

摘要

大连地区处辽东半岛，三面环海，是我国苹果和海产品的主要产地，尽管我国从 1983 年开始禁用 HCHs，但是由于 HCHs 本身的环境持久性和蓄积性，至今仍然能在大气、水体和土壤中检测到 HCHs 的残留。HCHs 通过土壤的挥发排放到大气中，大气在风场的作用下输送到远处，并在水气界面发生物质交换，这就形成了 HCHs 在水体-大气-土壤之间的循环。大连特殊的地理位置，极易受到海陆风的影响，这就形成了大连地区特殊的 HCHs 的残留情况。大连地区的海陆风情况：在冬季，陆风远多于海风；在春、夏季，海风远多于陆风。春夏季节，海陆风发生的次数最多、频率最高，这是因为春夏季太阳辐射强，海陆间的温差大。

为了探究大连地区的 HCHs 的污染情况，进行从 2008 年 3 月到 2009 年 2 月的主动和被动大气监测。在监测期间，大气中 HCHs（气态和颗粒态）的季节性的平均浓度： α -HCH 为 61.77 pg/m^3 ， γ -HCH 为 106.53 pg/m^3 ， δ -HCH 为 28.06 pg/m^3 。在世界范围内，属于中等污染水平。大连市的气态 α -HCH 与气温存在极显著的相关性，结合分析风玫瑰图，大连市区的 α/γ 的比值为 0.6，其 HCHs 的污染可能来自大气长距离的运输，在别处使用林丹（主要是 γ -HCH）的区域输送到大连市区。

通过实验数据可以得出，大连地区各地的 HCHs 存在明显的季节性差异。本文还分析了大连地区大气中 α/γ -HCH 的比值，金州、长海、旅顺、普兰店、瓦房店和庄河的比值为 5.34、4.91、1.30、9.79、11.09、0.80。可以得出结论：金州和长海县大气中的污染源是工业品，旅顺和庄河大气中的污染源是大气中林丹的使用，而普兰店和瓦房店较高的比值，很有可能是通过大气长距离传输，通过海陆风从海上输入的。

关键词：HCHs，大气，气温，海陆风，大连地区

Abstract

Dalian areas are in the Liaodong Peninsula, surrounded by sea from three directions. Meanwhile, Dalian is also the significant apple and seafood production base of China, residues of HCH can still be detected in atmosphere, water and soil because of its persistent and accumulation in the environment, in spite of the fact that HCHs have been banned in China since 1983. HCH in soil distributes into the atmosphere by soil volatilization, travels to the remote areas under the function of wind field above ocean, and enters into the ocean by the exchange for substance in the interface of air-water, process mentioned above makes the circulation of air-water-soil. Dalian are vulnerable to the function of land-sea breeze considering its special geographical location, leading to the special distribution of HCHs. The situation of sea-land breeze of Dalian is that frequency of land wind is more than that of sea wind in winter, while the opposite situation in summer. Owing to the intense solar radiation and large temperature difference, high frequency of land-sea breeze appeared in summer.

From March of 2008 to February of 2009, the active and passive sampling were carried out in order to identify the concentration distribution in Dalian areas. During the monitoring period, seasonally average concentrations of HCHs (including gas phase and particle phase) was that α -HCH was 61.77 pg/m^3 , γ -HCH was 106.53 pg/m^3 and δ -HCH was 28.06 pg/m^3 , which belongs to the medium level compared with other cities in the world. It exists a significant correlation between α -HCH in gas phase and temperature. The ratio of α/γ -HCH in Dalian city is 0.6, with analyzing the wind rose diagram, the source of HCHs in Dalian is primarily from other areas using lindane (mainly γ -HCH) by atmospheric long range transport.

There is an obviously seasonal variation of concentrations of HCHs in atmosphere among Dalian areas. This thesis analyzed the ratio of α/γ -HCH in atmosphere in Dalian areas, the ratio of α/γ -HCH in Jinzhou, Changhai, Lvshun, Pulandian, Wafangdian and Zhuanghe is 5.34, 4.91, 1.30, 9.79, 11.09, 0.80, respectively. Conclusion was made that the source of HCHs in Jinzhou and Changhai was historical usage of technical HCH, the

source of HCHs in Lvshun and Zhuanghe was local usage of lindane, in addition, because of the especially high level of the ratio of α/γ -HCH in atmosphere in Pulandian and Wafangdian, the source of HCHs in Pulandian and Wafangdian was probably from the atmospheric long range transport by land-sea breeze.

Key words: HCHs; Atmosphere; Temperature; Land-Sea Breeze; Dalian Areas

引 言

我国从 1983 年禁用 HCHs 以来, 依然还能从大气、土壤和水体中检测到 HCHs 的污染, 为了进一步阐明 HCHs 在大连地区的污染情况, 进行了本文的研究。从 2008 年 3 月到 2009 年 2 月, 对大连市区以及大连地区进行大流量主动采样和被动采样。对采集到的 GFF 态和 PUF 态样本进行实验室分析, 并计算出它对环境的影响。

大连地区三面环海, 污染物的归趋受到温度和风场的影响较大, 本文利用采样期间大连地区的气象数据, 并用风玫瑰图对大连地区的风场情况进行分析, 再利用气团反向轨迹, 全面地对大连地区污染物的归趋路径进行调查研究。同时, 温度的变化也会影响风场状况, 还会影响 HCHs 的挥发和沉降状况。运用 Duncan 检验和 Pearson 相关性分析, 本文分别研究了温度和风场状况对 HCHs 污染的影响。

通过实验数据, 结合温度和风场状况, 逐一地对大连地区 HCH 各异构体 (主要是 α -HCH 和 γ -HCH) 的分布和归趋状况进行解释和分析, 结果表明, 大连地区仍然存在林丹的使用, 历史上使用的工业 HCH 的挥发和二次排放也加重了该地区 HCHs 的污染, 另外, 海陆风的作用也会将污染物从使用 HCHs 的地区通过长距离运输携带进入大连地区。

第1章 综述

1.1 有机氯农药

有机氯农药 (Organochlorine Pesticides 简称 OCPs) 是持久性有机污染物 (POPs) 中典型的一种, 在农业生产活动中所使用的 OCPs 是持久性有机污染物的重要来源。它是一种对环境构成严重危害的人工合成的广谱性杀虫剂, 主要分成两类: 一类是氯代苯及其衍生物, 包括滴滴涕、六六六等; 另一类是氯代环戊二烯类, 包括艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、氯丹等^[1]。1939年, Paul Muller 发现了有机氯农药具有杀虫的功效, 其在全世界范围的使用蓬勃发展, 成为了最主要的农药品种。直到20世纪60年代末, 有机氯农药就是世界上产量最高和用量最大的农药。持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants 简称 POPs) 是指通过各种环境介质 (大气、水、生物体等) 能够长距离迁移并长期存在于环境, 具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物质。持久性有机污染物 (POPs) 包括有机氯农药 (Organochlorine Pesticides 简称 OCPs)、多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons 简称 PAHs) 和多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyls 简称 PCBs)。

POPs 一般都是具有毒性, 包括致癌性、生殖毒性、神经毒性、内分泌干扰特性等, 会对生物体产生严重危害, 再加上其持久性的作用, 使得这种危害会延续很长时间。更重要的是, 一方面 POPs 自身强烈的亲脂憎水性, 生物积累就在生物器官的脂肪组织中形成了, 进而沿着食物链逐渐放大, 原本在大气、水、土壤中低浓度的污染物, 在食物链放大的影响下, 处于最高营养级的人类健康也会受到强烈的负面影响; 另一方面, POPs 的半挥发性特质, 使之能在大气环境条件下, 进行长距离迁移, 由于“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”的作用, 甚至能迁移沉积到南北两极地区, 进而引起了全世界范围的污染物传播。联合国环境规划署 (UNEP) 国际公约中首批控制的12种 POPs 是艾氏剂 (Aldrin)、狄氏剂 (Dieldrin)、异狄氏剂 (Endrin)、滴滴涕 (Dichlorodiphenyltrichloroethane DDT)、氯丹 (Chlordane)、六氯苯 (Hexachlorobenzene HCB)、灭蚁灵 (Mirex)、毒杀芬 (Toxaphene)、七氯 (Heptachlor)、多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls PCB)、

二噁英 (Dioxins) 和呋喃 (Furans)。在这 12 中 POPs 中, 精细的化工产品是多氯联苯, 有机氯农药包括了前面 9 种物质, 最后 2 种属于化工产品的杂质衍生物和含氯的废物燃烧产生的二次污染物^[2]。1998 年 6 月召开的泛欧环境部长会议 (丹麦奥尔胡思) 上, 各国签订了关于长距离越境空气污染物的公约, 这些国家包括美国、加拿大和欧洲的 32 个国家。公约指出了 16 种 (类) 严加控制的 POPs, 除了早前 UNEP 指出的十二种物质外, 还加入了六溴联苯、林丹 (即 99.5% 的六六六丙体制剂)、多环芳烃和五氯酚^[3]。当地时间 2011 年 4 月 29 日, 《斯德哥尔摩公约》第五次缔约方大会在瑞士日内瓦落下帷幕。包括中国在内的 127 个国家一致同意, 增列农药硫丹为该公约禁用的物质^[4]。

近年来, 持久性有机污染物造成了很多危害案例。由于持久性有机污染物具有致癌性、免疫毒性, 能对内分泌、生殖和发育产生干扰和影响^[5]。1968 年日本被九州市、爱知县, 多氯联苯混入米糠油中被食用后中毒, 患病者超过 10000 人, 30 多人死亡。越战期间的 1961-1971 年, 在越南投放含二噁英的落叶剂, 在越战中服役的美军人员中许多得了奇怪的病, 其后代也出现了神经管异常和面部开裂等不同程度的生理缺陷。POPs 易于迁移到高纬度地区沉降下来, 在高纬度的北极圈内因纽特妇女由于食用了鱼、鲸、海豹等海洋生物的肉, 乳汁里测得多氯联苯 (PCBs) 浓度非常高, 致使母乳喂养的婴儿 T 细胞受到感染^[6]。北极熊中的多氯联苯达 90ppm。

近年来, 持久性有机污染物的研究引起了国际社会的高度重视, 研究热点包括以下几方面: 有机污染物的环境污染状况的调查、分析方法的研究、迁移与循环研究、生物指示研究、基本特征常数 and 定量构效关系法研究、毒理学及对生态系统的影响研究和消除方法研究^[7]。

我国是一个农业大国, 上世纪 60 年代末至 80 年代初, 是有机氯农药在我国广泛生产和使用的时期。同时, 大规模生产和过度过量地使用有机氯农药也给我国环境带来了严重的问题, 空气、水和土壤的生态环境遭到破坏, 谷物、水果和蔬菜的农药残留超标, 生物多样性遭到破坏, 非靶标生物受到毒害, 人类健康受到威胁。OCPs 是一种能够干扰生物体内分泌系统并使神经系统和免疫系统受到伤害的环境激素, 研究人员推测, OCPs 的污染与乳腺癌^[8,9]、前列腺癌^[10]以及胆囊癌^[11]等癌症的发生都有关系。

由于 OCPs 具有较低的水溶性和较高的辛醇-水分配系数，因此环境中的 OCPs 大多被分配到有机质（沉积物有机质和溶解性有机质）中^[12]。农业上使用的农药，有约 10%-20%附着在农作物上，另外的 80%-90%会流失到土壤、空气和水体中^[13]。有机氯农药可以通过生活污水和工业废水的排放、农业径流、大气的干湿沉降和土壤侵蚀等途径进入湖泊和海洋^[14,15]。

1.2.1 有机氯农药特性

(1) 持久性：OCPs 的半衰期很长，对人体的危害具有蓄积性，停止使用后至少也要在未来第七代人体内才不会被检测出来^[16]。由于氯原子在环己烷结构上的排列方式不同，HCH 的各异构体的相对持久性不同，其持久性顺序如下： β -HCH > δ -HCH > α -HCH > γ -HCH^[17,18]。在自然环境中，HCH 的降解很慢，在土壤中，各种异构体的氢解半衰期^[19,20]都很长，在 5℃ 并且 pH 为 8 的条件下， α -HCH 的氢解半衰期为 26 年， γ -HCH 为 42 年。

(2) 生物蓄积性：化学品在周围环境中的浓度要远远低于存活在该环境中的活体组织中的浓度，表示为标靶组织中的浓度与周围环境中的浓度比，称为生物富集因子（BCF），通常其 BCF 值高达 4000-7000 之间。有机氯农药属于亲脂憎水性有机物，具有高脂溶性和低水溶性的特性，所以能够在脂肪组织中发生生物蓄积^[21]。在水和土壤的系统里，有机氯农药会转移到固相或有机组织的脂质中，由于其代谢缓慢而在食物链中蓄积并逐级放大，进而影响人类的健康。研究表明，HCH 在脂肪组织中能发生生物蓄积，然后在食物链中逐级放大^[22]。HCH 主要蓄积在人体脂质中，存留时间最久的是 β -HCH，其蓄积作用最强，在脂肪组织中， β -HCH 比 γ -HCH 的蓄积能力高 10-30 倍。因为 β -HCH 最稳定，半衰期最长并且毒性最强，它是造成环境中 HCH 污染的主要物质。根据美国环保局（EPA）的研究结果，几乎所有美国人体中都有 β -HCH 残留，而饮食和环境接触是最主要的污染源。日本通过研究水稻的农药含量发现，水稻与一般水生植物有着共同的特性，都有富集作用。在稻草中发现 HCH 的残留量较高，约为其种植土壤含量的 4-6 倍，而豆类对 γ -HCH 的吸收率特别高，其含量是土壤残留量的数十倍之多。DDTs 的水溶性差而脂溶性强，在水中的溶解度仅为 0.002mg/L，但是在脂肪中的溶解

度高达 100g/kg，二者相差达到 5000 万倍，所以很容易在生物体内累积，通过食物链，对人体健康构成威胁。研究表明，牡蛎在 DDT 中的浓度为 0.1 μ g/L 的水中，40 天的富集系数高达 7 万倍，而水蚤在 DDT 的浓度为 0.5 μ g/L 水中的富集更是高达 10 万倍^[23]。

(3) 长距离迁移性和半挥发性：在环境温度中，OCPs 能从水体或者土壤中以蒸汽的形式进入大气环境，或吸附在大气颗粒物上，随着温度的变化而发生界面间的交换，通过大气环境的长距离迁移后沉降到地面上^[24,25]。POPs 随着大气长距离迁移，即使在偏远的海洋、沙漠和南北极都可以监测出来^[26-29]。HCH 在环境和生态系统的污染已经远至南极的企鹅、北极格陵兰岛的冰块和 2000 米以上高山顶的积雪中。低纬度地区温度高，产生的有机氯农药蒸气压高，高纬度地区温度低，有机氯农药的蒸气压低，进而从蒸汽中分离而沉降到极地等的地球表面。这样的过程可以反复多次发生，于是就表现出所谓的“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”，导致了全球范围的污染物传播（如图 1.1）。

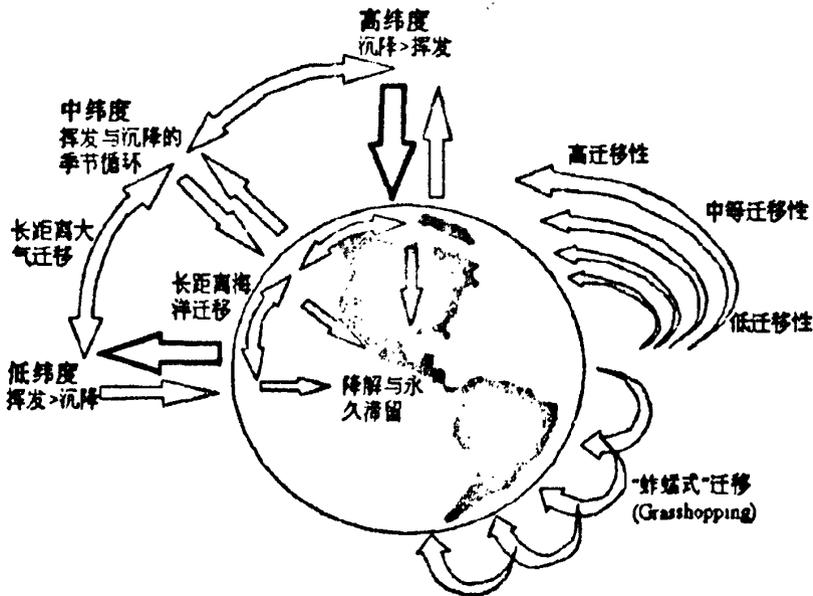


图 1.1 POPs 的全球分离和冷凝模型^[30]

