中国科学院广州地球化学研究所

硕士学位论文

瓦里关及青岛大气中多环芳烃（PAHs）和有机氯农药（OCPs）的初步研究

姓名：成海容

申请学位级别：硕士

专业：环境科学

指导教师：张干

20070518

瓦里关及青岛大气中多环芳烃（PAHs）和有机氯农药（OCPs）的初步研究

摘 要

持久性有机污染物 (Persistent Organic Compounds，POPs) 由于具有高毒性、难降解性、生物蓄积性及半挥发性而倍受人们的关注。由于具有半挥发性，他们能够从土壤、水体挥发到空气中，并以蒸汽的形式存在于空气中或吸附在大气颗粒物上，从而能在大气环境中进行长距离迁移。本文针对 POPs 大气长距离传输的特性，选择了青海瓦里关和山东青岛两个相近纬度的采样点，对大气中的多环芳烃（PAHs）和有机氯农药（OCPs）进行了连续采样观测，获得了其组成、含量、时间变化信息，并结合气象资料和气团轨迹反演，对可能的 POPs 长距离大气迁移进行了探讨。

论文第一部分讨论了2005年春季瓦里关大气中多环芳烃和有机氯农药的分布特征，对其长距离大气迁移进行初步探讨。采样时间是2005年4月2日～5月23日，采样仪器为标准大流量采样器，共采集了26个气溶胶和26个PUF样品。结果如下：

（1）瓦里关大气中14种优控PAHs (包括气相和颗粒相) 的浓度为7.4～29.9 ng/m^3 (平均18.2 ng/m^3)。气相PAHs的浓度为7.0～26.1 ng/m^3 (平均17.1 ng/m^3)，颗粒相PAHs的浓度为0.3～7.8 ng/m^3 (平均2.1ng/m^3)，与欧洲高山区域比利牛斯山及阿尔卑斯山相比较，含量略显偏高。在PAHs的气-粒分配上，Log Kp 与Log P_L^0 呈较好的相关性(R^2=0.67～ 0.92)，斜率均大于-1(-0. 88～-0.46)，可能是由PAHs在颗粒物上的不可逆吸附、高原的紫外线照射强烈从而加速颗粒相PAHs降解等因素引起的。

（2）瓦里关大气中α-HCH， γ-HCH，六氯苯（HCB）， 顺式氯丹（TC），反式氯丹（CC）， *o,p′*-DDT，*p,p′*-DDT 和 *p,p′*-DDE 的浓度值分别为58.4 ±24.4 pg/m3，139±58 pg/m3，38.4±19.1 pg/m3，18.1 ±11.8 pg/m3，22.1 ± 15pg/m^3，17.9±20.3 pg/m^3，4.4±5.7 pg/m^3 和5.1±4.8 pg/m^3。与北极、南极等偏远地区比较，

含量略显偏高，但低于中国其它背景点，例如海南尖峰岭，浙江临安。

（3）瓦里关大气中PAHs，OCPs浓度和温度间无显著相关性，表明瓦里关大气中PAHs和OCPs可能受长距离大气迁移的影响。通过后推气流轨迹法追踪，发现气团的轨迹类型与化合物浓度变化有较好的对应关系，尤其是高浓度的DDTs与来自前苏联哈萨克斯坦的气团相对应，而高浓度的γ-HCH则与来自印度的气团相对应。这是我国首次观测到的周边国家大气POPs对我国的跨境迁移，同时也表明，瓦里关是研究污染物长距离迁移的一个理想站点。

论文第二部分讨论了青岛大气中有机氯农药的组成与含量特征、季节变化以及影响因素。在青岛中国海洋大学八关山顶设置了一个观测点，利用大流量采样器对青岛大气中的有机氯农药进行了观测。采样时间从2005年4月开始，到2006年3月结束，为期一年，共采集了60个气溶胶和60个PUF样品。结果如下：

（1）青岛大气中α-HCH，γ-HCH，六氯苯（HCB），顺式氯丹（TC），反式氯丹（CC），七氯（HEP），*o,p′*-DDT，*p,p′*-DDT和*p,p′*-DDE的浓度平均值分别为 77.3 ± 41 pg/m^3, 289 ± 236 pg/m^3, 220 ± 186 pg/m^3，91.2 ± 105 pg/m^3, 398 ± 312 pg/m^3，31.2 ± 18. 9 pg/m^3，80.6 ± 62.4 pg/m^3，54.6 ± 49.2 pg/m^3 和 59.5 ± 44 pg/m^3，要远低广州、天津等城市。

（2）青岛大气中有机氯农药表现出显著的季节性变化。夏季-秋季达到最高值，冬季-春季为最低值。大气中的有机氯农药浓度在一定程度上受温度影响，但相关系数并不高（R^2<0.4），斜率较缓，表明大气的长距离迁移对其浓度也有一定的影响。用后向气流轨迹法对气团来源追踪，发现当青岛受到内蒙古沙尘暴的影响时，有机氯农药的浓度急剧增高；而当有来自黄海较干净的气团到达青岛时，大气中有机氯农药的浓度明显偏低。

关键词：　瓦里关　青岛　多环芳烃 有机氯农药　长距离迁移

Preliminary study on polycyclic aromatic hudrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the atmosphere of Waliugan and Qingdao, China

Abstract

There has been a great concern about the global transport of persistent organic pollutants (POPs). POPs are semi-volatile organic pollutants having long half-life in the environment and may pose negative impact on human health and ecosystems. They are able to transport in the atmosphere even to the places far away from where they are used/discharged. Typical POPs include organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polyborminated biphenyl ether (PBDEs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). While many studies have been conducted in Arctic, Antarctic, North America and Europe on long-range atmospheric transport (LRAT) of POPs, little was reported in China. The objective of this preliminary study was to monitor potential LRAT of PAHs and OCPs, using an approach of consecutive active sampling and air mass back trajectory analysis, at Mt Waliguan Global Baseline Observatory in northwestern China, and at Qingdao downwind of North China.

In the first part of the thesis, the atmospheric characteristic of PAHs and OCPs at Mt Waliguan was studied. 24 hr air samples were collected consecutively from April 2 to May 23, 2005. In total, 26 paired vapor and particle samples were collected during the sampling periods. The PAH total concentrations in the gas phase varied from 7.0 to 26.1 ng/m^3, with an average of 17.1 ng/m^3. Considerably lower concentrations were observed for particulate PAHs, ranging from 0.3 up to 7.8 ng/m^{-3}, with an average of 2.1 ng/m^3. The average concentrations of α-HCH, γ-HCH, HCB, TC, CC, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT and *p,p'*-DDE in the atmosphere of were 58.4 ±24.4 pg/m^3, 139±58 pg/m^3, 38.4±19.1 pg/m^3, 18.1 ±11.8 pg/m^3, 22.1 ± 15pg/m^3, 17.9±20.3 pg/m^3, 4.4±5.7 pg/m^3 and 5.1±4.8 pg/m^3, respectively. In general, the levels of OCPs

were slightly higher than those observed in other remote area, such as the Arctic, Antarctic. The low temperature dependence of the POP concentrations in the air, and the absence of local use of these compounds implied long-range atmospheric transport to Waliguan. As suggested by backward air trajectory analysis, the high concentrations of γ-HCH and DDTs, during the sampled spring period, were mainly related to air mass passing over the neighbouring countries (e. g. Russia, Kazakhstan).

In the second part of the thesis, the atmospheric OCPs characteristic at Qingdao was determined. A modified Anderson-type Hi-Volume air sampler was operated at a rate of 288 m^3 day^{-1}. 24hrs air samples were collected consecutively from April 19 to May 21, and every one week between June 2005 and March 2006. In sum, 60 particle samples and 60 PUF samples were collected. The average concentrations of α-HCH, γ-HCH, HCB, TC, CC, HEP, *o,p′*-DDT, *p,p′*-DDT and *p,p′*-DDE in Qingdao air were 77.3 ± 41 pg/m^3, 289 ± 236 pg/m^3, 220 ± 186 pg/m^3, 91.2 ± 105 pg/m^3, 398 ± 312 pg/m^3, 31.2 ± 18. 9 pg/m^3, 80.6 ± 62.4 pg/m^3, 54.6 ± 49.2pg/m^3 and 59.5 ± 44 pg/m^3, respectively. The concentration levels were much lower than those observed at Tianjing and Guangzhou. In general, the concentrations of OCPs increased from the spring-winter to the summer-autumn except for HCB which had no clear seasonal pattern. The relatively low slope and temperature dependence (R^2<0.4) suggested that the concentrations of OCPs at Qingdao just can be partly explained by temperature difference. 5 days back trajectory indicated that unusually high air concentrations of OCPs were detected during the Asian dust episodes, and relatively low concentrations of OCPs were observed when relatively clean air mass came from the yellow sea.

Key words: Waliguan Qingdao PAHs OCPs long-range atmospheric transport

前言

一、 研究意义

持久性有机污染物（Persistent Organic Pollutants，POPs）的环境污染问题与臭氧层破坏和温室效应一样并称为 21 世纪影响人类生存与健康的三大环境问题。由于 POPs 具有高毒性、长期残留性、生物蓄积性、半挥发性及长距离迁移等特性，对人类健康造成严重危害而倍受人们的关注。1995 年 5 月召开的联合国环境规划署 18 届理事会通过了 GC18/32 号决议，该决议指定了 12 种优先控制的 POPs：艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、滴滴涕、六氯代苯、多氯联苯、二恶英和苯并呋喃，其中前 9 种属有机氯农药（OCPs），多氯联苯是精细化工产品，后两种是化学产品的衍生物杂质和含氯废物焚烧所产生的次生污染物。1998 年 6 月在丹麦奥尔胡斯召开的泛欧洲环境部长会议上，美国、加拿大和欧洲 32 个国家正式签署了《关于长距离越境空气污染物公约》（LRTAP）框架下的持久性有机污染物议定书。该议定书规定，禁止或删减 POPs 物质的排放并禁止和逐步淘汰某些含 POPs 产品的生产。议定书中所提出的受控 POPs 共有 16 种(类)， 除了联合国环境规划署（UNEP）提出的 12 种物质以外，还包括：多溴联苯醚、林丹、多环芳烃（PAHs）和十氯酮。

早在 1962 年，美国海洋生物学家蕾切尔·卡逊 (Rachel Carson) 经过 4 年时间的调查，出版了一部划时代的绿色经典著作和警示录——《寂静的春天》(Silent Spring)，该文以生动而严肃的笔触，描写因过度使用化学药品和肥料而导致环境污染、生态破坏，最终严重危害人类。《寂静的春天》一问世，引起了社会民众的恐慌，也遭到了猛烈的抨击。然而，环境科学研究的不断深入，却很大程度上证实和支持了蕾切尔·卡逊在《寂静的春天》里所描写的事实和推测：由于人为因素向环境释放的大量污染物正在破坏着我们的环境、吞噬着我们的健康。 自此，人们才开始真正意识到 POPs 的危害并开展了多方面的相关研究。各国政府相继制定了各种政策和措施以加强控制越来越严重的 POPs 污染。

POPs 在大气中主要以气态和吸附态两种形式存在，气态和颗粒态束缚的

POPs 都可以通过干沉降和湿沉降等过程到达地表。由于 POPs 具有持久性和半挥发性等特性，进入环境中的 POPs 可以通过大气长距离传输而影响偏远地区如北极、南极、珠穆朗玛峰等。

对 POPs 长距离大气迁移过程的认识，是从全球尺度把握 POPs 污染转移趋向，并制定削减与控制措施的理论基础，也是当前国际 POPs 研究的热点。我国目前基于系统实测数据的 POPs 长距离迁移研究的报道相对较少。

瓦里关全球基准站（海拔 3810m， 36°17′ N， 100°54′E）位于青藏高原东北边缘（图 2-1），是 WMO-GAW（全球大气监测网）位于各典型气候和生态代表区域的 22 个全球基准站之一，是世界上第一个内陆高原型的全球大气本底监测站，站址环境在全年大多数情况下满足全球大气本底条件。周围 10km 范围内无定居居民，远离人类活动和工业排放源，是研究长距离大气迁移的理想站点。

青岛是著名的海滨城市，地处北温带季风区域。春季期间，青岛盛行西北风，处于沙尘暴的发源地－内蒙古的下风向，是沙尘暴向太平洋输出的一个重要出口。而从全年看，青岛冬季盛行西北风，夏季盛行东南风，当气流来自不同方向时，可以探讨不同方向气流对青岛有机氯农药浓度水平的影响。

二、研究思路

1）选择全球大气本底基准检测站－瓦里关作为背景点，对其大气中的PAHs和OCPs进行连续观测，以期获得背景点POPs的浓度水平；同步收集采样期间基本气象资料，结合反向气流轨迹，综合探讨温度、风向等环境因素对大气PAH和OCP浓度的影响，提取可能的大气PAHs和OCPs长距离迁移信息。

2）青岛地处北温带季风区域，受西北风和来自洋面上的东南季风的影响，针对天津、北京等城市是 OCPs 的高污染区，冬季来自天津的气流可能会影响青岛大气中 OCPs 的污染水平。选择青岛为研究对象，对青岛大气中的 OCPs 季节性变化和分布特征进行研究，并对其来源和控制因素进行探讨。

三、研究内容和主要工作量

1.研究内容

本文从地球化学的角度出发，以环境中最常见的多环芳烃和有机氯农药为研究对象，研究其在大气的污染特征、控制因素和可能的长距离大气传输。论文由两部分组成：（1）瓦里关大气中多环芳烃和有机氯农药的污染特征，以及温度等气象条件和大气的长距离迁移对其浓度水平的影响；（2）青岛大气中有机氯农药的污染特征，季节性变化以及温度等气象条件和大气的长距离迁移对其浓度水平的影响。

2.主要工作量

本论文瓦里关大气样品的采集工作从2005年4月2日～5月23日，每2天采集1个样品，共计52个样品，相关室内分析工作于2005年12月完成。青岛大气样品的采集工作从2005年4月开始，到2006年3月份结束，每周采集一个样品，共采集了120个样品，相关室内工作于2006年7月完成。具体如下：

(1)在瓦里关全球大气本底基准监测站设置了1个观测点。以便了解多环芳烃和有机氯农药在瓦里关大气中的详细分布特征以及影响因素。采样仪器为标准大流量采样器，以石英纤维滤膜(20.3cm×25.4cm, 2500QAT, UPmodel, Palflex Products Corp.)收集颗粒物样品，以串接于石英纤维滤膜下的聚氨酯泡塑料(PUF)收集气相样品，控制气体流速为0. 20m^3/min。采样时间间隔为一天，采样时间为24小时。共采集了26个气溶胶和26个PUF样品。

(2)在青岛中国海洋大学八关山顶设置了一个观测点，利用大流量采样器对青岛大气中的有机氯农药残留进行了监测。以便了解有机氯农药在青岛大气中的详细分布特征、季节变化以及影响因素。分别用石英滤膜和 PUF 收集了大气中颗粒态样品和气相样品。采样时间从从 2005 年 4 月开始，到 2006 年 3 月份结束。2005 年 4 月 19 号～5 月 21 号，每两天采集一次样品。2005 年 5 月 30 日～2006 年 3 月份，每周采集一次样品，采样时间为 24 小时，控制流速为 0.2m^3/min, 共采集了 60 个气溶胶和 60 个 PUF 样品。

第一章 研究现状

第一节 POPs 的的特性

一、POPs 的简介

持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)是指持久存在于环境中，通过食物网积聚，并对人类健康及环境造成不利影响的化学物质。一直以来受到国际的广泛关注。2001 年 5 月，在瑞典首都斯德哥尔摩，包括中国在内的 127 个国家和地区联合签署了旨在减少或消除 POPs 的排放和释放的《斯德哥尔摩公约》，又称为《POPs 公约》，它是继 1987 年《保护臭氧层的维也纳公约》和 1992 年《气候变化框架公约》之后，第三个具有强制性减排要求的国际公约，是国际社会对有毒化学品采取优先控制行动的重要步骤。

POPs 的基本特性是：在环境中降解缓慢、滞留时间长，可在水体土壤和底泥等环境中存留数年时间。因其具有很强的亲脂憎水性,可以沿食物链逐级放大，导致低浓度存在于大气、水、土壤的 POPs 物质可通过食物链对处于最高营养级的人类健康造成严重损害(Wania, 1996)。POPs 物质因具有半挥发性，使得它们能够以蒸气形式存在或者吸附在大气颗粒物上，可在大气环境中作长距离迁移，并通过"全球蒸馏效应"和"蚱蜢效应"沉积到地球的偏远极地地区，导致全球范围的污染传播。POPs 对人类健康和生态系统产生毒性影响，对肝、肾等脏器和神经系统、内分泌系统、生殖系统等有急性和慢性毒性，并具有致癌性、生殖毒性、神经毒性、内分泌干扰特性等。

《POPs 公约》中明确列出的 12 种优先开展控制的 POPs 主要为含氯化合物，包括:艾氏剂(Aldrin)，氯丹(Chlordane)，狄氏剂(Dieldrin),异狄氏剂(Endrin)，七氯(Heptachlor)，六氯代苯(Hexachlorobenzene)，灭蚁灵(Mirex)，毒杀芬(Toxaphene)，多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)，滴滴涕(DDT)，以及多氯代二苯对二恶英和多氯代二苯并吠喃(Polychlorinated- dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, PCDD/PCDFs) (图 1-1)。此外，多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)，六六六(HCHs)，多溴代二苯醚(Polybrominated biphenyl

Ether, PBDEs)，多氯萘 (Polychlorinated Naphthalenes, PCNs) 等化合物，也因具有相类似的性质而归为 POPs 系列化合物。随着分析手段的不断发展，环境中新发现和证实的 POPs 种类正在不断增加中。从用途和成因上，POPs 主要可分为：农药(有机氯农药)、工业品(如 PCBs, PBDEs, PCNs)、人类无意生产和排放的 POPs（如二恶英/呋喃， HCB, PAH 等)。由于 POPs 为半挥发性有机物，以下两节讨论的半挥发性有机物的特性，也是 POPs 的特性。

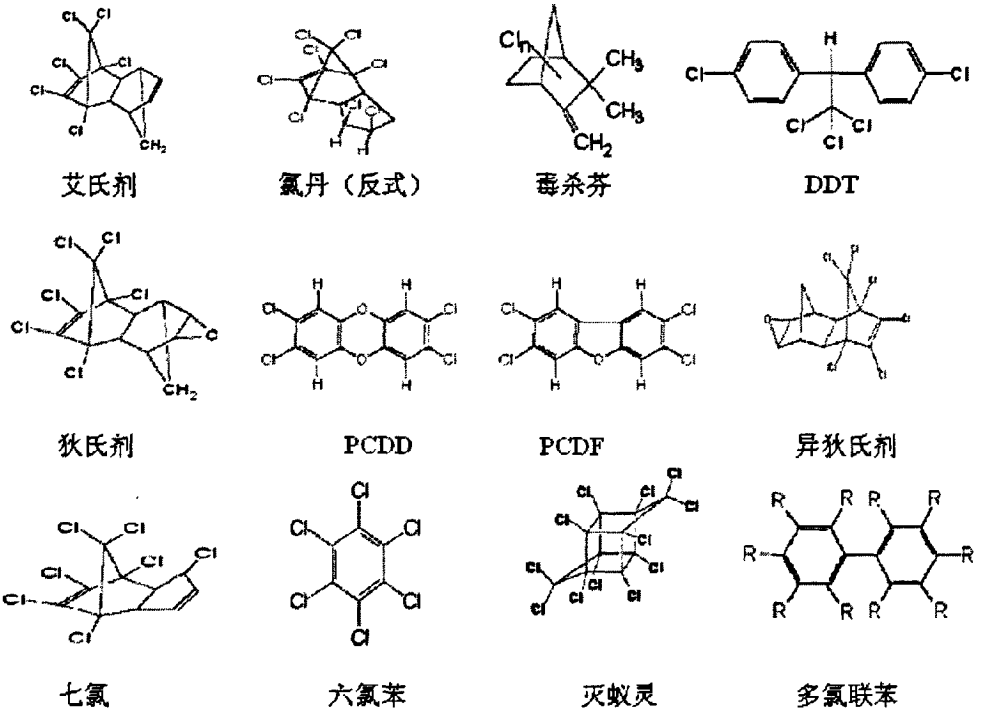


图 1-1 《POPs 公约》中 12 种优控 POPs

二、半挥发性有机物的气一粒分配

1977 年，Junge 第一次定量描述了半挥发性有机物在气-粒间的分配，理论的原理如下：一个化合物从颗粒物表面解析将与该化合物的饱和蒸汽压和有效表面积的数量成比例。该理论之缺点就是在实际应用中无法确定气溶胶的表面积。1982 年，Yamasaki 等克服了这一问题，认为颗粒物的表面积与大气中总悬浮物（TSP m^{-3}）是线性相关。在 1987 年，Pankow 认同这一观点，随后又进一步对这一理论概括与总结。该理论公式如下：

$$\log Kp = m_r \log P^0_L + b_r \qquad (1\text{-}1)$$

式中,气－粒分配系数(*Kp*) 由公式：$Kp = (F / A)/TSP$ 得到, F 和 A 分别为多环芳烃在颗粒相(ng/m^3)和气相(ng/m^3)中的浓度,TSP 为总悬浮颗粒物浓度(μg /m^3), P^0_L 为过冷饱和蒸汽压,斜率(m_r)和截距(b_r)为常数,其数值大小与有机物的种类和颗粒物的性质有关(Pankow, 1998)。最近几年，更多注意集中在相对湿度和不可交换的物质对气－粒分配的影响(Mader & Pankow, 2001)。

