

有机氯农药在多介质环境中迁移转化的研究进展*

朱优峰 徐晓白** 习志群

中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

摘要 综述了有机氯农药在多介质环境中的迁移转化、及其影响因素, 介绍了有机氯农药在水生和陆生生态系统中的富集作用, 手性有机氯农药的环境选择性行为, 以及微生物降解研究的最新进展。

关键词 有机氯农药 迁移转化 对映体 微生物降解

2001年5月来自127个国家(包括中国)和地区的代表在瑞典斯德哥尔摩签署了“控制持久性有机污染物”的国际公约, 严格禁止或限制使用12种持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)。有机氯农药(DDT、艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、六氯苯)就占了其中的9种。这些对人类健康和自然环境特别有害的典型化学污染物不仅可能引起癌症, 而且可能影响内分泌系统、神经系统和生殖系统; 不但可能影响本代, 而且可能影响后代^[1]。HCH虽未列上, 但为可疑致癌物, 属美国环境保护局确定的129种优先控制污染物。

有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)自20世纪70年代初在全球范围陆续被禁用, 但是它们不易分解且具有一定挥发性, 能在多介质环境中迁移转化, 导致成为全球性的环境问题, 而且能通过食物链在生物体(包括人体)中富集(甚至高达数万倍之多), 对生态系统和人类健康造成威胁。由于其持久性、生物积累性和长距离迁移性, 它们的危害是长期而复杂的。

1 有机氯农药在全球范围的迁移

1.1 “全球蒸馏”或“冷凝效应”

有机氯农药从热带和亚热带挥发, 通过大气传输和沉降到低温地区。这是阶段性的迁移过程, 通过一系列冷凝和再挥发, 因挥发性差异引起有机氯

农药的分级沉降。挥发性高的(如: HCB和HCHs)在高纬度地区有较高的浓度, 而低挥发性的(如: DDT、狄氏剂和硫丹)不容易迁移到高纬度地区^[2, 3]。298K时气态 α -HCH, γ -HCH, HCB与OH自由基的反应速率常数/($10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)分别为1.4, 1.9, 0.27, 表明它们能在大气中长时间存在, 容易进行远距离迁移^[4]。全球多介质归宿模型表明, α -HCH浓度存在空间分布, 尽管 α -HCH的迁移分数小于5%, 但迁移的空间范围却是很大的, 当 α -HCH从赤道脉冲式释放后, 在两极地海洋表面水中的浓度在一年半的时间里达到最大值。迁移至极地的速率和程度与化合物的蒸汽压有关。 α -HCH在极地的积累, 从热力学角度来看, 主要与极地的Henry常数较低有关, 在动力学方面由大气沉降过程控制。当然, 实际排放方式要复杂得多, 但是该模型能够在全局范围定性和半定量研究温度对环境污染物(α -HCH)的迁移、降解和分配的影响^[5]。

1995年我国首次远征北极的科学考察队采集了58~81°N之间的大量样品, 安凤春等^[6]在土壤、苔藓、海带、驯鹿等15个样品中检出了 α -, γ -, δ -HCH异构体, β -HCH仅在海带样品中检出, 而DDT均未检出。土壤样品中HCH的浓度随土层深度而降低, 残留量与1991年采自南极的土样(8.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)相当。由于有机氯农药容易冷凝沉积在温度较低的地区, 高山的上部区域与高纬度地区相似, 温度都相对较低, 加拿大西部山区从770 m到

2002-12-27 收稿, 2003-04-15 收修改稿

* 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999045707)

** 联系人, E-mail: xuxb@public.bta.net.cn

3100 m 有机氯农药的沉积作用从 10 倍增加到 100 倍^[7]。有机氯农药的大气迁移也造成了世界屋脊西藏高原(29~32°N)的污染,土壤中 HCHs, DDTs 的质量分数分别为 $(0.18 \sim 5.38) \times 10^{-9}$, $ND \sim 2.83 \times 10^{-9}$ ^[8]。欧洲 19 个高山湖(40~67°N)沉积物和鱼肉中有机氯农药的分布研究表明,有机氯农药的残留量有着与温度呈反比、与纬度呈正比的趋势^[9]。树皮是大气中亲脂性有机物的良好清除剂,研究者采集了全球 90 个点 200 个树皮样品,其中浓度最高的是 HCHs、硫丹、p, p'-DDE。用简单的回归模型($\lg[\text{有机氯农药浓度}] = a_0 + a_1[\text{纬度}]$)来研究有机氯农药的浓度随纬度的变化,结果表明,挥发性高的 α -HCH, γ -HCH, HCB 有显著的正相关性($P < 0.0001$),挥发性较低的化合物如:硫丹与纬度没有相关性,它们的污染情况更与该地的社会经济条件和作物生产状况有关^[10]。

