北京市有机氯农药填图与风险评价

成杭新[1,2],赵传冬[2],庄广民[2],刘英汉[2],王亚平[3],王晓菲[4],李兴红[4],傅 珊[4]
CHENG Hang-xin[1,2], ZHAO Chuan-dong[2], ZHUANG Guang-min[2],
LIU Ying-han[2], Wang Ya-ping[3], WANG Xiao-fei[4], LI Xing-hong[4], FU Shan[4]

1. 北京大学化学与分子工程学院,北京 100871; 2. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,河北 廊坊 065000;
3. 中国地质科学院国家地质测试中心,北京 100037;
4. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与毒理重点实验室,北京 100085
1. *College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing* 100871, *China;*
2. *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Science, Langfang* 065000, *Hebei, China;*
3. *National Analytical Center for geological Samples, Chinese Academy of Geological Science, Beijing* 100037, *China;*
4. *Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100085 *China*

摘要:采用1个样/km^2的密度、1个分析组合样/16 km^2的方法,对北京市784 km^2范围内的土壤、大气干湿沉降物、大气颗粒物中HCH、DDT的含量和空间分布特征进行有机氯农药填图。查明2000年北京市地表土壤HCH和DDT的平均含量分别为8.80±11.83 ng/g、108.99±301.90 ng/g。2006年大气干湿沉降物中HCH和DDT的平均含量分别为10.09±9.60 ng/g、12.99±13.51 ng/g,HCH和DDT的年沉降通量分别为996.57±939.96 g/a·km^2、1291.53±1342.28 g/a·km^2。2006年大气颗粒物PM10和PM2.5中的HCH含量分别为0.294±0.205 ng/m^3和0.217±0.137 ng/m^3,DDT的平均含量分别为1.037±1.301 ng/m^3和0.522±0.773 ng/m^3,显著高于2002—2003年度大气颗粒物中HCH(PM10:0.01786 ng/m^3,PM2.5:0.01731 ng/m^3)和DDT(PM10:0.01672 ng/m^3,PM2.5:0.02353ng/m^3)的含量,表明北京市或周边地区仍在使用含HCH和DDT化学成分的农药。以2000年北京地表土壤和2006年大气干湿沉降物中HCH和DDT的含量为基础,对2020年土壤中HCH和DDT的时空演变的预测显示,即使干湿沉降物中HCH和DDT的沉降通量每年以5%的速率递减,到2020年土壤中HCH和DDT的环境质量仍不能显著改善,而控制和削减北京及周边地区含HCH和DDT成分农药的使用将是改善北京地表土壤环境质量的关键措施。

关键词:填图;有机氯农药;风险评价;北京
中图分类号:S151.9+3 **文献标志码**:A **文章编号**:1671-2552(2008)02-0169-13

Cheng H X, Zhao C D, Zhuang G M, Liu Y H, Wang Y P, Wang X F, Li X H, Fu S. Mapping of organochlorine pesticides and risk assessments in Beijing City, China. ***Geological Bulletin of China,*** **2008, 27(2):169-181**

Abstract:An extension steremapping of organochlorine pesticide (OCP) of soil, dry and wet deposition, airborne particles(PM10 and PM2.5) covered 784km^2 with a density of 1 sample/km^2 within Beijing city was carried out. 784 soil samples (49 composed soil samples), 19 samples of dry and wet deposition, and 20 samples of airborne particles (PM10 and PM2.5) were sampled.Results indicate that the average content of HCH and DDT in soil is 8.80±11.83ng/g, 108.99±301.90ng/g in 2000, respectively, 10.09±9.60ng/g of HCH, 12.99±13.51ng/g of DDT in dry and wet precipitation in 2005. The amount of flux of HCH and DDT in dry and wet precipitation in 2005 were measured and the mean levels are 996.57±939.96g/a·km^2, 1291.53±1342.28g/a·km^2, respectively. Consequently, average HCH and DDT concentrations in airborne particles have been obviously increased from 0.01786ng/g, 0.01672ng/g in 2002 to 0.294±0.205ng/m^3, 1.037±1.301ng/m^3 in PM10, 0.01731ng/m^3, 0.02353ng/m^3 in 2002 to 0.217±0.137ng/m^3 , 0.522±

收稿日期:2007-10-18;**修订日期**:2008-01-28
地调项目:国家重点基础研究发展规划项目(编号:G1999045707)和中国地质调查局国土资源调查项目(编号:200420130002、200414200011)资助。
作者简介:成杭新(1964-),男,博士,教授级高级工程师,从事生态地球化学评价与地球化学勘查研究。E-mail:hangxin@vip.sina.com

0.773ng/m³ in PM2.5 in 2005, respectively. It suggests that there are still using pesticides containing chemical composition of HCH and DDT in Beijing and its surrounding area, although the organochlorine pesticide were strictly banned in 1983.A prediction on HCH and DDT contents in soil in Beijing in 2020 were taken out, and a scenario of soil environmental quality of HCH and DDT with less improvement in Beijing in 2020 was predicted, compared with in 2000. A effective method for improved soil environmental quality of HCH and DDT is controlling and reducing to the usage quantities of pesticides containing chemical composition of HCH and DDT in Beijing and its surrounding area.

Key words: mapping; organochlorine pesticides; risk assessments; Beijing

六六六(hexachlorocycloheane—HCH)和滴滴涕(dichlorodiphenyltrichloroethane —DDT)是有机氯农药(OCP)的主要品种之一,作为一种有效的杀虫剂,曾在全球农业生产中广泛使用。据估计,1948—1997年,全球HCH的使用量高达9.1×10⁶t[1]。HCH和DDT为难降解的有毒化合物,通常对环境造成难以修复的危害。尽管各国已禁止使用有机氯农药,但仍能在大气[2-6]、土壤[7-9]、沉积物[10-21]、水[14,22-26]、动植物[27-30]、食品[31]及人体中[32-35]检出,因此作为优先控制的污染物被联合国列入Stockholm公约。中国曾是生产和使用DDT和HCH的大国,1952—1983年,中国HCH总生产量为49×10⁴t,使用量为46×104t;DDT生产和使用量均为27×10⁴t[36-37],故中国是HCH和DDT污染最严重的国家之一[38]。

1999年至今,中国开展的多目标区域地球化学调查按1个样品/km²的密度、1个组合分析样/16 km²,采集地表土壤样品(0~20 cm)和深部土壤样品(150~180 cm),样品分析52种元素和pH、Org.C[39],部分地区分析了HCH、DDT等有机氯农药。截至到2006年底已在中东部平原区完成1:25万多目标区域地球化学调查面积逾126×10⁴km²[40]。本文以北京市为例,在对北京市2000年土壤和2006年大气颗粒物、干湿沉降物中HCH、DDT含量调查的基础上,研究HCH和DDT的成因来源、存在形式、输入输出通量、生态效应和预测预警,目的是为开展城市土壤HCH和DDT有机氯农药填图及风险评价提供思路。

1 样品采集、加工、处理与测试

1.1 样品采集与加工

采用均匀布局的采样方法,2000年在北京市784 km²范围内分别采集表层和深层土壤样品(图1),其中表层样品采样密度为1个样/km²,采样深度为0~20 cm;深层样品采样密度为1个样品/16 km²,采样深度为150~180 cm,两者采样重量均大于500 g,累计采集表层单点样品784件。

每个单样均在通风橱中自然风干,过20目不锈钢筛后,表层按1个组合样/16 km²的密度进行等重量组合出49件地表组合样,深层样品46件。单样和组合样均装入密闭的深棕色玻璃瓶中于-4℃下保存。组合样分析测试有机氯农药。

宋家庄土壤垂直剖面样品采样间距为20 cm,其中A剖面采样深度为460 cm,B剖面采样深度为420 cm。

采用1件样品/49 km²的密度采集大气干湿沉降物样品(图1),在每个采样单元内,仔细研究采样单元内的工业布局,力争使每个样品能代表特定的城市功能分区。大气干湿沉降物样品采样周期从2005年12月—2006年11月,距地面高度为5~8 m,采集样品19件。由于北京市整体降雨量小于蒸发量,17个样品为干沉降物,只有2个样品含有少量液体。所有干湿沉降物样品经室内自然凉干后称重获得干湿沉降物的年沉降量。

