

空气中有機氯农药在不同粒径 颗粒物上的分布

全 青 冯沈迎 阮玉英 赵天娇 杨 芳

(内蒙古自治区环境监测中心站, 呼和浩特, 010010)

摘 要

采用 DFJ-1 型五段分级采样装置, 对呼和浩特市冬夏两季空气中不同粒径 (分别为 $\geq 7.0\mu\text{m}$, $7.0-3.3\mu\text{m}$, $3.3-2.0\mu\text{m}$, $2.0-1.1\mu\text{m}$, $\leq 1.1\mu\text{m}$) 颗粒物上有机氯农药的残留量进行分析. 测定结果表明: 在空气颗粒物分级样品中, 均检出有机氯农药 (HCH-666 和 p,p' -DDE) 残留量; 空气颗粒物中 HCH-666 冬季均值为 $0.502\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季为 $1.070\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 而 p,p' -DDE 在冬季为 $0.085\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季为 $0.108\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; 呼和浩特市空气中有機氯农药残留量夏季均高于冬季. 不同粒径空气颗粒物中有機氯农药的分布规律为: 冬季主要富集在细小颗粒 ($\leq 1.1\mu\text{m}$) 上, 在 30.6%—70.5% 之间, 在夏季有机氯农药的残留分散吸附在五个不同粒径级上.

关键词: 空气颗粒物, 空气污染, 有机氯农药.

早在七十年代中, 国外有关文献报导了在海洋上空有机氯农药的迁移及污染方面的研究工作, 认为在印度洋北部、西太平洋、墨西哥海湾和美国中部海岸的空气中所发现的较高浓度的有机氯农药残留量, 是由大量生产和消耗的其它国家空气迁移而来^[1-3]. 目前, 虽不能确定空气中农药迁移轨迹的规律性, 但可说明空气对持久性农药的迁移起着重要作用. 当前, 国内对空气中有機氯农药污染规律的研究, 至今未见有关报导. 本文结合呼和浩特市在不同季节空气颗粒物的污染及分布规律, 对不同粒径级颗粒物中有機氯农药残留量进行了测定, 并对有机氯农药在颗粒物中的分布规律进行了研究.

1 实验部分

1.1 采样点及采样时间的设置

在呼和浩特市空气功能区国控点设置空气颗粒物分级采样点, 选择三个具有代表性的不同功能区进行采样, 采样点分别为: 小召居民区、市政府商业交通区和牧机所对照区; 采样时间为: 1996 年 1 月代表冬季采暖期, 隔日采样, 每次连续采集 24h, 每个采样点共采集 10 份样品, 累计采样 240h; 6 月—7 月代表夏季非采暖期, 各点采集 7 份样品, 累计 620h^[4].

1.2 样品采集

空气颗粒物分级采样使用 TH-100C 型智能大流量 TSP 采样器, 配有 DFJ-1 型五段惯

性冲击分级器, 在指定流量(经流量校正后流速为 $0.570\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) 下采样. 该装置借鉴美国 Andersen-2000 型分级器的技术指标, 各级段 50% 收集效率切割粒径值的选择基本与“ISO 标准”中呼吸道主要部位沉积粒径的中位径相接近, 分级粒径范围及卫生意义为: $\geq 7.0\mu\text{m}$ 颗粒物大多数被人体阻止在体外, $7.0\text{—}3.3\mu\text{m}$ 范围的颗粒物可穿透滞留在人体上呼吸道, $3.3\text{—}2.0\mu\text{m}$ 之间的颗粒物能穿透滞留在人体支气管, $2.0\text{—}1.0\mu\text{m}$ 能穿透滞留在支气管末梢, $\leq 1.0\mu\text{m}$ 能穿透滞留在人体肺泡上.

空气分级样品收集在按 DFJ-1 型五段采样器要求的“49”型超细玻璃纤维滤膜(上海红光造纸厂)上, 第一层至第四层为圆形滤膜, 第五层滤膜为长方形, 滤膜在采样前于马弗炉内灼烧(550°C) 1.5h 后, 恒重, 称重. 采样后的滤膜以同样条件称重, 装入采样袋内避光、冷藏保存, 尽快分析.

