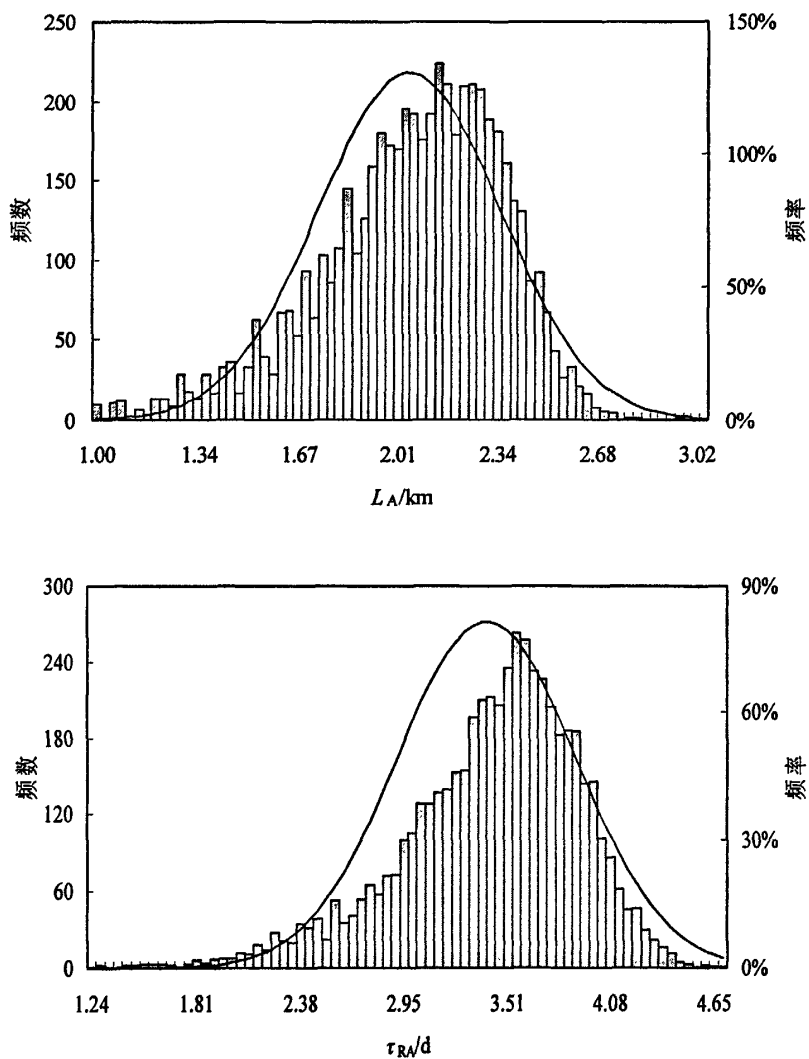


图 6-3 经对数变换的通过大气的 CTD (L_A) 及其对应的总持久性 Pov (τ_{RA}) 频率分布

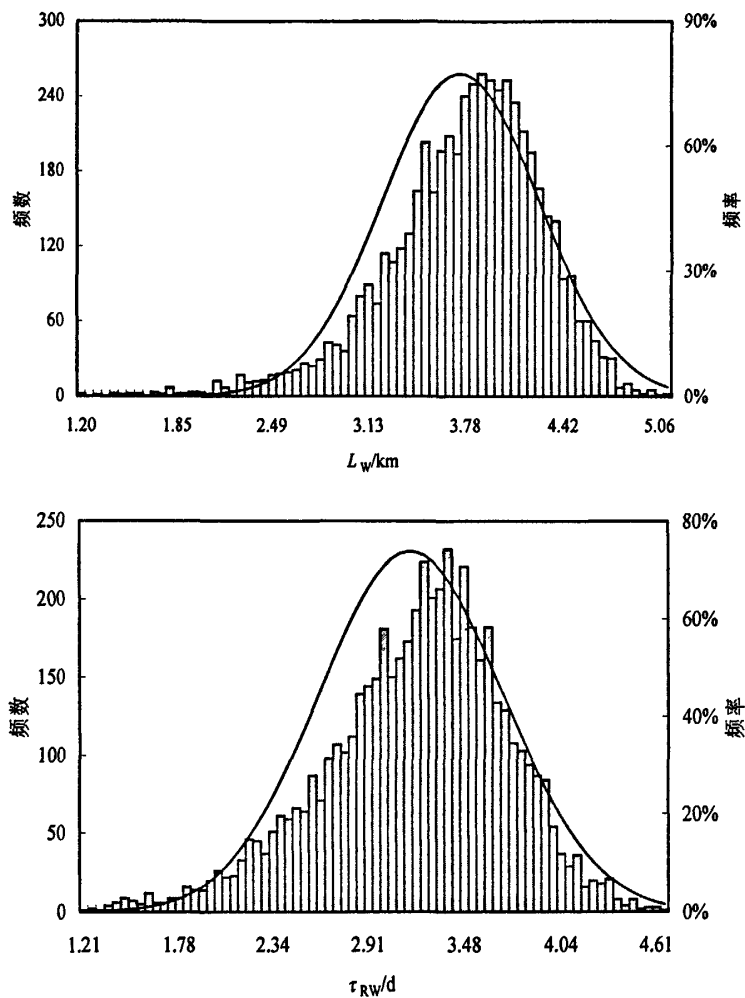


图 6-4 经对数变换的通过水体的 CTD (L_W) 及其对应的总持久性 Pov (τ_{RW}) 频率分布

从图 6-3 与图 6-4 的 L_A 和 L_W 输出的分布特征来看, L_W 的不确定性更高, 这与关键参数的不确定性和不同参数间灵敏度的相对平衡有关^[88]。模型输出结果的不确定范围由化合物特征参数的不确定性和地理条件特征的变异性共同决定。 L_A 的关键参数如风速、大气混合层高度和气溶胶干沉降速率等, 以及 L_W 的关键参数如水体流速、水中的半衰期、环境温度、沉积物中水子相的体积分数和水体深度等参数的变异系数估算地都很大, 直接导致了模型输出结果的离散性, 使不确定性范围增大。从 τ_{RA} 与 τ_{RW} 输出的分布特征可以看出, τ_{RA} 和 τ_{RW} 的结果分布相似, 它们的关键参数都是污染物在环境中降解的半衰期及环境温度, 其变异性

