

# 河西走廊及兰州地区典型有机氯农药的大气残留及时空分布特征

丁中原<sup>1</sup>, 毛潇萱<sup>1</sup>, 马子龙<sup>1</sup>, 田慧<sup>1</sup>, 郭强<sup>1</sup>, 黄韬<sup>1</sup>, 高宏<sup>1\*</sup>, 李军<sup>2</sup>, 张干<sup>2</sup>

(1. 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000; 2. 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)

**摘要:** 利用 PUF 大气被动采样器对河西走廊及兰州地区进行了为期 1 a, 分 4 个季度的大气样品采集, 应用 HP6890 II GC-ECD 对大气中典型有机氯农药六六六 (HCHs) 和滴滴涕 (DDTs) 的含量进行了分析. 研究表明, 河西走廊和兰州地区大气中  $\sum$  HCHs ( $\alpha$ -HCH +  $\beta$ -HCH +  $\gamma$ -HCH +  $\delta$ -HCH) 和  $\sum$  DDTs ( $p$ - $p'$ -DDT +  $o$ - $p'$ -DDT +  $p$ - $p'$ -DDE +  $p$ - $p'$ -DDD) 的平均浓度分别为 86.22  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  和 34.06  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 研究区  $\sum$  HCHs 和  $\sum$  DDTs 的背景浓度平均为 54.41  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  和 21.56  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 同国内外其它地区相比, 污染处于相对较低的水平. 总体而言,  $\sum$  HCHs 和  $\sum$  DDTs 均表现出秋季浓度相对较高 (均值分别为 127.4  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  和 47.06  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 的季节特征. 酒泉、安西、张掖三地的 HCHs 和 DDTs 污染水平较高, 推测与这 3 个地区的耕地面积和历史使用量较大有关. 源解析表明, 研究区内的 HCHs 主要来源于禁用前的历史残留以及林丹的使用, DDTs 来源于工业 DDTs 的近期使用, 部分地区如酒泉和安西可能存在三氯杀螨醇的使用. 河西走廊和兰州地区人群通过呼吸途径对 HCHs 和 DDTs 的暴露水平较低.

**关键词:** 有机氯农药; 六六六; 滴滴涕; 大气残留; 河西走廊; 兰州地区

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)04-1258-06

## Seasonal Variation and Spatial Distribution of Typical Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of Hexi Corridor and Lanzhou, Northwest China

DING Zhong-yuan<sup>1</sup>, MAO Xiao-xuan<sup>1</sup>, MA Zi-long<sup>1</sup>, TIAN Hui<sup>1</sup>, GUO Qiang<sup>1</sup>, HUANG Tao<sup>1</sup>, GAO Hong<sup>1</sup>, LI Jun<sup>2</sup>, ZHANG Gan<sup>2</sup>

(1. College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Air samples were seasonally collected in Hexi Corridor and Lanzhou, Gansu province, using polyurethane foam (PUF) based passive air samplers for a year and determined hexachlorocyclohexanes (HCHs) and dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs). Atmospheric concentrations of  $\sum$  HCHs ( $\alpha$ -HCH +  $\beta$ -HCH +  $\gamma$ -HCH +  $\delta$ -HCH) and  $\sum$  DDTs ( $p$ - $p'$ -DDT +  $o$ - $p'$ -DDT +  $p$ - $p'$ -DDE +  $p$ - $p'$ -DDD) were 86.22  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  and 34.06  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  in Hexi Corridor and Lanzhou with background concentrations of 54.41  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  and 21.56  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively, which were lower than previously reported values elsewhere. In general, the seasonal pollution characteristics of  $\sum$  HCHs and  $\sum$  DDTs exhibited higher levels with the average concentrations of 127.4  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  and 47.06  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  in autumn, respectively. Furthermore, relatively higher residual concentrations of HCHs and DDTs were found in Jiuquan, Anxi and Zhangye, relating to their more arable lands and more intensively historical usage. Source apportionment indicated HCHs were mainly originated from historical technical-HCHs residues and recent Lindane usage. Recently introduced technical-DDTs was highly responsible for DDTs contamination, whereas the higher concentrations of  $o$ - $p'$ -DDT observed in Jiuquan and Anxi may be attributed to dicofol usage. In addition, human exposure to HCHs and DDTs in Hexi Corridor and Lanzhou via inhalation could be relatively low.

