

食品质量与安全丛书

植源性食品污染源 溯源技术研究

魏益民 李 勇 郭波莉 著



7.7



科学出版社
www.sciencep.com

食品质量与安全丛书

植源性食品污染源 溯源技术研究

魏益民 李 勇 郭波莉 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是《食品质量与安全丛书》系列出版物之一,通过系统分析茶叶、水稻、蔬菜三种植源性食品中重金属含量、铅同位素丰度比值与其生长环境中可能的污染源(汽车尾气、工业燃煤、矿石等)、污染介质(大气、水、土壤等)中重金属含量、铅同位素丰度比值的关系,利用对应分析法对植源性食品铅污染程度和类型进行分类,并借鉴化学质量平衡受体模型基本原理,探讨利用铅同位素分析技术追溯植源性食品中铅污染源和污染途径的可行性,初步建立解析植源性食品中铅污染贡献率的计算方法和计算模型,为食品安全监管提供理论依据和技术手段。

本书可供从事食品安全研究的科研人员、负责食品安全监管的管理人员,以及高等院校食品科学与工程、食品质量与安全专业的本科生、研究生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

植源性食品污染源溯源技术研究/魏益民,李勇,郭波莉著. —北京:科学出版社,2010

(食品质量与安全丛书)

ISBN 978-7-03-026615-6

I. ①植… II. ①魏…②李…③郭… III. ①食品污染-铅-污染源-研究

IV. ①TS207.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第017472号

责任编辑:莫结胜 沈晓晶/责任校对:鲁素

责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年2月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010年2月第一次印刷 印张:8 1/2 插页:1

印数:1—1 500 字数:167 000

定价:42.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

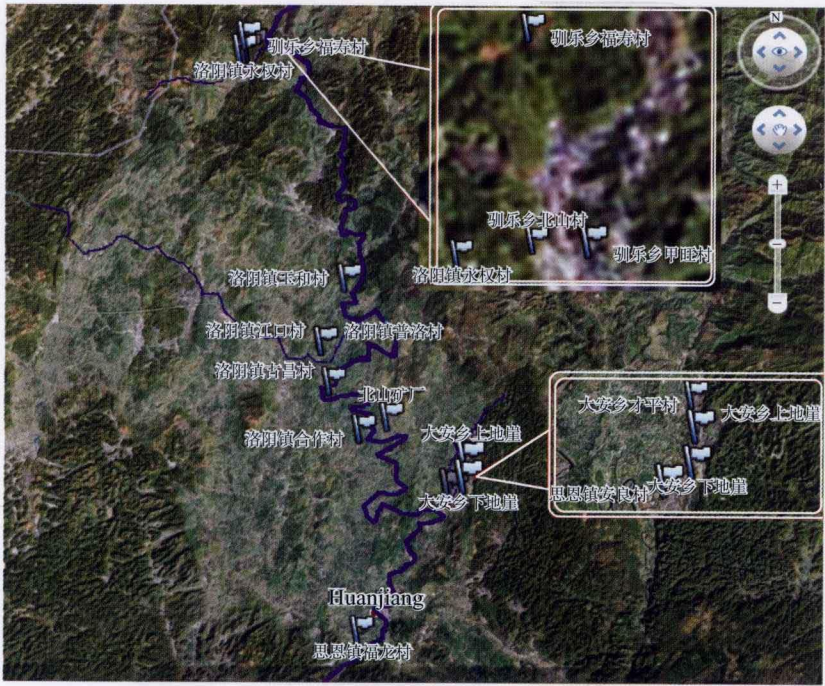


图 3.1 环江流域采样点卫星地图

Fig.3.1 The map of sampling points in Huanjiang river area
2007-03-12. <http://earth.google.com/>