1.2 影响有机氯农药全球分布的其他因素

在两极和高山等偏远地区,有机氯农药的物化性质和当地的气候、地理条件是影响它们分布特征的最重要因素,而在使用有机氯农药的地方,环境中的污染水平还与国家和地区的社会经济状况有关^[11]。Calamari 等^[12]把人均国民生产总值(gross national product per person, GNPpp)和人类发展指数(human development index, HDI)作为社会经济指标,与该国的地衣、苔藓、芒果叶和松树针叶中 HCH, DDT 和 HCB 的浓度进行相关分析, α -HCH, γ -HCH 和 HCB 与 GNP 的相关系数 r 分别为 0.47, 0.57 和 0.76。没有发现 DDT 有这种相关性,但 DDT/DDE 与 GNP 呈显著负相关,高收入国家的比值最低,表明最早不使用 DDT。Simonich 等^[13]采集了 32 个国家和地区的 200 个树皮样品,分析其中 32 种农药残留,包括活性成分和降解产物。回归分析并没有发现 HCH 与 GNPpp 或 HDI 相关,可能是由于采样的国家不完全相同、以及所用的植物也不一样的缘故。HCB 的结果与 Calamari 的报道一致,这主要是由于 HCB 也是工业生产的中间体,与该国的社会经济状况更加密切相关。Simonich 等^[13]还发现反式九氯和狄氏剂的浓度也与 GNPpp 和 HDI 相关。通常,发展中国家如:刚果、乌干达和加纳的树皮中农药残留量较低,而一些工业化国家(如北欧)的残留量较高。

最近 Dachs 等^[14]报道了海洋生物地球化学过程对持久性有机污染物全球迁移、以及最终沉降的作

用。模型研究发现,低纬度地区水气交换较快,中高纬度地区沉降较显著。浮游植物的吸收以及颗粒物的沉降与温度一样是影响 POPs 全球归趋的重要因素。Erichson^[15]认为该研究结果与“冷凝效应”并不矛盾,而是提出了污染物在极地食物链富集的另一机理。

2 有机氯农药在多介质环境中的迁移

2.1 大气-水体

大气中有机氯农药来源于挥发,在气候稳定的条件下,温度与有机氯农药分压的关系可用 Clausius-Clapeyron 方程来表示^[16]。Cortes 等^[17]用模型($\ln P = a_0 + a_1(1/T) + a_2t$)来研究 Great Lakes 沿岸大气中有机氯农药的浓度随时间和温度的变化趋势。DDT, DDE, α -HCH, γ -HCH, HCB, α -氯丹, γ -氯丹,狄氏剂,反式-九氯的浓度与温度极显著相关($P < 0.001$),温度系数 a_1 为负值,说明农药的分压 P 随温度升高而升高。几乎所有的时间参数 a_2 为负值,且比较接近,说明大气中的有机氯农药以相近的速率消失。与其他有机氯农药相比, HCH 的水溶性和挥发性较高,因此,它们在大气和水中的残留量会相对高些。有机氯农药在大气与水之间的迁移方向可用逸度梯度(Γ)表示: $\Gamma = f_w/f_a$ 。

$$f_w = 10^{-6}C_d/MZ_w,$$

$$f_a = 10^{-9}C_g/MZ_a,$$

其中 C_d 和 C_g 分别定义为溶解的($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和气态的($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)HCH 浓度, M 指化合物的摩尔量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), Z_w 和 Z_a 分别为水和大气的水和空气的逸度容量($\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)。当 $\Gamma = 1$ 时,体系处于平衡状态,没有净交换;当 $\Gamma > 1$ 或 < 1 时,分别表示挥发或沉积。日流量用下式表示:

$$N = 10^9 MD_{aw}(f_w - f_a),$$

$$D_{aw} = 86400(k_a/RT),$$

挥发时, N 定义为正值^[18]。

许多研究都发现大气和水体中的 HCH 浓度、以及 α/γ 比值都存在一定的季节变化,这与 HCH 对温度敏感有很大的关系。23°C 时 α -HCH 和 γ -HCH 的蒸汽压分别为 0.14, 0.04 Pa, 7, 8 月份, Lake Ontario 中 α -HCH 净挥发 20 kg, 而 γ -HCH 净沉降 5 kg, 使得湖水中的 α/γ 值从 6 月的 2.4 降至 8 月的

