

青岛大气中有机氯农药(OCPs)的初步研究

成海容¹, 林 田^{2*}, 王祖武¹

(1. 武汉大学 资源与环境科学学院 环境工程系, 湖北 武汉 430079; 2. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘 要: 2005 年 4 月至 2006 年 3 月, 利用大流量采样器采集青岛大气中气相和颗粒相样品, 并分析气相和颗粒相中的有机氯农药(OCPs)。结果表明, 青岛大气中 α -HCH、 γ -HCH、HCB、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDE 的浓度平均值分别为(78±41) pg/m³、(289±236) pg/m³、(221±186) pg/m³、(81±62) pg/m³、(54±49) pg/m³ 和(60±44) pg/m³, 远低于广州、天津等城市。大气中的有机氯农药浓度在一定程度上受温度影响, 但相关系数并不高($R^2 < 0.4$), 斜率较缓, 表明大气的长距离迁移对其浓度也有一定的影响。用后向气流轨迹法对气团来源追踪, 发现当青岛受到东亚沙尘暴的影响时, 有机氯农药的浓度升高, 而当有来自黄海较干净的气团到达青岛时, 大气中有机氯农药的浓度明显偏低。

关键词: 有机氯农药; 温度; 后向气流轨迹; 青岛

中图分类号: P593; X51 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2012)06-0569-07

Preliminary study on organochlorine pesticides (OCPs) in the atmosphere of Qingdao, China

CHENG Hai-rong¹, LIN Tian^{2*} and WANG Zu-wu¹

1. Department of Environmental Engineering, School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: Air samples were collected consecutively by a modified Anderson-type Hi-Volume air sampler at two-day intervals from April 19 to May 21, 2005, and then every week from May 30, 2005 to March, 2006, to determine the seasonal variations and potential sources of organochlorine pesticides (OCPs) in the atmosphere of Qingdao. The results indicated that the average concentrations of α -HCH, γ -HCH, HCB, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT and *p,p'*-DDE in Qingdao air were (78±41) pg/m³, (289±236) pg/m³, (221±186) pg/m³, (81±62) pg/m³, (54±49) pg/m³ and (60±44) pg/m³, respectively, which were much lower than those observed in Tianjing and Guangzhou. Relatively low slope and temperature dependence ($R^2 < 0.4$) suggested that variations in the air concentrations of OCPs in Qingdao just could be partly explained by temperature difference. Five-day back trajectory analysis indicated that unusually high air concentrations of OCPs were related to the Asian dust episodes, while relatively low concentrations of OCPs were observed when the clean air mass from the yellow sea occurred in Qingdao.

Key words: OCPs; temperature; back trajectory; Qingdao

0 引 言

有机氯农药(OCPs)由于具有高毒性、难降解性、生物蓄积性及半挥发性而倍受人们的关注。《斯德哥

尔摩公约》中提出首批需要优先削减与控制的 12 种持久性有机污染物(POPs), 其中 OCPs 就有 9 种, 分别为 DDTs、艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚊灵、毒杀芬和六氯代苯。我国虽然从 1983 年开始逐步禁止有机氯农药的生产和使用, 但是由

收稿日期(Received): 2012-06-24; 改回日期(Revised): 2012-08-22; 接受日期(Accepted): 2012-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(41103061); 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开放基金(OGL-201110)

作者简介: 成海容(1981-), 女, 讲师, 环境工程专业。E-mail: chenghr@whu.edu.cn

* 通讯作者(Corresponding author): LIN Tian, E-mail: lintian@vip.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5895239

CHENG Hai-rong et al.: Organochlorine pesticides in the atmosphere of Qingdao

于 OCPs 的难降解性, 在不同环境介质之间如大气、土壤、地表水中仍有大量的残余^[1-6]。

大气是人类最重要的生存环境之一, 其特殊的服务功能其他自然生态系统无法取代的。大气的流动性大、混匀性好, 与基于生物样品、土壤、水体的 OCPs 观测相比, 大气 OCPs 观测的采样方法相对统一, 可有效避免生物观测(受个体影响显著)、土壤和水体观测(受样品均匀性影响显著)的缺陷, 是联合国环境规划署全球 POPs 观测计划所推荐的主要内容之一。因而, 对大气 OCPs 观测可提供灵敏度高、可比性强、连续性好的区域和(或)全球 POPs 来源、过程与时间趋势的重要信息^[7-10]。