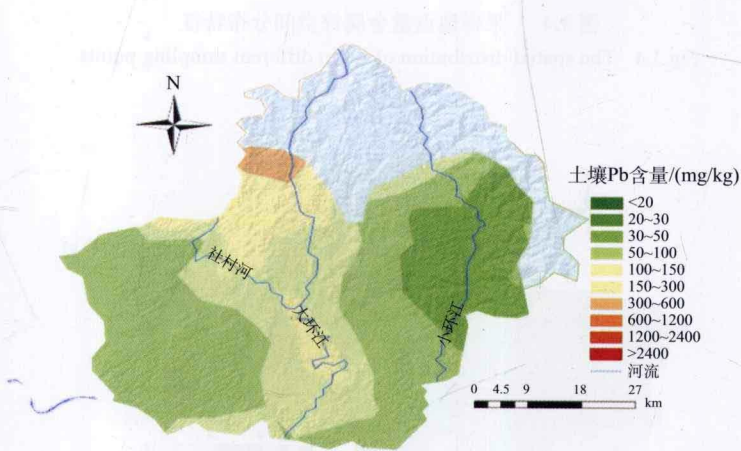


图 3.2 采样地点重金属铅空间分布特征

Fig.3.2 The spatial distribution of Pb in different sampling points

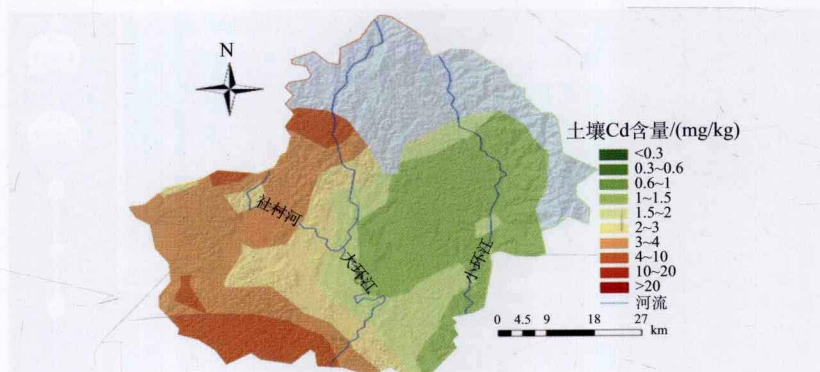


图 3.3 采样地点重金属镉空间分布特征

Fig.3.3 The spatial distribution of Cd in different sampling points

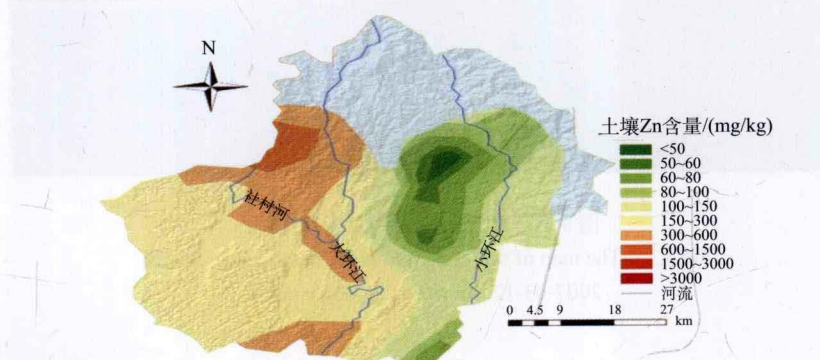


图 3.4 采样地点重金属锌空间分布特征

Fig.3.4 The spatial distribution of Zn in different sampling points

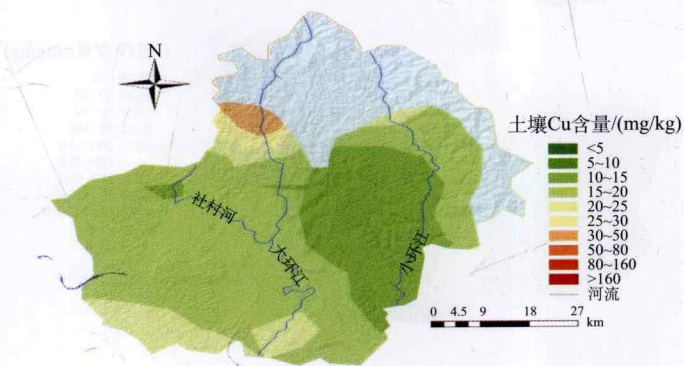


图 3.5 采样地点重金属铜空间分布特征

Fig.3.5 The spatial distribution of Cu in different sampling points

序

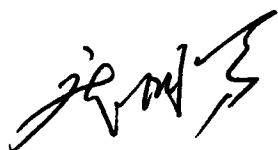
食品的污染物包括生物类、化学类和物理类污染物。在食品的化学类污染物中,重金属污染物是常见的一组污染物,包括铅、镉、铬、汞、砷等。这些重金属污染物绝大多数与环境污染有关,它们首先造成环境中的生物暴露在较高的剂量下,人类摄入被污染的生物性食品就会影响或危害人类健康。在部分环境治理和环境执法欠佳的地区,在部分因工业污染的河流流域,在部分矿区或冶炼企业周边,都存在一定程度的重金属暴露或污染。有关铅、镉含量超标,或造成区域污染,或已酿成“食品安全事件”的报道不断见诸于媒体。这些应引起环境科学、食品科学工作者,以及环境、工业和食品执法部门的高度重视。