2.0, 计算值与观测值非常接近^[19]. 通常 α/γ 比值变化较大, 这是因为 γ -HCH 的 Henry 常数较低, 较 α -HCH 易溶于水, 且降解速率也较快. 此外, γ -HCH 在实际环境中是否如在实验室的研究结果一样能够异构化为 α -HCH, 还有待进一步的研究^[20]. 总之, 有机氯农药在水气间的迁移方向和程度主要受农药本身的性质、及其在大气和水中的浓度、温度和风速的影响.

2.2 水体-沉积物(土壤)

水中的有机氯农药主要吸附在悬浮颗粒中, 沉积物是它们的主要环境归宿之一, 在沉积物中的含量往往是水中含量的几百甚至上千倍. Van Meter 等^[21]用¹³⁷Cs 分析估计美国中部和东南部地区 6 个水库中有机氯农药的沉积时间及沉积物聚集的因素, DDTs 和氯丹浓度的时间趋势反映了历史上对这些化合物的使用和管理. 每个湖中 DDTs 质量分数的下降速率有所不同, 但基本上是 20 世纪 50 年代到 60 年代达最大值 $(27 \sim 74) \times 10^{-9}$, 也是当时 DDT 使用量最大的时期, 到 90 年代下降到 $(2 \sim 7.5) \times 10^{-9}$. 南半球数据很少, 智利的一个湖中沉积物的研究表明, 有机氯农药残留量低于北半球的绝大多数地区, 而与北极相近^[22]. 最近几年我国也有不少数据报道, 长江南京段^[23]、官厅水库、永定河^[24]、厦门西港港区、闽江口^[25]、辽河^[26]沉积物中有机氯农药均不超过几 ng/g.

有机氯农药具有低水溶性 (S_w) 和高吸附系数 (K_{oc}), 很容易吸附在土壤有机质中. Teide 山上表层土壤中有机氯农药的浓度与土壤总有机碳的相关系数在 0.3~0.7 之间^[27]. 但水溶性有机质可以很大地促进有机氯农药在土壤柱中的迁移, 进而污染地下水^[28]. 土壤侵蚀也可以导致有机氯农药进入地表水及沉积物, Zhang 等^[29]的研究发现, 珠江三角洲沉积物中 DDTs 和 HCHs 的残留在 20 世纪 90 年代出现升高的现象, DDE/DDT 之比也是在同期增加, 这主要来自于洪水和土壤的地表径流. 植被覆盖能在一定程度上减少土壤侵蚀以及有机氯农药的光解和挥发^[30].

2.3 土壤-大气

挪威南部大气中 α -HCH, γ -HCH 在 1991~1995 之间的平均浓度分别为 66, 48 pg/m^3 , 其中 α -HCH 在 5 年内下降了 50%, 而 γ -HCH 的浓度并没有这种下降趋势, 但它对温度的变化更为敏感^[31]. 这主

要是由于工业 HCH 早已在发达国家禁用, 而林丹 (>99% γ -HCH) 还在使用, 因此 α -HCH 的浓度主要由背景大气的流入所控制, 而 γ -HCH 则是受温度驱使从地表蒸发的影响^[32]. 在没有施过农药的奥地利森林土壤中, 有机氯农药残留主要来自远距离的大气传输, α -HCH、 γ -HCH 和 HCB 都富集在森林土壤的最表层(腐殖质层), 5~10cm 矿质土壤层中的农药已在检测限以下. 尽管 β -HCH 比 HCB 水溶性大、 K_{ow} 值低, 但它却更易富集在土壤中, 这可能与过去几十年农药的排放方式有关^[33]. 研究者还比较了表层土壤和挪威云杉针叶中有机氯农药的含量与农药物化性质的关系, 结果表明, 蒸气压较低, 正辛醇-水分配系数 (K_{ow})、正辛醇-空气分配系数 (K_{oa}), K_{oc} 较高的半挥发性有机物, 比较容易积累在表层土中, 反之, 则比较容易积累在云杉针叶中^[33].