**Key words:** organochlorine pesticides; hexachlorocyclohexanes (HCHs); dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs); atmospheric residual concentration; Hexi Corridor; Lanzhou

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 是一种半挥发性持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 它具有毒性大, 在环境中难降解, 可进行长距离迁移, 具有生物积累的潜力等特点, 对生态系统和人类健康都造成了巨大的危害<sup>[1-5]</sup>. 在偏远地区的各类环境介质中都检测到了

OCPs 的存在<sup>[6-9]</sup>, 大气传输起着重要的作用, 同时

收稿日期: 2012-06-24; 修订日期: 2012-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40971267/D010903); 甘肃省留学人员科技活动择优项目

作者简介: 丁中原 (1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为干旱区有机污染物区域环境过程, E-mail: dingzhongyuan@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: honggao@lzu.edu.cn

大气也是 OCPs 进入生物体内的重要途径之一。为了评价 OCPs 对环境和人类健康的危害和风险,其区域大气浓度的基础信息完善是极为重要的。

六六六(hexachlorocyclohexanes, HCHs)和滴滴涕(dichlorodiphenyltrichloroethanes, DDTs)是两种典型的有机氯农药。李向阳<sup>[10]</sup>的调查研究了甘肃省 HCHs 和 DDTs 使用清单,甘肃省于 1952~1984 年共使用 HCHs 64 991 t, 1951~1984 年共使用 DDTs 15 589 t。

河西走廊和兰州地区位于甘肃省境内,耕地面积约占全省的 17%,是甘肃乃至全国重要的商品粮种植基地,在甘肃省“两翼齐飞”发展战略中扮演重要一环,且这一地区在 70 年代曾大量使用 HCHs 和 DDTs,探究这一地区 HCHs 和 DDTs 的大气残留浓度分布及其规律具有重要意义。到目前为止,针对这一地区 HCHs 和 DDTs 残留情况的研究已见报道,但大多只针对单个城市点<sup>[11,12]</sup>,区域性的研究还较少。本研究采用聚氨酯泡沫(polyurethane foam, PUF)被动采样器对河西走廊和兰州地区进行了为期 1 a,分 4 个季度的大气观测,探究了这一地区大气中 HCHs 和 DDTs 的时空分布特征及来源。

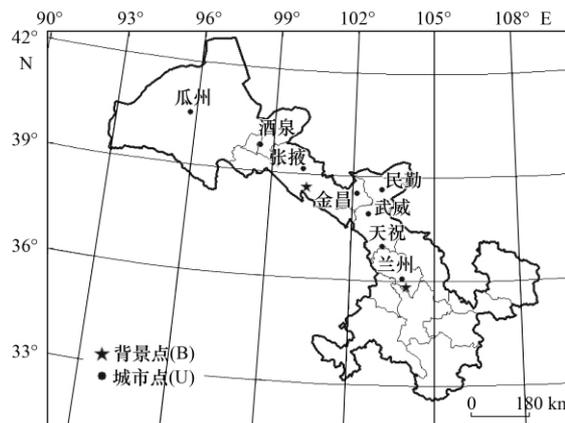
## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

本研究采用了国际上通用的 PUF 被动采样器对大气样品进行采集,这种被动采样技术的详细介绍可参见文献[13,14]。在研究区域共布设了 8 个城市点(U)、7 个农村点(R)和 2 个背景点(B),城市点和农村点布置在河西走廊地区的部分大中城市及其辖下乡村中,背景点布置于人类活动干扰较少且远离城市的兰州市兴隆山和张掖市祁连山森林生态站(图 1)。以 3 个月为周期(约 90 d)采集了为期 1 a,分 4 个季度的大气样品,采样时间分别为秋季(2010 年 9 月初~2010 年 11 月末)、冬季(2010 年 11 月末~2011 年 2 月末)、春季(2011 年 2 月末~2011 年 5 月末)和夏季(2011 年 5 月末~2011 年 8 月末)。

