

# 珠江三角洲地区大气中有机氯农药的被动采样观测\*

王 俊<sup>1, 2, 5</sup> 张 干<sup>1\*</sup> 李向东<sup>3</sup> 李 军<sup>1</sup> 徐维海<sup>1</sup>  
郭玲利<sup>1</sup> 余莉莉<sup>1</sup> 钟流举<sup>4</sup> 向运荣<sup>4</sup> 彭永焯<sup>4</sup>

(1 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640; 2 暨南大学水生生物研究中心, 广州, 510632;  
3 香港理工大学土木工程系, 香港; 4 广东省环境保护监测中心站, 广州, 510045; 5 中国科学院研究生院, 北京, 100039)

**摘 要** 利用 PUF 被动采样装置, 对珠江三角洲地区大气中有机氯农药 (OCPs) 进行监测. 结果显示, 广东省大气中有机氯农药主要是滴滴涕 (DDTs)、六六六 (HCH) 及氯丹 (Chlordane), 其中 DDTs 约占总 OCPs 的 54.5%; 香港大气中农药残留主要是氯丹和 DDTs, 氯丹约占总含量的 51.3%. 珠三角地区大气中有机氯农药空间分布差异明显 (580—5500 pg · m<sup>-3</sup>), 香港平均浓度远远低于广东省. 另外, 广东省仍有工业 DDT 在使用, 造成广东省大气中有“新”的工业 DDT 输入; 而三氯杀螨醇是香港大气中 DDT 高含量的重要来源; 广东省和香港 HCH 主要源于林丹使用的残留, 香港的 Eastern 及 Tsuen Wan 源于工业六六六使用的残留; 珠江三角洲所有采样点的 HCB 含量较低, 大气中 HCB 少量残留可能是 HCB 作为药物中间体的化学合成及 HCB 在大气中长距离传输的结果.

**关键词** 珠江三角洲, 有机氯农药, PUF 被动采样器.

20 世纪 80 年代后, 我国已经禁用有机氯农药 (OCPs), 但迄今为止 DDT 和 HCH 等仍可在江河、河口、海湾等水生生态体系中检出<sup>[1]</sup>.

本文利用 PUF 被动采样装置, 在珠江三角洲同步采集大气样品, 监测 OCPs 的污染特征.

## 1 样品的采集和分析

于 2005 年 8 月 15 日到 2005 年 10 月 14 日, 在广东省环境监测中心站和香港环保署的 21 个自动观测站布置 PUF 被动采样器<sup>[2-5]</sup>, 采样点均设在该地区的相对制高点上, 采样点周围无直接的人为干扰. 采样点包括: 广州、佛山、顺德、东莞、万顷沙、金果湾、江门、肇庆、从化、深圳、珠海、中山、惠州、Tsuen Wan、Kwai Chung、Shan Shui po、High St、Eastern、Kwun Tong、Shatin 和 Taipo.

PUF 采样后密封于棕色样品罐中, -18℃ 保存. 将采集大气后的 PUF 用滤纸包裹, 加入回收率指示物 2,4,5,6 四氯间二甲苯 (TCMX) 与多氯联苯 (PCB 209), 经 150 ml 的二氯甲烷索氏抽提 48 h, 抽提前在底瓶中加入 2 g 铜片脱硫. 抽提液在旋转蒸发器上 (35℃) 浓缩至 5—10 ml. 分 3 次加入 10—15 ml 的正己烷, 浓缩至约 1 ml, 转移至 5 ml 细胞瓶中, 然后通过硅胶-氧化铝层析柱分离净化 (内径为 7 mm 玻璃柱, 依次加入 10 g 的 3% 活化硅胶、10 g 的 3% 去活化氧化铝和 1 g 无水硫酸钠). 用正己烷/二氯甲烷 (1:1, V/V, 35 ml) 冲淋有机氯农药组分. 将冲淋组分旋转蒸发至 0.5 ml, 转移至 2 ml 样品瓶, 高纯氮气吹至 0.2 ml, 加入 4 μl, 5 μg · ml<sup>-1</sup> 的五氯硝基苯 (PCNB) 作为内标物, 待分析.