非常大,降解的半衰期都随温度的升高而缩短,随温度的降低而增长,半衰期的增减变化是同一方向的,受温度的影响程度也相当,所以, τ_{RA} 与 τ_{RW} 的分布情况差不多。

6.3.4 LRTP 和 P_{ov} 的关系

分别按照 CTD 值和 P_{ov} 对污染物进行排序时,相对顺序并不一致,说明污染物的 P_{ov} 与 LRTP 并不存在直接的联系,且 LRTP 大并不意味着环境威胁,仅仅是具有威胁的能力,需要对其作进一步研究。从 LRTP 和 P_{ov} 的定义及计算方法可知,挥发性污染物(如 γ -HCH、HCB)的 LRTP 一般都较大,而挥发性低的污染物(如 2, 3, 7, 8-TCDD、BaP 和 p, p'-DDT) LRTP 一般都较小; P_{ov} 比 LRTP 更依赖于污染物性质,换句话说,LRTP 比 P_{ov} 更依赖于环境条件,如风速。LRTP 和 P_{ov} 之间并不是简单的对应关系,因为迁移介质(主要是空气,有时为海水或迁徙生物)可能并不是污染物在其中持久性最长的介质(一般为土壤和沉积物)。该研究中 γ -HCH 的 L_A 仅次于 HCB,但 γ -HCH 的 τ_{RA} 却最短; γ -HCH 的 L_W 最大,而 τ_{RW} 最短。

6.3.5 与国外研究的比较

Bennett等^[149]提出了一种计算大气中半挥发性有机污染物CTD的方法,并以2, 3, 7, 8-TCDD为例对该方法进行了评价和讨论,得出2, 3, 7, 8-TCDD的 L_A 约为600km。Beyer等^[11]用TaPL3模型计算得了2, 3, 7, 8-TCDD在一般环境(类似于Level III的EQC)的CTD及 P_{ov} ,得出 L_A 和 W 分别为810和1300km, τ_{RA} 和 τ_{RW} 分别为860和1800d。两个研究的 L_A 都比兰州地区的 L_A 明显偏高。究其原因,首先是BENNETT等的研究系统包括大气、植被、表层土壤和根部土壤四个主相,未包括水体和沉积物主相,同时将表层土壤和根部土壤视为两个具有不同特征的相。Beyer等^[80]的研究则将系统划分为大气、水体、土壤和沉积物四个主相,没有包括植被主相。而Bennett等^[149]研究发现,植被相的降解对物质的 L_A 有非常重要的影响,增加植物相后, L_A 将明显减少。笔者将兰州地区划分为五个主相,将表层和根部土壤视为一相。其次,灵敏度最高的参数风速的取值相差很大,兰州地区风速的取值为2.88km/h,而Bennett^[149]和Beyer等^[80]计算时的取值为14.4km/h。环境参数的差异,导致了结果的明显不同,这也恰好反映了化合物的LRTP受环境条件的影响较大,随地理环境条件的不同而变化。Beyer等^[80]计算的 L_W 比兰州地区的偏低,其原因是河流特征不同,参数取值差异较大。Beyer等^[80]计算时,水体流速和水体深度的取值分别为3.6km/h和20m,而兰州地区相应的取值分别为6.12km/h和2.5m。

2, 3, 7, 8-TCDD在兰州地区的 τ_{RA} 比Beyer等^[80]的计算结果显著偏大, τ_{RW} 比Beyer等^[80]的计算结果稍小一些。综合来看, 与Beyer^[80]假设的环境相比, 兰州地区2, 3, 7, 8-TCDD的滞留时间较长, 这种差别主要是由影响化合物降解的环境条件所决定的。大气中的TCDD主要存在于蒸汽相^[80], 光线中 $\cdot OH$ 自由基引起的辐射反应占降解的主要部分, 大气颗粒物降解可忽略。而兰州大气颗粒物污染严重, 使 $\cdot OH$ 自由基辐射反应降解减少, 加之兰州气候干燥少雨、植被覆盖率相对较低、年平均温度低等特点都不利于污染物的降解。

6.4 小结

(1) 借助TaPL3模型得到兰州地区2, 3, 7, 8-TCDD、 γ -HCH、BaP、HCB和p, p'-DDT的 L_A 分别为126、934、117、13307和122km, τ_{RA} 分别为1421、1082、1413、3949和1387d; L_W 分别为6633、119000、16249、16658和20667km, τ_{RW} 分别为1584、1551、2711、4428和3988d。通过研究LRTP和 P_{ov} 之间的关系发现, 污染物的LRTP和 P_{ov} 没有直接的联系。2, 3, 7, 8-TCDD的 L_A 的分布比 L_W 更集中, τ_{RA} 和 τ_{RW} 的分布相似。

(2) 以2, 3, 7, 8-TCDD为例, 从灵敏度和不确定性分析可以看出, 影响2, 3, 7, 8-TCDD大气传输的CTD的关键参数是熔点等3个物理化学参数和风速等6个环境参数, 对应的 P_{ov} 的关键参数是土壤中的半衰期等5个物理化学参数和环境温度等5个环境参数; 影响其水体传输的关键参数是水中的半衰期等5个物理化学参数和水体流速等9个环境参数, 对应的 P_{ov} 的关键输入参数是辛醇-水分配系数的对数等5个物理化学参数和沉积物中水子相的体积分数等8个环境参数。通过大气的CTD的结果分布比通过水体的CTD更集中, 说明通过大气的CTD比通过水体的CTD更稳定; 其分别对应的 P_{ov} 的结果分布则差不多。与国外同类结果比较, 通过大气的CTD明显偏低, 其对应的 P_{ov} 明显偏大; 通过水体的CTD明显偏高, 其对应的 P_{ov} 稍小一些。

(3) 从LRTP的定义和计算方法看, LRTP与浓度没有关系, 因为浓度受排放量的影响, 而LRTP是化合物物化性质和所处环境条件共同作用的结果。CTD和 P_{ov} 分别定义了化学污染物的有效影响区域和在环境中的存留时间, 因此在决定是否使用某种新污染物之前, 特别是半衰期长的, 应对其在使用区域的CTD和 P_{ov} 进行合理预测分析, 以免因盲目使用造成污染, 对于控制和预防当地污染具有重要意义。

