

彭成辉, 黄仲文, 黄岑彦, 等. 宁波市东部地区大气中有机氯污染物的时空分布和污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 787-797.

PENG Cheng-hui, HUANG Zhong-wen, HUANG Cen-yan, et al. Pollution characteristics and spatial-temporal variation of organochlorine pollutants (OCs) in eastern areas of Ningbo City, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4): 787-797.

宁波市东部地区大气中有机氯污染物的时空分布和污染特征

彭成辉^{1,2,3}, 黄仲文⁴, 黄岑彦^{1,2,3}, 张晶晶^{1,2,3}, 佟磊^{1,3}, 肖航^{1,3*}

(1. 中国科学院城市环境研究所, 福建 厦门 361021; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院宁波城市环境观测研究站, 宁波 315800; 4. 韩山师范学院, 广东 潮州 521041)

摘要: 为了解宁波市不同功能区大气中有机氯污染物(Organochlorine pollutants, OCs)浓度水平、时空分布特征及其潜在来源,于2014年10月31日至2015年10月30日,运用聚氨酯泡沫(Polyurethane foam, PUF)被动采样器的方法,分析了宁波市大气OCs的主要来源。结果表明,宁波市大气中主要的农药为六六六(HCHs)、阿特拉津(Atrazine)、滴滴涕(DDTs)、硫丹(Endosulfans)和百菌清(Chlorothalonil),其平均浓度分别为4500、280、210、160 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和87 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。大气OCs浓度空间分布差异明显,浓度最高的地区是城市绿化区和茶园,其次为花卉种植区,最低的是滨海地区。OCs的污染特征表明,宁波市部分地区存在DDT和硫丹的使用,滨海地区三氯杀螨醇的使用对该地区大气DDT含量有较为明显的贡献。OCs浓度与温度的相关性研究表明,茶园和花卉种植区冬季受到阿特拉津、百菌清和硫丹等当前使用农药的影响。

关键词: 有机氯污染物; 农作区; 时空分布; 污染特征

中图分类号: X51 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)04-0787-11 doi:10.11654/jaes.2018-0669

Pollution characteristics and spatial-temporal variation of organochlorine pollutants (OCs) in eastern areas of Ningbo City, China

PENG Cheng-hui^{1,2,3}, HUANG Zhong-wen⁴, HUANG Cen-yan^{1,2,3}, ZHANG Jing-jing^{1,2,3}, TONG Lei^{1,3}, XIAO Hang^{1,3*}

(1. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Ningbo Urban Environment Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315800, China; 4. Hanzhou Normal University, Chaozhou 521041, China)

Abstract: In order to explore the concentration, spatial-temporal variation and its potential sources of organochlorine pollutants (OCs), polyurethane foam (PUF) passive air samplers were deployed in different functional areas in Ningbo from October 31, 2014 to October 30, 2015. The predominant congeners were DDTs, endosulfans, HCHs, atrazine, and chlorothalonil with mean concentration of 210, 160, 4500, 280 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ and 87 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively. The highest concentration of OCs were observed in urban greening areas and tea plantation area, while the lowest were coastal area and flower plantation area. The concentration of OCs in different agricultural area had different spatial characteristics. Pollution characteristics indicated fresh input of DDTs and endosulfans. Additional, high values of o,p'-DDT and o,p'-DDT/p,p'-DDT in coastal area suggested the usage of dicofol. The correlation between the atmospheric concentration of OCs and the temperature showed that the tea plantation and flower planting area was affected by atrazine, chlorothalonil and endosulfans.

Keywords: organochlorine pollutants (OCs); agriculture planting area; spatial-temporal variation; pollution characteristics

收稿日期: 2018-05-22 录用日期: 2018-10-10

作者简介: 彭成辉(1991—),男,江西吉安人,硕士研究生,主要研究方向为环境监测。E-mail: chpeng@iue.ac.cn

*通信作者: 肖航 E-mail: hxiao@iue.ac.cn

基金项目: 宁波市重大科技专项(2015C110001); 宁波市北仑区科技创新团队项目(2015BL0002)

Project supported: Key Scientific and Technological Project of Ningbo, China (2015C110001); Technology Innovation Team Project of Beilun Districts Ningbo City (2015BL0002)

有机氯污染物(Organochlorine pollutants, OCs)具有高效、广谱、低成本和使用方便等特点,历史上曾被广泛使用。目前使用农药(Current-used Pesticides, CUPs)是一类包括杀虫剂、除草剂和杀菌剂的化合物,其衰减期比OCs更短^[1]。由于OCs具有难降解性和半挥发性,施用到环境中后,不仅会残留在土壤中,也会通过物质交换进入到大气中。虽然传统OCs已被禁止使用,但依然可以在各类环境介质(大气^[1-6]、土壤^[7-13]、水体、植物以及人乳)中检出。此外,OCs还具有易富集性和脂溶性,可通过食物链积聚于人体,对人体产生内分泌干扰作用。大气是环境中的一种重要介质,也是OCs与土壤和水体进行物质交换的重要途径,监测大气中的OCs有利于了解其在环境中的迁移规律。

目前,大气OCs的主要来源包括农药喷洒、土壤挥发^[14-16]、工厂泄漏^[17]等。许多学者已对我国太湖^[10,18]、江汉平原^[19]、珠三角^[6,8-9,12,20]等地农作区OCs污染特征进行研究,发现不同农作区的农药残留量和来源存在明显差异。马子龙等^[21]研究发现新疆哈密地区HCHs和DDTs的来源各不相同,DDTs来源于土壤,而HCHs来源于大气。Silva-Barni等^[11]发现OCs残留量与人类活动密集程度相关,而Estellano等^[2]发现城市和乡村大气中CUPs浓度并无显著差异。由此可见,很有必要对农作区大气中OCs的污染特征和潜在来源进行深入研究。

中国曾是世界上最大的OCs生产国和第二大六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)生产国^[22]。长三角地区位于中国大陆东端,海陆交通便利,轻工业发达,是历史上OCs的主要使用地区之一,OCs污染较为严重^[18]。宁波是长三角南端的典型港口城市。随着社会经济的发展,功能区分化日益明显。尽管已有对宁波市农业土壤中OCs的报道^[23],但仍缺乏对各类农作区大气OCs污染特征及其潜在来源的系统研究。聚氨酯泡沫(PUF)被动采样器具有操作方便、无需电力等优点,已被广泛用于大气OCs和CUPs的监测^[19-20,24]。