大气颗粒物样品采样密度为1个样/49 km²(图1),采样仪器为武汉天虹仪表有限公司生产的TH1500C型智能中流量(80~120 L/min)大气采样器。采样滤膜为80 mm的Whatnan滤膜。

采样前滤膜的前处理:在60℃恒温箱中恒温24 h后,放入干燥器中干燥4 h。在1:10万电子天平上称重,重复称重直到滤膜恒重为止。

采样高度150 cm左右,采样流量为100 L/min,采样时间为4 h。采用PM10和PM2.5两种采样切割器分别采集样品。

样品重量:野外完成大气颗粒物样品采集后,将样品在无菌室恒温一周,在1:10万电子天平上称重,获得样品采样重量。

1.2 样品分析测试

土壤、大气颗粒物和大气干湿沉降物样品均由中国科学院生态环境研究中心进行处理和分析测试,其中土壤样品处理方法和分析测试条件见参考文献[41-42]。

大气颗粒物和大气干湿沉降物样品的分析所用的丙酮、异辛烷均为分析纯试剂(北京化学试剂厂),经全玻璃系统精密蒸馏后使用;实验室用的正己烷、二氯甲烷均为农残级(Dikma);无水硫酸钠(分析纯,北京化学试剂厂)在600℃下活化6 h备用;硅胶(100~200目,青岛海洋化工厂)130℃活化16 h备用;Florisil(60~100目,Dikma)130℃活化16 h备用。

有机氯农药标样(100 μg/m³)购自SIGMA公司,六氯苯HCB、o,p′-DDT购自中国国家标准物质中心,代用标准2-氟联苯、2,4,5,6,-四氯间二甲苯购自SUPELCO公司。

将称量过的大气采样膜剪碎及大气干湿沉降物5 g,分别加入自制滤纸筒,于索氏提取器提取96 h以除去干扰杂质,放入索氏提取器抽提24 h,同时添加代用标准2-氟联苯和2,4,5,6,-四氯间二甲苯。合并提取液过无水硫酸钠柱脱水,然后在水浴中浓缩,将浓缩液一分为二分别过硅胶柱和Florisil柱净化。将淋洗液浓缩定量,进行气相色谱分析。

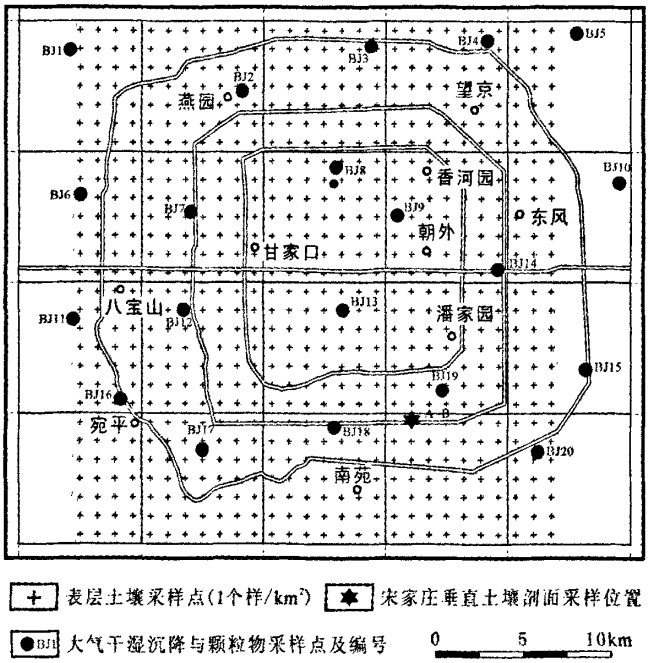


图1　北京市地表土壤有机氯农药填图采样点位

Fig.1　Sampling sites of OCP mapping in surface soils in Beijing

实验过程进行严格的质控,样品分析过程包括基质空白、溶剂空白和过程空白的分析,根据本流程,基质空白样品中没有检出目标化合物。OCP的基质加标回收率为75%~94%,代用标准回收率为2-氟联苯67%~95%,2,4,5,6,-四氯间二甲苯70%~105%,标准偏差分别为29%和35%。

2　北京市土壤中有机氯农药的基本特征

2.1　含量特征

北京市表层土壤组合样和深层土壤单点样HCH的平均检出率分别为92.6%和84.4%;DDT的检出率分别高达92.60%和82.20%。由于检出率在一定程度上可以定性地反映有机氯农药对环境的污染状况,HCH和DDT的高检出率说明北京市土壤中OCP总体污染状况较严重。

北京市表层土壤HCH含量的变化范围为1.68~56.61 ng/g,平均值为8.80 ng/g,DDT含量的变化范围为3.12~2178.55 ng/g,平均值为108.99 ng/g。

表层土壤中p,p′-DDE、p,p′-DDD、o,p′-DDT、p,p′-DDT的平均含量分别为36.67 ng/g、7.801 ng/g、23.71 ng/g和52.10 ng/g(表1)。

北京市地表土壤中HCH的含量与北京近郊大棚蔬菜、广州菜地土壤中HCH的含量相当(变化范围为11.64~29.80 ng/g,平均15.77 ng/g),但DDT的含量较大棚蔬菜土壤高(大棚蔬菜土壤中DDT的含量为18.04~101.33 ng/g,平均为64.44 ng/g)[43-44]。与中国其他地区土壤相比较,北京市土壤中HCH的含量与广州郊区土壤中HCH的含量0.19~42.3 ng/g)相当。

土壤中α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH四种异构体的平均化学组成分别为11.66%、57.89%、21.08%、9.38%,表明β-HCH是土壤中HCH的主要成分,说明土壤中HCH主要为早期使用HCH的农药残留。

土壤中p,p′-DDE、p,p′-DDT、p,p′-DDD、o,p′-DDT分别占DDT总量的54.31%、47.80%、7.15%、21.76%。而中国生产的DDT原粉中p,p′-DDT通常占总量的70%~80%,表层土壤中p,p′-DDT所占的比例已明显较DDT原粉中低,说明土壤中的DDT以早期使用DDT的农药残留为主。

土壤中p,p′-DDE/p,p′-DDT和p,p′-DDD/p,p′

-DDT比值的变化范围分别为0.02~27.00、0.01~11.21，平均比值分别为3.32、0.72，表明多数母质DDT已降解为DDE和DDD。

2.2 空间分布特征

图2是根据1个样/km²、1个组合样/16 km²的分析结果制作的OCP空间分布图。HCH在燕园、东风、天安门以南经方庄小区、宋家庄地铁站、大红门、南苑形成异常区，以方庄小区—大红门—南苑异常带最为显著。异常浓集中心主要分布在燕园、东风、方庄小区和南苑。其中燕园异常区内HCH的最高异常强度为48.22 ng/g，东风异常区内HCH最高异常强度为56.61 ng/g，方庄小区内HCH最高异常强度为48.83 ng/g，南苑异常区HCH最高异常强度为45.81 ng/g。

DDT异常主要分布在燕园、东风、南苑、宛平一带，方庄小区形成DDT弱异常。宛平、燕园2个浓集中心内DDT平均含量为462.02 ng/g，最高异常强度为2178.56 ng/g；东风异常区，DDT平均含量为370.00 ng/g，最高异常强度为1075.26 ng/g。

空间上HCH和DDT在东风、方庄小区—西红门—南苑一带基本重叠，燕园HCH的面积明显大于DDT，而在宛平HCH未圈出异常，却形成高强度的DDT异常。

2.3 土壤中HCH和DDT的来源分析

中国广泛使用的工业级HCH由65%~70%的α-HCH、5%~6%的β-HCH、13%的γ-HCH和6%的δ-HCH构成，林丹含99%以上的γ-HCH。尽管工业级HCH中β-HCH的含量较低，但由于其稳定性是