1.3 样品提取

采集后的样品滤膜分级放在索氏提取器内, 用 1:1 丙酮和正己烷混合溶剂浸泡 4h 后连续提取 24h, 提取液经旋转蒸发器和 K-D 浓缩器浓缩至 1ml. 净化层析柱的制备: 长 300mm, 内经 10mm 玻璃层析柱, 下端为聚四氟乙烯活塞, 装柱顺序为底端铺一层已经预处理过的玻璃棉, 加入 1cm 高的无水硫酸钠, 然后依次用湿法装入 13g 硅胶、4g II 级活性中性氧化铝. 将装好的层析柱先用 20ml 正己烷预淋洗, 待溶剂液面下降至顶端的中性氧化铝层时, 将浓缩样品倒入柱内, 继续用 50ml 正己烷洗脱液进行淋洗, 弃去最初约 10ml 流出液, 收集余下的洗脱液, 然后经 K-D 浓缩器浓缩至 1ml, 用纯氮缓缓吹至近干, 加入异辛烷溶剂定容 0.5ml, 待 GC-ECD 分析.

1.4 试剂与仪器

正己烷、丙酮、异辛烷均为优级纯或分析纯, 用前重蒸馏; 无水硫酸钠, 中性氧化铝 II 级活性, 硅胶(60—100 目), 标准物质为有机氯农药(HCH 和 DDT 同分异构体), 分别是 α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH 和 p, p' -DDE, o, p' -DDE, p, p' -DDD, p, p' -DDT. 该八种有机氯农药标准物由国家标准物质研究中心提供.

日本岛津气相色谱仪 GC-9A, 带有 ECD 和 CR-3A 积分仪. 色谱柱: 5% OV-17 涂渍在 Chromosorb(AW-DMCS)担体上, 装入内经 3.2mm, 长 2.1m 的玻璃填充柱. 色谱条件: 柱温 180°C , 进样口温度 230°C , 检测器温度 230°C , 载气(氮气)流速 $60\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 $2\mu\text{l}$.

2 结果与讨论

2.1 方法的空白与回收率

样品经提取、分离、气相色谱分析, 在所有分级样品中均检出有 4 种 HCH 同分异构体和一种 DDT (p, p' -DDE), 其它 3 种 DDT 同分异构体没检出. 与样品同时测定空白, 采样体积为 $7000\text{—}17000\text{m}^3$, 样品的空白值范围为: 4 种 HCH 在 $0.0006\text{—}0.0020\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 范围内, p, p' -DDE 在 $0.0003\text{—}0.0060\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间; 回收率实验是在空白滤膜上加入有机氯农药标物, 与空白和样品同时提取、层析柱净化分离、浓缩、气相色谱分析, 测定回收率结果在 74%—91% 范围, 相对标准偏差在 8.2%—25.0%.

2.2 呼和浩特市空气颗粒物上有机氯农药残留水平

根据表 1 结果可知,呼和浩特市空气颗粒物中 HCH (α -666, β -666, γ -666, δ -666) 总量在冬季的平均值为 $0.502\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季均值为 $1.070\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; p,p' -DDE 在冬季为 $0.085\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季 $0.108\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 可见,空气颗粒物上 HCH 总量和 p,p' -DDE 的浓度都是夏季高于冬季,其最高值均被发现在城市清洁对照区的夏季样品中.呼和浩特市空气颗粒物中有机氯农药残留量随季节而变化的规律与文献[5]报导相一致,都是夏季空气中有机氯农药浓度高于冬季.从表 1 结果还可以看到,呼和浩特市空气中有机氯农药残留量的最高值被发现在城市对照区的夏季样品中.从对照区采样点设置位置来看,该采样点周围是大片农田和园林,地理环境开阔.根据上述情况,不排除夏季对照区周围存在有机氯农药排放源的可能性,尚有待进一步调查.