近年来, 人们对大气中的有机氯农药的环境行为有了大量的研究^[11-14]。青岛市地处山东半岛南端, 濒临黄海, 是中国东部大陆和海洋的交界处。青岛受来自洋面上的东南季风及海流、水团的影响, 具有显著的海洋性气候特点。从全年看, 青岛冬季盛行西北风; 夏季盛行东南风; 春季期盛行西北风, 导致青岛处于沙尘暴的发源地(内蒙古)的下风向, 是沙尘暴向太平洋输出的一个重要出口。青岛大气中的有机氯农药的分布特征、来源有其自身的特点。因此, 本文拟选择青岛为研究对象, 对青岛大气中的有机氯农药的分布特征和来源进行了探讨, 并探讨对其浓度值的影响因素。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点在青岛市中国海洋大学校园内八关山(120°20'E, 36°3'N), 海拔高度约 77 m。该采样点东临黄海, 南面胶州湾, 视野开阔, 人为影响少。采样仪器为标准大流量采样器, 以石英纤维滤膜收集颗粒物样品, 以串接于石英纤维滤膜下的聚氨酯泡塑料(PUF)收集气相样品。采样时间从 2005 年 4 月至 2006 年 3 月份。其中, 2005 年 4 月 19 号至 5 月 21 号, 每两天采集一次样品; 2005 年 5 月 30 日至 2006 年 3 月份, 每周采集一次样品。采样时间为 24 h, 控制流速为 0.2 m³/min, 共采集了 60 个气溶胶和 60 个 PUF 样品。采样前, 将石英纤维滤膜置于 450 °C 的马弗炉中灼烧 4 h, 然后于干燥器中冷却 24 h 后称重; PUF 在使用前用二氯甲烷索氏抽提 24 h, 真空干燥后, 密封待用。

1.2 有机分析

滤膜和 PUF 样品用二氯甲烷索氏抽提 48 h, 浓缩, 将溶剂换为正己烷, 经硫酸硅胶-氧化铝层析柱分离净化, OCPs 的定性和定量分析由气相色谱-质谱联用仪(Agilent-5975GC-MSD)完成。色谱柱为安捷伦 CP-Sil8 CB 毛细管柱(柱长 50 m, 内径 0.25 mm, 液膜厚度 0.25 μm)。载气为高纯氦气, 柱流量 1.2 mL/min, 进样量为 1 μL。不分流进样, 检测器温度为 250 °C; 初始温度为 60 °C, 保持 1 min, 再升温至 290 °C, 升温速率为 4 °C/min, 最后在 290 °C 保留 20 min。

1.3 质量保证和质量控制(QA/QC)

在样品进行有机质抽提之前加入有机氯农药组分的回收率指示物 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCmX)和十氯联苯(PCB209)。测试结果表明, TCmX 和 PCB209 的回收率值分别为 81%±6%和 89%±8%。所有样品没有回收率校正。

空白实验做了三项内容。一是溶剂质量, 二是实验流程, 三是采样过程。其中溶剂空白和试验流程都没有检出所要测定的目标化合物; 在采样过程的空白试验中, PUF 和石英滤膜按照采样过程所需步骤, 从实验室到野外的路程中、在野外暴露在大气中时间长度以及在试验室中保留时间都与实际采样相同, 结果为目标化合物低于检出限, 显示实验过程和采样过程中产生的污染极其微量, 不影响样品中 OCPs 定量分析。

在采集大气样品时, 为了确认有机氯农药是否已穿透 PUF, 在保持流量相同的条件下, 在采样 PUF 的下面串接另一个 PUF, 有机氯农药后一个 PUF 中除了 α-HCH 含量达到前一个的 3%, 其他化合物都小于 1%, 故采集的样品较好地代表了实际大气中有机氯农药的含量值。

2 结果与讨论

2.1 大气中有机氯农药的浓度分布

青岛大气中有机氯农药在颗粒相中的浓度占总有机氯农药浓度(气相+颗粒相)的平均比值如下: α-HCH: 1.5%, γ-HCH: 2.3%, HCB: 5.8%, o,p'-DDT: 20.2%, p,p'-DDT: 15.3%, p,p'-DDE: 9.3%。由于颗粒相含量相对较低, 以下讨论的浓度值为气相和颗粒

