

天津地区冬季不同粒径大气颗粒物中的 DDTs

兰 天, 吴水平, 徐福留, 王学军, 陶 澍

(北京大学环境学院,地表过程分析与模拟教育部重点实验室,北京 100871)

摘 要:为进一步探讨大气颗粒物中 DDTs 的环境危害和给风险评价提供数据支持,采用气溶胶粒度分布采样器(辽阳应用技术研究,FA-3)采集并分析了天津 13 个样点冬季不同粒径大气颗粒物中 DDTs 残留量。结果表明,p,p'-DDT ($1.071\pm0.736\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$),p,p'-DDE($0.858\pm0.532\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)是主要污染物,p,p'-DDD($0.436\pm0.190\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)浓度相对较低。不同粒径颗粒物对 DDTs 的富集程度有差异,在 $4.7\sim5.8\text{ }\mu\text{m}$ 和 $<0.43\text{ }\mu\text{m}$ 范围内有较强的富集趋势。粒径 $<2.1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒中 p,p'-DDE/ ΣDDT 比值明显小于粒径 $>2.1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒的该比值。不同样点大气颗粒物中 DDTs 浓度差异显著,可能与早期农业施用空间差异有关。

关键词:DDT; 大气颗粒物; 粒度分布

中图分类号:X513 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)06-1182-04

DDTs in Airborne Particles with Different Sizes in Tianjin During Winter

LAN Tian, WU Shui-ping, XU Fu-liu, WANG Xue-jun, TAO Shu

(College of Environmental Sciences, Laboratory for Earth Surface Processes, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Along with some other chlorinated micro-pollutants, organochlorine pesticides (OCPs) such as DDTs have become widely distributed throughout the world. DDTs can be transported by airborne particles to destinations distant from regions where they have been applied and can pose a real threat to human and animal health. For measuring DDTs in airborne particles and providing risk assessment with data support, airborne particles for PM10 (particulate matter with aerodynamic diameters less than $10\mu\text{m}$) were collected using a FA-3 aerosol cascade sampler from 13 sites of Tianjin during winter in 2002. The particulate matters were separated into 9 size ranges according to aerodynamic diameter of particles. PM10 displayed a bimodal mass-size distribution pattern, with the first peak of $1.1\sim2.1\mu\text{m}$ and the second peak of $>9\mu\text{m}$. DDTs residues in various size fractions of the samples were measured. p,p'-DDT($1.071\pm0.736\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) and p,p'-DDE ($0.858\pm0.532\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) were dominant, while the concentration of p,p'-DDD($0.436\pm0.190\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) was relatively low. The accumulation of DDTs in the particles was greater in the particles of $4.7\sim5.8\text{ }\mu\text{m}$ and $<0.43\text{ }\mu\text{m}$ with respect to other size fractions. The ratios of p,p'-DDE to ΣDDT in particles of $<2.1\text{ }\mu\text{m}$ were significant less than those in particles of $>2.1\mu\text{m}$. The average ratio of 13 sites was 0.366, which suggested recent input of DDTs in Tianjin. There was a distinct diversity in the concentration of DDTs in various samples.

Keywords: DDT; airborne particle; size distribution

DDTs 是我国环境中常见的有机污染物,对环境和人体健康形成威胁。国内外开展了很多区域性研究,主要集中于它们在水、土壤和沉积物中的含量与分布^[1,2]。大气颗粒物是 DDTs 空间迁移的重要载体

和人体暴露的主要来源^[3]。因此关于大气颗粒物中 DDTs 含量和分布的研究具有重要意义。据报道,冬季呼和浩特有机氯农药主要富集在 $\leq 1.1\text{ }\mu\text{m}$ 的细小颗粒上,在 30.6%~70.5%之间^[4],而 97% 的 PAHs 富集在可吸入颗粒物中^[5](即空气动力学直径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的大气颗粒物)。本文以天津地区不同粒径的大气颗粒物为研究对象,分析了其中 DDTs 的含量及分布特征,为深入探讨其环境行为和可能的健康危害提供依据。