Fig.1.1 Global model of distribution and condensation

研究发现,即使在人迹罕至的南极生活的动物,其体内也已经检测出有机氯农药^[31]。有机氯农药从热带以及亚热带挥发出来,通过大气传输和沉降到达低温地区,这是个阶段性的迁移过程,经过了一系列的冷凝和再挥发,由于有机氯农药挥发性的差异而引起有机氯农药的分级沉降。比如 HCHs 这种挥发性高的有机氯农药在高纬度地区有较高浓度,而 DDT、狄氏剂和硫丹等挥发性低的有机氯农药不容易迁移到高纬度地区^[32]。整个迁移过程的实质是由温度控制的 POPs 的大气扩散迁移过程,这一概念也已经为越来越多的观测证据所证实。例如,北极海水和哺乳动物体内的高含量的 POPs 富集,全球的树皮中 POPs 的纬向分布规律,POPs 在北美不同纬度带的沉积钻孔中峰值年代的推移等^[33]。英国科学家从 1994 年起延续至今^[34-36],运用被动采样技术,研究了英格兰南部到挪威北部大气中多氯联苯的观测结果也支持了这一观点。

(4) 高毒性:有机氯农药在一定浓度下,对接触其的生物能造成有害影响。有机氯农药大多具有“三致”,即致癌、致畸和致突变,并且属于环境激素类物质,对人体和动物的生殖、免疫、神经以及内分泌等系统具有较强的危害作用^[37,38]。根据世界卫生组织以及联合国环境规划署在 1987 不完全统计,全世界每年发生 70 万起农药职业性、急性的中毒事件。我国 1992-1996 年对全国各个省市的不完全调查,其中农药中毒 24137 万例,致死 2146 万例^[39]。

1.2.2 HCHs 的理化性质

HCH 的分子式是 $C_6H_6Cl_6$,分子量是 290.83,中文化学名称为 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷,英文名称为 1,2,3,4,5,6-hexachloro-cyclohexane,一般英文文献中用 HCH (hexachlorocyclohexane) 表示。

工业 HCH 是由 55%-80%的 α -HCH, 5%-14%的 β -HCH, 12%-14%的 γ -HCH, 以及 2%-10%的 δ -HCH 和 3%-5%的其他有机氯农药所构成的混合物^[40,41]。HCH 有 7 种异构体,分别是: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 ϵ -HCH、 η -HCH、 θ -HCH, 另外还有一种旋光异构体^[42]。纯净的 HCH 无气味的纯白色结晶^[43]。工业生产的 HCH 是灰白色至褐色粉末或结晶,有难闻霉臭味,这种臭味是在生产加工过程中产生的杂质造成的,嗅觉阈是 0.02mg/L。工业 HCH 在高温、光线和酸性环境中不易分解,但遇碱易被分解

破坏。HCH 的前四种异构体的结构如图 1.2。

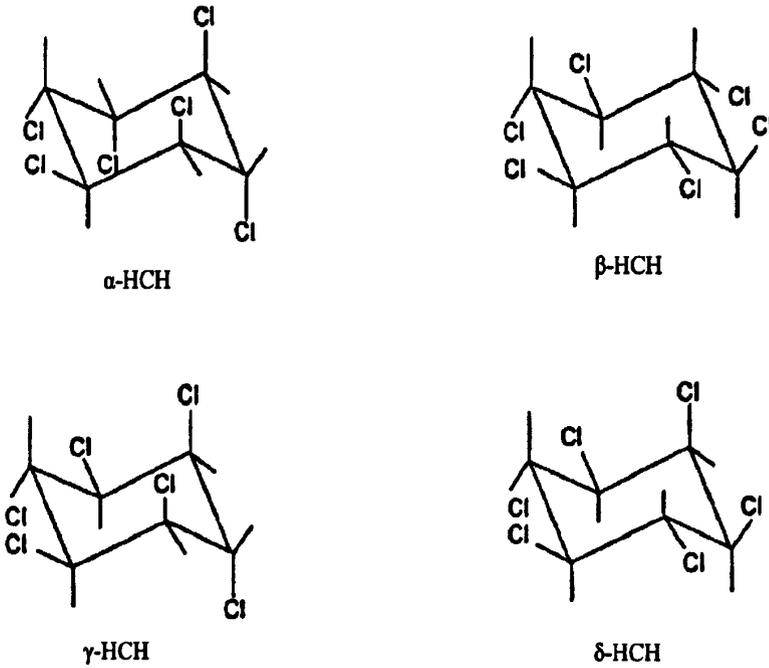


图 1.2 四种 HCH 异构体结构图^[44]

Fig.1.2 Structures of four isomers of HCH

在以上四种 HCH 的同分异构体中， α -HCH 较易溶于水，挥发性强，容易随着空气和水扩散，分布范围广， α -HCH 可以转化为 β -HCH； β -HCH 性质最为稳定，难以降解和排泄； γ -HCH 性质最不稳定，容易降解和代谢。HCH 四种异构体的物理性质见表 1.1。

表 1.1 四种 HCH 异构体的物理性质^[45,46]

Tab.1.1 Physical characteristics of four isomers of HCH

物理性质	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
分子量	290.83	290.83	290.83	290.83
晶体形状	单斜棱	正八面体	—	菱形
熔点 (°C)	159-160	312	112.9	138-139
沸点 (°C)	288	—	323.4	—
偶极矩	2.22	0	3.60; 2.80	2.17; 2.32
吸收光谱	1258	1346	1322	1181-1453
Pv (20°C)	2.5×10^{-5}	2.8×10^{-7}	1.7×10^{-5}	1.6×10^{-4}
S (mg/L)	1.63	0.24	31.4	7.8
BCF	1.4×10^4	1.4×10^4	2.3×10^4	1.4×10^4
Kow	7.8×10^3	7.8×10^3	1.4×10^4	7.8×10^3

注 1) Pv——蒸气压 (torr)

2) S——水中溶解度 (mg/L)

3) BCF——水生生物富集系数

4) Kow——辛醇-水分配系数

1.2.3 HCHs 的生产和使用情况

作为一种杀虫剂, HCHs 曾经在国际范围内广泛地生产并使用。根据数据统计, 在 1986-1987 年间, 仅印度一个国家就生产了约 27 万吨 HCHs。

上世纪 80 年代, 随着人们意识的觉醒, 大多数发达国家以及一些发展中国家陆续开始禁止生产和使用工业 HCHs, 环境中 HCH 的总含量大大地降低。这些正式禁止使用工业 HCHs 的国家是: 加拿大 (1971 年)、美国 (1978 年)、韩国 (1979 年)、德国 (1980 年)、中国 (1983 年) 和前苏联 (1990 年)^[44]。虽然如此, 在大部分国家都已经禁止了工业 HCHs 的使用, 但是在其他国家和地区仍然存在施用 HCHs 的现象。

我国作为农业大国，曾经大量地生产和使用 HCHs，从上世纪 50 年代开始生产到 1983 年全面停止生产的这段时间，HCHs 的产量呈现出逐年增长趋势：60 年代，68310t；70 年代，171672t；80 年代，由于禁止使用，为 24113t^[44]。这一段时期的大量生产和使用，使得 HCHs 在土壤和农产品中大量地积累。

从 1948 年到 1997 年，大约有 1000 万吨的工业 HCH 排放到环境中^[21]。主要由以下 10 个国家使用（如表 1-2），每个国家都有一段时期在使用 HCH。中国是 HCH 的最大使用国，使用的 HCH 几乎占了世界使用量的一半，紧随其后的是苏联、印度。尽管 HCH 已经不再使用了，但是林丹（ γ -HCH）却还在很多国家使用，从 1970 到 1993 年，林丹的使用量达到了 72 万吨^[47]。

表 1.2 全球 HCHs 的使用量最多的 10 个国家

Tab.1.2 Top 10 countries of highest usage of HCHs in the world

国家	使用量（千吨）	使用期（年）
中国	4464	1952-1983
前苏联	1960	1950-1990
印度	1057	1948-2000
法国	520	1948-1988
埃及	479	1947-1988
日本	400	1948-1973
美国	343	1948-1977
东德	142	1948-1990
西班牙	133	1948-1978
墨西哥	132	1948-1994

从 20 世纪 40 年代，HCHs 开始使用以来，其排放量就稳步直线上升，到 20 世纪 70 年代达到顶峰。随后，由于 HCHs 在加拿大（1971）、日本（1972）、美国（1976）和很多欧洲国家的禁止使用，其排放量开始下降。第二个排放量的高峰在 20 世纪 80 年代，主要是因为大量 HCH 在中国、印度和其它亚洲国家的使用。在 1983 年中国禁止使用工业 HCH 之后，其排放量出现下降。对于 α -HCH 而言，从 1945 年到 2000 年间，其

使用量大约为 600 万吨，其中 430 万吨排放到大气中^[48-50]。从 1970 到 1993 年，林丹的使用量为 72 万吨^[51]。

1.2 有机氯农药的环境行为

1.2.1 水体中农药的来源

地面水中，点污染源和面污染源这两方面构成了农药的来源。农药的制造厂或加工厂在生产农药的过程中，所排放的废水没有经过正规的污水就排放进入江河、湖泊就形成了点污染源。点污染源形成的废水中农药的浓度较高，日积月累地排放入江河等水体中，直接污染水体，甚至严重破坏河段水体的水质。喷洒农药过程中对环境的污染会形成面污染源，例如，为了防治农田害虫、森林害虫，向空中及地面喷洒防治害虫的农药；为了控制水生杂草、蚊虫等向水中施用有机氯农药；在农药喷洒过程中的农药喷雾的沉降和含有农药的颗粒物的干沉降；暴雨对造成污染的土壤所进行的径流污染；大气中的农药被大雨所冲洗；清洗喷药工具的地面水等等。虽然面污染所产生的破坏程度不高，但是受到污染的区域范围广，其影响不能忽略。

一般来说，进入水环境中的农药，由于其持久性和溶解度特性，它的扩散范围和来源去向都会受到影响。大多数有机氯农药在水环境中，最终都会被吸附到悬浮颗粒物表面并且进入沉积物中。在沉积物中存储长达几年时间，一旦这些沉积物发生搅动，农药就可能重新进入水体。

1.2.2 大气中农药来源

在施用农药后，继而通过大气传输是有机氯农药从污染源区土壤中消失的主要途径之一，同时大气传输和沉积作用是有机氯农药污染其它地区的最主要的方式。

在大气中，有机氯农药的主要来源有：1) 农药在使用过程中的损失，比如农药微滴的漂移；2) 农药的挥发，比如施用过程中以及施用农药后，植物和土壤表面残留农药的挥发；3) 施用农药区域的土壤风尘的风蚀；4) 农药生产加工过程中的算是，比如农药成品的挥发，烟雾、粉尘和废气的排放等过程。大气中残留的农药漂浮或者被大气中的飘尘吸附，或者以气体或气溶胶的状态悬浮在空气中。空气中残留的有机氯农药，

将随大气运动而扩散，使大气污染的范围扩大，高稳态的农药能够进入大气对流层，传播到远方，从而使污染区域扩大。

1.2.3 土壤中农药来源

农业中施用有机氯农药，土壤首当其冲地受污染，土壤既是农药在环境中的“贮藏库”，也是“集散地”。当有机氯农药进入土壤时，就会持续较长的时间，并可能同时污染农作物，一旦这些农作物作为粮食或者饲料，那么残留农药就可进入食物链。土壤中的有机氯农药可以由植物的根吸收，通过木质部转移到植物的其它部位，通过食物链进入人体中^[52]。

有机氯农药进入土壤的主要途径主要有以下 4 个方面：1) 农药直接施入土壤，或者以拌种、毒谷和浸种等形式进入土壤；2) 农药喷洒时，农药直接落入地面或者附着在作物上，经过风吹雨淋进入土壤；3) 大气中悬浮的农药颗粒或者气态形式存在的农药通过干沉降，随雨雪降落入土壤；4) 死亡动植物残体或者引用受到农药污染的水源灌溉，将农药带入土壤。在土壤中，有机氯农药经过挥发、淋溶、讲解而逐渐消失，但是由于有机氯农药的稳定性，以及各种自然环境中耕种方式的制约，经过多年的自然降解和迁移后，土壤环境中的残留量依然会保持较高的水平。

很多因素都可以影响有机氯农药在土壤中的残留，比如：农药的化学性质、土壤中有机质含量、无机离子含量、土壤的酸度、土壤类型、温度、湿度、耕作情况等。

1.2.4 生物体中农药来源

有机氯农药的生物富集系数很高，所以在生物体内的残留浓度也相对较高。生物生长在环境之中，必定受到各种环境因素的制约，环境中残留的农药，将通过生物链对生物的生存、生长、繁殖、产量以及质量产生影响。再加上有机氯农药具有亲脂性和高度的累积性，有机氯农药一旦进入食物链后，它在生物体内的浓度将随着每一个营养级而不断增加，对生态系统产生极大的破坏。

1.3 HCHs 在环境中的污染情况

1.3.1 HCHs 在水体中的污染情况

由于有机氯农药的广泛使用,环境中的残留量很大,而且由于这类化合物都具有憎水性,因此,在水中的检出浓度很低,即便是在污染区内的水源中,检出的浓度也在 $\mu\text{g/L}$ 级的浓度范围内。进入到水环境中的有机氯农药大多吸附在悬浮颗粒中,并随着颗粒物的沉降而进入沉积相。在一定的环境条件下,吸附到水中悬浮物和沉积相内的有机氯农药又发生各种迁移转化,重新进入水体中。

(1) 国内 HCHs 污染状况

2006-2007年,马绍赛^[53]对黄、渤海沿海贝类 ΣHCH 残留水平进行分析,大连海域杂色蛤中 ΣHCH 残留量(湿重, mg/kg) 2006年为未检出,2007年为0.0012。在黄、渤海所有检测区域的检测贝类体内 ΣHCH 的残留量均非常低,未超过评价标准,说明 ΣHCH 在黄、渤海区本底值非常低,贝类的安全性没有受其影响。杨东方^[54]分析了1985年胶州湾的水域调查资料,资料表明: ΣHCH 的含量在整个胶州湾水域都非常低,小于 $0.15\mu\text{g/L}$,而且 ΣHCH 的含量在胶州湾水域的水体中分布均匀,表明海水在潮汐、海流的作用下,使海洋中污染物的含量趋于均匀。

2007年6月,刘会^[55]通过测定中国广东红海湾银杏齿喙鲸鲸体内HCHs的含量,在该鲸的5种组织中,HCHs的湿重含量范围是 $36\sim 125\times 10^{-9}\text{mg/kg}$,其中,在鲸体内4种HCH的同分异构体中, $\beta\text{-HCH}$ 的含量最高,表明该鲸所栖息海域主要是受早期工业品HCH残留的影响为主。研究表明,2001年大亚湾中HCHs的浓度范围是 $35.5\sim 1228.6\text{ng/L}$,平均浓度为 258ng/L ^[56]。

2002年11月到12月之间,Tatsuya Kunisue等人收集了大连和沈阳的人奶样品,实验结果是:大连市人奶样品中的 ΣHCH 含量为 $1400\pm 1500\text{ng/g}$,而沈阳市人奶样品中的 ΣHCH 含量为 $550\pm 520\text{ng/g}$,大连的 ΣHCH 含量远远高于沈阳市,结果表明很有可能是大连市民暴露在从海鲜中来的HCHs^[57]。通过对海鲜中的OCPs的分析可以帮助估计食品安全风险,同时获得水生生物的生物蓄积性的重要信息^[58-60]。所以,通过研究海鲜中有机氯农药的含量是预测该海域农药含量的一个有效方法。Yang RQ等人采集了2002年7月到8月的渤海湾沿岸的软体动物样品,实验结果为:软体动物中, ΣHCH 的湿重范围是 $0.08\sim 5.92\text{ng/g}$,平均浓度为 1.27ng/g ,其中 $\beta\text{-HCH}$ 是主要的污染物,变

化范围从 0.44 到 3.21 ng/g, 平均值为 0.70 ng/g, β -HCH 在渤海湾的软体动物中占 Σ HCH 中的比例大约是工业硫丹中 β -HCH 所占比例的 4-14 倍^[61]。