植源性食品污染物溯源是分析和探索食品污染的源头、途径、程度的科学研究活动,或对污染事件调查、取证,或探讨环境问题责任的过程。《植源性食品污染源溯源技术研究》以植源性食品,特别是与重金属铅有关的浙江茶叶、广西环江流域水稻、河北某地铅暴露矿区的蔬菜为对象,分析了茶叶、水稻和蔬菜的铅含量,研究生长环境因素对其的影响,初步分析植源性食品铅污染的来源;利用铅同位素指纹分析技术,分析植源性食品和可能的铅污染源同位素丰度特征,研究其相互关系;通过受体解析分析方法,建立计算不同铅污染源贡献率的数学模型,计算具有典型特征植源性食品铅来源的贡献率。通过分析和讨论,完善贡献率计算模型,提出建立铅污染物溯源的基本条件和思路;结合国际国内的研究现状,提出完善植源性食品铅污染溯源体系建设的基础性工作。

作者系统地研究同位素技术在植源性食品污染溯源,特别是铅污染溯源方面应用的可行性与潜在能力,拓展植源性食品铅污染溯源的方法。其结果证明,利用铅的同位素指纹技术,结合对应分析法、因子分析法,有助于对污染特征进行分类和有效信息提取,为植源性食品的铅污染监管、环境铅污染监管提供理论依据和监督手段。

《植源性食品污染源溯源技术研究》是《食品质量与安全丛书》系列出版物之一,是《牛肉产地溯源技术研究》的姊妹篇,是作者领导的团队科研实践的又一收获;体现了团队成员的分析能力、知识水平和工作效率,特别是团队成员的创新性思维和勇于实践的进取精神。

愿《植源性食品污染源溯源技术研究》的出版能促进食品安全、环境保护和人类健康事业的发展。



中国工程院院士 庞国芳

2009年9月8日

前 言

随着人口剧增和工业加速发展,人类社会所面临的环境污染也日益加重。无论是土壤污染物,还是水体和大气污染物,都含有重金属物质。这些重金属通过在生态环境和生物圈中迁移、转化和富集,已对环境和人类健康构成了严重的威胁。因此,重金属污染研究已成为国内外普遍关注的问题。分析已有的研究成果发现,以往的工作大多只局限于污染程度方面的研究,而污染来源方面的研究较少。因此,研究成果不能定量找出真正的污染源头,不能为有效控制或治理提供完整的科学依据。

铅是危害人体健康的主要重金属之一。铅进入人体后将人体的正常细胞产生危害,通过血液干扰神经细胞的正常工作,在血液中破坏血红素的生存和脑微血管的渗透性,特别是铅在大脑内蓄积,对人体的影响尤为严重。在大脑发育的早期,铅可导致大脑发育迟缓或不健全,最终影响人的智力。研究表明,中国有数以万计的儿童正在受到铅神经毒性作用的影响,儿童平均血铅水平比美国高出 $70\sim 80\mu\text{g/L}$ 。科学研究证明,血铅水平每上升 $100\mu\text{g/L}$,儿童智商(IQ)将降低 $6\sim 7$ 分(沈晓明,1997)。

环境和植源性食品铅污染源多样,污染途径复杂。汽油无铅化之前,铅的最大排放源是以含铅汽油作为动力的机动车辆所排放的尾气。另外,还有煤炭燃烧、矿山开采、冶炼铅的二次熔炼、含铅化合物及物品的精炼加工、石油工业及废物焚烧、地面扬尘等。各种不同来源的重金属随着人类活动进入土壤、大气、水,并通过植物的吸收、富集、转化进入食物链,危害人类的健康和生命。

在植源性食品中,和人类日常饮食息息相关的蔬菜、粮食、茶叶的铅污染最为大家所关注。

茶叶饮品是消费量仅次于水的一种饮料,整个世界的饮茶人数超过20亿。中国是世界上仅次于印度的第二大产茶国,世界上最大的茶叶出口国。据浙江省食品质量检测站检测报告,龙井茶中的铅含量1996年为 0.63mg/kg ,1997年为 0.74mg/kg ,1998年为 0.87mg/kg ,1999年为 2.11mg/kg ,说明龙井茶的铅含量有逐年上升的趋势。

