

杨树叶作为空气有机氯农药生物指示物的可行性

戴天有^①, 朱晓华^{①②}, 王玮^①, 孟伟^①, 于云江^①, 李发生^①, 杨永亮^②, 刘锋^①

① 中国环境科学研究院, 北京 100012;

② 国家地质实验测试中心, 北京 100037

E-mail: tdai63@hotmail.com

2008-04-18 收稿, 2008-07-15 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2003CB415003)资助项目

摘要 通过对北京市城区和郊区的杨树(*P. tomentosa*)树叶中六六六(HCH)、滴滴涕(DDT)和六氯苯(HCB)污染特征的研究, 探索了杨树树叶作为空气有机氯农药污染的生物指示物的可能性。杨树叶对 HCH, DDT 和 HCB 的富集趋势表现出很好的相似性, 即在春天树叶快速生长期间, 杨树叶中 HCH, DDT 和 HCB 的含量均显示了随树叶生长而增高的趋势, 在此之后则有所降低, 而干叶与成长叶没有明显的差别。杨树叶对污染物的富集趋势与杨树树叶的生长过程相关, 研究组在杨树叶中观察到了植物在春天快速生长期间对 HCH, DDT 和 HCB 的富集特点, 从而为植物的“bud burst”效应提供了佐证。北京地区历史上曾经大量使用工业品 HCH 和 DDT, 而在近期没有工业品 HCH 和 DDT 的非法使用, 而有少量林丹使用, 并存在 *o, p'*-DDT 的新近输入, 三氯杀螨醇的使用很可能是 *o, p'*-DDT 的主要来源。与同期松针结果比较分析表明, 杨树叶中 HCH 和 DDT 含量与松针接近, 两树种之间具有较好的相关性。杨树树叶中有机氯农药的水平反映了空气污染的状况。研究初步表明, 杨树树叶可以作为空气有机氯农药污染的生物指示物。

关键词
生物指示物
六六六
滴滴涕
六氯苯
杨树叶
“bud burst”效应
空气

我国从 20 世纪 50 年代初到 1983 年共生产 490 多万吨六六六(HCH)和 40 多万吨滴滴涕(DDT)^[1], 是世界上最大的工业品 HCH 和 DDT 使用国^[2]。这些有机氯农药(OCP)的生产和使用对环境带来了严重的污染。虽然 HCH 和 DDT 早在 1983 年就已禁止生产, 1984 年全面禁止使用^[1], 但由于有机氯农药的化学稳定性以及易于在生物体内蓄积等特性, 有机氯农药在环境中普遍存在, 至今在环境以及动、植物体内的残留仍然处于较高水平。近年的研究表明, 我国东南、华北等地区仍然有 DDT 和林丹的输入^[3,4]。过去我国关于有机氯农药的研究主要集中在沉积物、底泥、土壤和水体中有机氯农药的命运、行为和效应, 但在植物中的污染研究比较少。对于阔叶树的报道更少^[5,6]。

植物对 POPs 的全球分布和循环起着重要作用。某些植物如松树已经有大量的研究报道, 一些研究者用松针识别未知的点源污染、研究地区污染特征

和全球分布^[7~18]。杨树(*P. tomentosa*)为阔叶树种, 为城乡绿化的主要树种, 栽种历史悠久, 分布范围广泛, 城市、乡村都有大密度的种植, 但对杨树污染的研究目前还未见报道。本文采集了北京市城区和郊区的杨树树叶, 对树叶中 HCH, DDT 和 HCB 的污染特征进行了初步研究, 以期对杨树树叶作为城市空气 OCP 的生物指示物的可能性做出初步评价。这项工作连续观察了一个完整的树叶生长周期, 调查了不同 OCP 污染水平和不同季节杨树树叶对 OCP 的富集趋势, 并与被广泛用作生物指示物的松针的富集特征进行了比较分析。实验观察到了杨树叶在春天快速生长期间对 HCH, DDT 和 HCB 的富集特点, 从而为植物的“bud burst”效应提供了佐证。

1 材料与方法

(i) 试剂与标准品。正己烷、丙酮、无水硫酸钠(农残级, 美国 Fisher 公司), 浓硫酸(有机残留分析专用, 95%~98%, 德国 Fluka 公司), 无水硫酸钠

400℃烘烤 4.5 h, 存放于干燥器内备用, 二次蒸馏水, 现用现蒸.