第七章 总结

7.1 结论

本文以几种典型POPs作为目标物，初步研究了其在兰州地区环境中的气土污染特征及气-土交换、长距离迁移和环境总持久性等环境行为，得到了以下几个方面的研究结论：

(1) 兰州地区大气中六六六和滴滴涕的浓度水平与文献数据比较发现，近年有较大幅度地降低，与国内其他城市冬季和春季大气中的六六六和滴滴涕含量相比，兰州市大气中六六六和滴滴涕的污染处于中下等级水平，说明大气受污染程度较轻。兰州市区冬季、春季和夏季三个季度的24个大气样品中，有10个可以满足大气TSP环境质量2级标准，样品的平均TSP质量浓度为 $426\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；除了 β -HCH外，其它七种污染物（ α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、2, 4'-DDT、4, 4'-DDE、4, 4'-DDD和4, 4'-DDT）的气态含量都是随着季节的更替而变化，气态含量依次按冬季、春季和夏季增大，体现出大气浓度对温度的依赖性。所研究的三个季度大气中六六六和滴滴涕主要以气态形式存在。

(2) 兰州地区2009年大部分土壤中六六六和滴滴涕的平均含量满足土壤环境质量标准值的一级，本部校区样点的滴滴涕含量超过一级标准，满足二级标准。六六六的残留量已经较1982年下降了1-3个数量级，部分污染物较2004年也有所下降。与其他城市相比，兰州地区土壤中滴滴涕和六六六的残留量较低。3月和6月的样品中六六六和滴滴涕含量的变化没有很明显的季节性。研究的6个样点中，有3个样点的p, p'-DDT/p, p'-DDE比值大于1，其中安宁区河湾村苗圃的比值最大，该点存在禁用后新施用滴滴涕的可能。

(3) 兰州地区典型POPs气-土交换研究表明：4, 4'-DDD在气-土间的交换状态为土壤从大气中吸收污染物，表现从大气中向土壤的净沉降； δ -HCH在气-土间的交换已经达到或接近于平衡状态；其余 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、2, 4'-DDT、4, 4'-DDE和4, 4'-DDT六种污染物有明显偏离平衡状态的趋势，推测其在气-土间的交换状态是从土壤向大气中的净挥发，表现土壤为源。

(4) 兰州地区典型POPs的LRTP和 P_{ow} 研究表明：2, 3, 7, 8-TCDD、 γ -HCH、BaP、HCB和p, p'-DDT通过大气的CTD分别为126、934、117、13307和122km，在大气中的总停留时间分别为1421、1082、1413、3949和1387d；通过水体的CTD分别为6633、119000、16249、16658和20667km，在水体中的总停留时间分别1584、1551、2711、4428和3988d；污染物的

LRTP和 P_{ov} 没有直接的联系；2, 3, 7, 8-TCDD在大气中的CTD的分布比其在水体中的CTD分布更集中，在大气和水体中的总停留时间的分布则相似。与国外同类结果比较，通过大气的CTD明显偏低，其对应的 P_{ov} 明显偏大；通过水体的CTD明显偏高，其对应的 P_{ov} 稍小一些。污染物排放入兰州地区的大气中比排放进入水体，对该地区的生态威胁更大；与其他区域相比，无论污染物排放进入大气还是水体，对兰州地区产生的区域风险都会更大。

7.2 创新

(1) 首次采用逸度商和逸度分数的判断标准，研究了半干旱的兰州地区典型POPs气-土交换。

(2) 首次对典型POPs在半干旱的兰州地区的LRTP和 P_{ov} 进行比较，并讨论了同一污染物的LRTP和 P_{ov} 之间的关系。

7.3 不足与建议

本论文不足之处及建议：

(1) 在分析监测大气和土壤中污染物含量时，应加大采样点的覆盖率，采集尽量多的样品，使样品的代表性增大。可采用网格布点法，对研究区域进行采样，并对重点研究区域或重污染区进行密度更大的布点，以得到更精确地监测结果。

(2) 在大气和土壤样点的选择方面，应进行更细致地划分。如大气采样时按功能区划分为：单一工业区、单一居民区、居民工业交通混合区、偏居民区的混合区或者以居民区为主的混合区等类型。如土壤采样时按功能区划分为：种植蔬菜、种植粮食作物、裸露土壤等类型。

(3) 虽然应用模型分析污染物在环境中的迁移和转化行为以及评价污染物的环境风险具有重要的参考价值，但因为模型本身具有一定的局限性，建议应结合其他观测等手段进行该方面的研究。

参考文献

- [1] 李政禹. 国际上持久性有机污染物的控制动向及其对策[J]. 现代化工, 1999 (7): 5-8.
- [2] 高宏, 董继元, 吴军年. 兰州地区 HCHs 的跨界面迁移与归趋[J]. 中国环境科学, 2008 (5): 407-411.
- [3] 马长文, 何康林. 国内外二恶英研究初探[J]. 干旱环境监测, 2003 (2): 21,121,221.
- [4] 李静, 吕永龙, 王铁宇, 焦文涛, 史雅娟, 罗维, 汪光, 王斌. 苯并(a)芘的环境多介质迁移和归宿模拟[J]. 环境工程学报, 2008 (2): 279-284.
- [5] 王平, 徐建, 郭炜锋, 戴树桂. 黄河兰州段水环境中多环芳烃污染初步研究[J]. 中国环境监测, 2007 (3): 48-51.
- [6] 罗雪梅, 刘昌明, 何孟常. 黄河沉积物中多环芳烃的分布特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 2005 (02): 48-50+65.
- [7] 曲青林, 曹爱霞, 刘学录. 兰州市土地利用生态安全评价[J]. 环境科学研究, 2009 (6): 753-756.
- [8] Wania F., Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. Environmental Science and Technology, 1996 (9): 390-396.
- [9] Gouin T., Mackay D., Jones K. C., Harner T., Meijer S. N. Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants[J]. Environmental Pollution, 2004 (1-2): 139-148.
- [10] 齐美富, 桂双林, 刘俭根. 持久性有机污染物(POPs)治理现状及研究进展[J]. 江西科学, 2008 (1): 92-96.
- [11] 兰州市环境保护志编纂委员会: 环境保护志, 兰州市志, 兰州: 兰州大学出版社, 1999.
- [12] Liu X., Zhang G., Li J., Yu L.-L., Xu Y., Li X.-D., Kobara Y., Jones K. C. Seasonal Patterns and Current Sources of DDTs, Chlordanes, Hexachlorobenzene, and Endosulfan in the Atmosphere of 37 Chinese Cities[J]. Environmental Science & Technology, 2009 (5): 1316-1321.

