

上海市大气环境中有机卤素污染物的来源及分布规律

李欣年¹, 熊幼幼^{1,2}, 徐殿斗², 柴之芳²

(1. 上海大学射线应用研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100049)

摘要:采用中子活化分析和气相色谱分析方法, 检测了上海嘉定区 2004-12 ~ 2005-08 期间大气颗粒物和降水样品, 分析了可萃取有机卤素(EOX)、可萃取持久性有机卤素(EPOX)、有机氯农药(OCPs)和多氯联苯(PCBs)含量. 不同粒径大气颗粒物(TSP、PM₁₀)和降水中 EOX 月均浓度分别为: 1 425.37 ng·m⁻³、552.78 ng·m⁻³和 815.7 ng·L⁻¹, EPOX 月均浓度分别为: 21.18 ng·m⁻³、10.7 ng·m⁻³和低于检测值, OCPs 月均浓度分别为: 64.4 pg·m⁻³、31.00 pg·m⁻³和 7.08 pg·L⁻¹. 结果表明, EOCl 含量占 EOX 的 80% ~ 96%, 即有机氯是大气环境中有机卤素污染物的主要成分, 有机卤素污染物绝大部分是酸不稳定化合物, 而且大多数有机卤素是未知结构化合物. 发现细颗粒具有元素择优富集效应. 大气颗粒物是有机氯农药和多氯联苯的主要载体, 有机卤素吸附物以 5 ~ 8 氯取代数的高氯 PCBs 和 DDT 及其代谢物组分为主, 而降水中则以 3 ~ 5 氯取代数的低氯 PCBs 和 HCH 组分为主.

关键词: 大气环境; 中子活化分析; 有机卤素污染物; 上海嘉定

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0466-06

Source and Distribution of Organohalogens in Atmosphere in Shanghai

LI Xin-nian¹, XIONG You-you^{1,2}, XU Dian-dou², CHAI Zhi-fang²

(1. Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800, China; 2. Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Neutron activation analysis (NAA) and gas chromatography (GC) were used to determine organohalogens in air particles and precipitation in Jiading District, Shanghai, collected between December 2004 and August 2005. Analysis of extractable organohalogens (EOX), extractable persistent organohalogens (EPOX), organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated diphenyls (PCBs) in atmosphere were presented. Monthly average concentration of EOX in air particles (TSP, PM₁₀) and precipitation were 1 425.37 ng·m⁻³, 552.78 ng·m⁻³, and 815.7 ng·L⁻¹ respectively, EPOX were 21.18 ng·m⁻³, 0.7 ng·m⁻³ and ND, OCPs were 64.4 pg·m⁻³, 31.00 pg·m⁻³ and 7.08 pg·L⁻¹. Analytical results showed that 80% ~ 96% of EOX was EOCl, which indicated organochlorine was the major component of organohalogens in atmospheric environment. Most organohalogens were acid-labile and unknown compounds. Correlativity between different size particles and organohalogens concentration implied that fine air particles has the effect of preference for absorbance of organohalogens especially for organobromine and organiodine. Distribution of PCBs congeners in air particles and precipitation was preliminarily studied, which suggested that air particles were major carrier of OCPs and PCBs absorbed predominantly penta-, hexa-, hepta-, octa-PCBs, DDT and its metabolites, however precipitation contained mainly tri-, tetra-, penta-PCBs and HCH.

Key words: atmospheric environment; neutron activation analysis (NAA); organohalogens; Jiading Shanghai

本研究将中子活化分析(NAA)与气相色谱(GC/ECD)2种方法相结合, 充分发挥这2种方法的优势, 用 NAA 测定了上海地区大气环境中有机卤素的氯溴碘含量, 用 GC/ECD 测定了典型有机氯污染物(HCHs, DDTs 和 PCBs)的浓度. 首次系统地研究了上海地区大气环境有机卤素污染情况.