回收率指示物(surrogates): 2,4,5,6-四氯间二甲苯(2,4,5,6-tetrachloro-m-xylene, TMX), 美国 Supelco 公司生产. 标准物为国家标准物质研究中心生产的 13 种 OCPs 混标 (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, p , p' -DDE, p , p' -DDD, o , p' -DDT, p , p' -DDT, HCB, Heptachlor, Aldrin, Dieldrin, Endrin).

(ii) 样品的采集与保存. 杨树为我国绿化的优势树种, 栽种历史悠久, 分布范围广泛, 城市、乡村都有大密度的种植, 为阔叶树种, 对于观察不同地区有机氯农药的富集非常方便, 所以本文选取了北京市某城乡结合部(奥运村)和昌平区某地的杨树叶作为研究对象. 本次样品采集于 2005 年. 在 4 月初, 杨树叶开始长出, 4 月至 5 月为杨树叶快速生长的时期, 之后, 树叶生长趋于稳定. 从 4 月 7 日至 5 月 14 日, 每周采集一次嫩树叶, 8 月 30 日采集成长叶, 11 月 15 日采集干叶. 每个采样日至少采集三份树叶样品, 样品点位相距在 200 m 以上. 每份样品至少采自 3 棵不同的杨树, 树叶距地面高度为 1.5~3 m. 7 个采样日共采集了 42 个杨树叶样品. 样品采集后封装在聚乙烯密实袋中运回实验室. 将所有树叶样品冷冻干燥后, 经粉碎机粉碎, 冰箱中密闭保存直至分析.

(iii) 样品前处理. 准确称取 5 g 干燥后的树叶样品粉末, 与 20 g 无水硫酸钠粉末混匀, 放入干净的玻璃滤筒中, 滤筒底部加 1 cm 厚无水硫酸钠, 在样品的上层再盖 1 cm 厚的无水硫酸钠, 加入 50 ng 回收率指示物(TMX), 放入索氏抽提装置, 用 50% 的农残级丙酮/正己烷溶液 250 mL 提取 18 h 左右. 提取液旋转蒸发浓缩至 15 mL 左右, 用浓硫酸磺化至硫酸层呈无色, 然后用 2% 硫酸钠水溶液破乳, 洗至中性, 过无水硫酸钠柱除水, 旋转蒸发浓缩至 2~3 mL, 氮吹浓缩, 定容至 1 mL, 以 GC-ECD 分析. 每个样品至少做 2 个平行样.

(iv) 样品分析. 气相色谱仪为岛津 GC-2010, DB-5 弹性石英毛细柱, 30 m×0.25 mm×0.25 μ m. 载

气为高纯氮(99.999%), 恒流模式, 柱流量为 1.0 mL/min. 进样口温度: 250℃ 检测器温度: 320℃. 程序升温: 100℃保持 2 min, 以 5.0℃/min 的速度升到 200℃, 再以 3.0℃/min 的速度升到 290℃并持 10 min. 不分流进样时间为 1 min. 通过色谱保留指数定性, 用外标法定量. GC/MS/MS 用于辅助定性.

(v) 分析方法 QA/QC. 样品提取溶剂为农残级丙酮/正己烷溶液(1:1), 以 250 mL 该溶液浓缩、定容至 1 mL, 作为溶剂空白. 溶剂空白谱图基线很好, 没有任何杂质, 证明溶剂的纯度完全符合实验的需要.

树叶样品在提取前加入混合标样和回收率指示物(TMX), 回收率结果见表 1. 待测物加标回收率为 84.9%~93.6%, 相对标准偏差为 5.1%~8.7%, TMX 回收率为 78.6%±8.7%, 满足痕量有机物残留分析的要求. 方法检出限为 0.015~0.052 ng/g.

2 结果与讨论

2.1 杨树树叶中 OCPs 残留水平

采集了 4 月快速生长的嫩树叶、5 月至 8 月份的成长叶和 11 月份的干叶. 树叶样品中 HCH, HCB 和 DDT 含量(ng/g(干重))见表 2 和 3.