相的总和。

青岛大气中 α -HCH、 γ -HCH、HCB、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 和 p,p' -DDE 的浓度平均值分别为 (78 ± 41) pg/m^3 、 (289 ± 236) pg/m^3 、 (221 ± 186) pg/m^3 、 (81 ± 62) pg/m^3 、 (54 ± 49) pg/m^3 和 (60 ± 44) pg/m^3 。有机氯农药浓度低于国内主要城市, 但与其他国家相比较, 不同有机氯农药的浓度显示不同的特性(表 1)^[14,22]。例如, 青岛大气中的有机氯农药浓度值要远低于广州、天津等城市。与其他国家相比较, 有机氯农药浓度值远低于印度新德里, α -HCH 浓度值低于周边国家如日本、韩国, 但是高于英国伯明翰和墨西哥 Chipas。 γ -HCH 的浓度值低于英国伯明翰, 但远高于其他国家。DDT 相关化合物浓度低于墨西哥 Chipas, 略高于韩国首尔。

2.2 大气中有机氯农药的季节性变化

根据温度变化和暖气供应时间, 将青岛四季如

下划分: 春季 4 月~5 月、夏季 6 月~8 月、秋季 9 月~10 月、冬季 11 月至次年 3 月。

2.2.1 HCH

青岛大气中 α -HCH、 γ -HCH 浓度和 α -HCH/ γ -HCH 比值的季节性变化见图 1。 α -HCH 浓度在冬季为最低值, 可能是由于冬季温度低而引起, 其他季节没有明显的浓度变化。 α -HCH 的主要来源是工业 HCH 使用, 工业 HCH 中含有 65%~70% 的 α -HCH。发达国家早于 20 世纪 70 年代就已经停止了工业 HCH 的生产和使用, 亚洲的农药大国中国和印度也分别于 1983 和 1989 年全面禁止了工业 HCH 的生产和使用。与周边国家(韩国、日本和印度)相比, α -HCH 的浓度值明显偏低^[18,19,23]。因此, 青岛大气中的 α -HCH 可能主要来源于以前所施用的工业 HCH 残留的再次挥发。 γ -HCH 浓度在 10 月~11 月达到最高值, 冬季浓度为最低值。 γ -HCH 是林丹的主要成分, 约占了林丹总量的 97%。值得注意的是, 在

表 1 青岛与其他城市大气中有机氯农药的浓度值(pg/m^3)

Table 1 Comparison of average OCPs concentrations (pg/m^3) in the atmosphere of Qingdao with those in other sites

地点	α -HCH	γ -HCH	HCB	o,p' -DDT	p,p' -DDT	p,p' -DDE	文献
青岛	78	289	221	81	54	60	本研究
天津	3~4203	44~565			244~2100	65~715	[15]
太湖	76	46	47	767	124	212	[16]
青岛	155	85	140	20		43	[17]
广州	139	527		952	789	233	[14]
香港	46	51		191	358	54	[14]
韩国首尔	233	39			25	9	[18]
日本	92	32					[19]
墨西哥 Chipas	27	76		120	395	413	[20]
印度新德里	1400	1790		1300	290	390	[21]
英国伯明翰	30	453			3	8	[22]

