DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2016.08.2015122302

罗东霞,杨瑞强.云南省树皮样品中多环芳烃和有机氯农药的浓度分布及来源解析[J].环境化学,2016,35(8):1601-1610 LUO Dongxia, YANG Ruiqiang. Distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the tree bark from Yunnan Province[J].Environmental Chemistry,2016,35(8):1601-1610

云南省树皮样品中多环芳烃和有机氯农药的 浓度分布及来源解析*

罗东霞 杨瑞强**

(环境化学与生态毒理学国家重点实验室,中国科学院生态环境研究中心,北京,100085)

摘 要 2012 年 8 月于云南省采集了 16 个树皮样品,分析了其中多环芳烃和有机氯农药(包括六六六和滴 滴涕)的浓度水平和分布特征.树皮中 Σ_{16} PAH 的浓度范围为 317—1194 ng·g⁻¹,平均值为 639 ng·g⁻¹;研究区 域树皮中 Σ_4 HCH 和 Σ_6 DDT 的浓度分别为为 0.10—3.86 ng·g⁻¹干重(平均值为 1.10 ng·g⁻¹干重) 和 0.78— 7.29 ng·g⁻¹干重(平均值为 3.32 ng·g⁻¹干重),PAHs 浓度是藏东南林芝地区的 2—3 倍,而有机氯农药的浓度 低于藏东南林芝地区.树皮中脂肪可影响研究区域持久性有机污染物(Persistent organic pollutants,POPs)的分 布,但影响不显著.同时 HCHs、DDTs 和 2 环及 3 环 PAHs 的浓度随海拔的升高而增加,呈典型的高山冷捕获效 应;4 环、5 环和 6 环 PAHs 的浓度随着海拔的升高而降低,这可能是云南本地污染源影响所致.较低质量的 PAHs(2—3 环)是研究区域 PAHs 的重要组成部分,平均占总浓度的 77%以上,说明研究区域受到污染物大气 远距离传输的重要影响.PAHs 特征单体比值表明,草、木材等生物质和煤炭燃料等的低温燃烧是研究区域 PAHs 的主要来源,同时较低的 α/γ -HCH 和较高的 o,p'-DDT/p,p'-DDT 比率表明,林丹和三氯杀螨醇的使用 对研究区域树皮中有机氯农药的污染有一定的贡献.根据反向气团轨迹模型及 PAHs 和 OCPs 的浓度分布,推 断研究区域的 OCPs 主要受印度季风和西风环流的影响,而 PAHs 是大气远距离传输源和云南本地污染源共 同作用的结果.

关键词 云南, 有机氯农药, 多环芳烃, 树皮, 来源分析.

Distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the tree bark from Yunnan Province

LUO Dongxia YANG Ruiqiang **

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: Sixteen tree bark samples were collected from Yunnan Province in August 2012 and analyzed for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) including HCHs and DDTs. The concentrations of \sum_{16} PAH ranged from 317 to 1194 ng·g⁻¹, with a mean value of 639 ng·g⁻¹. \sum_{4} HCH and \sum_{6} DDT in bark samples were in the range of 0.10— 3.86 ng·g⁻¹ dw (mean 1.10 ng·g⁻¹ dw) and 0.78—7.29 ng·g⁻¹ dw (mean 3.32 ng·g⁻¹ dw), respectively. The concentrations of PAHs were 2—3 times higher than those from Nyingchi, but the

²⁰¹⁵年12月23日收稿(Received: December 23, 2015).

^{*}国家自然科学基金(21277167,21577164)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21277167, 21577164).

^{* *} 通讯联系人,Tel: 01062849358, E-mail:rqyang@rcees.ac.cn

Corresponding author, Tel: 01062849358, E-mail: rqyang@rcees.ac.cn

concentrations of HCHs and DDTs were lower than those from Nyingchi in southeast TP. The distribution of POPs in the study area was influenced by the lipid content in bark, but not significantly. Meanwhile HCHs, DDTs, 2 ring and 3 ring PAHs increased with altitude, showing a typical mountain cold-trapping effect; 4 ring, 5 ring, and 6 ring PAHs decreased with altitude, which may be caused by the local pollution sources in the study area. Lower molecular weight PAHs (2-3 rings) were the dominant PAHs which accounted for 77% of the total PAHs on average, indicating the significant influence of long-range atmospheric transport (LRAT) in the study area. The special diagnostic ratios of PAHs suggested that the PAHs in the study area were mainly produced by low temperature combustion of biomass (grass or/and wood) and coal fuels, and the relatively low ratios of α/γ -HCH and high ratios of o, p'-DDT/p, p'-DDT implied that widely applications of lindane and dicofol contributed to the OCPs contamination in this area. According to the backward airmass trajectory models and distribution of PAHs and OCPs, it was deduced that the results of the interaction between the long-range atmospheric transport and the local pollution sources in Yunnan Province.

Keywords: Yunnan Province, PAHs, OCPs, bark, source analysis.