昌平杨树叶样品中 HCH 总量(Σ HCHs=(α + β + γ + δ)-HCH), DDT 总量(Σ DDXs= p , p' -DDE+ p , p' -DDD+ o , p' -DDT+ p , p' -DDT)和 HCB 含量(干重,下同)分别为 3.3~6.2, 1.4~4.9 和 1.4~3.4 ng/g, 奥运村杨树叶中 Σ HCHs, Σ DDXs 和 HCB 含量分别为 4.7~16.0, 1.5~5.7 和 2.4~6.3 ng/g, 奥运村略高于昌平. 杨树叶中(α + γ)-HCH 占 HCH 总量的百分比((α + γ)-HCH/ Σ HCHs)为 昌平 48%~75%, 奥运村 48%~78%, 均明显大于 50%, 表明工业品 HCH 和林丹曾经是我国生产和使用最多的农药之一. 1983 年以前, 我国使用工业品 HCH 达 446 万吨, 之后被林丹所取代^[1,2]. HCB 在我国主要用于生产五氯酚(PCP), 中国 PCP 年产量为 5000 吨, 占全世界总产量的 20%左右^[19,20]. 同时 HCB 在化工生产中常常作为氯化过程的副产物出现^[20], 因而环境

表 1 树叶样品中有机氯农药分析方法检出限、加标回收率和指示物回收率

化合物	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	p , p' -DDE	p , p' -DDD	o , p' -DDT	p , p' -DDT	TMX
方法检出限/ng·g ⁻¹	0.015	0.037	0.017	0.032	0.036	0.045	0.052	
加标回收率(%)	93.6	84.9	92.4	89.2	88.4	86.8	89.1	78.6
相对标准偏差(%)	5.1	5.3	7.8	7.2	6.8	8.7	7.2	8.7

表 2 奥运村杨树叶中 OCPs 含量(ng/g(干重))

目标物	7-Apr	15-Apr	22-Apr	29-Apr	14-May	30-Aug	干叶	平均
α -HCH	1.2±0.1	1.9±0.1	2.8±0.2	6.2±0.3	8.7±0.3	5.6±0.2	5.2±0.2	
β -HCH	1.1±0.1	1.3±0.1	3.3±0.3	2.8±0.2	2.3±0.1	1.0±0.1	1.4±0.1	
γ -HCH	1.1±0.1	1.6±0.1	2.4±0.1	3.2±0.2	3.8±0.1	2.1±0.1	2.9±0.1	
δ -HCH	1.4±0.1	1.7±0.1	1.8±0.2	2.0±0.1	1.3±0.1	1.5±0.1	0.8±0.1	
Σ HCHs	4.7	6.6	10.4	14.2	16.0	10.2	10.4	
α/γ -HCH	1.1	1.2	1.2	2.0	2.3	2.7	1.8	1.8
α/β -HCH	1.1	1.4	0.9	2.2	3.7	5.5	3.6	2.6
α/δ -HCH	0.9	1.1	1.6	3.1	6.8	3.7	6.2	3.3
($\alpha+\gamma$)-HCH/ Σ HCHs (%)	48	54	50	66	78	75	78	
HCB	2.4±0.1	3.1±0.1	4.0±0.2	5.2±0.2	6.3±0.1	5.1±0.2	6.2±0.2	4.6
p, p' -DDT	0.50±0.02	1.0±0.1	1.2±0.1	1.6±0.1	2.0±0.1	1.2±0.1	1.0±0.1	
p, p' -DDE	0.70±0.04	1.2±0.1	1.4±0.1	1.8±0.1	2.3±0.1	1.6±0.1	2.0±0.1	
p, p' -DDD	0.19±0.02	0.29±0.02	0.51±0.04	0.24±0.02	0.20±0.02	1.2±0.1	0.60±0.05	
o, p' -DDT	0.16±0.01	0.51±0.02	1.1±0.1	1.3±0.1	1.3±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	
Σ DDXs	1.5	3.0	4.2	5.0	5.7	4.7	4.4	4.1
p, p' -DDE/ p, p' -DDT	1.5	1.2	1.2	1.1	1.1	1.3	2.0	1.4
o, p' -DDT/ p, p' -DDT	0.3	0.5	1.0	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7

表 3 昌平杨树叶中 OCPs 含量(ng/g(干重))