由于目前没有空气环境中有机氯农药质量标准,由本次结果与有关文献对比可知(见表 2),呼和浩特市空气中 HCH 总量和 p,p' -DDE 的浓度水平与其它国家地区结果相类似. HCH 总浓度值与瑞典 Stockholm (1986 年) 数据较为接近,但低于巴黎的浓度水平(1992—1993 年); p,p' -DDE 浓度值与墨西哥海湾的数据(1977 年)较为接近,但高于瑞典 Stockholm 和巴黎的结果.有机氯农药自 1962 年发现其残毒及环境问题至今,世界上已有 20 多个国家宣布禁用,我国也于 1983 年起停止了六六六和 DDT 的生产,但是国外许多研究工作证明,有机氯农药对环境影响并未因禁用而消失.我国在空气中有机氯农药调查数据至今未见报导,因此,本次结果无法与国内其它城市比较,但从呼和浩特市结果(1996 年)可知,虽然空气颗粒物中 HCH 和 DDT 的浓度值不高,但其残留量还存在,并与国外文献报导结果大致在同一浓度水平上.

表 1 呼和浩特市空气颗粒物中有机氯农药的浓度(1996 年)

Table 1 Residues of organochlorine pesticides in airborne particles of Huhehaote urban

化合物	季节	居民区	交通区	对照区	全市均值
HCH 总量/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	冬季	0.691	0.530	0.284	0.502
	夏季	0.577	0.940	1.680	1.070
	均值	0.632	0.735	0.982	0.786
p,p' -DDE/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	冬季	0.134	0.079	0.041	0.085
	夏季	0.072	0.115	0.138	0.108
	均值	0.103	0.097	0.0090	0.096

表 2 各地区空气中有机氯农药残留量

Table 2 Organochlorine pesticides residues of airborne particles in each urban

地 区	时 间	HCH 总量/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	p,p' -DDE/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	参考文献
墨西哥海湾	1977 年	—	0.9×10^{-2} — 1.8×10^{-2}	[2]
瑞典(Stockholm)	1986 年	0.1—1.6	0.1×10^{-2} — 1.4×10^{-2}	[5]
巴黎	1992—1993 年	0.3—6.3	0.1×10^{-2} — 3.7×10^{-2}	[6]
呼和浩特市	1996 年	0.28—1.68	4.1×10^{-2} — 14×10^{-2}	本次结果

2.3 有机氯农药在不同粒径颗粒物中的分布规律

根据不同粒径上有机氯农药的浓度百分数对各级作图, 得到一系列分布图(图 1)。

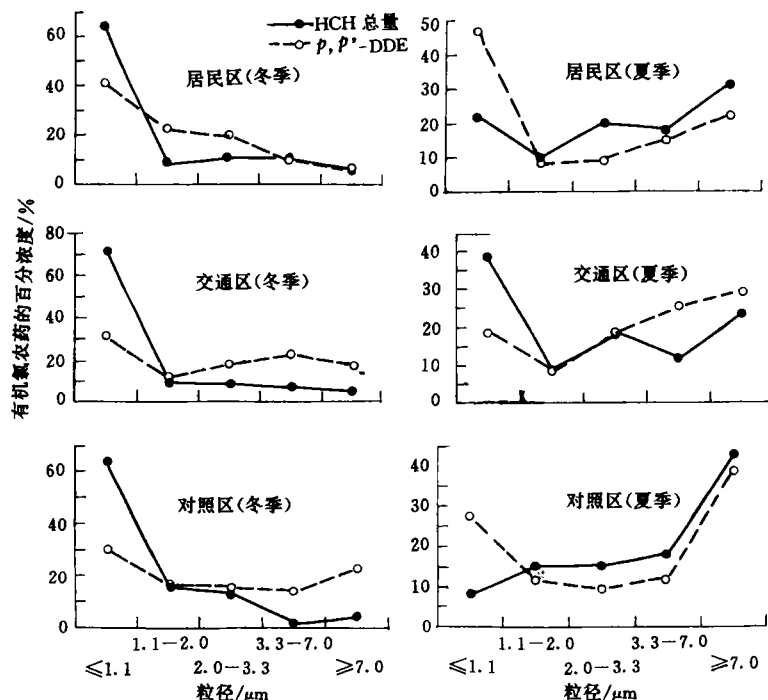


图 1 不同粒径中有机氯农药百分浓度分布

Fig. 1 Fractional concentration of organochlorine pesticides in different diameter airborne particles