大气是有机卤素污染物传输的1个主要途径, 也是国内外环境科学研究热点. 有研究表明环境中主要的几种 OCPs 和 PCBs 的蒸气压都很低, 其范围在 $9.0 \times 10^{-4} \sim 3.9 \times 10^{-8}$ kPa, 常温下这些有机卤素化合物以气态存在于大气, 而且有机卤素化合物的多氯同系物易被大气颗粒物所吸附^[1,2]. Hoff 等^[3]的研究结果表明有机氯污染物 $\sum$ DDT、 $\sum$ HCH、

$\sum$ PCBs 等在夏季大气中的浓度比冬季要高出十几到几十倍. PCBs 在大气中的浓度与其氯原子数紧密相关, 氯原子数低的同系物在大气中的浓度比高氯原子数同系物要高数倍. Hasall 等在研究英国4个主要城市中 PCBs 的含量时, 也得到了同样的结论^[4]. 我国环境工作者对于大气环境中有机污染物做了许多研究. 刘刚等^[5]对茂名市的大气研究表明, 大气中挥发性有机物主要成分是烷烃、芳烃、烯烃和卤代烃. 全青等^[6]对空气中有机氯农药在不同粒径颗粒物上的分布做了研究, 表明 HCH 和 *p*, *p'*-DDE

收稿日期: 2006-04-12; 修订日期: 2006-06-16

基金项目: 中国科学院核分析技术联合开放实验室基金项目(K117)

作者简介: 李欣年(1953 ~), 女, 副研究员, 主要研究方向为核技术应用, E-mail: xnli@staff.shu.edu.cn

冬季主要吸附在细颗粒上,而夏季则分散于粗细颗粒上.对大气环境中有机卤素污染物的系统研究则鲜见报道.本文研究了上海市大气颗粒物和降水中有有机卤素污染物水平和分布,揭示了我国大气湿沉降中有机卤素的相关性,探讨了有机卤素污染物来源、分布及迁移等特性.

1 材料与方法

1.1 样品采集和化学分离纯化处理

采样地点在上海市嘉定区中心,距地面约 15 m.采用 TH-1000C II 型智能大容量空气总悬浮颗粒物采样器和 SJ-120FT 型大流量大气采样器,分别采集 2004-12、2005-04 和 2005-07 的大气颗粒物样品, TSP(粒径 $\leq 100 \mu\text{m}$)和 PM_{10} (粒径 $\leq 10 \mu\text{m}$).采样期间每 5 d 同时采集 1 次 TSP 和 PM_{10} 样品,每次采样时间从上午 9 点开始,采样时间 24 h.采样过程中采取净化措施,防止操作过程中样品被沾污.采样用玻璃纤维膜 600℃ 烘焙 4 h,以除去膜中的有机成分,恒温恒湿 24 h 后称重,放入干燥器中备用.采集的气溶胶样品置于干燥器中平衡 24 h 后称重,再放入冷藏室(-4°C),待分离处理.采用雨水吸附采集器(吸附剂: XAD-2 大孔树脂)采集 2005-01 ~ 2005-08 降水,每月集中,作为 1 个样品.在分离处理前放入冰箱储存,以防止待测组分挥发.

颗粒物和降水样品分别用 200 mL 色谱纯正己烷和丙酮混合液(1:1)索氏提取 24 h,提取液浓缩至 50 mL,得到可萃取有机卤素化合物(extractable organohalogen, EOX),取一部分用浓硫酸磺化处理,二次去离子水洗涤至中性,用无水 Na_2SO_4 脱水,得到可萃取持久性有机卤素化合物(extractable persistent organohalogen, EPOX).取一部分经硅胶层析柱分离,用正己烷淋洗得第一组分(PCBs 和 p, p' -DDE, p, p' -DDD, p, p' -DDT),再用正己烷和二氯甲烷混合液(1:1)淋洗得第二组分(α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, p, p' -DDE, p, p' -DDD 和 p, p' -DDT).将 2 组分浓缩,加内标定容,进行气相色谱分析.

为了尽量反映真实样品分析流程的可靠性,分别对大气颗粒物和降水中有有机卤素污染物的化学分离纯化处理过程进行了回收率实验.分别取空白滤膜和超纯水,加入 OCPs 和 PCBs 标样,完全按照预处理过程进行提取分离和 GC 分析,根据测试结果计算回收率.加标平均回收率为 74% ~ 117%(OCPs)和 71% ~ 123%(PCBs),标准相对偏差为 6% ~ 16%,符合美国环保署(EPA)关于有机氯农药分析

规定(回收率为 $100\% \pm 40\%$).