收稿日期:2005-01-22

基金项目:国家自然科学基金(40332015,40021101);国家重点基础研究发展计划(2003CB415004);教育部重点项目

作者简介:兰 天(1979—),男,北京大学环境学院在读硕士。

联系人:陶 澍 E-mail:taos@urban.pku.edu.cn

1 材料与方法

大气颗粒物分级采样使用气溶胶粒度分布采样器(辽阳应用技术研究所,FA-3),配有 9 段惯性冲击分级器,粒径分级以空气动力学等效直径(D_p)计,分别为 9.0~10.0、5.8~9.0、4.7~5.8、3.3~4.7、2.1~3.3、1.1~2.1、0.65~1.1、0.43~0.65 μm 和 $\leq 0.43 \mu\text{m}$ 。采样前用流量计校正流速至 $28.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。玻璃纤维滤膜($\Phi 80 \text{ mm}$)在 550°C 下焙烧 4 h 后恒重,称重。在天津地区布设 13 个采样点,采样时间为 2002 年 12 月 17 日至 2003 年 3 月 7 日,每样点连续采样 72 h。样品平衡、称重后置于冰箱保存至分析。将滤膜剪碎后放入加速溶剂萃取仪,用二氯甲烷萃取。萃取液蒸发浓缩后,转移至 Florisil 层析柱淋洗。淋洗液蒸发浓缩定容,转移至样品瓶中,然后采用气相色谱分析。具体样品提取、净化、分析和质控方法见相关文献^[9]。利用混标(Aglient, 8500-6054)的 GC 保留时间定性,保留时间的误差范围在 0.3%之内;用外标法定量,定量结果经回收率校正。按实验流程同时测定空白,按采样体积 $81.5\sim 142.6 \text{ m}^3$ 计, p,p' -DDE、 p,p' -DDD 和 p,p' -DDT 的空白为 $1.9\sim 9.8 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。滤膜加标与空白和样品同时提取、分离和检测计算回收率,3 种 DDT 化合物的回收率为 67%~98%。试验用正己烷、二氯甲烷均为分析纯并经重蒸处理。

2 结果与讨论

2.1 大气颗粒物的质量谱特征

大气颗粒物体积浓度为 $0.07\sim 0.31 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 均值 $0.203 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,略高于文献报道的北京($0.148 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)和沈阳($0.163 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)数据^[7-8]。多数样点大气颗粒物质量谱相似,图 1 为所有样点平均情况。

从图中可以看出,质量谱为 $1.1\sim 2.1 \mu\text{m}$ 和 $9.0\sim 10.0 \mu\text{m}$ 范围出现明显峰值,在 $4.7\sim 5.8 \mu\text{m}$ 范围出现

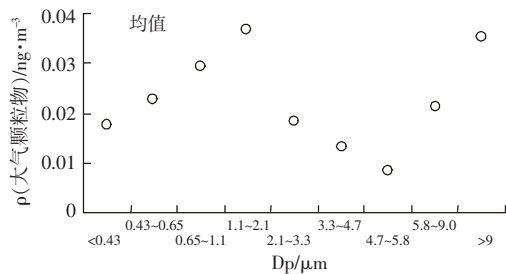


图 1 13 个样点平均颗粒物空气动力学尺度质量谱
Figure 1 Particle concentration distribution with respect to aerodynamic diameter

谷值。个别样点如尔王庄、武清和西青的 $0.65\sim 1.1 \mu\text{m}$ 范围质量浓度与 $1.1\sim 2.1 \mu\text{m}$ 范围质量浓度接近,甚至略高,在谱图上呈现高台状。计算的质量中值直径(MMD)为 $1.40\sim 2.67 \mu\text{m}$ ($2.10 \pm 0.35 \mu\text{m}$),分散度(δ_g)为 $3.32\sim 4.02 \mu\text{m}$ ($3.74 \pm 0.18 \mu\text{m}$)。这与北京远郊农村冬季气溶胶质量谱大体相似,均呈双模态分布^[9]。而 MMD 和 δ_g 均低于北京^[9],说明研究区域大气颗粒物细颗粒比例更大。

2.2 大气颗粒物分级样品的 DDTs 含量

实测结果证明,样品中 p,p' -DDT ($1.071 \pm 0.736 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)与 p,p' -DDE ($0.858 \pm 0.532 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)是优势种, p,p' -DDD ($0.436 \pm 0.190 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)浓度相对较低。在大规模施用禁止之后,大气颗粒物中有机氯农药主要来自土壤表层。大气颗粒物中不同 DDTs 的分布与该地区土壤残留特征相似^[10]。 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 在所有样品的各粒径范围均有检出,多数样品中的浓度在不同粒径范围间没有显著差异。个别例外包括:静海样 $4.7\sim 5.8 \mu\text{m}$ 和西青样在 $3.3\sim 4.7 \mu\text{m}$ 范围内的 p,p' -DDE 明显高于同样点其他粒径;北辰样 $3.3\sim 4.7 \mu\text{m}$ 和蓟县样 $5.8\sim 9.0 \mu\text{m}$ 范围内 p,p' -DDD 浓度明显高于同样点其他粒径范围。多数样点仅在 $<4.7 \mu\text{m}$ 粒径范围检出 p,p' -DDT。