表1 北京市土壤中HCH和DDT的平均含量

Table 1 Average concentrations of HCH and DDT in soils from Beijing suburbs

有机氯农药种类	最小值	最大值	平均值	中值	S
α-HCH/ng·g⁻¹	nd	8.19	0.81	0.57	1.16
β-HCH/ng·g⁻¹	0.77	45.11	5.9	2.58	9.34
γ-HCH/ng·g⁻¹	0.42	12.78	1.4	0.93	1.87
δ-HCH/ng·g⁻¹	nd	5.85	0.7	0.38	1.04
ΣHCH/ng·g⁻¹	1.68	56.61	8.8	4.36	11.83
α/ΣHCH/%	nd	30.72	11.66	11.67	6.26
β/ΣHCH/%	18.46	93.54	57.89	54.16	15.07
γ/ΣHCH/%	3.17	60.83	21.08	20.93	10.08
δ/ΣHCH/%	nd	28.14	9.38	9.01	6.07
α/γ-HCH	nd	1.77	0.64	0.62	0.36
p,p′-DDE/ng·g⁻¹	0.97	368.01	36.67	23.2	53.71
p,p′-DDD/ng·g⁻¹	0.25	206.88	7.8	1.37	27.33
o,p′-DDT/ng·g⁻¹	0.05	533.23	23.71	3.5	92.1
p,p′-DDT/ng·g⁻¹	0.21	1924.76	52.1	11.48	241.93
ΣDDT/ng·g⁻¹	3.12	2178.55	108.99	40.24	301.9
p,p′-DDE/ΣDDT/%	1.38	88.41	54.31	56.88	16.67
p,p′-DDD/ΣDDT/%	7.94	9.50	7.15	3.4	9.05
o,p′-DDT/ΣDDT/%	1.65	24.48	21.76	8.7	30.51
p,p′-DDT/ΣDDT/%	6.83	88.35	47.8	28.54	80.14
p,p′-DDE/p,p′-DDT	0.02	27.00	3.32	1.88	4.44
p,p′-DDD/p,p′-DDT	0.01	11.21	0.72	0.14	1.71

注：nd表示未检出；S为标准离差。后同

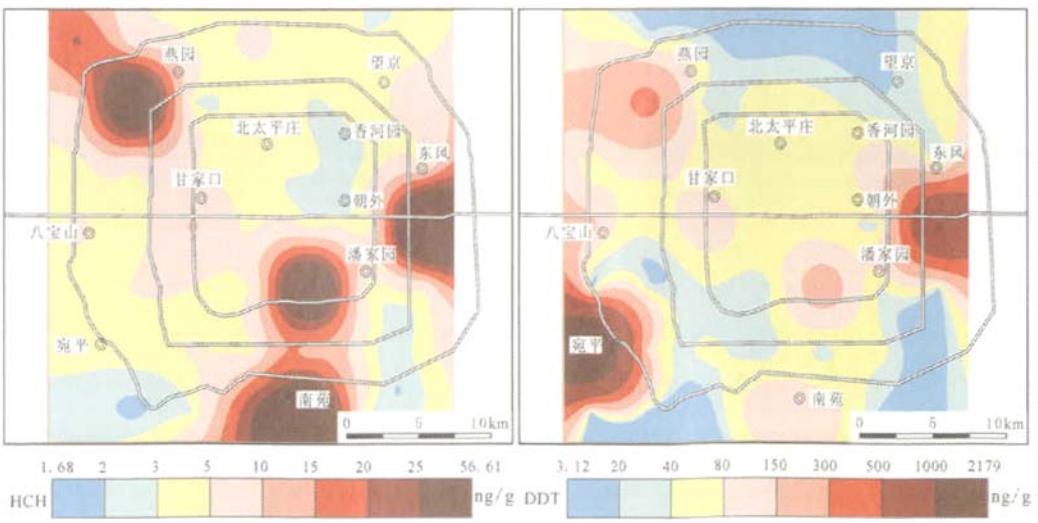


图2 北京市地表土壤中有机氯农药HCH和DDT的空间分布

Fig.2 Spatial distribution of HCH and DDT of soils in Beijing

HCH类化合物中最高的，因此高β-HCH含量表明研究区没有新的HCH施用。通常使用(α/γ)-HCH、(β/γ)-HCH的比值判别HCH的使用历史或输入源，其中对工业级HCH,(α/γ)-HCH、(β/γ)-HCH的比值在4.64~5.83、0.38~0.46之间，林丹的(α/γ)-HCH则接近0[39]。由于土壤中α-HCH、β-HCH、γ-HCH和δ-HCH的平均含量分别为0.81、5.90、1.40和0.70(ng/g)，也即β>γ>α>δ，说明土壤在相当长的时间内未使用过工业级HCH。北京市土壤中(α/γ)-HCH变化范围为0.00~1.77，平均值为0.64，显示曾使用过工业级的HCH和林丹。

空间上(α/γ)-HCH的高值带主要分布在HCH异常的两侧，而(β/γ)-HCH在燕园和方庄的高比值与HCH高含量区基本重叠，表明该地区曾使用过大量的HCH，也使用过林丹(图3)。

(p,p′-DDD+p,p′-DDE)/p,p′-DDT的比值通常用来追踪是否有新的DDT施用[45]。若该比值大于1，说明母体已大部降解，DDT施用时间较长，属于历史污染，若该比值小于1，母体DDT占优势，说明DDT农药施用时间较短，或有新源的输入[46]。而近年

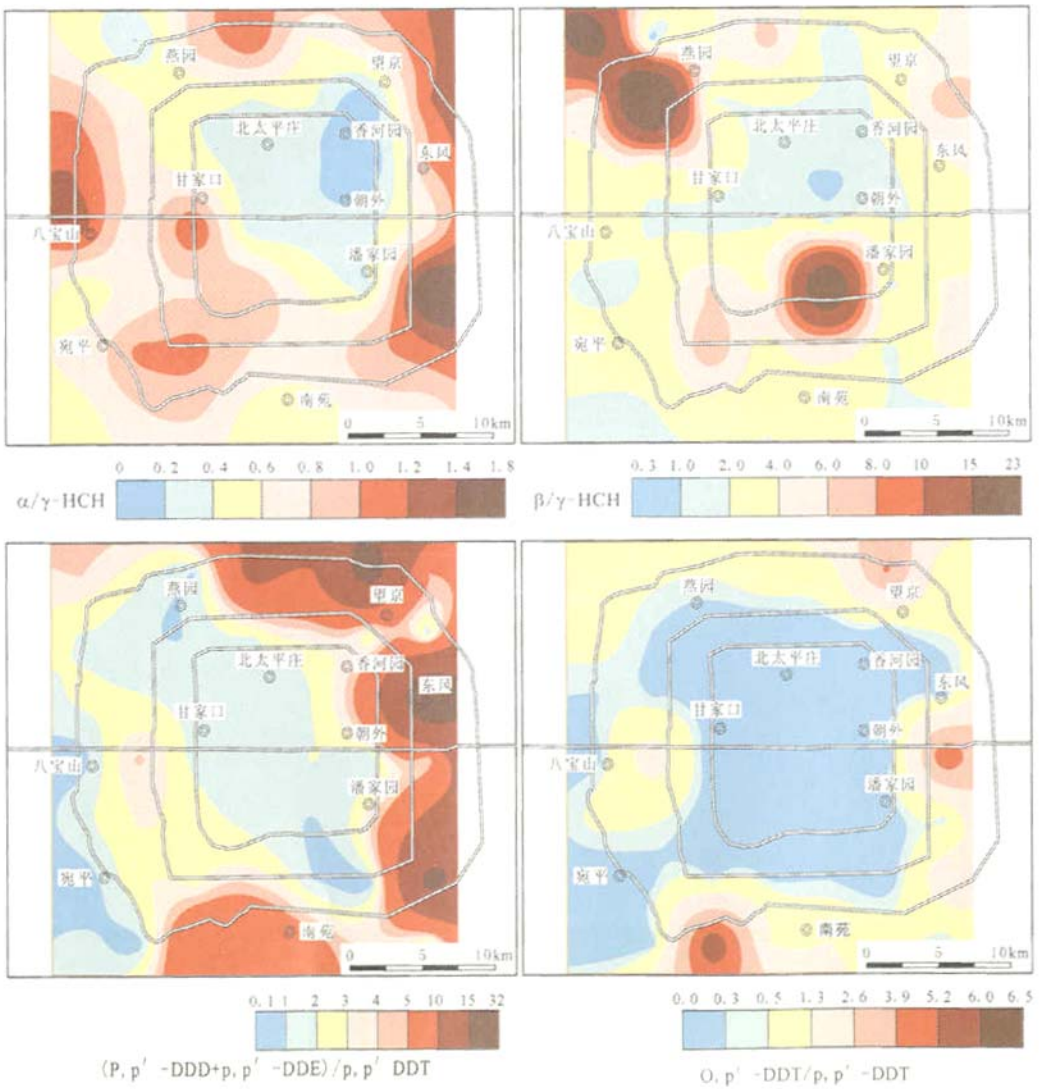


图3　北京市土壤中HCH和DDT的来源分析

Fig.3　Source apportionment of HCH and DDT in soils in Beijing

的研究还发现o,p′-DDT/p,p′-DDT可用来区分技术级DDT和三氯杀螨醇，当o,p′-DDT/p,p′-DDT值在0.2~0.3之间时，判断为技术级DDT，而当o,p′-DDT/p,p′-DDT值在1.3~9.3之间时，判断为三氯杀螨醇[47]。