### 1.2 样品处理及分析

样品采集后的 PUF 碟片用色谱纯二氯甲烷通过索氏提取器抽提 24 h,抽提前在二氯甲烷中加入活化铜片和回收率指示物 2,4,5,6-四氯间二甲苯,PCB30,PCB209。使用旋转蒸发器将提取液浓缩并将溶剂转换为正己烷,浓缩至 3 mL 后通过酸性硅胶-氧化铝层析柱(制作方法见文献[12])分离净



农村点(R)与城市点(U)相距较近,因图例重叠问题,未标出  
图 1 PUF 采样点位置示意

Fig. 1 Locations of PUF passive sampling

化,用 20 mL 正己烷/二氯甲烷混合液(1:1,体积比)冲淋,将冲淋液浓缩至 0.5 mL 后加入 20 ng PCB54 作为内标,待测。

采用气相色谱仪-<sup>63</sup>Ni 电子捕获检测器(HP6890 II GC-ECD)对有机氯农药组分进行分析。色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为高纯氦气,流速为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>。不分流进样,进样量为 1 μL。程序升温条件为:初始温度为 60℃,保持 1 min,以 7℃·min<sup>-1</sup>的升温速率升温至 180℃,再以 3℃·min<sup>-1</sup>的升温速率升温至 205℃,然后以 6℃·min<sup>-1</sup>的升温速率升温至 290℃,最后在 290℃保留 28 min。

### 1.3 质量保证和质量控制(QA/QC)

为保证分析结果的真实性和准确性,在本研究的样品采集和分析过程中实施了严格的质量保证和控制措施。野外空白用来检验 PUF 碟片在运输过程中是否受到了外源污染,实验室空白用以检验实验室分析过程中所用试剂、药品、仪器等的本底值,野外空白以及实验室空白样品同大气样品的处理过程相同,空白值均远小于大气样品含量的 1%。本研究中各化合物的方法检出限为 0.03~0.70 ng,低于检出限的分析结果以 n. d. (not detected) 表示。样品回收率:2,4,5,6-四氯间二甲苯为 67%~112%,PCB30 为 78%~93%,PCB209 为 85%~117%。数据均经空白扣除和回收率校正(用 2,4,5,6-四氯间二甲苯和 PCB30 回收率的算术平均值来校正 HCHs,用 PCB209 的回收率来校正 DDTs)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HCHs 和 DDTs 的大气残留特征

大气浓度( $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )可根据 PUF 碟片采集到的 OCPs 的量( $\text{pg}$ )和有效采样体积( $\text{m}^3$ )来推算出.对具有较高辛醇-气分配系数( $K_{oa}$ )的化合物而言,根据采样速率( $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ )和采样时间( $\text{d}$ )可以推算出有效采样体积( $\text{m}^3$ ).本研究采用的采样速率为 $3.5\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ ,这与 Gouin 等<sup>[15,16]</sup>利用效能参考物质对 PUF 被动采样器的采样速率进行校正的研究结果相一致.

河西走廊及兰州地区 HCHs 和 DDTs 的大气残留浓度列于表 1. HCHs 的检出率为 97.1%~100%, DDTs 的检出率为 80.9%~100%,均表现出较强的残留特征.  $\sum$  HCHs 的大气浓度范围为 $10.01\sim 268.4\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\sum$  DDTs 为 $1.414\sim 123.8\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ .从总体看, HCHs 的污染水平是高于 DDTs

的,这主要是由于 HCHs 各异构体的蒸气压比 DDTs 及其类似物高<sup>[17,18]</sup>,同时,根据李向阳<sup>[10]</sup>对甘肃省 HCHs 和 DDTs 使用清单的调查研究,可推出在河西走廊及兰州地区 HCHs 的使用量较 DDTs 要大.在 HCHs 的各异构体中, $\alpha$ -HCH 的浓度范围为 $8.140\sim 228.6\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,所占的含量最大,在 DDTs 及其类似物中, $p,p'$ -DDE 的浓度范围为 n. d. ~ $73.73\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,所占的含量最大.

同国内外其它地区相比,研究区内 OCPs 的大气浓度是相对较低的<sup>[12,19~21]</sup>,这说明在被禁用近 30 年后, HCHs 和 DDTs 在研究区环境中的含量已大大减少.另外,在禁用之前,甘肃省 HCHs 和 DDTs 的使用量相较我国其它地区是比较小的<sup>[10,22,23]</sup>.