采用 Trace DSQ 气质联用仪 (美国 Finnigan 公司). 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱 (50 m × 0.25 mm × 0.25 μm). 氦气为载气, 柱流量 1.0 ml · min<sup>-1</sup>, 进样量为 1 μl, 不分流进样. 初始温度为 100℃, 保持 1 min, 再升温至 290℃, 升温速率为 4℃ · min<sup>-1</sup>, 最后在 290℃ 保留 20 min. 质谱数据用 Xcalibur 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. 回收率指示物 (TCMX 与 PCB 209) 的回收率为 50%—105%, 所得数据均经回收率校正. 质量控制/质量保证 (QA/QC) 详见文献 [6].

## 2 珠江三角洲地区大气中有机氯农药的浓度水平

从图 1 可以看出, 广东省大气中有机氯农药主要是 DDTs (54.5%)、六六六 (24.5%) 和氯丹

2006 年 5 月 8 日收稿.

\* 国家自然科学基金重大项目 (40590391, 4047341). \*\* 通讯联系人: E-mail: zhanggan@gig.ac.cn

(18.7%), 香港大气中主要是氯丹 (51.3%) 和 DDTs (34.0%)。广东省大气中 DDT、六六六、氯丹和六氯苯的平均浓度分别是 1458, 655, 501 和  $62 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 香港大气中 DDT、六六六、氯丹和六氯苯平均浓度分别是 444, 161, 670 和  $31 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$  (%表示每种有机氯农药占总有机氯农药的百分比)。

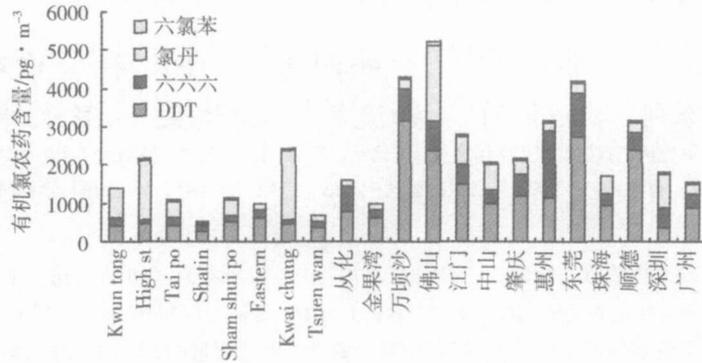


图 1 2005年(8—10月)珠江三角洲大气中有机氯农药的浓度 ( $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

Fig. 1 Air concentration of OCPs in Pearl river delta in 2005 (August—October)

### 3 空间分布及污染特征

从图 2(A)可以看出, 广东省采样点 DDT 浓度达到  $1000 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$  以上, 其中广州番禺近郊的万顷沙、东莞、佛山和顺德四个地区的 DDTs 含量较高。万顷沙达到  $3177 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 说明广东省存在 DDT 污染源污染; 深圳及香港所有采样点的 DDTs 含量均较低, 平均值小于  $650 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

从图 3 可以看出, 香港及广东的金果湾、万顷沙和东莞采样点 DDT/(DDD + DDE) 比较大, 说明这些采样点大气中 DDT 在环境中的降解不显著, 可能有“新”的 DDT 输入; 而广东的从化、江门、深圳和惠州采样点 DDT/(DDD + DDE) 比较小, 这些采样点大气中 DDT 在环境中的降解显著, 大气中低含量的 DDT 可能来源于历史上工业 DDT 的使用及 DDT 随大气长距离传输的结果。另外, 从污染源分析: 工业 DDT 含有较少的降解产物 DDE 和 DDD, 如果大气中  $p, p'$ -DDT 含量高, 且 DDT/(DDD + DDE) 的值也大, 必然是工业 DDT 的使用造成的; 三氯杀螨醇中则是  $\alpha, p'$ -DDT 的含量大于  $p, p'$ -DDT, 且  $\alpha, p'$ -DDT 较之  $p, p'$ -DDT 更易挥发, 因此, 如果大气中出现  $\alpha, p'$ -DDT 多而  $p, p'$ -DDT 少的污染特征, 表明 DDT 可能主要源于三氯杀螨醇。而广东大气中  $p, p'$ -DDT 含量普遍高于  $\alpha, p'$ -DDT, 说明广东仍有工业 DDT 的使用 (比如集装箱及船舶表面所涂防腐漆内含有工业 DDT), 造成大气中有较“新”的 DDT 输入; 香港大气中  $\alpha, p'$ -DDT 含量高于  $p, p'$ -DDT, 说明工业 DDT 和三氯杀螨醇可能是香港大气中 DDT 高含量的重要来源。