田崇国等人采集了太湖中 α -HCH 的样品, 实验结果为: α -HCH 在大气、水和沉积物中的平均浓度分别为 11.7 pg/m³, 0.8ng/L 和 0.18 ng/g (干重), 这一结果表明, 太湖通过水气交换蓄积了大量的 α -HCH, 再通过水的流动将一部分 α -HCH 释放到大气中, 由于它的水浅和 α -HCH 的较短的停留时间, 太湖无法存留大部分的 α -HCH^[62]。Yang Ruiqiang 等人采集了 2002 年 11 月份东海的沉积物样品, 在表层沉积物中, Σ HCH 的浓度为 0.05-1.45 ng/g, 平均值为 0.76 ng/g, 在垂直方向分布中, Σ HCH 的浓度范围是 0.05-2.52 ng/g^[63]。Yang Ruiqiang 等人研究了 2004 年海河中 OCPs 的浓度, 沉积物中 Σ HCH 的浓度范围是 0.32-80.18 ng/g, 平均值为 15.94 ng/g^[64]。

(2) 国外 HCHs 污染状况

据报道, 美国水体中 HCH 的平均浓度是 0.011-0.28 ng/L, 其中, 在北密西西比河流域中 γ -HCH 的最大浓度为 0.16 ng/L。在日本的 Tamagawa 河水中 γ -HCH 的浓度为 5-234 ng/L^[12]。姚子伟等人研究了北极地区表层海水的 OCPs, 发现白令海区的 α -/ γ -HCH 值在 5.0 左右, 而楚科奇海是 1.9-3.8 间, 这表明两个海区中 OCPs 的来源存在较大差异, 白令海区的 OCPs 是从大量使用工业 HCHs 的低纬度地区经过长途运输过来的, 而楚科奇海油较近距离的污染源, 而且可能存在着林丹源的释放^[65]。1988 年, 李一帆等人测量出, 在北冰洋表层海水中, α -HCH 的浓度为 7 ng/L, 而 β -HCH 的浓度为 0.2 ng/L^[21]。

1.3.2 HCHs 在大气中的污染情况

表 1.3 列出了国内外大气中 HCH 各异构体的浓度比较, 包括中国的大连、广州、北京、太湖地区, 和国外的科尼亚和德克萨斯。

表 1.3 国内外城市的大气中 HCHs 的浓度 (pg/m^3)Tab.1.3 Concentrations (pg/m^3) of HCHs in atmosphere of different urban areas

地点	采样时间	α -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH	参考文献
大连市	2007.8-2008.8	83.77	104.28	31.13	219.18	66
广州	2005.4-2006.3	46.00	35.00	16.00	97.00	67
北京	2008.7	2.52	1.40	0.33	4.25	68
太湖地区	2002.7-2002.8	74.00	46.00	ND	120.00	69
科尼亚	2006.6-2007.5	490.00	530.00	460.00	1480.00	70
德克萨斯	1995.2-1996.6	79.40	136.70	47.20	363.30	71
伊兹密尔	2003.5	111.00	117.00	38.00	266.00	66
日本	2000-2001	92.00	32.00	3.00	127.00	66

注1) ND= 未检出

通过观察和分析表 1.3 可以知道, 科尼亚地区大气中 HCHs 的浓度较高, 这三种 HCH 的同分异构体的浓度, 在这 6 个城市中都处于最高。值得注意的是, 大连地区大气中的 HCHs 浓度值也处在较高的水平。这 6 个城市大气中 Σ HCH 的浓度 (pg/m^3) 从大到小的顺序排列是: 科尼亚>德克萨斯>大连>太湖地区>广州>北京。相比其它城市, 大连地区的大气中 Σ HCH 的浓度属于中等水平。

大气-水体和大气-土壤之间的气体交换, 大气、水体和土壤连结成一个互相影响的整体。HCHs 可以通过沉降作用(干沉降和是沉降)从大气进入土壤, 由于 HCH 分子在两相之间的扩散作用, 不停地持续着物质交换^[72]。大气-土壤的界面间物质交换是 HCHs 全球进行循环的动力^[73], 由于农药喷洒而滞留在土壤中的 HCHs 可以蒸发而排放到大气中。HCHs 具有半挥发性, 温度高的时候, 土壤或者水体中的 HCHs 更容易挥发到空气中, 导致大气中 HCHs 的含量增加。现今学术界普遍认为, 北半球上的 OCPs 主要由于中低纬度国家农业上施用的农药, 接着由大气运输和海流的作用而散布到全球^[74]。在 AMAP2002 年度报告^[75]中阐明: 大气运输是一种快速的输入途径, 海流输送是缓慢而相当重要的途径。而土壤-水体之间也由于地表径流、雨水冲刷等作用进行着物质交换。

1.3.3 HCHs 在土壤中的污染情况

土壤是一个开放的系统, 自身具有净化的功能, 污染物在土壤中会进行氧化、分解, 最后消失。而另一方面, 土壤又是一个开放的系统, 它不断地和水、大气进行着物质的交换。它不仅可以通过渗透作用进入地下系统, 还可以向大气中挥发。而很大一部分半挥发性有机污染物会随着大气的运动而离开原来的污染源, 在大气中运输一段时间后重新沉降进入土壤, 挥发-沉降的过程不断重复, 就造成了 POPs 从污染源区迁移到另一个地方, 造成全球性的污染。

通过分析大量的资料, 得出了中国各地区土壤中的 HCHs 的浓度情况, 如表 1.4。

表 1.4 中国各地土壤中 HCHs 的浓度 (ng/g)

Tab.1.4 Concentrations (ng/g) of HCHs in soil of different Chinese areas

地点	采样时间	α -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH	参考文献
沈阳市	2010.05	2.10	1.36	2.05	5.51	72
烟台桃村	2009-2010	8.90	ND	ND	ND	76
广州市	2008	0.77	0.88	0.61	2.26	77
佛山	2008	0.27	0.85	0.41	1.53	77
东莞	2008	0.45	0.92	2.27	3.64	77
北京郊区	2006	0.27	0.38	5.63	6.28	78
吉林中部	2006	0.59	1.06	2.27	3.92	79

第 1 章 综述

天津地区	2001.05	7.00	5.50	9.30	21.80	80
浙江平湖	2003	0.39	0.51	0.44	1.34	41

注1) ND= 未检出

从表中可以看出，我国北方土壤的 HCHs 浓度值普遍高于南方土壤中的浓度值，无论是南方还是北方， α/γ -HCH 的比值均大约为 1，或者比 1 小，这说明环境中存在林丹的使用，我国的农作物中还存在施用 HCHs 替代品的现象。

第 2 章 海陆风及其研究进展

2.1 海陆风简介

影响大连地区的风场情况是海陆风和季风，而海陆风为风场状况的主要影响因素。

严格来说，海陆风是指在没有明显系统的流场下，仅以海陆间的温差引起的局地热力环流^[91]。海陆风环流是在海陆交界处产生的一种中尺度天气系统，由于下垫面加热不均匀，进而发生大气次级环流，由于海洋和陆地的比热容不同，在白天，太阳的辐射加热使陆地变热，陆地上空的大气加热要比水面上的快，在水平方向上产生海陆间的温差。在陆地，底层大气由于加热而不稳定，气流上升，在空中延伸到海洋方向。静压作用下，温度较低的海面上的垂直气压梯度比温度较高的陆地上的大，在一定的高度，海面上的气压比陆地上的气压高，产生了一个弱的气压梯度力，方向为陆地指向海洋。在气压梯度力影响下，便形成一个陆地指向海洋方向的气流，气流流动一定的距离后，就在海洋的上空辐合，然后下沉，升高了近海面的气压，形成一个气压梯度力，方向为海洋指向陆地，致使气流从海洋吹向陆地，这就是海风，这种环流是从地面一直到上空形成的，叫做海风环流。而陆风环流的形成过程与此相反。夜晚，产生于地球表面的长波辐射温度下降，使得陆地的温度比海面的低，产生中尺度的陆风环流，使得近地面的气流方向从陆地指向海洋^[92]。

水体和陆地的热性质是不一样的，在白天，陆地的温度比水面的温度高，在夜晚，水面的温度比陆地的温度高，温度差异产生了气压差，故产生局部的水陆风环流，称作海陆风。在接近地面的区域，白天盛行海风，夜晚盛行陆风，在空中就是反向气流，吹海风时，反向的气流则从陆地折回海洋。通常情况下，海风比陆风强，而且可以延伸内陆几公里甚至几十公里，高度为 0.1-1.0 km，一般情况下为 0.5 km 左右。由于海陆风身处在大范围的风场背景下，海边的风场情况相当复杂，海陆风环流通常会被大范围气流削弱甚至完全掩盖^[93]。

2.1.1 海陆风的研究方法

目前，研究海陆风的方法主要有：观测研究，理论研究和实际应用三种。

(1) 观测研究

观测研究成果在很大程度上取决于使用的测量仪器。随着探测技术、遥感技术和航空业的发展,观测海陆风时,除了常规的探测仪器之外,还可以采用轻便式声雷达、卫星跟踪浮标和多普勒雷达等先进设备,还可以利用探空气球和观测塔等对海陆风进行三维空间的观测。大大地提高了海陆风在垂直和水平方向上环流演变特征的观测研究精度。在观测研究之后,还需对所得到的大量的数据进行统计分析。

(2) 理论研究

在 1922 年,Jeffreys 对海陆风进行的定量理论研究之后,各国科学家们开始对海陆风现象进行了大量的数值积分和模拟研究^[84]。

初期,线性理论研究还在萌芽阶段,为了得到方程的解析项,做了很多限制性的假设,并不能完全模拟出海陆风的真实状况,但是这一阶段也为后期的海陆风研究奠定了坚实的基础。随着理论研究的初步发展,非线性数值模拟研究应运而生,Estoque (1961) 运用二维模式模拟海风环流,其结果为海陆风的数值模拟奠定了坚实的基础^[85],Pielke (1974) 在 Estoque 的研究基础上,运用三维模式,并考虑了海岸线和地形的真实情况,使海陆风的数值模拟研究推入实际应用研究阶段^[86]。

(3) 实际应用

由于海上风场和温度场的情况复杂,无形中就对海陆风的研究产生了很多困扰因素。尽管如此,海陆风的研究对于沿海城市的天气预报、边界层大气环境监测、大气污染时空分布特征、污染源区的分析、污染警报和治理等方面,有着举足轻重的地位。

第五代 PSU/NCAR 中尺度模式 MM5,具备多重嵌套能力和资料的四维同化能力,能同时模拟复杂的积云对流和大气辐射,以及真实的地形和下垫面状况。区域大气模拟系统 (RAMS),非常适合用作包括中尺度的环流和空气质量等多种尺度的大气运动现象的模拟与预测。非静力平衡三维动力学气象模式 (ARPS) 是用来研究大气边界层和污染物输送扩散特征的气象模型。

2.1.2 海陆风研究的进展

我国的海陆风研究起步较晚,但是国外科学家对海陆风的研究已经趋于成熟,特别在一些如日本、以色列等海陆风盛行的国家。国际上对海陆风的研究始于 20 世纪初,

随着测风气球的应用与发展,海陆风的研究应运而生。Jeffreys 开创了海陆风定量研究的先河^[87]。20 世纪 70 年代,以色列科学家 Numa

nn 和 Mahrer 修正了 Estoque's model,并模拟了水平和垂直风场、涡旋的垂直守恒、温度垂直廓线、感热的垂直移动和表面的垂直风压,表明温度能影响海陆风的锋面高度。80 年代初,日本的 Mitsumoto 等人模拟了海陆风流动时的所有特征,表明小对流、涡流和重力流等一些小尺度运动对海陆风有很重要的影响^[88]。Benta 等人运用多普勒天气雷达,清晰而完整地捕捉海陆风的三维结构特征^[89]。Anthes 等运用混合层模式研究了平坦和复杂地形的海陆风,并对其模式进行了进一步修改^[90]。

近年来,科技创新的飞速发展拓宽了海陆风研究的深度和广度。考虑到海陆风研究的复杂性和特殊性,通常采用模型分析和数值模拟的方法来模拟某一海岸地区的海陆风循环情况。国外一些学者对于海陆风的研究方法值得参考和借鉴。

应用区域大气模拟系统 (Regional Atmospheric Modeling System) 和综合大气质量 (Comprehensive Air quality Model) 在气象和臭氧的光化学领域的扩展模型,科学家研究了韩国西南海岸上的臭氧浓度在持续变化的海水表面温度和海陆风作用下的变化情况^[91]。Papanastasiou 等学者运用气候研究和预测模型 (Weather Research and Forecast model) 来研究在希腊中部的东海岸在典型的夏季条件下的风场分布情况,阐明了夏季在该区域盛行的海风循环,并且模拟出了在复杂的海岸线和陡峭的地形影响下的复杂大气团流动^[92]。Zvezdana Bencetic Klaic 等人应用水压中尺度模型 ALADIN 模拟了亚德里亚海上的海陆风和季节风之间的相互作用,该模型海流的水平分辨率是 8 km,风场的水平分辨率是 2 km。结论表明亚得里亚海的气流在东岸和西岸不同,冬、夏季节的近海区域大气浓度也不同,并分析其原因^[93]。Rani 等人分析了在季风前印度次大陆西海岸的海陆风环流的特征,使用高分辨率区域模型 (High-resolution Regional Model),结果表明海陆风环流的垂直范围是 1 km,水平范围是 75-100 km^[94]。

在国内,卢焕珍等人运用新一代天气雷达,结合地面自动气象站的实时资料,统计分析了 2007 年雷达监测到的天津的边界层辐合线的生消和演变规律,并确定了边界层辐合线与渤海湾海陆风的对应关系以及气温的变化规律^[81]。刘玉彻等人运用 MMSV3 模式,并结合大连金州 2009 年常规气象站资料,分析了大连金州地区海陆风变化特征,

并模拟了典型日的海陆风风场变化和热内边界层位温场的结构变化^[95]。张增海等人利用1988年9月到2010年8月的渤海A平台观测资料统计了渤海湾的风场特征,利用相同时间段的该平台 and 塘沽气象站观测到的风场资料,拟合了两个站之间的风速经验公式^[96]。

2.2 我国各个海区海陆风的基本特征

2.2.1 渤海

渤海是中国内海,是深入中国大陆的近封闭型的一个浅海。渤海的整体形状像个三角形,这三个角正对着辽东湾、渤海湾和莱州湾。其中辽东湾位于长兴岛至秦皇岛的连线的北方,黄河三角洲正好分割了渤海湾和莱州湾,整个渤海总面积为 $7.7 \times 10^4 \text{ km}^2$,东北到西南的直线长约555 km,东西向的宽度为346 km,海区平均水深仅18 m,最深处也只有83 m,位于老铁山水道西侧。

渤海海域年平均风速值为6.2 m/s,平均风速最大值出现在4月份,最大风向为北北西风,其值超过9.5 m/s,最大风向出现在10月到次年2月。通过收集1988年9月到2010年8月的气象数据,总结出渤海湾海域的风况,全年风速平均值是6.2 m/s,图2.1可以看出渤海湾全年中各月的风速以及变化情况。

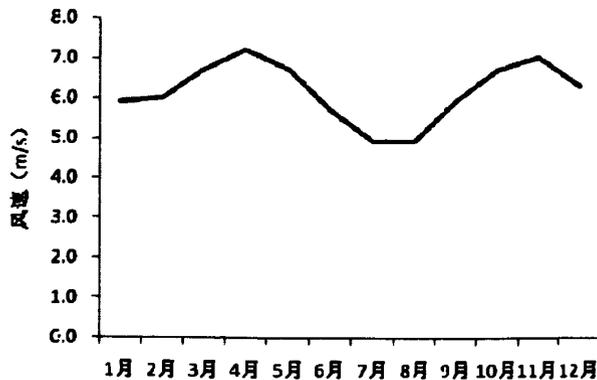


图 2.1 渤海湾各月的风速 (m/s) 变化

Fig. 2.1 Variation of wind speeds in different months of Bohai Bay

从图 2.1 可以直观地看出来, 渤海湾的风速呈现双波峰的情况, 在 4 月份和 11 月份达到峰值, 分别为 7.2 m/s 和 7.0 m/s, 说明在春季和冬季, 渤海湾的风速最大。7 月到 8 月份达到波谷, 说明在夏季, 渤海湾风速最小。

天津滨海新区气象预警中心应用天津 WSR-88D 天气雷达观测资料结合气象资料, 通过研究边界层复合线演变特征, 而探究出渤海湾西岸海陆风变化规律。渤海湾西岸白天的海风风向为东东北到南风, 夜间的陆风风向为南南西风到北风^[81]。此外, 海陆风环流还会影响天津局地的暴雨过程。对于 2009 年 9 月 26 日天津地区的局地暴雨过程, 是由于在降雨前天津地区具有热力不稳定性和一定条件的水汽辅合, 而渤海的水汽被边界层的东风输送到天津市, 再加上积云对流和海风锋的碰撞, 触发了所积蓄能量的释放, 导致强降水。在海陆风环流的作用下, 降水回波和对流的云团沿着切变线运动, 使得降雨过程得到加强^[97]。