表 1 比较了天津地区及文献报道的其他地区大气颗粒物中 DDTs 的体积浓度。从表中可见,天津地区 DDTs 残留量远高于文献报道的各大城市。 p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 的残留量比其他城市高 1~2 个数量级。其原因除研究地区环境中 DDTs 残留量大大高于其他地区外(其他介质同样如此),还与当地当时大气中显著偏高的颗粒物浓度有直接关系(体积浓度比较)。

为考察体积浓度如何受颗粒物粒径分布的影响,比较了体积浓度和质量浓度的粒径分布,见图 2。从图中可以看出, ΣDDT (p,p' -DDE+ p,p' -DDD+ p,p' -DDT) 的体积浓度在 $<2.1 \mu\text{m}$ 和 $>9 \mu\text{m}$ 的粒径范围内较高,与质量谱基本对应,见图 2(a);其与质量浓度谱的差异说明不同粒径的颗粒物对 DDTs 的富集程度有明显差异,它们一般在 $4.7\sim 5.8 \mu\text{m}$ 和 $<0.43 \mu\text{m}$ 范围有较强的富集趋势,见图 2(b)。

分别考察不同 DDTs 化合物的质量浓度分布,见图 3 可以看出,不同粒径范围 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 分布谱十分相似,均在 $4.7\sim 5.8 \mu\text{m}$ 范围内有一显著分布峰。相比之下, p,p' -DDT 质量浓度随粒径增加而逐渐下降。因此不同粒径范围颗粒物对 p,p' -

表 1 不同地区大气颗粒物中 DDTs 残留量的对比
Table 1 Comparison of DDTs residues of airborne particulate matters

取样地点	取样时间	SDDT/ng · m ⁻³	p,p'-DDT/ng · m ⁻³	p,p'-DDE/ng · m ⁻³	参考文献
安大略, 加拿大 ¹⁾	1988—1989	0.074	0.020	0.053	[11]
加尔韦斯敦, 美国 ¹⁾	1995—1996	0.021	0.008	0.011	[12]
汉城, 韩国 ¹⁾	1999—2000	0.039	0.025	0.009	[13]
安城, 韩国 ¹⁾	1999—2000	0.062	0.021	0.035	[13]
新潟, 日本 ¹⁾	2000—2001	0.013	0.006	0.005	[14]
呼和浩特	1996	—	—	0.041~0.14	[4]
广州	1994—1995	0.066	0.061	0.005	[15]
深圳	1994—1995	0.004	0.003	0.001	[15]
珠海	1994—1995	0.04	0.036	0.004	[15]
香港	1994—1995	0.005	0.004	0.001	[15]
天津	2002—2003	2.370	1.070	0.857	本研究

注:1)全态样品。

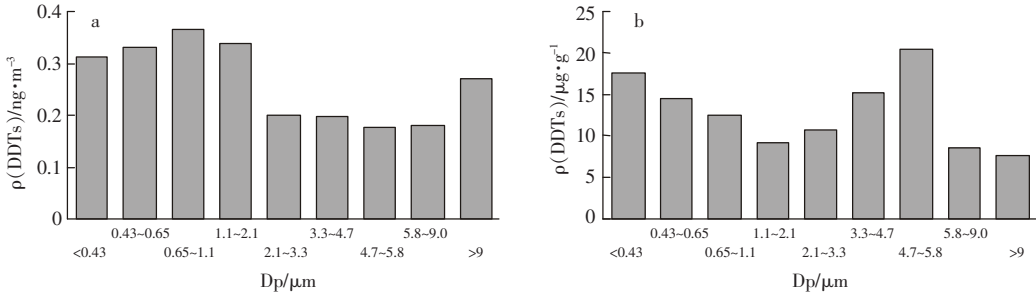


图 2 不同粒径颗粒物中 DDTs 的浓度(a.体积浓度和 b.质量浓度)
Figure 2 The mass and volume concentration size distributions of DDTs in particles