本研究利用PUF被动采样器采集大气样品,分析典型农作区大气OCs的污染特征及其潜在来源。本研究将有助于增加对大气OCs污染特征的认识,为科学评价其对环境 and 人体的潜在危害并制定相应防控政策提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 区域概况

研究地点位于浙江省宁波市,该市位于浙江省东

部,属亚热带季风气候,冬季受到西伯利亚西北季风影响,低温少雨,夏季受太平洋东南季风影响,高温多雨。宁波市人口约800万,面积约9300多平方公里。宁波市地形多样,市中心区域主要是平原,西南面多为山地。本研究包括花卉种植区、茶园、城市绿化等不同功能区。具体采样点设置在北仑区、鄞州区和海曙区,其中北仑区的样点位于柴桥街道,是重要的花木种植区,其95%的耕地被用作花木生产(<http://www.bl.gov.cn/doc/bmjdcqjd/zjcq/qyqk/index.shtml>)。

采样点的地理位置见图1。T采样点位于宁波市横溪镇大梅山上,海拔约400 m,周围主要是茶树种植区;F采样点位于北仑区柴桥街道瑞岩社区,周围三面环山,大部分耕地用于花卉种植;C采样点位于滨海地区,毗邻象山湾,周围有港口,北边约2 km为东北-西南走向山脉;R1采样点和R2采样点位于宁波市绿化区,周围多公园、湖泊等。

1.2 实验试剂

本研究所用到的试剂为丙酮(分析纯,美国Tedia公司)、正己烷(农残级,美国)、甲醇(色谱纯,美国)和异辛烷(农残级,美国)。滴滴涕类(o,p'-DDT、p,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDE)、氯丹类(α -chlordane、 γ -chlordane、trans-nonchlordane)、硫丹类(硫丹-I、硫丹-II、硫丹硫酸盐)、六六六类(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH)、七氯(Heptachlor、heptachlor epoxide)、阿特拉津(Atrazine)、百菌清(Chlorothalonil)、西玛津(Simazine)等OCs标准品和多环芳烃的氘代内标(萘烯-D10、蒽-D12、菲-D10)均购置于Wellington Laboratories(Guelph, ON, 加拿大)。

1.3 样品采集与前处理

采样时间从2014年10月31日至2015年10月30日,每个采样点放置两张平行PUF碟片(直径14 cm,厚1.35 cm,重4.4 g),每个月更换一次,共12个月,收集的样品尽快运回实验室,保存在-20℃冰箱直到分析,总共收集PUF样品132个。

将采集后的PUF碟片用快速溶剂萃取仪(ASE350,赛默飞,美国)萃取,萃取溶剂依次为丙酮、甲醇、正己烷。萃取后的溶液经旋转蒸发仪浓缩至约2 mL,转移至10 mL试管中,氮气吹扫至约1.0 mL,转换溶剂至异辛烷,转移至1.5 mL进样瓶。在仪器测试前加入20 ng多环芳烃的氘代内标,然后进行气相色谱-质谱联用仪(GC-MS,安捷伦7890B-5977A)分析。

OCs分析方法参考美国环保署EPA-525.2标准

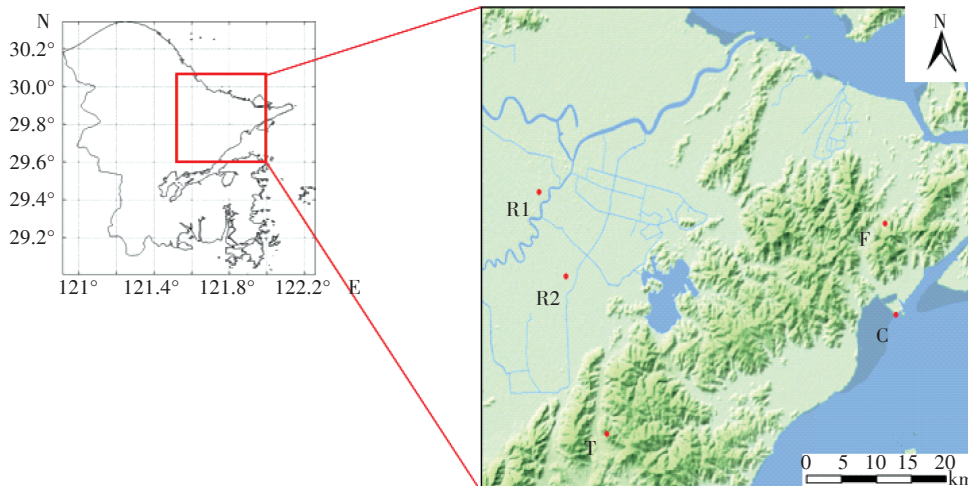


图1 宁波市采样点的分布图

Figure 1 Distribution of the sampling sites in Ningbo City

方法,采用GC-MS分析。气相色谱条件:色谱柱为HP-5MS(30 m×0.25 μm×0.25 nm),进样模式为不分流,载气为氦气,流速1.0 mL·min⁻¹。色谱升温程序为:初始温度为40℃,保持1 min;以30℃·min⁻¹升温到160℃,保持3 min;以6℃·min⁻¹升温到300℃,保持5 min。质谱条件:使用电子轰击电离源(EI)和选择离子模式(Selected Ions Mode, SIM),用内标法根据特征离子出峰时间和峰面积进行定性定量。

1.4 质量控制与保证

每次采样均设置现场空白,将清洁PUF暴露在空气中几秒钟,确保运输中样品没有受到污染。在样品前处理过程中,设置实验空白,将空白PUF与样品一起进行前处理。结果在空白PUF中没有检测到OCs或者其浓度低于方法检测限。为保证数据质量和准确性,每次分析前,都用DFTPP(十氟三苯基磷)检查仪器质谱性能,确保所得离子丰度满足要求。为检验方法的准确性,按照前处理方法,对空白PUF进行加标回收率实验,分别选取不同浓度梯度,每个浓度重复3次。阿特拉津回收率为75%~92%;西玛津回收率为76%~94%;HCHs回收率为65%~110%;DDTs回收率为69%~105%;硫丹类回收率为58%~92%;氯丹类回收率为50%~85%;百菌清回收率为63%~84%。