1.2 中子活化分析(neutron activation analysis, NAA)样品中有有机卤素总量

中子辐照源:中国原子能院的微堆,中子通量: $7 \times 10^{11}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$,辐照时间:15 min,冷却时间:2 min,计数时间:15 min.

分别取 EOX 和 EPOX 分离液约 2 mL 密封于聚乙烯小瓶内进行热中子辐照,出堆后即取 1 mL 样品转移至未辐照的塑料瓶中测定 ^{38}Cl ($E_\gamma = 1\,642 \text{ keV}$)、 ^{80}Br ($E_\gamma = 617 \text{ keV}$)、 ^{128}I ($E_\gamma = 443 \text{ keV}$)的 γ 射线强度.根据各 γ 能量峰面积进行定量分析. γ 能谱分析采用 CIAE/SPAN 分析软件.对样品 EOX 和 EPOX 组分 NAA 得到的 Cl、Br、I 含量即为样品中 EOX 和 EPOX 的总卤量.3 次重复测试的相对标准偏差分别为 8%、8% 和 12%,以 ^{24}Na ($E_\gamma = 2\,754 \text{ keV}$)作为样品中是否残留无机卤素离子的标识核素,实验中未检测到 $2\,754 \text{ keV}$ γ 能量峰,表明样品分离液中已完全去除无机卤素离子.NAA 检测限为 Cl: 55 ng, Br: 24 ng, I: 7 ng.

1.3 气相色谱分析样品中 OCPs 和 PCBs 含量

气相色谱仪: VarianGC-3800, ^{63}Ni 电子捕获检测器, DB-5 熔融石英毛细管柱($\phi 0.25 \text{ mm} \times 60 \text{ m}$, 液膜厚 $0.1 \mu\text{m}$),载气为高纯氮气,柱流量为 5 mL/min ,不分流进样,进样量 $1 \mu\text{L}$.色谱柱程序升温至 100°C ,保持 1 min,然后升温至 240°C ,升温速率为 1°C/min ,再升温至 280°C ,升温速率 5°C/min ,保持 10 min.进出口温度为 270°C ,检测器温度为 300°C .根据保留时间和内标物峰面积,对样品中 OCPs 和 PCBs 进行定性和定量分析.

2 结果与讨论

2.1 大气环境中有机卤素水平及分布

大气颗粒物及降水样品中 EOX 和 EPOX 的月平均浓度示于表 1.从表 1 可见,不同粒径大气颗粒物(TSP、 PM_{10})和降水中 EOX 月均浓度分别为: $1\,425.37 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $552.78 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $815.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, EPOX 月浓度分别为: $21.18 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $10.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 低于检测值.大气环境中无论 EOX 还是 EPOX,有机氯 $\gg$ 有机溴 $>$ 有机碘,且有机氯含量占总有机卤素含量比例约为 80% ~ 96%,表明有机氯是大气环境中有机卤素污染物的主要成分.可能因素为:①大多数人为产生的有机卤素污染是有机氯化合物,如饮用水的氯化处理,污水净化处理以及生活垃圾焚烧处理所产生的有机氯污染;②上世纪滥用有机氯农

药的残留;③有机氯化合物的蒸气压通常要高于有机溴,如 DDT(5-Cl)蒸气压为 $1.4 \times 10^{-7} \sim 3.9 \times 10^{-8}$ kPa, HCH(6-Cl)为 $2.1 \times 10^{-5} \sim 3.7 \times 10^{-7}$ kPa, 而 penta-BDEs 为 $(2.9 \sim 7.3) \times 10^{-8}$ kPa, hexa-BDEs 为 $(4.2 \sim 9.4) \times 10^{-9}$ kPa, 对于含有相同数目卤素原子的卤化物,有机氯污染物比有机溴更易于进入大气.从表 1 还可见,无论颗粒物粒径大小,样品中 EPOX 浓度远小于 EOX,这说明了大气颗粒物中的有机卤素污染物绝大部分是酸不稳定化合物.