DDT的富集能力基本上随着粒径的减小而增加,并且在 1.1~2.1 μm 范围陡增。从图中还可以推出,在对 DDTs 有较强富集能力的 4.7~5.8 μm 和<0.43 μm 范围内,4.7~5.8 μm 范围的高富集主要来自 p,p'-DDE 和 p,p'-DDD 的贡献,而<0.43 μm 范围内的高富集主要来自 p,p'-DDT 的贡献。这可能是因 DDTs 之间理化参数的差异所致。

p,p'-DDE 是 p,p'-DDT 的降解产物,p,p'-DDE/ΣDDT 可大体指示污染物的残留时间^[11]。本研究测定

的各样点中,除武清 p,p'-DDE/ΣDDT(0.099)偏低外,其余样点差异不大(0.366±0.064)。该均值大约为韩国汉城(0.7)和安城(0.8)的 1/2 左右^[13]。可见整个研究地区的 DDTs 来源相对一致,且可能有新的 DDT 输入。事实上,本研究采样期间天津地区 DDTs 的大规模工业生产和使用(用作三氯杀螨醇原料)仍在继续。

根据粒径分布资料,给出了上述比值随粒径的变化,见图 4。从结果可以看出,p,p'-DDE/ΣDDT 以 2.1 μm 粒径为界,<2.1 μm 颗粒物中的 p,p'-DDE 显著低于>2.1 μm 的颗粒物。对照图 3 可知,造成这一分异的主要原因与 p,p'-DDT 随粒径递降以及 p,p'-DDD 在 4.7~5.8 μm 范围内有一很高峰值有关。图 4 表现出来的差异除可能与不同粒径颗粒物成份和理化特征不同有关外,也可能反映了不同粒径范围颗粒物的不同来源。

2.3 大气颗粒物分级样品 DDTs 含量的空间分异

本研究采集的样品可依浓度高低分为 3 组:浓度最高的组别包括市区附近的北辰、红桥和市站;居中的为位于天津市中-东部的塘沽、宁河、汉沽、宝坻、尔

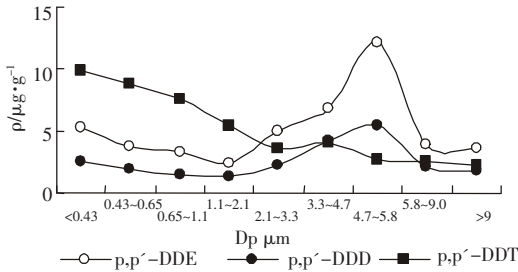


图 3 不同粒径颗粒物中不同 DDTs 化合物的质量浓度
Figure 3 The mass concentration size distributions of DDTs

王庄和大港;最低的为武清、西青、静海和蓟县。图 5 清晰地表明这样的空间分布特征。这一分布与早期农业施用的空间差异有关,因为农药应用于农业生产总是从技术含量偏高、接受新技术相对容易的城市边缘开始的,进而向远郊推广;市区附近相对稳定的气候条件使得大气颗粒物不易扩散,可能导致了 DDTs 浓度积累。居中一组受当地农药厂生产活动和沿海气候条件的影响,情况较为复杂。不能排除目前某种形式新输入的局地贡献,为了保证农产品产量,部分地区的近期施用对本次结果有一定影响。

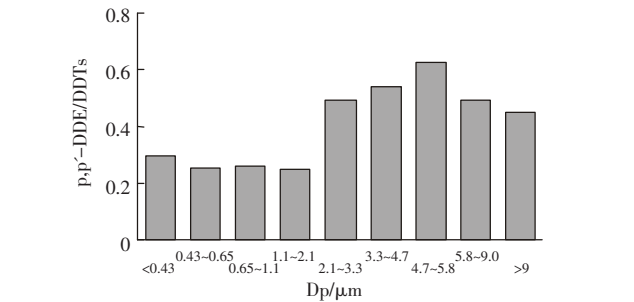


图 4 不同粒径颗粒物中的 DDE/DDTs 之比
Figure 4 Size distribution of analogs ratio of DDTs (DDE/DDTs)