1.5 浓度换算

刘俊文等^[25]已综述了PUF被动采样器的计算方法。PUF对OCs的饱和吸附时间约90 d,而本研究的采样时间约30 d,PUF对OCs还处于直线吸附阶段。因此,采用以下公式将样品浓度换算为空气浓度^[26]:

$$V_{\text{PUF}} = R \times t \quad (1)$$

$$C_{\text{PUF}} = \frac{C}{V_{\text{PUF}}} \quad (2)$$

式中: V_{PUF} 为采样体积,m³; t 为采样时间,d; R 为采样速率,3.5 m³·d⁻¹; C 为实验室测定的浓度,pg; C_{PUF} 为大气浓度,pg·m⁻³。

1.6 OCs与温度的关系

一般而言,夏季大气中OCs浓度高于冬季,这种季节特征可以用Clausis-Clapeyron曲线来表示大气中OCs浓度与温度之间的关系^[27-28]。Clausis-Clapeyron方程如下:

$$\ln C = \left(-\frac{\Delta H}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \text{constant} = m \left(\frac{1}{T} \right) + b \quad (3)$$

式中: C 是大气OCs浓度,pg·m⁻³; ΔH 是气化焓,8.314 J·mol⁻¹; T 是采样期间的平均温度,K; R 是气体常数。温度数据来源于靠近采样点的自动监测站。总的来说,当斜率 m 是负值时,表明大气OCs浓度随温度的增加而增加,受到土壤等挥发的影响^[27]。

1.7 数据分析

本研究分别利用Origin 9.0(OriginLab,美国)和SPSS 24.0(IBM,美国)进行数据作图和分析。

2 结果与讨论

2.1 浓度水平

由表1可知,在各种化合物中, α -HCH的平均浓度最高(2100 pg·m⁻³);其次为 γ -HCH(1600 pg·m⁻³);浓度最低的是反式九氯(Trans-nonachlor, TN)。从各样点的 Σ OCs浓度来看,平均浓度最高的是城市绿化区R2采样点(范围7300~16 800 pg·m⁻³,平均值11 000 pg·m⁻³),平均浓度最低的是花卉种植区F采样点(范

围 2200~7200 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均值 3300 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)。茶园 T 采样点浓度范围最大(范围 3200~23 000 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均值 9600 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$), 但滨海地区浓度变化范围最小(2600~6600 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)。

从各类农药来看, 六六六类、滴滴涕类和硫丹类农药的浓度范围为 650~16 000、21~530 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 62~420 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均值分别为 4500、210 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 160 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

m^{-3} 。由表 2 可知, 与其他同样运用 PUF 被动采样器的研究相比, 宁波市大气 DDTs 浓度处于中等水平, 高于我国江汉平原地区^[19], 但低于印度农业区^[3]。氯丹类农药浓度低于太湖^[18]和珠江三角洲(浓度范围为 100~2600 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)^[20]地区, 而与江汉平原^[19]相当。硫丹类农药浓度低于中国太湖地区^[18]和印度农业区^[3]等, 但高于青藏高原地区(硫丹-I 浓度范围为 0.1~

表 1 宁波市大气 OCs 浓度($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Table 1 Concentration of OCs from the atmosphere of Ningbo City($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)

化合物		T	F	C	R1	R2	宁波市
o,p'-DDT	平均值±标准差	71±21	120±14	110±13	91±20	74±13	97±25
	最小值~最大值	28~110	110~160	98~130	69~130	52~99	28~160
p,p'-DDT	平均值±标准差	71±78	43±26	33±17	120±47	120±32	78±57
	最小值~最大值	7.0~250	14~91	10~58	54~220	69~178	6.9~250
p,p'-DDD	平均值±标准差	15±11	8.1±4.0	10±6.9	8.7±4.4	7.2±1.8	9.9±6.8
	最小值~最大值	4.7~42	ND~16	ND~21	1.5~18	ND~11	ND~42
p,p'-DDE	平均值±标准差	63±11	34±13	28±11	42±21	35±14	40±19
	最小值~最大值	41~74	15.33~57	13~47	15~80	14~55	13~80
ΣDDTs	平均值±标准差	210±85	190±62	170±56	250±100	220±56	210±77
	最小值~最大值	80~400	37~280	21~220	49~440	111~320	21~440
硫丹-I	平均值±标准差	59±63	45±38	32±29	35±38	33±28	40±39
	最小值~最大值	ND~220	3.4~105	5.4~90	12~150	11~120	ND~220
硫丹-II	平均值±标准差	81±45	29±7.5	38±18	78±31	97±36	65±40
	最小值~最大值	34~170	17~39	23~88	35~130	35~140	17~170
硫丹硫酸盐	平均值±标准差	92±54	39±13	21±11	73±17	82±19	73±38
	最小值~最大值	41~198	ND~49	ND~36	49~116	56~110	ND~198
硫丹类	平均值±标准差	220±120	81±43	79±40	190±73	210±53	160±95
	最小值~最大值	96~420	26~160	40~160	110~390	130~290	26~420
α-HCH	平均值±标准差	3100±3100	890±590	1080±690	2300±1400	2900±1400	2100±1900
	最小值~最大值	550~9700	330~2400	480~2500	1100~5200	1790~6000	330~9700
β-HCH	平均值±标准差	850±860	240±190	180±87	530±290	703±280	500±490
	最小值~最大值	150~2700	68~690	89~350	260~1100	420~1200	18~2700
γ-HCH	平均值±标准差	1700±1100	510±380	650±320	2300±1300	2900±1000	1600±1300
	最小值~最大值	480~3700	210~1459	340~1400	1100~4600	1900~4700	270~4700
δ-HCH	平均值±标准差	450±370	120±118	110±40	360±170	450±160	299±250
	最小值~最大值	100~1300	42~430	64~190	200~720	240~750	41~1300
ΣHCHs	平均值±标准差	6100±5060	1800±1200	2020±1100	5600±3030	7030±2800	4500±3600
	最小值~最大值	1300~16 000	650~4700	970~4300	2700~11 200	4400~13 000	650~16 000
阿特拉津	平均值±标准差	390±420	130±88	150±73	350±200	400±190	280±250
	最小值~最大值	43~1300	27~300	55~290	121~747	170~760	26~1300
西玛津	平均值±标准差	35±18	7.3±3.8	37±13	9.99±1.9	16±5.2	22±16
	最小值~最大值	7.6~78	ND~15	18~63	4.8~12	11~31	ND~78
百菌清	平均值±标准差	150±120	32±35	62±64	78±74	120±77	87±85
	最小值~最大值	24~340	3.3~140	9.2~210	17~240	24~250	3.3~340
ΣOCs	平均值±标准差	9600±6800	3300±1500	4100±1400	8900±3500	11 000±3100	7400±4800
	最小值~最大值	3200~23 000	2200~7200	2560~6600	4900~15 500	7300~16 800	2200~23 000