对于手性有机氯农药, 对映体比 R_E (enantiomeric ratio) 是研究它们在土壤-大气、水体-大气之间的迁移过程、区分污染源和生物降解的灵敏指标^[34]. 大气中微生物降解过程, 光解和受 OH 自由基的攻击是很少没有手性选择性的. 1996、1997 及 1998 年 Pennsylvania, Ohio, Indiana, Illinois 和 Missouri 农业土壤上大气中有机氯农药的浓度随着高度的增加而降低, 而手性农药的对映体分数 (F_E) 却不变, 与土壤的 F_E 值相近, 说明土壤是附近大气的主要污染源^[35]. 1994 年 8 月~1995 年 9 月 Great Lakes 上空不同采样点之间大气样品的浓度差异很小, 但顺式氯丹的 R_E 为 1.05, 接近外消旋体, 而反式氯丹的 R_E 为 0.88, 表明两种异构体在环境中有不同的降解过程. 环氧七氯的 R_E 为 1.99, 可能是七氯的酶催化降解引起的^[36].

3 有机氯农药在食物链中的迁移

3.1 水生生态系统

水生生物对污染物的积累是一个复杂的物理、化学和生物的过程, 影响污染物的暴露浓度、生物有效性和生物体的生理状态. 暴露浓度随时间和空间而变化, 且有的在检测限以下. 为此而发展了不少采样方法, 半透膜装置 (semipermeable membrane devices, SPMDs) 是一个比较有应用前景的设备. Hofelt 等^[37]用改进的 SPMDs 和蚌对水中有机氯农药进行采集, $\lg K_{ow}$ 和 $\lg B_{AF}$ (在蚌中的积累系数)

以及 $\lg K_{ow}$ 和 $\lg A_F$ (在 SPMDs 中的积累系数) 有显著的相关性 ($p < 0.01$), $\lg B_{AF} = 1.1162 \times \lg K_{ow} - 0.3896$ (蚌), $\lg A_F = 0.8771 \times \lg K_{ow} + 0.7748$ (SPMDs). 对 SPMDs 积累的进一步研究发现, SPMD 的吸收速率和平衡状态可以通过改变膜的厚度、表面积和脂基质的体积来控制. Granmo 等^[38] 比较了 SPMDs、沉积物和蚌类中的农药残留, 并结合分配系数来计算水中的浓度, 从而监测疏水性污染物环境负荷的短期改变. 水体中的 OCPs 浓度随季节而变化, 水生动植物体内有机氯农药的积累也呈季节性变化^[39]. 稳定性同位素 ^{15}N 已被用来研究 POPs 在水生食物链中的转化, $\delta^{15}N = [({}^{15}N/{}^{14}N)_s / ({}^{15}N/{}^{14}N)_a - 1] \times 1000$, $\delta^{15}N$ 通常随食物链中营养级的升高而增加^[40].

3.2 陆生生物生态系统

K_{ow} 常用来研究疏水性有机物在水体中的生物积累, 对于陆生动物, K_{oa} 比 K_{ow} 更具有重要意义. 因为在水中, 生物积累作用与该物质在胃肠道中被吸收和在水中消除的速率有关, 而在陆地上则与在空气中的消失速率有关. Kelly 等^[41] 对有机氯农药在地衣-北美驯鹿-狼食物链中的积累研究发现, β -HCH 的逸度随着每个营养级而增加, 具有积累作用, α -HCH 没有明显的积累或稀释作用, γ -HCH 则可能被代谢转化而稀释. p, p' -DDT 在地衣中的浓度大于其他 DDT 类化合物, 在北美驯鹿中的逸度远远低于地衣, 表明被北美驯鹿代谢, 相反, p, p' -DDE 不易被代谢, 在北美驯鹿的逸度大于地衣. 狼可以代谢 p, p' -DDT, p, p' -DDE, 而没有发现放大现象. 除了北极熊, 能代谢 p, p' -DDE 的鸟类和哺乳动物并不常见. 肠胃吸收效率和脂-空气消失率分别与 K_{ow} 和 K_{oa} 有关, 是 POPs 在这些动物中生物放大的两个重要参数. 当然, 有机化合物在陆地食物链中的积累程度不仅与物化性质 (如: K_{ow} 和 K_{oa}) 有关, 还依赖于生理学、时间、食物链的特征以及每个营养转化中食肉动物-被食者之间的相互作用.