持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs),是一类具有环境持久性、半挥发性、高脂溶性和高毒性等特点的有机化合物.POPs可沿食物链逐级放大,并可在环境中通过"全球蒸馏效应"或"蚱蜢跳效应"随大气迁移至地球的绝大多数地区,甚至是人烟稀少的青藏高原^[1-2]、两极^[3-5]、远海^[6]等偏远地区,并在温度较低的高纬度或高海拔环境中冷凝富集^[7].

青藏高原属于中纬度高海拔地区,平均海拔 4000—5000 m,常年低温,素有"世界屋脊"和"第三极" 之称.青藏高原本地工农业生产活动相对稀少,本地污染排放相对较小,但其周边是欧亚大陆人口最密 集、工农业迅速发展的国家.高原气候呈明显的季节性分布,冬季受控于西风环流,夏季受印度季风的影 响.一些研究已报道青藏高原周边地区存在潜在污染源,污染物可随着气流传输至青藏高原发生冷凝 沉降^[8-11].

植被的树皮直接和大气接触,大气中颗粒态和气态的 POPs 可被树皮皮孔捕获,或通过皮孔进入树皮,进而被硬皮细胞内的木栓质强烈吸附,并且树皮具有单位面积脂含量高,生命周期长的特点,因此树皮是大气 POPs 的良好采样器^[12].目前已有较多研究用树皮作为被动采样器监测不同时间和空间尺度上大气 POPs 的污染水平和组成特征^[12-14],并取得了良好的效果,但研究仍然有限,尤其是广阔的青藏高原区域.

本次研究选取《斯德哥尔摩公约》中提出的首批受控有机氯农药(OCPs)滴滴涕(DDTs)、欧洲经济委员会大气长距离迁移草案中列入 POPs 的六六六(HCHs)及多环芳烃(PAHs)作为目标污染物.并且选取毗邻青藏高原东南边缘的云南省松树树皮为研究对象,主要目的是 1)研究 PAHs 和 OCPs 的浓度水平及分布特征;2)探求影响该区域 POPs 分布的因素;3)解析 POPs 的可能来源.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 样品采集

2012 年 8 月于云南大理北部经香格里拉至云南-西藏边界德钦采集了 16 个松树树皮样品,采样区 域人口稀少,尤其是偏远的德钦地区,鲜少受人类活动的影响,值得注意的是 12 号采样点靠近农耕区, 采样具体信息见图 1 和表 1.每个样品由采样点位周围 30 m 范围内至少 6 个子样混合组成,每棵树离地 面 1.5 m 处在四个方向采集样品混合成 1 个子样.样品采集好之后用铝箔包裹,冷藏运输至实验室.随后 树皮样品冷冻干燥并用高速粉碎机粉碎,最后所有样品均在-20 ℃下保存,直到测样分析.

1.2 材料与试剂

二氯甲烷和正己烷等有机试剂均为农残级,J.T.Baker 公司生产.硅胶:Merck 公司生产,在 550 ℃下

活化 12 h 后用浓硫酸配制成 30% (质量分数)的酸性硅胶或者用超纯水配制成 3% (质量分数)的去活 硅胶.弗罗里土:Sigma-Aldrich 公司生产,在 180 ℃下活化 16 h 待用.氧化铝:Sigma-Aldrich 公司生产,在 450 ℃下活化 20 h 后用 2% (质量分数)的超纯水去活.无水硫酸钠:天津津科精细化工研究所生产,在 550 ℃下活化 6 h.



图 1 采样点位置示意图 Fig.1 Geographic location of the sampling sites

多环芳烃标准溶液(美国 EPA 16 种优控 PAHs:萘、苊烯、苊、芴、菲、蔥、荧蔥、芘、苯并(a)蔥、䓛、苯 并(b)荧蔥、苯并(k)荧蔥、苯并(a)芘、茚苯(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蔥、苯并(ghi)苝)、氘代回收率 指示物溶液(包括萘-d₈,苊烯-d₁₀,菲-d₁₀,葿-d₁₂,苝-d₁₂等 5 种氘代 PAHs)以及内标溶液(二氟联苯)均 购自 AccuStandard 公司.有机氯农药混标溶液(含 α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、p,p'-DDD、p,p'-DDE、 o,p'-DDE 和 p,p'-DDT)购自 AccuStandard 公司,而 o,p'-DDD 和 o,p'-DDT 购自德国 Agusburg Dr. Ehrenstorfer Laboratoties.回收标率指示物溴联苯(PCB209)和 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCmX)及内标物 八氯萘(OCN)购自德国 Agusburg Dr.Ehrenstorfer Laboratoties.

1.3 样品前处理

多环芳烃 取1g树皮样品与10g无水硫酸钠混匀后,加入100 ng氘代PAHs为回收率指示物,用加速溶剂萃取仪(DIONEX ASE 350)萃取,萃取溶剂为二氯甲烷-正己烷(1:1,体积比)的混合溶液,萃取温度为100℃,萃取压力为1500 psi,循环次数为3次.萃取液经旋转蒸发仪浓缩至2mL,并过硅胶-氧化铝复合柱(从下至上依次为6g3%的去活硅胶+4g2%的去活氧化铝+5g无水硫酸钠)净化,再先后用10mL正己烷与50mL二氯甲烷:正己烷(2:3,体积比)的溶液进行洗脱.由于上述复合柱对色素大分子的去除效果不理想,将上述洗脱液再次浓缩至2mL,过凝胶色谱柱(GPC).最后将净化后的浓缩液转移至K-D瓶中,用高纯氮气缓慢吹出溶剂,浓缩至0.2mL,并转移至进样瓶,定容至0.5mL.仪器分析前加入进样内标二氟联苯 200 ng.