- [13] 姚焕炬. 基于逸度模型的持久性有机污染物多介质环境行为与生态风险研究—以半干旱的兰州地区研究为例[D]. 兰州大学, 2009.
- [14] Hua X., Shan Z. Production and application of pesticides and factor analysis for their pollution in environment in China[J]. *Advances in Environmental Science*, 1996 (2): 33-45.
- [15] 李军. 珠江三角洲有机氯农药污染的区域地球化学研究[D]. 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2005.
- [16] 王伟, 李兴红, 陆海, 王喜智, 蒋湘宁. 银川城市土壤中有机氯农药残留及其潜在风险[J]. *温州大学学报(自然科学版)*, 2008 (2): 32-37.
- [17] 《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》.
<<http://www.un.org/chinese/documents/decl-con/popsp/introduction.htm>>.
- [18] 国家食品质量安全监督检验中心.
<http://www.cfqs.org/Info/news_detail.asp?id=18061>.
- [19] Chen T.-B., Zheng Y.-M., Lei M., Huang Z.-C., Wu H.-T., Chen H., Fan K.-K., Yu K., Wu X., Tian Q.-Z. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2005 (4): 542-551.
- [20] Li Y. F., Macdonald R. W. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review[J]. *Science of The Total Environment*, 2005 (1-3): 87-106.
- [21] 高宏, 董继元, 吴军年. 兰州地区 HCHs 的跨界面迁移与归趋[J]. *中国环境科学*, 2008 (5): 407-411.
- [22] Dickhut R. M., Cincinelli A., Cochran M., Ducklow H. W. Atmospheric Concentrations and Air-Water Flux of Organochlorine Pesticides along the Western Antarctic Peninsula[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004 (2): 465-470.
- [23] Hung H., Blanchard P., Halsall C. J., Bidleman T. F., Stern G. A., Fellin P., Muir D. C. G., Barrie L. A., Jantunen L. M., Helm P. A., Ma J., Konoplev A. Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring[J]. *Science of The Total Environment*, 2005 (1-3): 119-144.

- [24] Doick K. J., Klingelmann E., Burauel P., Jones K. C., Semple K. T. Long-Term Fate of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Agricultural Soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005 (10): 3663-3670.
- [25] Lammel G., Ghim Y.-S., Grados A., Gao H., Huhnerfuss H., Lohmann R. Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea[J]. *Atmospheric Environment*, 2007 (3): 452-464.
- [26] Ozcan S., Aydin M. E. Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in urban air of Konya, Turkey[J]. *Atmospheric Research*, 2009 (4): 715-722.
- [27] Wurl O., Obbard J. P. Organochlorine compounds in the marine atmosphere of Singapore[J]. *Atmospheric Environment*, 2005 (38): 7207-7216.
- [28] Qiu X., Zhu T., Li J., Pan H., Li Q., Miao G., Gong J. Organochlorine Pesticides in the Air around the Taihu Lake, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004 (5): 1368-1374.
- [29] 刘国卿, 张干, 李军, 刘向, 彭先芝, 邹世春, 祁士华. 珠江口及南海北部近海海域大气有机氯农药分布特征与来源[J]. *环境科学*, 2008 (12): 3320-3325.
- [30] 王俊, 张干, 李向东, 李军, 徐维海, 郭玲利, 余莉莉, 钟流举, 向运荣, 彭永焯. 珠江三角洲地区大气中有机氯农药的被动采样观测[J]. *环境化学*, 2007 (3): 395-398.
- [31] Cheng H., Zhang G., Jiang J. X., Li X., Liu X., Li J., Zhao Y. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: Implication for long-range atmospheric transport[J]. *Atmospheric Environment*, 2007 (22): 4734-4747.
- [32] Li J., Zhu T., Wang F., Qiu X. H., Lin W. L. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006 (1): 33-41.
- [33] Zheng X., Chen D., Liu X., Zhou Q., Liu Y., Yang W., Jiang G. Spatial and seasonal variations of organochlorine compounds in air on an urban-rural transect across Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, (2): 92-98.

- [34] Li J., Lin T., Qi S., Zhang G., Liu X., Li K. Evidence of local emission of organochlorine pesticides in the Tibetan plateau[J]. *Atmospheric Environment*, 2008 (32): 7397-7404.
- [35] Petra R., Jana K., Pavel C., Lammel G., Holoubek I. An Assessment of Air-Soil Exchange of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides Across Central and Southern Europe[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008 (1): 179-185.
- [36] Lohmann R., Harner T., Thomas G. O., Jones K. C. A Comparative Study of the Gas-Particle Partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000 (23): 4943-4951.
- [37] Pankow J. F., Bidleman T. F. Effects of temperature, TSP and per cent non-exchangeable material in determining the gas-particle partitioning of organic compounds[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1991 (10): 2241-2249.
- [38] Pankow J. F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 1994 (2): 185-188.
- [39] Gustafson K. E., Dickhut R. M. Particle/Gas Concentrations and Distributions of PAHs in the Atmosphere of Southern Chesapeake Bay[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997 (1): 140-147.
- [40] Kamens R., Odum J., Fan Z.-H. Some Observations on Times to Equilibrium for Semivolatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995 (1): 43-50.
- [41] Pennise D. M., Kamens R. M. Atmospheric Behavior of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans and the Effect of Combustion Temperature[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996 (9): 2832-2842.
- [42] Suffet I. H.: *Fate of Pollutants in the Air and Water Environment*, New York, 1977.
- [43] Pankow J. F. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1987 (11): 2275-2283.
- [44] Yamasaki H., Kuwata K., Mlyamoto H. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 1982 (4): 189-194.

