

苏州、无锡和南通城市地表灰尘中的有机氯农药

史双昕,任立军,齐 丽,周 丽,张利飞,张 烜,董 亮,黄业茹* (国家环境分析测试中心,国家环境保护二噁英污染控制重点实验室,北京 100029)

摘要: 2009年7月在江苏省南部城市苏州,无锡和南通采集了58个城市地表灰尘样品,使用加速溶剂萃取、气相色谱质谱法测定了样品中的22种有机氯农药(OCPs)。结果表明,样品中有19种OCPs被检出,总OCPs含量为76.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。六氯苯(HCB)、总滴滴涕(DDTs)和氯丹是样品中检测出的主要OCPs,检出率分别为100%、100%和82.8%,含量分别为26.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (0.432~348 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、39.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (1.95~559 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和6.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ND~145 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。城市地表灰尘样品与中国城市大气样品中检测出OCPs的种类基本一致,而各化合物之间的比例不同。与郊区农田土比较,地表灰尘中检测出的OCPs种类多且含量高。样品中(DDD+DDE)/DDTs的比值显示地表灰尘中的DDT大部分已经降解。城市地表灰尘中的HCB含量较高,工业污染源可能性较大,工业污染源释放的HCB已经通过大气传输影响到了城区。城市地表灰尘中的反式-氯丹与顺式-氯丹的比值平均为1.94,表明城市中仍有新近使用氯丹的现象。

关键词: 地表灰尘; 有机氯农药; 苏州; 无锡; 南通

中图分类号: X508 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2011)09-1533-08

Organochlorine pesticides in road dust from Suzhou, Wuxi and Nantong. SHI Shuang-xin, REN Li-jun, Qi Li, ZHOU Li, ZHANG Li-fei, ZHANG Ting, DONG Liang, HUANG Ye-Yu* (National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Dioxins Laboratory of the National Research Center for Environment Analysis and Measurement, Beijing 100029, China). *China Environmental Science*, 2011,31(9): 1533~1540

Abstract: Organochlorine pesticides (OCPs) were measured in 58 road dust samples collected from Suzhou, Wuxi and Nantong in southern Jiangsu Province. The samples were extracted using accelerated solvent extraction (ASE) and analyzed with gas chromatography/mass spectrometry. 19 OCPs were detected with an average total concentration of 76.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Hexachlorobenzene (HCB), dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) and chlordane were identified to be the predominant components of OCPs, and the average concentration were 26.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (0.432~348 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 39.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (1.95~559 $\mu\text{g}/\text{kg}$) and 6.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ND~144 $\mu\text{g}/\text{kg}$), respectively, with detection rates of 100%, 100% and 82.7%. The OCPs types detected in road dust samples were consistent with those in ambient air samples collected from cities of China, while the compositional fraction of the major components were different. More species and much higher levels of OCPs were found in road dust samples than those in soil samples collected from rural farmland. The ratio of (DDE+DDD)/DDT suggested that most DDT in road dust had been degraded. Relatively high concentration of HCB in samples was observed, which was likely due to the emissions and transport of pollutants from the industrial sources. The mean ratio of trans-chlordane (TC) and cis-chlordane (CC) was determined to be 1.94, indicating a newly consumption of chlordane in some areas.

Key words: road dust; organochlorine pesticides; Suzhou; Wuxi; Nantong

有机氯农药(OCPs)属于典型的持久性有机污染物(POPs)^[1]。由于其具有半挥发性,可以在大气中通过“蚱蜢跳效应”广域迁移而造成全球性污染^[2]。有研究表明OCPs可以通过呼吸或随机摄入尘土等途径进入人体,对人体健康产生危害^[3-4],城市大气尤其是大气颗粒物中的OCPs越来越引起人们的重视^[5-7]。

大气颗粒物在特定的气象条件下会以降尘形式返回地面,城市大气降尘和汽车携带、路面磨损、周边裸地及建筑尘等各种来源的颗粒物通过迁移、沉积形成城市地表灰尘^[8],其中粒径

收稿日期: 2011-01-25

基金项目: 国家“973”项目(2009CB42160X)

* 责任作者, 研究员, yrhuang@cneac.com

<75 μm 部分的颗粒所占体积和质量比例最大,这部分细颗粒容易通过再悬浮而进入大气^[9],粒径<10 μm 的颗粒可以被人体吸入对人体健康产生危害.地表灰尘上附着大量的有机污染物^[10-11],这些污染物可以随地表径流进入水体等环境介质中^[12-13],最终通过食物链进入人体.

研究表明,降尘是大气中 POPs 迁移归趋的一种重要的环境介质^[5-6],地表灰尘可以反映一段时间内城市大气降尘中 POPs 的污染状况^[16-17].这些研究大都集中在城市地表灰尘中多环芳烃(PAHs)的含量及来源分析上^[16-17].由于地表灰尘样品采集方便、经济,一些国外研究机构尝试开展了地表灰尘中 POPs 的研究工作^[14-15],国内在这方面的研究较少,对于经济快速发展城市地表灰尘中 POPs 的分布特点及来源还未见报道.