有机氯农药 取1g树皮样品与10g无水硫酸钠混匀后,加入PCB209和TCmX各10ng为回收率 指示物,萃取方法同上.萃取液旋转蒸发仪浓缩至2mL,并过酸性硅胶-弗罗里土复合柱(从下至上依次 为6g30%的酸性硅胶+6g弗罗里土+5g无水硫酸钠)净化,再先后用10mL正己烷与50mL二氯甲 烷:正己烷(2:3,体积比)的溶液进行洗脱.将上述洗脱液浓缩后转移至K-D瓶中,用高纯氮气缓慢浓缩 至0.2mL,并转移至进样瓶,定容至0.5mL.仪器分析前加入进样内标八氯萘10ng.

1.4 仪器分析

多环芳烃 PAHs 的分析定量采用安捷伦 7890-5975 型气相色谱-质谱仪(GC-MS),配有 EI 源.色谱 柱为 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为高纯氦气,流速为 1.2 mL·min⁻¹;进样口温度: 280 ℃;进样量:1 μL,不分流进样模式;升温程序为60 ℃保持2 min,再以6 ℃·min⁻¹的速率升至300 ℃, 并保持10 min.离子源和四极杆的温度分别为300 ℃和180 ℃.定量分析选用选择离子模式(SIM),并用 内标法定量.

	Table 1 Geogra	phic coordinates of the	sampling sites and th	e lipid content of barl	x
采样点编号 ID	纬度 Latitude/°N	经度 Longitude/°E	海拔 Altitude/m	脂肪含量 Lipid/%	采样位置 Sampling site
1	25.97	100.09	2006	2.37	大理
2	26.32	99.99	2198	2.61	大理
3	26.61	99.94	2270	3.79	大理
4	26.77	100.03	2904	2.00	大理
5	26.86	100.04	2566	3.39	丽江
6	26.92	100.05	1930	6.46	丽江
7	27.26	100.01	2078	3.15	丽江
8	27.49	99.80	3195	3.15	丽江
9	27.75	99.71	3318	18.27	香格里拉
10	28.07	99.49	3159	7.97	香格里拉
11	28.14	99.45	2594	4.90	香格里拉
12	28.27	99.19	2830	5.76	德钦
13	28.28	99.18	3066	6.02	德钦
14	28.35	99.07	4217	7.26	德钦
15	28.44	98.95	3507	3.30	德钦
16	28.48	98.85	3010	7.10	德钦

表1 采样点地理位置和树皮脂肪含量

有机氯农药 OCPs 的分析定量采用安捷伦 Agilent 7890 气相色谱,检测器为⁶³Ni μECD.色谱柱为 DB-5(60 m × 0.25 mm i.d × 0.2 μm);载气为高纯氦气,载气流速为 1.2 mL·min⁻¹,氦气尾吹;进样量为 1 μL,不分流进样;升温程序为 80 ℃保持 1 min,然后以 4 ℃·min⁻¹的速率升至 230 ℃,最后以 25 ℃·min⁻¹的速率升至 280 ℃,并保持 10 min;进样口及检测器温度分别为 250 ℃和 300 ℃.

1.5 质量控制

每10个样品加1个实验室空白及1个平行样测定.空白中检出了化合物萘,平均浓度为远低于样品中的平均浓度429 ng·g⁻¹.样品添加标的平均回收率分别为:萘-d₈(58.5%±9.3%)、苊烯-d₁₀(88.8%±8.9%)、菲-d₁₀(113.2%±8.2%)、菌-d₁₂(120.5%±8.7%)、花-d₁₂(122.6%±10.6%)、TCmX(90.7%±8.9%)、PCB209(106.6%±17.4%).PAHs平行测样2份的相对标准偏差为10.5%±7.7%,OCPs平行测样2份的相对标准偏差为8.3%±6.8%.多环芳烃与有机氯农药的方法检出限(3倍信噪比)范围分别为:0.11—0.97 ng·g⁻¹和0.01—0.07 ng·g⁻¹.样品的最终浓度经空白扣除后,用回收率校正.

1.6 脂肪测定

取1g树皮样品与10g无水硫酸钠混匀后用ASE萃取,萃取方法同上.萃取液转移至已知质量的烧杯中氮吹至干,采用质量差减法即可得到树皮脂肪的含量.