近几年，另一种方法用来描述有机物在颗粒物上的吸附，强调了有机物熔融在颗粒物中的有机质。据此，Finizio等利用辛醇－气分配系数（K_{oa}）来描述有机物在气相与颗粒物中有机质之间的分配(Harner & Bidleman, 1998a; Harner & Bidleman, 1998b)。K_{oa} 比起P_L^o来说，较易获得。为此，Finizio建议用如下公式来表达在温度为298K时，多环芳烃在气-粒间的分配：

$$\log Kp = 0.79\log K_{oa} - 10.1 \ (n=10) \ (R^2=0.97) \quad (1\text{-}2)$$

Jang 等把这一观点进一步深化，并计算了大气颗粒物中有机物的活度(Jang M, 1997)。

目前关于气/粒分配机理的争论仍在进行，但是争论的焦点已经不是孰是孰非的问题了，而是到底谁在分配过程中起主导作用的问题。颗粒物的组成、结构和性质以及目标化合物(有机物)的物理化学性质以及它们之间的热力学关系和效应将对这一问题的解决提供有力的帮助，也是今后研究污染物的环境行为以及吸附—解吸行为的一个很重要的方向。

三、大气中 POPs 的浓度与温度的关系

大气中半挥发性有机物的浓度与温度关系常用 Clausius – Clapeyron 公式来描述(Wania *et al.*, 1998)：

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + c \quad \ln P = m(1/T) + b, \qquad (1\text{-}3)$$

式中 P 为大气中目标化合物的气体分压，ΔH 是相转变能（kJ/mol），R 是气体常数，T 为温度（K），c 为常数。通过标准气体定律与单位的换算，可把气体分压（P）与气体的浓度等同，即气体浓度的自然对数值将与温度的倒数线性相关。

研究认为，在Clausius–Clapeyron公式中，相关系数高、斜率较陡的化合物

在大气中的浓度是由采样点周围地表的挥发决定；相反，那些斜率小、比较平缓，特别是相关性差、甚至显示出正相关关系的化合物则主要受长距离迁移来的大气中污染物含量高低的控制(Wania *et al.*, 1998)。

Wania等(Wania *et al.*, 1998)分析了大气中HCHs、PCBs浓度与温度之间的关系，研究表明，在多数情况下，α-HCH 浓度与温度无相关性或相关性很小，而γ-HCH浓度与温度的相关性很高，相关系数（R^2）>0.5。大量的研究工作也报道了城市、乡村和偏远地区大气中PCBs浓度与温度的相关性，除了在北极极地地区，其相关性一般都很高，斜率范围在4500～7500K。Hoff 等研究表明(Hoff *et al.*, 1992)，在夏天，一些半挥发性有机污染物浓度与温度有显著相关性，而在温度低的情况下，这种相关性就消失了。比如，当温度低于-5°C时，PCB-52浓度与温度无相关性，而对于γ-HCH，当温度低于5°C时，其浓度与温度无相关性。

在北极，半挥发性有机污染物浓度与温度的低相关性首先在欧洲北极报道(Oehme *et al.*, 1996)，然后在加拿大北极得到进一步证实。北极远离人为污染源，大气中污染物的浓度主要受大气的长距离迁移控制。

四、POPs 的大气长距离迁移

对 POPs 大气长距离迁移过程的认识，是从全球尺度把握 POPs 污染转移趋向，并制定削减与控制措施的理论基础，也是当前国际 POPs 研究的热点(Kallenborn et al., 1998)。进入大气中的 POPs 几乎首先都要通过风力、气流、沉积等因素做水平或上下方向的动力迁移。迁移可以发生在本圈层内(风力扩散、气流扩散)，也可通过圈层间迁移(干湿沉降)转入地表。由于 POPs 具有半挥发性的特性，很容易存在于大气中进行长距离迁移，如 HCB 在大气中迁移距离可100000km， L.Toosea 等认为 2000m 的高空有利于垂直迁移和水平对流，这是很重要的长距离迁移介质(Toose *et al.*, 2004)， Elena Juradoa 也证明上层空气有很高的污染物迁移潜力，上层空气可能担负着从俄罗斯地区到北极的大半的污染物的运输量(Jurado *et al.*, 2004)。

在20世纪70年，科学工作者已经认识到，POPs可以通过大气、气溶胶迁移到低温度带地区。也是在那个时期，研究表明，东北信风可以把带有DDT和Diedrin的Sahara沙漠的沙尘从非洲携带到Barbados岛(Risebrough, 1968; Seba,

1971)。在1971年，Seba等研究了大西洋赤道附近大气气溶胶中DDT和DDE，认为高含量的DDT和DDE来源于欧洲或北美的较高纬度地区(Seba, 1971)，后来相继有大量的研究工作报道了POPs的大气长距离迁移(Larsson *et al.*, 1992; Qiu *et al.*, 2004; Shen *et al.*, 2005)。

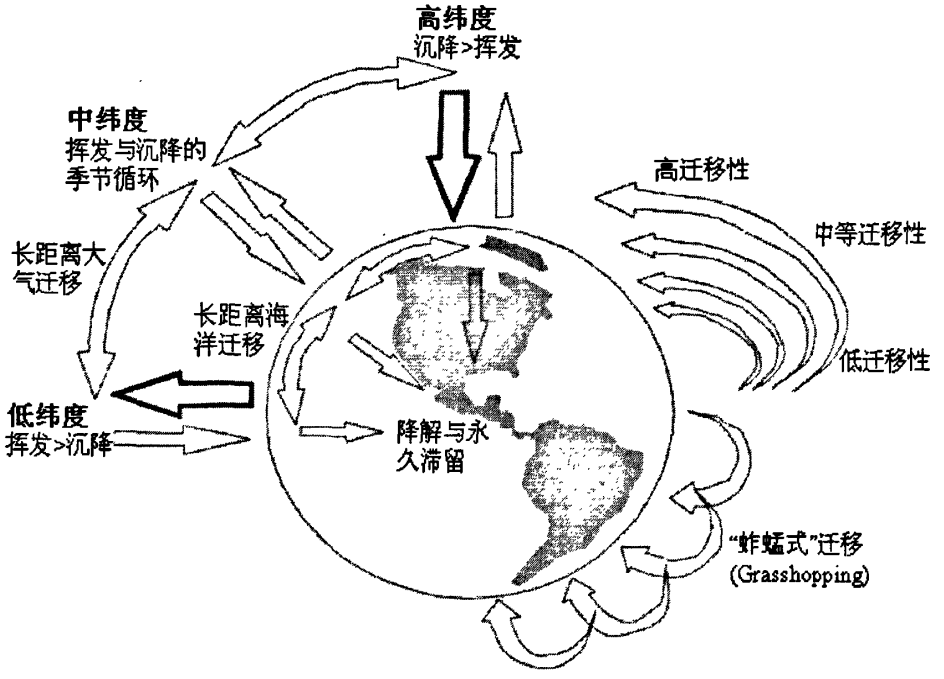


图1-2 POPs全球分馏和冷凝模型

早在30年前，Goldberg 就用了“全球蒸馏”（global distillation）这个词来描述农药从热带和温带地区挥发而到寒带地区冷凝的趋势。后来，像“全球色谱”（Global chromatography）、“蚱蜢效应”（grasshopper effect）等术语用来比喻POPs在大气中传输过程中不断沉降、挥发的循环过程(Wania, 1993)。为此，加拿大学者Wania和Mackay（1993，1996）系统提出了POPs的全球分馏和冷凝模型（Global Fractionation and Cold Condensation）(Wania, 1993)，目前广为环境科学界所认同。该模型认为，在低纬度带尤其是赤道地区，POPs蒸发量大于沉降量，在高纬度地区则相反，从而造成POPs在全球范围内由低纬度向高纬度的定向迁移富集（图1-2）。伴随着POPs大气迁移过程的是一系列的大气-地表POPs分配过程，由于不同纬度带温度的差异，以及不同化合物在物理化学性质上的不同，POPs也将发生组成分异，轻质组分迁移距离更远，更趋向于向高纬度地带或极地富集。可见，其实质是由温度控制的POPs大气扩散迁移过程。这一概念模型已为越来越多的

观测证据所证实。如北极海水与哺乳类动物（包括人）体内高含量的POPs富集现象；一些POPs在北美不同纬度带沉积钻孔中峰值年代的推移；全球树皮中POPs的纬向分布规律等(Simonich, 1995)。英国学者从1994年起延续至今(Jaward *et al.*, 2005; Ockenden *et al.*, 1998)，利用被动采样技术，对由英格兰南部至挪威北部50-78.5°N背景大气忠多氯联苯（PCBs）的系统观测结果，也支持了这一观点。

目前研究方法主要采用两种技术路线进行：（1）在具有代表性的关键点，采用主动采样，对大气气相中POPs进行定位观测，结合大气气团轨迹反演，和分子标志物示踪，探讨有关气团对POPs的携带迁移过程(Bailey *et al.*, 2000; Bidleman *et al.*, 2002; Kallenborn *et al.*, 1998; Qiu *et al.*, 2004)，所获得的往往是短期的POPs大气长距离迁移信息；（2）利用半渗透膜（SPMD）、PUF等被动采样技术，在野外构建站位剖面，对大气中POPs进行2个月—2年不等的长时间累积采样，进而获得较大区域范围内POPs的长距离大气迁移、分异与降解信息(Jaward *et al.*, 2004; Ockenden *et al.*, 1998; Shen *et al.*, 2004; Shen *et al.*, 2005)。为了弥补主动采样偶然性大，而SPMD、PUF等被动采样难以反映季节变化的不足，近期，Lancaster大学与加拿大气象中心Tom Harner合作，又开发了可以适合于一周时间的新型POG（Polymer coated glass）被动采样技术(Farrar *et al.*, 2005; Harner *et al.*, 2003)，并将其与大气气团轨迹分析相结合，应用于POPs在大气边界层的垂直交换与大气迁移研究(Farrar *et al.*, 2005; Pozo *et al.*, 2004)。这些研究，提供了以欧洲、北美和北极等中-高纬度地区大气POPs长距离迁移的重要信息。在低纬度地带，关于POPs大气长距离迁移的研究也有一些报道，如李军等（Li *et al.*, 2007）研究表明不同方向的气流对香港和广州大气中的POPs的浓度有很大的影响。

第二节 多环芳烃的性质

一、多环芳烃的物化性质

多环芳烃（PAHs）是指由两个或两个以上的芳环稠合在一起的一类化合物，普遍存在于环境中，其中多种PAHs具有强的致癌、致畸、致突变性。早在1892年有人发现从事煤焦油和沥青工作的工人多患皮肤癌。1915年日本人山极和石川就注意到在动物身上长期涂抹煤焦油可能引起癌状肿瘤，从而促进了人们对煤焦油中致癌物的研究，并分离出B(a)P这种致癌性多环芳烃。1928年一1929年英国

Kenna Way和Cook等人发现第一个人工合成致癌性多环芳烃一二苯并(a,h)蒽。到现在由动物实验证实的有较强致癌性多环芳烃除苯并(a)花，二苯并(a,h)蒽外，还有苯并(ghi)花、屈、苯并(a) 蒽、二苯并(a,h)芘、苯并(b)荧蒽等。

多环芳烃熔点和沸点较高，蒸汽压很小，不溶于水，化学性质稳定。在环境中虽然是微量的，但分布很广，人们能够通过大气、水、食品等摄取，是人类致癌的重要原因之一。美国环境保护署（Environmental Protection Agency，EPA）在众多的PAHs中列出16种PAHs为优先污染物（Priority pollutants)。这16种化合物的结构见图1-3，分子量和致癌性见表1-1。

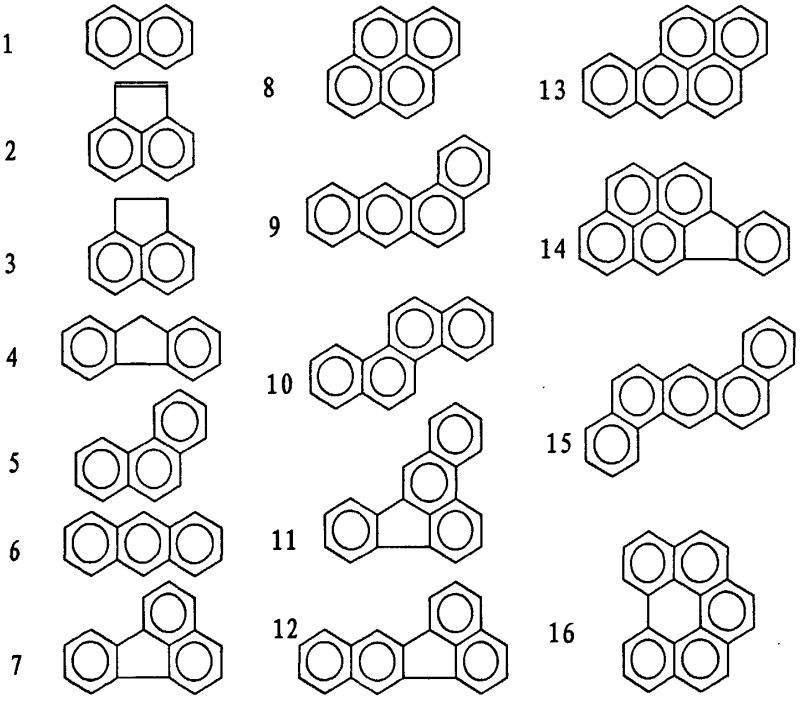


图 1-3　美国 EPA 公布的 16 种 PAHs 的结构

1=萘、2=苊、3=二氢苊、4=芴、5=菲、6=蒽、7=荧蒽、8=芘、9=苯并（a）蒽、10=　、11=苯并（b）荧蒽、12=苯并（k）荧蒽、13=苯并（a）芘、14=茚并（1,2,3-cd）芘、15=二苯并（a,h）蒽、16=苯并（ghi）苝

PAHs 混合物的成分随来源以及气候条件而变化。高温过程形成的 PAHs 大都随烟尘、废气排放到大气中。大气中的 PAHs 多以吸附态存在于大气颗粒物中。因此，大气中 PAHs 的分布、停留时间、迁移、转化、干沉降、湿沉降等行为都要受其粒径大小、大气物理和气象条件的支配。一般滞留时间是几天到几周。大气中 PAHs 通过干、湿沉降进入土壤、水体和沉积物中。进入到土壤中的 PAHs

极易吸附在土壤中的有机质中，而不易被植物从土壤中吸收，也不易淋融到地下

表 1-1 优控 PAHs 的分子量及致癌性

多环芳烃中文名	多环芳烃英文名	分子量	苯环数	保留指数	致癌性
萘	naphthalene	128	2	200.00	不致癌
苊	acenaphthylene	152	2	244.63	致癌
二氢苊	acenaphthene	154	2	251.29	影响器官
芴	fluorene	166	2	268.70	致癌
菲	phenanthrene	178	3	300.00	致癌
蒽	anthracene	178	3	301.69	致癌
荧蒽	fluoranthene	202	3	344.01	毒理影响
芘	pyrene	202	4	351.22	致癌
苯并（a）蒽	benzo(a)anthracene	228	4	398.50	毒理影响
屈	chrysene	228	4	400.00	致癌
苯并（b）荧蒽	benzo(b)fluoranthene	252	4	441.74	致癌
苯并（k）荧蒽	benzo(k)fluoranthene	252	4	442.56	致癌
苯并（a）芘	benzo(a)pyrene	252	5	453.44	强致癌
茚并（1,2,3-cd）芘	indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	5	481.87	致癌
二苯并（a,h）蒽	dibenzo(a,h)anthracene	278	5	495.45	致癌
苯并（ghi）苝	benzo(ghi)perylene	276	6	501.32	致癌

水中。进入水体中的 PAHs 一部分溶解在水中，大部分吸附在水体的颗粒物中，随颗粒物沉降到沉积物中。进入到沉积物中的多环芳烃，一部分随颗粒物再悬浮到水体，另一部分在沉积物中埋葬。PAHs 的环境行为因其物理化学性质的不同而不同。总的来说，低分子量比高分量的 PAHs 更易挥发、溶于水而亲酷性差。因此低分子量比高分子量的 PAHs 更易迁移、转化。低分子量易挥发的 PAHs 更易以气相形式存在于大气中。

二、多环芳烃的来源及源解析

环境中的PAHs主要有两方面的来源:1、天然源：陆地和水生生物的合成、森林、草原火灾、火山爆发等均可产生PAHs； 2、人为源:化石燃料及石油、煤长材等有机物的不完全燃烧，包括:(1)工业来源(冶金、发电、焦化炉等)；(2)机

动车、轮船、火车(燃油挥发及尾气排放)；(3)家庭燃烧来源(燃煤、木材)；(4)人为习性(吸烟、烟花爆竹燃放等)。

环境中的多环芳烃是各种污染源综合排放的结果，对于多环芳烃的源识别，定性分析的方法主要有比值法、轮廓图法和特征化合物法(王静，2001)，定量方法包括化学质量平衡法和多元统计法(主成分分析、因子分析)等。高温燃烧成因的PAHs和石油烃中的PAHs在组成上有明显的不同，前者中以热裂解成因以母核PAHs为主，后者中富含烷基取代PAHs，因此，常用甲基菲指数(甲基菲/菲的比值)来反映燃烧成因和石油烃PAHs的相对贡献。荧蒽/花(Flu/Py)随大气迁移距离的增加而降低，其原因在于荧蒽比花在大气传输过程中更易发生光降解。此外，利用PAHs的单体碳同位素组成也可用于PAHs污染迁移示踪(Okuda T, 2002)。

第三节　有机氯农药的研究现状

一、有机氯农药的简介

有机氯农药是一类对环境构成严重威胁的人工合成环境激素，主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。以苯为原料的有机氯农药包括使用最早、应用最广的杀虫剂六六六、滴滴涕和六氯苯，以及六六六的高丙体制品林丹、滴滴涕的类似物甲氧滴滴涕、乙滴涕，也包括从滴滴涕结构衍生而来、生产吨位小、品种繁多的杀螨剂，如三氯杀螨醇、杀螨脂等。另外还包括一些杀菌剂，如五氯硝基苯、百菌清、稻丰宁等。以环戊二烯为原料的有机氯农药包括作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹等。此外以松节油为原料的莰烯类杀虫剂、毒杀芬也属于有机氯农药。

二、有机氯农药的使用情况

我国自20世纪40年代开始使用有机氯农药，由于它们防治面广，药效比当时的其他农药好并且急性毒性低，而其残留毒性尚未被发现，因而被广泛用于防治作物、森林和牲畜的虫害。20世纪60年代到80年代初，有机氯农药的生产和使用量一直占我国农药总产量的一半以上。1970年我国共使用HCHs, DDTs. 毒杀芬等有机氯杀虫剂 19.17×10^4 吨，占农药总产量的80.1%，在20世纪70

年代达到高峰，其后在 1983 年停止了有机氯农药 HCHs, DDTs 的生产使用。

1874 年德国化学家 Zedler 首次合成 DDTs，1946 年用于防治棉花后期害虫、森林害虫以及卫生害虫等农业应用。我国于 1983 年停止生产，1984 年停止使用这类农药。目前生产的 DDT 主要用作中间体生产三氯杀螨醇及用于病媒控制，其使用总量比 20 世纪 70 年代大大下降。但是，由于 DDT 在我国曾作为主要农药品种长期大量使用，目前在环境、农作物、水果、茶叶、肉类、动物体和人体组织中均能检出。此外由于三氯杀螨醇中尚有残留的 DDT。因此部分使用三氯杀螨醇的地方 DDT 的污染浓度没有下降。在环境、农作物与蔬菜和果品、肉类、禽蛋类、动物体、人体组织中均能检出它的存在。

六六六(HCHs 或 BHCs)即六氯环己烷，有 8 种不同的异构体，分别以希腊字母命名，其中的丙体(r-HCH)纯品即林丹，为商品杀虫剂的主要活性成分。中国于 1950 年开始生产。到 1983 年禁用期止，累计产量达到了 490 万吨。1983 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。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。HCH 主要用于林业、果疏和拌种用杀虫剂，在许多国家常用在家庭、商业、农业、林业等方面控制病虫害，据估计全球的消费量高达 6×10^6 吨。

氯丹（Chlordane）主要是白蚁预防药，被广泛用于预防危害房屋建筑、土质堤坝和电线电缆的白蚁，近年又将其用于绿地和草坪防治白蚁。中国历史上 共有氯丹生产企业近 20 家，主要分布在江苏、上海地区。20 世纪 80 年代初曾停产，但因南方地区白蚁危害严重，缺少高效、廉价的防治药剂，1988 年以后 又恢复生产。目前，中国有氯丹生产企业约 9 家，基本都在江苏、上海地区，近年年产量在 160 吨，其中 30 吨出口。

另一种仍在大量生产和使用的有机氯杀虫剂是硫丹（Endosulfan）。硫丹属高毒农药品种，主要防治棉花棉铃虫，茶树小绿叶蝉、茶尺蠖，烟草烟蚜、烟青虫，苹果树黄蚜等。国内生产企业自 1994 年登记生产以来，每年均有生产企业获准登记生产，至 2003 年全国已有 14 个省、市 34 个企业登记产品 42 个厂次，有的企业投产后已有一定数量的出口。此外，有 4 个国外的企业在我国获准登记原药和制剂，原药商品名称有赛丹、韩丹、硕丹、安杀丹；制剂商品名称有赛丹 35%乳油、赛敌 32.8%乳油(赛丹·溴复配制剂)、硕丹 35%乳油。2002 年，硫丹的年