苏州、无锡、南通位于中国长江三角洲地区,随着这一地区城市化发展速度进一步加快,大气颗粒物污染已经成了严重干扰城市居民生活工作的一个重要因素^[18],大气降尘中的 OCPs 污染

必将对该地区大气环境和人类健康带来影响.本文研究了苏州、无锡、南通城市地表灰尘中 OCPs 的分布和构成特征并探究其来源,这对评估城市环境中 OCPs 的迁移归趋和了解城区大气中 OCPs 的污染状况具有一定的意义.

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

2009 年 7 月在苏州、南通和无锡共设置个 58 采样点,分别位于景观区(城郊公园)、中心区(老城区主体行政文化功能区)和工业园区(已建、新建工业园区和工业新区),采样点位见表 1. 选择城市道路干道,建筑物拐角等地表灰尘富集地为采集区域.使用毛刷将地表灰尘汇拢,去除树叶、昆虫、石块等异物,采样点附近 5m 内采集 3 个等量平行样品,用不锈钢小铲将平行样在铝箔纸上混合均匀,转移至棕色玻璃瓶中作为 1 个有效样品(>50g),样品用车载冰箱运回实验室,-20℃保存至分析.

表 1 苏州、无锡、南通地表灰尘采样点位和点数
Table 1 Locations and amounts of road dust sample in Suzhou, Wuxi and Nantong

城市	景观区	中心区	工业园区
苏州	渔阳山(1)、何山公园(1)、虎丘公园(1)	沧浪区(1)、平江区(1)、金阊区(5)	高新区(6)、工业园区(2)、吴中区(1)
南通	君山(1)、狼山(1)、啬园(1)	崇川区(9)	港闸工业园区(6)、开发区(2)
无锡	吴文化公园(1)、鼋头渚(1)、梅园(1)	北塘区(2)、崇安区(2)、南长区(3)、锡山区(2)、新区	思柏工业园(2)、滨湖开发区(1)、蠡园工业园(1)、新加坡工业园(1)、扬名工业园(1)

注: 括号内数值为采样点位数

2.2 试剂与仪器

1.2.1 试剂 实验用丙酮;正己烷;二氯甲烷试剂(Tedia 公司,美国)均为农残级.高纯铜粉:优级纯(加速溶剂萃取后保存在密封三角瓶中备用).

色谱标准物:22 种有机氯农药混合溶液:10 g/mL(甲苯,美国 Accustandard 公司): α -HCH, β -HCH, γ -HCH, σ -HCH, p,p' -DDT、 o,p' -DDT、 p,p' -DDE、 o,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDD、六氯苯、反式氯丹、顺式氯丹、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氧化氯丹、甲氧氯、灭蚁灵、七氯、环氧七氯 A、环氧七氯 B.

回收率指示物(100 $\mu\text{g/mL}$): p,p' -DDT-¹³C,内

标物(100 $\mu\text{g/mL}$):氘代菲、氘代芘、氘代蒽,购自日本和光纯药工业株式会社.

佛罗里土柱(1000mg,6mL):(Supelco 公司,美国).

1.2.2 仪器 加速溶剂提取仪(ASE-300 Dionex 公司,美国);配自动进样器气相色谱-质谱联用仪(QP2010-plus GC/MS,岛津公司,日本);旋转蒸发仪(RE111 Büchi 公司,瑞士);平行蒸发仪(BV180 柴田公司,日本);凝胶渗透色谱 GPC (ACCUPREP MPS 美国 J2 公司);离心机(CT60, 日本 Hieachi 公司).TOC 测试仪(TOC-Vcsh, 岛津公司,日本).

1.3 样品处理

地表灰尘样品在阴凉处自然风干,除去小石块、植物枝条等其他非地表灰尘物质,在不锈钢研磨罐中磨细后,过 200 目筛,冷藏待分析用。

萃取:将 5.00g 地表灰尘样品 5.00g 铜粉装入加速溶剂萃取仪的 34mL 萃取池中.加入 20μL 同位素标记的 *p,p*-DDT(5μg/mL)后上机萃取.所用溶剂体系:*V*(正己烷)/*V*(丙酮)=1:1;加热温度 100℃;静态萃取时间为 10min;萃取压力为 1.034×10⁷Pa(1500psi);萃取循环次数 2 次.将萃取液转移至 200mL 锥形瓶中,在旋转蒸发器上浓缩至约 2mL,用 15mL 正己烷替换溶剂后浓缩至约 1mL 待净化。