表 1 河西走廊和兰州地区 HCHs 和 DDTs 的大气浓度含量水平<sup>1)</sup>/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Atmospheric concentrations of HCHs and DDTs in Hexi Corridor and Lanzhou/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

化合物	秋	冬	春	夏
$\alpha$ -HCH	16.80 ~ 228.6 (68.46)	8.140 ~ 76.32 (43.25)	16.09 ~ 42.11 (27.46)	9.868 ~ 62.14 (27.71)
$\beta$ -HCH	n. d. ~ 51.15 (34.40)	1.668 ~ 170.7 (28.94)	5.674 ~ 30.00 (16.10)	0.3344 ~ 38.17 (16.40)
$\gamma$ -HCH	11.92 ~ 161.7 (30.65)	n. d. ~ 28.55 (9.253)	1.803 ~ 10.29 (6.273)	3.878 ~ 51.17 (16.31)
$\delta$ -HCH	n. d. ~ 16.34 (11.26)	n. d. ~ 37.57 (9.706)	n. d. ~ 11.51 (4.663)	n. d. ~ 11.39 (3.985)
$p,p'$ -DDE	11.98 ~ 73.73 (29.78)	0.4458 ~ 61.85 (14.53)	n. d. ~ 48.58 (10.37)	2.209 ~ 42.40 (12.41)
$p,p'$ -DDD	n. d. ~ 15.06 (3.622)	0.1637 ~ 8.757 (1.842)	n. d. ~ 8.846 (0.8536)	0.1149 ~ 6.220 (2.459)
$o,p'$ -DDT	n. d. ~ 16.16 (6.665)	0.5090 ~ 12.19 (3.449)	n. d. ~ 33.29 (7.092)	0.4892 ~ 38.41 (8.652)
$p,p'$ -DDT	n. d. ~ 55.34 (6.988)	n. d. ~ 4.020 (0.9626)	0.7921 ~ 15.10 (6.339)	n. d. ~ 48.11 (11.91)
$\sum$ HCHs	71.61 ~ 188.4 (127.4)	10.01 ~ 268.4 (90.74)	35.70 ~ 78.62 (54.71)	29.38 ~ 158.5 (64.41)
$\sum$ DDTs	13.54 ~ 123.8 (47.06)	1.414 ~ 84.37 (20.79)	6.003 ~ 54.64 (26.28)	8.224 ~ 110.7 (35.44)

1) 括号内为均值, n. d. 表示未检出

## 2.2 HCHs 和 DDTs 的季节分布规律及来源解析

由表 1 可知,河西走廊和兰州地区的 HCHs 和 DDTs 大气浓度呈现夏秋季节高而冬春季节低的规律.夏秋季节研究区的平均温度比冬春季节要高,温度的升高将促使 HCHs 和 DDTs 从土壤中挥发进入大气,造成大气浓度的升高,说明温度是影响 HCHs 和 DDTs 大气季节性浓度变化的一个重要因素.

整体来看, $\sum$  HCHs 和  $\sum$  DDTs 均表现出秋季浓度最高,春季最低的季节特征.各 HCHs 异构体、DDTs 及其类似物都表现出了相似的季节特征.这可能是由于在秋季河西走廊和兰州地区温度较高,OCPs 的挥发作用较强,同时光辐射较弱,大气光降解作用也较弱;而在春季,研究区的平均风速可达 $3.0\sim 4.0\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[24]</sup>,OCPs 的迁移扩散作用导致春季浓度的降低.

### 2.2.1 HCHs 的来源解析

占工业 HCHs 的质量分数: $\alpha$ -HCH 为 60%~70%, $\beta$ -HCH 为 5%~12%, $\gamma$ -HCH 为 10%~12%, $\delta$ -HCH 为 6%~10%, $\epsilon$ -HCH 为 3%~4%. $\beta$ -HCH 同  $\alpha$ -HCH 相比,其蒸气压较低,环境持久性较强<sup>[17]</sup>,环境中  $\alpha$ -HCH/ $\beta$ -HCH 的值常用来反映工业 HCH 的“新旧”.如果  $\alpha$ -HCH/ $\beta$ -HCH 较高,则极有可能有新输入的工业 HCH,比值较低,则更有可能是历史残留<sup>[12]</sup>.研究区内大气中  $\alpha$ -HCH/ $\beta$ -HCH 比值为 $0.184\sim 82.8$ ,大部分地区的比值为在 1~3 之间,同时考虑到  $\alpha$ -HCH 的挥发性更强,总体环境中该比值会更低,表明研究区内的 HCHs 残留可能更多来自于禁用前的历史残留.