从图 1 可以看出: 在相同季节里, 不同功能区空气颗粒物中 HCH 总量和 p,p' -DDE 的分布规律基本相似。在冬季, HCH 总量和 p,p' -DDE 大致呈单峰形分布, 峰值大多出现在 $\leq 1.0\mu\text{m}$ 处, 在 $\geq 7.0\mu\text{m}$ 处较少, 这说明空气中 HCH 和 p,p' -DDE 在冬季多吸附在细小颗粒上; 在夏季其分布规律多为双峰态, 在 $\leq 1.0\mu\text{m}$ 和 $\geq 7.0\mu\text{m}$ 处各有一峰值, 并且在城市对照区的样品中, $\geq 7.0\mu\text{m}$ 处的峰值高于 $\leq 1.0\mu\text{m}$ 的峰值, 而居民区和交通区正好相反。可见, 居民区和交通区空气中有机氯农药在夏季分别吸附在粗细颗粒上, 而对照区大多富集在粗颗粒上, 这表明对照区与居民区、交通区空气中有机氯农药的来源不太一样。

从图 1 还可以看到, 冬季空气颗粒物中的 HCH 总量在 $\leq 1.0\mu\text{m}$ 的细颗粒中占其总量的 64.0%—70.5%, p,p' -DDE 占 30.1%—41.2%; 夏季在 $\leq 1.0\mu\text{m}$ 的细颗粒中, HCH 总量占 8.2%—38.4%, p,p' -DDE 占 19.1%—46.7%。这表明 HCH 和 p,p' -DDE 在冬季空气颗粒物上主要分布在细颗粒上, 夏季则分散于粗细颗粒上。有机氯农药在空气颗粒物上的粒径分布规律随季节而发生变化, 可能与在不同季节里农药的排放源及空气扩散条件不同有关。

不同功能区空气颗粒物中的 HCH 总量在 $\leq 1.0\mu\text{m}$ 处的峰值明显高于 p,p' -DDE, 可

见空气中 HCH 吸附在细颗粒中比 p, p' -DDE 多. 这是由于 HCH 比 p, p' -DDE 具有较高的挥发度, 可以较大量进入空气气溶胶中. 据文献[7]介绍, 在摄氏 30℃ 时, 地面上可蒸发的 HCH 量 (以公斤计算) 是 DDT 的 170 倍. 所以, 空气颗粒物中 HCH 多富集在细颗粒上, 另外, 由于呼和浩特市冬季逆温层出现频繁 (出现频率达 98%), 并且大部分时间受地区性局地环流控制 (约占 68%—80%), 热岛效应明显, 城市周围的空气污染物不断向市中心输送汇集, 导致在冬季居民区和交通区的浓度高于城边的对照区, 且大多数吸附在细小颗粒上.

2.4 空气中有有机氯农药的富集特征

将有机氯农药在不同粒径颗粒物的累计百分数与颗粒物空气动力学直径的对数进行一元回归计算, 可获得较好的一系列直线, 相关系数 (r) 大多数在 0.990 以上 (见表 3). 结果表明可吸入颗粒物 ($< 7.0\mu\text{m}$) 中有有机氯农药含量与粒径的对数呈正态分布. 空气颗粒物中污染物在人体呼吸系统内主要沉积部位和沉积量, 与颗粒物的质量中值直径 (MMD) 有关, MMD 值可以很好地反映污染物在颗粒物中的集中趋势, 根据表 3 结果可知, HCH 和 p, p' -DDE 的 MMD 值大多数在 $3.0\mu\text{m}$ 以下, 其中 HCH 总量的 MMD 值在冬季约小于 $1.1\mu\text{m}$. 可见, 空气中 HCH 和 p, p' -DDE 主要富集在细粒子上.