在辽宁营口地区, 海陆风主要是南到西南风和东北到北风, 陆风风力一般为 5 级以下, 最大值为 7 级; 海风风力多为 6 级以下, 最大值为 9 级。春季海风和陆风风力相当, 或者海风比陆风大 1 级; 夏季主要是偏南风, 偏北风较小, 海风风力比陆风风力大 1 到 2 级; 秋季海风风力比陆风风力大 1 到 2 级^[98]。

秦皇岛南边临海, 北边临山, 偏南风和偏北风的频率大于偏东风和偏西风的频率。根据多年观测结果: 5-10 月份, 偏南风和偏北风的频率和大于 63%, 而偏东风和偏西风的频率和小于 37%, 秦皇岛地区的陆风主要为偏南风和偏北风。海陆风持续时间都比较长, 在海风的影响下, 秦皇岛的夏季凉爽, 夏季日最高气温比同纬度的内陆地区要低得多, 故而成为了北戴河避暑胜地。海风带来丰富的水汽, 以致于秦皇岛地区 7 月份大雾天气全年最多^[99]。

2.2.2 黄海

黄海是全部位于大陆架上的一个半封闭的浅海。黄海北界辽宁, 西傍山东、江苏, 东临朝鲜、韩国, 西北方向通过渤海海峡连通渤海, 南方在长江口岸和济州岛的连线与东海相连。黄海的面积比渤海大得多, 仅北黄海就 $7.13 \times 10^4 \text{ km}^2$, 已可与渤海相比拟; 南黄海的面积更大, 为 $30.9 \times 10^4 \text{ km}^2$, 比渤海大 3 倍多。北黄海平均水深 38 m, 南黄海平均水深 46 m, 整个黄海总平均水深 44 m。最深处 140 m, 位于济州岛北侧。

黄海北部地区, 沿岸海陆风效应明显, 季节的分布不均匀, 年际间的变化不太大; 在夏秋季节, 海风大都在沿海地区造成低云的天气, 这种天气状况很容易引起海雾登录; 而由于海陆风引起的海岸锋和海风锋, 易于产生雷暴天气等的强对流天气; 影响降水口变化和高温天气的重要原因就是海陆风。全年南北风向频率高, 海陆风的季节分布不均匀, 出现频率高低为: 秋季>夏季>春季>冬季, 并且海陆风的出现频率年际间的变化大。在海上, 夜间海陆风环流容易产生辐合区, 导致降水出现的时间段为凌晨到早上; 在陆上, 由于太阳辐射使得温度升高, 其引起的对流有效位能在中午和傍晚出现最大值, 所以次峰值去常常形成于午后。因为不同的季节和环流的距离岸边的位置不同, 每日气温最高值出现的时间和日温差也有所不同。黄海北部海岸地区, 由于夏季无海风, 并且陆风向海风转换的时间比日最高气温出现的时间迟, 这样有利于在黄海北部形成高温天气^[100]。

在对黄海海州湾沿岸的梯度测风塔和自动气象站的资料分析得出: 海州湾沿岸分为南段和北段, 且南北段的海陆风特征有明显的差异, 南北走向的沿岸海陆风的风力和转换时间要弱于西北-东南走向的海陆风, 海风向陆地内的水平延伸宽度大约为 45 km, 而夏季海风的垂直高度可以达到 625 m 或者更大。陆风的持续时间为 13-14 小时, 而海风为 10-11 小时, 总体而言, 陆风持续时间比海风长 2 到 4 个小时^[101]。

2.2.3 东海

东海位于中国岸线中部的东方, 是西太平洋的一个边缘海。东海西有广阔的大陆架, 东有深海槽, 故兼有浅海和深海的特征。东海的总面积为 $77 \times 10^4 \text{ km}^2$, 相当于黄海的 2 倍, 渤海的 10 倍。平均水深为 370 m, 最深可达 2719 m, 位于台湾省东北方的冲绳海槽中。

东海海区位于我国海岸线的中部, 宁波地处太平洋西岸, 属于北亚热带湿润季风气候区, 冬夏季风的交替较明显, 海陆风现象较为明显。运用分辨率为 km 的 WRF 模式模拟, 观测结果为: 在海风成熟期间, 高空中存在明显的返回气流, 所以能观测到完整的海风环流, 而陆风过程中会出现下沉逆温层, 在海陆风盛行的后期, 其环流平行于海岸线。摩擦力减小导致陆风风向出现逆时针旋转, 而受科氏力的影响导致海风风向发生

顺时针旋转^[102]。

2.2.4 南海

南海位于中国大陆南方，纵跨热带与亚热带，而以热带海洋性气候为主要特征。南海西边有北部湾和泰国湾两个大型海湾，东南边和苏禄海连通，西边是中南半岛，北边紧靠着广东和广西。汇入南海的主要河流有珠江、韩江、红河、湄公河和湄南河等，总面积达 $35 \times 10^5 \text{ km}^2$ ，大约为其它三大海的3倍。南海的平均水深为1212 m，最深可达5377 m。

在广东阳江地区，西岸的海陆风要早于东岸。近地层的海陆风随高度的升高而增大，陆风转化为海风发生在正午，而海风转化为陆风发生在凌晨，转化都发生在日气压变化的高峰时段。同时，阳江地区多山谷，海陆风加上山谷风，加强了其影响效果，导致海陆风可延伸入内陆地区70-75 km。海陆风转化时期，沿海地区就容易产生辐合区域，造成了广东4到7月份的多雨时期，随着海风向北继续推进到阳春附近的“喇叭口”处，又形成另一个多雨区。在海陆风环流的影响下，阳江沿岸通常不会出现高温天气^[103]。

运用中尺度的气象模式和空气质量模式系统(MM5/SMOKE/CMAQ)来探究珠江三角洲的灰霾天气，模拟了 PM_{10} 浓度变化的趋势，并与观测值符合较好，进而能推演出该地区的海陆风环流情况。在这次对灰霾天气的研究中发现，远离岸边的背景风的方向和陆风一致，陆风维持期间，内陆地区的 PM_{10} 被运送至沿海区域，造成高浓度的 PM_{10} 在沿海区域和海面上累积；但是在海风为主导的时候，远离岸边的背景风与海风的方向相反，导致海风较小，进而形成了整个珠江三角洲地区的灰霾天气都比较严重的情况。在陆风环流的控制下， PM_{10} 向南输送到沿海地区和海洋面上，在此区域形成高值中心，凌晨时分，海风形成明显的上升气流，再加上海风温度相对较高，导致对流和湍流的增强，可以将 PM_{10} 向上输送到内陆更高的地方，形成 PM_{10} 的聚积，故而在城市中心形成高浓度区域^[104]。

运用WRF模式模拟并结合2003到2006年的广西沿海的气象观测资料，总体而言，广西区夏季的平均出现频率海风为65.8%，陆风34.4%，海风风速比陆风大0.5 m/s。结果表明：海风辐合带形成于白天，易于形成暴雨中心；陆风汇合区形成于夜间，易形成对流云团。城市化发展引起的热岛效应增强了海风并削弱了陆风^[105]。

2.3 大连地区海陆风的特征分析

大连地处东经 120°58'到 123°31', 北纬 38°43'至 40°10'之间, 位于北半球的暖温带, 地处中纬度的亚欧大陆东岸, 终年太阳辐射变化较大。地处辽东半岛南部, 三面环海, 东边是渤海, 西边是我国北方半封闭的内陆浅海渤海, 南边隔着渤海海峡与山东半岛相对, 北边是东北大陆的广阔腹地。被以西风为主的大气环流包围, 属暖温带半湿润大陆性季风兼海洋性气候。冬季无严寒, 夏季无酷暑, 空气较湿润, 气候较温和, 季风特征明显, 四季分明。

大连地区所处的纬度高于 60 度, 属于大陆性气候, 风向风速的季节性变化很是明显, 兼具季风性气候特点。在季风作用的影响下, 夏季温热, 冬季寒冷, 属于暖温带半湿润大陆性季风气候。大连地区气温的年较差大于海洋性的气候, 具有大陆性气候的最冷月是 1 月份 (平均气温 24℃左右), 而具有海洋性气候的最热月是 7-8 月 (平均气温零下 4.5~8℃)。大连地区三面环海的地理位置注定了海洋对其产生重要的影响。

大连地区的气候受海洋影响很显著, 属于海陆风的高发地区, 具有典型的海陆风环流特征, 所以海陆风环流对局部天气气候有重要的影响。大连湾沿岸是工业生产分布最集中地区, 分布有甘井子工业区、中山区和开发区等主要工业生产区, 这些地区的工业产值占据了大连市工业生产总值的 70%以上, 工业的快速发展加重了工业生产的污染物的排放。污染物在大气中的扩散, 使得对海陆风的研究成为关键。

在冬季, 陆风远多于海风; 在春、夏季, 海风远多于陆风。春夏季白天地面升温较快, 海陆间的瞬时温差较大, 因此海风的平均风速较高; 冬季夜间地面降温较快, 海陆间的瞬时温差较大, 因此陆风的平均风速较高^[83]。春夏季节, 海陆风发生的次数最多、频率最高, 这是因为春夏季太阳辐射强, 海陆间的温差大。一般而言, 海风的开始时间是 13:00-15:00, 结束时间是 17:00-20:00, 持续时间为 6-7 小时; 陆风的开始时间是 01:00-03:00, 结束时间是 07:00-08:00, 持续时间为 5-6 小时。海陆风的发生还受气温的影响, 天气晴朗时, 气温呈正弦曲线变化时较易发生海陆风。

在典型的海陆风发生期间, 海风风速比陆风风速大, 海风从生成到成熟, 其从海岸吹向内陆的过程中, 厚度可增加到 1000 m 以上, 延伸向内陆的距离将近 19 km。在太

阳辐射较强的晴天条件下，海岸边到内陆的几十公里处通常会形成较复杂的边界层结构。一方面，由于陆地下垫面受太阳辐射加热影响，往往形成陆地特性的边界层；另一方面，从海面吹来的海风温度较低，湿度较大，形成水面特性的边界层，这样就会发生由于水路热力差异造成的热内边界层。热内边界层结构较为复杂，吹海风时，海上气流从底部开始发生变化，特殊的大气垂直结构，底部的大气受陆地加热的影响，结构往往不稳定，而顶部大气则保持了海上的稳定结构。当近海和内陆同时存在底层不稳定而顶层稳定的结构时，并且近海点的两种层结低于内陆点，就形成热内边界层。在大连地区，热内边界层向内陆延伸呈舌状分布，海岸边界层高度在 700m 左右^[95]。

王玉国等人运用的中尺度气象模式——CSU 模式 (the Colorado State University model) 是一种三维流体的静力模型，并加入对地形影响的校正，对辽东湾的西海岸的海陆风个例进行数值模拟，模拟出了海陆风环流的演变与发展规律，与先前的观测研究结果^[106]相吻合。结果显示辽东湾的西海岸的海陆风影响高度小于 3000m，随着海陆风的发展和成长，其转向高一直升高，通常情况下小于 1000 m，海风向内地延伸 20-25 km 左右，海风在向陆地延伸的过程中，产生较强辐合带，海风锋面由此形成，并且产生强烈的在锋面附近的上升运动，200 m 处的最大上升速度高达 25 m/s。西部山区对海风环流有加强的作用，能提前海风出现的时间，加大海风的深入内陆距离。并且，海岸线的形状对海陆风环流影响较大，扰乱了水平风场和锋面上的上升速度^[107]。大连理工大学的汪鹏等人建立了海陆风环流的数学模型，模拟了海陆风形成的速度场、温度场、压力场的日变化，为研究海陆风中的污染物扩散浓度提供参考。结果表明：大连地区海陆风环流的局地大气压力场变化较小，而温度场变化明显^[108]。

第3章 大连地区大气中HCHs的监测与分析方法

3.1 HCHs的监测方法

3.1.1 监测点简介

大连市区的采样点为大连海事大学科技楼楼顶(121°31.760E 38°52.221N)，高度为21 m，采用主动采样器进行样品采集。大连地区的地级市包括旅顺、金州、瓦房店、普兰店、庄河和长海县，采用被动采样器进行样品采集。

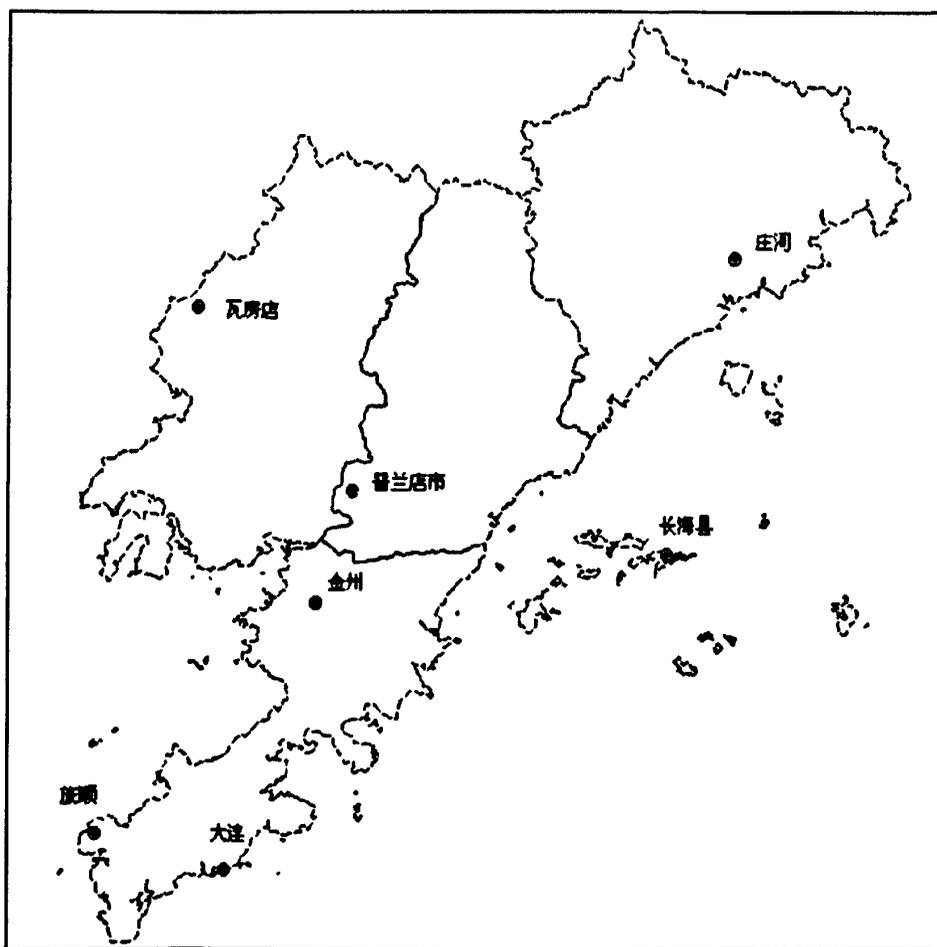


图 3.1 大连地区监测点示意图

Fig. 3.1 Sampling sites in Dalian region

3.1.2 采样方法

大流量主动采样时间区间为 2008 年 3 月到 2009 年 2 月, 采样时间分别为 12 小时和 24 小时。主动采样器利用采气泵形成的负压使得空气穿过采样器的采集装置, 其中颗粒态样品收集在 GFF 垫 (玻璃纤维滤膜, 宽 180 mm, 长 230 mm, PM_{10}) 上, 气态样品收集在 PUF 垫 (聚氨酯材质, 圆柱状, 直径 90 mm, 高 48 mm) 上。主动采样流程如图 3.2。12 小时的样品从周一一早上 8 点开始连续采集, 24 小时的样品从每周四早上 8 点开始连续采集, 采样流量为 $1.05\text{ m}^3/\text{min}$ 。同时结合微气象站采集的气象数据。