1991 年林丹(Lindane, $\gamma$ -HCH 含量 >99%)在中国开始使用,到 2000 年林丹在中国的使用量达 $3200\text{t}$ <sup>[22]</sup>.在林丹中, $\gamma$ -HCH 的含量在 99% 以上,因此如果环境中  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 的值小于 1,一般认为存在林丹的使用,如果比值大于 3,则认为来源

于工业 HCHs 的使用或历史残留. 研究区内大气中  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 的值在 0.884 ~ 13.4 之间(均值为 4.03), 推测研究区内大部分地区的  $\gamma$ -HCH 很可能来自于工业 HCHs 的历史残留. 但在兰州和金昌的城市点发现的  $\sum$  HCHs 高值, 结合文献 [22] 关于林丹使用清单的研究和两地  $\gamma$ -HCH 的浓度高值, 推测这两个地区可能存在林丹的输入.

### 2.2.2 DDTs 的来源解析

DDTs 在施用后, 小部分通过液滴飘浮于空气中, 大部分将吸附于地表土壤或植物叶面上. 董继元等 [25] 对 DDTs 在区域环境中的归趋行为进行了初步模拟, 结果显示, 土壤作为 DDTs 最主要的储库, 占据了总残留量的 99% 以上. DDTs 进入环境后由于降解作用会逐渐转化为 DDEs(氧化条件下)和 DDDs(还原条件下). 一般来说, 如果环境中 DDTs/DDEs 的值小于 1, 表明来源于历史残留, 如果比值大于 1 表明有新源的引入 [14]. 在研究区内大气中  $p,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDE 的值在 0.013 2 ~ 7.16 之间(均值为 0.914), 但如果考虑到大气-地表交换作用的影响, 大气中和土壤中  $p,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDE 的值之间的联系可由两种化合物的过冷饱和蒸气压来表示 [26]:

$$R_{\text{air}(a/b)} / R_{\text{soil}(a/b)} = P_{L(a)}^0 / P_{L(b)}^0 \quad (1)$$

式中  $R_{\text{air}(a/b)}$  为大气中 2 种污染物 a 和 b 的比值,  $R_{\text{soil}(a/b)}$  为土壤中 2 种污染物的比值,  $P_{L(a)}^0$  和  $P_{L(b)}^0$  分别代表 a 和 b 的过冷饱和蒸气压.

按照公式 (1) 可得出土壤中  $p,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDE 的值为 6.09, 推断研究区内部分地区的 DDTs 可能来自新源的引入.

1970s 末我国开始生产和使用三氯杀螨醇, 1983 年我国禁止工业 DDTs 在农业上的使用后, 仍继续生产 DDTs, 主要用于出口、公共卫生领域(如传播性病媒控制)、制造农药三氯杀螨醇(dicofol)和制造船舶防污涂料 [12]. 在生产三氯杀螨醇的合成反应中, 有一部分 DDTs 会残留在产品中. 在 1988 ~ 2002 年, 中国共生产了近 40 000 t 三氯杀螨醇, 并主要在中国使用 [27]. 三氯杀螨醇中残留的 DDTs 中  $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT 的值为 1.3 ~ 9.3, 工业 DDTs 中该比值为 0.2 ~ 0.3, 研究区内大气中  $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT 的值在 0.140 ~ 41.8 之间(均值为 3.36), 结合公式 (1) 可得出土壤中  $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT 的值为 0.520, 因此推断研究区内大部分地区 DDTs 很可能来自新的工业 DDTs 而非三氯杀螨醇

的引入. 由于工业 DDTs 已被禁止在农业上的使用, 其来源可能是在公共卫生中用于控制传播性病媒. 但值得注意的是, 根据 Qiu 等 [27] 的研究, 在甘肃省存在三氯杀螨醇的使用. 另外, 在研究中发现部分采样点如酒泉市和安西县在春夏季节存在  $o,p'$ -DDT 的高值, 很可能来源于三氯杀螨醇的使用.