2 结果和讨论(Results and discussion)

2.1 PAHs 和 OCPs 的浓度水平

表 2 为研究区域和其他地区树皮中 POPs 和 OCPs 的干重浓度水平,其中本研究中Σ₁₆PAH 的浓度范围为 317—1194 ng·g⁻¹,平均值为 639 ng·g⁻¹.这一浓度是藏东南林芝地区树皮 PAHs 浓度的 2—3 倍^[13],与地中海城区采样点树皮 PAHs 浓度相当,但远高于地中海人类活动稀少地区树皮中 PAHs 的浓度^[15].

树皮中Σ₄HCH 和Σ₆DDT 的浓度分别为 0.10—3.86 ng·g⁻¹(平均值为 1.10 ng·g⁻¹)和 0.78—

7.29 ng·g⁻¹(平均值为 3.32 ng·g⁻¹).本研究中 Σ_4 HCH 浓度低于罗马尼亚东部区域 1—2 个数量级^[18], 是中国农村地区树皮平均浓度的 1/5 左右^[16],大约为藏东南林芝地区^[13]和黄河上游树皮^[17]中 Σ_4 HCH 浓度的一半. Σ_6 DDT 的浓度远低于黄河上游和罗马尼亚东部区域^[18],稍低于藏东南林芝地区^[13],但高 于北美五大湖区域^[12]树皮 Σ_6 DDT 浓度,是其浓度的 2—3 倍.

表 2 本研究和其他环境区域中 PAHs、HCHs 及 DDTs 的干重浓度比较(ng·g⁻¹) **Table 2** Comparison of the levels of PAHs, HCHs and DDTs in bark samples from this study and other remote areas(ng·g⁻¹)

 采样地点 Site	采样时间 Sampling time	PAHs∕ (ng•g ⁻¹)	$\frac{\text{HCHs}}{(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})}$	$\frac{\text{DDTs}}{(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})}$
本研究	2012	317—1194(639) ^a	0.10-3.86(1.10)	0.78-7.29(3.32)
藏东南[13]	2010	260±118 ^a	2.65 ± 1.98	11.4±9.26
北美五大湖[12]	2008			0.14-3.08
地中海区域[15]	2004-2005	33-1015 ^a		
中国农村地区[16]	2013		1.38—127(5.71)	
黄河上游[17]	2011		0.55-4.5(2.3)	0.49—376.7
摩尔达维亚,罗马尼亚[18]	2005		12.4—131.4(79.2)	10.8—442.6(114.9)

注:a 表示 EPA 提出的 16 种优控 PAHs; HCHs 包括 α-HCH、γ-HCH、δ-HCH 和 β-HCH; DDTs 包括 o, p'-DDT、p, p'-DDT、o, p'-DDD、p, p'-DDE, ff号内为平均值.

2.2 PAHs 和 OCPs 的单体特征及空间分布规律

2—3 环 PAHs 是研究区域 Σ_{16} PAH 的重要组分,平均值占到 Σ_{16} PAH 总质量的 77%左右,且云南大 理及其附近的采样点中,2—3 环 PAHs 的百分比普遍偏低,而靠近西藏采样点中 2—3 环 PAHs 的百分 比普遍较高,平均值可达 85%以上,如图 2 所示,说明挥发性较强的 POPs 更易通过大气传输迁移至偏 远地区^[19]. Σ_{15} PAH,除去萘(Nap),主要以煤、石油燃烧指示标荧蒽(FLT)^[20]为主,平均值占到 Σ_{15} PAH 总重量的 35.8%,菲(PHE)次之,平均贡献率为 15.9%左右,且研究区域大分子量的单体所占比重较大, 如机动车废气标示单体(苯并(k)荧蒽、茚苯(1,2,3-cd) 芘和苯并(ghi) 苝)^[21]之和占 5.57%左右,明显 高于青藏高原中部和东部湖泊周围牧草中之和 3.36%^[22].



图 2 研究区域树皮中多环芳烃组分的百分比浓度

2 环 PAHs;萘;3 环 PAHs;苊烯、苊、芴、菲、蒽;4 环 PAHs;荧蒽、芘、苯并(a)蒽、䓛;

5环 PAHs:苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽;6环 PAHs:茚苯(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi) 花

(2 rings PAHs: Nap; 3 rings PAHs: ACY, ACP, FLR, PHE, ANT; 4 rings PAHs: FLT, PYR, BaA, CHR; 5 rings PAHs: BbF, BkF, BaP, DahA; 6 rings PAHs: IcdP, BghiP)

图 3(a)是研究区域 PAHs 的空间分布图,可以看出不同采样点树皮Σ₁₅PAH 浓度分布差异较大.靠 近西藏的采样点 PAHs 的浓度普遍较低,而大理及其附近的采样点普遍出现较高浓度的 PAHs.这可能 是因为研究区域南部气候宜人,旅游业发达且人口密集,人类活动包括交通和燃料燃烧过程繁多,可大

Fig.2 Percentage of PAHs compositions in the bark of the study area

量释放 PAHs 等污染物至环境中,进而影响研究区域 PAHs 的分布.