产量达到2400吨。

艾氏剂（Aldrin）、狄氏剂（Diedrin）和异狄氏剂（Endrin）3种杀虫剂POPs或因未达工业生产规模，或因仅处于研制生产阶段，没有工业化生产。

三、有机氯农药的物理化学性质及其危害

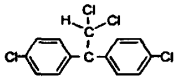
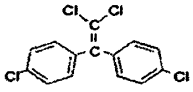
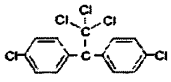
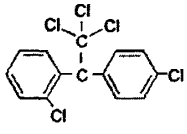
过去曾大规模使用的有机氯农药有DDT、林丹（γ－HCH）、七氯、氯丹、毒杀芬、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹及其他制剂。其中使用量最广泛、用量最大的是DDT和六六六。此外，在我国仍然在大量使用的两种有机氯农药是氯丹和硫丹。下面就重点介绍DDT、HCH和Chlordane的理化性质及其危害。

3.1 DDT及其类似物

工业生产中的DDT（dichlorodiphenyltrichloroethane）是一种混合异构体混合物。一般来说，工业用品DDT是由大于70%的*p,p'*-DDT和大约15%的*o,p'*-DDT组成，两种异构体的物理化学性质略有不同（见表1-2）。*o,p'*-DDT要较*p,p'*-DDT更宜降解。DDT被禁用后，现在生产的DDT主要是作为生产三氯杀螨醇（Dicofol）的中间体存在。由于生产生产过程的工艺问题，使得有不定量的DDT存在于三氯杀螨醇中。一般工艺要求DDT含量必须小于0.5%，而实际上有的产品中DDT的含量接近20%。虽然三氯杀螨醇中含有DDT，但DDT的异构体组成与工业DDT有所差别，在三氯杀螨醇中，*o,p'*-DDT的含量要高于*p,p'*-DDT，此外，除了DDT的异构体以外，三氯杀螨醇中还有大量的DDT的降解产物－DDE（1,1-Dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethene）存在。

环境中的DDT及其类似物主要是以DDT和其代谢产物DDE和DDD（1,1-Dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane）一起共存。DDT在大多数环境中可以稳定存在，并且可以不被存在于土壤微生物和高等生物中的酶彻底破坏。它的一些代谢产物，尤其是DDE，在稳定性上等于或高于DDT。DDT及其代谢产物DDE和DDD都是脂溶性化合物，通常聚集于人和动物的脂肪组织中。DDT可通过食物链的浓缩和放大作用，在食物链的顶端生物体内高度浓缩。

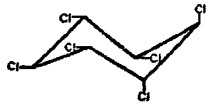
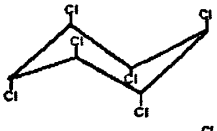
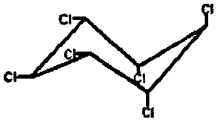
表 1-2 DDT 及其类似物的部分物理化学性质(25℃)

名称（分子量）	P_L/P_a	结构式	S_{WL}/ mol·m^{-3}	H/ Pa·m^3·mol^{-1}	log K_{OW}	log K_{OA}
p,p'-DDD (320)	0.0012		0.0023	0.50	6.33	10.03
p,p'-DDE (318)	0.0032		0.00079	4.2	6.93	9.70
p,p'-DDT (354.5)	0.00048		0.00042	1.1	6.39	9.73
o,p'-DDT (354.5)	0.0031		0.00024	5.65		5.50E-06

3.2 六六六

工业纯六氯环己烷（HCH，六六六）含有 65%～70%的α—HCH，7%～10%的β—HCH，14%～15%的γ—HCH，以及约 10%的其他异构体和化合物。γ—HCH 是唯一具有沙虫活性的异构体，通常称作林丹，是 20 世纪 50 年代以来在农业和非农业活动中广泛使用的广谱杀虫剂。尽管在大多数发达国家工业纯 HCH 已经禁止使用，但在其他地方依旧大面积地使用着。仅 1986-1987 年，印度就生产了约 27000 吨。

表 1-3 HCH 的部分物理化学性质

名称(分子量)	P_L/P_a	结构式	S_{WL}/ mol·m^{-3}	H/ Pa·m^3·mol^{-1}	Log K_{OW}	log K_{OA}
α-HCH (290.8)	0.0030		0.0052	0.55	3.81	7.46
β—HCH (290.8)	0.00004		0.00035	0.036	3.80	8.64
γ-HCH (290.8)	0.0071		0.025	0.24	3.78	7.75

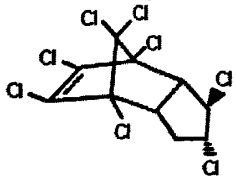
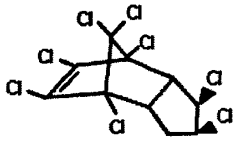
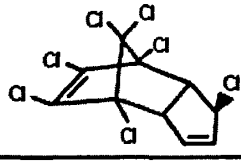
六六六在环境中的残留与其性质有关，从表 1-3 中可以看出，相对于其它有机氯农药而言，六六六的溶解度和蒸汽压都是比较高的，因此六六六更易在水体和大气中残留。由于六六六是直接洒入土壤中防治土壤中的植物害虫，因此六六六在土壤中的残留是不可忽视的。种植的植物体内易大量累积六六六，不同植物吸收的程度不一样。六六六可以通过植物饲料大量进入牛奶中，又通过畜产品进入人的饮食以及人奶中。

3.3 氯丹（chlordane）

氯丹是由 Diel-Alder 首先合成，是 1945 年开始使用的一种广谱性有机氯杀虫剂，具触杀和胃毒活性。工业氯丹是由 140 多种化合物组成的混合物，主要成分有 *cis*-chlordane (α-) 8-13%，*trans*-chlordane (γ-) 8-15%，*trans*-nonachlor 6-7%，以及 heptachlor，*cis*-nonachlor 等等。主要化合物的物理化学特性列于表。此类化合物同样具有疏水性、低的水溶性以及较低的大气饱和蒸汽压，倾向于在土壤和沉积物中富集。对不同的化合物，生物富集和生物放大效应差别较大。而对于含氧环的化合物更宜生物放大。

氯丹是一种致突变剂、也是一种致癌剂；氯丹容易积累在动物和人的脂肪组织中；氯丹还可引起接触性皮炎，接触部位发生红斑丘疹；氯丹降解速度缓慢，在土壤中持留期达 20 年以上；土壤中的大部分氯丹，主要以蒸气形式离开土壤，

表 1-4　Chlordane 的部分物理化学性质

名称（分子量）	P_L/P_a	结构式	S_{WL}/ mol·m^{-3}	H/ Pa·m^3·mol^{-1}	log K_{OW}	log K_{OA}
Trans-chlordane (TC) (290.8)	0.010		0.0015	6.8	6.27	8.83
Cis-chlordane (CC) 290.8	0.0073		0.0013	5.7	6.20	8.83
Heptachlor 290.8	0.13		0.0035	38	5.94	7.76

进入大气中。

四、大气中残留农药的来源

大气中农药污染的主要来源有：（1）农药施用过程的损失，如农药微滴的飘移；（2）施用过程中的挥发；（3）施用农药后的植物和土壤表面残留农药的挥发；（4）施用农药的土壤粉尘的风蚀；（5）农药生产、加工过程的损失，如农药成品的挥发，废气、烟雾、粉尘的排放等。大气中的残留农药漂浮或被大气中的飘尘所吸附，或以气体或气溶胶的状态悬浮于空气中。空气中残留的农药，将随大气的运动而扩散，使大气污染的范围不断扩大，具有高稳定的有机氯农药能够进入大气对流层中，从而传播到很远的地方，使污染区域不断扩大。进入大气中的农药一部分由于蒸汽凝结而进入土壤和水体；另一部分则发生光化学分解（主要被空气中的氧和臭氧所氧化）。而有机氯农药非常稳定，发生分解的过程非常缓慢。

大气中的残留农药将发生迁移、降解、随雨水沉降等一系列物理化学过程。残留的农药主要通过大气传输的方式向高层或其他地区迁移，从而使农药的污染范围不断扩大。目前远离农业活动区的南、北两极地区以及世界最高峰珠穆朗玛峰均已经发现有 DDT 或六六六的残留。影响大气中残留农药迁移的主要因素有四个，即风、上升气流、蒸气散发和对流，农药的迁移作用主要发生在地面 0~20km 的对流层中。

五、环境中有机氯农药的地球化学示踪

对有机氯农药的区域层圈交换与长距离大气迁移的研究，有赖于特定OCPs的源区识别（即来源解析）和OCPs的过程示踪（即大气迁移传输过程中的变化）两个方面。有机分子标志物（Molecular Markers）和OCPs手性组成分析（Enantiomeric or Chiral Composition Analysis）近年来广泛用于OCPs的区域层圈交换与长距离大气迁移。下面主要介绍有机分子的标志物。

一、分子标志物

分子标志物示踪，主要是利用OCPs与其降解产物间的比值，以及OCPs混合物中不同组分的相对含量，提取OCPs的来源与过程信息。

HCHs： 曾经最广泛使用的HCHs是一种混合物，其中包括了60-70%的α-HCH, 5-12% β-HCH, 10-12% γ-HCH和少量其它HCH异构体。从1970年代中期以来，世界上大多数国家先后禁止混合HCHs的生产与使用后，纯γ-HCH即林丹取代了工业HCH仍在一些地区延续使用。如果异构体间没有相互转化，通常混合HCH中，α-HCH与γ-HCH之比在3到7之间。混合HCH进入环境中后，由于γ-HCH较α-HCH更易降解，且在一定条件下，γ-HCH可能会转化为α-HCH，经过混合HCH的长时间禁用后，环境中α-HCH与γ-HCH的比值会大于7。但周围环境中如果有林丹的输入，其值会小于3。因此，可以利用其比值的大小来进行源解析。此外，还可以利用其进行气团源区识别，如在北极、南极等偏远地区，α-/γ-HCH的比值近年来逐渐下降，当有来自林丹使用地区的气团（其中富γ-HCH）长距离抵达时，这一比值将下降得更为明显。

DDTs：DDT也是一种最广泛使用的杀虫剂，发达国家已禁止使用，在一些地处热带或低纬度地区的发展中国家，尚有少量使用，以防治痢疾等流行病。一种新的农药，三氯杀螨醇，由于使用DDT作为中间体合成生产，其中也含有少量的DDT残留。两者在DDT异构体组成上有差别，工业DDT中*p,p'*-DDT的量大约是*o,p'*-DDT的5倍，而三氯杀螨醇中则是*o,p'*-DDT的含量大于*p,p'*-DDT，且*o,p'*-DDT较之*p,p'*-DDT更易降解和挥发。因此，环境中检测出*o,p'*-DDT大于*p,p'*-DDT，则可判断其来源于三氯杀螨醇。DDT进入环境后，会发生降解，一般而言，DDT在氧化的条件下，倾向于向DDE发生转化，而还原环境下，则较易向DDD转化。因此，DDT/DDE或DDT/(DDE+DDD)比值，一定程度上可以反映环境中DDT的“新”或“老”。可以利用其比值变化来判断污染物的来源，如Kallenborn等(Kallenborn *et al.*, 1998)利用α-/γ-HCH和DDE/DDT比值，结合气团轨迹，研究了大气有机氯农药向南极地区的长距离传输。

氯丹：氯丹的主要组成为顺式异构体（CC）和反式异构体（TC），在环境中两者的降解速率不同，在北美，研究认为TC较之CC更易降解，因此，随大气传输距离的增加，TC/CC比值也将增大。Bidleman等（1999）利用这一原理，对北美氯丹向北极大气的长距离传输进行了示踪(Bidleman, 1999)。

参考文献

Bailey, R., Barrie, L.A., Halsall, C.J., Fellin, P., Muir, D.C.G., (2000) Atmospheric organochlorine pesticides in the western Canadian Arctic: Evidence of transpacific transport. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D9), 11805-11811.

Bidleman, T.F., (1999) Atmospheric transport and air-surface exchange of pesticides. *Water Air and Soil Pollution*, 115(1-4), 115-166.

Bidleman, T.F., Jantunen, L.M.M., Helm, P.A., Brorstrom-Lunden, E., Juntto, S., (2002) Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in arctic air. *Environmental Science & Technology*, 36(4), 539-544.

Farrar, N.J., Harner, T.J., Sweetman, A.J., Jones, K.C., (2005) Field calibration of rapidly equilibrating thin-film passive air samplers and their potential application for low-volume air sampling studies. *Environmental Science & Technology*, 39(1), 261-267.

Harner, T., Bidleman, T.F., (1998a) Measurement of octanol-air partition coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43(1), 40-46.

Harner, T., Bidleman, T.F., (1998b) Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science & Technology*, 32(10), 1494-1502.

Harner, T., Farrar, N.J., Shoeib, M., Jones, K.C., Gobas, F., (2003) Characterization of polymer-coated glass as a passive air sampler for persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 37(11), 2486-2493.

Hoff, R.M., Muir, D.C.G., Grift, N.P., (1992) Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in southern Ontario. 1. Air concentration data. *Environ. Sci. Technol.*, 26(2), 266-275.

Jang M, K.R., Leach KB, Strommen MR, (1997) A thermodynamic approach using contribution methods to model the partitioning of semi volatile organic compounds on atmospheric particle matter. *Environ Sci Technol*, 31,

2805-2811.

Jaward, F.M., Meijer, S.N., Steinnes, E., Thomas, G.O., Jones, K.C., (2004) Further studies on the latitudinal and temporal trends of persistent organic pollutants in Norwegian and UK background air. *Environmental Science & Technology*, 38(9), 2523-2530.

Jaward, T.M., Zhang, G., Nam, J.J., Sweetman, A.J., Obbard, J.P., Kobara, Y., Jones, K.C., (2005) Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environmental Science & Technology*, 39(22), 8638-8645.

Jurado, E., Lohmann, R., Meijer, S., Jones, K.C., Dachs, J., (2004) Latitudinal and seasonal capacity of the surface oceans as a reservoir of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution*, 128(1-2), 149-162.

Kallenborn, R., Oehme, M., Wynn-Williams, D.D., Schlabach, M., Harris, J., (1998) Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica. *Science Of The Total Environment*, 220(2-3), 167-180.

Larsson, P., Jarnmark, C., Sodergren, A., (1992) Pcbs And Chlorinated Pesticides In The Atmosphere And Aquatic Organisms Of Ross Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 25(9-12), 281-287.

Lohmann, R., Jurado, E., Pilson, M.E.Q., Dachs, J., (2006) Oceanic deep water formation as a sink of persistent organic pollutants - art. no. L12607. *Geophysical Research Letters*, 33(12), 12607-12607.

Mader, B.T., Pankow, J.F., (2001) Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 3. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOCs and organic carbon (OC) when using Teflon membrane filters and quartz fiber filters. *Environmental Science & Technology*, 35(17), 3422-3432.

Ockenden, W.A., Steinnes, E., Parker, C., Jones, K.C., (1998) Observations on persistent organic pollutants in plants: Implications for their use as passive air samplers and for POP cycling. *Environmental Science & Technology*, 32(18), 2721-2726.

Oehme, M., Haugen, J.E., Schlabach, M., (1996) Seasonal changes and relations between levels of organochlorines in arctic ambient air: First results of an all-year-round monitoring program at Ny-Alesund, Svalbard, Norway.

Environmental Science & Technology, 30(7), 2294-2304.

Okuda T, K.H., Kawano H, (2002) Compound-specific stable carbon isotopic compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols from China. *Extended abstract for the International Conference on Organic Geochemistry*, 1~27.

Pankow, J.F., (1998) Further discussion of the octanol/air partition coefficient K-oa as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients. *Atmospheric Environment*, 32(9), 1493-1497.

Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S., (2004) Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environmental Science & Technology*, 38(24), 6529-6537.

Qiu, X.H., Zhu, T., Jing, L., Pan, H.S., Li, Q.L., Miao, G.F., Gong, J.C., (2004) Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China. *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1368-1374.

Risebrough, R.W., R. J. Huggett, J. J. Griffin and E. D. Goldberg,, (1968) Pesticides: Transatlantic movement in the Northeast Trades. *Science*, 159(12), 1233-1235.

Seba, D.B.P., J. M., (1971) Pesticides in the lower atmosphere of the Northern equatorial Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment*, 5(12), 1043.

Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., (2004) Hexachlorocyclohexanes in the north American atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 965-975.

Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., (2005) Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in north America. *Environmental Science & Technology*, 39(2), 409-420.

Simonich, S.a.H., R., (1995) Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science*, 269, 1851-1854.

Toose, L., Woodfine, D.G., MacLeod, M., Mackay, D., Gouin, J., (2004) BETR-World: a geographically explicit model of chemical fate: application to transport of alpha-HCH to the Arctic. *Environmental Pollution*, 128(1-2), 223-240.

Wania, F., Haugen, J.E., Lei, Y.D., Mackay, D., (1998) Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 32(8), 1013-1021.

Wania, F., Mackay, D., (1996) Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental science & technology*, 30, 390-396.

Wania, F.M., D., (1993) Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22, 10-18.

第二章 背景点大气中 POP s 的组成与分布

随着城市经济的快速发展，较为严重的环境污染逐渐引起社会各界的广泛关注。人类已经认识到了POPs对环境和人类健康的危害，正在逐渐减少此类污染物的使用和排放。例如，摩托车等重污染机动车辆驾驶牌照的限制，中国在1983年禁止了有机氯农药的生产。这些措施的采取使大气环境质量得到了很好的改善，然而国内许多学者的对POPs的研究主要集中在城市上，对作为污染程度的参照－环境背景点的考察却一直都没有给予更多的关注(Cotham & Bidleman, 1995; Li *et al.*, 2007)，至今国内对背景点大气中多环芳烃和有机氯农药的研究还较少，特别是大气长距离迁移对偏远地区大气POPs浓度的影响的研究的报道很少。为此，本文选择位于青藏高原东北部的青海省海南藏族自治州的瓦里关全球大气基准站作为PAHs和OCPs污染评价的环境背景点。

第一节 样品采集与分析

一、工作区的区域背景

图 2-1 瓦里关采样点位置图

瓦里关山位于青藏高原东北部的青海省藏族自治州（图 2-1），海拔 3816m.

瓦里关全球基准站坐落在瓦里关山顶，是世界上第一个内陆高原型的全球大气本底监测站，站址环境在全年大多数情况下满足全球大气本底条件。采样地点位于瓦里关山顶（海拔 3810m， 36°17'N， 100°54'E)。周围 10km 范围内无定居居民，没有大的工业污染源。采样时间为 2005 年 4 月 2 日～5 月 23 日，每 2 天采集 1 个样品，每个样品采集 24h，共采集了 26 个气溶胶和 26 个 PUF 样品。采样仪器为标准大流量采样器，以石英纤维滤膜(2013cm×2514cm， 2500QAT，UPmodel， Palflex Products Corp.)收集颗粒物样品，以串接于石英纤维滤膜下的聚氨酯泡塑料(PUF)收集气相样品，控制气体流速为 0.20m^3/min。采样前，将石英纤维滤膜置于 450℃下的马弗炉中灼烧 4h，然后于干燥器中冷却 24h 后称重；PUF 在使用前用二氯甲烷索氏抽提 24h，真空干燥后，密封待用。样品采集时的气候条件和 TSP 含量见表 2-1。

表2-1 采样期间瓦里关气象参数及TSP含量

采样时间	温度(℃)	风向(度)	风速 (m/s)	TSP (μg/m3)
Apr 02-03	-5.1	220	4	122.22
Apr 04-05	-0.6	110	2.7	193.06
Apr 06-07	4.4	120	5.4	352.31
Apr 08-09	-6.3	170	4.5	691.67
Apr 10-11	-7.7	110	1.6	240.97
Apr 12-13	-7.9	190	4.8	213.19
Apr 14-15	-3.2	230	4.8	433.33
Apr 16-17	-2	190	3.3	638.19
Apr 18-19	-0.8	290	5.1	546.00
Apr 20-21	5	290	5.3	52.78
Apr 22-23	2	290	4.8	605.56
Apr 24-25	1.7	280	4.6	156.25
Apr 26-27	4.4	230	4.7	265.97
Apr 28-29	5.6	280	6	384.72
Apr 30-May 01	1.7	350	4.8	293.06
May 02-03	4.7	190	6.2	388.89
May 04-05	1.5	340	5.9	425.00
May 06-07	4.3	350	5.8	360.42
May 08-09	3.5	350	3.6	520.14
May 10-11	6.4	350	4.6	190.28
May 12-13	2.7	210	6.5	86.11
May 14-15	5.3	350	4.6	98.61
May 16-17	-1.3	320	6.3	123.6
May 18-19	-1.8	130	6	32.64
May 20-21	-0.1	310	3.5	32.64
May 22-23	-1.3	130	4.2	68.06

二、 采样技术

2.1 材料

有机溶剂：二氯甲烷、丙酮、甲醇，为分析纯级，经二次蒸馏。

广口瓶：250ml，棕色或白色，用洗衣粉或去污粉洗涤后，用自来水冲洗，再用洗液（含 5%重铬酸钾的浓硫酸溶液）洗之，放置数小时后用自来水、蒸馏水依次冲洗、烘干，经 450℃灼烧 4h。

脱脂棉：用二氯甲烷或三氯甲烷索氏抽提 72h。

滤膜：用于大流量采样品的石英纤维滤膜，8 英寸×11 英寸。首先每张滤膜用铝箔包裹成信封状，将其一同置入马弗炉中 450℃灼烧 4h，然后再放入干燥皿中干燥 24h，最后称重并用原来铝箔封装再次置入马弗炉中 450℃灼烧 4h。

PUF(polyurethane foam plugs)：6.5 cm(dm)×8.0 cm，用于采集大气中呈气态的多环芳烃。用丙酮和二氯甲烷分别索氏抽提 24 小时后，在真空干燥器中烘干。放入棕色广口瓶，用密封袋密闭存入冰箱待用。