老化土壤的 DDT, DDE, DDD 和狄氏剂对蚯蚓的生物有效性明显下降, 尽管如此, 老化 49 年后的土壤还是有部分有机氯农药被蚯蚓吸收, 该结果对研究这些污染物的暴露和风险评价具有重要意义^[42].

4 手性有机氯农药的环境选择性行为

对映体 (光学异构体) 具有完全相同的物化性质、以及环境迁移过程 (淋溶、挥发和大气沉降) 和非生物降解过程 (水解和光解), 但微生物以及高等生物的酶对手性物质具有选择性. 化学过程产生的是每个手性化合物各占约 50% 的混合物 (外消旋体), 由于生物转化的选择性导致对映体的富集, 选择性富集作用源自于某种对映体不符合酶或受体的结构要求或对映体与活性作用点耦合时引起的化学性质不同. 单一对映体的富集作用对化学物质的归宿及其动力学过程和毒理分支的研究具有重要意义^[43]. 对映体比可以对污染物在食物链中的营养转化提供一定信息, 用作环境样品手性特征的标准描述符, 而 Harner 等^[44] 认为采用对映体分数将优于 R_E .

$$R_E = A_+ / A_-$$

$$F_E = A_+ / (A_+ + A_-) = R_E / (R_E + 1)$$

A_+ , A_- 分别表示 (+) (-) 对映体的峰面积, 假定具有相同的分子响应系数. 对于外消旋体, $R_E = 1.0$, 其数值范围可以从 0 到无穷大, 而 F_E 从 0 到 1, 0.5 则表示外消旋体.

4.1 手性有机氯农药的选择性积累

α -HCH 在日本太平洋海岸的海豹和 Great Lakes 的鸕鹚体内的选择性积累研究表明, 1986 年海豹脂肪组织中 R_E 为 1.58, 高于其他非生命和低营养级物种. Michigan 湖中鸕鹚的 R_E (1.26) 比 Superior 湖的鸕鹚 R_E (1.01) 高 ($P = 0.002$). 摄食习惯和栖息地的生态因素、特定物种代谢和转化过程的生物因素影响高营养级动物的 R_E , 而年龄和性别没有明显的影响作用^[45]. 北极海洋环境有限的生物多样性使得北极的食物链比较简单, 北极熊的食物链主要是: 鳕-环斑海豹-北极熊. (+) α -HCH 在鳕、环斑海豹皮下脂肪和肝脏、北极熊脂肪和肝脏的 F_E 值分别为: 0.48, 0.52, 0.63, 0.69 和 0.77^[46]. Moisey 等^[43] 发现, F_E 能较好地表示生物转化 α -HCH 的能力, (+) α -HCH 的 F_E 值和 β -HCH 在总 HCH 所占的比例呈显著的线性关系.

4.2 手性有机氯农药的选择性降解

尽管 α -HCH 在热带的降解速率比极地快得多,

微生物降解仍是北冰洋中 α -HCH 消除的重要途径^[47]. Amitud 湖流域大约有 7% 的 α -HCH 被微生物选择性降解, 而且, 凡是影响微生物活性的因素如: 温度、营养的可利用性以及和基质接触的时间都会对 R_E 值产生影响, 统计分析发现, R_E 与水温、电导、 Mg^{2+} 及酸碱度呈负相关 ($p < 0.05$)^[48].