表 1 采用 NAA 测定大气样品中有机卤素浓度月均值¹⁾

Table 1 Monthly average concentration of organohalogens in atmospheric samples by NAA

有机卤素	TSP/ng·m ⁻³	PM ₁₀ /ng·m ⁻³	降水/ng·L ⁻¹
EOCl	1 372.88	523.66	643.6
EOBr	39.53	21.19	109.8
EOI	12.96	7.93	62.3
∑EOX	1 425.37	552.78	815.7
EPOCl	18.34	9.38	ND
EPOBr	2.25	0.93	ND
EPOI	0.59	0.39	ND
∑EPOX	21.18	10.70	ND

1) TSP 为 2004-12 采集, PM₁₀ 为 2004-12、2005-04、2005-07 采集, 降水为 2005-01 ~ 2005-08 采集

对不同粒径颗粒物和降水样品中 EPOX 作了 GC-ECD 分析,测定了其中的 4 种六六六(HCH)、3 种滴滴涕(DDT)和 38 种多氯联苯(PCBs)浓度,分析结果列于表 2.由表 2 可见,不同粒径大气颗粒物(TSP、PM₁₀)和降水中 OCPs 月均浓度分别为:64.4 pg·m⁻³、31.00 pg·m⁻³和 7.08 ng·L⁻¹.根据气相色谱测得的浓度计算含氯浓度,发现仅占 NAA 法测得 EPOX 中总氯浓度的 0.3% ~ 0.9%. Kannan 等^[7]的研究发现,鱼类样品中只有 5% ~ 25%,鸟类样品中有 1% ~ 14% 是已知结构的有机氯化合物.大多数有机卤素污染物是未知结构化合物,它们在生态环境及生物体内的行为仍需要深入了解.从表 2 知,同一粒径的颗粒物中有机氯农药含量与多氯联苯相同.

TSP 和 PM₁₀ 中的 DDT 及其异构体含量分别占有机氯化合物总量的 47% 和 38%,说明颗粒物中有机氯农药污染主要是滴滴涕.降水中 HCH 含量占有机氯化合物总量的 78%,表明降雨中有机氯农药污染主要是六六六,这与其具有较高的水溶性有关.

为了观察有机卤素在不同粒径颗粒物上的分布,分析同一时间地点采集的颗粒物样品.以 w_{PM} 表征 TSP 样品中粒径 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的质量浓度,并假设 TSP

表 2 采用 GC 测定大气样品中典型有机氯浓度月均值

Table 2 Monthly average concentration of typical organochlorine in atmospheric samples by GC

卤素污染物	TSP/pg·m ⁻³	PM ₁₀ /pg·m ⁻³	降水/ng·L ⁻¹
α -HCH	0.9	0.73	1.48
β -HCH	2.0	0.67	2.35
γ -HCH	0.3	0.23	1.23
δ -HCH	0.5	0.27	0.47
∑HCH	3.7	1.90	5.53
p, p' -DDE	7.8	3.20	0.34
p, p' -DDD	8.7	3.57	0.08
p, p' -DDT	13.8	5.06	0.08
∑DDT ¹⁾	30.3	11.83	0.50
PCBs	30.4	10.50	1.05
总量	64.4	31.00	7.08

1) $\sum \text{DDT} = p, p'\text{-DDE} + p, p'\text{-DDD} + p, p'\text{-DDT}$
样品中有机卤素含量与颗粒物质量线性有关,则粒径为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的颗粒物所吸附的第 n 种有机卤素浓度 $c'_{n\text{TSP}}$ 应为:

$$c'_{n\text{TSP}} \approx c_{n\text{TSP}} \times w_a/w_{\text{TSP}} \quad (n = \text{Cl、Br、I}) \quad (1)$$

式中, $c_{n\text{TSP}}$: TSP 样品中第 n 种有机卤素浓度, w_a : TSP 样品中粒径为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的质量浓度, $w_a = w_{\text{TSP}} - w_{\text{PM}}$, w_{TSP} : TSP 质量浓度, 0.27 mg/m^3 , w_{PM} : PM₁₀ 样品的质量浓度, 0.1 mg/m^3 .

