

# 大气中持久性有机污染物 ( POPs ) 研究进展

1. 中国地质大学 ( 武汉 ) 环境学院; 2. 中国科学院广州地球化学研究所 祁士华<sup>1</sup> 邢新丽<sup>1</sup> 李军<sup>2</sup> 张俊鹏<sup>1</sup> 张原<sup>1</sup>

[摘要] 持久性有机污染物 ( POPs ) 是环境中严格控制的一类高毒、易环境迁移的污染物, 大气是 POPs 的一种重要载体和传输介质, 该文讨论了大气中 POPs 的来源、采样技术发展趋势、区域分布特征以及影响因素, 提出大气 POPs 的研究中存在的主要问题及研究趋势。

[关键词] 大气 持久性有机污染物 大气采样器 区域特征 趋势

持久性有机污染物 ( POPs ) 是指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 并通过各种环境介质 ( 大气、水、生物体等 ) 能够长距离迁移并对人类健康具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物<sup>[1-2]</sup>。POPs 由于在环境中残留时间长, 并通过生物累积和生物链放大, 给人体和环境带来很大危害, 已成为世界各国关注的环境焦点。2001 年包括中国在内的 127 个国家和地区签署了《斯德哥尔摩公约》, 这成为各国和地区控制 POPs 的最有影响力 and 旗帜性宣言。该会议期间提出了首先禁用或控制的 12 种持久性有机污染物, 9 种有机氯农药、多氯联苯、二噁英和呋喃<sup>[1]</sup>。

大气是人类生存环境的重要组成部分, 它不仅为地球万物提供呼吸所需的 O<sub>2</sub>, 还是地球上各种物质传输与交换的介质。在农药施用过程中, 90% 的农药没有到达目标生物, 部分残留农药或被大气中的飘尘所吸附, 或以气体或气溶胶的状态悬浮于空气中, 随大气运动而扩散。有些易挥发的农药, 像 HCH、HCB 在大气中的混均高度可达千米, 从而传播到更远的地方, 使污染区域不断扩大<sup>[3]</sup>, 在 POPs 长距离迁移和全球再分配过程中, 大气起了主要作用<sup>[4]</sup>。目前远离农业活动区的南、北两极地区以及世界最高峰珠穆朗玛峰也均已经发现滴滴涕或六六六的残留。1998 年 6 月美国、加拿大和欧洲 32 个国家签署了《关于长距离越境空气污染物公约》(LRTAP) 框架下的持久性有机污染物协定书<sup>[1]</sup>。

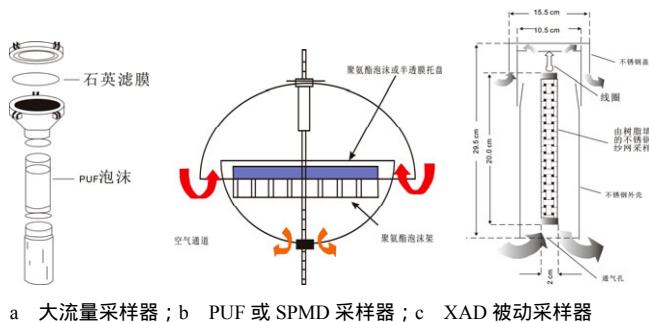
## 1 大气中 OCPs 来源及其影响因素

大气中农药污染的主要来源有: (1) 农药施用过程的损失, 如农药微滴的飘移; (2) 施用过程中的挥发; (3) 施用农药后的植物和土壤表面残留农药的挥发; (4) 施用农药的土壤粉尘的风蚀; (5) 农药生产、加工过程的损失, 如农药成品的挥发, 废气、烟雾、粉尘的排放等。大气中的残留农药漂浮或被大气中的飘尘所吸附, 或以气体或气溶胶的状态悬浮于空气中。