### 2.3 HCHs 和 DDTs 的空间分布特征

河西走廊和兰州地区各采样点(背景点除外)  $\sum$  HCHs 的各季度平均大气浓度为 29.00 ~ 124.4  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 均值为 86.22  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 兰州背景和张掖背景的大气浓度分别为 53.23  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  和 55.59  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ . 各采样点(背景点除外)  $\sum$  DDTs 的各季度平均大气浓度为 18.32 ~ 60.59  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 均值为 34.06  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 兰州背景和张掖背景的大气浓度分别为 18.67  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  和 24.45  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

由图 2 和图 3 可以看出, 酒泉、安西、张掖这 3 地的 HCHs 和 DDTs 浓度值较高, 这和 3 个地区的耕地面积和历史使用量较大有关. 资料显示, 1984 年甘肃省在对上一年生产的小麦、玉米进行的抽样调查中, 张掖有 11% 的小麦样品中 HCHs 含量超过国家标准, 最高值达到 306  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 污染极为严重 [28].

在图 2 中可以看出, 各采样点的 HCHs 浓度大致趋于相同, 最高点浓度值仅是最低点浓度的 2.05 倍, 最低点浓度值与背景点相差非常小. 各采样点的 DDTs 及其类似物的浓度也大致趋于相同. 究其原因, HCHs 和 DDTs 在禁用近 30 年后在小尺度空间范围内已逐渐达到平衡, 即使部分地区可能存在

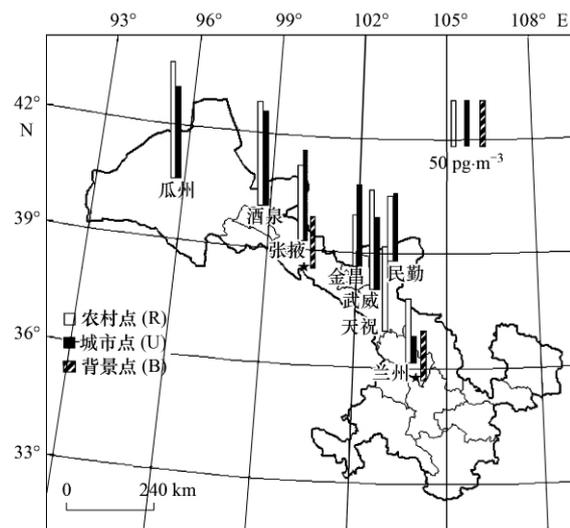


图 2 河西走廊和兰州地区大气中  $\sum$  HCHs 的各季度平均大气浓度

Fig. 2 Average concentration of  $\sum$  HCHs in the atmosphere

新源的引入,仍更趋向于呈现面源污染的特征,因此各地区的受污染程度差别并不大。

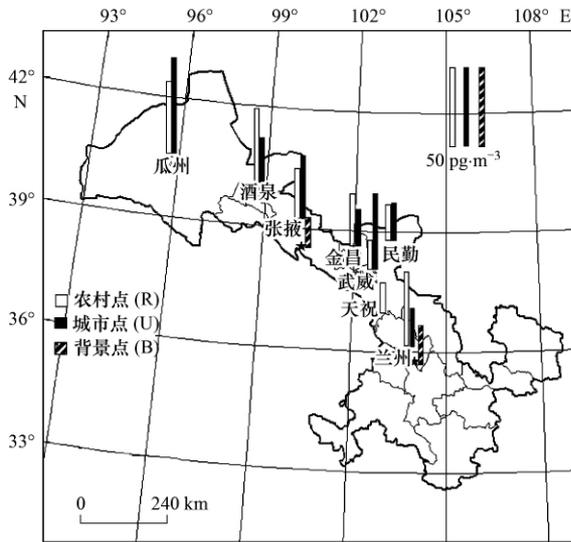


图3 河西走廊和兰州地区大气中 $\sum$  DDTs的各季度平均大气浓度

Fig. 3 Average concentration of  $\sum$  DDTs in the atmosphere

#### 2.4 河西走廊和兰州地区人群对HCHs和DDTs的呼吸暴露

大气中的HCHs和DDTs能通过呼吸作用进入人体,对人体免疫、神经和生殖系统产生慢性毒理作用, Liu等<sup>[29]</sup>的研究发现大气的DDTs浓度与母乳中DDTs的浓度有较好的相关性( $P < 0.01$ )。河西走廊和兰州地区人群通过呼吸途径对HCHs和DDTs的长期日摄入量(chronic daily intake)可由公式(2)算出:

$$CDI_i^{\text{air}} = \frac{c_i \cdot IR \cdot ED \cdot EF}{BW \cdot AL} \quad (2)$$