注:ND为低于检测限,未检出。下同。

$10 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$)^[29]。六六六类农药浓度高于太湖地区^[18]和印度农业区^[3]。

此外,当前使用农药中阿特拉津、百菌清和西玛津的浓度范围分别为26~1300、ND~340 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和ND~78 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$,平均值分别为280、87 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和20 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。本研究中百菌清的浓度高于加拿大农业区^[30]和阿根廷农业区^[1](表2)。

综上所述,宁波市典型农作区大气OCs浓度空间差异较大,城市绿化区的大气OCs平均浓度最高,其次为茶园,滨海地区和花卉种植区浓度最低。大部分OCs浓度处于中等水平,但六六六和百菌清等农药的浓度较其他地区高。

2.2 空间分布特征及来源分析

从图2可以看出, α -HCH和 γ -HCH的空间分布特征为城市绿化区、茶园>花卉种植区、滨海地区。硫丹-I和硫丹-II呈现不同的空间分布特征,茶园和花卉种植区硫丹-I的浓度较高,滨海地区和城市绿化区较低;而硫丹-II的空间分布特征为城市绿化区和茶园较高,而花卉种植区、滨海地区较低。城市绿化区p,p'-DDT浓度最高,其次茶园,最低的是花卉种植区和滨海地区,而o,p'-DDT空气分布特征为滨海地区、花卉种植区>城市绿化区>茶园。不同农作区大气OCs的分布特征不同,是由本地源贡献差异引起的,如茶园和花卉种植区更多受到除草剂和杀菌剂使用的影响。

2.2.1 六六六

工业六六六和林丹是环境中HCHs的主要来源,可根据 α -HCH/ γ -HCH的比值揭示HCHs的来源,即较高的 α -HCH/ γ -HCH值(约为4~7)表明历史上存在商业HCHs的使用,较低的 α -HCH/ γ -HCH值(约为1)表明存在林丹的使用^[8]。本研究中 α -HCH/ γ -HCH的平均值为1.45(范围为0.83~4.5),表明该地区大气中HCHs主要来自林丹的使用。

2.2.2 硫丹

可根据硫丹-I/硫丹-II的比值判断环境中硫丹是来自历史残留(>2.3),还是存在硫丹农药的当前使用(<2.3)^[19]。本研究中,硫丹-I/硫丹-II在花卉种植区的比值最大,其平均值为1.7(范围为0.1~5.1);而在城市绿化区R1和R2采样点比值最小,其平均值均为0.45,范围分别为0.1~1.8和0.2~1.1,表明硫丹农药的当前使用对该地区大气中硫丹-I和硫丹-II含量有较为明显的贡献。

2.2.3 滴滴涕

根据p,p'-DDT/(p,p'-DDE+p,p'-DDD)的比值可以判断环境中DDT的来源^[31]。当p,p'-DDT/(p,p'-DDE+p,p'-DDD)值小于1时,表明DDT主要来源于历史残留;而比值大于1时,表明可能依然存在DDT的使用^[31]。本研究中,p,p'-DDT/(p,p'-DDD+p,p'-DDE)的平均值为1.8(0.8~5.4),表明宁波市仍存在DDT的使用。滨海地区C采样点的p,p'-DDT/

表2 宁波市大气OCs浓度与其他研究的比较($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Table 2 Comparison of the concentration of OCs from the atmosphere of Ningbo City with other studies ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)

种类	本研究	江汉平原 ^[19]	太湖地区 ^[18]	印度农业区 ^[3]	加拿大农业区 ^[30]	阿根廷农业区 ^[1]
o,p'-DDT	92±25					
p,p'-DDT	77±57			930		
p,p'-DDD	9.9±6.8					
p,p'-DDE	40±19			250		
ΣDDTs	220±77	154				2~100
硫丹-I	40±39	320	2770			
硫丹-II	64±40			909		
硫丹硫酸盐	73±38					
硫丹类	160±95					2~12 000
α -HCH	2100±1900			292		
β -HCH	500±490					
γ -HCH	1600±1300			812	ND~932	
δ -HCH	300±250					
ΣHCHs	4500±3600	18.8				
阿特拉津	280±250				ND~53	
西玛津	22±16					
百菌清	87±86					2~160