净化分离:将弗罗里土柱用 10mL 二氯甲烷/正己烷(体积分数为 20%)淋洗后,再用 20mL 正己烷活化.将待净化的样品溶液转移至已活化的小柱上,加入 12mL 二氯甲烷/正己烷(体积分数为 20%)混合溶剂洗脱,(净化效果不佳的样品上 GPC 仪再次净化,直至样品溶液澄清、透明).洗脱液用平行蒸发仪浓缩至小于 1mL.加入 20μL 进样内标溶液(5μg/mL),用正己烷定容至 1.0mL 后,备 GC/MS 分析用,进样量 2μL。

1.4 GC/MS 分析

色谱柱:DB-1 30m×0.32mm i.d. ×0.25μm df;进样口温度:250℃;色谱/质谱接口温度:270℃;离子源温度:230℃;进样方式:不分流进样;OCPs 程序升温条件:70℃(保持 1min),以 20℃/min 升至 130℃,再以 5℃/min 升至 210℃,最后以 15℃/min 升至 300℃保持 5min。

离子源:EI 70eV;定性分析:以全扫描方式(SCAN),扫描范围(*m/z*)为 35~500;定量分析:选择离子检测(SIM)方式。

GC 系统的污染会引起 *p,p*-DDT 的降解,因此样品测试之前必须更换衬管和进样垫,并截除色谱柱进样口端和质谱端各约 10cm 以保证系统清洁.另外每进 5~10 个样品,做一次 *p,p'*-DDT 分解试验,及时跟踪 *p,p'*-DDT 分解情况,一旦 GC 系统出现污染迹象,同批样品在清洗系统后重新进样。

1.5 质量控制及保证

方法前处理过程的可靠性采用清洁基体加标回收试验验证,22 种目标化合物回收率为

87.3%~122%.对实际样品使用 Surrogates(*p,p*-DDT ¹³C₁₂)监控前处理过程,所有样品的回收率在 70%~130%之间.方法检出限为 0.0404~0.178μg/kg。

2 结果与讨论

2.1 OCPs 含量水平、分布特征和构成比例

2.1.1 含量水平 3 个城市 58 个样品中除了 δ-HCH,艾氏剂和环氧七氯 B 没有检出外,有 19 种 OCPs 被检出,ΣOCPs 平均含量为 76.6μg/kg (3.15~615μg/kg).HCB、DDTs(DDD+DDE+DDT)和氯丹(反式氯丹+顺式氯丹)是样品中检测出的主要 OCPs,检出率分别为 100%、100%和 82.8%,含量分别为 26.7μg/kg(0.432~348μg/kg)、39.6μg/kg(1.95~559μg/kg)和 6.17μg/kg(ND~145μg/kg),占总 OCPs 的比例分别为 51.6%、34.9%和 8.06% (表 2)。

表 2 苏州、无锡、南通地表灰尘中 OCPs 的含量水平 (μg/kg)

Table 2 Summary of OCPs concentrations in road dust samples from Suzhou, Wuxi and Nantong (μg/kg)						
OCPs	检出点位	含量范围	平均值	中位值	标准偏差	
α-HCH	3	n.d.~15.7	—	—	—	
β-HCH	4	n.d.~5.13	—	—	—	
γ-HCH	1	4.1	—	—	—	
σ-HCH	0	n.d.	—	—	—	
六氯苯	58	0.432~348	26.7	7.70	55.2	
七氯	2	n.d.~0.580	—	—	—	
艾氏剂	0	n.d.	—	—	—	
环氧七氯 A	1	n.d.~0.200	—	—	—	
氧化氯丹	3	n.d.~0.796	—	—	—	
环氧七氯 B	0	n.d.	—	—	—	
反式氯丹	48	n.d.~82.8	3.39	0.742	12.7	
<i>o,p</i> -DDE	46	n.d.~62.3	3.26	1.74	10.6	
顺式氯丹	48	n.d.~62.0	2.18	0.435	9.21	
<i>p,p</i> -DDE	58	1.61~433	25.4	8.23	67.1	
狄氏剂	1	n.d.~10.2	—	—	—	
<i>o,p</i> -DDD	7	n.d.~14.2	—	—	—	
异狄氏剂	1	n.d.~11.7	—	—	—	
<i>p,p</i> -DDD	35	n.d.~25.2	3.24	3.89	5.2	
<i>o,p</i> -DDT	16	n.d.~15.6	—	—	—	
<i>p,p</i> -DDT	35	n.d.~53.7	6.05	6.40	10.1	
甲氧氯	1	n.d.~39.0	—	—	—	
灭蚁灵	2	n.d.~127	—	—	—	

注:n.d.为低于方法检出限,—为未统计

此外,在无锡、苏州和南通城郊采集了 6 个农田土壤样品,经检测发现农田土中只检测出 DDTs、HCB、氯丹.其中检出氯丹的 2 个样品,含量分别 0.214、2.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$.HCB 和 DDTs 全部检出,含量分别为 0.536 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (0.126~0.892 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、8.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (0.174~39.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$),这些都远远低于城市地表灰尘中 HCB 和 DDTs 的含量(26.7、39.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$)(图 1).有研究表明 OCPs 在跨界面迁移中气-土沉降是最主要的方式^[19],未施用 OCPs 的农田表层土壤中非大气沉降物成分所占比例较高,造成单位质量农田表层土壤中的 OCPs 比地表灰尘中的低.