- [45] Finizio A., Mackay D., Bidleman T., Harner T. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 1997 (15): 2289-2296.
- [46] Harner T., Bidleman T. F. Octanol-Air Partition Coefficient for Describing Particle/Gas Partitioning of Aromatic Compounds in Urban Air[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998 (10): 1494-1502.
- [47] Sanusi A., Millet M., Mirabel P., Wortham H. Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples[J]. *Atmospheric Environment*, 1999 (29): 4941-4951.
- [48] Yang Y., Guo P., Zhang Q., Li D., Zhao L., Mu D. Seasonal variation, sources and gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in Guangzhou, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010 (12): 2492-2500.
- [49] Esen F., Tasdemir Y., Vardar N. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey[J]. *Atmospheric Research*, 2008 (3-4): 243-255.
- [50] Lohmann R., Northcott G. L., Jones K. C. Assessing the Contribution of Diffuse Domestic Burning as a Source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U.K. *Atmosphere*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000 (14): 2892-2899.
- [51] Terzi E., Samara C. Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban, Adjacent Coastal, and Continental Background Sites of Western Greece[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004 (19): 4973-4978.
- [52] Hong Z., Yonglong L., Tieyu W., Yajuan S. Accumulation Features of Organochlorine Pesticides Residues in Soils around Beijing Guanting Reservoir[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004 (5): 954-961.
- [53] Li J., Zhang G., Qi S., Li X., Peng X. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China[J]. *Science of The Total Environment*, 2006 (1): 215-224.
- [54] 安琼, 董元华, 王辉, 葛成军. 南京地区土壤中有机氯农药残留及其分布特征[J]. *环境科学学报*, 2005 (4): 470-474.

- [55] 陈一清, 李倦生, 吴小平, 胡军, 黄懿. 湘江流域土壤中有機氯农药的残留规律[J]. 环境科学研究, 2008 (2): 63-67.
- [56] 单正军, 朱忠林, 华小梅. 我国农药环境污染及管理现状[J]. 环境保护, 1997 (7): 40-43.
- [57] Villanneau E., Saby N. P. A., Arrouays D., Jolivet C. C., Boulonne L., Caria G., Barriuso E., Bispo A., Briand O. Spatial distribution of lindane in topsoil of Northern France[J]. Chemosphere, 2009 (9): 1249-1255.
- [58] Chrysikou L., Gemenetzi P., Kouras A., Manoli E., Terzi E., Samara C. Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece[J]. Environment International, 2008 (2): 210-225.
- [59] Zhang H. B., Luo Y. M., Zhao Q. G., Wong M. H., Zhang G. L. Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils[J]. Chemosphere, 2006 (4): 633-641.
- [60] Ssebugere P., Wasswa J., Mbabazi J., Nyanzi S. A., Kiremire B. T., Marco J. A. M. Organochlorine pesticides in soils from south-western Uganda[J]. Chemosphere, (10): 1250-1255.
- [61] Harner T., Wideman J. L., Jantunen L. M. M., Bidleman T. F., Parkhurst W. J. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils[J]. Environmental Pollution, 1999 (3): 323-332.
- [62] Hitch R. K., Day H. R. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1992 (2): 259-264.
- [63] 赵炳梓, 张佳宝, 周凌云, 朱安宁, 夏敏, 卢信. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的残留量研究 I. 表层残留量及其异构体组成[J]. 土壤学报, 2005 (5): 761-768.
- [64] 孙小静, 许世远, 魏廉毓, 王培华, 潘飞飞, 丁玉麟, 陈端伟. 上海郊区表层土壤中 DDT 残留特征[J]. 生态环境, 2007 (4): 615-618.
- [65] 刘晨. 北京郊区农田土壤中滴滴涕和六六六地球化学特征研究[J]. 中国地质大学(北京), 2008 (5): 82-89.

- [66] Sweetman A. J., Valle M. D., Prevedouros K., Jones K. C. The role of soil organic carbon in the global cycling of persistent organic pollutants (POPs): interpreting and modelling field data[J]. *Chemosphere*, 2005 (7): 959-972.
- [67] Chen L., Ran Y., Xing B., Mai B., He J., Wei X., Fu J., Sheng G. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China[J]. *Chemosphere*, 2005 (7): 879-890.
- [68] Wang Y., Zhang Q., Lv J., Li A., Liu H., Li G., Jiang G. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China[J]. *Chemosphere*, 2007 (9): 1683-1691.
- [69] 赵炳梓, 张佳宝, 朱安宁, 夏敏, 卢信, 蒋其鳌. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的残留量研究 II. 空间分布及垂直分布特征[J]. *土壤学报*, 2005 (6): 916-922.
- [70] Cousins I. T., Beck A. J., Jones K. C. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface[J]. *Science of the Total Environment*, 1999 (1): 5-24.
- [71] Duarte-Davidson R., Sewart A., Alcock R. E., Cousins I. T., Jones K. C. Exploring the Balance between Sources, Deposition, and the Environmental Burden of PCDD/Fs in the U.K. Terrestrial Environment: An Aid To Identifying Uncertainties and Research Needs[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996 (1): 1-11.
- [72] 唐明金, 徐志新, 左谦, 黄铭洪, 张干, 陶澍. 粤港澳地区多环芳烃的多介质归趋[J]. *生态环境*, 2006 (4): 670-673.
- [73] Harner T., Bidleman T. F., Jantunen L. M. M., Mackay D. Soil-air exchange model of persistent pesticides in the United States cotton belt[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001 (7): 1612-1621.
- [74] Bidleman T. F., Leone A. D. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States[J]. *Environmental Pollution*, 2004 (1-2): 49-57.
- [75] Backe C., Cousins I. T., Larsson P. PCB in soils and estimated soil-air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden[J]. *Environmental Pollution*, 2004 (1-2): 59-72.

- [76] Meijer S. N., Shoeib M., Jantunen L. M. M., Jones K. C., Harner T. Air-soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 1. Field measurements using a novel in situ sampling device[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003 (7): 1292-1299.
- [77] Hippelein M., McLachlan M. S. Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical-Chemical Properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998 (2): 310-316.
- [78] Hippelein M., McLachlan M. S. Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 2. Influence of Temperature and Relative Humidity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000 (16): 3521-3526.
- [79] Karickhoff S. W. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils[J]. *Chemosphere*, 1981 (8): 833-846.
- [80] Beyer A., Mackay D., Matthies M., Wania F., Webster E. Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000 (4): 699-703.
- [81] Scheringer M. Persistence and Spatial Range as Endpoints of an Exposure-Based Assessment of Organic Chemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996 (5): 1652-1659.
- [82] Wania F. Assessing the Potential of Persistent Organic Chemicals for Long-Range Transport and Accumulation in Polar Regions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003 (7): 1344-1351.
- [83] Canada E. Toxic substances management policy: Persistence and bioaccumulation criteria[R]. Ottawa, ON, Canada, 1995.
- [84] Webster E., Mackay D., Wania F. EVALUATING ENVIRONMENTAL PERSISTENCE[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998 (11): 2148-2158.
- [85] Wania F., Dugani C. B. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers:a comparison of four multimedia models[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003 (6): 1252-1261.
- [86] Cousins I., Gouin T. Vegetation-air exchange facilitates the long-range transport of some SVOCs[J]. *Stochastic Environmental Research And Risk Assessment*, 2003 (4): 241-243.