蔬菜是人们生活中必不可少的食物,也是十分重要的经济作物。随着现代工业的发展,环境污染加剧,工业“三废”和城市生活废弃物的排放及含重金属的农药、化肥的不合理使用,大大加重了土壤、水体和蔬菜重金属污染的风险。2004年,全国几个主要城市蔬菜重金属污染情况调查显示:福州蔬菜59份,铅含量平均为 1.017mg/kg ;杭州蔬菜85份,铅含量平均为 0.552mg/kg ;西安蔬

菜样品 50 份, 铅含量平均为 0.395mg/kg; 乌鲁木齐蔬菜 40 份, 铅含量平均为 0.405mg/kg。这些城市蔬菜铅含量均超过国家无公害蔬菜铅含量标准值 0.2mg/kg (刘景红和陈玉成, 2004), 说明我国部分地区蔬菜铅污染形势十分严峻。

稻米是中国人民的主要粮食之一, 占农作物播种面积的 19.18%, 全国 60% 以上的人口以稻米为主食。但稻米的质量安全不容乐观。据 2002 年农业部稻米及制品质量监督检验测试中心测定, 对照《无公害食品——大米》标准 (NY 5115—2002), 市场上供应的稻谷、大米中重金属含量达标率分别为 57.4% 和 79.3%, 主要是 Pb、Cd 等含量超标 (章力健等, 2005)。

中国加入世界贸易组织后, 各进口国对我国食用农产品出口的“绿色壁垒”不断增多, 对食用农产品的卫生指标要求也愈加苛刻。国际上在农药残留、重金属和有害微生物含量方面实行严格的标准, 致使中国食用农产品出口阻力增加, 尤其是茶叶和蔬菜的铅污染, 直接关系到中国食用农产品产业的发展前景。当前, 中国蔬菜、水稻、茶叶铅含量超标问题已经成为继农药残留之后, 又一值得认真面对和研究的课题。所以, 必须重视中国食用农产品的铅污染问题, 摸清铅污染的来源, 并据此提出铅污染的相关防治措施。

铅污染来源解析的研究对象主要集中在大气颗粒物和土壤上, 而针对蔬菜、茶叶、水稻等食用农产品中铅污染的应用研究较少。主要原因有以下几点:

第一, 从时间上看, 植物铅污染滞后于大气和土壤。最初与铅污染关系最为密切的研究对象是大气、土壤, 从事示踪铅污染来源的技术主要也掌握在从事大气和土壤的研究人员手中。

第二, 农产品相对于大气和土壤是个复杂的、多元的铅污染受体, 其生长过程存在铅吸收和铅代谢。

第三, 对植物产生铅污染的土壤和大气只是铅污染途径的一个载体, 而并非污染源头。

第四, 在植源性食品的加工过程中, 也会出现铅污染, 这无疑增大了追溯铅污染源的难度。

相对于大气颗粒物和土壤的铅污染, 植源性食品铅污染是关系人类健康最直接的因素, 因此, 研究植源性食品中铅的来源显得十分迫切。

目前解决植物铅污染的一个有效途径是对植物生长土壤进行生物修复, 降低土壤铅含量, 从而减少和控制植物体内的铅含量。但是, 土壤铅通过生物修复而减少的速度小于外界铅进入土壤的速度, 就会导致土壤中铅含量不断增加。同时, 这种“西医疗法”也不能确定具体铅污染的来源, 所以, 不能提出根本的治理措施。因此, 要真正彻底解决茶叶、蔬菜和水稻的铅污染问题, 必须清楚铅污染的来源和传输途径。只有控制铅污染源, 切断其传输途径, 再结合土壤的生物修复技术, 采用“中西医结合疗法”, 才能“治标治本”, 彻底解决植物铅的污染问题。

铅同位素指纹分析技术是适用铅污染溯源的有效方法之一。由于自然界中铅同位素几乎不发生分馏，组成只与源区的铅同位素组成特征有关，与重金属的迁移行为和轨迹没有关系，基于这一特点，铅同位素技术可以判别土壤、大气和水体中铅与相关重金属污染来源，尤其在区别汽车尾气铅污染和工业铅污染等方面发挥了巨大的作用。地球化学家们也一致认为，确定地球各区域原环境背景值时，在判别人为环境污染源和污染程度方面，只有同位素证据才能给出定量的指标。