目标物	7-Apr	15-Apr	22-Apr	29-Apr	14-May	30-Aug	干叶	平均
α -HCH	1.1±0.1	1.2±0.1	1.2±0.1	1.7±0.1	1.8±0.1	1.5±0.1	2.2±0.1	
β -HCH	1.3±0.1	1.0±0.1	1.8±0.1	1.1±0.1	1.9±0.1	0.58±0.04	0.76±0.04	
γ -HCH	1.0±0.1	1.1±0.1	1.3±0.1	1.4±0.1	1.4±0.1	0.8±0.1	0.72±0.03	
δ -HCH	1.0±0.1	1.3±0.1	0.30±0.02	1.0±0.1	1.1±0.1	0.37±0.03	0.20±0.02	
Σ HCHs	4.4	4.5	4.6	5.0	6.2	3.3	3.9	
α/γ -HCH	1.1	1.1	1.0	1.2	1.3	1.8	3.0	1.5
α/β -HCH	0.8	1.2	0.7	1.6	1.0	2.5	2.7	1.5
α/δ -HCH	1.1	1.0	4.1	1.8	1.7	4.0	11.7	3.6
($\alpha+\gamma$)-HCH/ Σ HCHs (%)	48	49	54	60	52	71	75	
HCB	1.4±0.1	1.6±0.1	2.2±0.1	2.3±0.1	3.4±0.1	2.3±0.1	2.6±0.1	2.3
p, p' -DDT	0.18±0.02	0.47±0.03	0.67±0.04	1.0±0.1	1.2±0.1	0.60±0.05	1.1±0.1	
p, p' -DDE	0.65±0.04	1.1±0.1	1.9±0.1	2.2±0.1	2.7±0.1	1.1±0.1	0.61±0.05	
p, p' -DDD	0.40±0.03	0.70±0.03	0.42±0.03	0.42±0.03	0.47±0.03	0.31±0.03	0.44±0.04	
o, p' -DDT	0.14±0.01	0.31±0.02	0.47±0.04	0.42±0.02	0.57±0.06	0.71±0.05	0.75±0.06	
Σ DDXs	1.4	2.6	3.4	4.0	4.9	2.7	2.9	3.1
p, p' -DDE/ p, p' -DDT	3.3	2.3	2.8	2.1	2.4	1.7	0.5	2.2
o, p' -DDT/ p, p' -DDT	0.8	0.7	0.7	0.4	0.5	1.2	0.7	0.7

中HCB的水平表征了化学工业的发展水平. 本文杨树叶中HCB含量显著高于20世纪80年代松针残留量, 显示了北京化学工业的发展, 同时对环境造成了严重污染. Wu等人^[20]曾报道了湖北鸭儿湖土壤和沉积物HCB的严重污染, 其原因是鸭儿湖附近有大型化工厂.

2.2 杨树叶对 HCH, DDT 和 HCB 的富集

图1为昌平和奥运村杨树叶中 Σ HCHs, Σ DDTs和HCB含量随时间变化的趋势. 由图1可见, 昌平和奥运村杨树叶中 Σ HCHs, Σ DDTs和HCB含量随时间变化的趋势表现出很好的相似性. 在4~5月期间, 昌平和奥运村杨树叶中 Σ HCHs, Σ DDTs和HCB含量均显示了随树叶生长而增高的趋势, 在5月份之后均有所降低, 而干树叶中这些污染物的含量与成长叶没有明显的差别. 树叶中这些污染物含量随时间变化的趋势很可能与树叶的生长过程有关. 在4月初, 树叶开始长出, 4月至5月份为树叶快速生长的时期, 之后, 树叶生长趋于稳定, 生长速度减缓. 在新生叶片的快速生长过程中, 叶片对OCP的吸附和吸收速率较快^[21], 由此导致了叶片中 Σ HCHs, Σ DDTs和HCB含量随叶片生长而增高的现象. 在树叶稳定生长时期, 树叶纤维质增加明显, 而叶片与空气OCP的交换趋于相对稳定^[22-25], 因而成长叶污染物含量低于树叶快速生长期间的最高值也是可以接受的.

本文所观察到的富集现象为森林地区空气中半挥发有机物(SVOC)季节变化特征的研究中得出的植物具有“bud burst”效应提供了佐证. Thomas等人^[26]在研究森林地区空气中SVOC季节变化的特征时发现, 在春天森林树木新生叶片快速生长时期, 空气中SVOC比之前有明显下降. Thomas等人推测新生叶片在快速生长时, 暴露出新鲜的叶表皮层, 新鲜叶片能