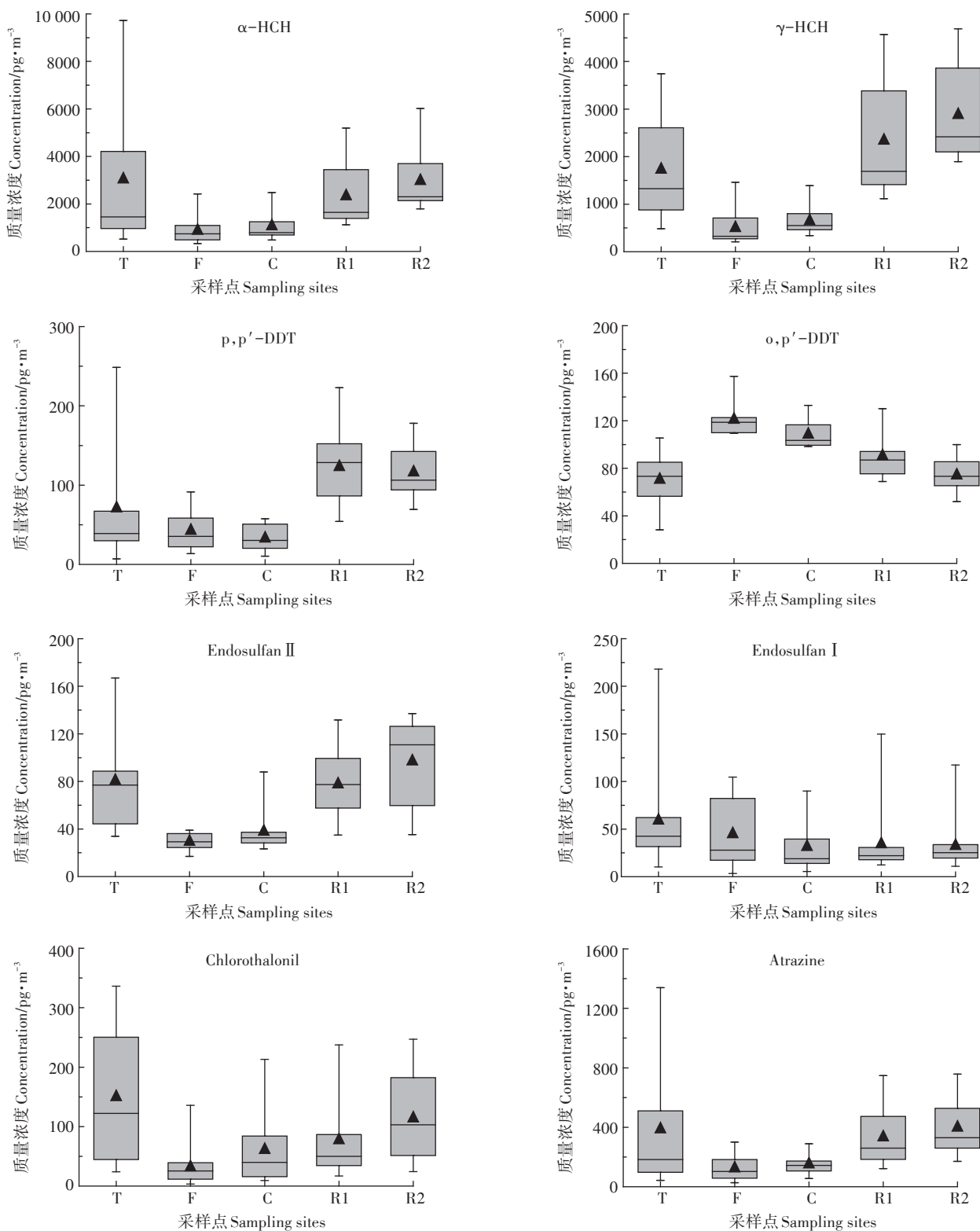


图2 宁波市大气OCs的箱型图

Figure 2 Box Whisker plot of atmospheric OCs in Ningbo City

(p,p'-DDD+p,p'-DDE)比值最低,平均值为0.91 (0.53~1.48),表明该地区DDT主要来自历史残留。但滨海地区部分月份仍可能受到DDT使用的影

响^[8-9]。两个城市绿化区采样点的p,p'-DDT/(p,p'-DDD+p,p'-DDE)比值最高,其平均值分别为3.05 (2.0~4.2)、2.6 (1.7~3.7),这说明城市绿化区存在

DDT的使用。

在工业 DDT 禁止使用后,三氯杀螨醇逐渐成为环境 DDT 的主要来源^[8]。工业 DDT 主要含有 p,p' -DDT(70%)和 o,p' -DDT(25%),而三氯杀螨醇的主要成分是 o,p' -DDT,其 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的比值接近 7^[31]。根据 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的比值可以判断 DDT 是来自工业 DDT 还是三氯杀螨醇^[31]。本研究中, o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的平均值为 2.5(0.1~11),其中滨海地区的 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的比值最高,其平均值为 4.4(1.7~11),说明三氯杀螨醇的使用对滨海地区大气 o,p' -DDT 有较为明显的贡献。

2.2.4 目前使用农药(CUPs)

如图 2 所示,阿特拉津和百菌清的空间分布特征均为茶园>城市绿化区>花卉种植区、滨海地区。阿特拉津主要用于农作区,由于其易溶于水和相对易降解,因此在偏远地区浓度较低^[32]。Silva-Barni 等^[1]也发现大气百菌清浓度在城市地区较高。这表明,阿特拉津和百菌清浓度可能与当地农药使用情况及其农药性质有关。

综上所述,不同农作区 OCs 的污染特征存在明显空间差异,其中滨海地区 o,p' -DDT 浓度较高;城市绿化区 p,p' -DDT、硫丹-I 浓度较高;茶园地区大气阿特拉津和百菌清的浓度均较高。

2.3 时间分布特征

大气 OCs 的浓度受到多种因素的影响,如温度、降水和季风等。在夏季高温条件下,受气固分配影响,土壤中的 OCs 会更多的向气相中转移,导致大气 OCs 浓度升高。已有研究表明,当 Clausis-Clapeyron 曲线较陡时,表明其浓度很可能受到本地源的影响(如土壤等挥发^[28])。图 3 显示了几种 OCs 的时间变化特征。图 4 给出了几种 OCs 浓度与温度存在显著相关性($P<0.05$)的 Clausis-Clapeyron 曲线图。

由图 3 可知, p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 的浓度夏季高、春季低。滨海地区 p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 与温度呈显著正相关(图 4),气温越高,浓度越大,表明该地 DDT 主要来自本地源贡献(如土壤和水体的挥发^[27-28])。

阿特拉津浓度冬季较高、夏季较低(图 3),且其浓度与温度呈显著负相关(图 4),表明气温越低时,其浓度越高。值得注意的是,阿特拉津浓度最高值出现在冬季茶园地区。考虑到 3—4 月是茶园杂草的生长旺季,在 1—2 月茶园存在阿特拉津的使用,以去除处于发芽期的杂草^[30]。这表明大气阿特拉津浓度变

化与农药的季节性使用有关。

另外,大部分地区百菌清浓度夏季较高、春季较低(图 3)。百菌清是一种广谱、保护性杀菌剂,夏季较高浓度与该季节大量使用有关^[1]。值得注意的是,茶园和城市绿化区百菌清的 Clausis-Clapeyron 斜率完全相反(图 4),表明两地来源不同。茶园百菌清浓度与温度呈显著负相关,其冬季浓度较高,说明与百菌清的使用有关;而城市绿化区的 R2 样点浓度与温度呈显著正相关,表明本地源贡献对城市绿化区大气百菌清影响明显^[33]。

硫丹-I、 α -HCH 和 γ -HCH 浓度冬季较高(图 3),其中花卉种植区硫丹-I 浓度与温度呈显著负相关(图 4)。硫丹-I 主要存在于硫丹农药中,因此推测,硫丹-I 浓度冬季较高,是由于存在硫丹农药的当前使用^[1]。茶园、花卉种植区和滨海地区 α -HCH、 γ -HCH 的浓度与温度均显著负相关(图 4)。 γ -HCH 主要存在于林丹农药中,大气 γ -HCH 浓度冬季较高,表明存在林丹农药的使用。