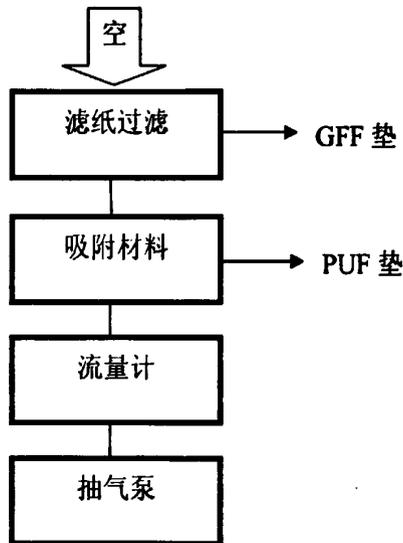


图 3.2 主动采样流程示意图

Fig. 3.2 Procedure of active sampling

被动采样和主动采样同时进行, 被动采样器使用 PUF 垫, 平均采集样品周期为 3 个月, 每 3-4 个月进行一次样品采集。主动采样器和被动采样器见图 3.3 和图 3.4。



图 3.3 PUF 主动采样器示意图

Fig. 3.3 PUF active sampling

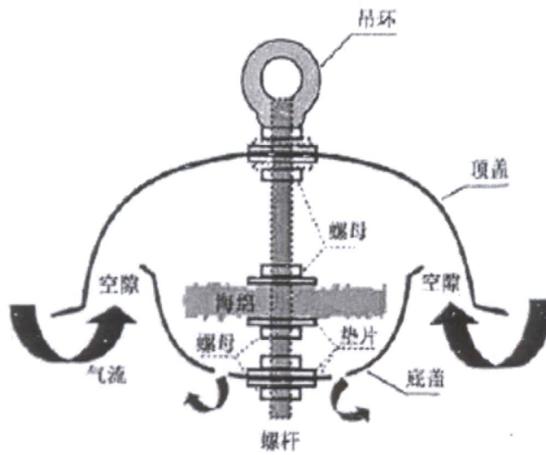


图 3.4 PUF 被动采样器示意图

Fig. 3.4 PUF passive sampling

在样品采集之前，PUF 垫先用丙酮 75℃抽提至少 10 小时，再用石油醚 90℃抽提至少 10 小时，PUF 垫取出后在 40℃条件下真空抽干，并放入干净的培养皿中用封口带封

好，避光保存备用。GFF 垫要在 450℃条件下，在马弗炉中焙烧 16-18 小时，待冷却至室温，用铝箔纸包裹并保存在塑料密封袋中备用。

3.2 材料制备

3.2.1 试剂及药品

实验中使用的有机溶剂丙酮、石油醚和正己烷均为分析纯，并在实验前用全玻系统重蒸后方可使用。二氯甲烷为色谱纯，无水硫酸钠为分析纯，在 400℃条件下用马弗炉焙烧 4 小时，冷却至室温后放置在密闭全玻璃容器中。硅胶（100-200 目）在 130℃条件下焙烤 16 小时，进行活化，加入 3%的去离子水去活，充分混合放置在密闭的全玻璃的容器里面，平衡 6 小时后待用。再用 100-200 目中性氧化铝在 400℃条件下活化 16 个小时，6%的去离子水来去活，待充分混合，置于密闭全玻璃的容器，平衡 6 小时待用。

标准物质： α -HCH， γ -HCH， δ -HCH 是从美国的 SUPELCO 公司购买而来。实验中使用的回收率指示物是四氯间二甲苯，也是从美国的 SUPELCO 公司购买。

3.2.2 仪器

实验所使用的仪器见表 3.1，包括型号和生产公司。

表 3.1 仪器的基本情况

Tab. 3.1 Basic situation of the instrument

仪器	型号	公司
主动采样器	KB-1000 型	青岛金仕达电子科技有限公司
微气象站	Model900ET Watchdog	美国 spectrum 公司
固相微萃取仪	专利号 200410066156.6	
旋转蒸发器	N-1001	上海爱朗仪器有限公司
氮吹仪	MG-2200	日本东京理化株式会社
气相色谱仪	岛津 2010, GC-ECD	日本岛津公司
DB5 色谱柱	Scientific 30m×0.25mm×0.25um	J&W
高纯氮气		合肥美科氩业有限公司

3.3 分析方法

3.3.1 样品提取

把采集的样品放入索氏提取器里面，将石油醚和丙酮试剂以 $v_1:v_2=3:1$ 的比例混合，加入 200 ml 该混合试剂，温度在 90℃ 条件下抽提 16 小时。将抽提液放入旋转蒸发仪上进行浓缩处理到将近蒸干，再加入已经进行重蒸处理的正己烷 5 ml，然后进行浓缩处理到将近蒸干，为了让试剂能够替换，最后加入 5 ml 的正己烷进行浓缩至 1-2 ml。

3.3.2 样品净化

使用层析柱（长 25 cm，内径为 10 mm 的玻璃柱）净化，为防止硅胶从层析柱中流出，用脱脂棉来堵住层析柱的底部，顺次加入备用硅胶、备用的中性氧化铝和备用的无水硫酸钠 10 cm、10cm 和 1cm，用干法来填装层析柱，用经过重蒸处理的正己烷，来做柱平衡的操作，一直到液面将要到硫酸钠的上层面时，用待测浓缩液装入层析柱中，用二氯甲烷和正己烷以 1:1 的体积比来混合，并用该混合液来冲洗它 5~6 次，冲洗完毕后的冲洗液也要倒回层析柱中，接着还要再冲洗几次层析柱，一直到接收液是 30ml 为止。在旋转蒸发仪上进行浓缩接受液直到 1ml，然后用色谱纯的正己烷来进行替换直至 2ml，浓缩到 500 μ l，接着添入色谱的纯正己烷替换至 2ml，浓缩到 200 μ l。操作移液枪来将浓缩液转移到 1.5ml 的样品瓶中，使用色谱纯的正己烷 200 μ l 来淋洗接收瓶，大约 6 次，冲洗液同样要转移到样品瓶里（目的：使待测物不再残留在接收瓶中），氮吹，定容到 1ml，待测。

3.3.3 样品检测

样品用 GC-ECD 岛津 2010 进行测定，进样量为 1 μ L。仪器条件如下：

(1) 进样口

进样口的温度是 250℃，不分流的进样方式；控制方式是压力(100kpa)；线速度 为 25.2 cm/sec；吹扫流量为 3.0 ml/min；总流量为 20.0 ml/min；分流比为 20；柱流量为 0.81 ml/min。

(2) 电子捕获检测器

温度是 300°C；采样速度为 40 msec；停止时间为 27 min；没有检测器信号差减；电流为 1.0 nA；尾吹气(氮气)为 30.0 ml/min。

(3) 柱箱

升温程序：先在 150°C 条件下保持 1min，以 25°C/min 升到 200°C，然后保持 2min，再以 8°C/min 升到 300°C 保持 8min。

3.4 质量保证/质量控制 (QA/QC)

野外空白：实验过程中，需要更换采样垫的时候，空白垫子也需要从塑料密封袋中取出，当采样垫装好后，空白垫也需要放回原先的塑料密封袋，拿回实验室。实验室空白：空白垫不需要拿到野外，而其它过程与采样垫一样。

使用 PCB209 作为内标物，标准样品的浓度序列为 1、5、10、25、50 和 100ng/ml，所有物质的线性相关性很好 ($r^2 > 0.99$)。

整个分析过程由以下 QA/QC 控制样监控：方法空白、加标空白和基质加标。运用回收率指示物四氯间二甲苯监测样品的制备和基质的影响。 α -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 的回收率分别为 95%、154%和 106%。仪器检出限是通过所测量的物质的标样来计算的。如果物质在空白中未检出，就用仪器检出限来作为方法检出限；如果物质在空白中检出，则方法检出限值是空白平均值和 3 倍的标准差的和。如果物质低于方法检出限，则在数据处理中不参与统计分析。各种物质的方法检出限如表 3.2 所示。

表 3.2 空白含量、仪器检出限和方法检出限

Tab. 3.2 Blank amounts, instrumental detection limits (IDL), and limits of detection for the method (LOD)

物质名称	空白含量 (ppb)			仪器检出限 (ppb)	方法检出限 (ppb)		
	主动 PUF	被动 PUF	GFF		主动 PUF	被动 PUF	GFF
α -HCH	1.54	1.47	3.47	0.08	3.11	2.31	4.63
γ -HCH	1.17	2.76	2.69	0.1	6.52	15.55	4.44
δ -HCH	3.45	2.92	2.64	0.11	8.26	6.14	4.39

3.5 大连地区大气中HCHs的浓度

3.5.1 大连市区大气样品的检出情况

将2008年3月到2009年2月分成春季(08年3月-08年5月)、夏季(08年6月-08年8月)、秋季(08年9月-08年11月)和冬季(08年12月-09年2月)。采用24小时大气主动采样数据,共88个,其中春季26个,夏季26个,秋季20个和冬季16个样品。对各个样品的检出率进行分析,如表3.3所示。

表3.3 大连市区大气样品中HCHs的检出情况

Tab. 3.3 Detection situation of air sampling of HCHs in Dalian urban area

季节	物质	样品总数	检出数	检出率(%)	未检出数	未检出率(%)
春	α -HCH	26	23	88.46	3	11.54
	γ -HCH	26	17	65.38	9	34.62
	δ -HCH	26	15	57.69	11	42.31
夏	α -HCH	26	23	88.46	3	11.54
	γ -HCH	26	14	53.85	12	46.15
	δ -HCH	26	11	42.31	15	57.69
秋	α -HCH	20	19	95.00	1	5.00
	γ -HCH	20	14	70.00	6	30.00
	δ -HCH	20	16	80.00	4	20.00
冬	α -HCH	16	14	87.50	2	12.50
	γ -HCH	16	6	37.50	10	62.50
	δ -HCH	16	2	12.50	14	87.50

从表中可以看出,在四个季节中, α -HCH的检出率总是最高的,在秋季甚至达到了95%。 γ -HCH和 δ -HCH的检出率都是在秋季达到最高值,而在冬季达到最低值。这说明季节性变化对于HCHs分布的影响是很显著的。

3.5.2 大连市区大气中季节性 PUF 态 HCHs 的浓度

表 3.4 大连市区大气中 PUF 态 HCHs 的浓度 (pg/m^3)

Tab. 3.4 Concentrations of HCHs in PUF in atmosphere in Dalian urban area

	α -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH
春季	48.0	95.9	4.0	147.9
夏季	76.3	186.0	6.8	269.1
秋季	87.3	41.2	12.0	140.5
冬季	9.3	11.1	ND	20.0
合计	220.9	334.2	22.8	577.9

注：1) ND=未检出

通过表 3.4 可以看出， α -HCH 和 δ -HCH 的浓度均在秋季达到最大值，分别为 $87.3 \text{ pg}/\text{m}^3$ 和 $12.0 \text{ pg}/\text{m}^3$ ， γ -HCH 的浓度在夏季达到最大值 $186.0 \text{ pg}/\text{m}^3$ 。

3.5.3 大连市区大气中季节性 GFF 态 HCHs 的浓度

表 3.5 大连市区大气中 GFF 态 HCHs 的浓度 (pg/m^3)

Tab. 3.5 Concentrations of HCHs in GFF in atmosphere in Dalian urban area

	α -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCH
春季	11.50	5.52	3.05	20.07
夏季	9.07	9.46	5.94	24.47
秋季	3.05	44.72	52.15	99.92
冬季	2.54	32.23	28.33	63.10
合计	26.17	91.93	89.46	207.56

通过表 3.5 可以看出, δ -HCH 和 γ -HCH 的浓度均在秋季达到最大值, 分别为 44.72 pg/m^3 和 52.15 pg/m^3 , α -HCH 的浓度在春季达到最大值 11.50 pg/m^3 。

3.5.4 大连地区大气中 HCHs 的浓度

表 3.6 大连地区大气中 HCHs 的浓度 (pg/m^3)

Tab. 3.6 Concentrations of HCHs in atmosphere in Dalian suburban areas

季节	物质	金州	长海	旅顺	普兰店	瓦房店	庄河
春季	α -HCH	32.50	100.47	57.65	98.89	33.38	85.66
	γ -HCH	9.30	ND	86.42	12.49	ND	6.81
	δ -HCH	10.34	ND	2.93	4.53	4.16	5.01
夏季	α -HCH	117.56	63.39	104.73	158.15	80.64	67.20
	γ -HCH	8.04	ND	20.50	13.76	9.96	38.95
	δ -HCH	39.89	10.87	25.14	25.09	31.98	47.34
秋季	α -HCH	69.62	33.49	65.61	126.17	80.25	43.27
	γ -HCH	9.09	33.20	94.29	6.62	9.65	ND
	δ -HCH	55.28	3.07	10.92	15.64	156.13	86.49
冬季	α -HCH	25.26	89.35	42.52	46.84	23.36	48.57
	γ -HCH	19.44	58.33	6.16	10.21	ND	260.94
	δ -HCH	8.79	21.19	3.79	9.59	ND	5.91

注: 1) ND=未检出

如表 3.6 可以看出, 春季, 长海县的 α -HCH 浓度值最高, 为 100.47 pg/m^3 ; 旅顺的 γ -HCH 的浓度值最高, 为 86.42 pg/m^3 ; 金州的 δ -HCH 的浓度值最高, 为 10.34 pg/m^3 。夏季, 普兰店的 α -HCH 浓度值最高, 为 158.15 pg/m^3 ; 庄河的 γ -HCH 的浓度值最高, 为 38.95 pg/m^3 ; 金州的 δ -HCH 的浓度值最高, 为 39.89 pg/m^3 。秋季, 普兰店的 α -HCH 浓度值最高, 为 126.17 pg/m^3 ; 旅顺的 γ -HCH 的浓度值最高, 为 94.29 pg/m^3 ; 瓦房店的 δ -HCH 的浓度值最高, 为 156.13 pg/m^3 。冬季, 长海县的 α -HCH 浓度值最高, 为 89.35 pg/m^3 ; 庄河的 γ -HCH 的浓度值最高, 为 269.94 pg/m^3 ; 长海县的 δ -HCH 的浓度值最高, 为 21.19 pg/m^3 。

第 4 章 气温和风场对大连市区大气中 HCHs 浓度的影响

4.1 大连市区大气中 HCHs 浓度的分布特征

通过分析这 88 个样品, 总的 HCHs (气态和颗粒态) 浓度全年季节性的平均值为 37.28 pg/m^3 。其中春季、夏季、秋季和冬季的平均浓度为 33.25 pg/m^3 、 57.84 pg/m^3 、 40.73 pg/m^3 和 17.31 pg/m^3 。从数据就可以直观地看出, 夏季和秋季的 HCHs 浓度值高于平均值, 而春季和冬季的 HCHs 浓度值低于全年平均浓度。最高浓度值出现在夏季, 秋季略小于夏季的浓度值, 而冬季的浓度值是最小的, 最大值比最小值多了约 1.7 倍。

4.1.1 大气中气态 HCHs 浓度的季节性分布特征

对所有气态样品的结果使用 SPSS 进行 Duncan 检验, 以得出它们之间的季节性差异。结果如表 4.1 所示。

表 4.1 气态 HCHs 浓度的 Duncan 检验

Tab. 4.1 Duncan test of concentrations of HCHs in PUF in atmosphere

季节	N	Alpha = 0.05 的子集	
		1	2
冬季	6	9.2577	
春季	13	48.0019	48.0019
夏季	12		76.2712
秋季	10		87.3495
Sig.		.127	.142

从以上表可以看出, 冬季和春季, 春季和夏季以及夏季和秋季差异都不显著, 冬季和秋季的差异显著, 冬季和其它季节的差异都显著。

通过对各个样品进行分析, 得出气态 HCHs 的 3 种同分异构体在四个季节的浓度分布。其中, α -HCH 的浓度在秋季达到最高, 为 87.3 pg/m^3 , γ -HCH 的浓度在夏季达到最高, 为 186.0 pg/m^3 , 而 δ -HCH 虽然在冬季没有检出, 它的浓度在秋季达到最高, 为 12.0 pg/m^3 。这 3 中 HCHs 的同分异构体的季节性浓度差异如图 4.1 所示。