六六六 (HCH) 为不同异构体的混合体, 包括  $\gamma$ -HCH (55%—80%, 质量分数, 下同),  $\delta$ -HCH (5%—14%),  $\epsilon$ -HCH (8%—15%) 和  $\theta$ -HCH (2%—16%),  $\gamma$ -HCH 的主要来源是工业六六六的使用,  $\gamma$ -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, 还是来源于林丹, 可以用  $\delta$ -HCH 与  $\epsilon$ -HCH 的比值大小。如果  $\delta$ -HCH/ $\epsilon$ -HCH 大于 3, 一般认为来源于工业六六六的使用或残留; 如果  $\delta$ -HCH/ $\epsilon$ -HCH 小于 1, 则认为要归于林丹的使用。图 2(B) 表明, 珠三角地区大气中 HCHs 浓度范围  $126$ — $1755 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 珠海及香港地区大气 HCHs 浓度低 ( $< 400 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), 而惠州和东莞有高 HCHs 值, 浓度在  $1000 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$  以上。

从图 4 可以看出, 香港的 Eastern 和 Tsuen Wan 的  $\delta$ -HCH/ $\epsilon$ -HCH 均大于 3, Eastern 甚至达到 12 以上, 说明这两个采样点大气中 HCH 的主要污染源可能为六六六的残留; 香港除了 Eastern 和 Tsuen Wan 外, 其它采样点及广东所有采样点的  $\delta$ -HCH/ $\epsilon$ -HCH 均小于 1.5, 说明这些采样点大气中 HCH 的主要污染源可能为林丹的残留。另外,  $\delta$ -HCH 在其它采样点 (肇庆除外) 中都没有检出, 主要是由于  $\delta$ -HCH 结构中的氯原子都处在碳架平面内, 相对其它异构体来说性质更加稳定, 挥发性较低。从图 2(C) 可以看出, 广东氯丹 (Chlordane) 浓度范围  $144$ — $1940 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 高值点出现在佛山 ( $1940 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), 低值点从化 ( $144 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), 氯丹平均浓度是  $501 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 占有有机氯农药总含量的 18.7%, 所有采样点的  $\gamma$ -chbr 浓度均高于  $\delta$ -chbr, 香港氯丹浓度范围  $84$ — $1808 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 高点出现

在 Kwai chung (1808  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 和 High st (1557  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ )，低点 Shatin (84  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ )，氯丹平均浓度是 670  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，氯丹占总有机氯农药的 51.3%， $\gamma$ -chlordane 浓度均高于  $\alpha$ -chlordane。香港大气中污染物主要是氯丹。珠三角所有采样点  $\gamma$ -chlordane 浓度均高于  $\alpha$ -chlordane，原因是  $\gamma$ -chlordane 稳定性高于  $\alpha$ -chlordane。佛山采样点氯丹 (1940  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 浓度高可能与佛山仍有少许小厂生产氯丹及含氯丹的杀虫剂有关。

从图 2(D)可以看出，珠三角地区大气中六氯苯 (HCB) 平均浓度为 23—133  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，珠三角大部分采样点大气中 HCB 浓度 ( $< 50 \text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 与气候温和的北半球 HCB ( $50 \text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[17]</sup> 数值接近，珠三角部分采样点大气中 HCB 浓度的微小差别可能来源于本地释放，比如佛山和顺德两地区的采样点，在秋季季风的作用下，从两地向周边其它地区远距离传输。