影响大气中残留农药迁移的主要因素有风、上升气流、蒸汽散发和对流等, 农药的迁移作用主要发生在地面 0~20 km 的对流层中。

## 2 大气 POPs 野外技术的发展

大气 POPs 主要集中在对流层, 占据了大气层物质总量的 95%。对流层是大气中最活跃的一层, 由于温差的存在容易产生对流及水平方向的运动, 特别是距离地表 1~2km 的大气边界层受环境因素影响最大<sup>[1]</sup>。因此大气样品的采样技术是大气 POPs 研究的难点之一。大流量的采样器是最常用的 POPs 采样装置, 它可以同时采集气态和颗粒态 POPs 样品, 通过聚氨酯泡沫吸附气态 POPs, 石英滤膜拦截大气颗粒物, 但是费用高, 电力需求大, 不便携带和运输。近年来, 被动式采样装置的发明使得大气监测得以推广。被动式采样器造价低, 不需要动力, 操作简单方便, 被广泛应用于野外, 特别是偏远地区。被动采样器主要有 4 种: 聚氨酯泡沫采样器 (PUF)、苯乙烯-二乙烯基苯树脂采样器 (XAD -2)、半透膜采样器 (SPMDs) 和有机聚合物涂层玻璃采样器 (POGs) (见图 1), 这几种采样器通常经过试验校对得到采样流量与时间的函数, 通过时间函数来计算采集的大气流量。但是由于采样器形状和规格不同, 采样器流量之间会存在微小差别, 但是经实验数据比较没有显著差异<sup>[4]</sup>。使用被动采样器建立长时间、大尺度的大气 POPs 监测网络成为大气 POPs 研究的发展趋势, 而采用统一的采样器是进行不同地区和区域研究的基础, 应在研究前确定统一的采样器或达成共识的修正公式。目前在北美和欧洲都建立了大气 POPs 监测网络, 在北美主要是加拿大 Wania 课题组的 XAD 被动采样器, 在欧洲主要是 Lancaster 大学 Kevin Jones 课题组设计的 PUF 或 SPMD 采样器, 在亚洲, 由中国广州地球化学研究所、日本和韩国的科研人员正在开展亚洲 POPs 与大气飘尘监测研究, 采用的采样器是 Jones 小组的 PUF 被动采样器。



a 大流量采样器; b PUF 或 SPMD 采样器; c XAD 被动采样器

图 1 常用大气采样器结构示意图<sup>[4]</sup>

### 3 POPs 区域特征

大气中 POPs 从地域特征来看,仍有大量 POPs 生产和使用的地区,其大气中的浓度值要远远高于无使用或少使用地区。全球来看,北半球的浓度值要高于南半球的浓度<sup>[6]</sup>,通过在海面沿经度从北半球向南半球采集的大气样品看出, $\alpha$ -和 $\gamma$ -HCH 在北半球要比南半球高 2~4 倍<sup>[7]</sup>。在北半球,大气中最高浓度值的地区是现在仍然在使用该农药的热带和亚热带地区,如 1994 年印度东北部的城市 Calcutta 大气中的 $\alpha$ -和 $\gamma$ -HCH 达到了 7000 ng/m<sup>3</sup> 和 4000ng/m<sup>3</sup>,印度的另两个地区 Goa 和 Bombay 大气的浓度值也有几十 ng/m<sup>3</sup>。一直到 1999 年所报道的结果也显示了此地区的高污染特征,如在印度海边城市 Parangipettai 测到 DDT 和 HCH 的含量分别在 0.16~5.93 ng/m<sup>3</sup> 和 1.45~35.6 ng/m<sup>3</sup> 之间<sup>[7-8]</sup>;2004 年, Jaward 等利用 PUF 被动采样器对东亚四国(中国、日本、韩国和新加坡)近两个月的监测表明,中国大气中 DDTs 浓度(160pg/m<sup>3</sup>)明显高于周围的日本、韩国及新加坡(分别为 40 pg/m<sup>3</sup>、10 pg/m<sup>3</sup> 和 20 pg/m<sup>3</sup>)<sup>[9]</sup>;非洲地区,刚果首都大气(1991)<sup>[10]</sup>中 $\Sigma$ DDT 的含量为 2.8 ng/m<sup>3</sup>。德国的 Hamburg<sup>[11]</sup>工业区大气中 $\alpha$ -和 $\gamma$ -HCH 的浓度达到 18.9 ng/m<sup>3</sup> 和 15.3 ng/m<sup>3</sup>,而同时在郊区所采集的样品仅为 0.4 ng/m<sup>3</sup> 和 1.4 ng/m<sup>3</sup>。法国巴黎由于周围有林丹的使用,大气中林丹的含量达到了 1.5 ng/m<sup>3</sup><sup>[12]</sup>。

从污染物类型来看,那些无点源排放、分子量小、更易于挥发的化合物在全球大气中的浓度值更趋于一致。如在 2002 年利用 PUF 被动采样器监测整个欧洲和北美洲大气中有机氯农药的情况和表明,易挥发、无点源输入的 HCB、 $\alpha$ -HCH 在两个大陆上空的浓度值高低相差不大,而由于仍然有 $\gamma$ -HCH 在个别地区的使用, $\gamma$ -HCH 的浓度差别较大。而大分子、挥发性较差的化合物(如 DDT 等)则相差达到几个数量级的水平<sup>[13-15]</sup>。世界其他地区中 HCB 和 $\alpha$ -HCH 的浓度水平比较也差别不大<sup>[15-17]</sup>。在无有机氯农药直接污染的背景区,多个研究结果都显示了大气中农药含量随着纬度的增高而降低的趋势<sup>[6,19-22]</sup>。