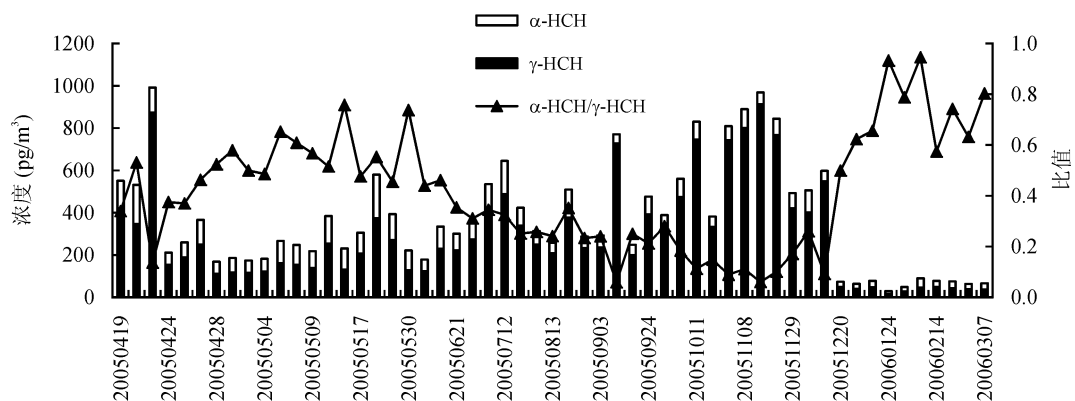


图 1 青岛大气中 α -HCH、 γ -HCH 浓度和 α -HCH/ γ -HCH 比值的季节变化

Fig. 1 Seasonal variations of α -HCH and γ -HCH concentrations, and α -HCH/ γ -HCH ratio in the atmosphere of Qingdao

冬季, γ -HCH 的浓度值急剧下降, 除温度低这一主要影响因素外, 来自不同方向的大气长距离迁移对 γ -HCH 浓度也造成一定影响。可以用 α -HCH/ γ -HCH 比值大小来区分环境中的 HCH 是来源于工业 HCH 还是来源于林丹: 如果该比值大于 3, 一般认为来源于工业 HCH 的使用或残留; 如果小于 1, 则认为是来源于林丹的使用。青岛大气中 α -HCH/ γ -HCH 比值在 0.06~0.95 之间, 说明青岛大气中的 γ -HCH 主要来源于林丹的使用。

2.2.2 六氯苯(HCB)

HCB 浓度季节性变化与其他有机氯农药相反, 在冬季达到最高值(411 ± 218) pg/m^3 , 而春、夏、秋冬的平均值仅为(139 ± 57) pg/m^3 、(103 ± 55) pg/m^3 、(241 ± 229) pg/m^3 (图 2)。与 Lammel *et al.* 夏季在青岛观测的浓度水平相近, HCB 的浓度值为 $126 \text{pg}/\text{m}^3$ [17]。青岛大气中 HCB 浓度与温度呈负相关关系, 即随着温度降低, 大气中 HCB 的浓度反而增高。说明了大气中 HCB 的浓度不是原来残留物的再

次挥发。HCB 不仅是一种杀虫剂, 也是工业生产的副产物和燃烧的产物, 中国于 1951 年开始生产 HCB, 生产厂家主要在天津。冬季期间, 气流主要来自西北方向, 经过了天津等地, 大气的长距离迁移和冬季燃煤取暖对冬季青岛大气中高浓度的 HCB 影响均不容忽视。

2.2.3 DDT 类化合物

青岛大气中 DDT 类化合物浓度和 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值的季节性变化见图 3。 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 和 p,p' -DDE 春季平均值为 (53 ± 22) pg/m^3 、(36 ± 24) pg/m^3 、(39 ± 20) pg/m^3 ; 夏季的平均值分别为 (130 ± 67) pg/m^3 、(71 ± 40) pg/m^3 、(111 ± 47) pg/m^3 ; 秋季平均值为 (97 ± 60) pg/m^3 、(69 ± 44) pg/m^3 、(57 ± 25) pg/m^3 。冬季平均值分别为 (45 ± 36) pg/m^3 、(35 ± 25) pg/m^3 、(43 ± 40) pg/m^3 。DDT 类化合物都表现出明显的季节特点: 冬季低、夏季高, 在 6~9 月间达到最高值。青岛大气中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的比值在 0.49~3.63 之间, 平均