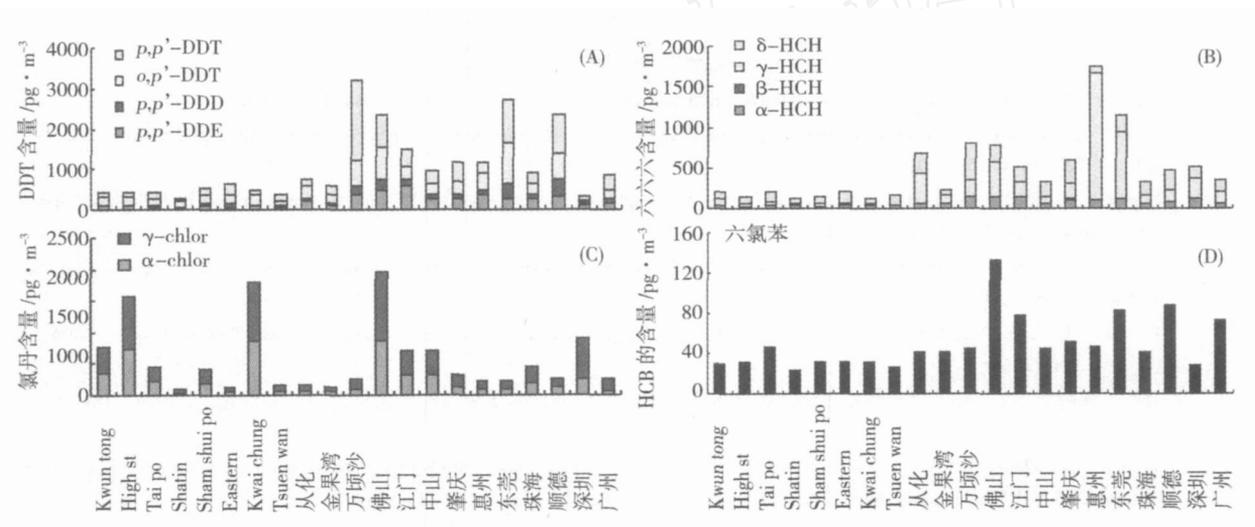


图 2 2005 年 (8—10 月) 珠三角大气中 DDTs, 六六六, 氯丹和六氯苯的浓度

Fig. 2 Air concentration of DDTs, HCHs, chlordane and HCB in Pearl river delta in 2005 (August—October)

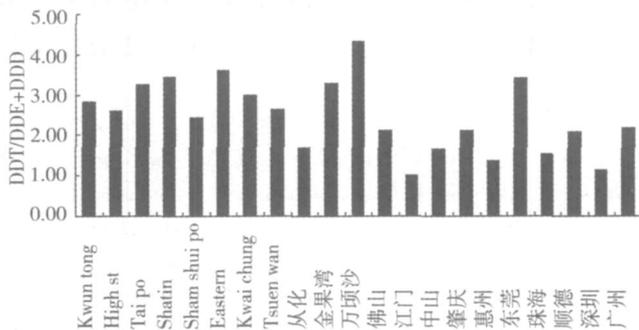


图 3 2005 年 (8—10 月) 珠三角大气中 DDT/(DDD + DDE) 对比

Fig. 3 Air DDT/(DDD + DDE) in Pearl river delta in 2005 (August—October)

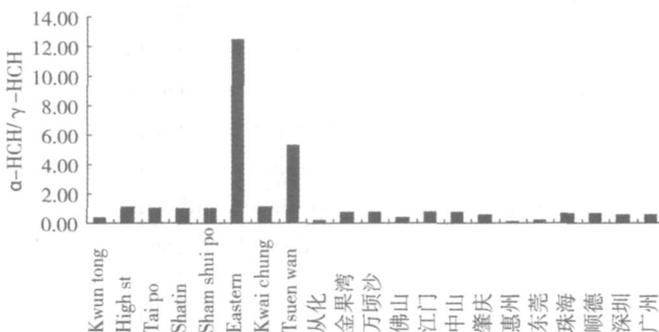


图 4 2005 年 (8—10 月) 珠三角大气中  $\alpha$ -HCH/  $\gamma$ -HCH 对比

Fig. 4 Air  $\alpha$ -HCH/  $\gamma$ -HCH in Pearl river delta in 2005 (August—October)