2.1.2 分布特征 对比苏州、无锡和南通不同功能区地表灰尘中 OCPs 的含量发现,市区>景区>工业区(图 1),这与不同功能区样品中的总有机碳(TOC)有密切关系.TOC 是表征灰尘有机质含量的主要参数,作为持久性有机污染物,OCPs 具有很强的憎水亲脂性,极易分配到有机质中,环境介质中有机质的含量越高 OCPs 的含量一般也会越高.如无锡市地表灰尘样品的 TOC 含量与 OCPs 含量就存在着显著正相关关系($r=0.68$ $P<0.0125$)(图 2).同样,苏州、无锡和南通三市中心区样品的 TOC 平均值分别为 13.2%、14.5%和 10.2%,对应的工业区 TOC 平均值分别为 11.2%、8.51%和 8.84%.整体上三个城市中心区样品中的 TOC 比工业区高,因而对应的 OCPs 含量也较高.造成这一现象的原因是,地表灰尘中的有机质含量/TOC 与其中的大气沉降物含量有对应关系^[10,16],有研究表明城区道路降尘通量普遍高于其他功能区的降尘通量^[20],另外苏州、无锡和南通的新兴工业以高新技术产业为特征,颗粒物的排放少,工业区样品中大气降尘成分比中心区的低,因此对应的 TOC 和 OCPs 含量就低.

景区样品的 TOC 较高,苏州、无锡和南通样品的 TOC 平均值分别为 17.7%、14.2%和 7.98%,但是 OCPs 含量却低于中心区样品,主要是样品中含有大量不是来自大气沉积物的有机质,如植被落叶碎屑等.此外,中心区样品 OCPs 的含量较高的另外一个原因是城市中心区的个别样品存在异常值,如 S6(苏州中心区观前街)的氯丹为

145 $\mu\text{g}/\text{kg}$,N8(南通中心区市政府)的 HCB 为 348 $\mu\text{g}/\text{kg}$,S2(苏州中心区度僧桥)的 DDTs 为 559 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 等高含量点位(图 3、图 4).由于这些样品的存在,南通和苏州样品的 TOC 含量与 OCPs 含量的相关性不明显.

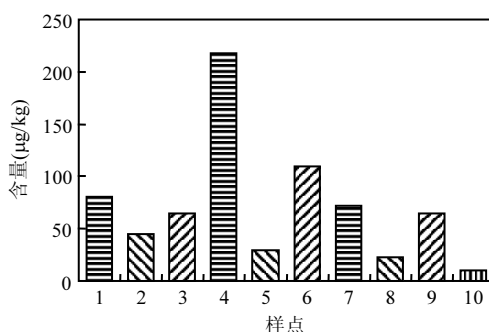


图 1 苏州、无锡、南通景区、中心区和工业区地表灰尘及农田土壤中的 OCPs 含量

Fig.1 Total concentration of OCPs in road dust samples from scenic zone, downtown and industrial park of Suzhou, Wuxi and Nantong

1.南通市区; 2.南通工业区; 3.南通景区; 4.苏州市区; 5.苏州工业区;
6.苏州景区; 7.无锡市区; 8.无锡工业区; 9.无锡景区;
10.郊区农田

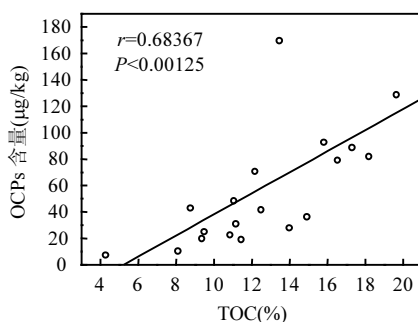


图 2 无锡市地表灰尘 TOC 含量与 OCPs 含量相关关系

Fig.2 Correlation between TOC and OCPs concentration in road dusts from Wuxi

2.1.3 OCPs 构成及比例 苏州、无锡、南通地表灰尘与中国城市大气检测出的 OCPs 种类基本一致,主要组成成分都包含 DDTs、HCB 和氯丹^[7,21-26].研究发现,不同的城市大气所检测出 OCPs 的次要成分各有不同,北京石景山大气中检测出的是七氯、环氧七氯和氧化氯丹^[21],西安城区大气检测出的是狄氏剂和异狄氏剂^[22],广州

城区大气中检测出的是灭蚁灵和七氯^[27].苏州、无锡、南通地表灰尘中这些 OCPs 都有检出(表 2).通常由污染源释放到大气 OCPs 通过远距离扩散稀释后其含量会较低,不容易检测出.只有城市附近存在较明显的 OCPs 使用或污染现象,在大气气相中才能检测出这些 OCPs(如氯丹、七氯)^[24,27].地表灰尘累积了一段时期内大气沉降物中的 OCPs,因此样品中的 OCPs 更容易被检出.