本研究针对中国蔬菜、水稻和茶叶的铅污染现状，研究利用铅同位素指纹技术追溯植源性食品铅污染来源的可行性，并尝试建立计算污染源贡献率的分析模型；提出建立铅污染源追溯体系的基本条件，缩短追溯响应时间的方法；为建立一个长久、快速、适用性广的铅污染物溯源体系提供科学的理论支撑。

魏益民

2009年7月6日于北京

目 录

序

前言

第1章 食品污染源溯源技术概述	1
1.1 食品污染物溯源技术研究现状	1
1.1.1 污染源解析技术概念、方法及原理	1
1.1.2 污染源解析技术应用现状	2
1.2 茶叶、蔬菜、水稻重金属铅污染现状分析	4
1.2.1 茶叶重金属铅污染现状分析	4
1.2.2 蔬菜重金属铅污染现状分析	5
1.2.3 水稻重金属污染现状分析	6
1.3 多介质环境中植源性食品重金属铅污染来源分析	6
1.3.1 茶叶铅污染来源分析	7
1.3.2 蔬菜、水稻重金属铅污染来源及途径	10
1.4 铅同位素溯源技术原理及研究进展	10
1.4.1 同位素溯源技术原理	10
1.4.2 同位素溯源技术国内外研究现状	12
1.4.3 同位素技术在植物-土壤体系中的研究进展	14
第2章 茶叶铅污染溯源技术研究	16
2.1 区域地质背景和样品的采集与加工	16
2.1.1 西湖龙井茶产区地质背景	16
2.1.2 祁门红茶产区地质背景	18
2.2 样品采集及处理	19
2.2.1 茶园土壤样品的采集和分析样品制备	19
2.2.2 茶叶样品的采集和分析样品制备	20
2.2.3 茶叶铅污染源样品采集和分析样品制备	21
2.3 样品分析条件和实验方法	21
2.3.1 仪器和试剂	21
2.3.2 铅同位素分析检测	22
2.3.3 重金属含量分析检测	27
2.4 结果与分析	27
2.4.1 茶叶铅含量分析	27

2.4.2	茶园土壤铅含量分析	29
2.4.3	影响茶园土壤铅含量因素分析	32
2.4.4	影响茶叶铅含量的因素分析	35
2.4.5	茶园土壤同位素特征分析	39
2.4.6	茶叶铅同位素特征分析	43
2.4.7	茶叶铅可能来源的同位素特征分析	45
2.4.8	茶叶铅来源分析及其污染源贡献率计算方法	47
2.4.9	茶叶产地溯源及铅污染源体系建立的必要条件	49
2.5	讨论	49
2.5.1	西湖龙井茶叶及土壤铅含量变化	49
2.5.2	茶叶铅污染途径分析	50
2.5.3	基于铅同位素特征判别铅污染来源	50
2.5.4	基于铅同位素特征判别茶叶产地来源	51
2.6	小结	51
第3章	环江流域矿区水稻铅污染溯源技术研究	53
3.1	环江流域环境地质背景	53
3.2	采样地点	54
3.3	材料与方法	56
3.3.1	试验材料	56
3.3.2	样品重金属含量分析方法	56
3.3.3	样品铅同位素特征含量分析方法	56
3.3.4	数据处理方法	56
3.4	结果与分析	57
3.4.1	种植环境及水稻重金属含量	57
3.4.2	种植环境及水稻同位素特征	66
3.4.3	环江流域矿山污染源重金属含量及铅同位素特征	71
3.4.4	水稻重金属污染来源途径分析	71
3.4.5	铅污染源对水稻铅污染贡献率的计算	76
3.5	讨论与小结	79
第4章	河北某矿区蔬菜铅污染溯源技术研究	80
4.1	事件背景及采样点分布	80
4.1.1	事件背景	80
4.1.2	地点及采样点分布	81
4.2	样品采集及处理	81
4.2.1	土壤样品的采集和分析样品制备	81
4.2.2	饮用水及环境水样品采集和分析样品制备 (GB/T 5750—2006)	82