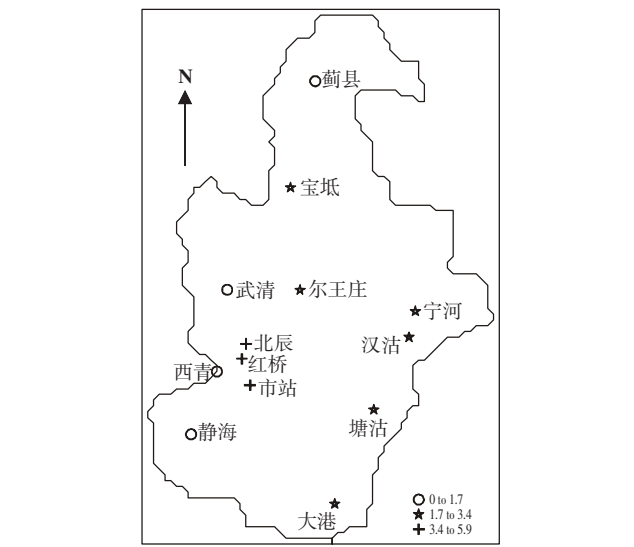


图 5 天津地区冬季大气颗粒物中的 DDTs 体积浓度
Figure 5 DDTs volume concentrations in PM10 from 13 sampling locations

3 结论

天津地区冬季大气颗粒物的质量谱比较接近,呈

双模态分布。颗粒物中 DDTs 残留以 p,p'-DDT 和 p,p'-DDE 为主。 Σ DDT 的质量浓度在 $<2.1\ \mu\text{m}$ 和 $9\sim 10.0\ \mu\text{m}$ 粒径范围较高,不同粒径颗粒物对 DDTs 的富集程度有显著差异。粒径 $<2.1\ \mu\text{m}$ 的颗粒中 p,p'-DDE/ Σ DDT 比值明显小于粒径 $>2.1\ \mu\text{m}$ 颗粒中的相应比值。农药施用状况和气候条件差异等因素造成大气颗粒物中的 DDTs 空间差异显著。

参考文献:

[1] Hartwell S I. Distribution of DDT in sediments of the central California coast[J]. *Mar Pollut Bull*, 2004, 49: 299-305.

[2] Sun S, Inskeep W, Boyd S. Sorption of nonionic organic-compounds in soil-water systems containing a micelle-forming surfactant[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29:903-913.

[3] Bidleman T F, Wideqvist U, Jansson B, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the atmosphere of southern Sweden[J]. *Atmos Environ*, 1987, 21:641-654.

[4] 全 青,冯沈迎,阮玉英,等.空气中有机氯农药在不同粒径颗粒物上的分布[J]. *环境化学*, 2000, 19(4):306-312.

[5] 冯沈迎,高春梅,全 青,等.不同粒径空气颗粒物中 11 种多环芳烃的分析测定[J]. *中国环境监测*, 2001, 17(4):34-37.

[6] 吴水平,曹 军,李本纲,等.城区大气颗粒物中有机氯农药的含量与分布[J]. *环境科学研究*, 2004, 16(4):36-39.

[7] 赵 越,潘 钧,张红远,等.北京地区大气中可吸入颗粒物的污染现状分析[J]. *环境科学研究*, 2004, 17(1):67-69.

[8] 梁元凤,刘从蓉.沈阳市环境空气中可吸入颗粒物污染现状分析[J]. *环境保护科学*, 2003, 29(116):6-7.

[9] 汪新福.北京市中心和远郊农村冬天大气气溶胶的研究[J]. *北京师范大学学报*, 1998, 34(3):360-364.

[10] 龚钟明,王学军,李本纲,等.天津地区土壤中 DDT 的残留分布研究[J]. *环境科学学报*, 2003, 23(4):447-451.

[11] Hoff R M, Muir D C G, Grift N P. Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in south Ontario[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26:266-283.

[12] June-Soo P, Terry L W, Stephen S. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA[J]. *Atmos Environ*, 2001, 35:3241-3249.

[13] Yeo H G, Choi M, Sunwoo Y. Seasonal variations in atmospheric concentrations of organochlorine pesticides in urban and rural areas of Korea[J]. *Atmos Environ*, 2004, 38:4779-4788.

[14] Murayama H, Takase Y, Mitobe H, et al. Seasonal change of persistent organic pollutant concentrations in air at Niigata area, Japan[J]. *Chemosphere*, 2003, 52:683-694.

[15] 成 玉,盛国英,邵 波,等.气溶胶和餐厅烟尘中有机氯农药特征和来源[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(1):18-22.