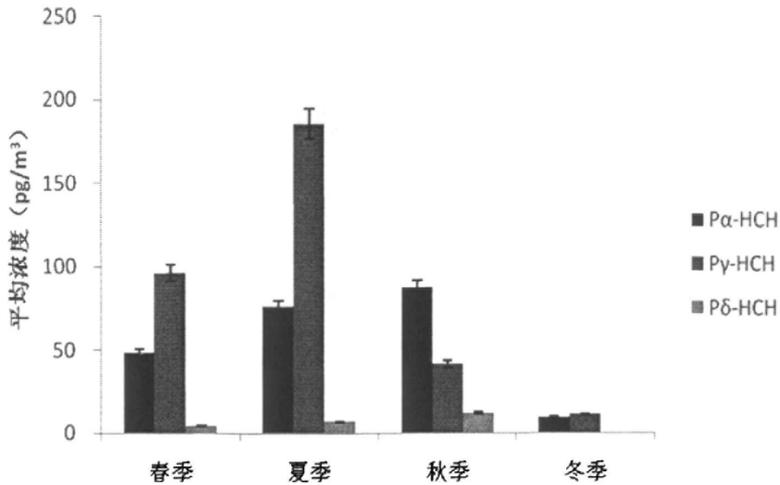


图 4.1 大连市区四季气态 HCHs 的浓度特征

Fig. 4.1 Concentrations of HCHs of four seasons in Dalian urban area

通过折线图可以看出， γ -HCH 的浓度是春季到夏季快速升高，并在夏季达到峰值，夏季到冬季迅速降低； α -HCH 和 δ -HCH 的季节性变化趋势基本一致，都是春季到秋季缓慢升高，秋季到冬季逐渐下降。可以看出，这 3 种同分异构体的最高值都在夏季和秋季出现。季节不同，导致温度不同，进而 HCHs 的挥发性不同，由于夏季和秋季的温度较冬季和春季的温度高，所以气态 HCHs 的浓度在夏季和秋季的值较高。

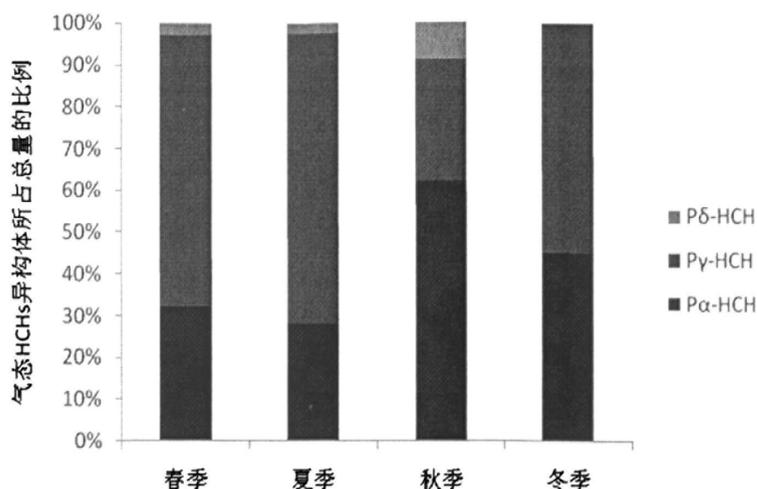


图 4.2 大连市区气态 HCHs 的三种同分异构体所占总量的比例

Fig. 4.2 Proportion of three HCHs isomers in PUF in atmosphere in Dalian urban area

从图4.2可以看出,秋季 α -HCH的含量所占的比例达到了60%以上,除了秋季 α -HCH的比例大于 γ -HCH之外,其余三个季节的 α -HCH的比例都小于 γ -HCH。全年 δ -HCH所占的比例一直很小,均在10%以内,甚至在冬季没有检出。总体而言,大气中气态HCHs的含量主要是 α -HCH和 γ -HCH。

4.1.2 大气中颗粒态 HCHs 浓度的季节性分布特征

分析完气态的样品,再对颗粒态样品进行分析,得出颗粒态 HCHs 浓度的季节性分布特征,如图 4.3 所示。

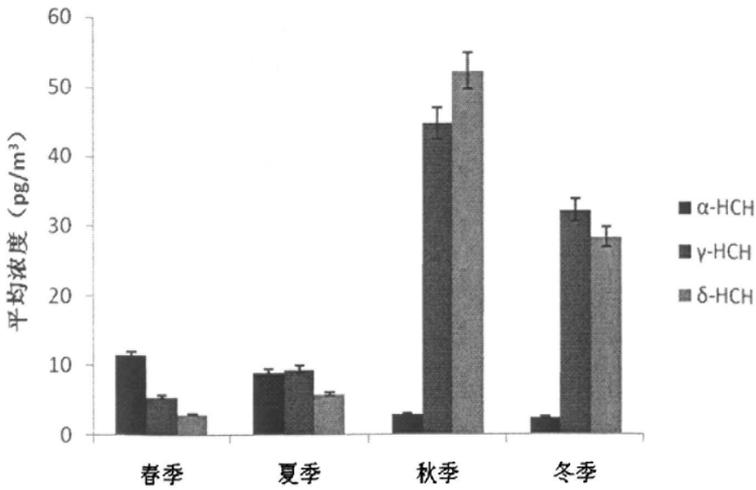


图 4.3 大连市四季颗粒态 HCHs 的浓度特征

Fig. 4.3 Concentrations of HCHs in GFF in four seasons in Dalian urban area

从图 4.3 可以看出，颗粒态中的 γ -HCH 和 δ -HCH 的变化趋势大体相同，而且浓度值差异很小。 γ -HCH 和 δ -HCH 的最高值均在秋季出现，分别为 44.72 pg/m^3 和 52.15 pg/m^3 ，而 α -HCH 的最高值在春季出现，为 11.50 pg/m^3 。 γ -HCH 和 δ -HCH 在春季到夏季期间，缓慢增长，从夏季开始迅速增长，到了秋季达到峰值，尔后在冬季逐渐下降。夏季到秋季的迅速增长是由于夏天到秋天，温度降低，挥发性大大减小，使得污染物沉积下来。 α -HCH 的值从春季到冬季，一直呈缓慢下降的态势。

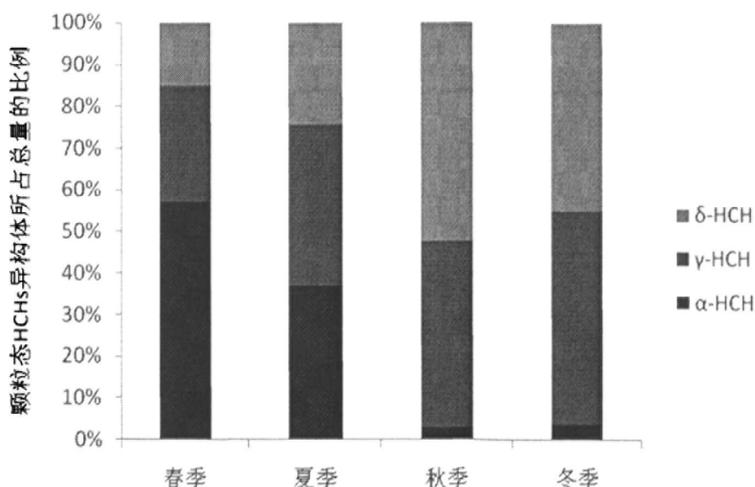


图 4.4 大连市区颗粒态 HCHs 的三种同分异构体所占总量的比例

Fig. 4.4 Proportion of three HCHs isomers in GFF in atmosphere in Dalian urban area

对三种 HCHs 同分异构体所占总量的比例进行分析,春季和夏季是 α -HCH 和 γ -HCH 的含量占主导地位,而秋季和冬季是 γ -HCH 和 δ -HCH 的含量占主导地位。 α -HCH 含量在春季达到最大,为 58%,而 γ -HCH 含量在冬季达到最大,为 52%, δ -HCH 的含量在秋季达到最大,为 55%。

4.2 温度对大连市区 HCHs 浓度的影响

4.2.1 温度对气态 HCHs 浓度的影响

HCHs 的浓度特征随着季节性变化的趋势明显,故分析温度条件对于进一步分析 HCHs 的浓度很有实际意义。从 2008 年 3 月到 2009 年 2 月这一年间的气温和气态 HCHs 的浓度如表 4.2 所示。

表 4.2 大连市区温度和气态 HCHs 的浓度

Tab. 4.2 Temperature and concentrations of HCHs in PUF in Dalian urban area

时间	温度 (°C)	α -HCH(pg/m ³)	γ -HCH (pg/m ³)	δ -HCH(pg/m ³)	α/γ -HCH
08年3月	5.8	38.63	220.54	1.99	0.18
08年4月	10.6	79.82	91.86	5.62	0.87
08年5月	14.9	30.05	6.40	3.78	4.70
08年6月	18.0	41.27	321.00	2.70	0.13
08年7月	23.0	86.11	30.02	8.35	2.87
08年8月	25.0	101.44	162.84	4.62	0.62
08年9月	22.0	111.06	37.34	5.86	2.97
08年10月	14.6	80.81	50.88	5.30	1.59
08年11月	6.4	25.24	0.31	57.13	81.42
08年12月	0.3	ND	ND	ND	
09年1月	-3.3	10.72	17.65	ND	0.61
09年2月	-0.2	7.79	3.64	ND	2.14

注1) ND: 未检出

(1) 温度和气态 α -HCH 的相关性

运用 SPSS 来对温度和气态 α -HCH 来进行 Pearson 相关性分析, 如表 4.3 所示。

表 4.3 温度和 PUF 态 α -HCH 浓度的 Pearson 相关系数

Tab. 4.3 Pearson correlation coefficient of temperature and concentration of α -HCH in PUF

		温度	α -HCH 浓度
温度	Pearson 相关性	1	.829**
	显著性 (双侧)		.002
	N	12	11
α -HCH 浓度	Pearson 相关性	.829**	1
	显著性 (双侧)	.002	
	N	11	11

注 1) **. 在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关

表 4.3 是 Pearson 相关系数大小及其显著性检验结果。从表中可以看出，温度和 α -HCH 浓度的相关系数 $r = 0.829$ ，显著性水平为 0.002，小于 0.01，所以相关系数用“**”标记，说明温度和 α -HCH 浓度的相关性是高度显著的。

(2) 温度和气态 γ -HCH 的相关性

运用 SPSS 来对温度和气态 γ -HCH 来进行 Pearson 相关性分析，得出如表 4.4 的结果。

表 4.4 温度和气态 γ -HCH 浓度的 Pearson 相关系数

Tab. 4.4 Pearson correlation coefficient of temperature and concentration of γ -HCH in PUF

		温度	γ -HCH 浓度
温度	Pearson 相关性	1	.267
	显著性 (双侧)		.428
	N	12	11
γ -HCH 浓度	Pearson 相关性	.267	1
	显著性 (双侧)	.428	
	N	11	11

表 4.4 是 Pearson 相关系数大小及其显著性检验结果。从表中可以看出，温度和 γ -HCH 浓度的相关系数 $r = 0.267$ ，二者之间的相关性不明显。

γ -HCH 与温度的 Pearson 相关系数不如 α -HCH 与温度的相关系数大，由于 α -HCH 在 HCHs 的所有异构体中，性质最稳定，不太容易发生异化， α -HCH 的半衰期比 γ -HCH 的长，同时， γ -HCH 在大气长距离运输中，发生光化学反应也会异构化为 α -HCH。所以 γ -HCH 与温度的相关性不如 α -HCH 与温度的相关性那么好。

(3) 温度和气态 δ -HCH 的相关性

运用 SPSS 来对温度和气态 δ -HCH 来进行 Pearson 相关性分析，得出如表 4.5 的结果。我们可以发现，气态 δ -HCH 与温度的 Pearson 相关性为负值，两者之间没有相关性。同样， δ -HCH 的性质也不如 α -HCH 的性质稳定，在大气中会通过光化学作用而异构化成 α -HCH，所以其与温度的相关性不高。

表 4.5 温度和气态 δ -HCH 浓度的 Pearson 相关系数

Tab. 4.5 Pearson correlation coefficient of temperature and concentration of δ -HCH in PUF

		温度	δ -HCH 浓度
温度	Pearson 相关性	1	-0.436
	显著性 (双侧)		.241
	N	12	9
δ -HCH 浓度	Pearson 相关性	-0.436	1
	显著性 (双侧)	.241	
	N	9	9

表 4.5 是 Pearson 相关系数大小及其显著性检验结果。从表中可以看出，温度和 δ -HCH 浓度的相关系数 $r = -0.436$ ，二者之间的相关性不明显。

4.2.2 温度对颗粒态 HCHs 浓度的影响

表 4.6 大连市区各月的温度和颗粒态 HCHs 的浓度

Tab. 4.6 Temperature of sampling months and concentrations of HCHs in GFF in Dalian urban area

时间	温度 (°C)	α -HCH(pg/m^3)	γ -HCH(pg/m^3)	δ -HCH(pg/m^3)	α/γ -HCH
08 年 3 月	5.8	9.03	3.73	4.02	2.42
08 年 4 月	10.6	2.58	4.04	0.16	0.64
08 年 5 月	14.9	23.72	8.95	3.37	2.65
08 年 6 月	18.0	3.12	9.03	3.29	0.35
08 年 7 月	23.0	6.89	18.53	8.55	0.37
08 年 8 月	25.0	19.91	0.62	5.95	32.11
08 年 9 月	22.0	4.85	27.54	5.68	0.18
08 年 10 月	14.6	1.18	56.61	88.77	0.02
08 年 11 月	6.4	3.37	14.32	45.08	0.24
08 年 12 月	0.3	4.45	33.12	ND	0.13
09 年 1 月	-3.3	3.12	31.35	28.33	0.10
09 年 2 月	-0.2	1.48	ND	ND	

注1) ND: 未检出

(1) 温度对颗粒态 α -HCH 浓度的影响

颗粒态 α -HCH 浓度在 5 月份（春季）达到最高，为 23.72 pg/m^3 ，尔后降低，在 8 月份（夏季）达到一个次高峰。8 月份之后，随着温度的逐渐降低， α -HCH 浓度值也随之降低。5 月份达到次高是由于春天温度低，气态 α -HCH 的挥发慢，致使空气中颗粒态 α -HCH 的浓度较大，所以在大气中能检测出较高的颗粒态 α -HCH 浓度。

(2) 温度对颗粒态 γ -HCH 浓度的影响

对于颗粒态 γ -HCH 而言，在 2 月份未检出，在 3 月到 7 月，随着温度的升高， γ -HCH 浓度逐渐上升，而在 8 月份达到最小值 0.62 pg/m^3 。9 月份之后， γ -HCH 浓度值变得很大，并在秋冬季节保持一个高位水平，并在 10 月份达到一个峰值 56.61 pg/m^3 。颗粒态 γ -HCH 在秋冬季节较高值，由于秋冬季节降雨较少， γ -HCH 难以通过湿沉降而进入土壤或者水体，大气温度偏低，所以污染物的挥发性较弱，气态 γ -HCH 致使浓度较低，导致了较高浓度的颗粒态 γ -HCH。