手性有机氯农药还包括反式-氯丹、顺式-氯丹、七氯、MC5、o,p'-DDT、以及工业毒杀芬的一些组分. Alabama 32 个农业和 3 个墓地土壤有机氯农药的对映体分数与美国和加拿大的其他土壤相似, (+)-反式氯丹和(-)-顺式氯丹被优先降解, (+)环氧七氯和(+)氧化氯丹在绝大多数的土样中表现为富集, α -HCH 则接近于外消旋体^[49]. 在美国中北部的 16 个土样中, 各有三分之一的土样分别表现为(-) o,p'-DDT、(+), o,p'-DDT 富集和外消旋体, 微生物群落的不同是 o,p'-DDT 对映体优先降解变异的可能原因^[50]. 英国洛桑实验站的长期农业试验土壤中有机氯农药的研究发现, 土壤微生物对氯丹顺反异构体的降解具有选择性, 但 F_E 随时间变化并不显著, 污泥的加入没有明显改变微生物群落对映体的选择性^[51]. Lewis 等^[52]认为微生物对映体选择性受微生物种群的活性和酶的诱导作用所控制, 环境的改变可以激活相应土壤微生物的基因型, 从而引起对映体选择性的改变.

5 有机氯农药在环境中的修复研究

人们通常用活性炭吸附或合成树脂进行离子交换来除去水中痕量污染物, 但费用较高. Brás 等^[53]用松树皮吸附水中的有机氯农药取得了良好的效果, 平均可以除去水溶液中 97% 的艾氏剂、狄氏剂、七氯、异狄氏剂和 DDTs. 这些化合物在松树皮和水中的分配与 K_{ow} 相关, 其中林丹的 K_{ow} 最低, 松树皮对它的吸附也最少.

HCHs 异构体氯原子的空间位置决定了它们的热稳定性 ($\beta > \delta > \alpha > \gamma$) 和生物转化速率 ($\gamma > \alpha > \delta > \beta$). 用准一级动力学 ($C = C_0 \times e^{-kt}$) 研究 HCH 在污水污泥中的降解, 降解速率常数 k 值 γ -HCH $>$ (+)- α -HCH $>$ (-)- α -HCH $>$ δ -HCH $>$ β -HCH. 有趣的是, $\lg k$ 和轴上的氯原子数 n 呈线性关系 ($r = 0.89$, $p = 0.05$), 其中, (+)- α -HCH 在回归线之上, (-)- α -HCH 在回归线之下^[54]. 最近研究发现, 以甲醇、挥发性脂肪酸或蔗糖为培养基, 产甲烷的颗粒状污泥能把土壤中的 β -HCH (经

中间产物 TeCCH) 转化为苯和氯苯, 30℃ 时的转化速率为 $0.37 \sim 0.46 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 经高压灭菌的污泥则没有这种能力. 尽管降解 β -HCH 的具体微生物种类还不清楚, 研究者认为, 高的生物量、低的氧化还原电位以及硫化物的存在是促进 β -HCH 完全降解为苯和氯苯的可能原因, 但土壤的氧化还原条件、给电子剂的加入对微生物转化的作用机理还有待进一步研究^[55].

DDT 可以在环境中缓慢降解为更加稳定、毒性更大的 DDE, 一直以来人们认为 DDE 已不能被微生物降解. 但是, 1998 年 Hay 等^[56]发现了生长在联苯上的菌种 *Pseudomonas acidovorans* M3GY 可以降解 DDE; 同年, Quensen 等^[57]也发现海洋沉积物中 DDE 能被微生物降解为 DDMU. 并对硫酸盐、碳源、采样点、沉积物的深度以及温度的影响作了进一步的研究^[58]. 这些令人瞩目的发现为土壤或沉积物的修复提供了思路.

6 结语

尽管近十年来大量文献报道了对有机氯农药的研究, 但对它们在全球和多介质环境之间的迁移过程、特别是生物积累作用以及毒理的了解还是非常有限. 随着被各国禁用, 它们在环境中的迁移是否会达到某种相对平衡? 手性农药的研究也是当今的热点, 是分析在环境中迁移、区分污染源和生物降解的一条途径. 而最终我们更关心的是污染环境的原位修复, 重新找回纯净和谐的世界, 并从中汲取教训.