剪刀和镊子：不锈钢制品，用二氯甲烷超声波抽提。

2.2 仪器

大流量 TSP 采样器为武汉市天虹智能仪表厂生产，TH-1000C 型。在滤膜下方串接 PUF 采集气相样品。

2.3 采集大气中气相样品和颗粒相样品

净化滤膜架和放 PUF 套杯：用脱脂棉和二氯甲烷、甲醇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，再把滤膜放在滤膜底架上，小心加盖滤膜上滤膜夹并拧紧。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（采样时气体流速为 0.2 m^3/min）。记录采样点周围的可能污染源，定时记录与大气气溶胶中多环芳烃和有机氯农药含量有关的参数，如：温度、湿度、风力、风向等。样品采后保存：停机后，用镊子将滤膜折叠放回原铝箔中，放入干燥皿中保持 24h，称量，再放

入广口瓶中，加 5ml 二氯甲烷溶液以抑制细菌生长，用聚四氟乙烯胶带将瓶口密封，-4 ℃ 保存至分析。PUF 直接放入广口瓶，将瓶口密封，-4 ℃ 保存至分析。广口瓶使用前需用少量二氯甲烷冲洗。

三、样品中有机质分离及分析

3.1 实验流程

3.1.1 实验室准备

玻璃器皿：均需经过洗液洗涤，自来水、蒸馏水冲洗、干燥，再经过 450℃ 灼烧 4h。使用前经少许二氯甲烷冲洗 3 次。

有机试剂：实验中所用的二氯甲烷、正已烷、甲醇、丙酮等有机试剂均为分析纯并经过精馏纯化。

多环芳烃的标准物质：16 种 PAHs（萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并（a）蒽、屈、苯并（b）荧蒽、苯并（k）荧蒽、苯并（a）芘、茚并（1,2,3-cd）芘、二苯并（a,h）蒽、苯并（ghi）苝）混合标准溶液（SV 校正混合液#5，Pestek 公司生产），混合标样中 PAHs 的纯度≥98%，标明已达到或超过 US EPA 制定的 QC/QA 检验溶液标准。 多环芳烃的回收率指示物为 5 种氘代多环芳烃（萘-d8、二氢苊-d10、菲-d10、屈-d12 和苝-d12），内标为六甲基苯。

有机氯农药标准物质（US－1128）：二十一中有机氯农药（α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、七氯、艾氏剂、七氯环氧化物、γ-氯丹、α-硫丹、α-氯丹、狄氏剂、*p，p′*-DDE、异狄氏剂、β-硫丹、*p，p′*-DDD、*o，p′*-DDT，异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、*p，p′*-DDT、异狄氏剂酮、甲氧滴滴涕）组成的混合标样，购自美国 Accustandard 公司。有机氯农药的回收率指示物为 2，4，5，6－四氯间二甲苯(TCmX)和十氯联苯(PCB209)，内标为 PCNB。

硅胶：80—100 目，二氯甲烷索氏抽提 72h，60℃下烘干，使用前经 180℃ 活化 12h，加入 3%的蒸馏水去活化，用正已烷浸泡。

氧化铝：100-200 目，二氯甲烷索氏抽提 72h，60℃下烘干，使用前经 250℃ 活化 12h，分别进行 3%和 6%的蒸馏水去活化，用正已烷浸泡。

无水硫酸钠：分析纯，450℃灼烧 4h。

纯铜片：剪刀剪成 1～3mm^2 的小块，10%的稀盐酸清去表面氧化铜，用蒸

馏水涮洗，加入三次丙酮去水，再用二氯甲烷清洗 3 次。

层析柱 1：选内径为 10mm，长 30—35cm 的碱式滴定管作为层析柱。使用时下端充填少许抽提过的脱脂绵，依次加入 12ml 去活化后的硅胶（3%）、6ml 氧化铝（3%）和 1ml 无水硫酸钠，湿法装柱。

层析柱 2：内径为 20mm 玻璃柱，依次加入 15g 氧化铝（6%去活化）和 10g 硅胶（3%去活化）。

滤纸：用二氯甲烷索氏抽提 72h，干燥后备用。

3.1.2 有机质分离

滤膜：将采集大气中总悬浮物的滤膜用滤纸包裹，加入回收率指示物 5 种氘代多环芳烃（萘-d_8、二氢苊-d_{10}、菲-d_{10}、屈-d_{12}和芘-d_{12}）混合溶液 1000ng 和有机氯农药组分的回收率指示物 TCmX 和 PCB20920ng，经 150ml 的二氯甲烷索氏抽提 24 小时，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 5～10ml。

PUF：过程与滤膜一样。浓缩液经定量滤纸过滤，除去不溶微粒和石英纤维。滤液再浓缩，分 3 次加入 10～15ml 的正己烷，浓缩至约 1ml，转移至 5ml 细胞瓶中。把浓缩液加入已做好的硅胶-氧化铝层析柱上。用正已烷/二氯甲烷（7∶3，V/V，70ml）冲淋出多环芳烃和有机氯农药组分。将冲淋组分旋转蒸发至 0.5ml，转移至 2ml 样品瓶，高纯氮气吹至 0.2ml，加入 5μl、200μg/ml 的六甲基苯(作为内标，I.S.)，待分析。分析好多环芳烃后，在将样品过硫酸硅胶柱，净化得到有机氯农药。

3.1.3 仪器分析

多环芳烃的定量分析：PAHs 物的定性和定量分析由气相色谱－质谱联用仪(HP5890GC-HP5975A MSD)完成。载气为氦气，分离用毛细管柱为 HP-5（25mm×0.25mm i.d.×0.25μm 涂层）型。分析条件，检测器 290°C，进样口 290°C，60°C 起始（保持 2min），3/min°C 升到 290°C（保持 25min）。

有机氯农药的定量分析：OCPs 的定性和定量分析由气相色谱－质谱联用仪(HP5890GC-HP5975A MSD)完成。色谱柱为 CP-Sil 8 CB 毛细管柱（柱长 50m，内径 0.25mm，液膜厚度 0.25μm）。载气为高纯氦气，柱流量 1.0ml/min，进样量

为 1μl。不分流进样，检测器温度为 315°C；初始温度为 60°C，保持 1 分钟，再升温至 290°C，升温速率为 4°C/min，最后在 290°C 保留 20 分钟。分析过程中，回收率指示物（TCmX 与 PCB209）的回收率为 71 ± 9%， 80 ± 4%，所得数据均没有经回收率校正。

四、数据的质量保证和质量控制（QA/QC 检验）

本实验室的 PAHs 分析通过 QA/QC 检验，其 PAHs 在分离、测试中的回收率和标准偏差均在 US EPA 610 方法限定的值以内。实际分析中，在样品进行有机质抽提之前加入 5 种氘代多环芳烃（萘-d_8、二氢苊-d_{10}、菲-d_{10}、屈-d_{10}和苝-d_{12}）混合溶液和有机氯农药组分的回收率指示物 TCmX 和 PCB209。测试结果，5 种氘代多环芳烃回收率分别为：38.1 ± 4% 、78.1 ± 8%、92.6 ± 6%、88.8 ± 9%和 85.8 ± 7%，TCmX 和 PCB209 的回收率为 71 ± 9% 和 80 ± 4%。

由于萘回收率较低，二氢苊低于检测限，所以得到 14 种优先控制多环芳烃(苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并(b)荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1，2，3-ind]芘、二苯并[a，h]蒽和苯并[ghi]苝).

空白实验做了三项内容。一是溶剂质量，二是实验流程，三是采样过程。其中溶剂空白和试验流程都无检出所要测定的目标化合物；在采样过程的空白试验中，PUF、石英滤膜和 SPMD 按照采样过程所需步骤，从实验室到野外的路程中、在野外暴露在大气中时间长度以及在试验室中保留时间都与实际采样相同，结果为目标化合物低于检出限，显示实验过程和采样过程中产生的污染极其微量，不影响样品中 PAHs 组分的定量分析。

在采集大气中气态多环芳烃时，为了确认多环芳烃和有机氯农药是否已穿透吸附剂PUF，在保持流量相同的条件下，在采样PUF的下面串接另一个PUF，多环芳烃为后一个PUF除了菲的含量达到前一个的4%，其它化合物都小于1%，有机氯农药为故后一个PUF中除了HCH含量达到前一个的3%，其它化合物都小于1%，故采集的样品较好地代表了实际大气中有机氯农药的含量值。

第二节 多环芳烃的组成和分布特征

一、瓦里关大气中 PAHs 的分布特征

美国 EPA 公布的 16 种优控 PAHs 中，由于萘回收率较低，二氢苊低于检测限，所以得到 14 种优先控制多环芳烃(苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并(b)荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1，2，3-ind]芘、二苯并[a，h]蒽和苯并[ghi]苝(表 2-2 和图 2-2)。

瓦里关大气中 14 种优控 PAHs(包括气相和颗粒相)的浓度为 7.4～29.9 ng/m^3(平均 18.2 ng/m^3)。气相 PAHs 的浓度为 7.0～26.1 ng/m^3(平均 17.1 ng/m^3)，颗粒相 PAHs 的浓度为 0.3～7.8 ng/m^3 (平均 2.1ng/m^3)。气相中 PAHs 的总含量要高于颗粒相，占总 PAHs 的浓度的 67%～99%。

表 2-2 瓦里关大气中 14 种优控多环芳烃的含量(ng/m^3)

化合物	气相 (n=26)	颗粒相(n=26)
苊(Ace)	0.47~1.16(0.59)	n.d.~0.02(0.01)
芴(Flu)	2.11~11.1(6.05)	0.01~0.05(0.03)
菲(Phe)	3.72~14.71(8.60)	0.01~0.69(0.20)
蒽(Ant)	0.24~1.47(0.75)	n.d.~0.27(0.03)
荧蒽(Flur)	0.19~1.89(0.65)	0.01~1.96(0.44)
芘(Pyr)	0.13~0.76(0.31)	0.01~1.14(0.29)
苯并[a]蒽(BaA)	n.d.~0.06(0.02)	n.d.~0.27(0.08)
屈(Chy)	n.d.~2.78(0.21)	0.01~1.56(0.38)
苯并[b]荧蒽(BbF)	n.d.	n.d.~0.99(0.24)
苯并[k]荧蒽(BkF)	n.d.	n.d~0.25(0.01)
苯并[a]芘(Bap)	n.d.	n.d.~023(0.08)
茚并[1，2，3-ind]芘(Ind)	n.d.	n.d.~0.35(0.12)
二苯并[a，h]蒽(Dib)	n.d.	n.d~0.08(0.02)
苯并[ghi]苝(Bghip)	n.d.	n.d.~0.29(0.11)
总多环芳烃ΣPAH14	7.01~26.07(17.13)	0.28~7.85(2.10)

注：n.d. 为未检出； () 内为平均值

由表 2-2 可见，气相中 PAHs 是由分子量低、易挥发的低环化合物组成，其中菲占了 50.1%，其次为芴(35.3%)。除此之外，还有少量的苊、蒽、荧蒽等，5 环和 6 环 PAHs 含量均低于检测限。

颗粒相中 14 种优控 PAHs 均可检出，以分子量相对较大、不易挥发的 4，5，6 环化合物为主。其中 4 环化合物占颗粒相 PAHs 的 56.5%，5+6 环占 30.4%。含

量较高的化合物主要有荧蒽、屈、苝和苯并[b]荧蒽，分别占颗粒相总含量的21.0%、18.1%、13.6%和11.4%，颗粒相中还有少量的苯并[k]荧蒽、苯并[ghi]苝、

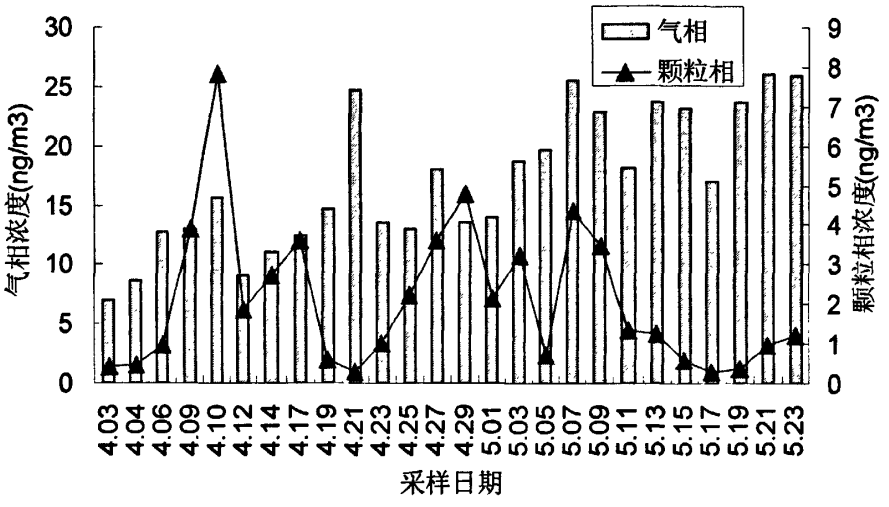


图2-2 大气中总多环芳烃在气相和颗粒相中的分布

苯并[a]苝等。

瓦里关大气中PAHs浓度与Eastern Mediterranean 大气中PAHs浓度相当(4.1～57.2 ng/m^3) (Tsapakis & Stephanou, 2005)，与世界其他偏远山区相比略偏高，如欧洲高山区域比利牛斯山（Pyrenees，采样点海拔2240m）总PAHs浓度2.7～3.7 ng/m3。阿尔卑斯山（Alps，采样点海拔2413m）总PAHs浓度2.9～3.9 ng/m^3(Ikonomou *et al.*, 2002)。苯并[a]苝由于具有强致癌性，国内外都有相对应的大气环境质量标准。瓦里关大气苯并[a]苝含量为n.d.～0.22ng/m^3 (平均0.07 ng/m^3)，与北极的Dunai地区大气中苯并[a]苝的浓度相当(平均0.05 ng/m^3)（Halsall *et al.*, 1998b)。

二、 PAHs 的气－粒分配

多环芳烃为半挥发性有机物，在空气中的存在形态主要与其本身的物理化学性质和环境温度等因素有关。随着化合物分子量的增大，其在大气中的主要存在形态逐渐由气态转变为颗粒态， 四环以下 PAHs 化合物因蒸气压较高，主要以气态的形式存在，五环、六环的 PAHs 属于难挥发性化合物，多数是以颗粒态的

形式存在 (李军 *et al.*, 2004; 毕新慧 *et al*，, 2004)。研究 PAHs 在大气中两相间的分配，对准确地评价其在环境中的迁移转化等行为和对人体健康的影响具有重要意义。多环芳烃在气－粒两相中的分配，可依下式描述：

$$\log Kp = m_r \log P^0_L + b_r \qquad (2\text{-}1)$$

式中，气－粒分配系数(Kp) 由公式：$Kp = (F / A)/TSP$ 得到， F 和 A 分别为多环芳烃在颗粒相(ng/m^3)和气相(ng/m^3)中的浓度，TSP 为总悬浮颗粒物浓度(μg /m^3)， P^0_L 为过冷饱和蒸汽压，斜率(m_r)和截距(b_r)为常数，其数值大小与有机物的种类和颗粒物的性质有关。

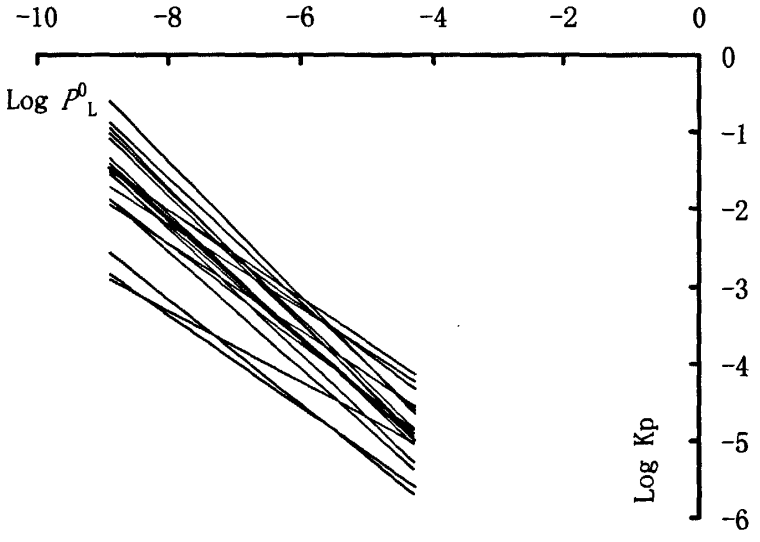


图 2-3 瓦里关样品 Log K_P 与 Log P_L^0 的关系

以两相均高于检测限的化合物作图，如图 2-3 所示：Log Kp 与 Log P_L^0 呈较好的相关性(R^2=0.67~ 0.92)， 斜率 m_r 均大于-1(-0.88~-0.46)。一般认为，气-粒间达到平衡时，其斜率等于或接近-1(Pankow & Bidleman, 1992)，但多数研究 PAHs 气-粒分配的斜率往往偏离-1。有部分学者认为(Goss & Schwarzenbach, 1998; Simcik *et al.*, 1998)，斜率偏离-1 也不能说明其分配没有达到平衡，如 Simcik (Simcik *et al.*, 1998)等认为，采样期间有新的污染源输入、温度降低、有机物在颗粒物上的不可逆吸附都可能导致斜率 m_r 偏离-1。在偏远地区， PAHs 的气相和颗粒相之间有足够时间达到平衡，但其气粒分配的斜率也偏离-1。 瓦里关是全球最高的大气本底基准监测站，远离排放源并且紫外线照射强烈，所以 PAHs 气-粒分配的斜率 m_r 大于-1 可能是由 PAHs 在颗粒物上的不可逆吸附或高原的紫

外线照射强烈从而加速颗粒相 PAHs 的降解等因素引起的。

第三节 有机氯农药的组成和分布特征

一、大气中有机氯农药的分布特征

瓦里关大气样品中，主要分析了 α-HCH、γ-HCH、六氯苯（HCB）、*o,p'*-DDT、*p, p'*-DDT、*p, p'*-DDE、顺式氯丹（CC）和反式氯丹（TC）。表 2-3 列出了采样期间有机氯农药的平均浓度值，由于多数样品颗粒相有机氯农药含量低于检测限，以下讨论浓度值为气相和颗粒相总和。瓦里关大气中有机氯农药含量与其它偏远地区相比较见表 2-4，总体上要低于中国的其它背景点，但是高于北极、南极(Halsall *et al.*, 1998a; Hung *et al.*, 2005; Iwata *et al.*, 1995; Jaward *et al.*, 2005; Kallenborn *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2006a; Shen *et al.*, 2004; Shen *et al.*, 2005; Yeo *et al.*, 2004)。

瓦里关大气中 α-HCH 的浓度范围为 10.7 ~106 pg/m^3（平均值 58.4 pg/m^3），γ-HCH 的浓度范围为 40.4 ~ 251 pg/m^3（平均值 139 pg/m^3）。与其它偏远地区相比， 瓦里关大气中 α-HCH 的残留水平与北极、南极相当，γ-HCH 浓度高于北极（平均值 26 pg/m^3）和南极（平均值 22 pg/m^3）(Hung *et al.*, 2005; Kallenborn *et al.*, 1998)。曾经广泛使用的工业 HCHs 是一种混合物，其中包括了 60–70%的 α-HCH，5–12%的 β−HCH，10–12%的 γ-HCH 和少量其它 HCH 的异构体。从 1970 年代中期以来，世界上大多数国家先后禁止工业 HCHs 的生产与使用后，纯 γ-HCH 即林丹取代了工业 HCH 仍在一些地区延续使用。林丹含有高于 90%的 γ-HCH。γ-HCH 是唯一具有杀虫活性的异构体。如果异构体间无相互转化，工业 HCHs 中 α-HCH/γ-HCH 在 3 到 7 之间，但周围环境如果有林丹的输入，比值则小于 3。瓦里关大气中 α-HCH/γ-HCH 为 0.48±0.27，与在北极观测的结果有显著差异，如北极的 Alert 地区 α-HCH/γ-HCH >6(Halsall *et al.*, 1998a)。造成比值不同的原因可能是由于林丹的使用，大量来自施用林丹地区的气团到达瓦里关造成了比值的偏低。

HCB 不仅是一种杀虫剂，而且也是一种工业生产的副产物。瓦里关大气中 HCB 浓度平均值为 38.4±19.1 pg/m^3，与北极大气 HCB 浓度值相近(Alert 55.6 pg/m^3， Tagish 55.1 pg/m^3， Dunai 54.7 pg/m^3)(Halsall *et al.*, 1998a)。

表 2-3 瓦里关大气中有机氯农药的含量 （pg/m^3）

采样日期	a-HCH	HCB	r-HCH	TC	CC	TC	CN	o, p′-DDT	p, p′-DDT	p, p′-DDE
Apr 02-03	36	40	140	4.7	5.1	1.3	1	1.1	0.4	1.4
Apr 04-05	46	46	230	12	12	3.3	1.2	6.3	0.7	2.5
Apr 06-07	50	33	62	34	32	11	1.6	10	1.3	5.3
Apr 08-09	21	7.3	120	41	57	24	1.6	12	6.1	9.1
Apr 10-11	22	28	97	5.4	4.9	3.5	0.6	0.4	0.3	3.6
Apr 12-13	31	50	250	31	39	10	2.1	4	0.8	5.1
Apr 14-15	41	35	140	18	21	5.9	1.7	4.7	1.1	4.3
Apr 16-17	42	36	180	7.5	6	2.1	3.1	18	8.5	2.4
Apr 18-19	34	51	240	15	13	4	4.6	41	8.2	n.d.
Apr 20-21	60	26	220	27	25	11	1	15	2.3	3.7
Apr 22-23	49	35	89	9	9.6	0.5	3.1	63	13	n.d.
Apr 24-25	83	52	130	20	20	23	4.4	28	14	7.5
Apr 26-27	74	47	180	36	22	22	3.3	38	10	12
Apr 28-29	62	18	70	30	40	2	2.9	5.2	9.5	6.8
Apr 30-May 01	50	21	50	19	21	5.8	1.1	9.7	1.1	3.3
May 02-03	11	7	40	31	37	9.8	1.4	14	1.2	4.8
May 04-05	54	53	150	9.6	12	3.4	0.3	6.9	0.8	1.4
May 06-07	78	3	160	37	48	23	6.3	89	24	23
May 08-09	99	71	110	6.1	19	5.2	1	13	1.4	2.3
May 10-11	55	32	86	24	31	9.2	0.9	14	1.2	4.9
May 12-13	89	58	150	10	12	0.6	0.7	10	0.7	2.5
May 14-15	92	9	160	33	31	12	0.4	26	1.3	5.7
May 16-17	79	59	78	8.2	7.8	2.9	0.4	8.7	1.1	2.5
May 18-19	87	57	160	7.2	9.5	2.6	0.7	7.9	0.9	2
May 20-21	110	59	170	6.9	6.4	14	0.5	12	0.7	14
May 22-23	67	66	170	9.3	11	2.8	1.5	13	4.7	3.7