(3) 温度对颗粒态 δ -HCH 浓度的影响

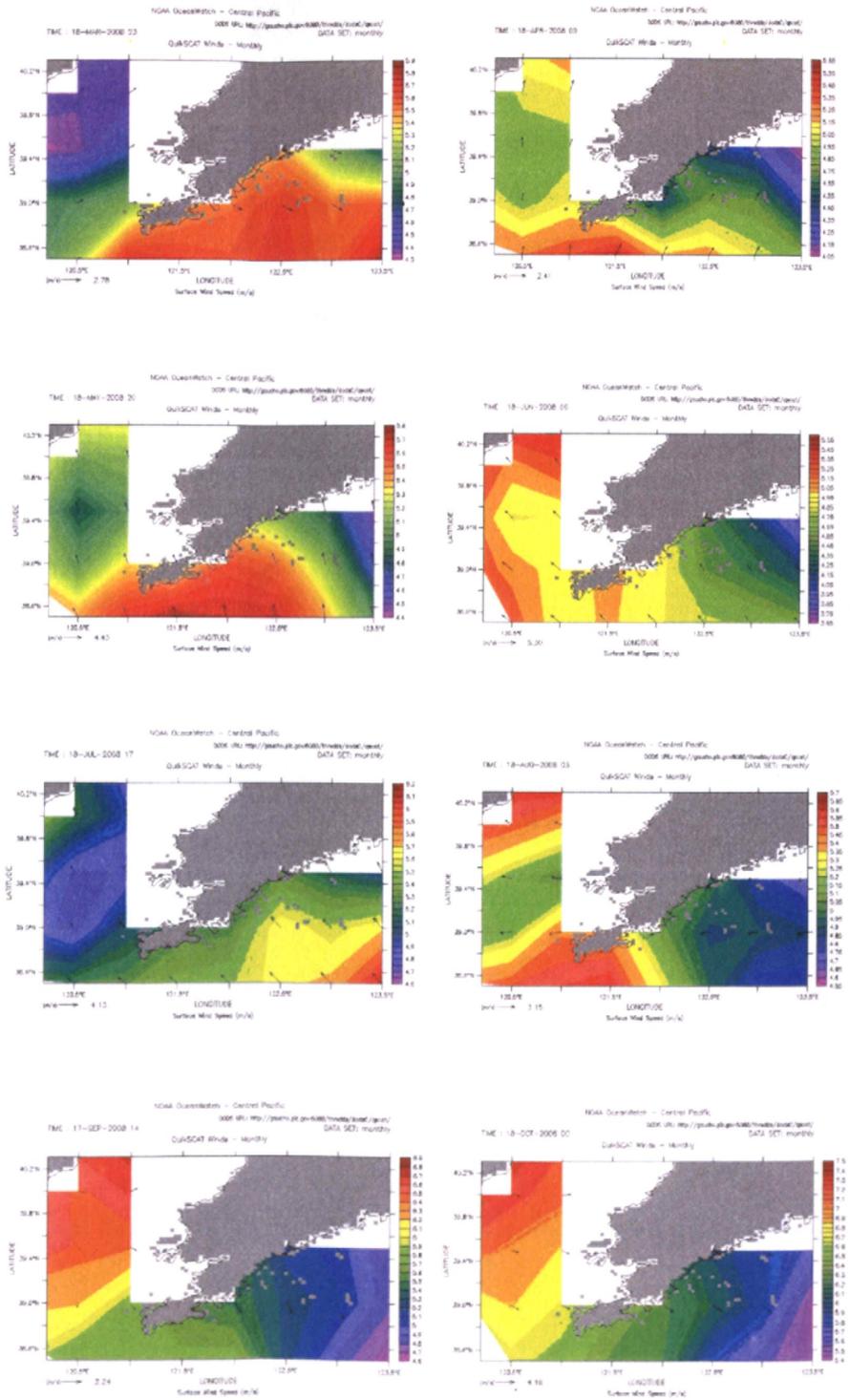
颗粒态 δ -HCH 浓度在 08 年 12 月和 09 年 2 月均未检出。在 4 月份达到最低值 0.16 pg/m^3 ，在 10 月份达到最高值 88.77 pg/m^3 。10 月份之后，颗粒态 δ -HCH 浓度保持一个较高浓度水平。秋冬季节的降雨较少，颗粒态 δ -HCH 难以通过雨水的冲刷和湿沉降的作用而进入水体或者土壤，再加上温度低，气态 δ -HCH 的挥发性较弱，所以颗粒态 δ -HCH 浓度较高。

4.3 风场对大连市区 HCHs 浓度的影响

4.3.1 风场对大连市区气态 HCHs 浓度的影响

根据 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, 美国国家海洋和大气管理署) 运用 Seawinds 卫星散射计监测到的风场信息，得出的 2008 年 3 月到 2009 年 2 月（本文检测期）的风场图（如图 4.5）。

第4章 气温和风场对大连市HCHs浓度的影响



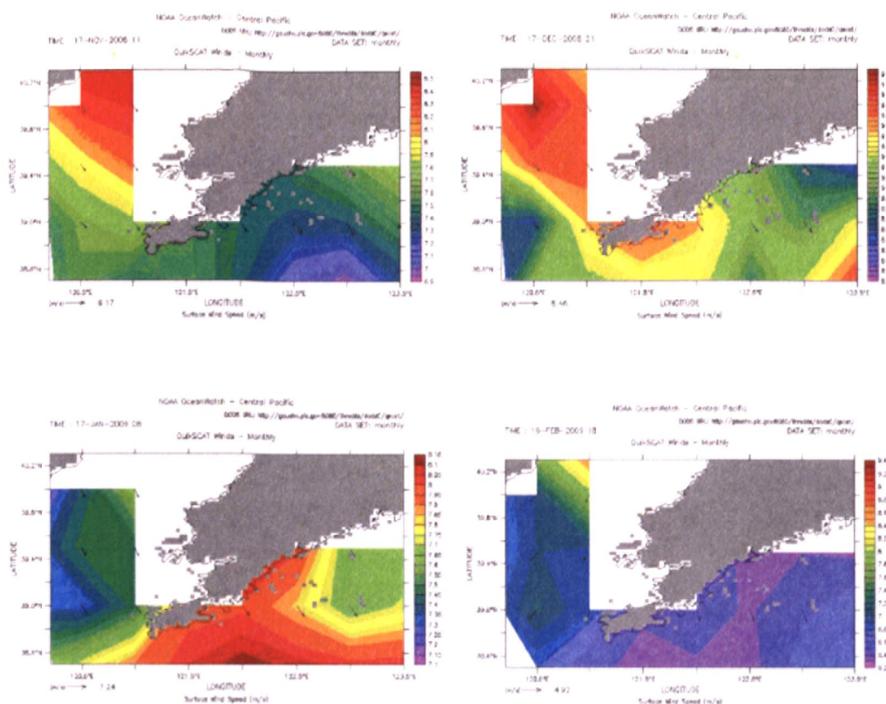


图 4.5 2008 年 3 月到 2009 年 2 月各月的风场图

Fig. 4.5 The photographs of wind field from March 2008 to February 2009

通过分析这 12 个月的风场图，可以清晰地看到，春季（3 月到 5 月）的盛行风向是南风；夏天（6 月到 8 月）的盛行风向主要是东风和东南风，这有利于风从海上吹到大连市区；秋季（9 月到 11 月）的盛行风向是西风 and 西北风，主要是从西北内陆地区而来；而冬季（12 月到次年 2 月）的盛行风向是北风和东北风。

为了进一步分析风场信息，通过对大连市区 2008 年 3 月到 2009 年 2 月的气象条件进行分析，使用宜宾市气象局气象服务中心制作的风玫瑰图绘制工具，得出了大连市区 4 个季节的风玫瑰图。如图 4.6 所示。

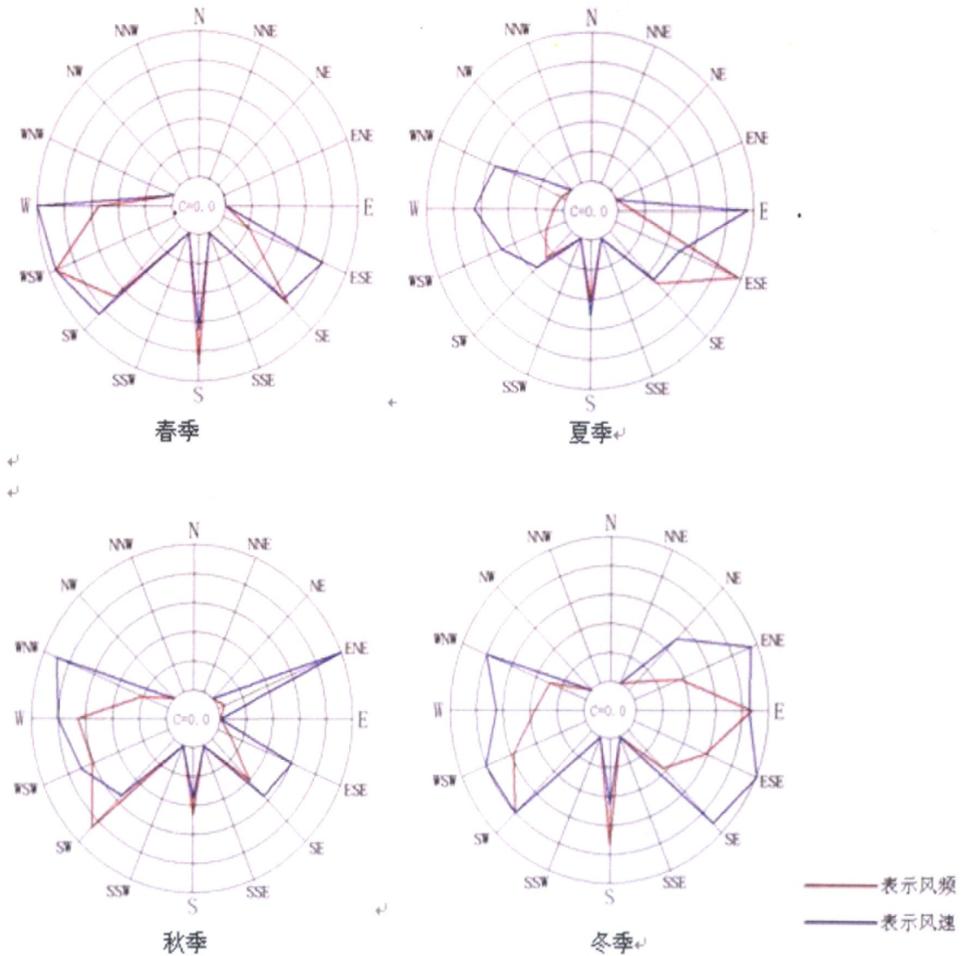


图 4.6 大连市区四季风玫瑰图

Fig. 4.6 The wind rose diagram of four seasons in Dalian urban area

玫瑰图中，风速每圈间隔为 0.4 m/s，而风频每圈间隔：春季为 5%，夏季为 8%，秋季为 6%，冬季为 4%。说明在夏季，海陆风的风频最高。大连市区春夏季的风频比较高，春季是以西南风为主导，夏季是以东风和东南风为主导。大连市区三面环海，受到太阳辐射和海陆温差的影响，而春季和夏季天气晴朗，海陆风发生的频率高，风速大，以致于大气中的污染物在风速的影响下向内陆延伸的距离较大。

如实验结果所示，春季由于是春耕季节，施用农药， γ -HCH 浓度较高，所以 3、4 月份的 α/γ -HCH 比值均小于 1。到了 5 月份当气温开始升高，残留在土壤、水体和大气

中的 HCHs 挥发性增加，春季的西南风和南风加快了土壤、水体和大气的挥发的过程，导致了 α/γ -HCH 比值为 4.7，说明污染主要来自历史上使用的工业六六六。到了夏季，在春季使用的 γ -HCH 残留到了夏季，造成了大气中气态的 γ -HCH 的高浓度。东风和东南风向为主导的海陆风盛行，大气中气态 α -HCH 和 γ -HCH 的浓度最高，很有可能是从韩国、朝鲜等国家的 α -HCH 和 γ -HCH 通过海面上大气长距离运输而输送进来的。

4.3.1 风场对大连市区颗粒态 HCHs 浓度的影响

为了验证之前的设想，我们对大连地区的气团进行了反向轨迹分析，能更清晰地看出运输到大连地区的气团流经的方向和各方向气团所占的比例。如图 4.7 所示。

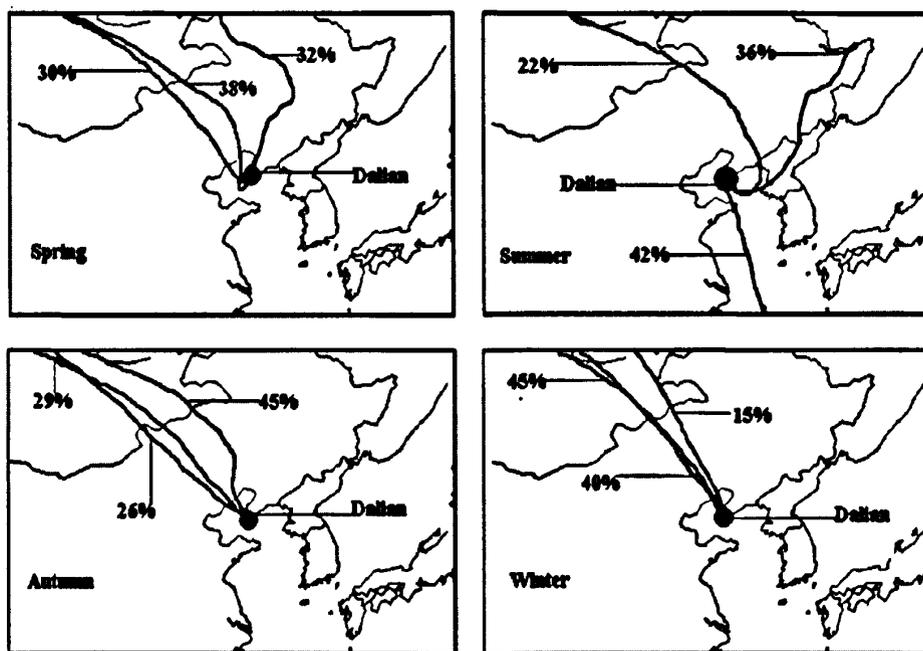


图 4.7 监测期间大连地区气团的反向轨迹

Fig. 4.7 Air mass back trajectory in Dalian areas during the monitoring period

从图中可以看出，春季大连地区的气团主要来自蒙古内陆地区，夏天主要受来自东南方向的海陆风的影响，秋天主要还是来自蒙古内陆地区，冬天与秋天的大气气团没有多大差别，也是来自蒙古内陆地区。

大连市区颗粒态 HCHs 的 α/γ -HCH 的比值在 08 年 9 月到次年 1 月份都远小于 1，证明有从外部的颗粒态 γ -HCH 输入，而从气团的反向轨迹图可以看出，一方面，秋季和冬季的气团主要来自蒙古内陆地区，气团携带的颗粒态 γ -HCH 进入大连。另一方面，大连市区，到了秋季，海陆风的频率较小，再加上降水较少，颗粒态的 HCHs 依然滞留在大气中，无法通过大量的海陆风和湿沉降的作用去除，造成了颗粒态的 HCHs 的高浓度。

之前的研究表明^[83]，在大连市区，由于其特殊的地理位置和气流条件，冬季陆风发生的频率最高，夏季海风发生的频率最高，春季和夏季是海陆风发生的频率最高。

风的吹送有可能稀释大气中的 HCHs，也有可能将 HCHs 通过长距离输送到别的地方。通过运用 OCPs 的动力数值大气传输模型，田崇国等人证实了夏季的东亚季风与 α -HCH 的化学行为之间的关系，表明了较低的大气条件下，东风和东南风从相对冷的海水表面将 α -HCH 从中国的东南地区输送到东北地区，在亚洲东北部的夏季季风为 α -HCH 提供了主要的大气传输途径和主导了 α -HCH 在整个东亚的流出^[109]。

众所周知，由于工业 HCH 的持久性以及它在中国长时间的使用，造成了很多环境污染和健康问题，甚至对全球 HCH 预算和跨太平洋的传输产生了深重的影响^[48-50, 110-112]。而 OCPs 的大气长距离运输已经被很多科学家所研究和证实^[112-114]。加拿大科学家 Don 等人在 2003 年运用大气轨迹分析在中心的牧场使用的林丹 (γ -HCH) 在施用 6 周之后的含量，发现 γ -HCH 分别被远距离输送到了加拿大 5 个没有施用林丹的区域，从加拿大中部被输送到了东部、南部和北部的边远地区。从而证实了 HCHs 是可以通过大气的长距离运输被输送到远方^[115]。

Toose 等人运用 Berkeley-Trent(BETR)-世界模型来模拟了 α -HCH 的输送模型，得出结论：包括中国在内的东方和欧洲区域有很大的可能是北冰洋中的 α -HCH 污染物的来源地，由于东方和欧洲这些地方的高排放率。这一结论再次证明了风场可以将污染物携带到遥远的地方^[116]。

Bethan 等人通过研究德国北海中海水、大气和沉积物样品中的 α -HCH，发现这种污染物大气-水之间的变化方向与季节有关。由于在夏季和初秋较高的海水表面温度，

α -HCH 在大气-水之间的平衡主要受挥发作用影响。而雨水的冲刷会让大气中含有 α -HCH 的颗粒物进入海水中^[17]。这些结论进一步证明了季节性变化对于 HCHs 的浓度影响是很大的。在 2003 年中国北极科考中,通过研究海水上空大气中 α -HCH 和 γ -HCH 的浓度,由于大气的长距离运输, α -HCH/ γ -HCH 的值随着纬度的增加而升高,表明了 3~7 的比值范围不能用来探究工业 HCHs 的来源,尤其是在边远的地区^[18]。

4.4 小结

通过分析数据可知,大连市区大气中气态 HCHs 主要是 α -HCH 和 γ -HCH,其中 α -HCH 的季节性平均浓度为 55.72 pg/m^3 , γ -HCH 的季节性平均浓度为 85.77 pg/m^3 。颗粒态 HCHs 主要是 γ -HCH 和 δ -HCH,其中 γ -HCH 的季节性平均浓度为 18.89 pg/m^3 ,而 δ -HCH 的季节性平均浓度为 19.32 pg/m^3 。如果 HCHs 样品中的 α/γ 的比值在 3~7 之间,说明污染来源很有可能是工业品;如果比值大约等于 1,那么就表明环境中存在林丹的使用或者林丹的新的输入。而大连市区的 α/γ 的比值为 0.6,表明大连市区大气中的 HCHs 主要是来源于长距离的大气传输而来。