够快速吸收SVOC, 并足以使周围空气中SVOC浓度明显降低. 这种现象被称之为“bud burst”效应. Gouin等人^[27]在研究森林地区多溴联苯醚(PBDE)的空气/叶界面交换时, 也发现了类似的现象, 在早春(树木嫩叶长出之前)由于雪融化导致空气中PBDE出现早春高峰(“early spring pulse”效应), 但当森林树木新生叶片长出后, 空气中的PBDE便明显降低. Wania 和 McLachlan^[28]应用多介质模型研究早春高峰效应(spring buffering)时也证实了植物快速生长的重要性. 以上工作通过观察空气中SVOC在春天新生树叶快速生长期间明显降低而推测到植物的“bud burst”效应, 而实际树叶在春天快速生长期间对SVOC的吸收(富集)趋势还未见报道. 本研究组在杨树叶中观察到了植物在春天快速生长期间对HCH, DDT和HCB的富集特点, 从而为植物的“bud burst”效应提供了佐证.

2.3 树叶中 OCPs 组成特征

(1) HCHs. α -HCH/ γ -HCH值常用来分析HCH的污染来源和使用历史^[29,30]. 本文杨树叶中 α -HCH/ γ -HCH的范围为: 昌平 1.0~3.0, 奥运村 1.1~2.7. 工业品HCH的 α -HCH/ γ -HCH的范围为 3~7^[31-33]. 表明北京地区历史上曾经大量使用工业品HCH, 并且在近期很可能有少量林丹使用. 杨树叶中 α -HCH/ β -HCH的范围为: 昌平 0.7~2.9, 平均 1.5; 奥运村 0.9~5.5, 平均 2.6. α -HCH/ δ -HCH的范围为: 昌平 0.9~6.8, 平均 3.3; 奥运村 0.9~11.7, 平均 3.6. 工业品HCH的 α -HCH/ β -HCH值为 7.9 左右, α -HCH/ δ -HCH值为 19.3 左右^[32,33]. 本文 α -HCH/ β -HCH和 α -HCH/ δ -HCH测值远小于工业品HCH, 表明北京地区近期没有工业品HCH的非法使用. 杨树叶中 γ -HCH略高于 β -HCH. 工业品HCH原药中 β -HCH和 γ -HCH的组成相差不大(β -HCH为 5%~14%, γ -HCH为 8%~15%)^[32,33]. 本文测值显示在近期可能有少量林丹使用.

(2) DDTs. p , p' -DDE/ p , p' -DDT和 o , p' -DDT/ p , p' -DDT是两个对研究DDTs类污染物来源很重要的比值. p , p' -DDE/ p , p' -DDT值常用来分析DDT的污染来源和使用历史. 环境中DDT随时间推移应逐渐下降, DDT在环境中的主要代谢物是DDE, 因此, 高值 p , p' -DDE/ p , p' -DDT暗示DDT使用历史较早^[34,35]. 本文杨树叶中 p , p' -DDE/ p , p' -DDT值的范围为: 昌平 0.5~3.5, 平均 2.2; 奥运村 1.1~2.0, 平均 1.4. 北京地区近期 p , p' -DDE/ p , p' -DDT比值明显高于1980年代松针测值(0.47)^[12], 均大于1, 表明北京地区近期工

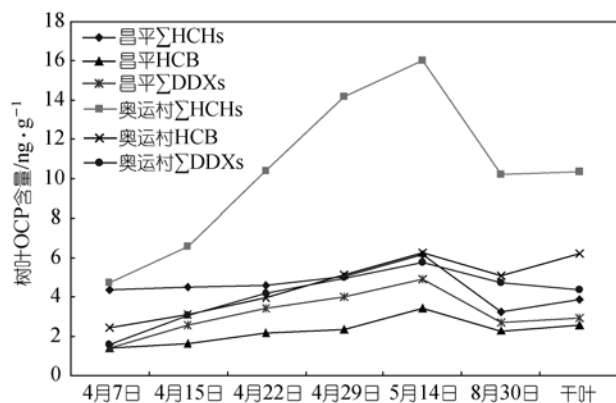


图1 杨树叶中 OCP 的富集趋势

表 4 不同采样地点杨树树叶中 OCP 的相关性

目标物	α -HCH	γ -HCH	Σ HCHs	HCB	p, p' -DDT	o, p' -DDT	Σ DDXs
相关系数	0.74	0.48	0.57	0.91	0.78	0.49	0.90