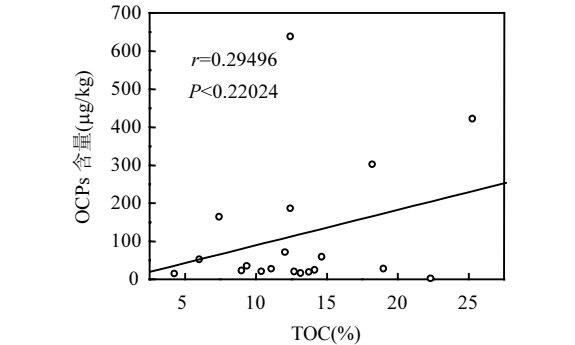


图 3 苏州市地表灰尘 TOC 含量与 OCPs 含量相关关系
Fig.3 Correlation between TOC and OCPs concentration in road dusts from Suzhou

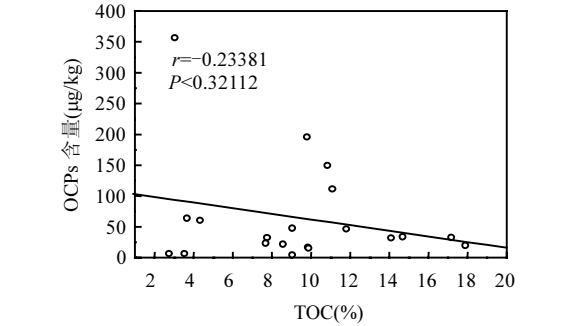


图 4 南通市地表灰尘 TOC 含量与 OCPs 含量相关关系
Fig.4 Correlation between TOC and OCPs concentration in road dusts from Nantong

另外,城市大气中往往能检测出高浓度的 HCHs(图 5),但地表灰尘样品中的 HCHs 检出率低、含量少,这与 OCPs 在大气颗粒物/气相中的分配比例有关. HCHs 具有较高的蒸气压,在颗粒物相中的较少,因此沉降到地表的灰尘中也会较少. 同样的原因使城市大气和城市地表灰尘中 OCPs 的构成比例却不一致^[10,21-24].

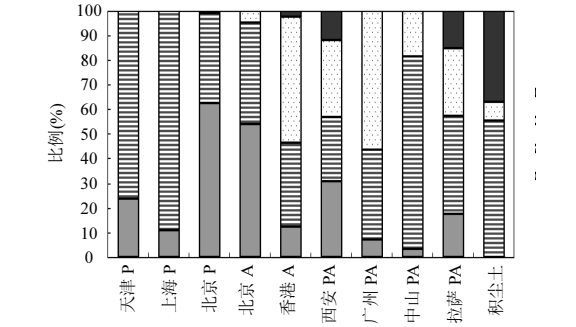


图 5 中国城市大气和城市地表灰尘中 OCPs 的分布
Fig.5 Distribution profile of OCPs in air samples and road dust samples from cities in China

P 代表大气颗粒物;A 代表大气气溶胶;PA 代表大气颗粒物+气溶胶
天津、上海、北京城区大气颗粒物中未检测六氯苯和氯丹

■HCB □氯丹 ▨DDT ▨HCH

2.2 HCB

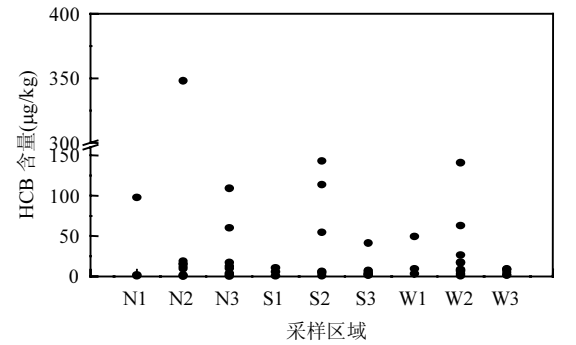


图 6 苏州、南通、无锡中心区和工业区地表灰尘中的 HCB 含量分布
Fig.6 Concentration of HCB in road dust samples from downtown and industrial park of Suzhou, Wuxi and Nantong