土壤样品中的o,p′-DDT/p,p′-DDT计算显示，o,p′-DDT/p,p′-DDT介于0.00~6.48之间，(p,p′-DDD+p,p′-DDE)/p,p′-DDT介于32~0.1之间，表明北京市局部地区土壤中有新的DDT加入，且还使用过含DDT成分的三氯杀螨醇。o,p′-DDT/p,p′-DDT和(p,p′-DDD+p,p′-DDE)/p,p′-DDT的空间分布图(图3)显示，在八宝山、宛平一带及宋家庄、燕园一带，(p,p′-DDD+p,p′-DDE)/p,p′-DDT小于1，推测这些地区曾有新的DDT加入，这与燕园、宛平等地区表层土壤中发现的DDT含量高达2178.56 ng/g相一致，其他地区(p,p′-DDD+p,p′-DDE)/p,p′-DDT均大于1，表明DDT使用历史较长，土壤中的DDT主要为农药残留。

o,p′-DDT/p,p′-DDT的空间分布图(图3)显示，八宝山、宛平、宋家庄及三环以内地区o,p′-DDT/p,p′-DDT普遍小于0.3；而在潘家园以东、望京以北及南苑以西的部分地区o,p′-DDT/p,p′-DDT存在1.3~9.3的高值区(图3)，表明这3个地区可能在近年使用了含DDT成分的三氯杀螨醇。由此可以看出，虽然中国DDT、HCH已禁止使用20余年，但仍未能全面控制DDT或含DDT成分的其他杀虫剂的继续使用。

2.4 宋家庄有机氯农药异常的查证

2004年4月20日，在方庄小区—宋家庄—大红门HCH和DDT异常内，地铁5号线宋家庄地铁站开挖降水井，土壤中突然挥发出有毒气体，造成8名施工人员中毒，当场晕厥。对宋家庄地铁站2条土壤垂直剖面取样分析结果显示，该地区具有多种高含量剧毒有机氯农药，如DDT、HCH、六氯苯、七氯、艾氏剂、环氧七氯、δ-氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、α-硫丹、β-硫丹、甲氧DDT等(表2)。从有机氯农药组分的复杂性和含量推测该地区应是农药厂一类的旧址，经对该地区厂房变迁历史的调查和走访，确定该地区原是北京农药厂旧厂址。

土壤垂直剖面中HCH的最高含量达163299 ng/g，其中α-HCH、β-HCH、γ-HCH和δ-HCH四种异构体占总HCH的平均百分比分别为40.44%、37.71%、13.09%和8.76%，α和β-HCH为该地区HCH的主要成分。HCH通常含67%的α-HCH、10%的β-HCH、15%的γ-HCH和8%的δ-HCH，宋家庄地区

表2 北京市宋家庄土壤中有机氯农药的物质组成

Table 2 Concentrations of OCP in soils profile from Songjiazhuang, Beijing

有机氯农药种类	n	最小值	最大值	平均值	S
α-HCH/ng·g^{-1}	44	7.04	117514.40	4553.47	19923.59
β-HCH/ng·g^{-1}	44	9.72	40389.82	2043.51	7303.80
γ-HCH/ng·g^{-1}	44	1.84	2965.16	308.72	595.47
δ-HCH/ng·g^{-1}	44	0.14	2429.45	204.12	416.33
ΣHCH/ng·g^{-1}	44	23.14	163298.84	7109.82	27615.16
α-/Σ-HCH/%	44	4.57	73.16	40.44	17.73
β-/Σ-HCH/%	44	4.36	92.60	37.71	28.74
γ-/Σ-HCH/%	44	1.82	34.91	13.09	9.08
δ-/Σ-HCH/%	44	0.08	29.58	8.76	9.15
α-/γ-HCH	44	0.70	39.63	5.28	6.75
p,p′-DDE/ng·g^{-1}	37	0.38	28858.06	1558.29	5680.51
p,p′-DDD/ng·g^{-1}	28	0.20	8543.65	472.75	1711.09
o,p′-DDT/ng·g^{-1}	44	0.79	28344.80	1689.45	5610.53
p,p′-DDT/ng·g^{-1}	42	0.32	176469.58	8003.48	31158.48
ΣDDT/ng·g^{-1}	44	1.48	227050.51	10940.35	41841.34
p,p′-DDE/ΣDDT/%	37	2.22	85.04	19.10	19.55
p,p′-DDD/ΣDDT/%	28	0.80	15.73	2.70	3.34
o,p′-DDT/ΣDDT/%	44	6.51	86.61	36.04	26.29
p,p′-DDT/ΣDDT/%	42	8.36	89.96	48.38	25.94
p,p′-DDT/p,p′-DDE	35	0.16	40.54	6.58	8.03
p,p′-DDT/p,p′-DDD	28	0.75	91.40	37.33	26.41
HCB/ng·g^{-1}	43	0.70	4290.08	450.82	961.16
七氯/ng·g^{-1}	43	0.01	11056.47	875.11	2415.66
艾氏剂/ng·g^{-1}	40	0.02	202.03	21.51	47.97
环氧七氯/ng·g^{-1}	29	0.03	7741.19	368.97	1442.21
δ-氯丹/ng·g^{-1}	44	0.24	16427.83	1588.47	3777.53
α-硫丹/ng·g^{-1}	37	0.01	2110.55	84.52	345.70
α-氯丹/ng·g^{-1}	42	0.03	2305.53	200.54	466.56
狄氏剂/ng·g^{-1}	17	0.19	578.49	129.40	189.83
异狄氏剂/ng·g^{-1}	30	0.02	2379.59	364.95	703.26
β-硫丹/ng·g^{-1}	33	0.01	510.39	33.49	107.75
异狄氏醛/ng·g^{-1}	34	0.01	40.30	3.48	7.72
硫丹硫酸酯/ng·g^{-1}	31	0.04	31.98	4.24	7.18
异狄氏酮/ng·g^{-1}	39	0.03	76.73	4.44	13.17
甲氧DDT/ng·g^{-1}	38	0.23	821.17	57.96	149.36

土壤中γ-HCH和δ-HCH的比例与HCH原粉中的比例基本一致,而α-/γ-HCH的平均值为5.28,与工业级HCH原粉中的比例接近,说明该地区的HCH主要为工业级原粉。土壤剖面中DDT的平均含量高达10940.35 ng/g,最高值达227050.51 ng/g,主要成分为o,p′-DDT和p,p′-DDT,也说明该地区存在DDT原粉。

在地表10 cm至地下460 cm的土壤垂直剖面中OCPs均显著富集,其中以10~60 cm处富集最为明显(图4)。受取样深度的影响,OCPs影响的深度目前还不清楚,是否对地下水产生影响也需在以后的研究中加以评估。

3　土壤中OCP的输入-输出通量

3.1　大气干湿沉降物中OCP的特征与来源分析

与地表土壤相比较,大气干湿沉降物中HCH的含量略高于地表土壤,DDT的含量低于地表土壤。HCH和DDT的组成图显示,HCH的化学组成以β-HCH>γ-HCH>δ-HCH>α-HCH为特征,DDT以p,p′-DDT>p,p′-DDE>o,p′-DDT> p,p′-DDD为特征(表3),表明干湿沉降物中的HCH来源较老,DDT则有新的来源。

大气干湿沉降物中HCH和DDT的含量空间分布图显示,HCH和DDT在空间上明显不同于地表土壤中HCH和DDT的分布规律,其高含量主要分布在北太平庄—甘家口—朝外一带(图5)。

大气干湿沉降物中(α/γ)-HCH、(β/γ)-HCH的变化范围分别为0.06~1.11、0.11~8.77,平均值分别为0.40、1.41,既具有工业级HCH的特征,也有林丹的特征,HCH应源自工业级HCH和林丹使用后的农药残留。