### 4 大气 POPs 浓度影响因素研究

由于世界各国国情的不同,禁用有机氯农药的时间有早有晚,在不同时间、不同地区观测大气中有机氯农药的浓度常常受到污染状况的影响。在人类活动较少的北极和南极地区,其大气中 OCPs 的变化与全球整体污染水平有着较为密切的联系,故不同时期所观测到的大气污染水平可以较为真实地反映全球大气污染历史。Li 等综述了北极地区几十年来所有数据<sup>[23]</sup>, $\alpha$ -HCH 和 $\Sigma$ DDT 在北极大气中的浓度值随着全球排放量的减少而降低,且对于 $\alpha$ -HCH 来说,其浓度值与排放量的具很高的相关性( $r^2 = 0.90$ )<sup>[24]</sup>。南极所观测的结果与北极相似,DDT 和 HCH 的浓度都在逐年减少<sup>[6,19-21,25]</sup>,且 HCH 降低的幅度要远远大于 DDT。

大气中有机氯农药的浓度值在大的趋势上直接受排放量的影响,随着排放量的减少而降低(HCH 和 DDT),随着排放量的增大而升高(硫丹)<sup>[23]</sup>。但在小尺度上,还受到各种气象条件和地貌条件的影响。大气中 POPs 的浓度随着季节变化发生周期性变化,有机氯农药基本遵循夏半年高而冬半年低的规律;而多环芳烃和多溴联苯醚等基于燃烧排放的污染物则呈现冬高夏低的趋势<sup>[5]</sup>。加拿大 Wania 等在山区的研究模型表明由于昼夜温差的影响,大气中 POPs 和地表 POPs 在进行着相反方向的迁移,从而造成 POPs 在大气中土壤中浓度的昼夜差别(图 2)<sup>[26]</sup>。白天,山谷地区温度高、气压高,有利于挥发性有机污染物向大气中扩散,在风和气流等气象因素的推动下向低压的高山地区迁移,高山地区温度相对较低,而降水、降雪较多,当污染物遇到高山地区的寒冷气流时,通常会以降水、降雪等形式沉降至地表,此外在外界低温作用下吸附在固体颗粒物表层,形成干沉降。晚上,山谷温度下降,污染物挥发受到抑制,其污染源作用减小,风向改为由山顶至山谷,微风将高山地区大气中含有的少量污染物带至山谷地表。但是从净迁移量来讲,低海拔的山谷地区是持久性有机污染物的源区,高海拔的山区为持久性有机污染物的汇区。

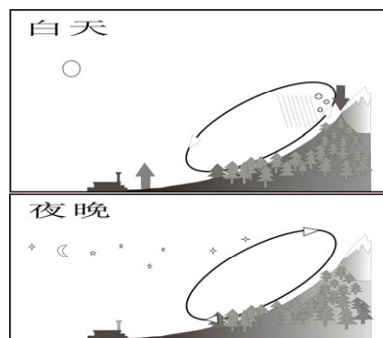


图 2 Wania 等建立的山地土—气交换模式<sup>[26]</sup>

有机氯农药在大气中的季节变化也与温度有较好的相关

性<sup>[22,27-28]</sup>，这也充分证明了有机氯农药在水体、土壤和大气之间的循环以及环境中的“蚱蜢效应”。除了温度升高使地表污染物再次蒸发进入大气外，不同来源的气团也对观测点大气中污染物的浓度值有很大影响。如在北极测到当气团来源于加拿大北部和挪威时，大气中有机氯的浓度要比来源于同一国家的南部地区的气团低了一个数量级。在北美洲西岸可明显地监测到来自亚洲的高污染的气团，跨过太平洋，进入北美洲和北极附近，造成当地大气中有机氯农药浓度值升高<sup>[29]</sup>。这种现象也就是当前 POPs 研究的热点问题之一——POPs 的长距离大气迁移，1996 年 Waino 等通过类似气象色谱的分离原理建立了适用于全球的迁移模式（蒸馏效应）（图 3）<sup>[30]</sup>。Wania 认为，POPs 会通过一系列的蚱蜢跳形式从低纬度向高纬度迁移，而迁移的动力就是温度的季节变化。各种污染物的迁移能力不同是由于挥发性不同所造成的。在各个纬度都进行着污染物的土气交换，但是低纬度地区温度高，挥发量大于沉降量，表现为净挥发，是污染物的源区，而高海拔地区温度地，沉降量大于挥发量，表现为净沉降，是污染物的汇区。