S:苏州,N:南通,W:无锡,1、2、3 分别代表景区、中心区和工业区

HCHs 的蒸气压高,挥发性大,一般在大气气相中的含量较高^[22].这与苏州、无锡、南通地表灰尘样品中 HCHs 检出率及含量较低相一致(表 2).HCB 的蒸气压也高,挥发性也大^[22],而 HCB 的检出率和含量却较高(表 2),这与 HCB 在该地区污染特点有关.目前 HCB 作为农药使用的很少,HCB 的一个重要输入源为工业污染源,HCB 是生产五氯酚或其他化工产品的中间体^[28].生产过程中会向环境中释放 HCB;含氯废物焚烧、生

活污水排放、石化生产过程等也会产生 HCB^[29], 这些过程产生的 HCB 都会通过干湿沉降进入城市大气. 苏南 3 城市近郊老工业区分布有钢厂、电厂及化工企业等重污染工业区, 是 HCB 产生的重要来源. HCB 在污染源释放后进入附近大气, 附着在颗粒物上随大气沉降进入地表灰尘.

分析不同功能区积尘中 HCB 的含量发现, 79.3% 的样品 HCB 含量低于 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 含量大于 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的点分布在不同的功能区, 景区、中心区、工业区分别有 2 个、3 个和 7 个, 整体上 HCB 含量没有明显的地域差异(图 6), 说明工业污染源释放的 HCB 污染现在或曾经通过大气传输影响到了城区.

2.3 DDTs 的残留及来源分析

(DDD+DDE)/DDTs 这两个比值常用来示踪 DDT 降解程度^[30], (DDD+DDE)/DDTs 值大于 0.5 说明历史上大量使用滴滴涕农药之后, 经过多年的降解, DDD 和 DDE 残留在各种环境介质中. 地表灰尘样品中 WX11(无锡工业区-蠡园工业园) (DDD+DDE)/DDTs 的比值为 0.483, 其余在 0.879~22.9 之间. 这说明城市地表灰尘中 DDT 早期输入的已经被降解. 这是由于其中来自本地大气沉降物中的 DDT 会随时间降解为 DDD 和 DDE; 另外, 远距离大气传输来的 DDT 也会在传输过程中降解. 由于地表灰尘组成复杂, 来自本地地区的颗粒物比例并不明确, 因此地表灰尘中 (DDD+DDE)/DDTs 的比值不能判断该地区是否有新的 DDT 的使用. 有研究表明, 长江三角洲及苏南地区在大气、土壤、沉积物中都检测出高含量的 DDT, 并且有证据证明该地区有新生产和使用 DDT 的现象^[31-33], 本研究的数据说明附近地区使用 DDT 通过一系列的迁移最终沉降为地表灰尘过程中 DDT 发生了降解, 降解的过程和程度有待进一步研究.

2.4 氯丹

地表灰尘中的氯丹检出率为 82.8%, 含量为 6.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (0.12~145 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 检出氯丹样品中反式氯丹(TC)与顺式氯丹(CC)的比值为 1.94(0.816~4.61). 工业氯丹中 TC 与 CC 的比值一般为 1.2 左右^[34], 在自然环境中反式氯丹更容易被降解, 环

境中的氯丹经历生物降解的时间愈长, TC/CC 比值越小, 由此可以判断污染物是“老”源还是“新”源或是外来源的迁移. 地表灰尘样品的 TC/CC 比值较大, 仅有 5 个样品的比值小于 1.2(图 7). 文献报道北京 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的 TC/CC 比值分别为 4.15(0~7.74) 和 3.63(0.55~8.57)^[35], 拉萨大气 TC/CC 的比值为 1.90~3.49^[26], 而广州大气为 0.78, 香港大气为 0.95^[36]. TC/CC 比值较大的原因主要有: 工业七氯中含有 20%~22% 的反式氯丹^[26], 如果该地区有工业七氯的使用会造成 TC/CC 比值 > 1.2; 由于反式氯丹的挥发性高于顺式氯丹, 反式氯丹在空气的半衰期比顺式氯丹长^[34], 其他地区使用氯丹后通过大气远距离传输迁移本地也会造成 TC/CC 比值 > 1.2. 由于本研究中七氯的检出率低(2/58), 工业七氯使用的可能不大, 是否是大气传输造成还是其他原因造成需要进一步研究. 在城市地表灰尘样品中苏州某公园点位的氯丹含量为 145 $\mu\text{g}/\text{kg}$, TC/CC 比值为 1.33, 推断附近有新近使用氯丹的可能. 目前, 氯丹在我国主要是用于预防房屋建筑、土质堤坝、电线电缆和草坪绿地等的白蚁危害^[24]. 苏州样品中的氯丹有可能是在保护公园古代建筑中时使用, 后通过扩散沉降后残留在附近地表灰尘中.