HCHs的4种单体在研究区域具有较好的检出率(80%以上),其中β-HCH、γ-HCH和α-HCH所占比重较大,平均贡献率为39.5%、36.0%和33.8%.图3(b)为研究区域HCHs的空间分布图,从中可发现HCHs在研究区域的浓度分布差异较大,无规律性的分布特征.HCHs的最大浓度点距离农田较近,居民为了防虫增产可能喷洒了HCHs类农药,形成了局部点源.

DDTs 的 6 种单体中 p,p'-DDT、o,p'-DDT 和 p,p'-DDE 在所有单体中均有检出,是 DDTs 主要单体, 平均贡献率分别为 35.3%、35.2%和 19.7%;o,p'-DDD 虽有检出,但检出率不足 10%,而且贡献率不到 5%.图 3(c)为研究区域 DDTs 的空间分布图,从中可以看出 DDTs 在大理及其附近的采样点浓度明显普 遍偏低,而在紧邻西藏的采样区域浓度普遍偏高.这可能是因为大理及其附近采样点与西藏-云南边界 采样点污染源存在差异或污染源的影响强度存在差异.



图 3 研究区域树皮中 PAHs 和 OCPs 的干重(a,b,c)和脂肪校正(d,e,f)浓度的分布及组成 Fig.3 Dry-weight (a,b,c) and lipid-based (d,e,f) concentrations and components of PAHs and OCPs in the bark of the study area

2.3 PAHs 和 OCPs 的浓度与脂肪、海拔之间的关系

表1中给出了树皮中脂肪的含量,其范围为2.00%—18.3%,平均值为5.47%,与藏东南林芝地区树皮中脂肪含量相当(1.84%—13.8%)^[13].大理及其附近采样区域树皮中脂肪含量普遍较低,而远离云南城区靠近西藏采样点树皮中脂肪含量普遍偏高.通过对比干重 PAHs、HCHs 和 DDTs 的浓度(图3(a—c))与脂肪校正后 PAHs、HCHs 和 DDTs 的浓度(图3(d—f)),发现浓度空间分布有较大的变化,树皮脂肪和污染物的浓度在 P<0.05 的水平上没有显著相关性.

本研究区域的海拔沿大理沙巴采样点向云南-西藏边界采样点逐渐升高,而众多研究^[23-29]证实 POPs 具有随着海拔升高浓度升高^[7]的分布现象.图 4 为 HCHs 和 DDTs 主要单体及 PAHs(脂肪校正浓 度)与海拔的线性回归分析,可以看出α-HCH、o,p'-DDT、p,p'-DDT 及 2 环等较易挥发的 POPs 与海拔呈 线性正相关,即污染物浓度随着海拔的升高而增加,其中 o,p'-DDT 和 p,p'-DDT 与海拔在 P<0.05 的水 平上显著相关,呈典型的高山冷捕获效应.而较难挥发、迁移能力较低的 4 环、5 环和 6 环 PAHs 随着海 拔的升高而降低,即距离云南南部越远,大分子量 PAHs 的含量越低.因此,云南南部可能是研究区域 PAHs 的一个重要污染源.云南南部人口密集,交通发达,而不同于草、木材等低温燃烧过程,机动车辆发 动机燃油等高温燃烧过程,可产生释放大分子量的 PAHs^[30],继而影响大分子量 PAHs 的分布.

2.4 来源分析

环境中的 PAHs 主要是由化石燃料等的不完全燃烧、汽车尾气排放等人为活动产生^[31],被认为是 人类活动影响自然环境的良好指示剂^[32].特定的燃烧条件和燃料种类产生特定的 PAHs 比值,许多研究 利用相同分子量和相似结构的 PAHs 之间的比值来识别污染源.



图 4 研究区域 OCPs 和 PAHs 随海拔的分布

Fig.4 Distribution pattern of OCPs and PAHs along with altitude of the sampling sites

Budzinski 等[33]的研究表明蒽/菲(ANT/PHE)比值小于 0.10 为石油类污染源,大于 0.10 则以不完 全燃烧源为主; Ma 等^[34]的研究指出 BaA/(BaA+CHR)小于 0.2, 表明 PAHs 主要来自石油产品的挥发污 染, BaA/(BaA+CHR)介于 0.2 和 0.35 之间指示燃烧和石油的混合来源, BaA/(BaA+CHR)大于 0.35 则 表明 PAHs 主要来自生物质和煤炭燃烧.如表 3 所示,研究区域 ANT/PHE 为 0.43±0.31,大于 0.10; BaA/(BaA+CHR)的值为0.69±0.07,大于0.35,可推测生物质和煤炭等的燃烧活动为研究区域 PAHs 的 主要来源.亦有 Yunker^[35]的研究表明,FLT/(FLT+PYR)的比值小于 0.40 指示石油源,介于 0.40 与 0.50 之间表明 PAHs 来源于石油产品的高温燃烧,大于 0.50 则说明是煤和生物质(牧草、木材等)的燃烧来 源; IcdP/(IcdP+BghiP)的比值小于 0.20,表明 PAHs 主要受石油产品的挥发污染,介于 0.20 和 0.50 之 间表示石油产品的高温燃烧源,大于 0.50 则反映 PAHs 主要来自煤和生物质的燃烧,本研究区域 FLT/(FLT+PYR)的比值为 0.92±0.02, IcdP/(IcdP+BghiP)的比值为 0.64±0.06, 均大于 0.5, 可推断研究 区域的 PAHs 主要来自木材和煤的燃烧.