表 3 有机氯农药随粒径分布回归系数

Table 3 Regression coefficient on different diametral distribution of organochlorine pesticides

化合物	季节	采样点	r	$y = a + b\lg x$	MMD/ μm	$\sigma_g/\mu\text{m}$
HCH 总量	冬季	居民区	0.995	$y = 62.12 + 38.27\lg x$	< 1	3.7
		交通区	0.988	$y = 70.26 + 31.57\lg x$	< 1	2.7
		对照区	0.933	$y = 66.32 + 39.84\lg x$	< 1	2.8
	夏季	居民区	0.990	$y = 17.08 + 61.51\lg x$	3.4	3.6
		交通区	0.985	$y = 35.61 + 50.09\lg x$	1.9	4.9
		对照区	0.999	$y = 5.76 + 61.51\lg x$	5.2	3.6
p, p' -DDE	冬季	居民区	0.971	$y = 42.37 + 66.18\lg x$	1.3	3.3
		交通区	0.994	$y = 26.35 + 65.87\lg x$	2.3	3.3
		对照区	0.993	$y = 29.65 + 59.01\lg x$	2.2	3.8
	夏季	居民区	0.996	$y = 43.98 + 39.84\lg x$	1.4	7.2
		交通区	0.982	$y = 12.18 + 65.91\lg x$	3.7	3.3
		对照区	0.998	$y = 26.20 + 41.82\lg x$	3.7	6.5

2.5 有机氯农药在 $\leq 2\mu\text{m}$ 可吸入颗粒物中的分布规律

1961 年美国原子能委员会健康和安全处在 Los Alams 会议上提出一个可吸入颗粒物的卫生标准, 称 Los Alams 标准. 此标准认为空气颗粒物在 $\leq 2.0\mu\text{m}$ 时, 人体可以 100% 的吸入. 最近, 美国 EPA 制定了关于 $\text{PM}_{2.5}$ 的环境空气质量标准. 这些都表明: 粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的空气颗粒物对人体的危害已日益引起广泛重视. 根据表 4 结果可知, 呼和浩

特市三个采样点的 HCH 总量和 p, p' -DDE 全年均值在冬季空气颗粒物 $\leq 2.0\mu\text{m}$ 上所占百分比分别为 77.5% 和 48.0%, 夏季为 34.1% 和 40.5%。即有机氯农药在冬季约有 50% 吸附在空气颗粒物 $\leq 2.0\mu\text{m}$ 上, 夏季约有 35% 吸附在 $\leq 2.0\mu\text{m}$ 颗粒物上。这表明空气中有有机氯农药至少有 50% 左右可进入人体呼吸系统内。

表 4 有机氯农药在 $\leq 2.0\mu\text{m}$ 空气颗粒物上的分布 (%)
Table 4 Distribution (%) of organochlorine pesticides in $\leq 2.0\mu\text{m}$

名 称	季 节	居民区	交通区	对照区	全年平均百分比
HCH 总量	冬季	72.3	80.1	80.2	77.5
	夏季	31.4	47.4	23.6	34.1
p, p' -DDE	冬季	53.7	42.8	47.6	48.0
	夏季	54.8	27.6	39.2	40.5

3 结论

(1) 在所有分级样品中均检测出有机氯农药(四种 HCH 同分异构体和 p, p' -DDE) 残留量。结果表明, 呼和浩特市空气颗粒物中有机氯农药夏季的浓度高于冬季。

(2) 本次测定结果与国外其它地区相比, HCH 浓度值与瑞典 Stockholm 1986 年 ($0.1\text{—}1.6\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 数据较为接近, p, p' -DDE 的浓度与墨西哥海湾的结果 ($0.9 \times 10^{-2}\text{—}18 \times 10^{-2}\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 1977 年) 较为一致, 这说明 HCH 和 p, p' -DDE 残留水平与国外有关文献报导的结果在同一数量级。

(3) 呼和浩特市空气颗粒物中有机氯农药的残留量在不同粒径上分布规律基本一致, 冬季以单峰态分布, 峰值在 $\leq 1.1\mu\text{m}$ 细颗粒处; 夏季为双峰态分布, 峰值在 $\geq 7.0\mu\text{m}$ 和 $\leq 1.1\mu\text{m}$ 处。这表明冬季空气中 HCH 和 p, p' -DDE 多富集在细颗粒上, 夏季则分散在粗细颗粒上。空气中有有机氯农药含量随季节变化的规律, 可能与不同季节农药排放量及污染物扩散条件不同有关。