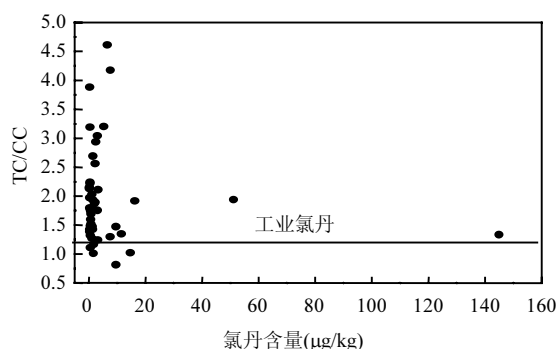


图 7 苏州、南通、无锡地表灰尘中的 TC/CC 比值分布
Fig.7 TC/CC ratios in road dust samples from scenic zone, downtown and industrial park of Suzhou, Wuxi and Nantong

2.5 其他 OCPs

地表灰尘中的七氯、氧化氯丹和环氧七氯含量低而且检出率低(表 2), 应该是氯丹等其他农药

的杂质或代谢产物^[34]。狄氏剂、异狄氏剂、甲氧氯和灭蚁灵检出率也很低,但含量相对较高(表2)。检测出的狄氏剂、异狄氏剂和甲氧氯含量分别为10.2,11.7,39.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,灭蚁灵检出2个,含量分别为127,4.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$,这些物质检出率低但含量相对较高,应该不是大气远距离传输造成的。

3 结论

3.1 苏州、无锡和南通地表灰尘中22种OCPs检测出19种,检出率较高的是HCB、DDTs和氯丹与中国城市大气中检测出的OCPs种类基本一致。地表灰尘中的OCPs比郊区农田土壤的种类多且含量高。

3.2 残留在地表灰尘中DDTs主要以DDT降解产物DDE和DDD为主。地表灰尘中的HCB含量较高,工业污染来源可能性较大。城市地表灰尘中的氯丹来源复杂,最近城市中仍有使用氯丹的现象。某些点位的城市地表灰尘中残留了含量相对较高的狄氏剂、异狄氏剂、甲氧氯和灭蚁灵等。

参考文献:

- [1] Czub G, McLachlan M S. Bioaccumulation potential of persistent organic chemicals in humans [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004,38(8):2406-2412.
- [2] Shen L, Wania F, Lei Y D, et al. Atmospheric distribution and long-range transport behaviour of organochlorine pesticides in North America [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(2):409-420.
- [3] Yang Y, Tao S, Wang P K, et al. Human exposure and health risk of α -, β -, γ - and δ -hexachlorocyclohexane (HCHs) in Tianjin, China [J]. *Chemosphere*, 2005,60(6):753-761.
- [4] Tan J, Cheng S M, Loganath A, et al. Selected organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in house dust in Singapore [J]. *Chemosphere*, 2007,68(9):1675-1682.
- [5] Wu S P, Tao S, Zhang Z H, et al. Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005,39(38):7420-7432.
- [6] Chrysikou L P, Samara C A. Seasonal variation of the size distribution of urban particulate matter and associated organic pollutants in the ambient air [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(30):4557-4569.
- [7] 吴水平,曹军,李本纲,等.城区大气颗粒物中有机氯农药的含量与分布 [J]. *环境科学研究*, 2003,16(4):36-39.
- [8] Wolfgang F R, Lynn M H, Monica A M, et al. Sources of fine aerosol-road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust:roads as sources and sinks [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993,27(9):1892-1904.
- [9] 叶友斌,张巍,王学军.北京城市道路积尘多环芳烃的粒度分布特征及其影响因素 [J]. *生态环境学报*, 2009,18(5):1788-1792.
- [10] 程书波,刘敏,欧冬妮,等.城市灰尘PAHs累积与迁移过程的影响因素研究 [J]. *环境科学*, 2008,9(1):179-182.
- [11] Yang Z Z, Li Y F, Li Z C, et al. Distribution and characterization of higher chlorinated benzenes in outdoor dust collected from a fast developing city in north China [J]. *Bulletin Environment Contamination Toxicology*, 2011,86(1):38-42.
- [12] 许国飞,马玲玲,徐殿斗,等.北京地区雨水中溶解态有机氯农药的特征及源解析 [J]. *中国环境科学*, 2009,29(11):1153-1157.
- [13] 李炳华,任仲宇,陈鸿汉,等.太湖流域某农业区浅层地下水有机氯农药残留特征初探 [J]. *农业环境科学学报*, 2007,26(5):1714-1718.
- [14] Chrysikou L P, Gemenetzi S, Samara C A, et al. Wintertime size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the urban environment: Street-vs rooftop-level measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 2009,43(2):290-300.
- [15] Offenberg J H, Eisenreich S J, Chen L C, et al. Persistent Organic Pollutants in Dusts That Settled at Indoor and Outdoor Locations in Lower Manhattan after 11 September, 2001 [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003,37(3):502-508.
- [16] Wang C K, Li Y X, Liu J L, et al. Characteristics of PAHs adsorbed on street dust and the correlation with specific surface area and TOC [J]. *Environmental Monitoring Assessment*, 2010,169:3889-3903.
- [17] 程书波,刘敏,欧冬妮,等.上海市地表灰尘中PAHs的来源辨析 [J]. *中国环境科学*, 2007,27(5):589-593.
- [18] 李莉,陈长虹,黄成,等.长江三角洲地区大气 O_3 和 PM_{10} 的区域污染特征模拟 [J]. *环境科学*, 2008,29(1):237-245.
- [19] 曹红英,梁涛,陶澍.北京地区有机氯农药的跨界迁移与归趋 [J]. *应用基础与工程科学学报*, 2004,12(3):249-258.
- [20] 倪刘建,张甘霖,阮心玲,等.南京市不同功能区大气降尘的沉降通量及污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2007,27(1):2-6.
- [21] 徐殿斗,马玲玲,李淑珍,等.北京石景山区夏季大气中有机氯农药的研究 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(5):599-602.
- [22] 刘焱明,张承中,李文慧,等.西安城区大气有机氯农药的污染特征及来源分析 [J]. *环境科学研究*, 2010,23(3):266-271.
- [23] 李欣年,熊幼幼,徐殿斗,等.上海市大气环境中有机卤素污染物的来源及分布规律 [J]. *环境科学*, 2007,28(3):466-471.
- [24] 王俊,张干,李向东,等.珠江三角洲地区大气中有机氯农药