业品 DDT 的非法使用下降或停止。

本文杨树树叶中 o, p' -DDT/ p, p' -DDT值的范围为：昌平 0.4~1.2, 平均 0.7; 奥运村 0.3~1.0, 平均 0.7. 工业品DDT含有 15% o, p' -DDT和 85% p, p' -DDT. 由于 o, p' -DDT和 p, p' -DDT在土壤中降解速度差不多, 光降解半衰期也接近, 所以其比值的平均值应该在 0.175 左右^[36]. 本文此比值明显高于 0.175, 显示北京地区近期有 o, p' -DDT的输入, 但 o, p' -DDT的主要来源不是工业品DDT, 而是另外的污染源. 这个源应含有高比例的 o, p' -DDT. 我国目前大量使用三氯杀螨醇农药, o, p' -DDT和 p, p' -DDT是三氯杀螨醇农药的主要杂质, o, p' -DDT含量大于 p, p' -DDT^[37], 而且 o, p' -DDT比 p, p' -DDT更易挥发. 由此推断, 三氯杀螨醇的使用很可能是 o, p' -DDT的主要来源. Qiu等人^[38]在太湖地区观测到了较高的 o, p' -DDT/ p, p' -DDT比值, Wang等^[39]亦在喜马拉雅北坡观测到较高的 o, p' -DDT/ p, p' -DDT比值.

2.4 杨树树叶中有机氯农药的来源

表 4 为昌平和奥运村杨树树叶中污染物的相关性分析结果. 由表 4 可知, 不同采样地点 α -HCH 的相关性较好, 表明两地 HCH 可能来自同样的源, 即历史上工业品 HCH 的使用; 而 γ -HCH 的相关性相对较差, 可能原因是近期郊区林丹的少量使用. 对于 DDT, 不同地点 p, p' -DDT和 DDT 总量的相关性均较好, 表明两地 p, p' -DDT可能来自同样的源; 而 o, p' -DDT的相关性相对较差, 可能原因是近期郊区三氯杀螨醇的使用. 以上相关性分析的结果从另一个侧面佐证了 OCP 异构体相对组成的分析结果. 两地 HCB 的相关性较好, 表明两地 HCB 可能来自同样的源, 即化学工业过程.

2.5 杨树树叶与同期松针结果的比较

松针被广泛用作空气中 OCP 的生物指示物, 用以识别未知的点源污染、研究地区污染特征和全球分布. 为了比较杨树树叶和松针对空气 OCP 的富集特性, 研究组采集了同期昌平白皮松(*Pinus bungeana*)松针(2006 年 1 月采集到 2005 年长出的一年生松针), 分析了松针中 HCH 和 DDT 的污染特征. 这项工作的

结果将另文发表, 本文不作详细讨论, 只引用部分结果. 表 5 列出了杨树树叶与同期昌平白皮松松针对空气 HCH 和 DDT 的富集特性的比较结果.

表 5 杨树树叶与同期白皮松针结果的比较

化合物	白皮松松针	杨树树叶
浓度水平指标/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$		
α -HCH	3.3	1.5
β -HCH	2.3	1.2
γ -HCH	1.4	1.1
δ -HCH	1.3	0.7
Σ HCHs	8.4	4.6
p, p' -DDE	1.3	1.4
p, p' -DDD	1.4	0.5
o, p' -DDT	1.4	0.5
p, p' -DDT	2.9	0.8
Σ DDXs	6.9	3.1
Σ OCPs	15.3	7.7
总量相对组成指标(%)		
$(\alpha+\gamma)$ -HCH/ Σ HCHs	57	57
Σ HCHs/ Σ OCPs	55	59
Σ DDXs/ Σ OCPs	45	41

由表 5 可知, 杨树树叶和白皮松松针中 HCH 和 DDT 的浓度水平比较接近, 杨树树叶略低于白皮松松针. 从总量相对组成指标来看, $(\alpha+\gamma)$ -HCH/ Σ HCHs, Σ HCHs/ Σ OCPs, Σ DDTs/ Σ OCPs 这 3 项指标两种树种几乎一致. 两种树种 HCH 和 DDT 浓度水平的两组数据之间具有较好的相关性, 相关系数为 0.95. 以上两种树种的比较结果初步表明, 杨树树叶与松针类似, 可以作为空气中有有机氯农药污染的生物指示物. 农药一般是被施用在土壤中, 而后会被植物的根系吸收, 还有一部分会进入到水体中, 或通过挥发向大气中扩散. 树叶中有有机氯污染主要是通过对空气中污染物吸附和吸收所致, 而非通过树木根系吸收后再传送到树叶中. 故研究杨树树叶中有有机氯农药的污染程度, 可以很好地反映出当地大气的污染状况.