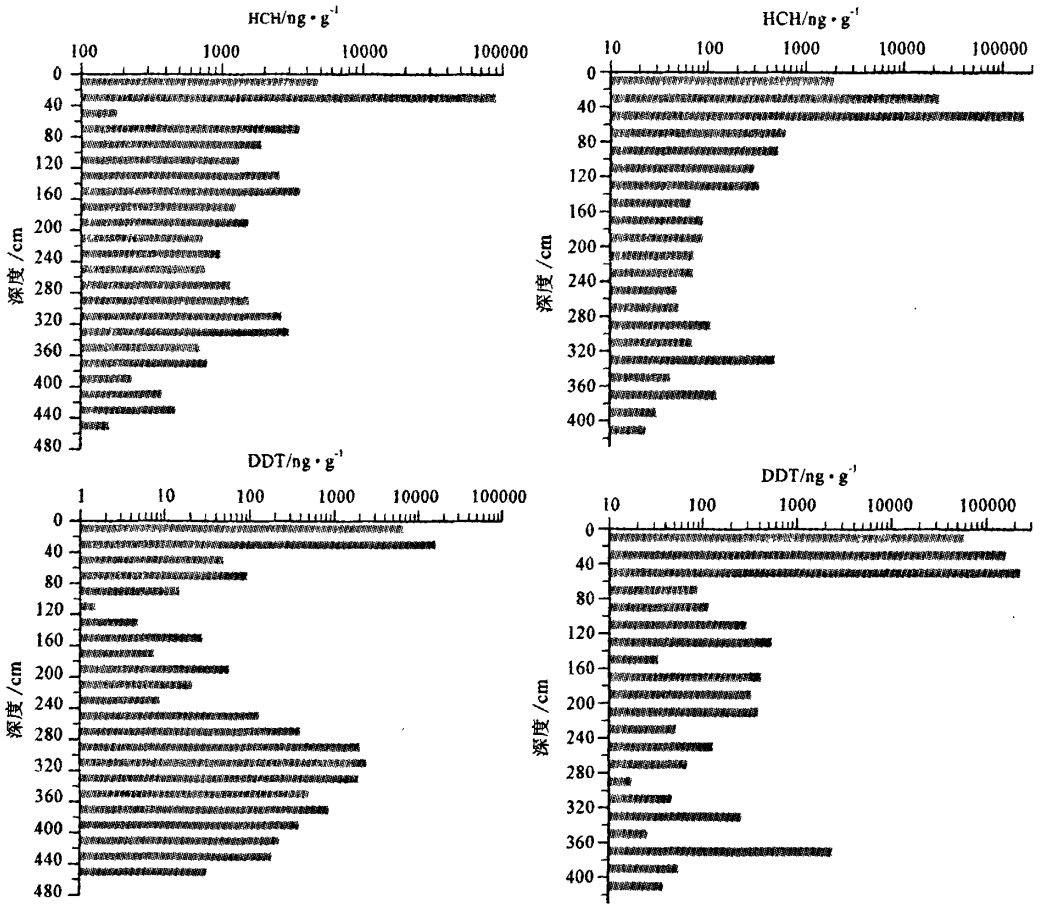


图4　北京市宋家庄土壤垂直剖面A(左)和B(右)HCH、DDT含量的分布

Fig.4　Distribution of A(left) and B (right) vertical profiles of soils in Songjiazhuang, Beijing

(p,p′-DDE + p,p′-DDD)/p,p′-DDT的变化范围为0.09~6.54，平均为1.93，其中10个样品该比值小于1，也即母体DDT占优势。o,p′-DDT/p,p′-DDT的变化范围为0.06~3.44，平均为0.61，有2个样品的比值介于1.3~9.3之间。由于o,p′-DDT/p,p′-DDT比值为1.3~9.3时是三氯杀螨醇使用的标志，因此推测50%的大气干湿沉降物样品中有DDT新源加入，至少有20%的样品受到近年使用较为广泛的三氯杀螨醇农药(含15%的DDT)的影响。这与文献报道北京地区在2002年，因使用三氯杀螨醇农药带入o,p′-DDT输入量为20~100 g/km²的数据一致[48]。

表3 大气干湿沉降物中有机氯农药的含量

Table 3 Concentrations of HCH and DDT in dry and wet precipitation in Beijing

有机氯农药种类	n	最小值	最大值	平均值	S
α-HCH/pg·g⁻¹	19	153.37	2828.09	884.03	580.96
β-HCH/pg·g⁻¹	19	514.54	22432.32	3088.5	4912.43
γ-HCH/pg·g⁻¹	19	722.94	22063.16	3403.71	4768.95
δ-HCH/pg·g⁻¹	19	141.8	20484.09	2711.19	4945.38
ΣHCH/pg·g⁻¹	19	1804.95	36189.56	10087.43	9597.57
(α/γ)-HCH	19	0.06	1.11	0.40	0.27
(β/γ)-HCH	19	0.11	8.77	1.41	1.93
p,p′-DDT/pg·g⁻¹	19	252.93	47719.84	6870.75	10618.74
o,p′-DDT/pg·g⁻¹	19	98.79	11052.98	2489.2	2896.57
p,p′-DDD/pg·g⁻¹	19	84.39	976.51	454.87	264.99
p,p′-DDE/pg·g⁻¹	19	975.45	6961.38	3177.58	1504.4
ΣDDT/pg·g⁻¹	19	1754.16	63290.54	12992.4	13511.47
(p,p′-DDE + p,p′-DDD)/p,p′-DDT	19	0.09	6.54	1.93	2.04
o,p′-DDT/p,p′-DDT	19	0.06	3.44	0.61	0.73

3.2 OCP的输入-输出途径

OCP的挥发性和持久性决定了它具有随大气进行全球长距里迁移的特点[49-55]，因此土/气、水/气之间的交换过程是OCP输入-输出最重要的途径。近年的研究成果证实，尽管OCP在全球各国已陆续禁止使用，且土壤中OCP的残留水平也已显著下降，但OCP的挥发性可使土壤中的OCP与空气发生交换作用，从而使土壤成为空气OCP的重要来源[55-56]。

北京市土壤中有机氯农药的交换过程主要包括OCP在土壤与大气、土壤与水体(地表水/地下水)、土壤与作物之间的迁移循环。涉及的输入途径包括农药施用、大气干湿沉降、污水灌溉等。研究区范围内除公园绿地外，主要为非农业用地，因此在确定输入途径时，农药使用和污水灌溉未予考虑，而大气干

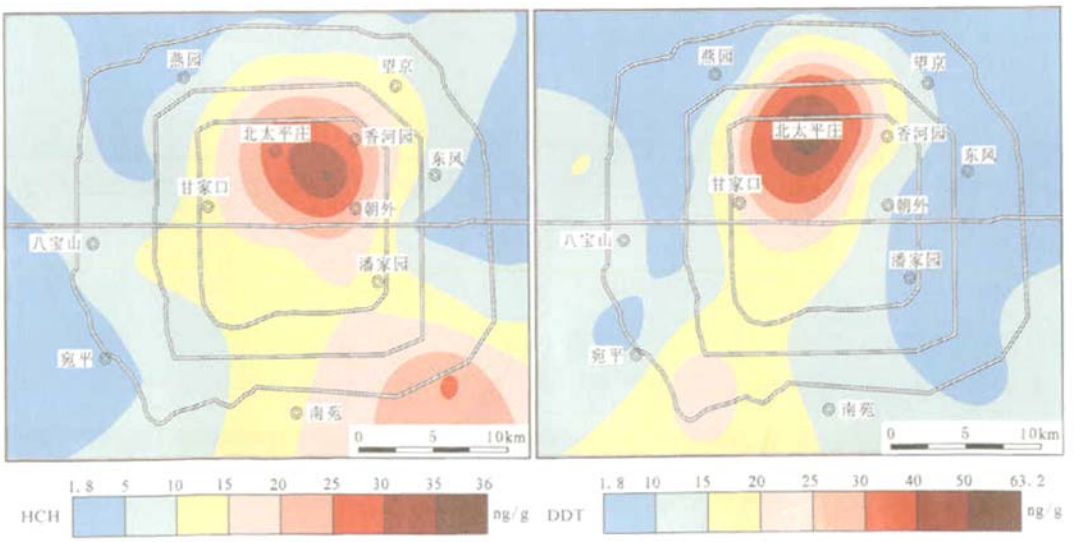


图5 北京市大气干湿沉降物中HCH和DDT含量的空间分布

Fig.5 Spatial distribution of HCH and DDT concentrations in dry and wet precipitation in Beijing