- 的被动采样观测 [J]. 环境化学, 2007,26(3):395-398.
- [25] 刘国卿,张 干,李 军,等.珠江口及南海北部近海海域大气有机氯农药分布特征与来源 [J]. 环境科学, 2008,29(12):3320-3325.
- [26] Li J, Lin T, Qi S H, et al. Evidence of local emission of organochlorine pesticides in the Tibetan plateau [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(32):7397-7404.
- [27] 朱晓华,杨永亮,路国慧,等.广州市海珠区有机氯农药污染状况及其土-气交换 [J]. 岩矿测试, 2010,29(2):91-96.
- [28] 王 俊,孙津生.河流底泥沉积物中五氯酚和六氯苯残留的同时测定 [J]. 质谱学报, 2006,27(2):79-83.
- [29] 周 霞,余 刚,张祖麟,等.北京通惠河水和表层沉积物中的氯苯类有机物污染现状研究 [J]. 环境科学, 2005,26(2):117-120.
- [30] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1992,48(2):255-264.
- [31] Zhang L F, Dong L, Shi S X, et al. Organochlorine pesticides contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China [J]. Chemosphere, 2009,77:628-633.
- [32] Qui X H, Zhu T, Li J, et al. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 1368-1374.
- [33] 赵中华,张 路,于 鑫,等.太湖表层沉积物中有机氯农药残留及遗传毒性初步研究 [J]. 湖泊科学, 2008,20(5):579-584.
- [34] Bidleman T F, Jantunen L M M, Helm P A, et al. Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in arctic air [J]. Environmental Science and Technology, 2002,36(4):539-544.
- [35] Wang X F, Li X H, Cheng H X, et al. Organochlorine pesticides in particulate matter of Beijing, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155:350-357.
- [36] Li J, Zhang G, Guo L, et al. Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: regional sources and long-range atmospheric transport [J]. Atmospheric Environment, 2007,41(18):3889-3903.

作者简介: 史双昕(1973-),男,山东泰安人,工程师,硕士,主要研究方向为环境中持久性有机污染物.发表论文 12 篇.

垃圾分类处理有哪些好处?

垃圾分类收集可以减少垃圾处理量和处理设备,降低处理成本,减少土地资源的消耗,具有社会、经济、生态 3 方面的效益.垃圾分类处理的优点如下:

1. 减少占地.生活垃圾中有些物质不易降解,使土地受到严重侵蚀.垃圾分类,去掉能回收的、不易降解的物质,能减少垃圾数量达 60%以上.
2. 减少环境污染.废弃的电池中含有金属汞、镉等有毒的物质,会对人类产生严重的危害;土壤中的废塑料会导致农作物减产;抛弃的废塑料被动物误食,会导致动物死亡.
3. 变废为宝.中国每年使用塑料快餐盒达 40 亿个,方便面碗 5~7 亿个,一次性筷子数十亿支,这些占生活垃圾的 8%~15%.1t 废塑料可回炼 600kg 柴油.回收 1500t 废纸,可免于砍伐用于生产 1200t 纸的林木.1t 易拉罐熔化后能结成 1t 很好的铝块,可少采 20t 铝矿.生产垃圾中有 30%~40%可以回收利用,应珍惜这个小本大利的资源.大家也可以利用易拉罐制作笔盒,既环保又节约资源.

摘自《中国环境报》

2011-08-23