3 结论

(1) 杨树树叶对 HCH, DDT 和 HCB 的富集趋势表现出很好的相似性, 即在春天树叶快速生长期间, 树

叶中 HCH, DDT 和 HCB 含量均显示了随树叶生长而增高的趋势, 在此之后则有所降低, 而干叶与成长叶没有明显的差别. 杨树叶对污染物的富集特点与树叶的生长过程相关. 本研究组在杨树叶中观察到了植物在春天快速生长期间对 HCH, DDT 和 HCB 的富集特点, 从而为植物的“bud burst”效应提供了佐证.

(2) 北京地区历史上曾经大量使用工业品 HCH 和

DDT, 在近期没有工业品 HCH 和 DDT 的非法使用, 而有少量林丹使用, 并存在 *o, p'*-DDT 的新近输入, 三氯杀螨醇的使用很可能是 *o, p'*-DDT 的主要来源.

(3) 杨树叶和白皮松松针中 HCH 和 DDT 浓度水平接近, 两种树种之间具有较好的相关性. 杨树叶中有机氯农药的水平反映了空气污染的状况. 研究初步表明, 杨树叶可以作为空气 OCP 污染的生物指示物.

致谢 刘咸德同志在课题总体设计和课题具体实施过程中给予了重要指导, 在此表示由衷的感谢.

参考文献

- 1 华小梅, 单正军. 我国农药的生产、使用状况及其环境污染因子分析. 环境科学进展, 1996, 4(2): 33—45
- 2 Li V F, Cai D J, Singh A. Technical HCH use trends in China and their impact on the environment. Arch Environ Contam Toxicol, 1998, 35(4): 688—697[doi]
- 3 Zhou J L, Maskoui K, Qiu Y W, et al. Polychlorinated biphenyl congeners and organo-chlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China. Environ Pollut, 2001, 113(3): 373—384[doi]
- 4 Xu D D, Zhong W K, Deng L L, et al. Regional distribution of organo-chlorinated pesticides in pine needles and its indication for socioeconomic development. Chemosphere, 2004, 54: 743—752[doi]
- 5 程金平, 吴莺, 王文华, 等. 上海某工业区香樟叶片对多氯联苯的富集. 上海交通大学学报, 2007, 41(7): 1185—1188
- 6 程金平, 赵文昌, 王文华, 等. 焦化厂周边 PM10-梧桐叶片-土壤介质中 PAHs 相关性研究. 环境科学, 2007, 28(8): 1802—1805
- 7 Eriksson G, Jensen S, Kylin H, et al. The pine needle as a monitor of atmospheric pollution. Nature, 1989, 341(6237): 42—44[doi]
- 8 Jensen S, Eriksson G, Kylin H, et al. Atmospheric pollution by persistent organic compounds: Monitoring with pine needles. Chemosphere, 1992, 24(2): 229—245[doi]
- 9 Calamari D, Tremolada P, Guardo A D, et al. Chlorinated hydrocarbons in pine needles in Europe: fingerprint for the past and recent use. Environ Sci Technol, 1994, 28: 429—434[doi]
- 10 Kylin H, Grimvall E, Ostman C. Environmental monitoring of PCBs using pine needles as passive samplers. Environ Sci Technol, 1994, 28: 1320—1324[doi]
- 11 Juuti S, Norokorpi Y, Ruuskans J. Trichloro-acetic acid (TCA) in pine needles caused by atmospheric emissions of kraft pulp mills. Chemosphere, 1995, 30(3): 439—448[doi]
- 12 Gaggi C, Bacci E, Calamari D, et al. Chlorinated hydrocarbons in plant foliage: An indication of the tropospheric contamination level. Chemosphere, 1985, 14 (11,12): 1673—1686[doi]
- 13 Yang P, Chen J W, Wang Z, et al. Contributions of deposited particles to pine needle polycyclic aromatic hydrocarbons. J Environ Monit, 2007, 9: 1248—1253[doi]
- 14 Lamppu J, Satu Huttunen. Relations between scots pine needle element concentrations and decreased needle longevity along pollution gradients. Environ Pollut, 2003, 122: 119—126[doi]
- 15 Wang D G, Chen J W, Xu Z, et al. Disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on surfaces of pine [*pinus thunbergii*] needles under irradiation of sunlight: Volatilization and photolysis. Atmos Environ, 2005, 39: 4583—4591[doi]
- 16 Chen J W, Zhao H M, Gao L N, et al. Atmospheric PCDD/F and PCB levels implicated by pine (*cedrus deodara*) needles at Dalian, China. Environ Pollut, 2006, 144: 510—515[doi]
- 17 Sutinen S, Lumme H, Maenpaa M, et al. Light microscopic structure of needles of scots pine (*pinus sylvestris* L.) in relation to air pollution and needle element concentrations in S.E. Finland and the Karelian Isthmus, N. W. Russia. Trees, 1998, 12: 281—288
- 18 Niu J F, Chen J W, Henkelmann B, et al. Photodegradation of PCDD/Fs adsorbed on spruce (*picea abies* L. karst) needles under sunlight irradiation. Chemosphere, 2003, 50: 1217—1225[doi]
- 19 Xu D D, Zhong W K, Deng L L, et al. Levels of extractable organo-halogens in pine needles in China. Environ Sci Technol, 2003,