	Table 3 Diagnostic ra	tios of PAHs and OCPs	
项目 Item	比值 Ratio	项目 Item	比值 Ratio
ANT/PHE	0.43±0.31	IcdP/IcdP+BghiP	0.64±0.06
BaA/(BaA+CHR)	0.69 ± 0.07	α -HCH/ γ -HCH	1.35±1.07
FLT/PYR	12.94±3.33	p, p'-DDT/ p, p' -DDE	2.48±1.58
FLT/FLT+PYR	0.92±0.02	o, p'-DDT/ p, p' -DDT	1.01±0.33

র ১	PARS 和 UCPS 的衬证毕许比诅
Fable 3	Diagnostic ratios of PAHs and OCP

和 ocp 始結灯 首体比估

同样 OCPs 特征单体比值可以用来识别农药的环境输入信息.工业品 HCHs 曾广泛使用于农业,其 中包括 α-HCH(60%—70%)、β-HCH(5%—12%)、γ-HCH(10%—15%)、δ-HCH(6%—10%),和少量其 他 HCH 异构体, α-HCH/γ-HCH 的比值介于 5—7 之间^[16, 36-37].虽然 HCHs 的使用使得农产品增产,但是 其对生态环境以及人类健康带来了深远的负面影响,因此自19世纪70年代以来,被世界上多数国家先 后禁止生产与使用,但在一些地区 γ-HCH 含量高达 99%以上的林丹^[38]代替工业品 HCHs 仍在延续使 用.γ-HCH较易降解转化^[8],在环境中的残留时间低于 α-HCH,工业品 HCHs 长时间排放入环境中后 α-HCH/γ-HCH 的比值会大于 7, 而 γ-HCH 新输入环境后 α-HCH/γ-HCH 的值会小于 3, 因此环境中 α-HCH/γ-HCH 值能较好地反映 HCHs 的主要来源.本研究 α-HCH/γ-HCH 的比值为 1.35±1.07,明显小 于工业品 HCHs 中的单体比值,说明研究区域 HCHs 近年来曾使用林丹,因此研究区域的 HCHs 主要来 自历史工业品 HCHs 和近期林丹的共同贡献.

DDT 在好氧条件下可脱氯转化为 p,p'-DDE,在厌氧条件下,则被还原脱氯为 p,p'-DDD^[39].因此 DDT 与其降解产物的比值可以反映 DDTs 排放在环境中的"新旧"以及残留时间,p,p'-DDT/p,p'-DDE的 比值小于 1,表示 DDTs 是历史输入源,而 p,p'-DDT/p,p'-DDE 的比值大于 1,说明研究区域 DDTs 在环 境中的残留时间较短,即存在"新"源的输入.本研究中 DDT 主要通过有氧降解转化为p,p'-DDE,且 p,p'-DDT/p,p'-DDE 的值为 2.48±1.58,表明研究区域可能存在"新"源的输入^[37].

另外,工业品 DDTs 中 o, p'-DDT 含量为 15%, p, p'-DDT 的含量为 85%,且两者比值介于 0.17 和 0.23之间^[38-39].三氯杀螨醇是一类杀螨虫剂,其中含有杂质-工业品 DDTs,而且三氯杀螨醇中 o, p'-DDT 的含量远高于 p, p'-DDT,两者比值约为 7^[39].本研究中 o, p'-DDT/p, p'-DDT 的比值为 1.01±0.33,高于工 业品 DDTs,但低于三氯杀螨醇中的比值,可推断研究区域有三氯杀螨醇的输入,因此研究区域 DDTs 是 历史工业品 DDTs 和三氯杀螨醇共同贡献的结果.

2.5 PAHs 和 OCPs 的大气传输路径

研究表明,POPs 从大气污染源传输并沉降到地表介质的首要传输路径是大气传输^[40-42].为了评价 采样点的气团来源,通过美国 NOAA 提供的 HYALPIT4 模型及数据^[43](http://www.arl.noaa.gov)计 算了研究区域地面高度 500 m、1000 m 和 1500 m 高处的反向气团轨迹,反向气团中心位于研究区域的 采样中心(如图 1 所示).图 5(a)为夏季的反向气团轨迹,可以看出研究区域夏季盛行的印度季风经过 印度次大陆和孟加拉湾等地.图 5(a)显示 500 m 高处气流传输速度较慢,这可能是研究区域西部高黎贡 山的阻隔效应所引起的.高黎贡山位于中国西南、青藏高原南部,是印度板块和欧亚板块相碰撞及板块 俯冲的缝合线地带,可阻碍印度季风向中南西南部的推进.而印度次大陆 OCPs 污染严重,是青藏高原的 潜在污染源,印度季风可能携带印度次大陆的污染物至青藏高原.在高黎贡山阻隔作用下,研究区域,尤 其是大理及其附近采样点,受到印度季风的影响相对较小,故而研究区域 OCPs 的浓度低于受控于印度 季风的藏东南林芝地区,且大理及其附近采样点 DDTs 浓度低于西藏-云南边界采样点.图 5(b)是研究 区域冬季的气团反向轨迹,从图中可以看出研究区域冬季受控于西风环流,西风可将大西洋和地中海的 水汽带至青藏高原.值得注意的是 8 月末印度季风开始衰退时,研究区域 500 m 和 1000 m 高处的气团来 自东南方向,如图 5(c)所示.这些来自东南方向的次位气流可以将云南南部的污染物传输至研究区域, 使得研究区域 PAHs 的浓度及大分子量 PAHs 的百分比含量增大,因此本地污染源对研究区域 PAHs 的 含量及分布也有较大的贡献.