- [87] Klasmeier J., Matthies M., Macleod M., Fenner K., Scheringer M., Stroebe M., Gall A. C. I., McKone T., Meent D. v. d., Wania F. Application of multimedia models for screening assessment of long-range transport potential and overall persistence[J]. Environ. Sci. Technol, 2006 (1): 53-60.
- [88] 王宣同, 唐孝炎, 胡建信. 利用 TaPL3 模型计算 p,p'-DDT 在天津地区的长距离传输潜力[J]. 环境科学学报, 2005 (4): 491-496.
- [89] 刘国金, 王志辉, 马召坤, 严喜鸾, 朱建航. 多介质逸度模型研究鄱阳湖流域 p,p'-DDT[J]. 江西科学, 2007 (2): 141-146.
- [90] 郭晓军, 王率英. 兰州市蔬菜中有机氯农药和有机磷农药残留量的检测研究[J]. 甘肃环境研究与监测, 1992 (2): 24-27.
- [91] 郝敬丹, 张崇德, 芦子扬. 兰州市污灌区土壤和作物质量评价[J]. 农业环境科学学报, 1987 (1): 31-34.
- [92] 王小萍, 龚平, 姚檀栋. 偏远地区大气中持久性有机污染物研究进展[J]. 环境科学, 2008 (2): 273-282.
- [93] Haugen J.-E., Wania F., Lei Y. D. Polychlorinated Biphenyls in the Atmosphere of Southern Norway[J]. Environmental Science & Technology, 1999 (14): 2340-2345.
- [94] Buehler S. S., Basu I., Hites R. A. A Comparison of PAH, PCB, and Pesticide Concentrations in Air at Two Rural Sites on Lake Superior[J]. Environmental Science & Technology, 2001 (12): 2417-2422.
- [95] Harner T., Bartkow M., Holoubek I., Klanova J., Wania F., Gioia R., Moeckel C., Sweetman A. J., Jones K. C. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue[J]. Environmental Pollution, 2006 (2): 361-364.
- [96] Wania F., Shen L., Lei Y. D., Teixeira C., Muir D. C. G. Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere[J]. Environmental Science & Technology, 2003 (7): 1352-1359.
- [97] 刘国卿, 张干, 李军, 彭先芝, 祁士华. 利用 SPMD 技术监测珠江三角洲大气有机氯农药[J]. 环境科学研究, 2004 (6): 1-4, 11.

- [98] Hung H., Chi Lee S., Wania F., Blanchard P., Brice K. Measuring and simulating atmospheric concentration trends of polychlorinated biphenyls in the Northern Hemisphere[J]. *Atmospheric Environment*, 2005 (35): 6502-6512.
- [99] Canada E. <http://www.msc.ec.gc.ca/iadn/overview/index>, 2003201202.
- [100] Shen L., Wania F., Lei Y. D., Teixeira C., Muir D. C. G., Xiao H. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere[J]. *Environmental Pollution*, 2006 (2): 434-444.
- [101] Shen L., Wania F., Lei Y. D., Teixeira C., Muir D. C. G., Bidleman T. F. Atmospheric Distribution and Long-Range Transport Behavior of Organochlorine Pesticides in North America[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005 (2): 409-420.
- [102] Shen L., Wania F., Lei Y. D., Teixeira C., Muir D. C. G., Bidleman T. F. Hexachlorocyclohexanes in the North American Atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004 (4): 965-975.
- [103] Jaward F. M., Zhang G., Nam J. J., Sweetman A. J., Obbard J. P., Kobara Y., Jones K. C. Passive Air Sampling of Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Compounds, and Polybrominated Diphenyl Ethers Across Asia[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005 (22): 8638-8645.
- [104] 甘肃年鉴编委会. 甘肃年鉴 2008[M]. 北京: 中国统计出版社, 2008.
- [105] 百科. <http://baike.baidu.com/view/5140.html?wtp=tt>.
- [106] 兰州市自然地理志编纂委员会: 自然地理志 (2 卷), 兰州市志, 兰州: 兰州大学出版社, 1998.
- [107] 14550-2003 G. T. 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法[S].
- [108] 徐华英. 我国空气污染状况及其对人体健康的影响[J]. *气候与环境研究*, 1999 (1): 56-60.
- [109] 杨民, 丁瑞强, 王式功, 尚可政. 兰州市大气气溶胶的特征及其对呼吸道疾病的影响[J]. *干旱气象*, 2005 (1): 54-57, 67.
- [110] 李春华. 气象条件对兰州空气质量的影响[J]. *甘肃科技*, 2005 (5): 5-7.

- [111] VanJaarsveld J. A., VanPul W. A. J., DeLeeuw F. A. A. M. Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region[J]. *Atmospheric Environment*, 1997 (7): 1011-1024.
- [112] Alegria H. A., Bidleman T. F., Shaw T. J. Organochlorine Pesticides in Ambient Air of Belize, Central America[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000 (10): 1953-1958.
- [113] Tom H., Mahiba S., Melissa K., C. G. F. A. P., LI S. M. Hexachlorocyclohexanes and endosulfans in urban, rural, and high altitude air samples in the Fraser Valley, British Columbia: Evidence for trans-Pacific transport[J]. *Environmental science & technology*, 2009 (3): 724-731.
- [114] Karlsson H., Muir D. C. G., Teixeira C. F., Burniston D. A., Strachan W. M. J., Hecky R. E., Mwita J., Bootsma H. A., Grift N. P., Kidd K. A., Rosenberg B. Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000 (21): 4490-4495.
- [115] Hung H., Halsall C. J., Blanchard P., Li H. H., Fellin P., Stern G., Rosenberg B. Temporal Trends of Organochlorine Pesticides in the Canadian Arctic Atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002 (5): 862-868.
- [116] Mandalakis M., Stephanou E. G. Atmospheric concentration characteristics and gas-particle partitioning of PCBs in a rural area of eastern Germany[J]. *Environmental Pollution*, 2007 (1): 211-221.
- [117] 成玉, 盛国英, 邵波, 林峥, 闵育顺, 傅家谟. 气溶胶和餐厅烟尘中有机氯农药特征与来源[J]. *中国环境科学*, 2000 (1): 52-58.
- [118] Mackay D., Shiu W. Y., Ma K. C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals[M]. V, BocaRaton,FL: LewisPublishers, 1997.
- [119] 兰州天气. <http://php.weather.sina.com.cn/search.php?c=1&city=兰州&dpc=1>.
- [120] 张智超, 戴树桂, 朱昌寿, 吴胜恒. 海河河口水和新港港湾水中 α -六六六对映体选择性降解及 α 、 β 、 γ 、 δ -六六六浓度[J]. *中国环境科学*, 1998 (3): 197-201.