- 37(1): 1—6[[doi](#)]
- 20 Wu W Z, Schramm K W, Henkelmann B, et al. 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 particle size. *Chemosphere*, 1997, 34(1): 191—202 [[doi](#)]
- 21 Hung H, Thomas G O, Jones K C, et al. Grass-air exchange of polychlorinated biphenyls. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4066—4073[[doi](#)]
- 22 Thomas G O, Smith K E C, Sweetman A J, et al. Further studies of the air-pasture transfer of PCBs. *Environ Pollut*, 1998, 102(1): 119—128 [[doi](#)]
- 23 Smith K E C, Thomas G O, Jones K C. Seasonal and species differences in the air-pasture transfer of PAHs. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2156—2165[[doi](#)]
- 24 Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of PAHs. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(5): 939—943[[doi](#)]
- 25 Simonich S L, Hites R A. Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 2905—2914[[doi](#)]
- 26 Thomas G, Sweetman A J, Ockenden W A, et al. Air-pasture transfer of PCBs. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 936—942[[doi](#)]
- 27 Gouin T, Thomas G O, Cousins I, et al. Air-surface exchange of poly-brominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 1426—1434[[doi](#)]
- 28 Wania F, McLachlan M S. Estimating the influence of forest on the overall fate of semi-volatile organic compounds using a multimedia fate model. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 582—590[[doi](#)]
- 29 Oehme M, Mano S. The long range transport of organic pollutants to the arctic. *Fresen Z Anal Chem*, 1984, 319: 141—146[[doi](#)]
- 30 Calamari D, Bacci E, Focardi S, et al. Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(8): 1489—1495[[doi](#)]
- 31 Xu S F, Jiang X, Dong Y Y, et al. Polychlorinated organic compounds in Yangtse River sediments. *Chemosphere*, 2000, 41(12): 1897—1903[[doi](#)]
- 32 许士奋, 蒋新, 冯建, 等. 气相色谱法测定长江水体悬浮物和沉积物中有机氯农药的残留量. *环境科学学报*, 2000, 20(4): 494—498
- 33 Metcalf R L. *Organic Insecticides, Their Chemistry and Mode of Action*. New York: Interscience, 1995
- 34 Cooker B K, Stringer A. Distribution and breakdown of DDT in orchard soil. *Pestic Sci*, 1982, 13: 545—551[[doi](#)]
- 35 Raport R A, Eisenreich S J. Atmospheric deposition of toxaphene to eastern North American derived from peat accumulation. *Atmos Environ*, 1986, 20: 2367—2379[[doi](#)]
- 36 Hung H, Halsall C J, Blanchard P, et al. Temporal trends of organo-chlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(5): 862—868[[doi](#)]
- 37 黄修柱, 季颖, 叶纪明, 等. 三氯杀螨醇原药及其杂质的 GC/MS 分析. *农药科学与管理*, 2000, 21(5): 9—12
- 38 Qiu X H, Zhu T, Li J, et al. Organo-chlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(5): 1368—1374[[doi](#)]
- 39 Wang X P, Yao T D, Cong Z Y, et al. Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of central-Himalayas, China. *Sci Total Environ*, 2006, 372(1): 193—202[[doi](#)]