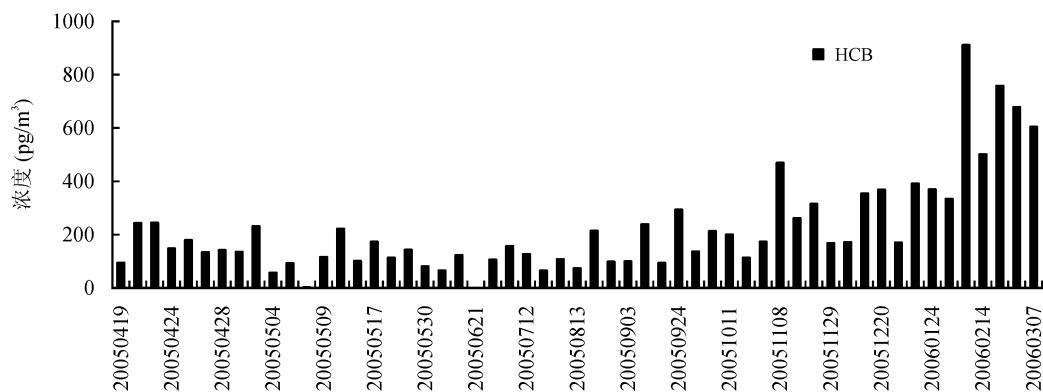


图 2 青岛大气中 HCB 浓度的季节性变化

Fig.2 Seasonal variations of HCB concentrations in the atmosphere of Qingdao

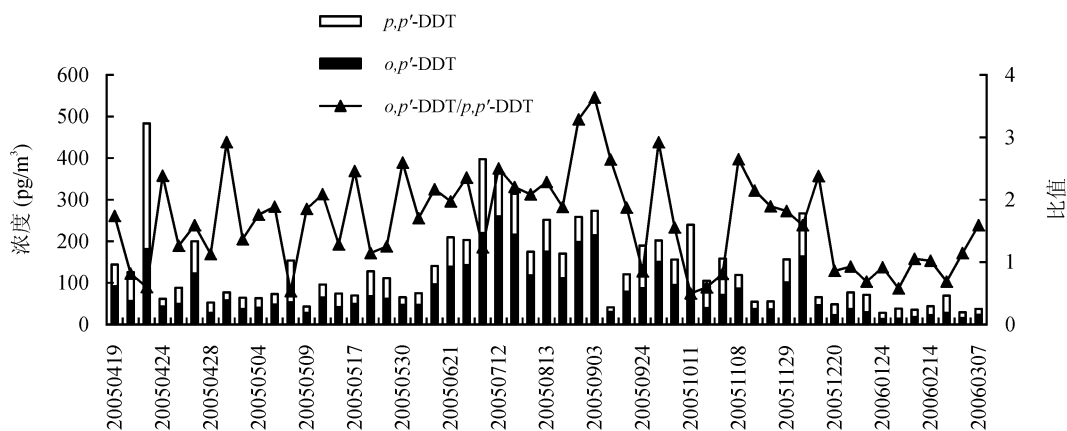


图 3 青岛大气中 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 和 p,p' -DDE 浓度及 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的季节性变化

Fig.3 Seasonal variations of o,p' -DDT, p,p' -DDT and p,p' -DDE concentrations, and o,p' -DDT/ p,p' -DDT ratio in the atmosphere of Qingdao

值为 1.31。通常, 工业 DDT 中含约 77% 的 p,p' -DDT 和 15%~20% 的 o,p' -DDT, 而三氯杀螨醇中以 o,p' -DDT 为主, 所以, o,p' -DDT/ p,p' -DDT 常用来区分这两种来源。青岛大气中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的比值低于三氯杀螨醇的范围, 指示工业 DDT 是青岛大气中有机氯农药的主要来源。夏季是以高 o,p' -DDT 为特点, 显现了三氯杀螨醇的使用对青岛大气中有机氯农药的浓度有一定的影响。而冬季呈现高 p,p' -DDT 的特点, 显现了工业 DDT 的影响不可忽视。

2.3 大气中的有机氯农药浓度与温度、大气长距离迁移的关系

大气中半挥发性有机物的浓度与温度关系常用 Clausius-Clapeyron 公式来描述^[24]:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} + c = m(1/T) + b \quad (1)$$

式中: P 为大气中目标化合物的气体分压; H 为相转变能(kJ/mol); R 为气体常数; T 为温度(K); c 为常数; m 为斜率; b 为截距。通过标准气体定律与单位的换算, 可把气体分压(P)与气体的浓度等同, 即气体浓度的自然对数值将与温度的倒数线性相关。

研究认为, 在 Clausius-Clapeyron 公式中, 相关系数高、斜率较陡的化合物在大气中的浓度是由采样点周围地表的挥发决定的; 相反, 那些斜率小、比较平缓, 特别是相关性差、甚至显示出正相关关系的化合物则主要受长距离迁移来的大气中污染物含量高低的控制^[24]。

利用 Clausius-Clapeyron 公式得到青岛大气中有机氯农药的浓度值与温度的关系见表 2, 线性回归采取两种方法: (1) 包含所有样品; (2) 剔除沙尘暴期间采集的 3 个样品(沙尘暴期间, 有机氯农药浓度明显增高, 与温度关系不大)。