4.2.3 蔬菜样品的采集与分析样品制备 (GB/T 8855—2008)	83
4.3 样品分析条件和试验方法	83
4.3.1 重金属含量分析方法	83
4.3.2 铅同位素分析方法	84
4.4 结果与分析	86
4.4.1 蔬菜重金属污染情况分析	86
4.4.2 土壤重金属污染程度分析	88
4.4.3 饮用水及灌溉用水的重金属污染分析	90
4.4.4 样品重金属含量与同位素特征分析	90
4.4.5 蔬菜中铅污染源贡献率分析	101
4.5 讨论与小结	104
4.5.1 从蔬菜铅富集系数对铅污染源的分析	104
4.5.2 从二元方程的计算结果对污染源进行推断	104
4.5.3 铅污染源及传输途径的分析	106
4.5.4 建议	106
第5章 讨论与结论	107
5.1 讨论	107
5.1.1 利用影响植源性食品铅含量因素判别铅污染来源的可行性	107
5.1.2 利用铅同位素指纹分析技术判别植源性食品铅污染来源的可行性	107
5.1.3 铅含量变化与铅同位素指纹特征结合判别污染物来源	108
5.1.4 污染源贡献率计算模型建立的条件和模型适用性	108
5.2 结论	110
参考文献	111
后记	118
作者简介	119
彩图	

第1章 食品污染源溯源技术概述

1.1 食品污染物溯源技术研究现状

1.1.1 污染源解析技术概念、方法及原理

污染源解析技术是一种对污染物来源进行定性或定量研究的一系列方法。污染源解析技术的发展始于以排放量为基础的扩散模型,在早期主要应用于大气颗粒物来源研究。研究人员主要依据污染源排放资料,用扩散模型来估算污染物的空间分布,进而判断各种污染源对所研究地点大气颗粒物浓度的贡献。扩散模型可以很好地建立起有组织排放的烟尘源和工业粉尘源与大气环境质量之间的定量关系,从而为治理有组织排放源提供科学依据。但是扩散模型无法应用于源强难以确定的无组织开放源。为了很好地解决这一问题,人们逐渐把着眼点由排放源转移到了受体(即受污染源影响的某一局部大气环境)。大气颗粒物采样仪器和化学分析技术的发展,使我们能够在较短时间内获得受体大气颗粒物和排放源化学成分的大量资料,从而出现了一系列通过对受体和源样品的化学或显微分析确定各类污染源对受体贡献值的源解技术,相应的模型就叫做颗粒物的受体模型(杨红梅和路远发,2004)。受体模型不需要知道源强,不依赖于气象资料,能够很好地解决扩散模型难以解决的无组织开放源的贡献问题。因此,受体模型自20世纪70年代问世以后,得到了迅速的发展,主要的数学分析方法有:富集因子法(EF)、相关分析法、化学质量平衡法(CMB或CEB)、因子分析法(FA)等。在多种受体模型中,化学质量平衡受体模型原理简单易懂,可以定量地给出各类排放源的分担率,成为实际研究工作中研究最多、应用最广的受体模型(李先国等,2006)。

受体模型就是通过对大气颗粒物环境和源的样品的化学或显微分析来确定各类污染源对受体的贡献值的一系列源解析技术。受体模型一般适用于城区尺度,通过在源和受体处测量的颗粒物的化学物理特征,确定对受体有贡献的源和对受体的贡献值。受体模型不依赖于排放源的排放条件、气象、地形等数据,不用追踪颗粒物的迁移过程,避开了源模型计算遇到的困难。目前的研究方法主要分为以下三类:显微镜法、物理法、化学法。化学法的范畴比较广,均基于质量守恒的假设,是质量平衡分析的应用,即在某一采样点处测量到的大气颗粒物特征值是对颗粒物有贡献的各污染源相应特征值的线性叠加。化学法包括化学质量平衡法、多元受体模型、因子分析法、富集因子法等。

化学质量受体模型由两部分组成:一部分是用于表述每一个受体的化学浓

度，它们是对大量的源成分谱的一个线性求和；另一部分则是源的影响。CMB模型的假定条件包括：①在周围环境和源的采样过程中传播源的成分是不变的；②化学组分不能彼此起作用（如它们增加了线性关系）；③对受体有影响的所有的源已经被确定，并且已知它们的传播特性；④源的数量、种类少于或等于元素的数量；⑤源成分谱是线性的，且彼此独立；⑥不确定度的测量是随机的、无关联的，且呈标准正态分布。