图 5 研究区域的五日反向气团轨迹(地上 500 m, 1000 m, 1500 m) (a)夏季(7-9月,以 2012.07.15 为例说明);(b)冬季和春季(12-4月,以 2012.01.05 为例说明); (c)夏末(9月左右,以 2012.08.24 为例说明)



3 结论(Conclusion)

本研究通过分析云南树皮中多环芳烃和有机氯农药的浓度水平和分布特征发现,相对于远离城区的藏东南区域,本研究区域受到较明显的云南本地源影响.树皮中的脂肪及海拔能影响研究区域 PAHs和 OCPs的分布.PAHs的组成特点表明,研究区域的 PAHs主要来自生物质和煤炭燃料的不完全燃烧过程;HCHs的异构体比值说明,研究区域 HCHs来源于历史工业品 HCHs和林丹的共同贡献,DDTs的组成特点显示,研究区域 DDTs来源于历史工业品 DDTs和三氯杀螨醇的混合源.最后结合气流轨迹推测,研究区域的 OCPs主要受印度季风和西风环流的影响,而 PAHs是大气远距离传输源和云南本地污染源共同作用的结果.

参考文献 (References)

- [1] WANG X P, YAO T D, CONG Z Y, et al. Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of central-Himalayas, China[J]. Science of the Total Environment, 2006, 372(1): 193-202.
- [2] GONG P, WANG X P, SHENG J J, et al. Variations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmosphere of the Tibetan Plateau: Role of the monsoon system[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(21-22): 2518-2523.
- [3] ABAKUMOV E V, LODYGIN E D, GABOV D A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons content in Antarctica soils as exemplified by the Russian polar stations[J]. Gigiena i sanitariia, 2014, (1): 31-35.
- [4] XIAO H, SHEN L, SU Y, et al. Atmospheric concentrations of halogenated flame retardants at two remote locations: The Canadian High Arctic and the Tibetan Plateau [J]. Environmental Pollution, 2012, 161: 154-161.
- [5] BECKER S, HALSALL C J, TYCH W, et al. Changing sources and environmental factors reduce the rates of decline of organochlorine pesticides in the Arctic atmosphere[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(9): 4033-4044.
- [6] CASTRO-JIMENEZ J, BERROJALBIZ N, PIZARRO M, et al. Organophosphate ester (ope) flame retardants and plasticizers in the open mediterranean and black seas atmosphere[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(6): 3203-3209.
- [7] WEISS P, LORBEER G, SCHARF S. Persistent organic pollutants in remote austrian forests altitude-related results [J]. Environmental Science and Pollution Research, 1998, 46-52.
- [8] SHENG J, WANG X, GONG P, et al. Monsoon-driven transport of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls to the Tibetan Plateau: Three year atmospheric monitoring study[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(7): 3199-3208.
- [9] GONG P, WANG X P, XUE Y G, et al. Influence of atmospheric circulation on the long-range transport of organochlorine pesticides to the western Tibetan Plateau[J]. Atmospheric Research, 2015, 166: 157-164.
- [10] CHENG H, ZHANG G, JIANG J X, et al. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: Implication for long-range atmospheric transport [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(22): 4734-4747.
- [11] BING H J, WU Y H, ZHOU J, et al. Atmospheric deposition of lead in remote high mountain of eastern Tibetan Plateau, China [J]. Atmospheric Environment, 2014, 99: 425-435.
- [12] SALAMOVA A, HITES R A. Evaluation of tree bark as a passive atmospheric sampler for flame retardants, PCBs, and organochlorine pesticides[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6196-6201.
- [13] YANG R Q, ZHANG S J, LI A, et al. Altitudinal and spatial signature of persistent organic pollutants in soil, lichen, conifer needles, and bark of the southeast Tibetan Plateau: Implications for sources and environmental cycling[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(22): 12736-12743.
- [14] ZHU L Y, HITES R A. Brominated flame retardants in tree bark from North America [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (12): 3711-3716.
- [15] ORECCHIO S, GIANGUZZA A, CULOTTA L. Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by Pinus bark: Analytical method and use for environmental pollution monitoring in the Palermo area (Sicily, Italy) [J]. Environmental Research, 2008, 107(3): 371-379.
- [16] NIU L L, XU C, XU Y, et al. Hexachlorocyclohexanes in tree bark across chinese agricultural regions: Spatial distribution and enantiomeric signatures [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(20): 12031-12038.
- [17] HE C, JIN J, XIANG B L, et al. Upper Yellow River air concentrations of organochlorine pesticides estimated from tree bark, and their relationship with socioeconomic indices[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2014, 26(3): 593-600.
- [18] TARCAU D, CUCU-MAN S, BORUVKOVA J, et al. Organochlorine pesticides in soil, moss and tree-bark from North-Eastern Romania [J]. Science of the Total Environment, 2013, 456: 317-324.
- [19] CABRERIZO A, DACHS J, BARCELO D, et al. Influence of organic matter content and human activities on the occurrence of organic pollutants in antarctic soils, lichens, grass, and mosses[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(3): 1396-1405.