式中 $c_i$ 取自本研究中 $\sum$  HCHs和 $\sum$  DDTs的平均浓度( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ );本研究将研究对象定为0~6岁儿童(敏感人群)与暴露有关的各项行为模式和生理因子参数的取值均来源于U. S. EPA所推荐的儿童暴露参数<sup>[30]</sup>: IR( inhalation rate)为空气吸入速率( $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ),取 $5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ; ED( exposure duration)为暴露时间(a),取6 a; EF( exposure frequency)为暴露频率( $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$ ),取 $360 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$ ; BW( body weight)为体重(kg),取16 kg; AL( average lifetime)为平均寿命(d),取 $70 \times 365 \text{ d}$ 。

经计算可得河西走廊和兰州地区人群(儿童)通过呼吸途径对HCHs和DDTs的长期日摄入量和分别为 $2.210 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $8.694 \times 10^{-4}$

$\mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 。郭森等<sup>[31]</sup>用类似方法计算的天津地区人群(儿童)对HCHs的呼吸暴露为 $5 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ ,比本研究结果高,这主要与天津地区HCHs大气残留浓度较高有关。尽管研究区人群(儿童)通过呼吸途径对HCHs和DDTs的长期日摄入量并不高,但在部分地区的HCHs和DDTs高值及可能存在的新源引入,仍可能会对人体健康造成不利影响。

#### 3 结论

(1) 甘肃省河西走廊和兰州地区HCHs和DDTs在大气中均有检出,但与国内外其它地区相比大气浓度相对较低。

(2) 河西走廊和兰州地区HCHs和DDTs均表现出了秋季大气浓度最高,春季最低的季节特征。

(3) 研究区内各采样点的HCHs和DDTs大气浓度相差并不大,说明在禁用近30年后,HCHs和DDTs已在小尺度空间范围内逐渐分布均匀并达到平衡。

(4) 河西走廊和兰州地区人群通过呼吸途径对HCHs和DDTs的暴露水平较低,但在部分地区,大气中HCHs和DDTs仍可能会对人体健康造成不利影响。

#### 参考文献:

- [1] Zhou P P, Zhao Y F, Li J G, et al. Dietary exposure to persistent organochlorine pesticides in 2007 Chinese total diet study [J]. *Environment International*, 2012, **42**: 152-159.
- [2] Behrooz R D, Barghi M, Bahramifar N, et al. Organochlorine contaminants in the hair of Iranian pregnant women [J]. *Chemosphere*, 2012, **86**(3): 235-241.
- [3] Burns J S, Williams P L, Sergeev O, et al. Serum concentrations of organochlorine pesticides and growth among Russian boys [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2012, **120**(2): 303-308.
- [4] Çok I, Mazmanci B, Mazmanci M A, et al. Analysis of human milk to assess exposure to PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the vicinity Mediterranean city Mersin, Turkey [J]. *Environment International*, 2012, **40**: 63-69.
- [5] Yu H Y, Guo Y, Zeng E Y. Dietary intake of persistent organic pollutants and potential health risks via consumption of global aquatic products [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, **29**(10): 2135-2142.
- [6] Baek S Y, Choi S D, Chang Y S. Three-year atmospheric monitoring of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in polar regions and the South Pacific [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(10): 4475-4482.
- [7] Jiao L P, Zheng G J, Minh T B, et al. Persistent toxic

- substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard , Norwegian Arctic: Levels , sources and fluxes [J]. *Environmental Pollution* , 2009 , **157**( 4 ) : 1342-1351.
- [ 8 ] Sonne C , Wolkers H , Leifsson P S , *et al.* Organochlorine-induced histopathology in kidney and liver tissue from Arctic fox ( *Vulpes lagopus* ) [J]. *Chemosphere* , 2008 , **71**( 7 ) : 1214-1224.
- [ 9 ] Su Y S , Hung H , Blanchard P , *et al.* Spatial and seasonal variations of hexachlorocyclohexanes ( HCHs ) and hexachlorobenzene ( HCB ) in the Arctic atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology* , 2006 , **40**( 21 ) : 6601-6607.
- [10] 李向阳. 甘肃省有机氯农药清单及其归趋行为数值模拟研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2011. 31-33.
- [11] 任婷. 兰州地区典型持久性有机污染物环境行为初探 [D]. 兰州: 兰州大学, 2010. 24-26.
- [12] 刘向. 利用被动采样技术研究中国城市大气中的可持久性有机污染物 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2007. 88-89, 185-187, 189-192.
- [13] 张干, 刘向. 大气持久性有机污染物( POPs ) 被动采样 [J]. *化学进展* , 2009 , **21**( 2-3 ) : 297-306.
- [14] Harner T , Shoeib M , Diamond M , *et al.* Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides [J]. *Environmental Science & Technology* , 2004 , **38**( 17 ) : 4474-4483.
- [15] Gouin T , Wania F , Ruepert C , *et al.* Field testing passive air samplers for current use pesticides in a tropical environment [J]. *Environmental Science & Technology* , 2008 , **42**( 17 ) : 6625-6630.
- [16] Gouin T , Harner T , Blanchard P , *et al.* Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes Basin [J]. *Environmental Science & Technology* , 2005 , **39**( 23 ) : 9115-9122.
- [17] Xiao H , Li N Q , Wania F. Compilation , evaluation , and selection of physical-chemical property data for  $\alpha$ - ,  $\beta$ - , and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data* , 2004 , **49**( 2 ) : 173-185.
- [18] Shen L , Wania F. Compilation , evaluation , and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data* , 2005 , **50**( 3 ) : 742-768.
- [19] Pozo K , Harner T , Lee S C , *et al.* Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants ( POPs ) in Indian agricultural regions using PUF disk passive air samplers [J]. *Environmental Pollution* , 2011 , **159**( 2 ) : 646-653.
- [20] Pozo K , Harner T , Lee S C , *et al.* Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study [J]. *Environmental Science & Technology* , 2008 , **43**( 3 ) : 796-803.
- [21] 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.
- [22] Li Y F , Cai D J , Shan Z J , *et al.* Gridded usage inventories of technical hexachlorocyclohexane and Lindane for China with 1/6° latitude by 1/4° longitude resolution [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* , 2001 , **41**( 3 ) : 261-266.
- [23] Li Y F , Cai D J , Singh A. Historical DDT use trend in China and usage data gridding with 1/4° by 1/6° longitude/latitude resolution [J]. *Advances in Environmental Research* , 1998 , **2**( 4 ) : 497-506.
- [24] 李栋梁, 刘德祥. 甘肃气候 [M]. 北京: 气象出版社, 2000. 172-173.
- [25] 董继元, 王式功, 高宏, 等. 兰州地区 DDT 的环境多介质迁移和归趋模拟 [J]. *生态环境学报* , 2009 , **18**( 2 ) : 519-522.
- [26] Kurt-Karakus P B , Bidleman T F , Staebler R M , *et al.* Measurement of DDT fluxes from a historically treated agricultural soil in Canada [J]. *Environmental Science & Technology* , 2006 , **40**( 15 ) : 4578-4585.
- [27] Qiu X H , Zhu T , Yao B , *et al.* Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. *Environmental Science & Technology* , 2005 , **39**( 12 ) : 4385-4390.
- [28] 甘肃省志编纂委员会. 甘肃省志环境保护志 [M]. 兰州: 甘肃人民出版社, 2007. 127.
- [29] Liu X , Zhang G , Li J , *et al.* Seasonal patterns and current sources of DDTs , chlordanes , hexachlorobenzene , and endosulfan in the atmosphere of 37 Chinese cities [J]. *Environmental Science & Technology* , 2009 , **43**( 5 ) : 1316-1321.
- [30] USEPA. EPA/600/P-95/002. Exposure factors handbook [R]. Washington DC: National Center for Environmental Assessment , 1997. 104-126.
- [31] 郭森, 陶澍, 杨宇, 等. 天津地区人群对六六六的暴露分析 [J]. *环境科学* , 2005 , **26**( 1 ) : 164-167.