(4) 除夏季城市对照区的离散度 σ_g 值较大(在 $3.3\text{—}7.2\mu\text{m}$ 范围内)以外, 居民区和交通区在冬夏季都较小(σ_g 值在 $2.8\text{—}4.9\mu\text{m}$ 之间)。原因可能是夏季城市对照区周围有农药排放源, 而其它功能区空气中有有机氯农药的来源主要是携带有污染物的气溶胶不断扩散和输送所致。

(5) 呼和浩特市空气中有有机氯农药在颗粒物粒径 $\leq 2.0\mu\text{m}$ 上的分布规律为: HCH 总量和 p, p' -DDE 在冬季空气颗粒物上所占百分比分别为 77.5% 和 48.0%。即空气中有有机氯农药在冬季约有 50% 以上富集在 $\leq 2.0\mu\text{m}$ 的颗粒上, 夏季约有 35% 吸附在 $\leq 2.0\mu\text{m}$ 的颗粒上, 而这部分可全部被人体吸入, 对人体健康可产生危害。

参 考 文 献

- [1] 江希流, 农药优先监测品种的筛选研究. 环境科学进展, 1993, 1 (6): 1—15
- [2] Glam C S et al., Phthalae Esters, PCB and DDT Residues in the Gulf of Mexico Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 1980, 5: 65—69
- [3] Koroles S M. Input of Organochlorine Pesticides from the Baltic Sea Water Area. Baltic Marine Environment Protection Commission, Helsinki Commission. First Meeting of the Group on Airborne Pollution in to the Baltic Sea Area. Stockholm, 1984, 18—21, Sept.
- [4] 全青, 呼和浩特市不同粒径空气颗粒物上酞酸酯的污染. 环境科学学报, 1999, 19 (2): 159—163
- [5] Terry F Bidman et al., Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in the Atmosphere of Southem Sweden. *Atmospheric Environment*, 1987, 21: 641—654
- [6] Marc Chevreuil et al., Occurence of Organochlorines (PCBs, Pesticides) in the Atmosphere and in the Falldut from Urban and Rural Strations of the Paris Area. *The Science of the Total Environment*, 1996, 182: 25—37
- [7] 王连生, 有机污染物化学 (下册). 科学出版社, 1991, 114—124

1999年9月23日收到.

DISTRIBUTION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES ON THE DIFFERENT DIAMETRAL ATOMOSPHERIC PARTICULATE

Tong Qing Feng Shenying Ruan Yuying Zhao Tianjiao Yang Fang

(Inner Mongolia Monitoring for Environmental Protection, Huhehaote, 010010)

ABSTRACT

Organochlorine pesticide residues on different diameter airborne particle ($\geq 7.0\mu\text{m}$, $7.0—3.3\mu\text{m}$, $3.3—2.0\mu\text{m}$, $2.0—1.1\mu\text{m}$, $\leq 1.1\mu\text{m}$) were sampled and measured in the atmosphere of Huhehaote urban using DFJ-1 model five stage classification air samples in the winter and summer. The results were showed that residues of organochlorine pesticides (HCH and p, p' -DDE) were found on different diameter airborne particles. The mean concentration of HCH was $0.502 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ in summer, and the p, p' -DDE was $0.085 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ in winter and $0.108 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ in winter and $1.070 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ in summer. The leaves of residues were similar to that reported in foreign literature. Distribution of organochlorine pesticides on different diameter showed that there were about 30.6%—70.5% of the residues on small particles ($\leq 1.1\mu\text{m}$) in winter, but the residues were distributed on five stage classification air samples in summer respectively. Residues of organochlorine pesticides in summer were higher than that of one in winter. Finally, the health meaning of result was discussed combining with the literature.

Keywords: airborne particle, air pollution, organochlorine pesticides.