此外，Wang 等通过分析喜马拉雅山中段南北坡松针样品中 POPs 的含量与海拔梯度的关系，发现 HCH、硫丹等农药在从喜马拉雅山南坡（气候温暖）向北坡（气候寒冷）传输的过程中其浓度呈现出与海拔的正相关关系<sup>[5]</sup>。

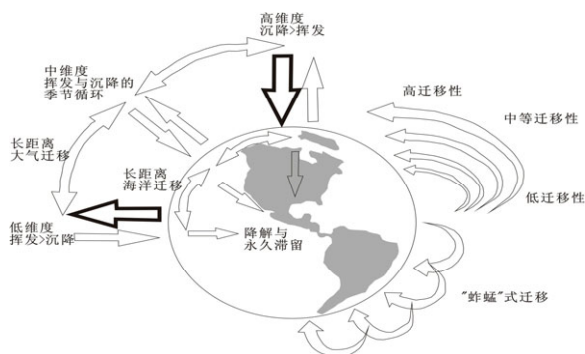


图 3 POPs 全球迁移模式（蒸馏效应）<sup>[30]</sup>

## 5 大气 POPs 研究存在的问题及建议研究趋势

### 5.1 大气监测技术的改进

被动采样器的发明推动了全球长距离迁移监测网络的发展，特别是在偏远地区，但是，由于被动采样器对于流量的测定没有大流量采样器准确，在较长的采集时间，POPs 可能发生解吸，影响测定的结果；被动采样器适合于长时间的采样，所得数据只能表征一段时间内污染物的平均浓度，对于突发事件的监控效果较差，因此，在今后相对一段时间内大气监测技术的改进仍是各国环境保护者重点关心的问题。

### 5.2 全球大气数据库的建立

大气 POPs 的研究目前还主要集中在北美和欧洲发达国家和地区，在有机氯农药和多环芳烃及多氯联苯使用量高的非洲和亚洲地区才刚刚起步，相关报道数据较少，因此今后应加强对非洲和亚洲特别是偏远山区的 POPs 监控力度。特别是山区，山区生物物种丰富，但是生态环境相对脆弱，并且山区是低海拔地区的水源地，因此，保护环境、开展山区环境监测是重中之重。

### 5.3 气象学、地貌学等多学科的交叉

由于大气中 POPs 随载体（气溶胶、尘埃等）处于不停的运动和飘移，并在气象条件变化过程中不断地和土壤、海洋、植被等介质中 POPs 发生交换，为了更有效地控制 POPs 扩散，特别是全球和长距离迁移，应多借助气象学、土壤学等学科的研究手段，判断污染物的趋赴。

### 参考文献：

- [1] 余刚,牛军峰,黄俊. 持久性有机污染物——新的全球性环境问题[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 张菲娜, 祁士华, 苏秋克. 福建兴化湾水体有机氯农药污染状况[J]. 地质科技情报, 2006, 25(4):86-91.
- [3] Unsworth J B., Wauchope R D., Klein A W., et al. Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere[J]. Pure & Applied Chemistry, 1999, 71(7):1359-1383.
- [4] Li Y F., Macdonald R W., Jantunen L M M., et al. The transport of beta-hexachlorocyclohexane to the western Arctic Ocean: a contrast to alpha-HCH [J]. Science of the total environment, 2002, 291 (1-3):229-246.
- [5] 王小平, 龚平, 姚檀栋. 偏远地区大气中持久性有机污染物研究进展[J]. 环境科学, 2008,29(2):273-282.
- [6] Iwata H., Tanabe S., Sakai N., et al. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(6): 1080-1098
- [7] 李军. 珠江三角洲有机氯农药污染的区域地球化学研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2005.
- [8] Rajendran R. B., Venugopalan V K., Ramesh R. Pesticide residues in air from coastal environment, South India [J]. Chemosphere, 1999, 39(10):1699-1706.
- [9] Jaward F M., Zhang Gan, Nam J. J., et al. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. Environmental Science & Technology, 2005, 39(22): 8638-8645.
- [10] Ngabe B., Bidleman T F. Occurrence and vapor particle partitioning of heavy organic compounds in ambient air in Brazzaville, Congo [J]. Environmental Pollution, 1992, 76(2):147-156.
- [11] Bruckmann P, Kersten W., Funcke W, et al. The occurrence of chlorinated and other organic trace compounds in urban air [J]. Chemosphere, 1988, 17(12):2363-2380.
- [12] Granier L K., Chevreuil M. Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France [J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(22): 3787-3802.