因子分析（factor analysis, FA）是分析多个变量之间相互关系的一种统计方法，其目的在于用少量有代表性的因子来说明由多个变量所提供的信息，它是布利福德（Blifford）等在气溶胶研究中首先提出的。其基本原理是把一些具有复杂关系的变量或样品归结为数量较少的几个综合因子的一种多元统计方法。它有三个基本假定。①从源到采样点之间，污染物在途中保持质量守恒。这是一般受体模型的共同要求。②污染物中第 i 种元素是由 k 个污染源贡献的线性组合，这 k 个污染源之间是互不相关的。这是因子分析法的基础。③由各个污染源贡献的某元素的量（称为因子载荷）应有足够的差别，而且它在采样和分析期间变化不大。在气溶胶研究中，综合因子往往代表了气溶胶的来源。样品中每一元素的量是各类源贡献率的线性加和，且每类源的贡献都可以分成两个因子的乘积。

1.1.2 污染源解析技术应用现状

1. 环境大气总悬浮颗粒物来源解析

利用 CMB 模型对大气中总悬浮颗粒物（TSP）来源进行解析，可以确定排放源的种类和排放源的贡献，达到空气质量监测的目的。美国、日本等一些国家的研究人员在 20 世纪 70 年代就已用 CMB 法对芝加哥、华盛顿等许多城市 TSP 的来源做了大量的工作，为针对性地治理 TSP 作出了重要贡献。中国直到 80 年代后期，才开始进行 TSP 源解析的定量研究。一些城市已做了 TSP 的源解析工作，杭维琦和黄世鸿（2000）应用 CMB 模型对南京市城区 7 个环境监测点环境空气中的 TSP 进行了源解析，得出 4 类主要污染源对 TSP 的平均贡献率：建筑尘 39.8%，煤烟尘 25.7%，土壤尘 19.2%，冶炼尘 1.8%。该城区的地面扬尘源解析结果表明：地面扬尘与环境空气中 TSP 的构成相近。陈明华等（1997）应用 CMB 模型对上海市 9 个监测点的大气颗粒物进行源解析，得出对 TSP 贡献率较大的污染源为敞开源，建筑扬尘达 32.1%，土壤扬尘达 27.6%。但是，当纳入扬尘这类复合源计算时，由于其与建筑尘、烟煤尘这类单一源存在着严重的共线性，因此很难准确地解出各单一源对受体的贡献值。冯银厂等（2002）提出了二重源解析技术，较好地解决了这个问题。该源解析技术将扬尘这类复合源作为受体，建筑尘等单一源作为排放源进行二重解析，求出各单一源对扬尘的贡献

值,进而计算出各单一源以扬尘形式进入到受体中的贡献值,扣除这些贡献后可得到单一源的实际贡献值。郝明途等(2005)针对该技术在应用中的不足进行了进一步的改进,在计算扬尘的实际贡献值时,以扬尘代替与它共线性最弱的单一源进行源解析计算,然后反推出扬尘对受体的实际贡献值,减小了计算结果的误差。

2. PM₁₀ 与 PM_{2.5} 的源解析

通常把粒径在 10 μm 以下的颗粒物称为 PM₁₀,粒径在 2.5 μm 以下的称为 PM_{2.5}。PM₁₀ 与 PM_{2.5} 均为可吸入颗粒,并且 PM_{2.5} 可以直接进入人体的肺泡,它们通常含有许多对人体有害的物质,其中有机碳、无机碳及活性致癌物直接危害人体呼吸系统。因此,这两种颗粒的源解析研究工作是治理大气环境污染的重要内容。Samara 等(2003)利用 CMB 模型对 1997 年 6 月至 1998 年 6 月在希腊北部的 1 个工业城市中的 3 个采样点所得到 PM₁₀ 的组分数据进行源分析,结果表明,柴油汽车尾气排放是环境中 PM₁₀ 的主要来源,其次是工业油燃烧。杨圣杰等(2001)对北京市采暖期和非采暖期 2.5 μm 小颗粒进行了初步研究,采用多元素同时测定及 CMB 模型对其进行源解析,研究表明,汽车尾气排放为北京市主要污染源。