综上所述,滨海地区 p,p' -DDT 和 p,p' -DDE 浓度与温度呈显著正相关,本地源贡献(土壤的挥发)是夏季浓度较高的主要原因。城市绿化区百菌清的浓度与温度呈显著正相关。茶园 α -HCH、 γ -HCH、百菌清和阿特拉津的浓度与温度显著负相关,表明其浓度变化主要来自农药使用的影响。花卉种植区硫丹-I 浓度与温度呈显著负相关,冬季浓度较高,主要是由于硫丹农药使用。

2.4 对应分析

对应分析是一种类似于主成分分析的降维统计方法^[34]。对应分析是将列联表通过数学方法展示在二维图上,以表示变量间的相互关系,可以揭示同一个变量的各个类别之间的差异和不同变量各个类别之间的对应关系。图 5 给出了样点与化合物之间的对应关系。维度 1 和维度 2 所占的方差分别为 64.4% 和 24.9%。基于对应分析可知:(1)各样点距离原点都较远,而且分别处于不同象限,说明各采样点空间差异较大;(2)城市绿化区 R1 和 R2 样点位置比较接近,表明它们具有相似的特征。城市绿化区 R1 和 R2 样点与 γ -HCH、 γ -chlordan 和 p,p' -DDT 的点接近,表明林丹、DDT 对该地区有较为明显的影响;(3)茶园 T 与其他样点均相距较远。茶园 T 样点与 α -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、百菌清和阿特拉津等化合物接近,说明茶园主要受到六六六、百菌清和阿特拉津的影响;(4)花卉种植区 F 样点与滨海地区 C 样点比较接近,

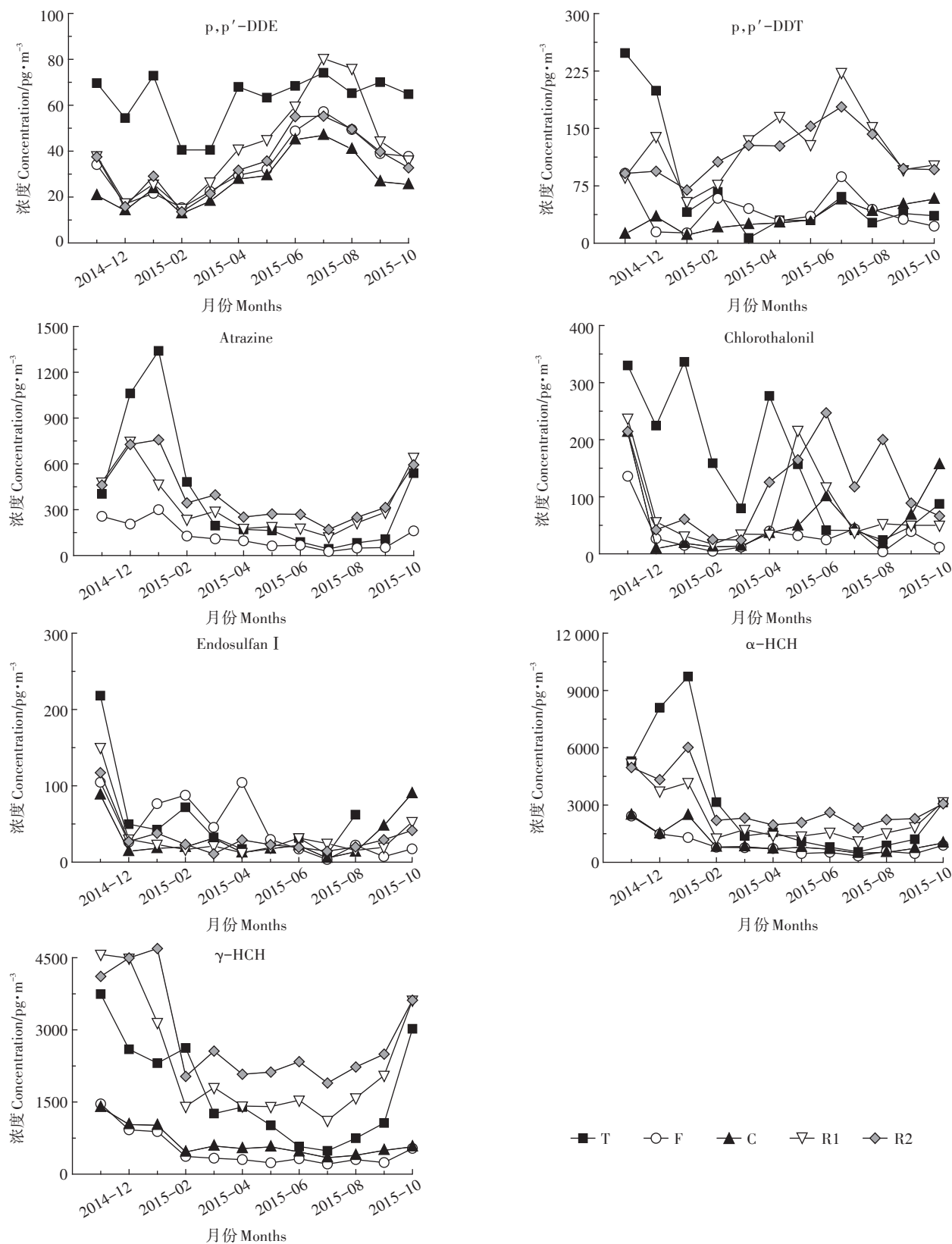


图3 宁波市大气阿特拉津(atrazine)、百菌清(chlorothalonil)、滴滴涕(p,p'-DDT、p,p'-DDE)、硫丹-I(endosulfan I)和六六六(α-HCH、γ-HCH)的时间分布

Figure 3 Temporal variation of atrazine, chlorothalonil, p,p'-DDT, p,p'-DDE, endosulfan I, α-HCH, and γ-HCH from the atmosphere of Ningbo City