参 考 文 献

- 1 徐晓白. 有毒化学品安全性评价. CCAST-WL Workshop Series, Vol 134. 北京: 中国高等科学技术中心, 2001
- 2 Alegria H A, et al. Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1953
- 3 Wania F, et al. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in Polar Regions. Ambio, 1993, 22: 10
- 4 Brubaker W W Jr, et al. OH reaction kinetics of gas-phase α - and β -hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene. Environ Sci Technol, 1998, 32: 766
- 5 Scheringer M, et al. Investigation of the cold condensation of persistent organic pollutants with a global multimedia fate model. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1842
- 6 安凤春, 等. 持久性有机氯农药在加拿大北极地区的分布. 科学通报, 1996, 22: 2111
- 7 Blais J M, et al. Accumulation of persistent organochlorine com-

- pounds in mountains of western Canada. *Nature*, 1998, 395: 585
- 8 Fu S, et al. Organochlorine pesticides residue in soils from Tibet, China. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2001, 66: 171
- 9 Grimalt J O, et al. Selective trapping of organochlorine compounds in mountain lakes of temperate areas. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2690
- 10 Simonich S L, et al. Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science*, 1995, 269: 1851
- 11 Calamari D, et al. Chlorinated hydrocarbons in pine needles in Europe: Fingerprint for the past and recent use. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 429
- 12 Calamari D, et al. Relationship between chlorinated hydrocarbons in vegetation and socioeconomic indices on a global scale. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 2267
- 13 Simonich S L, et al. Relationships between socioeconomic indicators and concentrations of organochlorine pesticides in tree bark. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 999
- 14 Dachs J, et al. Oceanic biogeochemical controls on global dynamics of persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 4229
- 15 Erickson B E, et al. Sinking carbon plays important role in POPs' distribution. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 402A
- 16 Cortes D R, et al. Evidence of current pesticide uses from temporal and Clausius-Claperon plots: A case study from the integrated atmospheric deposition network. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 2145
- 17 Cortes D R, et al. Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the great lakes. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 1920
- 18 McConnell L L, et al. Gas exchange of hexachlorocyclohexane in the great lakes. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 1304
- 19 Ridal J J, et al. Seasonality of air-water fluxes of hexachlorocyclohexanes in lake Ontario. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 852
- 20 Walker K, et al. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 4373
- 21 Van Meter P C, et al. Historical trends in organochlorine compounds in river basins identified using sediment cores from reservoirs. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 2339
- 22 Barra R, et al. First report on chlorinated pesticide deposition in a sediment core from a small lake in central Chile. *Chemosphere*, 2001, 45: 749
- 23 Xu S, et al. Persistent pollutants in sediments of the Yangtze River. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2000, 64: 176
- 24 马梅, 等. 官厅水库和永定河沉积物中多氯联苯和有机氯农药的污染. *环境化学*, 2001, 20: 238
- 25 袁东星, 等. 厦门西港及闽江口表层沉积物中多环芳烃和有机氯污染物的含量及分布. *环境科学学报*, 2001, 21: 107
- 26 张秀芳, 等. 辽河中下游水体中多氯有机物的残留调查. *中国环境科学*, 2000, 20: 31
- 27 Ribes A, et al. Temperature and organic matter dependence of the distribution of organochlorine compounds in mountain soils from the subtropical Atlantic (Teide, Tenerife island). *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 821
- 28 Ding J Y, et al. Transport of organochlorine pesticides in soil columns enhanced by dissolved organic carbon. *Water Science Technology*, 1997, 35: 139
- 29 Zhang G, et al. Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River delta, south China. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 3671
- 30 Ashya T K, et al. Leaching of hexachlorocyclohexane isomers in a flooded field unplanted or planted to rice. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 81: 305
- 31 Haugen J E, et al. Hexachlorocyclohexane in air in southern Norway. Temporal variation, source allocation, and temperature dependence. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 217
- 32 Wania F, et al. Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 1013
- 33 Weiss P. Vegetation/soil distribution of semivolatile organic compounds in relation to their physicochemical properties. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 1707
- 34 Bidleman T F, et al. R L. Using enantiomers to trace pesticide emission. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 206A
- 35 Leone A D, et al. Emission of chiral organochlorine pesticides from agricultural soils in the cornbelt region of the US. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4592
- 36 Ulrich E M, et al. Enantiomeric ratios of chlordane-related compounds in air near the great lakes. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 1870
- 37 Hofelt C S, et al. Accumulation of organochlorine pesticides and PCBs by semipermeable membrane devices and *Mytilus edulis* in New Bedford harbor. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 154
- 38 Granmo A, et al. Temporal trend of organochlorine marine pollution indicated by concentrations in mussels, semipermeable membrane devices, and sediment. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 3323
- 39 Hargrave B T, et al. Seasonality in bioaccumulation of organochlorines in lower trophic level Arctic marine biota. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 980
- 40 Kidd K A, et al. High concentrations of toxaphene in fishes from a subarctic lake. *Science*, 1995, 269: 240
- 41 Kelly B C, et al. Bioaccumulation of persistent organic pollutants in lichen-caribou-wolf food chains of Canada's central and western arctic. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 325
- 42 Morrison D E, et al. Bioavailability to earthworms of aged DDT, DDE, DDD, and Dieldrin in soil. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 709
- 43 Moisey J, et al. Hexachlorocyclohexane (HCH) isomers and chiral signatures of α -HCH in the arctic marine food web of the northwater polynya. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 1920
- 44 Harner T, et al. Enantiomer fractions are preferred to enantiomer ratios for describing chiral signatures in environmental analysis. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 218
- 45 Wiberg K, et al. The enantioselective bioaccumulation of chiral chlordane and α -HCH contaminants in the polar bear food chain. En-