DDT 是一种广泛使用的杀虫剂，主要用于控制农作物、果园的害虫以及防治痢疾等流行病。工业 DDT 中 *p,p′*-DDT 的含量大约是 *o,p′*-DDT 的 5 倍，而三氯杀螨醇(一种仍在使用的农药)则是 *o,p′*-DDT 的含量大约是 *p,p′*-DDT 的 6 倍。DDT 进入环境后会发生降解，在氧化环境下倾向于向 DDE 转化，而在还原环境容易向 DDD 转化。瓦里关大气中 *o,p′*-DDT 浓度平均值 17.9 ±20.3 pg/m^3，*p,p′*-DDT 浓度平均值 4.4±5.7 pg/m^3， *p,p′*-DDE 浓度平均值 5.1 ±4.8 pg/m^3。其 DDT 类化合物的浓度值要低于其在中国其它背景点的含量，如浙江临安背景点、海南尖峰岭背景点(Jaward *et al.*, 2005)。*o,p′*-DDT/ *p,p′*-DDT 的平均比值 6.62±4.21，显示了三氯杀螨醇的使用对瓦里关大气中 DDTs 含量的贡献不可忽视。*p,p′*-DDT/ *p, p′*-DDE 的平均比值0.29±0.26，表明了瓦里关没有新的工业DDT 的输入。

氯丹是一种广谱性有机氯杀虫剂，具触杀和胃毒活性。工业氯丹是由 140 多种化合物组成的混合物，主要成分有 *cis*-chlordane (CC) 8-13%，*trans*-chlordane (TC) 8-15%，*trans*-nonachlor 6-7%，以及 heptachlor，*cis*-nonachlor 等(Mattina et al.，1999)。瓦里关大气中 *cis*-chlordane，*trans*-chlordane，*trans*-nonachlor 以及 *cis*-nonachlor 的浓度值平均分别为：19 ± 12 pg/m^3， 22 ± 15 pg/m^3， 8.3 ± 7.5 pg/m^3 ，1.8 ± 1.5 pg/m^3 。高于北极，南极等偏远地区，与中国其它偏远地区大气中的浓度相当（见表 3-4）。反式氯丹（TC）比顺式氯丹(CC)更容易降解，当 TC/CC 小于工业生产的比值 1.56 (Bidleman *et al.*, 2002), 1.26 (Bailey *et al.*, 2000) 或 1.16 (Hung *et al.*, 2005)时，表明氯丹在大气中发生了降解。瓦里关大气中 TC/CC 的比值是 0.89 ± 0.18，与在北极观察的结果相近(0.60)(Bailey *et al.*, 2000)，说明了氯丹在大气长距离迁移的过程中发生了降解。

表 2-4 瓦里关与其它偏远地区大气中的有机氯农药（pg/m^3）

	Location		α-HCH	γ-HCH	HCB	*o*, *p*′-DDT	*p*, *p*′-DDT	*p*, *p*′-DDE	TC	CC
Mt Waliguan	36.3°N,	100.9°E	58.4	139	38.4	17.9	4.42	5.12	18.1	22.1
Kinngait[a], 1995	64.1°N,	76.3°W	71.2	9.38	63.4	0.41	0.29	0.49	0.5	0.89
Tagish[a], 1994	60.2°N,	134.1°W	78	13.2	55.1	0.65	0.22	0.71	0.66	1.3
Dunai[a], 1993	73.9°N,	124.5°E	40	9.83	54.7	0.18	0.14	0.36	0.4	0.96
Alert[b], 1994	82.5°N,	62.3°W	60.8	11.5	55.6	0.38	0.17	0.52	0.63	1.34
Signy Island[c]	60.7°S,	45.6°W	2.7	22		0.2	0.28	0.4	0.9	0.21
Mt Everest[d]	27.6°N,	86.5°E	19.2	7.7	8.9	5.1	3.7	5.1		
[e*]Jingyuetan[PAS]	43.9°N,	125.3°E			105.1	11.2	3.1	10.5	4.7	4.8
[e*]Lin'an[PAS]	30.2°N,	119.6°E			108.6	193.3	32.8	66.3	16.8	20.5
[e*]Xinghua Bay[PAS]	24.9°N,	118.6°E			44.2	109.0	57.6	32.0	3.8	3.9
[e*]Jianfengling[PAS]	18.6°N,	109.2°E			40.0	119.2	13.3	29.7	3.3	3.1
Lake Baikal region[f]			70-780	44-180	70-170		1.3-18	3-18	1.3-7.1	<1-5.8
Ansung[g]	36.9°N,	127.01°E	169	51			21	35	5	3.7
Hok Tsui[h]	20.2°N,	114.2°E	52	51		234	927	197	428	408
[i]North American[PAS]	10-82°N	53-125°E	1.5-170	5-400						
[j]North American[PAS]	10-82°N	53-125°E					0.12-360	0.14-378	0.07-46	0.63-32

[a]1993-1995 (Hung *et al.*, 2005)
[b]1992-1994 (Hasall *et al.*, 1998)
[c]1994-1995 (Kallenborn *et al.*, 1998)
[d]2002 (Zhu *et al.*, 2006)
[e]2004 (Jaward *et al.*, 2005)
[f]1992 (Iwata *et al.*, 1995)
[g]1999-2000 (Yeo *et al.*, 2004)
[h]2003-2004 (Li *et al.*, 2007)
[i]2000-2001 (Shen *et al.*, 2004)
[j]2000-2001 (Shen *et al.*, 2005)
PAS: passive air sample
*: China background/rural place

第四节 大气中多环芳烃和有机氯农药的长距离迁移

半挥发性有机物在大气中浓度的变化与温度的关系常用 Clausius – Clapeyron 公式来描述(Wania *et al.*, 1998)：

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + c \quad \ln P = m(1/T) + b, \tag{2-2}$$

式中 P 为大气中目标化合物的气体分压，ΔH 是相转变能（kJ/mol），R 是气体常数，T 为温度（K），c 为常数。通过标准气体定律与单位的换算，可把气体分压（P）与气体的浓度等同，即气体浓度的自然对数值将与温度的倒数线性相关。把大气中主要多环芳烃和有机氯农药的浓度值与温度的关系依据公式2-2做线性回归，结果列于表2-4。

表 2-4 由 C-C 方程得到的主要化合物的参数

化合物	斜率	截距	R^2
Ace	440.57	-1.01	0.05
Flu	-3737	15	0.11
Phe	-3346	14	0.29*
Ant	-5732	20	0.4*
Flur	-368	1.1	0.06
Pyr	-1611	4.8	0.01
BaA	51.9	-4.1	0.01
Chy	-3235	9.2	0.04
α-HCH	-3991	18	0.17*
γ-HCH	-2145	17	0.05
TC	-6758	28	0.07
p, *p*′-DDT	-6369	23	0.08

*：显著相关

不同化合物与温度的相关性的差异不仅反映其季节变化特征，也可指示该化合物的可能来源。研究认为，在 Clausius–Clapeyron 公式中，相关系数高、斜率较陡的化合物在大气中的浓度是由采样点周围地表挥发的大小所决定；相反，那些比较平缓，特别是相关性差、甚至显示出正相关关系的化合物则主要受长距离迁移来的大气中污染物含量高低的控制(Wania *et al.*, 1998)。

由于 PAHs 的半衰期比较短，并且有较强的日变化，PAHs 浓度与温度的关

系比 OCPs 更复杂。表 2-5 可见，仅菲、蒽和 α-HCH 与温度有显著性相关，表明在瓦里关，温度的变化对大气中 PAHs、OCPs 的浓度影响较小，而其他化合物与温度无相关性，其 R^2<0.06，显示瓦里关大气中气相 PAHs 和有机氯农药的浓度主要受大气长距离迁移的控制。

为了研究大气中PAHs、OCPs的浓度与大气长距离迁移的关系，作为一种直观了解大气中气团或粒子运动轨迹的方法，气流轨迹模式在大气化学观测资料分析中得到非常广泛的应用。利用美国海洋与大气研究中心(NOAA)空气资源实验室(ARL)开发的混合型单粒子拉格朗日综合轨迹模式(HYSPLIT) 计算了每个样品采集时间段的后推气流轨迹。由于PAHs的半衰期比较短，采集了后推三天的气流轨迹，结果表明，采样期间，气流主要来自南部、西北和西南方向，较高的日平均浓度多与来自西北方向的气流，可能与来自新疆北部人类活动聚集区的气团有关，其中尤以4月21日和5月6号较为典型。而4月3日和12日较低的日平均浓度，则可能与来自瓦里关西部及西南部荒漠高原的气流相关联（图2-4）。

由于有机氯农药在环境中滞留时间长，不易降解并且没有自然源(来源相对单一)，大气气团到达采样观测点前所经过区域的污染状况对所观测的值影响比 PAHs 大。瓦里关是周围无点源污染的大气背景站，可以显著反映不同来源气团所表现出的不同污染特征。计算每个样品采集时间段后推五天的后向气流轨迹，设置3个海拔高度：3850m，4000m和4500m。根据气团的来源地与方向不同可以把气团分为三种轨迹类型：S类型、N类型和W类型（图2-5）。气团的轨迹类型与γ-HCH， HCB 、DDT (*o,p′*-DDT+*p,p′*-DDT)等化合物浓度随时间的变化有很好的对应关系（图2-6）。

S类型，气团起源于印度并经过中国西部，在化合物特征上表现为高浓度的γ-HCH 、HCB和低浓度的DDT，其浓度平均值分别为238， 48.4 和5.87 pg/m^3（表2-5）。印度是一个农业大国，每年需要施用大量的工业HCHs用于农业，到80年代末，每年使用的工业HCH最高达5700吨(Li *et al.*, 1998)。虽然1990年开始印度政府逐渐禁止了工业HCHs的使用，各环境介质中仍然残留着大量的HCHs，工业HCH中α-HCH含量高于γ-HCH，S类型中高浓度的γ-HCH表明瓦里关附近地区林丹（γ-HCH>90%）的大量使用。

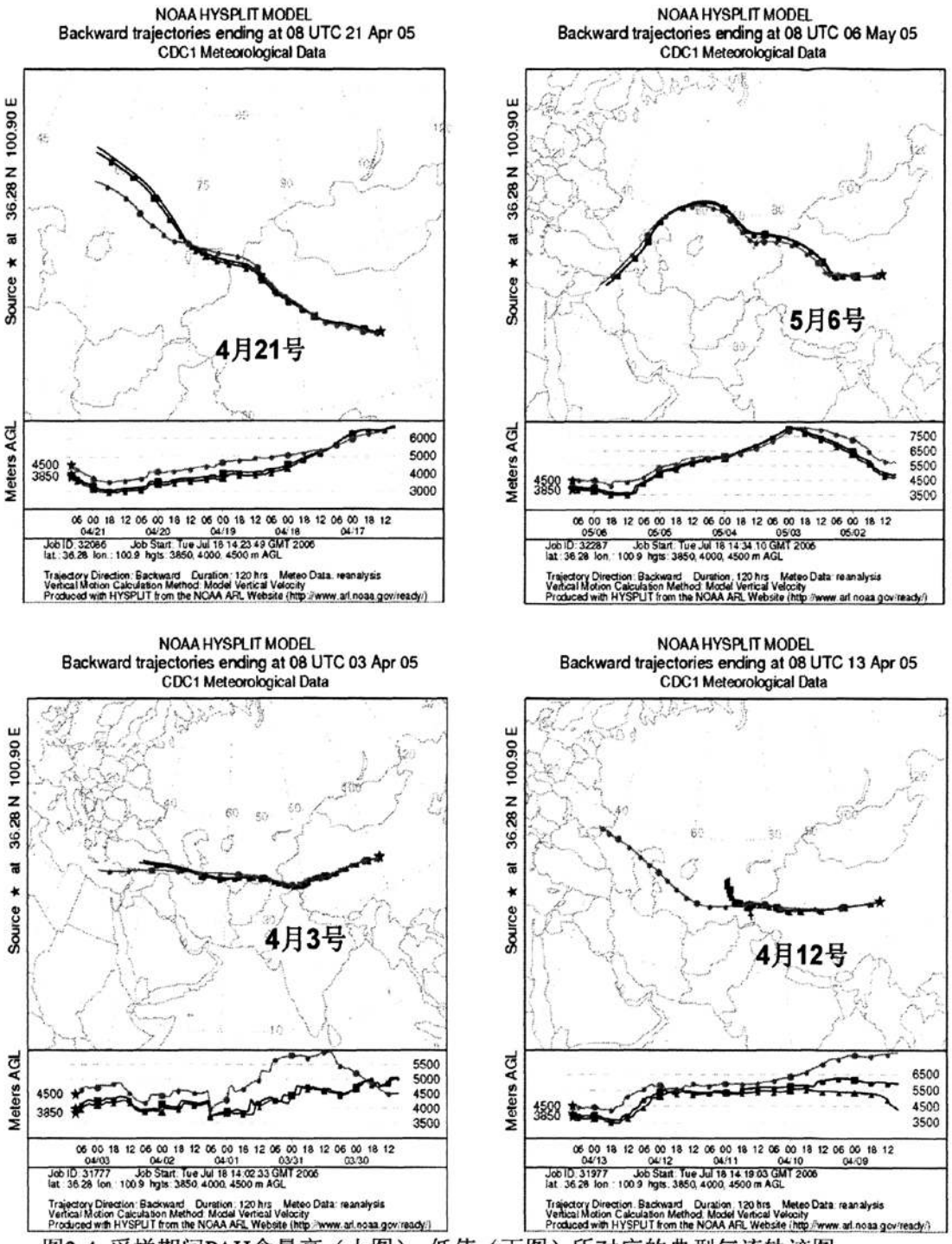


图2-4 采样期间PAH含量高（上图）、低值（下图）所对应的典型气流轨迹图

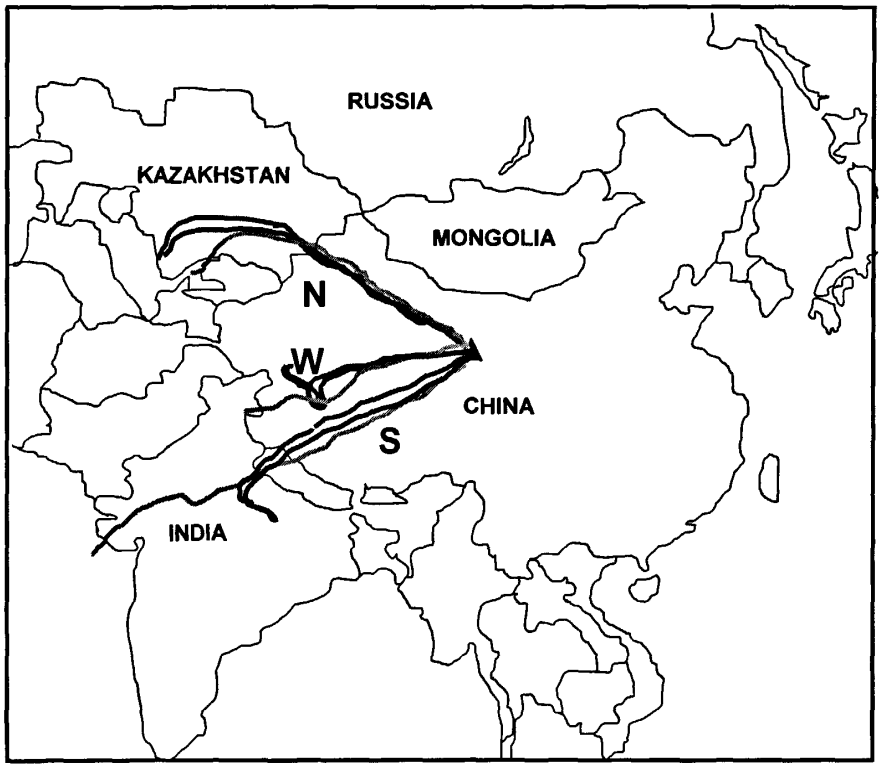


图2-5 采样期间三种气流轨迹类型

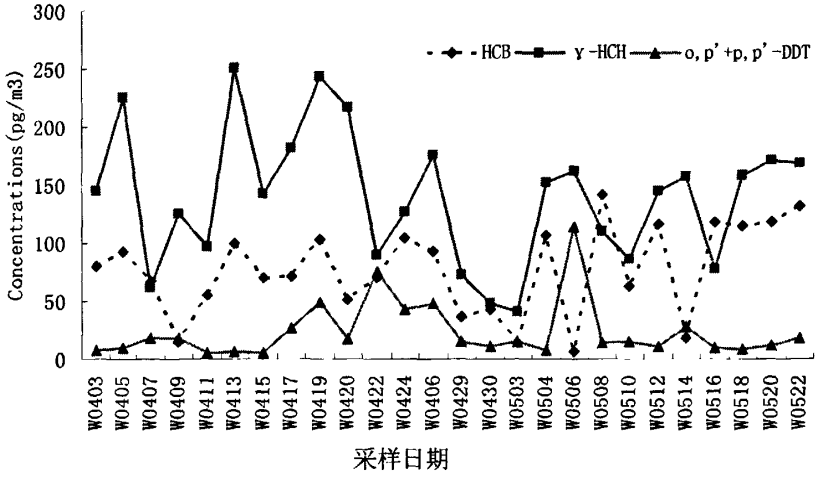


图 2-6 采样期间 γ-HCH， HCB 和 DDT (*o*，*p*′-DDT+*p*，*p*′-DDT) 的浓度变化与时间的关系

表 2-5 不同气流轨迹类型对应的化合物浓度(pg/m^3)

气团分类	样品数	γ-HCH	HCB	DDT
W 型	6	97.8	21.3	15.1
S 型	2	238	48.4	5.87
N 型	9	146	38.3	42.5

N 类型，气团来源欧洲并经过前苏联和中国西北部，在化合物特征上表现为高浓度的 DDT 和较高浓度的 HCB、γ-HCH，其浓度平均值分别为 42.5，38.3 和 146 pgm^{-3}。据报道，前苏联 90 年代初仍在生产 DDT，并且气团经过了 DDT 的生产地，如前苏联 Samara 城市，使得气团到达瓦里关后仍然含有高浓度的 DDT。

W 类型，气团来源于中国西部并在西部上空徘徊，化合物特征上表现为低浓度的 γ-HCH 和 HCB，其浓度值分别为 97.8 和 21.3 pg/m^3。西部的青南高原和荒漠的柴达木盆地的干净空气是此类型 γ-HCH 和 HCB 浓度低的重要因素。

第五节 小节

通过对瓦里关大气中PAHs和OCPs的观测和分析，等到如下结论：与北极、南极等偏远地区相比较，瓦里关大气中的PAHs和OCPs浓度值略显偏高，但低于中国的其它背景点，比如浙江临安、海南尖峰岭站点。PAHs、OCPs浓度和温度的低相关性，表明了瓦里关大气中污染物的浓度可能受大气长距离迁移的影响。根据气团的来源地与方向不同可以把气团分为三种轨迹类型，气团的轨迹类型与化合物浓度变化有较好的对应关系，尤其是高浓度的DDTs与来自哈萨克斯坦的气团相对应，而高浓度的γ-HCH则与来自印度的气团相对应。瓦里关是个研究污染物长距离迁移的一个理想站点。

参考文献

Bailey, R., Barrie, L.A., Halsall, C.J., Fellin, P., Muir, D.C.G., (2000) Atmospheric organochlorine pesticides in the western Canadian Arctic: Evidence of transpacific transport. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D9), 11805-11811.

Bidleman, T.F., Jantunen, L.M.M., Helm, P.A., Brorstrom-Lunden, E., Juntto, S., (2002) Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in arctic air. *Environmental Science & Technology*, 36(4), 539-544.

Cotham, W.E., Bidleman, T.F., (1995) Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons And Polychlorinated-Biphenyls In Air At An Urban And A Rural Site Near Lake-Michigan. *Environmental Science & Technology*, 29(11), 2782-2789.

Goss, K.U., Schwarzenbach, R.P., (1998) Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. *Environmental Science & Technology*, 32(14), 2025-2032.

Halsall, C.J., Bailey, R., Stern, G.A., Barrie, L.A., Fellin, P., Muir, D.C.G., Rosenberg, B., Rovinsky, F.Y., Kononov, E.Y., Pastukhov, B., (1998a) Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere. *Environmental Pollution*, 102(1), 51-62.

Halsall, C.J., Barrie, L.A., Fellin, P., Muir, D.C.G., Billeck, B.N., Lockhart, L., Rovinsky, F.Y., Kononov, E.Y., Pastukhov, B., (1998b) Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic atmosphere (vol 31, pg 3593, 1997). *Environmental Science & Technology*, 32(16), 2480-2480.