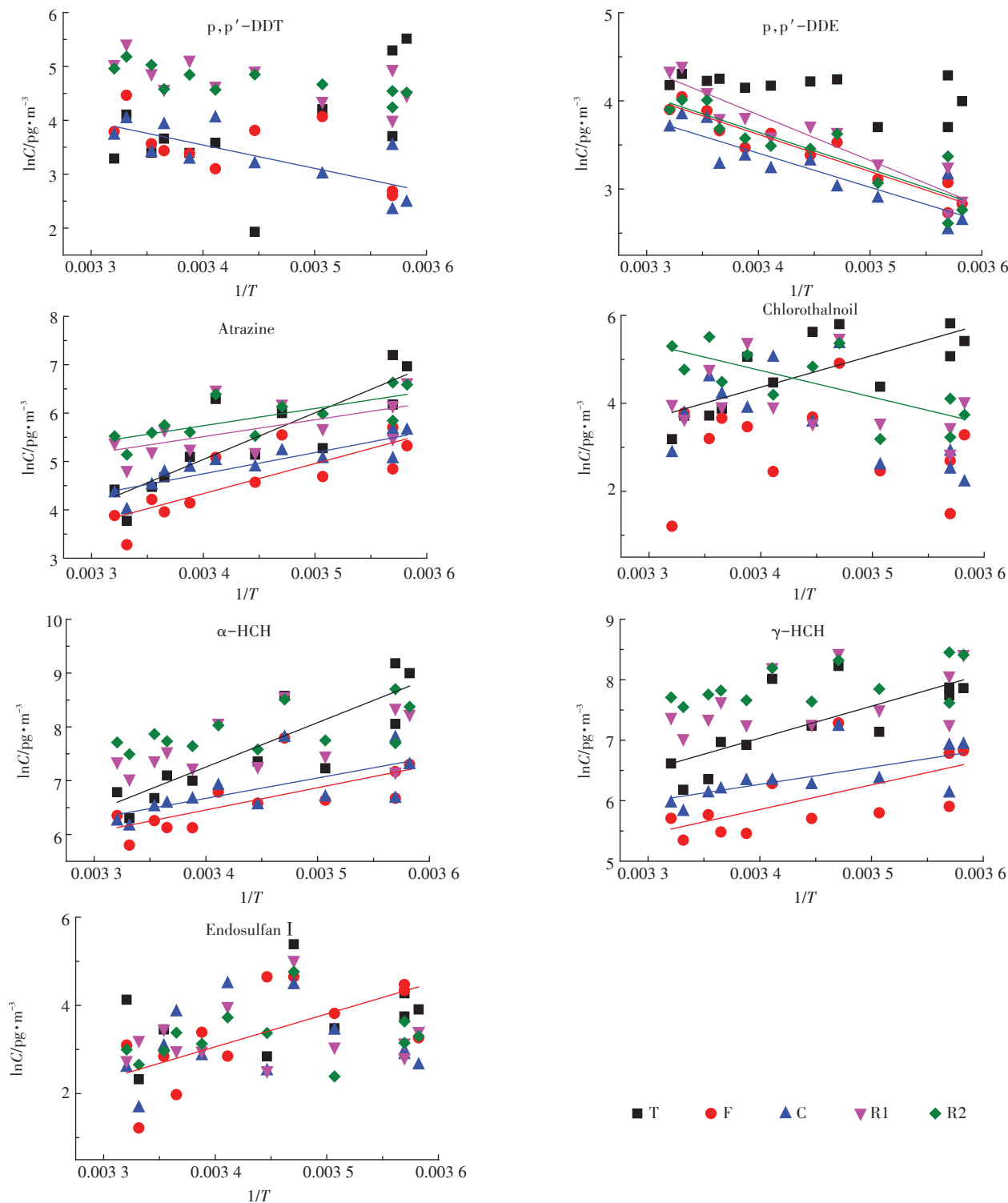


图4 大气OCs浓度与温度的Clausius-Clapeyron曲线

Figure 4 Clausius-Clapeyron plots between the atmospheric concentration of OCs and temperature

表明它们之间存在较高的相似性。滨海地区C样点与 o,p' -DDT存在对应关系,表明其主要受到三氯杀螨醇的影响;花卉种植区F样点与硫丹-I和西玛津存在对应关系,说明其主要受到硫丹和西玛津农药的影响。

3 结论

(1)宁波市大气主要污染物是HCHs、滴滴涕和硫丹,以及百菌清和阿特拉津,并且不同农作区大气OCs浓度存在明显差异。

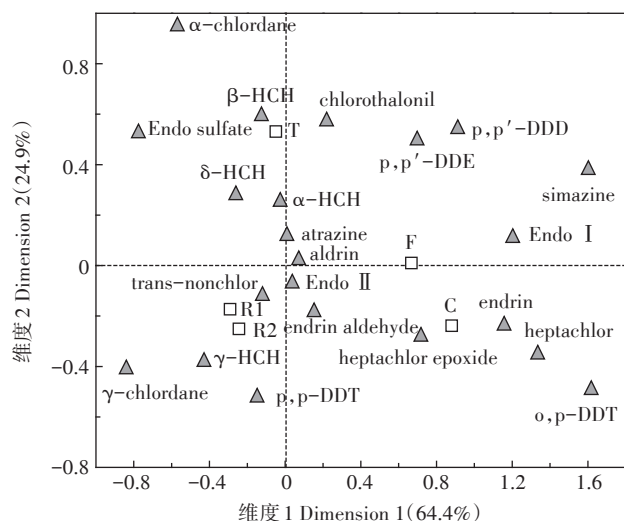


图5 对应分析二维散点图

Figure 5 2-D plot of row and column conducted by correspondence analysis

(2)OCs污染特征表明,硫丹和DDT的使用对城市绿化区大气浓度有较为明显影响,滨海地区DDT主要是本地源贡献,并且三氯杀螨醇的使用对该地区大气DDT有较为明显的贡献。

(3)茶园冬季存在阿特拉津和百菌清农药的使用,硫丹农药的使用对花卉种植区冬季大气硫丹浓度影响较大。

参考文献:

- [1] Silva-Barni M F, Gonzalez M, Wania F, et al. Spatial and temporal distribution of pesticides and PCBs in the atmosphere using XAD-resin based passive samplers: A case study in the Quequén Grande River watershed, Argentina[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, 9 (2): 238-245.
- [2] Estellano V H, Pozo K, Efsthathiou C, et al. Assessing levels and seasonal variations of current-use pesticides (CUPs) in the Tuscan atmosphere, Italy, using polyurethane foam disks (PUF) passive air samplers [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 205:52-59.
- [3] 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.
- [4] Yao Y, Harner T, Blanchard P, et al. Pesticides in the atmosphere across Canadian agricultural regions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(16):5931-5937.
- [5] Yao Y, Ma J, Tuduri L, et al. Sources and occurrence of dacthal in the Canadian atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3):688-694.
- [6] 王 俊, 张 干, 李向东, 等. 珠江三角洲地区大气中有机氯农药的被动采样观测[J]. *环境化学*, 2007, 26(3):395-398.