- viron Sci Technol, 2000, 34: 2668
- 46 Iwata H, et al. Enantioselective accumulation of α -hexachlorocyclohexane in northern fur seals and double-crested cormorants: Effects of biological and ecological factors in the higher trophic levels. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2244
- 47 Harner T, et al. Removal of α - and γ -hexachlorocyclohexane and enantiomers of α -hexachlorocyclohexane in the eastern Arctic Ocean. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1157
- 48 Helm P A, et al. Degradation as a Loss mechanism in the fate of α -hexachlorocyclohexane in arctic watersheds. Environ Sci Technol, 2000, 34: 812
- 49 Wiberg K, et al. Chiral analysis of organochlorine pesticides in Alabama soils. Chemosphere, 2001, 45: 843
- 50 Aigner E J, et al. Concentrations and enantiomeric ratios of organochlorine pesticides in soils from the US Corn Belt. Environ Sci Technol, 1998, 32: 1162
- 51 Meijer S N, et al. Organochlorine pesticide residues in archived UK soil. Environ Sci Technol, 2001, 35: 1989
- 52 Lewis D L, et al. Influence of environmental changes on degradation of chiral pollutants in soils. Nature, 1999, 401, 6756: 898
- 53 Brás I P, et al. Organochlorine pesticides removal by pinus bark sorption. Environ Sci Technol, 1999, 33: 631
- 54 Buser H-R, et al. Isomer and enantioselective degradation of hexachlorocyclohexane isomer in sewage sludge under anaerobic condition. Environ Sci Technol, 1995, 29: 664
- 55 Van Eekert M H A, et al. Anaerobic transformation of β -hexachlorocyclohexane by methanogenic granular sludge and soil microflora. Environ Sci Technol, 1998, 32: 3299
- 56 Hay A G, et al. Cometabolism of 1, 1-dichloro-2, 2-bis (4-chlorophenyl) ethylene by *Pseudomonas acidovorans* M3GY grown on biphenyl. Appl Environ Microbiol, 1998, 64: 2141
- 57 Quensen III J F, et al. Reductive dechlorination of DDE to DDMU in marine sediment microcosms. Science, 1998, 280: 722
- 58 Quensen III J F, et al. Factors controlling the rate of DDE dechlorination to DDMU in Palos Verdes margin sediments under anaerobic conditions. Environ Sci Technol, 2001, 35: 286



国家自然科学基金研究专著
《现代执行器技术》孙宝元 等 编著
吉林大学出版社 定价：40.00 元

本书是在作者及其同事多年从事传感器与执行器科研与教学的基础上，并引进国内外的执行器的最新研究成果，对现代执行器的原理、设计、制作以及应用等作了较全面而系统的阐述与介绍。全书共两篇 12 章。第一篇介绍现代执行器的基本原理和基本规律；第二篇为典型现代执行器各论，重点介绍压电、超声波、磁致伸缩、形状记忆合金、仿生、微机器人等现代执行器原理与设计。

本书既具有教科书的系统性，又具有工程技术书的实用性。可供从事机械制造及自动化、机械电子工程、自动控制、计量测试技术与仪器的高校教师、研究生、大学生以及工程技术人员等作为专业教材或参考书使用。