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., (2005) 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. *Science Of The Total Environment*, 342(1-3), 119-144.

Ikonomou, M.G., Rayne, S., Fischer, M., Fernandez, M.P., Cretney, W., (2002) Occurrence and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from coastal British Columbia, Canada. *Chemosphere*, 46(5), 649-663.

Iwata, H., Tanabe, S., Ueda, K., Tatsukawa, R., (1995) Persistent Organochlorine Residues in Air, Water, Sediments, and Soils from the Lake Baikal Region, Russia. *Environ. Sci. Technol.*, 29(3), 792-801.

Jaward, T.M., Zhang, G., Nam, J.J., Sweetman, A.J., Obbard, J.P., Kobara, Y., Jones, K.C., (2005) Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environmental Science & Technology*, 39(22), 8638-8645.

Kallenborn, R., Oehme, M., Wynn-Williams, D.D., Schlabach, M., Harris, J., (1998) Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica. *Science Of The Total Environment*, 220(2-3), 167-180.

Li, J., Zhang, G., Guo, L., Xu, W., Li, X., Lee, C.S.L., Ding, A.-J., Wang, T., (2007) Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: regional sources and long-range atmospheric transport. *Atmospheric Environment (Accepted)*.

Li, J., Zhu, T., Wang, F., Qiu, X.H., Lin, W.L., (2006a) Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 63(1), 33-41.

Li, Y.F., Bidleman, T.F., Barrie, L.A., McConnell, L.L., (1998) Global hexachlorocyclohexane use trends and their impact on the arctic atmospheric environment. *Geophysical Research Letters*, 25(1), 39-41.

Li, Y.F., Zhulidov, A.V., Robarts, R.D., Korotova, L.G., Zhulidov, D.A., Yurtovaya, T.Y., Ge, L.P., (2006b) Dichlorodiphenyltrichloroethane usage in the Former Soviet Union. *Science Of The Total Environment*, 357(1-3), 138-145.

Pankow, J.F., Bidleman, T.F., (1992) Interdependence Of The Slopes And Intercepts From Log Log Correlations Of Measured Gas Particle Partitioning And Vapor-Pressure .1. Theory And Analysis Of Available Data. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*, 26(6), 1071-1080.

Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., (2004) Hexachlorocyclohexanes in the North American atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 965-975.

Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., (2005) Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environmental Science & Technology*, 39(2), 409-420.

Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H.X., Eisenreich, S.J., (1998) Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: States of equilibrium. *Environmental Science & Technology*, 32(2), 251-257.

Tsapakis, M., Stephanou, E.G., (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of the Eastern Mediterranean. *Environmental Science &*

Technology, 39(17), 6584-6590.

Wania, F., Haugen, J.E., Lei, Y.D., Mackay, D., (1998) Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 32(8), 1013-1021.

Yeo, H.-G., Choi, M., Sunwoo, Y., (2004) Seasonal variations in atmospheric concentrations of organochlorine pesticides in urban and rural areas of Korea. *Atmospheric Environment*, 38(28), 4779-4788.

李军, 张干, 祁士华, (2004) 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素. *环境科学进展*, 25(3), 7～13.

毕新慧，盛国英，谭吉华，唐小玲，傅家漠, (2004) 多环芳烃(PAHs)在大气中的相分布. *环境科学学报*, 24(1), 101～106.

第三章 青岛大气中有机氯农药的组成和分布

第一节 样品的采集和分析

一、区域背景

青岛位于山东半岛南端（北纬35°35'－37°09'，东经119°30'－121°00'）、黄海之滨，是中国重要的经济中心城市、沿海开放城市，是闻名中外的风景旅游胜地，全市人口706万，面积10654平方公里。下设市南、市北、四方、李沧、城阳、崂山、黄岛七个区和平度、莱西、即墨、胶南、胶州五个县级市。全市海岸线（含所属海岛岸线）总长为870公里，其中大陆岸线730公里，占山东省岸线的1/4。海岸曲折，岬湾相间。

青岛地处北温带季风区域，属温带季风气候。市区由于海洋环境的直接调节，受来自洋面上的东南季风及海流、水团的影响，故具有显著的海洋性气候特点。空气湿润，温度适中，四季分明。春季气温回升缓慢，较内陆迟1个月；夏季湿热多雨，但无酷暑；秋季天高气爽，降水少；冬季风大温低，持续时间较长，但无严寒。年平均降雨量775.6毫米，年平均气温12.2℃，夏季平均气温23℃。最热的8月份，平均气温25℃; 最冷的1月份，平均气温1.3℃。无霜期平均每年251天。全市耕地738万亩，林地186万亩，是全国重要的粮、棉、油料、水果、蚕丝、畜禽生产基地。

春季期间，青岛盛行西北风，而青岛正处于沙尘暴下风向，是沙尘暴向太平洋输出的一个重要出口。青岛地区沙尘天气的出现与高空大气环流形势密切相关。在500hPa高空环流形势图上，亚洲东部沿海地区是一稳定的深槽区，亚洲西部是一个稳定的高压脊，中国北方正处于脊前槽后的西北气流下，这股强劲的西北气流将俄罗斯新地岛附近的寒冷空气源源不断地向东南方向输送，这也是中国北方出现沙尘天气时典型的高空环流形势。地面形势则一般是蒙古气旋形成后东移，其南部的冷锋携带大量冷空气入侵中国北方，引起地面大风，导致沙尘天气的出现。大多数影响青岛的沙尘天气移动路径大体有三个方向:偏北路径、西北路径、偏西路径，而影响青岛天气的主要是是西北路径的沙尘天气。偏北路径

是沙尘从蒙古国爆发后，经科尔沁沙地，过辽东半岛，最后影响青岛地区;西北路径是沙尘天气从蒙古国或内蒙西部沙漠起源，东移经黄土高原加强后到青岛;偏西路径是沙尘经新疆、甘肃、华北南部到达青岛。

二、采样时间与地点

大流量采样仪器安装在中国海洋大学校园内八关山 (120°20'E. 36°3'N)，海拔高度约 77m。该采样点东临黄海，南面胶州湾，视野开阔，人为影响少（图 3-1）。采样时间从从 2005 年 4 月开始，到 2006 年 3 月份结束。2005 年 4 月 19 号～5 月 21 号，每两天采集一次样品。2005 年 5 月 30 日～2006 年 3 月份，每周采集一次样品，采样时间为 24 小时，控制流速为 0.2m^3/min, 共采集了 60 个气溶胶和 60 个 PUF 样品。样品采集时间段的气候条件如表 3-1。

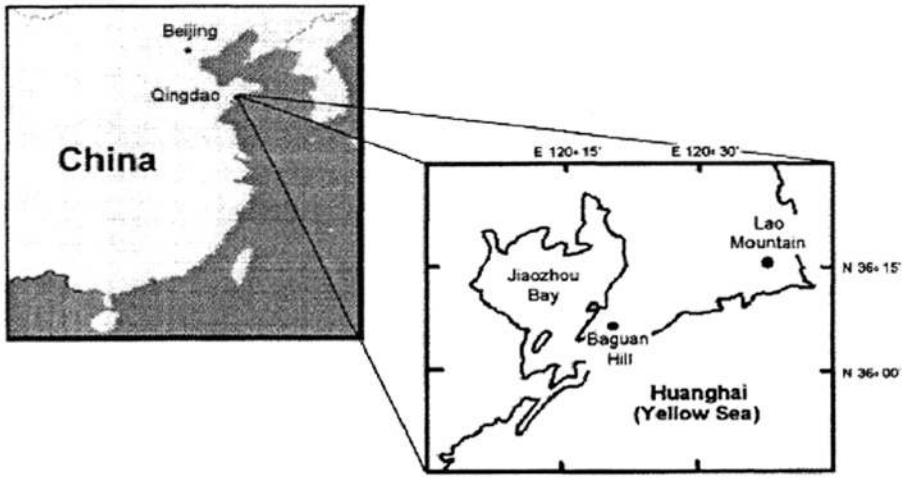


图3-1 青岛采样点位置图

三、实验流程及分析

3.1 仪器分析

定量分析：采用 HP6890 气相色谱(GC)仪，配以 ^{63}Ni 电子捕获检测器(ECD)。色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱（柱长 30m,内径 0.25mm，液膜厚度 0.25μm；美国

表 3-1 采样期间的气候条件（温度 °C）

样品编号	日期	最低温度	最高温度	平均温度	风速	风向（6:00）	风向（18:00）
样品 1	4.19	6	14	10	5 到 6 级	南风转北风	北风
样品 2	4.20	8	17	12.5	5～6	北风转南风	北风转南风
样品 3	4.21	7	17	12	5～6	西北风	北风转南风
样品 4	4.24	11	17	14	4～5～6	南风转北风	北风转南风
样品 5	4.25	9	19	14	4～5	南风	南风
样品 6	4.27	12	18	15	3～4～5～6	南风	南风
样品 7	4.28	18	25	21.5	4～5	南风	北到东北转南风
样品 8	4.29	9	19	14	4～5	南风	南风
样品 9	5.1	12	17	14.5	5～6	北风转南风	北风转南风
样品 10	5.4	12	18	15	4～5～6	南风	南风转北风
样品 11	5.5	11	15	13	5～6	南风转北风	北风转南风
样品 12	5.7	11	21	16	4～5	南风	南风转北风
样品 13	5.9	13	21	17	4～5	南风转北风	北风转南风
样品 14	5.11	11	18	14.5	4～5	南风转北风	北风转南风
样品 16	5.13	11	16	13.5	4～5	南风	东南风
样品 17	5.17	10	14	12	5～6～7	东南风转北到东北	北风转南风
样品 18	5.19	14	24	19	3～4	北风转南风	南风
样品 19	5.21	15	21	18	4～5	南风	南风转北风
样品 20	5.30	16	21	18.5	4～5～6	南风	南风
样品 21	6.7	17	22	19.5	4～5～6	南风	南风
样品 22	6.14	20	26	23	4～5	南风	南风
样品 23	6.21	20	27	23.5	4～5	北风转南风	南风
样品 24	6.29	21	26	23.5	4～5	南转东南	南风

样品编号	日期	最低温度	最高温度	平均温度	风速	风向（6:00）	风向（18:00）
样品 25	7.6	24	31	27.5	3～4	南风	南风
样品 26	7.12	23	28	25.5	4～5	南风	南风
样品 27	7.21	23	29	26	4～5	南转东南	南风
样品 29	8.6	23	28	25.5	4～5～6	东南转南风	
样品 30	8.13	25	30	27.5	4～5	南风	南风
样品 31	8.19	19	25	22	4～5	北风	北风
样品 32	8.29	22	27	24.5	4～5	南风	南风
样品 33	9.3	18	25	21.5	4～5	北风	北转东北
样品 34	9.9	20	28	24	4～5	南风	南风
样品 35	9.15	20	26	23	3～4	南风	南风
样品 36	9.24	16	25	20.5	3～4	北风转南风	北风
样品 37	9.27	19	23	21	3～4	东南风	南风
样品 38	10.8	13	21	17	4～5	北风	北风转南风
样品 39	10.11	16	22	19	3～4	南风	南风
样品 41	10.25	14	21	17.5	3～4	南风	南风
样品 42	11.1	12	20	16	4～5	南转西南风	南风
样品 43	11.8	8	11	9.5	3～4	北风转南风	南风
样品 44	11.15	5	13	9	3～4～5	北风	北风
样品 45	11.22	3	11	7	3～4	北风	南风转北风
样品 46	11.29	2	11	6.5	4～5	南风	西南风转西北风
样品 47	12.6	-4	5	0.5	4～5	北风	北风
样品 48	12.13	-5	1	-2	5～6	北风	北风
样品 49	12.2	-3	2	-0.5	3～4～6	北风	北风
样品 51	1.3	-5	1	-2	4～5～6.7	东南转东北	东转东北风
样品 52	1.11	3	7	5	4～5	南转东南	东南

样品编号	日期	最低温度	最高温度	平均温度	风速	风向（6:00）	风向（18:00）
样品 54	1.24	-1	6	2.5	3～4	南风转北风	
样品 55	2.2	-4	2	-1	3.4～7.8	南风 3.4 转北风 7.8	北转东北 6.7
样品 56	2.9	-6	2	-2	3～4	北风转南风	南风
样品 57	2.14	3	7	5	3～4	北风	北风
样品 58	2.21	-3	7	2	4～5～6	南风转北风	北风
样品 59	2.28	-2	2	0	3～4～5	北风	北风
样品 60	3.7	4	11	7.5	3～4	南转东南	南风

HP Co Ltd 产品,前接 2 m 预柱)。载气为高纯氦气，柱流量 1.0ml/min，进样量为 1μl。不分流进样，检测器温度为 315°C；初始温度为 100°C，保持 1 分钟，再升温至 290°C，升温速率为 4°C/min，最后在 290°C 保留 20 分钟。色谱数据以 Agilent 色谱工作站处理，化合物的定量采用 6 点校正曲线和内标法进行。分析过程中，回收率指示物（TCMX 与 PCB209）的回收率为 73%~106%，所得数据未经回收率校正。有机氯农药的 GC-ECD 分析和方法检测限等，参阅文献(林峥 *et al.*, 1999)。样品中有机氯农药分析的实验流程见第二章。

四、数据的质量保证和质量控制（QA/QC）

1) 每个样品在索氏抽提前加入回收率指示物TCmX和PCB209。回收率平均值为87%，范围为73%～106%。所有样品没有回收率校正。
2) 每批样品（12个左右）加分析一个方法空白样。空白样品中目标化合物都低于仪器检出限。
3) 每批样品(12个左右)分析了一个平行样，以确认测试结果的再现性。，多数化合物的相对偏差小于25%，符合要求。总的数据质量可靠。

第二节 大气中有机氯农药的组成和分布特征

一、大气中有机氯农药的分布

有机氯农药在颗粒相中的浓度占总有机氯农药浓度（气相＋颗粒相）的平均比值如下：α-HCH: 1.5%， HCB：5.82%，γ-HCH: 2.29%， TC：6.72%，CC：2.91%， *p-p′*-DDE： 9.24%， *o-p′*-DDT： 20.15%，*p-p′*-DDT：15.28%。由于颗粒相含量相对较低，以下讨论的浓度值为气相和颗粒相的总和。

青岛大气中 α-HCH、γ-HCH、HCB、TC、CC、HEP、*o,p′*-DDT、*p,p′*-DDT 和 *p,p′*-DDE 的浓度平均值分别为 77.3 ± 41 pg/m^3, 289 ± 236 pg/m^3, 220 ± 186 pg/m^3， 91.2 ± 105 pg/m^3, 398 ± 312 pg/m^3， 31.2 ± 18. 9 pg/m^3， 80.6 ± 62.4 pg/m^3， 54.6 ± 49.2pg/m^3 和 59.5 ± 44 pg/m^3 （表 3-2）。有机氯农药含量与其它城市相比较见表 3-3(Alegria *et al.*, 2006; Alegria *et al.*, 2000; Harrad & Mao, 2004; Jantunen *et al.*, 2000; Lammel *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2007; Murayama *et al.*, 2003;

Qiu *et al.*, 2004; Rajendran *et al.*, 1999; Wu *et al.*, 2005; Wurl & Obbard, 2005; Yeo *et al.*, 2004)。青岛大气中的有机氯农药浓度值要远低广州、天津等城市。与其它国家相比较，α-HCH 浓度值低于周边国家如日本、韩国，但是高于英国的 Birmingham 和美国的 Belize。而 γ-HCH 和氯丹的浓度值则普遍高于其它国家。DDT 相关化合物浓度低于墨西哥、美国等国家，略高于韩国。

表 3-2 青岛大气中有机氯农药的浓度（pg/m^3）

	气相			颗粒相			总和	
pg/m3	平均值	最低值	最高值	平均值	最低值	最高值	平均值	方差
α-HCH	77	14	206	1	0	8	78	41
γ-HCH	209	0	907	11	0	119	220	184
HCB	287	13	911	2	0	7	289	236
TC	88	7	599	3	0	20	91	105
CC	391	85	1413	8	0	37	398	281
HEP	33	0	213	0	0	0	32	19
o,p′-DDT	71	0	402	13	0	214	81	62
p,p′-DDT	45	6	170	9	0	195	54	49
p,p′-DDE	55	9	186	4	0	35	60	44

表 3-3 青岛与其它城市大气中有机氯农药的浓度值（pg/m^3）

Location	α-HCH	γ-HCH	HCB	TC	CC	HEP	*o,p′*-DDT	*p,p′*-DDT	*p,p′*-DDE
Qingdao (this study)	77.3	289	220	91.2	419.1	33.4	71.4	44.8	55.4
[a]Tianjing	3-4203	44-565						244-2100	65-715
[b]Taihu lake	76	46	47			53	767	124	212
[c]Qingdao	155	85	140	5	23.6	76.3	19.8		42.7
[d]Urban, Guangzhou	139	527		929	1442		952	789	233
[d]Urban, Hong Kong	46	51		389	380		191	358	54
[e]Seoul, Korea	233	38.7		1.9	2.3	1.2		24.5	8.6
[f]Japan	92	32		78	64				
[g]Alabama	⩾92	50±26		47±33	25±19		0.2-10.5	0.36-1.4	10±22
[h]Chipas, Mexico	27	76		56	42	57	120	395	59
[i]Belize, America		63		34	32		145	556	458
[j]India	530-27400	380-8170					0-150	60-1020	400-5790
[k]Birmingham	29	449						3.1	8.4

[a]Wu et al ,2005
[b]2002 (Qiu *et al*, 2004)
[c]2003 (Lammel *et al*, 2006)
[d]2003 (Li *et al*, 2007)
[e]1999-2000 (Yeo *et al*, 2004)
[f]1999-2001 (Murayama *et al*, 2003)
[g]1996-1997 (Jantunen et al, 2000)
[h]2000-2001 (Alegria *et al*, 2006)
[i]1995-1996 (Alegria *et al*, 2000)
[j]1993-1994 (Rajendran *et al*, 1999)
[k]1999-2000 (Harrad *et al*, 20

二、大气中有机氯农药的季节性变化

从 1989 年到 2002 年，青岛的月平均温度见表 3-4(Guo *et al.*, 2003)，根据温度变化和暖气供应时间，四季如下划分：春季：4-5 月，夏季：6-8 月，秋季：9-10 月，冬季：11-3 月。

表 3-4 1989 年～2002 年青岛的月平均温度(℃)。

月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
温度（℃）	-1.2	0.1	4.5	10.2	15.7	20.2	23.9	25.1	21.4	15.9	8.8	2

从图 3-4 可以看出，沙尘暴期间采集的样品中有机氯农药的浓度水平远高于其它时间段采集的样品中有机氯农药的浓度（除了 HCB），青岛大气中大部分机氯农药的浓度关系是：沙尘暴时期>夏季－秋季>春季－冬季（图 3-4）。

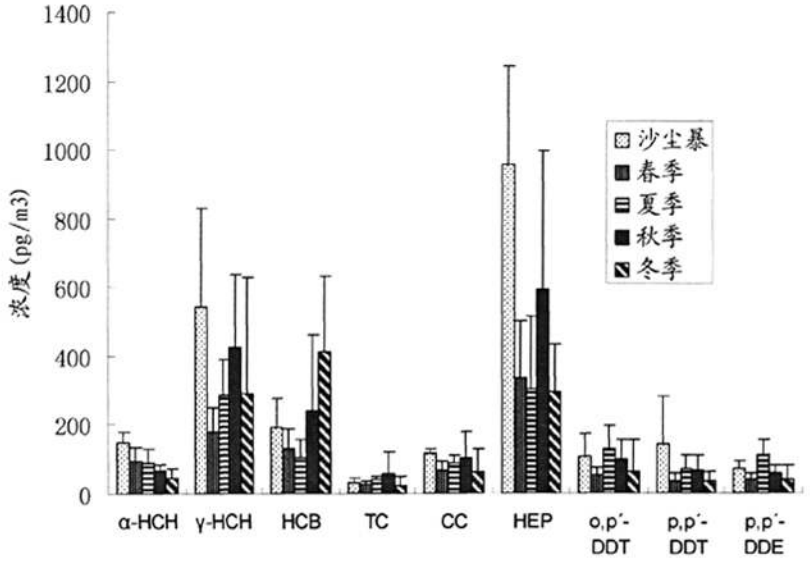


图 3-4 各季节有机氯农药的浓度值（pg/m^3）

2.1 HCH

青岛大气中 α-HCH 浓度的季节变化如图 3-5 所示。α-HCH 浓度在冬季为最低值，这可能是由于冬季温度低而引起的，其它季节没有明显的浓度变化。α-HCH 的主要来源是工业 HCH 使用，工业 HCH 中含有 65%～70%的 α-HCH。发达国家早于 20 世纪 70 年代就已经停止了工业 HCH 的生产和使用，亚洲的农药大国中国和印度也分别于 1983 和 1989 年全面禁止了此种农药的生产和使用。与周边