α -HCH、 γ -HCH、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 和

p,p' -DDE 与温度有显著相关关系($P < 0.05$), 其斜率范围为-2997~ -5728, 在 Cortes *et al.*^[25]等报道的范围内(-601~ -9281)。把在沙尘暴期间采集的 3 个样品剔除后, 其相关关系变高, 斜率变得更陡。值得注意的是, HCB 与温度成负相关关系, 即随着温度降低, 大气中 HCB 的浓度反而增高。研究表明, 燃烧来源是 HCB 的一个主要来源, 北方冬季需要燃烧大量煤、木材等取暖, 这可能是冬季 HCB 浓度高的主要原因。

研究表明, 有些地区, 温度是控制大气中有机氯农药浓度的一个重要因素, 如 Yeo *et al.*^[26]等对韩国 Ansung 的研究结果表明, α -HCH 和 γ -HCH 的斜率分别为-6629 和-8106。相关系数 R^2 分别为 0.70 和 0.78, 表明温度是控制 Ansung 大气中有机氯农药浓度的重要因素。而有些地区, 大气的长距离迁移则是控制其浓度的重要因素^[24,27], 例如 Cheng *et al.* 的研究表明, 瓦里关大气中有机氯农药和多溴联苯醚的浓度的变化是大气长距离传输的结果^[11]。青岛大气中有机氯农药浓度与温度的相关系数(R^2)小于 0.4。相关系数不高, 斜率也并不太陡, 表明大气的长距离迁移对其浓度可能有一定的影响。

为了研究大气中 OCPs 的浓度与大气长距离迁移的关系, 用美国海洋与大气研究中心(NOAA)空气资源实验室(ARL)开发的混合型单粒子拉格朗日综合轨迹模式(HYSPLIT)计算了每个样品采集时间段的后向气流轨迹。结果表明, 采样期间, 气流主要来自南部(S型)、东部(E型)和西北方向(NW型)。当气流来自西北时, 经过内蒙古自治区, 以及北方城市天津、北京等地时, HCB、 γ -HCH 浓度最高。当气流来自东部黄海时, 有机氯农药显示了最低的浓度, 当气流来自南方时, OCPs 的浓度没有显示明显的特征, 可能是由于南方城市对青岛大气中有机氯农药的影响不大(图 4)。

表 2 由 Clausius-Clapeyron 方程得到的各化合物的参数

Table 2 Summary of Clausius-Clapeyron regression parameters for individual OCPs in the atmosphere of Qingdao

化合物	所有样品			剔除 3 个样品(沙尘暴期间)后		
	斜率 m	截距 b	R^2	斜率 m	截距 b	R^2
α -HCH	-2997	14.6	0.29	-3218	15	0.34
γ -HCH	-4669	21.5	0.24	-4836	22	0.26
HCB	4197	-9.4	0.42	4236	-9.6	0.44
o,p' -DDT	-5728	23.8	0.36	-5843	24.2	0.39
p,p' -DDT	-3922	17.1	0.27	-4033	17.5	0.31
p,p' -DDE	-3262	15.1	0.23	-3296	15.2	0.24

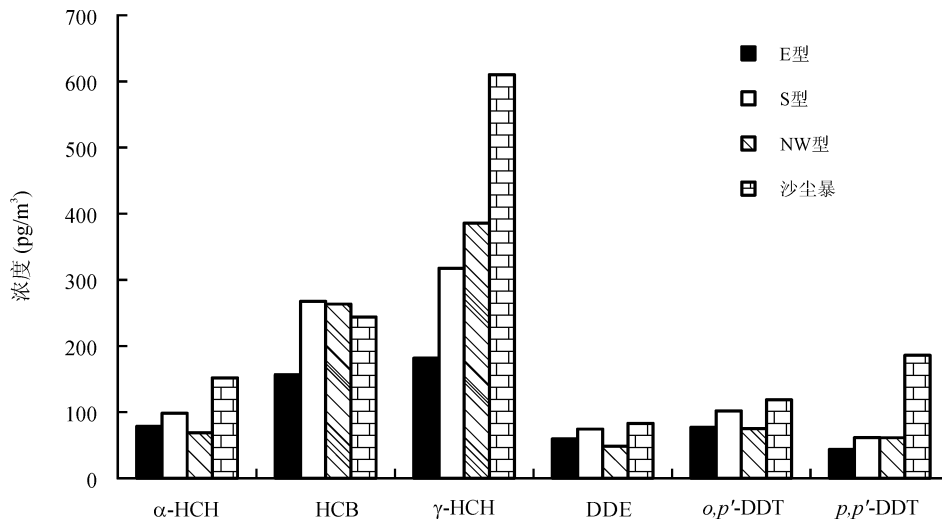


图 4 不同类型气流及沙尘暴期间有机氯农药的平均浓度值

Fig.4 Average concentrations of OCPs in the atmosphere of Qingdao under different types of air masses