湿沉降物的OCP输入应是城市土壤的主要输入途径。输出途径包括土壤中OCP的挥发迁移、地表径流侵蚀迁移及OCP本身的降解[57-58]。

3.3 土壤中OCP的输入通量

在2005年12月—2006年11月1年周期内大气干湿沉降物中HCH和DDT的平均沉降速率分别为996.57 g/a·km²、1291.53 g/a·km²(表4)。单位面积内HCH和DDT的最高年沉降通量分别高达3559 g/km²、6276 g/km²。

实测干湿沉降物的沉降速率是曹红英等[58]预测的沉降速率37.72 g/a·km²的26倍(图6)。这暗示北京市或周边地区在2006年度仍有HCH和DDT的新使用源。2006年度采集的PM10和PM2.5中HCH的平均含量分别为217 pg/m³、294 pg/m³,DDT的平均含量分别为1037 pg/m³、522 ng/m³(表5),而2002—2003年间PM10和PM2.5中HCH的平均含量分别为17.86 pg/m³、17.31 pg/m³,DDT的平均含量分别为16.72 pg/m³、23.53 pg/m³ [59], 也即2006年大气颗粒物中HCH和DDT的含量显著高于2002—2003年度,进一步证实北京及周边地区仍有OCP的新使用源。

3.4 土壤中OCP的输出通量

至今国内外文献中还缺乏北京市土壤与大气OCP交换通量和自身降解的实测数据, 曹红英等[58]通过模拟研究,详细计算了各年代土壤中HCH的输入-输出通量。图6是据曹红英等[58]提供的北京地区非耕地输出数据作出的土壤HCH和DDT输入-输出平均速率变化图。从图6中可以看出,从2010年起,OCP的土气扩散和自身降解将显著减缓。

表4　大气干湿沉降物中有机氯农药的沉降通量

Table 4 Input flux of HCH and DDT derived from dry and wet precipitation in soils

有机农药种类	n	最小值	最大值	平均值	S
α-HCH	19	14.67	280.48	87.69	57.31
β-HCH	19	49.21	2224.73	306.43	486.99
γ-HCH	19	70.15	2169.81	336.51	468.71
δ-HCH	19	13.56	1973.19	265.95	478.36
ΣHCH	19	172.62	3559.08	996.57	939.96
p,p'-DDT	19	24.54	4732.63	682.32	1054.20
o,p'-DDT	19	9.93	1096.18	247.52	287.56
p,p'-DDD	19	8.58	96.85	45.11	26.31
p,p'-DDE	19	94.65	688.58	316.57	151.91
ΣDDT	19	170.21	6276.86	1291.53	1342.28

注:单位为g/a·km²

4 土壤中OCP残留时空演变的预测

4.1 土壤OCP残留演变的预测模型

土壤中OCP含量的演变趋势主要取决于干湿沉降的OCP沉降通量、土壤中OCP向大气的扩散速率、土壤中OCP的降解速率及水淋洗速率。假设每年单位面积内干湿沉降物中OCP的沉降通量为F^i_{DW},土壤中OCP扩散通量速率为F^i_F,OCP自身降解通量为F^i_D, 水溶淋洗通量为F^i_W,i为HCH或DDT,单位为g/km², 土壤溶重为150×10^4g/m³, 则由OCP输入-输出导致地表20 cm内土壤OCP的含量变化ΔC可由下式描述:

$$\Delta C\frac{1}{300}(F^i_{DW}-(F^i_F+F^i_D+F^i_W))$$

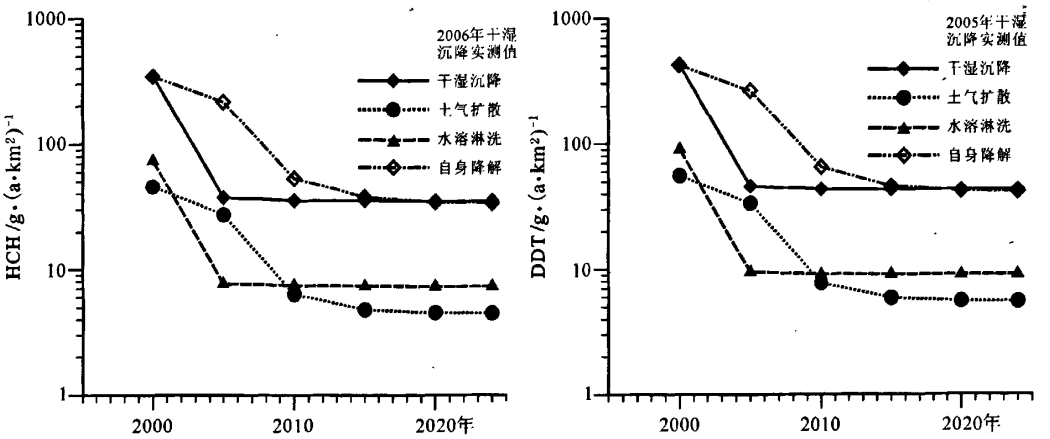


图6　北京市土壤OCP输入-输出通量的变化趋势(据曹红英等[58]的数据成图,2005年本文实测值)

Fig.6 Flux of input and output for HCH in soils in Beijing

表5 北京市可吸入颗粒物PM10和PM2.5中HCH和DDT的含量(n=19)

Table 5 Concentrations of HCH and DDT in PM10 and PM2.5 in Beijing

有机氯农药种类	PM2.5/ng·g^{-3}				PM10/ng·m^{3}			
	最小值	最大值	平均值	s	最小值	最大值	平均值	s
α-HCH	nd	0.388	0.070	0.091	nd	0.194	0.079	0.066
β-HCH	nd	0.205	0.050	0.052	nd	0.235	0.050	0.064
γ-HCH	0.002	0.145	0.054	0.032	0.003	0.232	0.074	0.060
δ-HCH	nd	0.131	0.053	0.031	0.004	0.276	0.091	0.066
ΣHCH	0.004	0.541	0.217	0.137	0.009	0.865	0.294	0.205
β/γ-HCH	nd	6.086	0.808	1.340	nd	7.071	0.928	1.530
α/γ-HCH	nd	8.483	1.475	1.942	nd	4.345	1.056	0.943
p,p'-DDE	nd	0.256	0.104	0.076	nd	0.899	0.195	0.210
p,p'-DDD	nd	0.416	0.130	0.102	0.002	1.677	0.343	0.430
o,p'-DDT	nd	0.082	0.015	0.017	0.002	0.073	0.018	0.017
p,p'-DDT	nd	2.955	0.273	0.713	0.008	3.429	0.482	0.989
ΣDDT	nd	3.366	0.522	0.773	0.027	3.938	1.037	1.301
o,p'-DDT/p,p'-DDT	0.002	4.097	1.082	1.335	0.003	1.582	0.476	0.447
(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/p,p'-DDT	0.137	74.45	14.62	20.74	0.055	185	17.99	41.23
OCP	0.036	4.105	1.331	1.361	0.036	4.105	1.331	1.361

若$\Delta C>0$,表示土壤中OCP输入大于输出,土壤OCP含量增加,反之OCP含量下降。

4.2 土壤OCP残留时空演变的预测

本项研究以2000年北京市土壤中HCH和DDT含量的空间分布和2006年实测干湿沉降物中HCH和DDT的沉降通量为基础,假设每年干湿沉降以5%的速度递减,分别对2005年、2020年土壤OCP残留的演变趋势作出预测。

图7示出的是2005年和2020年地表土壤HCH和DDT空间分布的预测图。从图7中可以看到,由于2006年度干湿沉降物中HCH和DDT的沉降通量较模式预测的通量高26倍[58],2005年土壤中HCH和DDT的含量较2000年高,即使到2020年土壤中仍残留有较高含量的HCH和DDT。