综上所述,广东大气中有机氯农药残留主要是 DDTs、HCH及氯丹,其中 DDTs约占总含量的 54.5%;香港大气中农药残留主要是氯丹及 DDTs,氯丹约占总含量的 51.3%。大气中有机氯农药的主要污染源区出现在广东的万顷沙、佛山、东莞和顺德;香港的 High st及 Kwai chung。

通过对采样点大气中有机氯农药组成及异构体分析得知,广东省工业 DDT仍有使用,造成大气中有较“新”的 DDT输入;而三氯杀螨醇是香港大气中 DDT高含量的重要来源;广东和香港 HCH主要源于林丹使用的残留,香港的 Eastem及 Tsuen Wan源于工业六六六使用的残留;珠江三角洲所有采样点的 HCB含量较低,珠三角大气中 HCB少量残留可能是 HCB作为药物中间体的化学合成及 HCB在大气中长距离传输的结果。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Seaman N L, Meteorological Modeling for Air-Quality Assessments. *Atmos Environ.*, 2000, **34** 2231—2259
- [ 2 ] Shoeib M, Hamer T, Characterisation and Comparison of Three Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36** 4142—4151
- [ 3 ] Hamer T, Shoeib M, Diamond M et al., Using Passive Air Samplers to Assess Urban-Rural Trends for Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38** (17) 4474—4483
- [ 4 ] Jaward FM, Farrar N J, Hamer T et al., Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38** (1) 34—41
- [ 5 ] Jaward FM, Farrar N J, Hamer T et al., Passive Air Sampling of PAHs and PCNs across Europe. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004, **23** (6) 1355—1364
- [ 6 ] 林峥, 麦碧娴, 张干等, 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*, 1999, **18** (2) 115—121
- [ 7 ] Jaward FM, Zhang G, Nam J et al., Passive Air Sampling of Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Compounds, and Polybrominated Diphenyl Ethers Across Asia. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39** (22) 8638—8645

## PASSIVE AIR SAMPLING SURVEY OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN THE PEARL RIVER DELTA

WANG Jun<sup>1, 2, 5</sup>    ZHANG Gan<sup>1</sup>    LI Xiang-dong<sup>3</sup>    LI Jun<sup>1</sup>    XU Wei-hai<sup>1</sup>  
GUO Ling-li<sup>1</sup>    YU Li-li<sup>1</sup>    ZHONG Liu-ju<sup>4</sup>    XIANG Yun-rong<sup>4</sup>    PENG Rong-zhuo<sup>4</sup>

(1 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2 Institute of Hydrobiology, Jinan University, Guangzhou, 510632, China; 3 Department of Civil and Structural Engineering, the Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China; 4 Environmental Protection Monitoring Centre of Guangdong Province, Guangzhou, 510045, China; 5 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

#### ABSTRACT

This was achieved using a PUF passive air sampling system, based on the Guangdong province and Hong Kong in Pearl river delta (PRD) between Aug. 15 and Oct. 14, 2005. The results showed residues of OCPs are DDTs(54.5%), HCH and chlordane in Guangdong province, Residues of OCPs are chlordane(51.3%) and DDTs in HK. Using the comparison of isomer and content of compounds bring forward origin of higher residues of OCPs in PRD. Dicofol and tech-DDT is source of higher concentration of DDTs in HK. Source of HCH is usage of hexachloro-cyclohexane in PRD and technique-666 in HK. Concentration of HCB is low in PRD. Residues of HCB in air is from agriculture production and chemosynthesis.

**Keywords:** Pearl river delta, organochlorine pesticides, PUF passive sampling