粒径 $\leq 10 \mu\text{m}$ 和 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 颗粒物有机卤素含量比值 B_n 可表示不同有机卤素化合物在不同粒径颗粒物上的分布, B_n 为:

$$B_n = c_{n\text{PM}}/c'_{n\text{TSP}} \quad (2)$$

式中, $c_{n\text{PM}}$: PM₁₀ 样品中第 n 种有机卤素浓度.

计算结果列于表 3.从表 3 中 B_n 值可知,大部分的有机卤素污染物富集在粒径 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的细颗粒上,而且有机溴碘更甚.吴水平等^[8]对大气颗粒物的分级研究也表明细颗粒容易富集 HCHs 和 DDTs 等有机氯.胡伟等^[9]对空气中颗粒物的元素组成研究得到 Cl、Br 元素主要富集在细颗粒物中.笔者仔细比较了他们给出的重庆、广州粗细颗粒物中元素 log-log 浓度图,发现 Br 比 Cl 更容易富集在细颗粒上,并通过研究进一步证实了细颗粒对于有机卤素具有元素择优富集效应.

表 3 不同粒径颗粒物有机卤素浓度与比值

Table 3 Concentration and ratio of organohalogens in different size particles

有机卤素	$c_{n\text{PM}}/\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	$c'_{n\text{TSP}}/\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	B_n
EOCl	623.74	864.40	0.72
EOBr	32.15	24.89	1.29
EOI	11.78	8.16	1.44

2.2 大气环境中有机卤素污染物的来源、转化及迁移

对PM₁₀质量浓度与有机卤素浓度的分析表明,大气PM₁₀样品中,EOCl、EOI、EPOCl和EPOI的浓度与PM₁₀的质量浓度关系不明显,只有EOBr和EPOBr的质量浓度与PM₁₀的质量浓度变化趋势基本一致,见图1和图2.说明大气颗粒物中有机氯浓度的变化比有机溴大,这可能与大气环境中有机氯污染物的来源繁杂,排放量各异,而有机溴污染物的来源相对单一,排放量相对恒定有关.对城市大气有机污染物的研究表明^[10],大气中挥发性有机物组分之一氯代烃中含有氯仿、四氯化碳、氯乙烯和多氯苯等.这些化合物可能来源于工业生产原材料和溶剂,污水处理,垃圾填埋,有机氯农药残留和三氯杀螨醇的大量使用^[11].刘刚等^[5]研究得出大气中卤代烃污染物以溴仿为主,排除了研究地区的炼油厂污染因素,2个城区采样点的溴仿含量几乎是相同的.卤代烃的相对比值较大说明它们来自多种污染源,而且不同源排放的卤代烃组成存在差异.笔者研究了刘刚给出的城区、近郊和交通路口的溴代烃比值和氯代烃比值的离散度,发现溴仿的变化小于氯代烃.

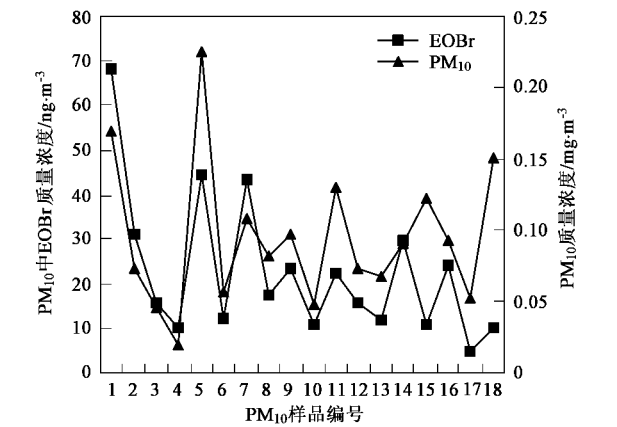


图1 PM₁₀样品的质量浓度和EOBr浓度关系
Fig.1 Relationship between mass and concentration of EOBr in PM₁₀

众所周知有机溴作为汽油添加剂得到广泛应用,机动车的尾气排放成为大气中有机溴的来源之一.另外作为塑料、纺织、家用电器、电子产品阻燃剂的多溴联苯醚(PBDEs)也是1个可能的来源,许多研究者对大气中PBDEs污染情况做过研究^[12-14],报道台湾、日本、美国等空气中PBDEs的含量在pg/m³的水平.对PM₁₀颗粒物中EOX、EPOX浓度之间的相关系数计算结果及降水中EOX的相关系数列于表4.从表4可见,大气颗粒物中EOCl与EOBr、EOI的