此外,沙尘暴期间(4月19日~21日采集3个样品),气团从内蒙古经过河北省传输到青岛,受西伯利亚较强冷空气影响,内蒙古自治区大部分地区4月19日遭遇入春以来最强一次沙尘暴袭击,青岛也受到内蒙古沙尘暴的影响,有机氯的浓度显著升高(图4),与临近非沙尘天气时采集的样品相比, α -HCH浓度平均值从非沙尘天气的 98 pg/m^3 增加到沙尘暴期间的 152 pg/m^3 , γ -HCH平均浓度从 282 pg/m^3 增加到 610 pg/m^3 , o,p' -DDT和 p,p' -DDT的浓度从 67 pg/m^3 、 52 pg/m^3 分别增加到 118 pg/m^3 、 185 pg/m^3 。

3 结 论

(1) 青岛大气中有机氯农药的含量要远低于广州、天津等城市。

(2) 青岛大气中有机氯农药的来源主要是: α -HCH主要来源于以前所施用的工业HCH残留的再次挥发; γ -HCH主要来源于林丹的使用;HCB主要来源于大气的长距离迁移和冬季燃煤取暖;DDT类化合物主要来源于工业DDT使用残余。

(3) 除了HCB浓度在冬季达到最高值外,青岛大气中的其余有机氯农药的季节性变化表现为夏季-秋季达到最高值,而冬季-春季为最低值。大气中的有机氯农药浓度在一定程度上受温度影响,但相关系数并不高($R^2 < 0.4$),斜率较缓,大气的长距离迁移对其浓度也有一定的影响。用后向气流轨迹分析方法对气团来源的追踪结果表明,青岛受到内蒙古沙尘暴的影响,有机氯的浓度急剧变高,当有来自

黄海较干净的气团到达青岛时,大气中有氯农药的浓度明显偏低。

参考文献(References):

- [1] 付允,孙玉川,毛海红,沈立成,贾亚男. 地下河流域土壤中有机氯农药分布及来源分析[J]. 中国环境科学, 2012, 32(3): 517-522.
Fu Yun, Sun Yu-chuan, Mao Hai-hong, Shen Li-cheng, Jia Ya-nan. Distribution tendency and source identification of organochlorine pesticides in soils of an underground river catchment [J]. China Environ Sci, 2012, 32(3): 517-522 (in Chinese with English abstract).
- [2] 岳强,管玉峰,涂秀云,吴宏海. 广东北江上游流域农田土壤有机氯农药残留及其分布特征[J]. 生态环境学报, 2012, 21(2): 321-326.
Yue Qiang, Guan Yu-feng, Tu Xiu-yun, Wu Hong-hai. Residual and distribution of organochlorine pesticides in agricultural soils from the upper watershed of Beijiang River in Guangdong province, China [J]. Ecol Environ Sci 2012, 21(2): 321-326 (in Chinese with English abstract).
- [3] 李志刚,周志华,古添发,李少艾,张世兵,刘德全. 深圳市冬、夏两季大气中有机氯农药的研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(5): 724-728.
Li Zhi-gang, Zhou Zhi-hua, Gu Tian-fa, Li Shao-ai, Zhang Shi-bing, Liu De-quan. Organochloride pesticides in the atmosphere of Shenzhen in winter and summer [J]. China Environ Sci, 2011, 31(5): 724-728 (in Chinese with English abstract).
- [4] 刘志刚,欧浪波,胡丹,童银栋,张巍,王学军. 北京城市雨水、树冠水和地表径流中有机氯农药的污染特征[J]. 环境工程学报, 2012, 6(3): 804-810.
Liu Zhi-gang, Ou Lang-bo, Hu Dan, Tong Yin-dong, Zhang Wei, Wang Xue-jun. Contamination of organochlorine pesticides in rain, canopy through fall and runoff water in Beijing urban area [J]. Chinese J Environ Eng, 2012, 6(3):