- [121] Huhnerfuss H., Filler J., Konig W. DRAFT Decision Document on Lindane Under the Progress for Identifying Candidate Substances for Regional Action under the Sound[J]. Environmental Science & Technology, 1992: 2127-2133.
- [122] 高凡, 贾建业, 王好, 王新明. 广州市农业土壤中六六六(HCH)的残留特征[J]. 环境科学与技术, 2006 (11): 10-11, 14, 115.
- [123] 卢桂宁, 陶雪琴, 杨琛, 易筱筠, 党志. 土壤中有机农药的自然降解行为[J]. 土壤, 2006 (2): 130-135.
- [124] 董元华, %A, 张桃林. 基于农产品质量安全的土壤资源管理与可持续利用[J]. 土壤, 2003 (3): 182-186.
- [125] 曹爱霞. 兰州市土地利用生态安全评价[D]. 甘肃农业大学, 2008.
- [126] 土壤环境质量分类. <<http://wiki.65et.com/index.php?doc-view-432.html>>.
- [127] GB 15618-1995. 土壤环境质量标准[S].
- [128] 中 保 杀 螨
<http://www.ruixueren.com/Product.aspx?p=e6e7f31c-36ea-40d0-b484-8e4dd59e3701>>.
- [129] Daly G. L., Lei Y. D., Teixeira C., Muir D. C. G., Castillo L. E., Jantunen L. M. M., Wania F. Organochlorine Pesticides in the Soils and Atmosphere of Costa Rica[J]. Environmental Science & Technology, 2007 (4): 1124-1130.
- [130] 甘肃省环境保护局. 甘肃省环境质量报告书[M]. 2005.
- [131] Dong J., Gao H., Wang S., Yao H., Ma M. Simulation of the transfer and fate of HCHs since the 1950s in Lanzhou, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009 (7): 1950-1956.
- [132] 张红艳, 高如泰, 江树人, 黄元仿. 北京市农田土壤中有机氯农药残留的空间分析[J]. 中国农业科学, 2006 (7): 1403-1410.
- [133] Covaci A., Hura C., Schepens P. Selected persistent organochlorine pollutants in Romania[J]. The Science of The Total Environment, 2001 (1-3): 143-152.
- [134] Manz M., Wenzel K. D., Dietze U., Sch rmann G. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany[J]. The Science of The Total Environment, 2001 (1-3): 187-198.
- [135] 环境多介质模型 逸度方法(原著第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

- [136] Mackay D. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach[M]. Chelsea: Lewis Publishers: 1991.
- [137] 张丽. 多介质环境归趋模型研究方法[D]. 南开大学, 2005.
- [138] McKone T. E., Bennett D. H. Chemical-Specific Representation of Air-Soil Exchange and Soil Penetration in Regional Multimedia Models[J]. Environmental Science & Technology, 2003 (14): 3123-3132.
- [139] Cetin B., Odabasi M. Particle-Phase Dry Deposition and Air-Soil Gas-Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey[J]. Environmental Science & Technology, 2007 (14): 4986-4992.
- [140] 王爱香, 张文旭. 国内外二恶英研究进展[J]. 临沂师范学院学报, 2006 (3): 75-78.
- [141] Xing Y., Lu Y., Dawson R. W., Shi Y., Zhang H., Wang T., Liu W., Ren H. A spatial temporal assessment of pollution from PCBs in China[J]. Chemosphere, 2005 (6): 731-739.
- [142] Wu W. Z., Schramm K. W., Henkelmann B., Xu Y., Yediler A., Kettrup A. PCDD/Fs, PCBs, HCHs and HCB in sediments and soils of Ya-Er Lake area in China: Results on residual levels and correlation to the organic carbon and the particle size[J]. Chemosphere, 1997 (1): 191-202.
- [143] Fu J., Mai B., Sheng G., Zhang G., Wang X., Peng P. a., Xiao X., Ran R., Cheng F., Peng X., Wang Z., Wa Tang U. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview[J]. Chemosphere, 2003 (9): 1411-1422.
- [144] 肖勇, 梁雪松, 杨云松, 吴立群, 梅毅. 六氯苯处理技术研究进展[J]. 云南化工, 2007 (3): 60-62.
- [145] Ma J., Kannan K., Cheng J., Horii Y., Wu Q., Wang W. Concentrations, Profiles, And Estimated Human Exposures for Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans from Electronic Waste Recycling Facilities and a Chemical Industrial Complex in Eastern China[J]. Environmental Science & Technology, 2008 (22): 8252-8259.
- [146] 彭林, 陈名樑, 张春梅. 兰州市大气飘尘中多环芳烃分布及来源判识[J]. 太原理工大学学报, 2000 (2): 126-128.