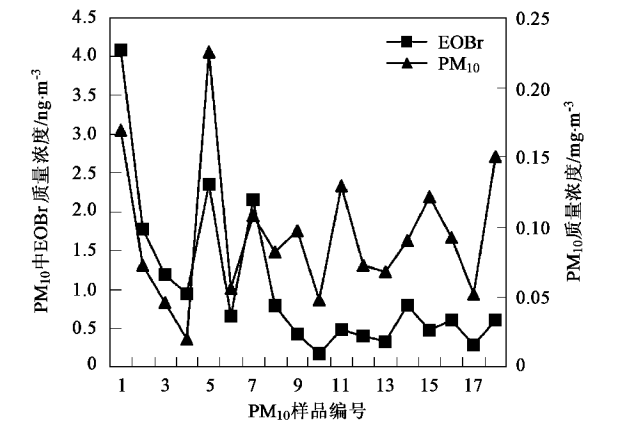


图2 PM₁₀样品的质量浓度和EPOBr浓度关系
Fig.2 Relationship between mass and concentration of EPOBr in PM₁₀

相关性低于EOBr与EOI,这也说明了有机氯污染物来源不同于有机溴,而有机溴和有机碘的来源可能相似.但是降水样品中有机卤素三者之间互相呈现明显的相关性,这可以认为尽管有机卤素吸附在大气颗粒物上的组分浓度不同,但是它们都有一定的水溶性,如Deca-BDE:20~30 μg/L, HCH:0.24~31.4 mg/L, DDT:0.1~5.5×10⁻³ mg/L.降水中有有机卤素线性相关的主要因素是它们的水溶性,而不是来源相同.

表4 颗粒物和降水样品中有机卤素浓度相关系数			
Table 4 Correlation coefficient of organohalogens in air particles and precipitation			
PM ₁₀	R ²	降水	R ²
EOCl-EOBr	0.29	EOCl-EOBr	0.98
EOCl-EOBr	0.12	EOCl-EOI	0.82
EOBr-EOI	0.48	EOBr-EOI	0.91
EPOCl-EPOBr	0.46		
EPOCl-EPOI	0.54		
EPOBr-EPOI	0.66		

本实验所测得的α-HCH/γ-HCH的质量浓度比值范围为1.2~3.2,而市售HCH产品中α-HCH/γ-HCH的质量浓度比值范围为4~7,这表明大气中HCH不仅来自历史上市售HCH产品的使用,也来自近期γ-HCH的输入.这可能是采样地区附近使用杀虫剂林丹(主要成分为γ-HCH).1991年,我国允许生产林丹,供出口和某些农作物使用.我国自1991~2000年,林丹的使用量为3200 t. HCH工业品中β-HCH相对其他异构体结构稳定,在环境中存留时间最长.从表3数据得出大气颗粒物中β-HCH/∑HCH为<54%,北京为>56%^[15],深圳

和香港城区为 50%^[16].表明环境中的六六六主要来源于早期历史残留.根据上海地区母乳中六六六残留研究表明^[17], β -HCH 浓度已经从 1983 年的 22.6 $\mu\text{g/g}$,下降到 2002 年 β -HCH 浓度为 1.73 $\mu\text{g/g}$.说明我国自 1983 年禁止使用六六六以来取得明显成效.

环境中的 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 主要是来自 p, p' -DDT 的代谢产物^[15].通过计算得知, TSP 样品中 $(p, p'$ -DDE + p, p' -DDD)/ p, p' -DDT 的浓度比值为 1.2, PM_{10} 为 1.3, 降水为 5.2, 降水中的比值偏大可能与 DDT 在水中的溶解度小有关 ($5.5 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$).不太大的浓度比值表明大气中的 DDTs 主要来自环境中的残留,上海嘉定地区以前是以农业生产为主,历史上曾大量使用 DDT 农药,又表示大气中新近有 DDT 的输入,这很可能是由于使用三氯杀螨醇所引起的,三氯杀螨醇约含有 3.5% ~ 10.8% 的 DDT^[15].浓度比值稍大于 1 表示了由于 p, p' -DDT 的降解,使得 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 增高.