- [13] Jaward, M., Farrar N J., Harner T., et al. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(1):34-41.
- [14] Shen L., Wania F., Lei Y D., et al. Hexachlorocyclohexanes in the North American atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(4):965-975.
- [15] Shen L., Wania F., Lei Y. D., et al. Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(2):409-420.
- [16] Karlsson H M D., Teixeira C F, Burniston D A, et al. Persistent chlorinated pesticides in air, water, and precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(6):4490-4495.
- [17] Heike K G D., Martin H., Michael S. et al. Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany Part IV: Atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene [J]. Chemosphere, 1996, 32(10):2029-2042
- [18] Hitoshi M Y T., Hideko M, Hiroyuki M, et al. Seasonal change of persistent organic pollutant concentrations in air at Niigata area, Japan [J]. Chemosphere, 2003, 52(4):683-694.
- [19] Tanabe S., Tatsukawa R., Kawano M., et al. Global distribution and atmospheric transport of chlorinated hydrocarbons: HCH (BHC) isomers and DDT compounds in the western Pacific, eastern Indian and Antarctic Oceans [J]. Journal, Oceanographical Society of Japan, 1982, 38(3):137.
- [20] Tanabe S., Hidaka H., Tatsukawa R. PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere [J]. Chemosphere, 1983, 12(2):277.
- [21] Bidleman T F., Walla M D., Roura R., et al. Organochlorine pesticides in the atmosphere of the Southern Ocean and Antarctica, January-March, 1990 [J]. Marine Pollution Bulletin, 1993, 26(5):258.
- [22] Larsson P., Jarnmark C., Sodergren A. PCBs and chlorinated pesticides in the atmosphere and aquatic organisms of Ross Island, Antarctica[J]. Marine Pollution Bulletin, 1992, 25(9-12):281.
- [23] Li Y F., Macdonald R W. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review [J]. Science of the total environment, 2005, 342(1-3):87.
- [24] Li Y F, Bidleman T F. Correlation between global emissions of hexachlorocyclohexane and its concentrations in the Arctic air [J]. Journal of Environmental Information, 2003(1): 52-70.
- [25] Montone R. C., Taniguchi S., Boian C., et al. PCBs and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs and HCB) in the atmosphere of the southwest Atlantic and Antarctic oceans [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(7):778-782.
- [26] Daly G L, Wania F. Organic contaminants in mountains [J]. Environmental Science & Technology, 2005(39): 385-398.
- [27] Cortes D R., Basu I., Sweet C W., et al. Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the Great Lakes [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(13):1920-1927.
- [28] [Yeo H G, Choi M., Chun M Y., et al. Concentration distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(27):3831-3839.
- [29] Bailey R., Barrie L A., Halsall C J., et al. Atmospheric organochlorine pesticides in the western Canadian Arctic: Evidence of transpacific transport [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2000, 105(D9): 11805-11811.
- [30] Wania F., Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30: 390A-396A.

(上接第 28 页)

## 5 结语

科普工作直接关系到公众科学素质的提高,而公众科学素质又直接关系到创新型国家的建设。上海长江河口科技馆要继续立足自身定位和功能,以更开放的心态、更广阔的视野融入到科普创新的大环境中,瞄准社会公众科普需求,发挥科技工作者聪明才智,着力搭建好平台,实现资源共建共享;完善好体系,提高科普服务效能;营造好环境,形成崇尚科学氛围,使科普工作全面渗透到社会各个层面,全面提高国民科学文化素养,迎接中国科普工作新的春天。

## 参考文献:

- [1] 朱延彬. 科普·科普文化·科普文化创新[N]. 大众科技报, 2010-11-16(B6).
- [2] 东港科学技术协会. 关于加快市科技馆建设的建议[Z], 2011-06-12.
- [3] 曲金良. 关于我国海洋文化遗产及其保护的几个问题[EB/OL]. <http://www.zhgp.com/crn-webapp/cbspub/secDetail.jsp?bookid=41404&secid=41516>.
- [4] 王斌. 保护海洋生态环境 构建和谐海洋文化[EB/OL]. [http://www.moc.gov.cn/06hanghairi/xueshuyj/201008/tz0100809\\_715120.htm](http://www.moc.gov.cn/06hanghairi/xueshuyj/201008/tz0100809_715120.htm)
- [5] 张贵书. 科学传播的文化价值[N]. 中国科学报, 2012-07-20(B4).