3. 稠环芳烃的来源解析

随着人们对稠环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)越来越关注,其在大气颗粒物中的源解析逐渐成为研究的热点(李静,2003;张志强,2005)。稠环芳烃化合物大多在城市上空中出现。城市大气中致癌 PAHs 比较典型的浓度水平为 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,有些特殊的大气和废气中 PAHs 含量更高,对人体危害极大,因此受到广泛关注。大气颗粒物中已确证有较大致癌性的 PAHs 化合物为苯并芘,多元环、难挥发性 PAHs 含量相对较高,并且主要集中于小颗粒物中,而粗粒子中的 PAHs 的含量很少。研究表明,可吸入颗粒物所含的 PAHs 约占颗粒物中 PAHs 总量的 95%,粒径小于 1.1 μm 的微小颗粒物所含的 PAHs 占总量的 60%~70%(杨旭曙,2002)。利用 CMB 模型进行 PAHs 源解析存在以下局限性:①缺少各排放源较完整可靠的成分谱;②PAHs 被排入大气后,易发生化学反应生成其他污染物,对源排放组分的受体浓度的分析会产生较大的误差。因此,如何解决这些问题成为当前大气中稠环芳烃源解析的热点(王帅杰和朱坦,2002)。为了利用 CMB 受体模型解析煤烟尘对环境空气中稠环芳烃的贡献率,朱先磊等(2001)测定了民用燃煤烟尘和工业燃煤烟尘中 13 种稠环芳烃的组成,对分析结果进行归一化后,确定了民用燃煤和工业燃煤稠环芳烃成分谱。Friedlander(1973)在假设有有机物(如 PAHs)均以同一速率降解的基础上,提出了模拟城市大气环境的连续搅动箱式反应模型(CSTR),并定义降

解因子 α 为受体浓度与经颗粒物质量标准化后的源浓度的比值。但是, 作为标识物的每一种 PAHs 有不同的反应常数, 不同的污染源排放的污染物有不同的反应时间和降解时间。因此, Cheng 等 (1993) 提出了 1 个新的模型, 将每种源以不同的边界和体积排放于不同的反应器中, 并且各污染源在各自的反应器中允许有不同的降解时间, 进而用降解因子 α 来校正 CMB 模型。另外, 他们还将归一化后的 PAHs 浓度作为各类型源的成分谱使用。但影响 PAHs 降解的因素较多, 降解因子对 CMB 模型计算的影响仍然需进行广泛、深入的研究。

4. 挥发性有机物的来源解析

国外研究表明, 城市上空对流层中臭氧过多的生成与大气中挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 有关。这些有机物质被氧化后生成的活性基团能够与氮的氧化物反应生成 NO_2 , 从而改变臭氧与氮的氧化物所形成的光化学平衡, 导致臭氧增加。已经证明 VOCs 还与城市中产生的光化学烟雾有关, 很多城市环境中存在的 VOCs 具有较强的毒性, 具有“三致”(致癌、致畸、致突变) 作用。如果要采取有效的手段来控制大气中 VOCs 的浓度, 就必须知道这些化合物的来源。因此, 这几年利用 CMB 模型对大气中的 VOCs 进行源解析的研究在国外成为热点。Watson 等 (2001a) 对美国 20 多个城市大气中 VOCs 源解析的结果表明: 汽车尾气和汽油的挥发对环境 VOCs 的贡献率达到 50% 或更高。Srivastava (2006) 对以柴油卡车、轻型轿车、加油站、汽车修理站、干洗店、天然气燃烧、下水道污泥和海洋源为排放源的孟买市区大气中 VOCs 进行了源解析, 结果表明加油站是主要的排放源, 其次是海洋, 并且除汽车以外的源都对大气环境中的苯有较大的贡献。由于 VOCs 在大气环境中易发生化学变化, 很难得到较为准确的源解析结果, 目前国内外在这方面还有待于深入研究。

1.2 茶叶、蔬菜、水稻重金属铅污染现状分析

1.2.1 茶叶重金属铅污染现状分析

近几年来, 人们对茶叶含铅的问题越来越关注。1989 年农业部“中茶杯”名茶评比参评茶样超标率仅 3.33%, 1999 年“中茶杯”名茶评比参评茶样超标率已达到 8.4% (陈宗懋和吴洵, 2000), 2003 年“中茶杯”名茶评比参评茶样超标率已达到 20.8%。浙江省食品质量监督检验站检测报告表明, 龙井茶铅含量 1996 年为 0.63mg/kg, 1997 年为 0.74mg/kg, 1998 年为 0.87mg/kg, 1999 年为 2.11mg/kg (金崇伟和郑绍建, 2004)。2003 年卫生部第七次食品卫生监督抽检结果显示, 抽检的市售茶叶 124 份中有 12 份不合格, 其中 11 份为“铅”项目不合格, 占不合格总数的 91.7%。比较分析近年来的检测结果, 茶叶中铅的