由此说明,虽然中国已于1983年禁止使用OCP,但从2006年北京市大气干湿沉降的监测结果可以看出,北京或周边地区仍明显在使用含HCH或DDT成分的其他农药。

按GB15618—1995中土壤HCH和DDT环境质量标准的规定[60],对2000年北京市地表土壤中不同级别的HCH和DDT含量统计发现:北京市地表土壤中的HCH普遍小于50ng/g,达到国家土壤环境质量Ⅰ级标准。局部地段DDT污染较严重,有32 km^{2}的土壤环境质量为Ⅲ级,368 km^{2}的土壤环境质量为Ⅱ级。即使到2020年,因受干湿沉降输入的影响,DDT含量达到Ⅲ级土壤环境质量的空间分布位置和面积也不能发生根本的变化。因此控制和削减北京及周边地区含HCH和DDT成分农药的使用将是改善北京地表土壤环境质量的关键措施。

5 结 论

采用1个样/km^{2}的密度、1个分析组合样/16 km^{2}的方法详细查明了北京市地表土壤HCH和DDT的空间分布特征,并在HCH和DDT异常区内查证到农药厂旧址,表明网格采样法是城市土壤持久性有机氯农药残留填图的有效方法。

2000年北京地表土壤中(α/γ)-HCH、o,p′-DDT/p,p′-DDT、(p,p′-DDD+p,p′-DDE)/p,p′-DDT指示土壤中HCH来源较老,曾使用过工业级HCH和林丹,DDT则有新的使用源,主要系使用含DDT成分的三氯杀螨醇所致。

2006年大气干湿沉降物中HCH和DDT的年沉降通量分别为996.57 g/a·km^2、1291.53 g/a·km^2。2006年大气颗粒物PM10和PM2.5中的HCH含量分别为0.294 ng/m^{3}和0.217 ng/m^3,DDT的平均含量分别为1.037 ng/m^{3}和0.522 ng/m^3,显著高于2002—2003年

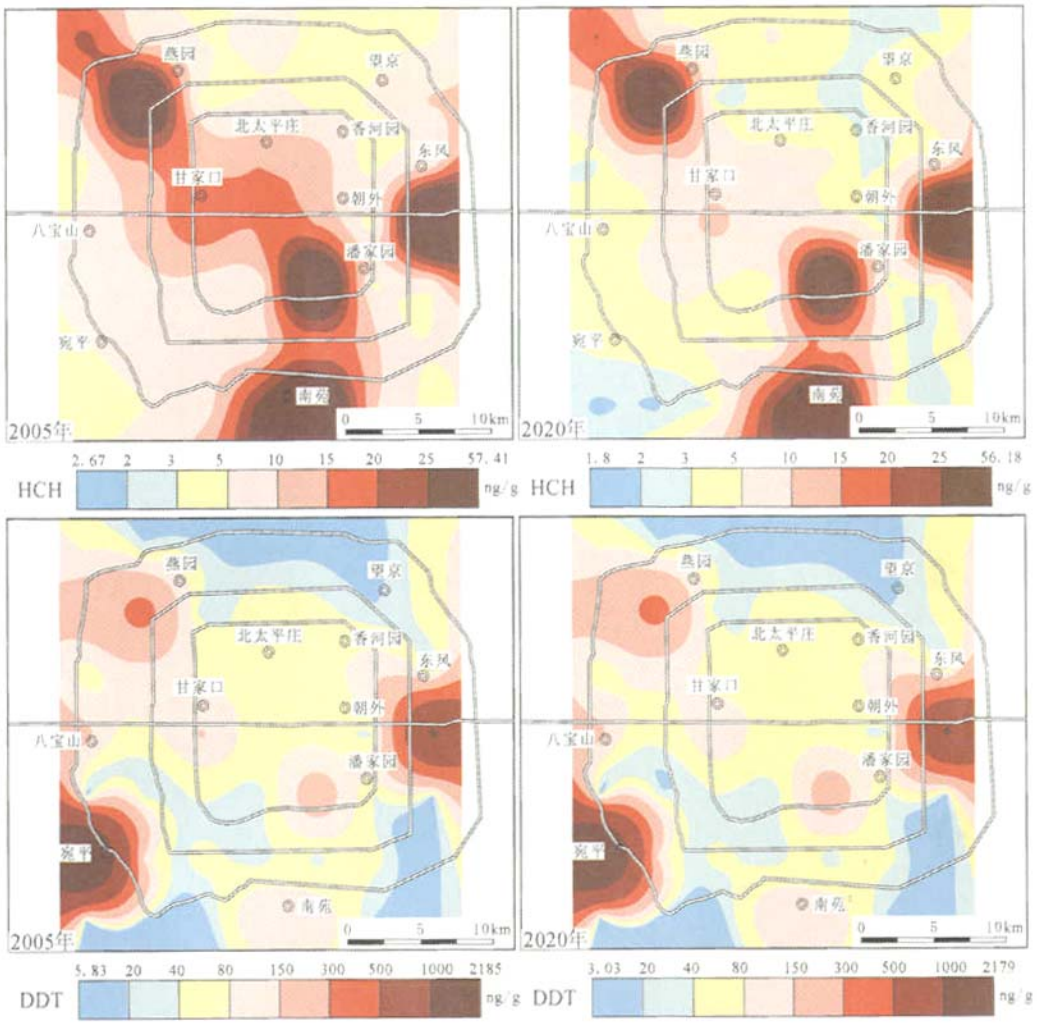


图7　2020年北京地表土壤HCH和DDT空间分布预测图

Fig.7　Prediction map of spatial distribution for HCH and DDT in soil in Beijing in 2020

度大气颗粒物中HCH的含量,表明在2006年北京或周边地区仍在使用含HCH和DDT化学成分的农药。

宋家庄一带土壤HCH和DDT高值区内垂直土壤剖面中HCH和DDT的平均含量分别为7109.82 ng/g和10940.35 ng/g，显示工业级HCH原粉的特征,现已证实该地区曾是一个农药厂。

以2000年北京地表土壤和2006年大气干湿沉降物中HCH和DDT的含量为基础，对2020年土壤中HCH和DDT的时空演变的预测显示,即使干湿沉降物中HCH和DDT的沉降通量每年以5%的速率递减,到2020年土壤中HCH和DDT的环境质量仍不能显著改善,而控制和削减北京及周边地区含HCH和DDT成分农药的使用将是改善北京地表土壤环境质量的关键措施。

致谢:本文承蒙梁涛、曹红英提供HCH输入-输出动态模拟数据,深表感谢。

参考文献:

[1]Li Y F. Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948 to 1997[J]. Science of the Total Environment, 1999,232(3):121-158.

[2]Scheyer A, Graeff C, Morville S, et al. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France)[J].

Chemosphere, 2005, 58(11):1517-1524.

[3]Xu D D, Dan M, Song Y, et al. Concentration characteristics of extractable organohalogens in PM2.5 and PM10 in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(22):4119-4128.

[4]Hung H, Blanchard P, Halsall C J, et al. Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring [J]. Science of the Total Environment, 2005, 342:(1/3):119-144.

[5]Bidleman T F, Cotham W E, Addison R F, et al. Organic contaminants in the northwest Atlantic atmosphere at Sable Island, Nova Scotia, 1988-1989[J].Chemosphere, 1992, 24(9):1389-1412.

[6]Carrera G, Fernández P, Vilanova R M, et al. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(2):245-254.

[7]Nawab A, Aleem A, Malik A. Determination of organochlorine pesticides in agricultural soil with special reference to g-HCH degradation by Pseudomonas strains[J]. Bioresource Technology, 2003,88(1): 41-46.

[8]Kim J H, Smith A. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea[J]. Chemosphere, 2001, 43(2):137-140.

[9]Barrie L A, Gregor D, Hargrave B, et al. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways [J]. Science of the Total Environment, 1992, 122(1/2):1-74.

[10]Gong X Y, Qi S H, Wang Y X, et al. Historical contamination and sources of organochlorine pesticides in sediment cores from Quanzhou Bay, Southeast China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2007, 54(9):1434-1440.

[11]Mostafa A R, Wade T L, Sweet S T, et al. Assessment of persistent organochlorine residues in sediments of Hadramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen[J]. Marine Pollution Bulletin, 2007,54(7):1053-1058.

[12]Pikkarainen A L. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Baltic Sea sediments and bivalves[J]. Chemosphere, 2007, 68 (1):17-24.

[13]Kim Y S, Eun H, Katase T, et al. Vertical distributions of persistent organic pollutants (POPs) caused from organochlorine pesticides in a sediment core taken from Ariake bay, Japan[J]. Chemosphere, 2007,67 (3):456-463.

[14]Zhou R B, Zhu L Z, Yang K, et al. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,137(1):68-75.