- WANG Jun, ZHANG Gan, LI Xiang-dong, et al. Passive air sampling survey of organochlorine pesticides in the Pearl River Delta[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(3):395-398.
- [7] Sun J T, Pan L L, Zhan Y, et al. Atrazine contamination in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China and associated health risks [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(2):369-378.
- [8] 迭庆杞, 聂志强, 黄启飞, 等. 珠江三角洲土壤中有机氯农药的分布特征[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 27(2):298-304.
- DIE Qing-qi, NIE Zhi-qiang, HUANG Qi-fei, et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in soils of Pearl River Delta, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 27(2):298-304.
- [9] 窦 磊, 杨国义. 珠江三角洲地区土壤有机氯农药分布特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2015, 36(8):2954-2963.
- DOU Lei, YANG Guo-yi. Distribution characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Pearl River Delta economic zone[J]. *Environment Science*, 2015, 36(8):2954-2963.
- [10] 郝红涛, 孙 波, 周生路, 等. 太湖地区蔬菜土壤中有机氯农药残留的变化[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(3):862-866.
- HAO Hong-tao, SUN Bo, ZHOU Shen-lu, et al. Changes of organochlorine pesticides (OCPs) residues in vegetable soil in Taihu Lake area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3):862-866.
- [11] 胡春华, 周文斌, 易 纯, 等. 环鄱阳湖区蔬菜土壤中有机氯农药分布特征及生态风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(3):487-491.
- HU Chun-hua, ZHOU Wen-bin, YI Chun, et al. Distribution and eco-risk evaluation of organochlorine pesticides in vegetable soil in the area around Poyang Lake, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(3):487-491.
- [12] 李 军, 张 干, 祁士华, 等. 珠江三角洲土壤中氯丹的残留特征 [J]. *土壤学报*, 2007, 44(6):1058-1062.
- LI Jun, ZHANG Gan, QI Shi-hua, et al. Chlordane residue in soil of the Pearl River Delta[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(6):1058-1062.
- [13] 孟佩俊, 李淑荣, 和彦苓, 等. 内蒙古农牧业区土壤中有机氯农药的分布特征及健康风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(3):539-546.
- MENG Pei-jun, LI Shu-rong, He Yan-ling, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil from the major farming and animal husbandry districts in Inner Mongolia[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3):539-546.
- [14] Liu M, Cheng S, Ou D, et al. Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(1):168-173.
- [15] Sultana J, Syed J H, Mahmood A, et al. Investigation of organochlorine pesticides from the Indus Basin, Pakistan: Sources, air-soil exchange fluxes and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 497-498:113-122.
- [16] Zhou Q, Wang J, Meng B, et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides in agricultural soils from central China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 93:163-170.

- [17] Zhao C, Xie H, Zhang J, et al. Spatial distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and effect of soil characters: A case study of a pesticide producing factory[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(9):2381-2387.
- [18] Zhang L, Dong L, Yang W, et al. Passive air sampling of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the Yangtze River Delta, China: Concentrations, distributions, and cancer risk assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181:159-166.
- [19] Qu C K, Xing X L, Albanese S, et al. Spatial and seasonal variations of atmospheric organochlorine pesticides along the plain-mountain transect in central China: Regional source vs. long-range transport and air-soil exchange[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 122:31-40.
- [20] Wang J, Guo L, Li J, et al. Passive air sampling of DDT, chlordane and HCB in the Pearl River Delta, South China: Implications to regional sources[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9(6):582-588.
- [21] 马子龙, 毛潇萱, 丁中原, 等. 新疆哈密地区有机氯农药大气、土壤残留特征、气-土交换及潜在生态风险[J]. *环境科学*, 2013, 34(3):1120-1128.
MA Zi-long, MAO Xiao-xuan, DING Zhong-yuan, et al. Residual levels in air, soil and soil-air exchange of organochlorine pesticides in Hami Region of Xinjiang and its potential ecological risk[J]. *Environment Science*, 2013, 34(3):1120-1128.
- [22] Wei D, Kameya T, Urano K. Environmental management of pesticidal POPs in China: Past, present and future[J]. *Environment International*, 2007, 33(7):894-902.
- [23] 徐梦侠, 李申杰, 杨炳建, 等. 宁波市农业土壤中持久性有机氯农药残留规律研究[C]. 南京:持久性有机污染物论坛2010暨第五届持久性有机污染物全国学术研讨会, 2010:107-108.
XU Meng-xia, LI Sheng-jie, YANG Bing-jian, et al. Study on the residues of persistent organochlorine pesticides in agricultural soils of Ningbo[C]. Nanjing: Symposium on persistent organic pollutants forum 2010 and fifth national symposium on persistent organic pollutants, 2010:107-108.
- [24] 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.
- [25] 刘俊文, 李琦路, 李 军, 等. PUF大气被动采样技术对 POPs 的采样计算[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(3):107-112.
LIU Jun-wen, LI Qi-lu, LI Jun, et al. Theory and concentration calculations of PUF atmospheric passive sampling technique for persistent organic pollutants[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(3):107-112.
- [26] 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.
ZHANG Gan, LIU Xiang. Passive atmospheric sampling of persistent organic pollutants[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3):297-306.
- [27] Li J, Zhang G, Guo L, et al. Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: Regional sources and long-range atmospheric transport[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(18):3889-3903.
- [28] Yeo H G, Choi M, Sunwoo Y. Seasonal variations in atmospheric concentrations of organochlorine pesticides in urban and rural areas of Korea[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(28):4779-4788.
- [29] Wang G, Lu Y, Han J, et al. Hexachlorobenzene sources, levels and human exposure in the environment of China[J]. *Environment International*, 2010, 36(1):122-130.
- [30] Yao Y, Tuduri L, Harner T, et al. Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(23):4339-4351.
- [31] Qiu X, Zhu T, Li J, et al. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(5):1368-1374.
- [32] Wang S, Salamova A, Hites R A, et al. Spatial and seasonal distributions of current use pesticides (CUPs) in the atmospheric particulate phase in the Great Lakes Region[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(11):6177-6186.
- [33] Gevao B, Porcelli M, Rajagopalan S, et al. Spatial and temporal variations in the atmospheric concentrations of "Stockholm Convention" organochlorine pesticides in Kuwait[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622-623:1621-1629.
- [34] Wang X T, Chen L, Wang X K, et al. Occurrence, profiles, and ecological risks of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in river sediments of Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2015, 133:22-30.