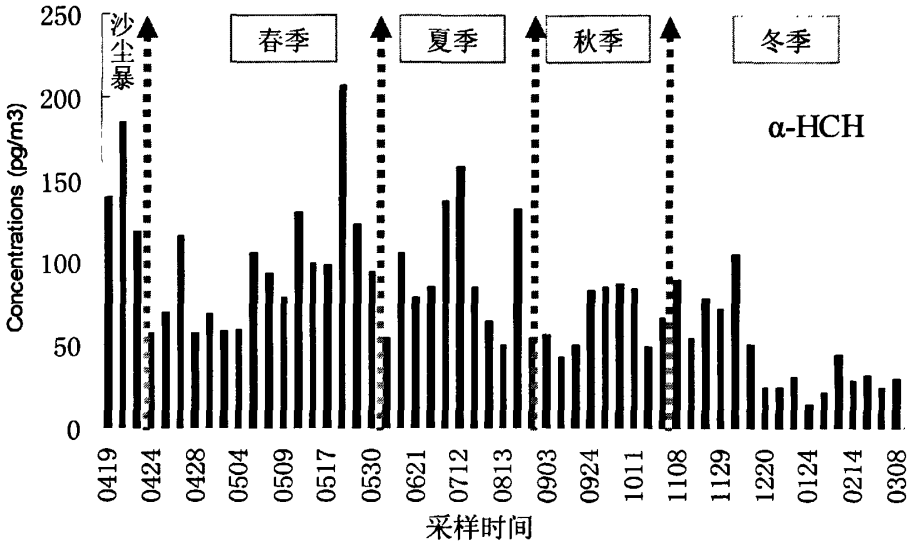


图 3-5 青岛大气中 α-HCH 浓度的季节变化

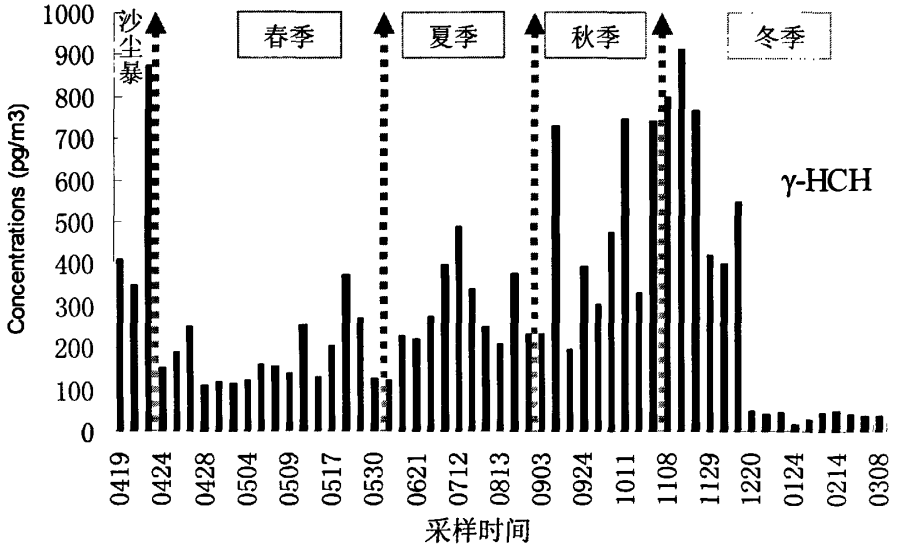


图 3-6 青岛大气中 γ-HCH 浓度的季节性变化

国家（韩国、日本和印度）相比，α-HCH 的浓度值明显偏低(Murayama *et al.*, 2003; Rajendran *et al.*, 1999; Yeo *et al.*, 2004)。因此，青岛大气中的 α-HCH 可能主要来源于以前所施用的工业六六六残留的再次挥发。γ-HCH 浓度的季节变化如图 3-6，

10 月～11 月 γ-HCH 浓度达到最高值,冬季浓度为最低值。γ-HCH 是林丹的主要组成成分，约占了林丹总量的 97%。区分环境中的 HCH 是来源于工业六六六，

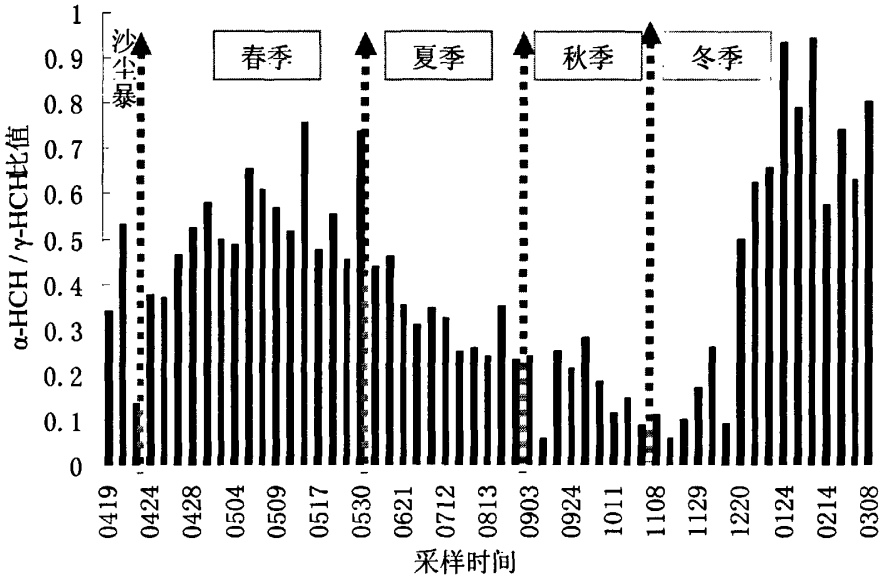


图 3-7 青岛大气中 α-HCH/γ-HCH 的季节性变化

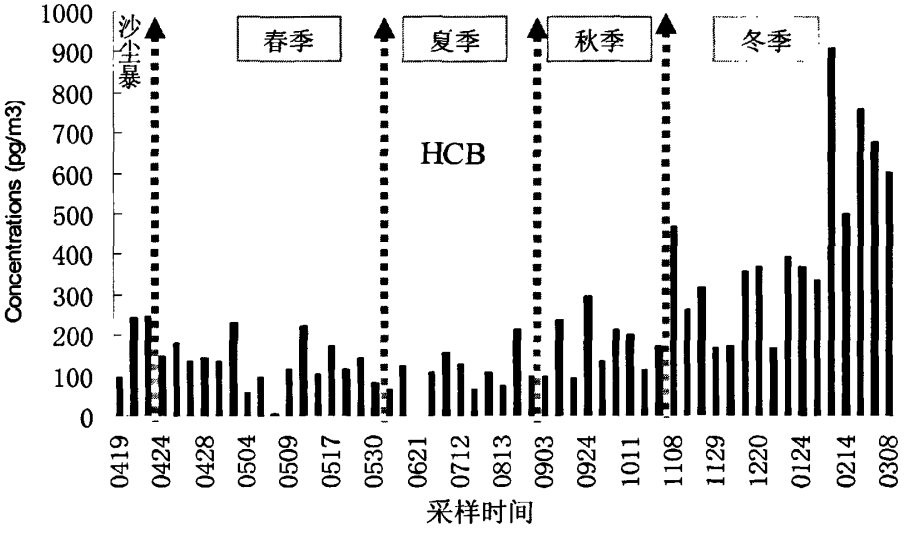


图 3-8 青岛大气中 HCB 浓度的季节性变化

还是来源于林丹，可以用 α-HCH 与 γ-HCH 的比值大小。如果 α-HCH/γ-HCH 大于 3，一般认为来源于工业六六六的使用或残留；如果 α-HCH/γ-HCH 小于 1，则认为林丹的使用。图 3-7 显示了 α-HCH/γ-HCH 的季节变化，α-HCH/γ-HCH 在 0.06～0.95 之间，说明青岛大气中的 γ-HCH 主要来源于林丹的使用。其比值在夏季小于冬季。

2.2 六氯苯（HCB）

HCB 浓度季节变化与其它有机氯农药相反，在冬季达到最高值 411 pg/m^3，而春、夏、秋冬季的平均值仅为 139 pg/m^3，103 pg/m^3，241 pg/m^3（图 3-8）。与 Lammel 等在 2003 年夏季在青岛观测的结果相当(Lammel *et al.*, 2007)，HCB 的浓度值为 126 pg/m^3。青岛大气中 HCB 浓度与温度呈反相关关系，说明了大气中 HCB 的浓度不是原来残留物的再次挥发。HCB 不仅是一种杀虫剂，也是工业生产的副产物和燃烧的产物，中国于 1951 年开始生产 HCB，1988 年以后六个生产厂家共生产六氯苯 79278 百万吨。在中国，HCB 不是作为杀虫剂使用，而是制造五氯苯酚和五氯苯酚钠的中间产物。生产厂家主要在天津。冬季期间，气流主要来自与西北方向，经过了天津等地，大气的长距离迁移和冬季燃煤取暖对冬季青岛大气中高浓度的 HCB 影响不容忽视。

2.3 DDT 类化合物

青岛大气中*o,p′*-DDT、*p,p′*-DDT和*p,p′*-DDE的季节变化如图（3-9）。*o,p′*-DDT、*p,p′*-DDT和*p,p′*-DDE春季平均值为：61.6 pg/m^3、52.9 pg/ m^3、44.2 pg/m^3；夏季的平均值分别为：130 pg/m^3、71.7 pg/m^3、111pg/m^3；秋季平均值为：96.8 pg/m^3、69.2 pg/m^3、57.3 pg/m^3。冬季平均值分别为：60.0 pg/m^3、34.7 pg/m^3、42 pg/m^3；DDT 类化合物都表现出明显的季节特点，冬季低、夏季高，在6～9月间达到最高值。

图 3-10 显示了 *o,p′*-DDT / *p,p′*-DDT 的季节性变化，其比值在 0.49～3.63 之间，平均值为 1.31。工业 DDT 中 *p,p′*-DDT 的含量大约是 *o,p′*-DDT 的 5 倍，而三氯杀螨醇则是 *o,p′*-DDT 的含量大约是 *p,p′*-DDT 的 6 倍。青岛大气中 *o,p′*-DDT / *p,p′*-DDT 的比值显示了工业 DDT 是青岛大气中有机氯农药的主要来源。夏季是以高 *o,p′*-DDT 为特点，显现了三氯杀螨醇的使用对青岛大气中有机氯农药的浓度有一定的影响。而冬季大部分样品是高 *p,p′*-DDT 的特点，显现了

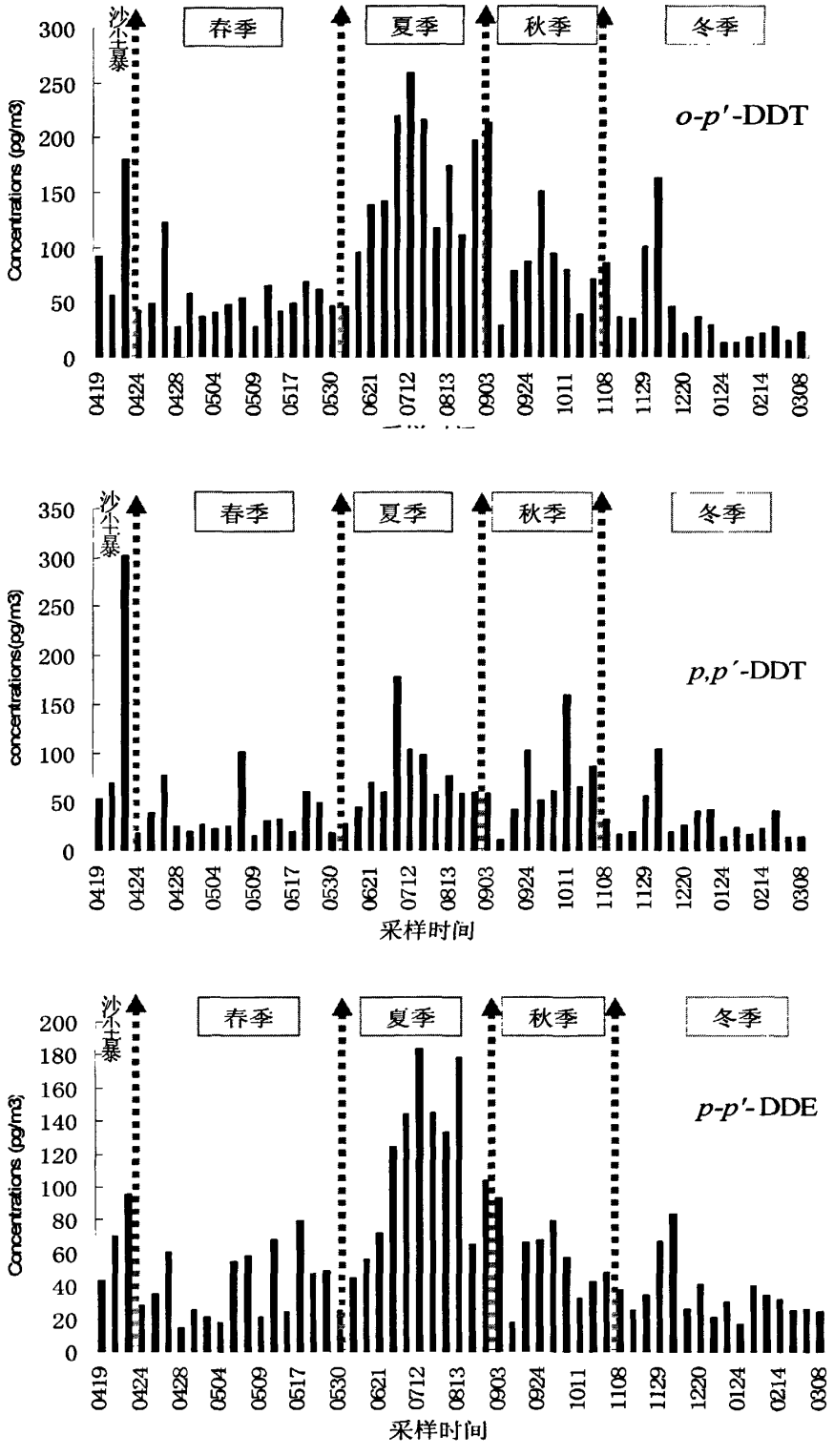


图 3-9 青岛大气中 DDT 类化合物浓度的季节性变化

工业 DDT 的影响不可忽视，与 Jawaed(Jaward *et al.*, 2005)等研究的结果一致，*o,p′*-DDT / *p,p′*-DDT 为 0.92。DDT/DDE，一定程度上可以反映环境中 DDT 的"新"或"老"。可以利用其比值变化来判断污染物的来源。青岛大气中 *p,p′*-DDT / *p,p′*-DDE 在 0.25~3.16 之间，平均值为 0.96 （图 3-11），说明了青岛地区中 DDT 既有新的污染源，也有使用的残留，其比值没有明显的季节性变化。

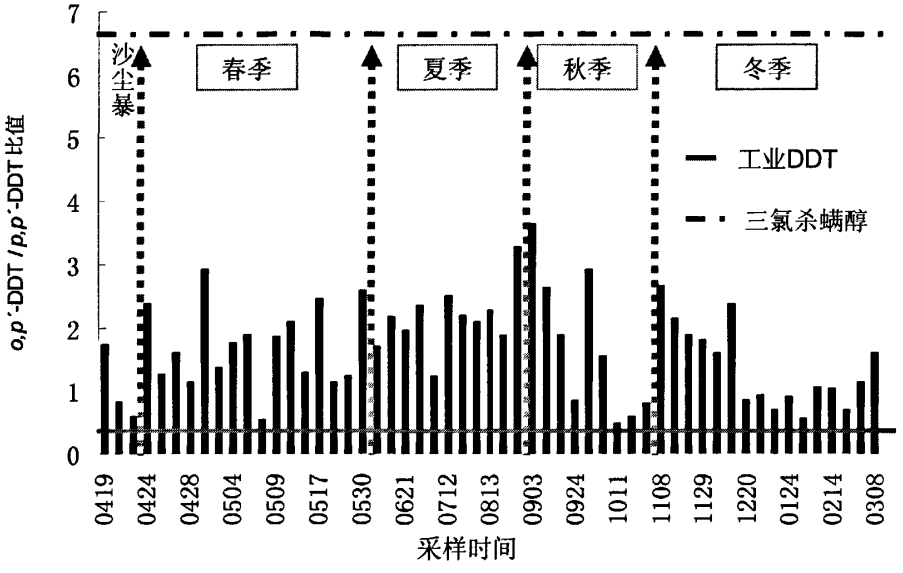


图 3-10 青岛大气中 *o,p′*-DDT / *p,p′*-DDT 的季节性变化

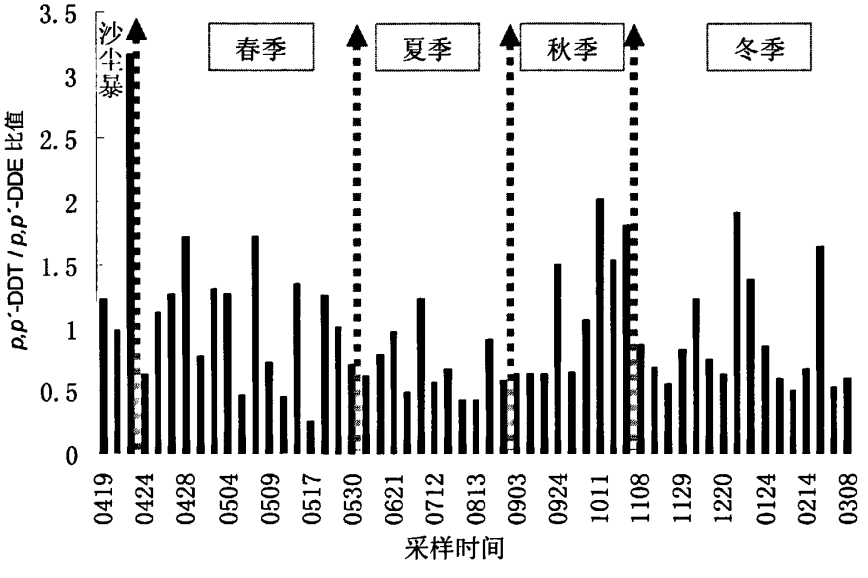


图 3-11 青岛大气中 *p,p′*-DDT / *p,p′*-DDE 的季节性变化

第三节 大气中的有机氯农药浓度与温度、大气长距离迁移的关系

2005年～2006年，春季（4-5月）、夏季 （6-8月）、秋季 （9-10月）和冬季 （11-3月）的平均温度是：14.9℃、24.3℃、20.4℃ 和3.7℃。每次采样期间的平均温度如下图3-12，温度变化范围为：-2～27.5℃。

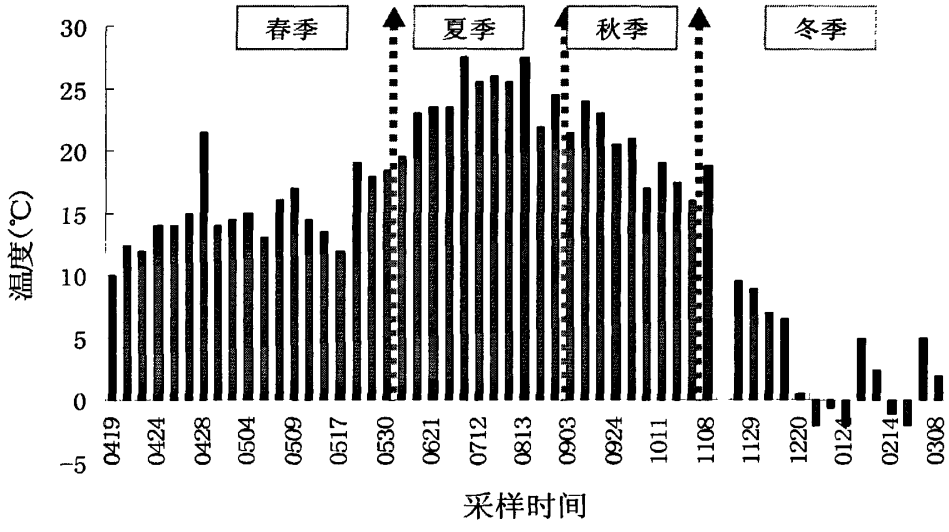


图3-12 采样期间的平均温度

利用Clausius - Clapeyron公式得到青岛大气中有机氯农药的浓度值和温度的关系如表3-3，线性回归采取两种方法：（1）包含所有样品；（2）除去沙尘暴期间采集的三个样品(沙尘暴期间，有机氯农药浓度明显增高，与温度关系不大)。

表3-3 C-C方程得到各化合物的参数

	所有样品			除去三个样品（沙尘暴期间）		
化合物	斜率	截距	R2	斜率	截距	R2
α-HCH	-2997	14.6	0.29	-3218	15	0.34
γ-HCH	-4669	21.5	0.24	-4836	22	0.26
HCB	4197	-9.4	0.42	4236	-9.6	0.44
TC	-4949	21.2	0.26	-5072	21.6	0.27
CC	-607	7.9	0.01	-761	8.4	0.02
HEP	-4942	20.452	0.39	-5007	20.6	0.41
o,p′-DDT	-5728	23.8	0.36	-5843	24.2	0.39
p,p′-DDT	-3922	17.1	0.27	-4033	17.5	0.31
p,p′-DDE	-3262	15.1	0.23	-3296	15.2	0.24

α-HCH，γ-HCH，TC，HEP，*o,p'*-DDT，*p,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDE 与温度有显著相关性（$P<0.05$），其斜率范围为 -2997~-5728，在 Cortes (Cortes *et al.*, 1998) 等报道的范围内（-601～-9281）。把在沙尘暴期间采集的三个样品除后，其相关性变高，斜率变得更陡。值得注意的是，HCB 与其它化合物与温度的关系相反，它与温度成反相关关系，即随着温度降低，大气中 HCB 的浓度反而增高。研究表明，燃烧来源是 HCB 的一个主要来源，北方冬季需要燃烧大量煤、木材等取暖，这可能是冬季 HCB 浓度高的主要原因。

研究表明，有些地区，温度是控制大气中有机氯农药浓度的一个重要因素，如 Yeo(Yeo *et al.*, 2003)等在韩国 Ansung 研究结果表明，α-HCH 和 γ-HCH 的斜率分别为-6629 和-8106。相关系数 R^2 分别为 0.70 和 0.78，从而表明温度是控制 Ansung 大气中有机氯农药浓度的重要因素。而有些地区，大气的长距离迁移则是控制其浓度的重要因素(Kallenborn *et al.*, 1998; Wania *et al.*, 1998)，成海容等研究表明瓦里关大气中有机氯农药和 PBDEs 的浓度的变化是大气长距离传输的结果（成海容 *et al.*, 2007）。