[15]Hong S H, Yim U H, Shim W J, et al. Nationwide monitoring of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments from coastal environment of Korea[J]. Chemosphere, 2006,64(9): 1479-1488.

[16]Cid F D, Antón R I, Caviedes-Vidal E C. Organochlorine pesticide contamination in three bird species of the Embalse La Florida water reservoir in the semiarid midwest of Argentina[J]. Science of the Total Environment, 2007,385(1/3):86-96.

[17]Wu W Z, Schramm K W, Henkelmann B, et al. PCDD/Fs, PCBs, HCHs and HCB in sediments and soils of Ya-Er Lake area in China: Results on residual levels and correlation to the organic carbon and the particle size[J]. Chemosphere, 1997, 34(1):191-202.

[18]Strandberg B, Bandh C, Bavel B V, et al. Organochlorine compounds in the Gulf of Bothnia: sediment and benthic species [J]. Chemosphere, 2000,40(9/11):1205-1211.

[19]Liu M, Yang Y, Hou L, et al. Chlorinated organic contaminants in surface sediments from the Yangtze Estuary and nearby coastal areas, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003,46(5):672-676.

[20]Chen J F, Xia X M, Ye X R, et al. Marine organic pollution history in the Changjiang Estuary and Zhejiang coastal area—HCHs and DDTs stratigraphical records[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002,45 (1/12):391-396.

[21]Chen W Q, Zhang L P, Xu L, et al. Residue levels of HCHs, DDTs and PCBs in shellfish from coastal areas of east Xiamen Island and Minjiang Estuary, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002,45 (1/12):385-390.

[22]Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, et al. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China [J]. Chemosphere, 2003,52 (9):1423-1430.

[23]Sun C, Dong Y, Xu S, et al. Trace analysis of dissolved polychlorinated organic compounds in the water of the Yangtse River (Nanjing, China)[J]. Environmental Pollution, 2002,17(1):9-14.

[24]Ramu K, Kajiwara N, Isobe T, et al. Spatial distribution and accumulation of brominated flame retardants, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in blue mussels (Mytilus edulis) from coastal waters of Korea[J]. Environmental Pollution, 2007,148(2): 562-569.

[25]Xu X Q, Yang H H, Li Q L, et al. Residues of organochlorine pesticides in near shore waters of LaiZhou Bay and JiaoZhou Bay, Shandong Peninsula, China[J]. Chemosphere, 2007,68(1):126-139.

[26]Imo T S, Hirosawa E, Ali S M, et al. Persistent organochlorine pesticides (OCPs) in river waters of Southern part of Okinawa Island, Japan[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006,70(18):276.

[27]Xu D D, Deng L L, Chai Z F, et al. Organohalogenated compounds in pine needles from Beijing city, China [J]. Chemosphere, 2004,57(10):1343-1353.

[28]Elliott J E, Miller M J, Wilson L K. Assessing breeding potential of peregrine falcons based on chlorinated hydrocarbon concentrations in prey[J]. Environmental Pollution, 2005,134(2):353-361.

[29]Kannan K, Kajiwara N, Boeuf B J L, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in California sea lions[J]. Environmental Pollution, 2004,131(3):425-434.

[30]Munshi A B, Detlef S-B, Schneider R, et al. Organochlorine concentrations in various fish from different locations at Karachi Coast [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004,49(7/8):597-601.

[31]Jaspers V, Covaci A, Maervoet J, et al. Brominated flame retardants and organochlorine pollutants in eggs of little owls (Athene noctua)

from Belgium[J]. Environmental Pollution, 2005,136(1):81-88.

[32]Rivas A, Cerrillo I, Granada A, et al. Pesticide exposure of two age groups of women and its relationship with their diet[J]. Science of the Total Environment, 2007,382(1):14-21.

[33]Subramanian A, Ohtake M, Kunisue T, et al. High levels of organochlorines in mothers' milk from Chennai (Madras) city, India [J]. Chemosphere, 2007,68(5):928-939.

[34]Zhao G F, Xu Y, Li W, et al. PCBs and OCPs in human milk and selected foods from Luqiao and Pingqiao in Zhejiang, China[J]. Science of The Total Environment, 2007,378(3):281-292.

[35]Link B, Gabrio T, Zoellner I, et al. Biomonitoring of persistent organochlorine pesticides, PCDD/PCDFs and dioxin-like PCBs in blood of children from South West Germany (Baden-Wuerttemberg) from 1993 to 2003[J]. Chemosphere, 2005,58(9):1185-1201.

[36]Li Y F, Cai D J, Singh A. Hexachlorocyclohexane use trends in China and theirimpact on the environment[J]. Arch. Environ. Contamin. Toxicol., 1998,35:688-97.

[37]Li Y F, Cai D J, Singh A. Historical DDT use trends in China and usage data gridding with 1/4° by 1/6° longitude/latitude resolution [J]. Adv. Environ. Res., 1998,2(4):497-506.

[38]Wei D B, Kameya T, Urano K. Environmental management of pesticidal POPs in China: Past, present and future[J]. Environment International, 2007,33(7):894-902.

[39]奚小环.生态地球化学与生态地球化学评价[J].物探与化探,2004,24(1):7-15.

[40]奚小环.多目标的地质大调查:21世纪勘查地球化学的战略选择[J].物探与化探,2007,27(4):283-288.

[41]马铃铃,劳文剑,王学彤,等.北京近郊土壤中痕量半挥发性有机污染物的分析方法研究[J].分析化学,2003,31(9):1025-1029.

[42]Li X H, Zhu Y F, Liu X F, et al. Distribution of HCHs and DDTs in Soils from Beijing City, China[J]. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2006,51:329-336.

[43]Ma L L, Chu S G, Xu X B. Organic contamination in the greenhouse soils from Beijing suburbs, China [J]. J. Environ. Monit., 2003,5:786-790.

[44]Chen L G, Ran Y, Xing B S, et al. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China[J]. Chemosphere, 2005, 60(7): 879-890.

[45]Qiu X, Zhu T, Li J, et al. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China[J]. Environ. Sci. Technol.,2004,38: 1368-1374.

[46]Jaga K, Dharmani C. Global surveillance of DDT and DDE levels in human tissues[J]. Int. J. Occup. Med. Environ. Health, 2003,16:7-20.

[47]Qiu X, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of Dicofol to the current DDT pollution in China[J]. Environ. Sci. Technol., 2005,39:4385-4390.

[48]Qiu X H, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of Dicofol to the Current DDT Pollution in China[J]. Environmental Science and Technology, 2005,39:4385-4390.

[49]Tanabe S. Fate of toxic-chemicals in the tropics[J]. Marine Pollution Bulletin, 1991,22:259-260.

[50]Wania F, Mackay D. A global distribution model for persistent organic chemicals[J]. Science of the Total Environment, 1995, 160/161: 211-232.

[51]Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. Environmental Science and Technology, 1996,30:390-396.

[52]Wania F, Mackay D, Li Y F, et al. Global chemical fate of α-hexachlorocyclohexane. 1. Evaluation of a global distribution model[J]. Environmental Toxicological Chemistry, 1999,18(7):1390-1399.

[53]Wania F, Mackay D. Global chemical fate of α-hexachlorocyclohexane. 2. use of a global distribution model for mass balancing, source apportionment, and trend prediction[J]. Environmental Toxicological Chemistry, 1999, 18(7):1400-1407.

[54]Gouin T, Mackay D, Jones K C, et al. Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants[J]. Environmental Pollution, 2004,128: 139-148.

[55]Bidleman T F, Leone1 A D. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States[J]. Environmental Pollution, 2004,128:49-57.

[56]Harner T, Bidileman T F, Jantunen L M M, et al. Soil-air exchange model of persistent pesticides in the United States cotton belt [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20 (7):1612-1621.

[57]曹红英, 梁涛, 陶澍.北京地区有机氯农药的跨界面迁移与归趋[J].应用基础与工程科学学报,2004,12(3):249-258.

[58]曹红英,梁涛,陶澍.北京地区50多年来有机氯农药迁移与残留的动态模拟与预测[J].中国科学(D辑),2005,35(10):980-988.

[59]Xu D D, Dan M, Song Y, et al. Concentration characteristics of extractable organohalogens in PM2.5 and PM10 in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2005,39:4119-4128.

[60]国家环境保护局.中国土壤环境质量标准(GB15618-1995)[S].北京:中国环境科学出版社,1995.