- 804–810 (in Chinese with English abstract).
- [5] Liu G Q, Zhang G, Li X D, Li J, Peng X Z, Qi S H. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the Pearl River Estuary, South China [J]. *Mar Pollut Bull*, 2005, 51(8): 912–921.
- [6] Dai G H, Liu X H, Liang G, Han X, Shi L, Cheng D M, Gong W W. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and poly chlorinated biphenyls (PCBs) in surface water and sediments from Baiyangdian Lake in North China [J]. *J Environ Sci*, 2011, 23(10): 1640–1649.
- [7] Meijer S N, Ockenden W A, Steinnes E, Corrigan B P, Jones K C. Spatial and temporal trends of POPs in Norwegian and UK background air: Implications for global cycling [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(3): 454–461.
- [8] Harner T, Pozo K, Gouin T, Macdonald A M, Hung H, Caaney J, Peters A. Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers [J]. *Environ Pollut*, 2006, 144(2): 445–452.
- [9] Venier M, Hites R A. Time trend analysis of atmospheric POPs concentrations in the Great Lakes region since 1990 [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(21): 8050–8055.
- [10] Pozo K, Harner T, Lee S C, Wania F, Muir D C G, Jones K C. Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS Study [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(3): 796–803.
- [11] Cheng H R, Zhang G, Jiang J X, Li X D, Liu X, Li J, Zhao Y C. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: Implication for long-range atmospheric transport [J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(22): 4734–4747.
- [12] Li J, Zhu T, Wang F, Qiu X H, Lin W L. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2006, 63(1): 33–41.
- [13] Zhang G, Li J, Cheng H R, Li X D, Xu W H, Jones K C. Distribution of organochlorine pesticides in the northern South China Sea: Implications for land outflow and air-sea exchange [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(11): 3884–3890.
- [14] Li J, Zhang G, Guo L L, Xu W H, Li X D, Lee C S. Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: Regional sources and long-range atmospheric transport [J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(18): 3889–3903.
- [15] Wu S P, Tao S, Zhang Z H, Lan T, Zuo Q. Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China [J]. *Atmos Environ*, 2005, 39(38): 7420–7432.
- [16] Qiu X H, Zhu T, Jing L, Pan H S, Li Q L, Miao G F, Gong J C. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(5): 1368–1374.
- [17] Lammel G, Ghim Y S, Grados A, Gao H W, Huhnerfuss H, Lohmann R. Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea [J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(3): 452–464.
- [18] 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(28): 4779–4788.
- [19] Murayama H, Takase Y, Mitobe H, Mukai H, Ohzeki T, Shimizu K, Kitayama Y. Seasonal change of persistent organic pollutant concentrations in air at Niigata area, Japan [J]. *Chemosphere*, 2003, 52(4): 683–694.
- [20] Alegria H, Bidleman T F, Figueroa M S. Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico [J]. *Environ Pollut*, 2006, 140(3): 483–491.
- [21] Chakraborty P, Zhang G, Li J, Xu Y, Liu X, Tanabe S, Jones K C. Selected organochlorine pesticides in the atmosphere of major Indian cities: levels, regional versus local variations, and sources [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(21): 8038–8043.
- [22] Harrad S and Mao H J. Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: Concentrations, sources, temporal and seasonal trends [J]. *Atmos Environ*, 2004, 38(10): 1437–1445.
- [23] Rajendran R B, Venugopalan V K, Ramesh R. Pesticide residues in air from coastal environment, south India [J]. *Chemosphere*, 1999, 39(10): 1699–1706.
- [24] Wania F, Haugen J E, Lei Y D, Mackay D. Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(8): 1013–1021.
- [25] Cortes D R, Basu I, Sweet CW, Brice K A, Hoff R M, Hites R A. Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the Great Lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(13): 1920–1927.
- [26] Yeo H G, Choi M, Chun M Y, Sunwoo Y. Concentration distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea [J]. *Atmos Environ*, 2003, 37(27): 3831–3839.
- [27] Kallenborn R, Oehme M, Wynn-Williams D D, Schlabach M, Harris J. Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica [J]. *Sci Total Environ*, 1998, 220(2): 167–180.