- [147] 曾凡刚, 彭林, 李剑, 胡国艺. 兰州市大气总悬浮颗粒物中有机污染物分布特征及来源[J]. 岩矿测试, 2002 (2): 125-128.
- [148] Fenner K., Scheringer M., MacLeod M., Matthies M., McKone T., Stroebe M., Beyer A., Bonnell M., Le Gall A. C., Klasmeier J., Mackay D., van de Meent D., Pennington D., Scharenberg B., Suzuki N., Wania F. Comparing Estimates of Persistence and Long-Range Transport Potential among Multimedia Models[J]. Environmental Science & Technology, 2005 (7): 1932-1942.
- [149] Bennett D. H., McKone T. E., Matthies M., Kastenber W. E. General Formulation of Characteristic Travel Distance for Semivolatile Organic Chemicals in a Multimedia Environment[J]. Environmental Science & Technology, 1998 (24): 4023-4030.
- [150] E W., D M., J H. Development of Tools to Improve Exposure Estimation for Use in Ecological Risk Assessment, the Tap13 Upgrade[R]. Peterborough, Ontario: Trent University, 2003.
- [151] 加 拿 大 环 境 模 型 中 心 .
<<http://www.trentu.ca/academic/aminss/envmodel/models/TP300.html>>.
- [152] 中国气象科学数据共享服务网. <<http://cdc.cma.gov.cn/shishi/climate.jsp?stprovid=甘肃&station=52889>>.
- [153] 兰州市统计局. 2005,2006,2007 兰州统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社.
- [154] Cao H. Y., Tao S., Xu F. L., Coveney R. M., Cao J., Li B. G., Liu W. X., Wang X. J., Hu J. Y., Shen W. R., Qin B. P., Sun R. Multimedia fate model for hexachlorocyclohexane in Tianjin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2004 (7): 2126-2132.
- [155] Harner T., Mackay D., Jones K. C. Model of the Long-Term Exchange of PCBs between Soil and the Atmosphere in the Southern U.K[J]. Environmental Science & Technology, 1995 (5): 1200-1209.
- [156] Mackay D., Shiu W. Y., Ma K. C. Temperature Dependence of Physical-Chemical Properties of Selected Chemicals of Environmental Interest.II.Chlorobenzenes, Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, and Dibenzofurans[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2000 (3): 389-431.

- [157] Bennett D. H., Kastenber W. E., McKone T. E. General Formulation of Characteristic Time for Persistent Chemicals in a Multimedia Environment[J]. Environmental Science & Technology, 1999 (3): 503-509.
- [158] Beyer A., Wania F., Gouin T., Mackay D., Matthies M. Selecting internally consistent physicochemical properties of organic compounds[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002 (5): 941-953.
- [159] Mackay D. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach[M]. Lewis Publishers: Boca Raton, FL,; 2001.
- [160] 王有乐, 张建奎, 孙苑菡, 周智芳. 黄河兰州市区段泥沙特性及水质预测研究[J]. 甘肃科技, 2006 (7): 69-71.
- [161] Mongan M. G., Henrion M. Uncertainty-a guide to dealing with uncertainty in quantitative risk and policy analysis[M]. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 1990.
- [162] 曹红英, 曹军, 徐福留, 李本纲, 王学军, 刘文新, 陶澍, 沈伟然, 秦宝平, 孙韧. 天津地区六六六的归宿和跨界面迁移[J]. 环境化学, 2003 (6): 548-554.
- [163] Aigner E. J., Leone A. D., Falconer R. L. Concentrations and Enantiomeric Ratios of Organochlorine Pesticides in Soils from the U.S. Corn Belt[J]. Environmental Science & Technology, 1998 (9): 1162-1168.

硕士期间研究成果及参与课题

一、发表论文

- [1] 任婷, 马祥林, 杨志群, 成刚, 高宏. 兰州地区典型有机污染物长距离迁移及其总持久性模拟, 《环境科学研究》(核心), 2010, 23(1): 62-67.
- [2] 马祥林, 石辉文, 任婷, 齐国栋. 改性膨润土-Fenton 联用处理淀粉废水, 《环境污染与防治》(核心), 已录用.
- [3] 杨志群, 姚焕炬, 任婷, 成刚, 高宏. p, p'-DDT 在黄河兰州段沉积物上的吸附/解吸特性及影响因素研究, 《农业环境科学学报》(核心), 2010, 29(1): 174-179.

二、参与课题

- [1] 兰州大学西部环境重点实验室开放课题“兰州地区典型持久性有机污染物气-土交换初步研究-以有机氯农药六六六为例”(2009.1-2010.12), 主要完成人之一;
- [2] 甘肃省金川公司集团委托课题“电解液中有机物分析研究”(横向, 2006.9-2009.9), 主要完成人之一;
- [3] 国家自然科学基金面上项目“西北干旱半干旱地区典型 POPs 迁移转化、归趋特征分析及数值研究—以河西走廊、兰州地区有机氯农药为例”(40971267/D010903, 2010.1-2012.12), 参与部分研究工作;
- [4] 甘肃省自然科学基金项目“黄河兰州段泥沙及沉积物特性对典型持久性有机污染物吸附影响的研究”(0803RJZA085, 2009.1-2010.12), 参与部分研究工作;
- [5] 兰州大学优秀博士立项项目“固相萃取前处理技术结合色-质联用技术在环境科学研究中的应用”(2004.11-2009.9), 参与部分研究工作。

致 谢

首先，我要感谢我的导师高宏老师。在我攻读研究生的三年时间里，高老师在学术上给予了我悉心的指导和帮助，她治学严谨、学识渊博、工作一丝不苟。本文是在高老师的精心指导下完成，从一开始具体实验方案的拟定到最后论文的撰写，每一步都浸透着高老师的心血。在生活 and 为人处事上，高老师也经常给我无微不至的关怀和宝贵的指导与建议，使我在学习知识的同时，不断提高自己各方面的素质和能力。在此，谨向高老师致以崇高的敬意和衷心的感谢。

同时，我要感谢在读研期间，对我有过指导和帮助的兰州大学环境科学与工程系南忠仁教授、张成君教授、曾正中教授、吴军年教授、张有贤教授、穆德芬、刘琴、王厚成等老师，是他们的热心帮助使我顺利完成了研究生期间的学习。

在我论文的完成过程中，还得到兰州石化公司石油化工研究院检测所薛慧峰所长、中国石化总公司兰州润滑油研究所检测中心程型国主任的细心指导和关心，得到中科院化物所邸多隆研究员、李辰、李菊白等老师的指导和帮助。

感谢我的男友马祥林和师兄姚焕炬，一直以来给我非常及时和热心的帮助，感谢师兄黄韬、董继元、周丐州等对我的帮助，感谢我的同级杨志群、成刚以及我的师弟师妹李向阳、方立江和柳敏等对我的支持与帮助。

最后，我要感谢我的家人，他们默默的支持给了我前进的动力，他们对我的信任和关怀使我能全身心投入学业。

感谢所有支持和关心我的人！

任婷

2010年5月21日于兰州大学