- [20] SICRE M A, MARTY J C, SALIOT A, et al. Aliphatic and aromatic-hydrocarbons in different sized aerosols over the mediterranean-sea occurrence and origin[J]. Atmospheric Environment, 1987, 21(10): 2247-2259.
- [21] GRIMMER G, JACOB J, NAUJACK K W. Profile of the polycyclic aromatic-compounds from crude oils.3. inventory by gcgc ms PAH in environmental materials [J]. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, 1983, 314(1): 29-36.
- [22] 谢婷,张淑娟,杨瑞强.青藏高原湖泊流域土壤中与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析[J].环境科学,2014, 35(7):2680-2690.
 - XIE, T, ZHANG S J, YANG R Q. Contamination levels and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in soils and grasses from lake catchments in the Tibetan Plateau [J]. Environmental Sciences, 2014, 35(7): 2680-2690 (in Chinese).
- [23] SHEN L, WANIA F, LEI Y D, et al. Hexachlorocyclohexanes in the north American atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(4): 965-975.
- [24] LAVIN K S, HAGEMAN K J. Contributions of long-range and regional atmospheric transport on pesticide concentrations along a transect crossing a mountain divide[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(3): 1390-1398.
- [25] SHUNTHIRASINGHAM C, WANIA F, MACLEOD M, et al. Mountain cold-trapping increases transfer of persistent organic pollutants from atmosphere to cows' milk[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(16): 9175-9181.
- [26] GRIMALT J O, FERNANDEZ P, BERDIE L, et al. Selective trapping of organochlorine compounds in mountain lakes of temperate areas [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(13): 2690-2697.
- [27] GONG P, WANG X P, LI S H, et al. Atmospheric transport and accumulation of organochlorine compounds on the southern slopes of the Himalayas, Nepal[J]. Environmental Pollution, 2014, 192: 44-51.
- [28] ASTON L S, SEIBER J N. Fate of summertime airborne organophosphate pesticide residues in the Sierra Nevada mountains [J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(6): 1483-1492.
- [29] VILLA S, VIGHI M, MAGGI V, et al. Historical trends of organochlorine pesticides in an Alpine glacier [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2003, 46(3): 295-311.
- [30] SHEN H, TAO S, WANG R, et al. Global time trends in PAH emissions from motor vehicles [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45 (12): 2067-2073.
- [31] ZHU Y D, YANG Y Y, LIU M X, et al. Concentration, distribution, source, and risk assessment of PAHs and heavy metals in surface water from the three gorges reservoir, China[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2015, 21(6): 1593-1607.
- [32] MA W L, QI H, BAIDRON S, et al. Implications for long-range atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lhasa, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(8): 5525-5533.
- [33] BUDZINSKI H, JONES I, BELLOCQ J, et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary[J]. Marine Chemistry, 1997, 58(1-2): 85-97.
- [34] MA X, RAN Y, GONG J, et al. Concentrations and inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in watershed soils in the Pearl River Delta, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 145(1-3): 453-464.
- [35] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4): 489-515.
- [36] IWATA H, TANABE S, UEDA K, et al. Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the lake baikal region, Russia[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(3): 792-801.
- [37] XING X L, QI S H, ZHANG Y, et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in soils along the eastern slope of the Tibetan Plateau [J]. Pedosphere, 2010, 20(5): 607-615.
- [38] XU Y, ZHANG G, LI J, et al. Long-range atmospheric transport of persistent organochlorinated compounds from south and mainland southeastern Asia to a remote mountain site in south-western China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(11): 3119-3127.
- [39] ZHENG X, LIU X, LIU W, et al. Concentrations and source identification of organochlorine pesticides (OCPs) in soils from Wolong Natural Reserve[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(5): 743-751.
- [40] JAWARD F M, ZHANG G, NAM J J, et al. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia[J]. Environmental science & technology, 2005, 39(22): 8638-8645.
- [41] WURL O, OBBARD J P. Organochlorine compounds in the marine atmosphere of Singapore [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39 (38): 7207-7216.
- [42] DACHS J, BAYONA J M, ITTEKKOT V, et al. Monsoon-driven vertical fluxes of organic pollutants in the western Arabian Sea [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(22): 3949-3956.
- [43] NOAA. Air resources laboratory [EB/OL]. [2015-11-30]. http://www.arl.noaa.gov.