本实验测定了 38 种 PCBs,从表 2 见,多氯联苯浓度在颗粒物中较大,大气颗粒物中 PCBs 占已测定典型有机氯总量的 34% ~ 47%,而且不同氯取代数的多氯联苯在颗粒物和降水中分布是不同的.颗粒物中高氯代 PCBs 浓度高,而降水中低氯代 PCBs 浓度高.图 3 和图 4 中分别列出了部分 TSP 和 PM_{10} 样品中不同氯取代数 PCBs 的浓度分布.

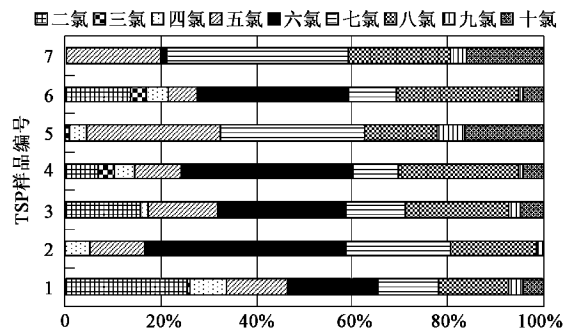


图 3 TSP 中各种氯代 PCBs 的浓度分布

Fig.3 Concentration distribution of PCBs congeners in TSP

从图 3 和图 4 中可以看出, TSP 和 PM_{10} 中五氯、六氯、七氯和八氯取代 PCBs 所占比例分别高达 76% 和 60%, 九氯和十氯取代 PCBs 分别为 10% 和 14%, 降水中三氯、四氯和五氯取代物所占比例高达 43% ~ 96%.这与孟庆昱等^[18]对浙江温台地区典型的 PCBs 污染区大气中均未检测到高氯代 PCBs 的结果不同,他们的结果是由于采样当地的 PCBs 污染源是废旧电容器介质油,而国内的电容器介质油多为

低氯联苯的缘故.2002 年北京地区大气颗粒物的研究结果^[11]与笔者的结果类似,颗粒物中四氯至七氯代 PCBs 占绝对比例,八氯至十氯代次之.这也许是由于高氯 PCBs 的蒸气压较低氯 PCBs 低,更容易富集在颗粒物上,低氯 PCBs 在水中的溶解度比高氯 PCBs 大,容易富集在降水中.李春雷等^[19]研究结果表明,夏季空气中无论气相还是颗粒相样品, PCBs 的氯数分布以三氯和氯取代 PCBs 为主,且气相中这些化合物对总 PCBs 量的贡献更大,冬季空气中颗粒相二氯和三氯取代 PCBs 的贡献明显减少,而五氯和六氯取代的 PCBs 则有所增加.这反映了温度对高、低氯取代 PCBs 蒸气压的影响是不同的.一般而言,低氯代的 PCBs 蒸气压高于高氯代的,即低氯代 PCBs 更易由土壤中挥发而进入大气^[18].Brown^[20]等在研究微生物对 PCBs 脱氯作用中得出:氯化程度较低的 PCBs 同系物更易移动,它们更具水溶性,更容易挥发到空气中.本研究证实了以上这些结论.从本研究结果可以推测如下迁移规律,即:大气颗粒物是有机氯农药和多氯联苯的主要载体,有机卤素吸附物以 5 ~ 8 氯取代数的高氯 PCBs 和 DDT 及其代谢物组分为主,而降水中则以 3 ~ 5 氯取代数的低氯 PCBs 和 HCH 组分为主.因此低氯 PCBs 和 HCH 比高氯 PCBs 和 DDT 及其代谢物更容易通过大气湿沉降进入到土壤、地表水以及动植物中.