虽然青岛大气中的有机氯农药浓度受温度影响，与其它有机氯农药浓度变化主要受温度控制的地区相比较（表 3-4），相关系数并不高（$R^2<0.4$），斜率也并不太陡。大气的长距离迁移对其浓度也有一定的影响。

表 3-4　青岛与其它地区 C-C 方程所得到的参数相比较

		青岛	Seoul	Ansung	Ontario	Niigata	Arctic
α-HCH	斜率	-3218	-4981	-6629	-1455	-5840	-2395
	相关系数（R^2）	0.34	0.351	0.704		0.779	
γ-HCH	斜率	-4836	-5973	-8106	-7419	-6240	-2700
	相关系数（R^2）	0.26	0.475	0.784		0.788	
HCB	斜率	4236				-2210	
	相关系数（R^2）	0.44				0.459	
TC	斜率	-5072	-8886	-9587	-7301	-10800	
	相关系数（R^2）	0.27	0.806	0.764		0.815	
CC	斜率	-761	-9931	-10067	-8548	-10700	-1605
	相关系数（R^2）	0.02	0.825	0.736		0.812	
o,p'-DDT	斜率	-5843					
	相关系数（R^2）	0.39					
p,p'-DDT	斜率	-4033				-7380	
	相关系数（R^2）	0.31				0.694	
p,p'-DDE	斜率	-3296	-5167	-8441	-8291	-5250	
	相关系数（R^2）	0.24	0.72	0.842		0.55	

计算了每个样品采集时间段后推五天的后向气流轨迹，由于采样点高度为80m，设置三个高程高度：100m,500m 和 1000m。根据气团的来源地与方向不同可以把气团分为三种轨迹类型：NW 类型、S 类型和 E 类型，对应的有机氯农药的浓度见图 3-13。由于气流轨迹的不确定性，我们把连续采样期间气流轨迹不变的样品进行讨论。

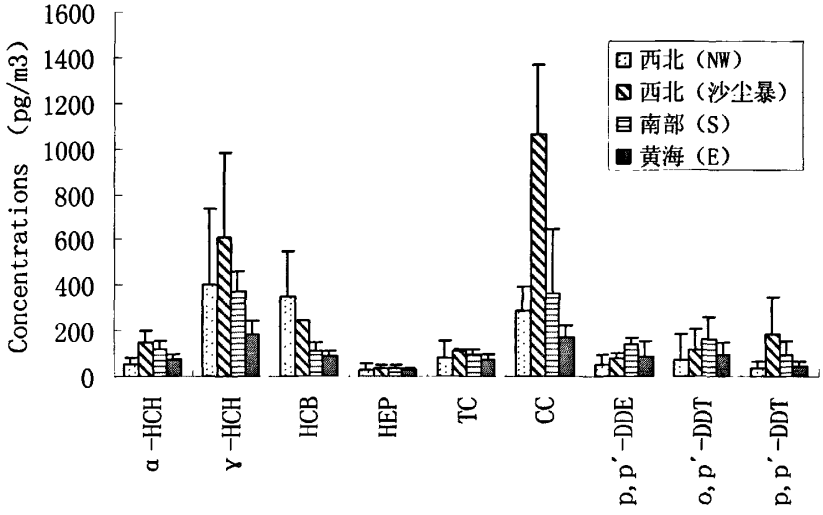


图 3-13 几种典型气流对应的有机氯农药的浓度值（pg/m^3）

沙尘暴期间（4 月 19～21 日采集三个样品)，从后推气流轨迹图（图 3-14）可以看到，气团从内蒙古经过河北省传输到青岛，受西伯利亚较强冷空气影响，内蒙古自治区大部地区 4 月 19 日遭遇入春以来最强一次沙尘暴袭击，青岛也受到内蒙古沙尘暴的影响，有机氯的浓度急剧变高（图 3-14)，如 α-HCH 浓度平均值高达 152 pg/m^3, γ-HCH 为 610 pg/m^3, TC 为 110.5 pg/m^3, CC 为 1060 pg/m^3, HEP 为 35.5 pg/m^3, *o,p′*-DDT 为 118 pg/m^3, *p,p′*-DDT 为 185 pg/m^3 和 *p,p′*-DDE 为 83 pg/m^3，浓度远远高于临近日期采集的样品（高 2-4 倍）。特别是 DDT 类化合物在颗粒相的浓度值明显升高，图 3-15 显示了 DDT 类化合物在沙尘暴期间、临近日期采集的样品中颗粒相浓度与气相浓度的比值，可以看到沙尘暴对颗粒相 DDTs 浓度的影响很大。沙尘暴期间 TC/CC，*p,p′*-DDT / *p,p′*-DDE 的平均值均偏低，说明了从西北方向传输到青岛的反式氯丹和 DDT 在气团传输的过程中已经发生了降解。

NW 型 （2005 年 11 月 1 号～2006 年 2 月 4 号)，气流经过北京、河北、天津等地，HCB 的浓度达到最高值，高达 350pg/m^3。在中国，HCB 生产厂家主要

在天津。这可能是导致 HCB 浓度升高的原因。

E 型(5 月 30～6 月 14 号,8 月 6 号～13 号),气流来自黄海到达青岛,α-HCH,γ-HCH 、*o,p′*-DDT、 *p,p′*-DDT 浓度值都明显偏低,其浓度值分别为: 73.9 pg/m^3,

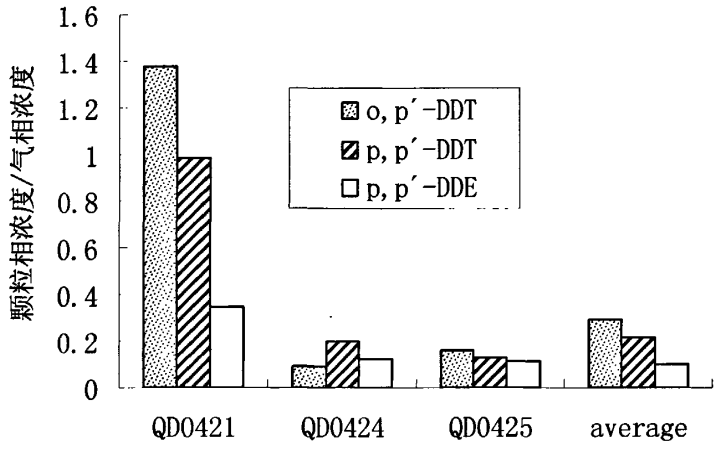


图 3-15 沙尘暴(QD0421)期间 DDT 类化合物颗粒相浓度与气相浓度的比值与非沙尘期间的对比

187 pg/m^3, 96.8 pg/m^3, 44.7 pg/m^3。这可能是由于气团从较为干净的海上传输来,并且没有经过陆地的原因引起的。

S型（6月29号～7月21号），气流来自中国的南部，经过江西、江苏到达青岛，化合物含量上表现为氯丹、*o,p′*-DDT浓度偏高。在我国，95%的氯丹主要是用于预防危害房屋建筑、土质堤坝和电线电缆的白蚁，生产企业要分布在江苏、上海地区，浙江、江苏、江西也是使用氯丹较多的省份。但是，由于6～7月温度也较高，氯丹、*o,p′*-DDT浓度的偏高也可能是由于温度高的因素引起的，究竟是何种因素占主导地位有待进一步研究。

第四节 结论

通过对青岛大气中有机氯农药的分析，得到如下的结论：青岛大气中有机氯农药的含量要远低于广州、天津等城市。除了HCB，大气中的有机氯农药表现出明显的季节性。夏季-秋季达到最高值，冬季-春季为最低值。大气中的有机氯农药浓度在一定程度上受温度影响，但相关系数并不高（R^2<0.4），斜率较缓，大气的长距离迁移对其浓度也有一定的影响。用后向气流轨迹分析方法对气团来源

的追踪，青岛受到内蒙古沙尘暴的影响，有机氯的浓度急剧变高，当有来自黄海较干净的气团到达青岛时，大气中有氯农药的浓度明显偏低。

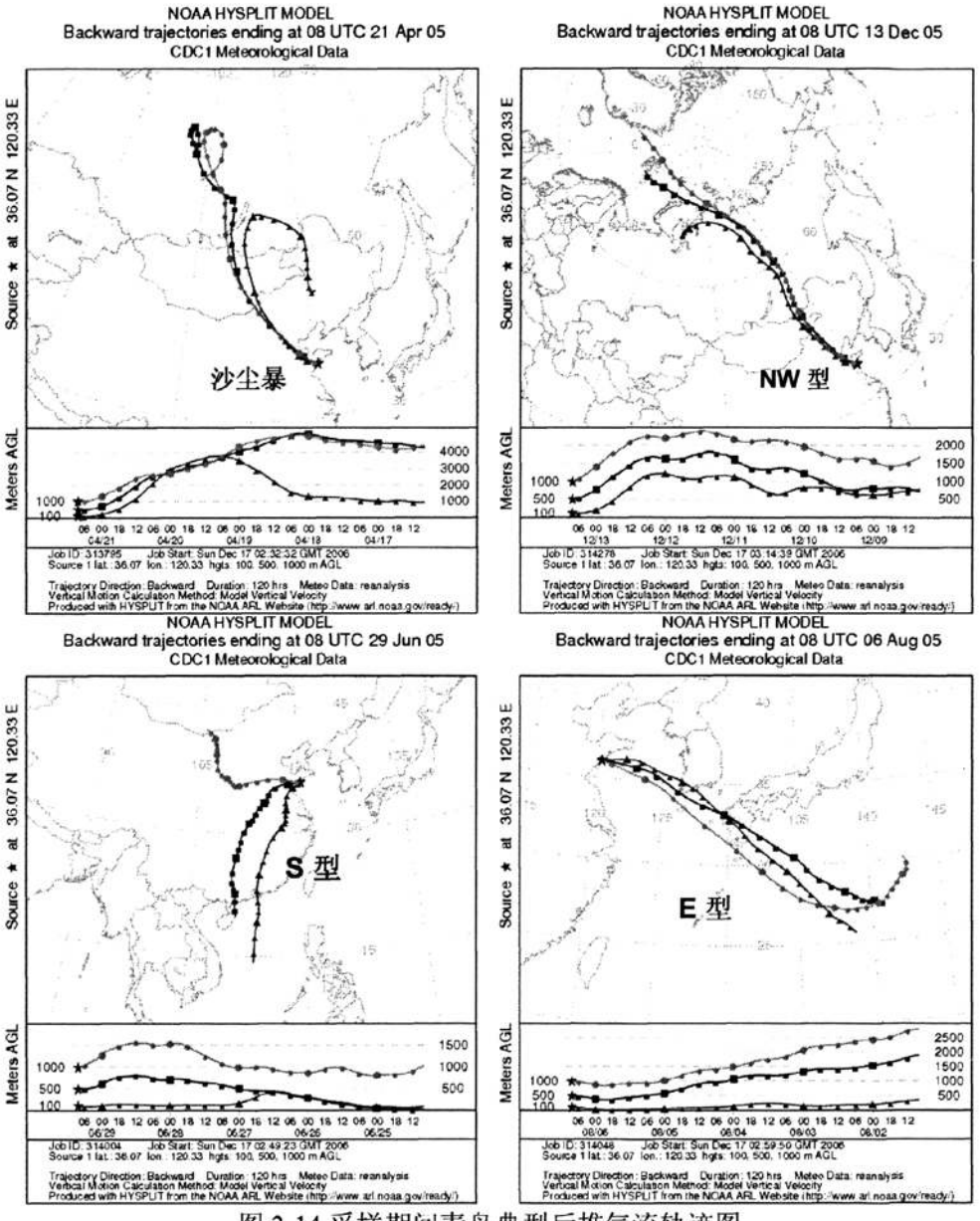


图 3-14 采样期间青岛典型后推气流轨迹图

参考文献

Alegria, H., Bidleman, T.F., Figueroa, M.S., (2006) Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. *Environmental Pollution*, 140(3), 483-491.

Alegria, H.A., Bidleman, T.F., Shaw, T.J., (2000) Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America. *Environmental Science & Technology*, 34(10), 1953-1958.

Cortes, D.R., Basu, I., Sweet, C.W., Brice, K.A., Hoff, R.M., Hites, R.A., (1998) Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the Great Lakes. *Environmental Science & Technology*, 32(13), 1920-1927.

Guo, Z.G., Sheng, L.F., Feng, J.L., Fang, M., (2003) Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 37(13), 1825-1834.

Harrad, S., Mao, H.J., (2004) Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends. *Atmospheric Environment*, 38(10), 1437-1445.

Jantunen, L.M.M., Bidleman, T.F., Harner, T., Parkhurst, W.J., (2000) Toxaphene, chlordane, and other organochlorine pesticides in Alabama air. *Environmental Science & Technology*, 34(24), 5097-5105.

Jaward, T.M., Zhang, G., Nam, J.J., Sweetman, A.J., Obbard, J.P., Kobara, Y., Jones, K.C., (2005) Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environmental Science & Technology*, 39(22), 8638-8645.

Kallenborn, R., Oehme, M., Wynn-Williams, D.D., Schlabach, M., Harris, J., (1998) Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica. *Science Of The Total Environment*, 220(2-3), 167-180.

Lammel, G., Ghim, Y.S., Grados, A., Gao, H.W., Huhnerfuss, H., Lohmann, R., (2007) Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea. *Atmospheric Environment*, 41(3), 452-464.

Li, J., Zhang, G., Guo, L., Xu, W., Li, X., Lee, C.S.L., Ding, A.-J., Wang, T., (2007)

Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: regional sources and long-range atmospheric transport. *Atmospheric Environment (Accepted)*.

Murayama, H., Takase, Y., Mitobe, H., Mukai, H., Ohzeki, T., Shimizu, K., Kitayama, Y., (2003) Seasonal change of persistent organic pollutant concentrations in air at Niigata area, Japan. *Chemosphere*, 52(4), 683-694.

Qiu, X.H., Zhu, T., Jing, L., Pan, H.S., Li, Q.L., Miao, G.F., Gong, J.C., (2004) Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China. *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1368-1374.

Rajendran, R.B., Venugopalan, V.K., Ramesh, R., (1999) Pesticide residues in air from coastal environment, south India. *Chemosphere*, 39(10), 1699-1706.

Wania, F., Haugen, J.E., Lei, Y.D., Mackay, D., (1998) Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 32(8), 1013-1021.

Wu, S.P., Tao, S., Zhang, Z.H., Lan, T., Zuo, Q., (2005) Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China. *Atmospheric Environment*, 39(38), 7420-7432.

Wurl, O., Obbard, J.P., (2005) Organochlorine compounds in the marine atmosphere of Singapore. *Atmospheric Environment*, 39(38), 7207-7216.

Xu, D.D., Deng, L.L., Chai, Z.F., Mao, X.Y., (2004) Organohalogenated compounds in pine needles from Beijing city, China. *Chemosphere*, 57(10), 1343-1353.

Yeo, H.-G., Choi, M., Sunwoo, Y., (2004) Seasonal variations in atmospheric concentrations of organochlorine pesticides in urban and rural areas of Korea. *Atmospheric Environment*, 38(28), 4779-4788.

Yeo, H.G., Choi, M., Chun, M.Y., Sunwoo, Y., (2003) Concentration distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea. *Atmospheric Environment*, 37(27), 3831-3839.

林峥, 麦碧娴, 张干, (1999) 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制，*环境化学*, 18(2), 115～121.

第四章 主要结论

通过对瓦里关和青岛大气中多环芳烃和有机氯农药的分析，得到以下主要结论。

瓦里关大气中14种优控PAHs (包括气相和颗粒相) 的浓度为7.4～29.9 ng/m^3 (平均18.2 ng/m^3)。气相PAHs的浓度为7.0～26.1 ng/m^3 (平均17.1 ng/m^3)，颗粒相PAHs的浓度为0.3～7.8 ng/m^3 (平均2.1 ng/m^3)。α-HCH， γ-HCH， HCB， TC， CC， *o,p'*-DDT，*p,p'*-DDT 和*p,p'*-DDE 的浓度值分别为58.4 pg/m^3，139 pg/m^3，38.4 pg/m^3，18.1 pg/m^3，22.1 pg/m^3，17.9 pg/m^3，4.42 pg/m^3 和5.12 pg/m^3。与北极、南极等偏远地区相比较，略显偏高。PAHs，OCPs浓度和温度的低相关性，表明了瓦里关大气中污染物的浓度可能受大气的长距离迁移的影响。通过后推气流轨迹法追踪，气团的轨迹类型与化合物浓度变化有较好的对应关系，尤其是高浓度的DDTs与来自前苏联国家哈萨克斯坦的气团相对应，而高浓度的γ-HCH则与来自印度的气团相对应。瓦里关是研究污染物长距离迁移的一个理想站点。

青岛大气中α-HCH，γ-HCH，HCB，TC，CC，HEP，*o,p'*-DDT，*p,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDE 的浓度平均值分别为 77.3 ± 41 pg/m^3, 289 ± 236 pg/m^3, 220 ± 186 pg/m^3，91.2 ± 105 pg/m^3, 398 ± 312 pg/m^3，31.2 ± 18. 9 pg/m^3，80.6 ± 62.4 pg/m^3，54.6 ± 49.2pg/m^3 和 59.5 ± 44 pg/m^3，要远低广州、天津等城市。大气中有机氯农药表现出明显的季节性变化。夏季-秋季达到最高值，冬季-春季为最低值。大气中的有机氯农药浓度在一定程度上受温度影响，但相关系数并不高（R^2<0.4），斜率较缓，大气的长距离迁移对其浓度也有一定的影响。用后向气流轨迹分析方法对气团来源的追踪，青岛受到内蒙古沙尘暴的影响，有机氯的浓度急剧增高，当有来自黄海较干净的气团到达青岛时，大气中有机氯农药的浓度明显偏低。

硕士期间发表的文章和参加的国际会议

发表论文：

1. Hairong Cheng, Gan Zhang, Jerry X.Y. Jiang, Xiangdong Li, Xiang Liu, Jun Li and Yucheng Zhao, 2007. 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. *Atmospheric Environment.* in press and available online. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.03.023.
2. Gan Zhang, Jun Li, Hairong Cheng, Xiangdong Li, Weihai Xu and Kevin C Jones 2007. Distribution of organochlorine pesticides in the northern South China Sea: implication for land outflow and air-sea exchange. *Environmental Science & Technology*, in press and available online. DOI: 10.1021/es070072r.
3. Hairong Cheng, Gan Zhang, Xiang Liu, Jun Li. 2007. Observation od persistent organic pollutants at Mt Waliguan, a GAW background station in Northwest China: implication for long range atmospheric transport. In: Chemical Pollution and Environmental Changes (eds. S Tanabe, H Takeoka, T Isobe, Y Nishibe). Universal Academy Press, Inc. Tokyo Japan. pp. 23-26.
4. 成海容，张干，刘向，李军，祁士华，赵玉成。青海瓦里关大气中多环芳烃的研究，中国环境科学，2006，26（6）：646～649。
5. 王俊，张干，李军，刘向，成海容。富产敌敌畏降解酶菌株的筛选及降解性能研究，环境与健康杂志，2006，23 （4）：310～312。

参加国际会议：

1. Hairong Cheng, Gan Zhang, Xiang Liu and Jun Li, 2006. Observation of organochlorine pesticides in the atmosphere of Mt Waliguan, Northwestern China: implications for long-range atmospheric transport. International conference "The Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Asia / Pacific 2006". September 17-20, 2006, Peking University. China. (Oral presentation)
2. Hairong Cheng, Gan Zhang, Xiang Liu and Jun Li, 2006. Long-range atmospheric

transport of persistent organochlorine pesticides (POPs): two case studies in North China. International symposium 2006 "Pioneering Studies of Young Scientists on Chemical Pollution and Environmental Changes". November 17-19, 2006, Ehime University, Matsuyama, Japan. (Oral presentation)

3. Hairong Cheng, Gan Zhang, Xiang Liu and Jun Li, 2006. Observation of organochlorine pesticides in the atmosphere of Mt Waliguan, Northwestern China: implications for long-range atmospheric transport. International conference "Workshop on Regional Air Quality Management in Rapidly Developing Economic Regions". March 12-13, 2007, zhuhai, China. (Oral presentation)

致 谢

本篇论文工作是在张干导师的精心指导下，在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学重点实验室提供的良好的实验条件、学习和工作氛围中完成的。三年的硕士阶段学习生活转瞬即逝，在毕业之际，心中充满了感激和留恋。

首先感谢的是我的导师张干研究员。在读硕士的三年里，自始至终得到导师的悉心指导、建议和帮助。导师严谨求实的治学态度、渊博而精深的学识、平易近人的人格魅力永远是我学习的楷模。其次要感谢的是李军博士，在我刚进入环境科学的研究领域时，是李军博士教会了我如何进行环境中有机物的分析研究，把我这个地质背景的学生领进了有机地化的领域。

另外，我要感谢中国地质大学的祁士华教授，也是我的本科毕业论文指导导师，是他带我步入这个充满生机与活力的中国科学院广州地球化学研究所。

感谢有机地球化学国家重点实验室的徐世平副研究员、张前锋副研究员、向同寿工程师，研究生处的马跃良老师、孙静林老师、李燕老师等在工作中所提供的指导和帮助。感谢刘国卿、刘向、徐维海、郭玲利、Paramdia、王俊、林田、潘苏红、余莉莉、徐月、史敬磊、邓芸芸、王巧云等， 感谢他们曾经给予的帮助，并永远不会忘记和他们一起学习、生活和娱乐的日子。

最后我要感谢我的家人，感谢他们多年给予的支持和关爱，在此向他们献上最真挚的祝福。

2007 年 3 月于地化所