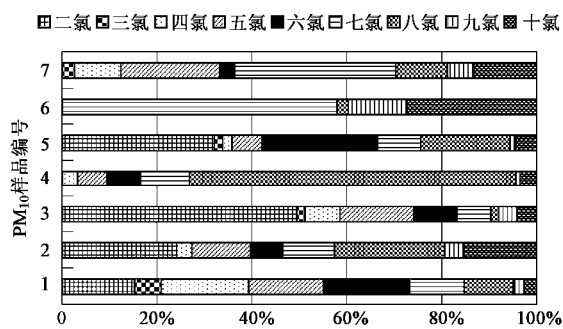


图 4 PM_{10} 中各种氯代 PCBs 的浓度分布

Fig.4 Concentration distribution of PCBs congeners in PM_{10}

3 结论

(1)大气环境中,有机氯 $\gg$ 有机溴 $>$ 有机碘,且有机卤素污染物绝大部分是酸不稳定化合物,其中可知结构的组分仅占持久性可萃取有机卤素总量的 0.3% ~ 0.9%,未知结构化合物在生态环境及生物体内的行为仍需要深入研究.大部分有机卤素污染物富集在细颗粒(粒径 $\leq 10 \mu\text{m}$)上,有机溴和有机碘

更甚,即细颗粒具有元素择优富集效应.

(2)大气环境中有机氯污染物来源繁杂,而有机溴来源相对单一,其最大来源可能是机动车尾气排放和阻燃剂 PBDEs 的使用.

(3)大气环境中有机氯农药的检测显示,自 1983 年我国禁用六六六以来成效明显,但是由于使用杀虫剂(林丹和三氯杀螨醇),仍使环境中有 DDT 和 HCH 的输入.

(4)大气颗粒物是有机氯农药和多氯联苯的主要载体,有机卤素吸附物以 5~8 氯取代数的高氯 PCBs 和 DDT 及其代谢物组分为主,而降水中则以 3~5 氯取代数的低氯 PCBs 和 HCH 组分为主.

致谢:感谢中国原子能科学研究院张永保和王珂等同志在中子活化分析中的协助.

参考文献:

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

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

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

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

[5] 刘刚,盛国英,傅家谟,等. 茂名市大气中挥发性有机物研究 [J]. *环境科学研究*, 2000, **13**(4): 10~13.

[6] 仝青,冯沈迎,阮玉英,等. 空气中有机氯农药在不同粒径颗粒物上的分布 [J]. *环境化学*, 2000, **19**(4): 306~312.

[7] Kannan K C, Kawano M, Kashima Y, *et al.* Extractable

organohalogen (EOX) in sediment and biota collected at an estuarine marsh near a former chloralkali facility [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **33** (7): 1004~1008.

[8] 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.

[9] 胡伟,魏复盛. 部分城市空气中颗粒物的元素组成比较 [J]. *上海环境科学*, 2002, **21**(7): 408~411.

[10] 盛国英,傅家谟,成玉,等. 粤港澳地区大气中有机污染物初步研究 [J]. *环境科学*, 1999, **20**(4): 6~10.

[11] 刘国卿,张干,李军,等. 利用 SPMD 技术监测珠江三角洲大气有机氯农药 [J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(6): 1~5.

[12] De Wit C. An overview of brominated flame retardants in the environment [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**: 583~624.

[13] Hale R C, Alae M, Manchester-Neesvig J B, *et al.* Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment [J]. *Environ. Int.*, 2003, **29**(6): 771~779.

[14] Luross J M, Alae M, Sergeant D B, *et al.* Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**: 665~672.

[15] Xu D, Dan M, Song Y, *et al.* Concentration characteristic of extractable organohalogen in PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 4119~4128.

[16] 成玉,盛国英,绍波,等. 气溶胶和餐厅烟尘中有机氯农药特征与来源 [J]. *中国环境科学*, 2000, **20** (1): 18~22.

[17] 李延红,郭常义,汪国权,等. 上海地区人乳中六六六、滴滴涕蓄积水平的动态研究 [J]. *环境与职业医学*, 2004, **20** (3): 181~185.

[18] 孟庆昱,毕新慧,储少岗,等. 污染区大气中多氯联苯的表征与分布研究初探 [J]. *环境化学*, 2000, **19** (6): 501~506.

[19] 李春雷,麦碧娴,郝永梅,等. 珠江三角洲空气中多氯联苯污染的区域背景研究 [J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(4): 501~504.

[20] Brown J F Jr. Determination of PCB metabolic, excretion, and accumulation rates for use indicators of biological response and relative risk [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 2295~2305.