由于海洋性气候条件,大连市区全年的平均温度为 11.43°C ,其中气态 α -HCH 的浓度与温度显著相关,温度条件能直接影响 HCHs 的浓度分布。秋季,气态 α -HCH 达到峰值 87.3 pg/m^3 ;夏季, γ -HCH 达到最大值 186.0 pg/m^3 ;秋季, δ -HCH 达到最大值 12.0 pg/m^3 。颗粒态的 HCHs 中,春季, α -HCH 的浓度值达到最大 11.50 pg/m^3 ;秋季, γ -HCH 达到最大值 44.72 pg/m^3 ,同时, δ -HCH 也达到最大值 52.15 pg/m^3 。总的说来,这三种 HCH 同分异构体在春季其值普遍较低,都是在夏季或秋季达到最大值,气态和颗粒态的 HCHs 之间存在着转化,挥发性大,颗粒态 HCHs 转化成气态 HCHs,这说明由于季节性变化引起的温度变化能影响 HCHs 的挥发性,温度越高,挥发性越大,进而影响其在大气中的浓度值。再加上海陆风的影响,通过大气长距离运输,在春季和夏季,从海面上来的相对干净的风,稀释了大气中的污染物浓度,到了秋季,风频较低,所以污染物就停滞在大气中,所以引起大气中的浓度很高。

大连市区大气中气态的 HCHs 主要以 α -HCH 和 γ -HCH 为主,四个季节中, α -HCH 和 γ -HCH 的含量总和达到了 90%以上,为大气中的主要污染物。颗粒态中 HCHs 主要

以 γ -HCH 和 δ -HCH 为主, α -HCH 只有在春季的含量超过 50% 之外, 在秋季和冬季都小于 10%, 秋冬季节 γ -HCH 和 δ -HCH 的含量和超过了 90%。在秋冬季节, 污染物的挥发性较低, 颗粒中携带的 γ -HCH 和 δ -HCH 无法通过挥发而变成气态, 再加上秋冬季节降雨较少, 无法通过湿沉降使颗粒态的 HCHs 进入海水中所以颗粒态的浓度较高。

尽管 HCHs 已经禁用将近 30 年了, 但是由于其持久性和半挥发性, 一直在环境中能够检测出来。大连市区的 HCHs 污染主要是通过大气的长距离传输而来的, 并受温度和风场的影响, 再加上复杂的地形和环流情况, 形成了现今的 HCHs 的气态和颗粒态分布状况。

第 5 章 温度和风场对大连地区大气中 HCHs 的浓度的影响

5.1 大连地区的 HCHs 的浓度特征

本文出了分析大连市区的 HCHs 的浓度特征,同时也对大连周边的地区金州、长海、旅顺、普兰店、瓦房店和庄河进行 HCHs 的监测分析。大连地区的大气样品是通过被动采样方法获得,从 2008 年 3 月到 2009 年 2 月,用被动 PUF 垫每 3 个月采集一次样品,得到季节性的浓度趋势和变化。大连地区的 HCHs 的浓度如表 5.1 所示。

表 5.1 大连地区的大气中 Σ HCHs 的浓度和 α/γ 值

Fig. 5.1 Concentrations of HCHs in atmosphere and the ratio of α/γ in Dalian suburban areas

	$\Sigma\alpha$ -HCH(pg/m^3)	$\Sigma\gamma$ -HCH(pg/m^3)	$\Sigma\delta$ -HCH(pg/m^3)	α/γ -HCH
金州	244.95	45.87	114.29	5.34
长海	286.69	58.33	21.19	4.91
旅顺	270.51	207.36	42.78	1.30
普兰店	430.05	43.09	54.86	9.79
瓦房店	217.63	19.61	192.27	11.09
庄河	244.71	306.71	144.75	0.80

表 5.1 是大连地区一年中总的 HCHs 的浓度值,可以看出各地的 Σ HCH 相差都不太大,单看年度总浓度不能清楚地了解各地的污染特征,为了更细致地分析,我们分析各个地区的季节性浓度分布。一般来说,样品中的 HCH 组分中的 α -HCH/ γ -HCH 的比值接近 1 时,说明环境中有了新的 γ -HCH 的输入,即有林丹的使用;如果比值小于 1,说明污染物是通过大气长距离传输而运送过来的;如果比值在 3~7 之间,说明污染源是工业品。

5.2 温度对大连地区的 HCHs 的影响

5.2.1 金州

图 5.1 是金州大气中三种 HCH 异构体的季节性浓度值的柱状图。从图中可以看出各种异构体的季节性变化和浓度值的大小。

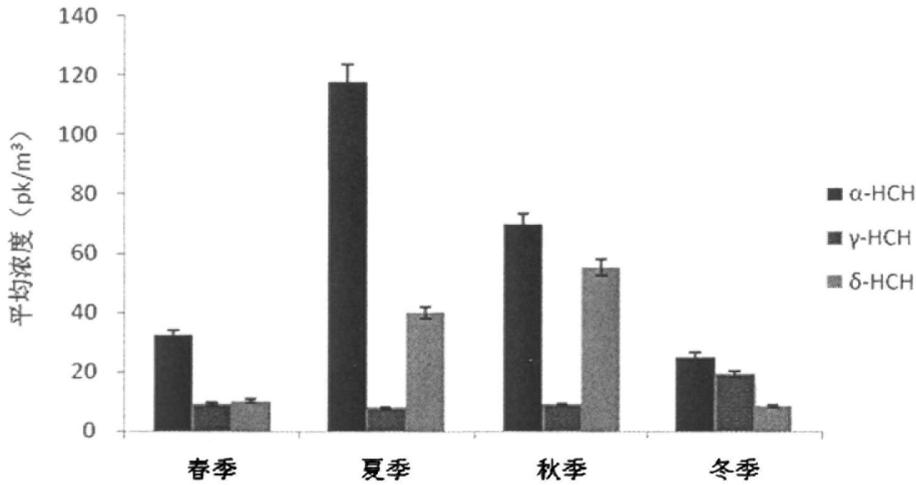


图 5.1 金州大气中 HCH 的三种同分异构体浓度

Fig. 5.1 Concentrations of three HCH isomers in atmosphere in Jinzhou

一年四季，金州大气中 PUF 态 α -HCH 都比其它两种异构体的浓度高，并在夏季达到最大值 117.56 pg/m^3 ， γ -HCH 的浓度在冬季达到最大值，为 19.44 pg/m^3 ，而 δ -HCH 在秋季达到最大值，为 55.28 pg/m^3 。春夏季节是使用农药频率最高的时候，而金州大气中主要是 α -HCH 的残留，在夏季，温度升高， α -HCH 的挥发作用比较强，历史上使用的工业 HCH 的二次排放再次进入大气，而在春夏季节， γ -HCH 的浓度值没有太大变化，排除了当地使用林丹的可能。 α -HCH 的浓度值远远大于 γ -HCH，其比值 α -HCH/ γ -HCH 为 5.34，在 3~7 这个范围内，说明金州的污染源是历史上使用的工业品。

5.2.2 长海

图 5.2 是长海大气中三种 HCH 异构体的季节性浓度值的柱状图。从图中可以看出各种异构体的季节性变化和浓度值的大小。

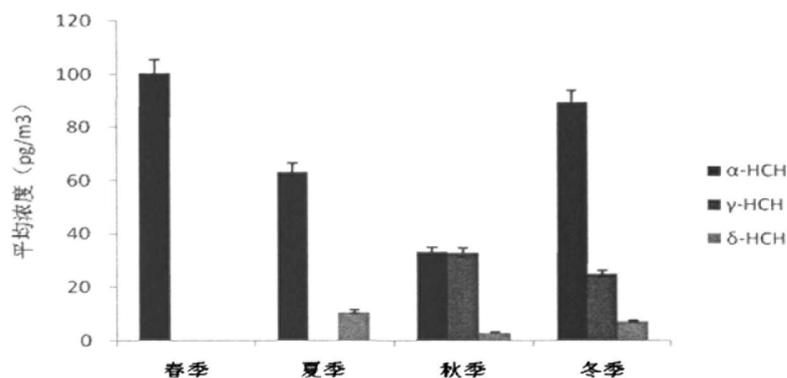


图 5.2 长海大气中 HCH 的三种同分异构体浓度

Fig. 5.2 Concentrations of three HCH isomers in atmosphere in Changhai

从图 5.2 可以看出,长海大气中的 γ -HCH 在春季和夏季未检出,说明农耕季节,没有林丹的施用。 δ -HCH 在春季未检出,长海县大气中的 α -HCH 的浓度一年四季均为最高,并且在春季达到了峰值,为 100.47 pg/m^3 , γ -HCH 在秋季达到最高值,为 33.20 pg/m^3 ,而 δ -HCH 在夏季达到最大值。夏季温度高,残留在土壤、水体和大气中的工业 HCH 挥发,造成二次排放, α -HCH/ γ -HCH 比值为 4.91,在 3~7 的范围内,所以长海县大气中的 HCHs 的污染源是历史上使用的工业品。

值得注意的是,春季 α -HCH 的挥发性不如夏天高,而在春季, α -HCH 的浓度达到峰值,春季是农耕季节,开始使用农药,而说明该地区使用的不是林丹而是工业六六六。

5.2.3 旅顺

图 5.3 是旅顺大气中三种 HCH 异构体的季节性浓度值的柱状图。从图中可以看出各种异构体的季节性变化和浓度值的大小。

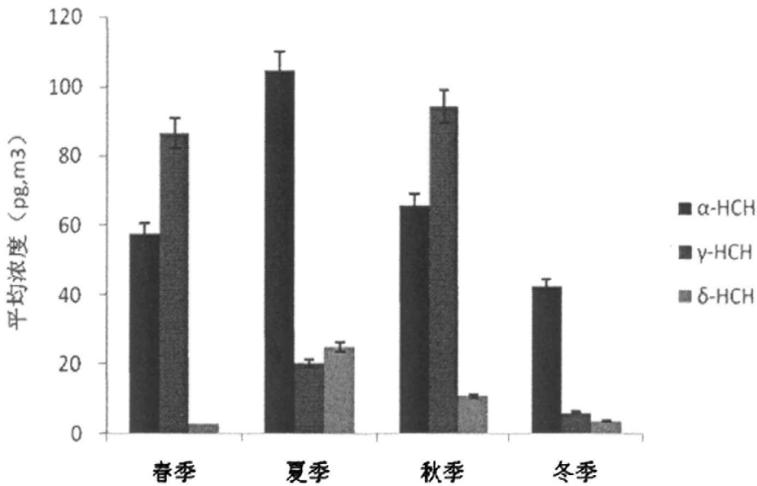


图 5.3 旅顺大气中 HCH 的三种同分异构体浓度

Fig. 5.3 Concentrations of three HCH isomers in atmosphere in Lvshun

从图 5.3 可以看出,夏季, α -HCH 的浓度达到最大值,为 104.73 pg/m^3 ; 秋季, γ -HCH 的浓度达到最大值,为 94.29 pg/m^3 ; 夏季, δ -HCH 的浓度达到最大值 25.14 pg/m^3 。旅顺大气中的 HCHs, α -HCH/ γ -HCH 比值为 1.30,说明旅顺大气中的污染源是林丹,该地区有林丹的施用。

在春季,旅顺大气中 γ -HCH 的浓度较高,春季是春耕时节,农药的施用量大,说明该地区的有林丹的输入,而到了夏季,温度升高,挥发性增大,残留在土壤、水体和大气中的工业 HCH 开始挥发出来,所以 α -HCH 在夏天达到最大值,随着秋冬季节温度的降低, α -HCH 的挥发性逐渐变下,浓度也随之减小。

γ -HCH 的浓度在秋季达到了最高值,一方面,在春夏季施用的林丹的从土壤、水体和大气中的二次挥发;另一方面,通过气团作用从蒙古输入,以及海陆风的作用从我国

东南部地区所携带来。而到了冬季，大气中 γ -HCH 降到最低，是因为冬天温度低，挥发性低，PUF 态的 γ -HCH 通过沉降作用转化成 GFF 态的 γ -HCH，进而进入土壤或者水体中。

5.2.4 普兰店

图 5.4 是普兰店大气中三种 HCH 异构体的季节性浓度值的柱状图。从图中可以看出各种异构体的季节性变化和浓度值的大小。

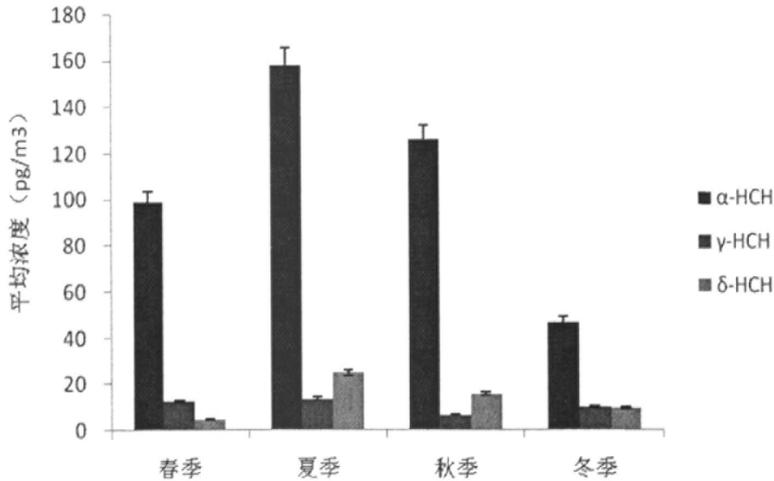


图 5.4 普兰店大气中 HCH 的三种同分异构体浓度

Fig. 5.4 Concentrations of three HCH isomers in atmosphere in Pulandian

从图 5.4 可以看出， α -HCH 的浓度远远高于其它两种同分异构体，并且在一年四季都是最高的，并在夏天达到它的峰值 158.15 pg/m^3 ； γ -HCH 和 δ -HCH 的浓度也是在夏天达到最大值，分别为 13.76 pg/m^3 和 25.09 pg/m^3 。在普兰店大气中， α -HCH/ γ -HCH 比值为 9.79，大于 7， α -HCH 在大气中的含量特别高，很有可能是来自历史上使用的工业 HCH 的二次排放，再加上来自海面上大气的长距离传输。

α -HCH 在大气中的含量与温度关系密切，一方面，春季到冬季，温度升高，挥发性增大， α -HCH 从历史上使用过工业 HCH 的土壤、水体和大气中挥发出来，而到了夏季

达到峰值，秋季逐渐降低，冬天最低。另一方面，海陆风的作用，将外界的 α -HCH 通过大气长距离运输而带入普兰店。这两个作用的共同作用，使得 α/γ -HCH 的比值大于7。

5.2.5 瓦房店

图 5.5 是瓦房店大气中三种 HCH 异构体的季节性浓度值的柱状图。从图中可以看出各种异构体的季节性变化和浓度值的大小。

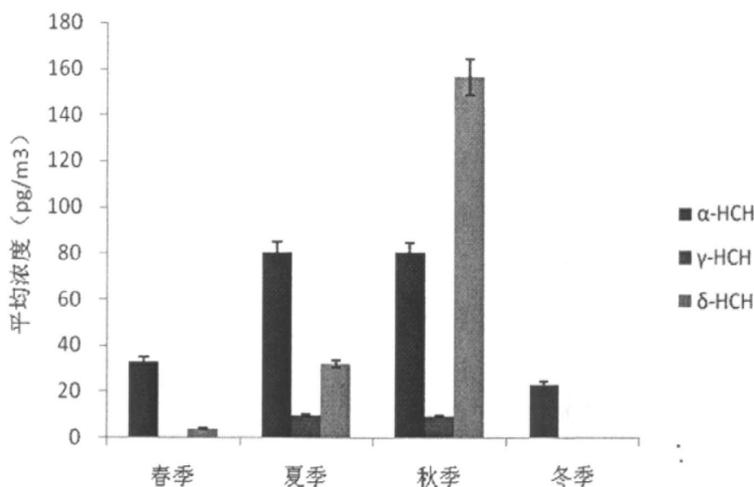


图 5.5 瓦房店大气中 HCH 的三种同分异构体浓度

Fig. 5.5 Concentrations of three HCH isomers in atmosphere in Wafangdian

从图 5.5 可以看出， γ -HCH 在春季和冬季都没有检出， δ -HCH 在冬季也没有检出。在秋季， δ -HCH 的浓度值特别高，为 156.13 pg/m^3 ；夏季， α -HCH 的浓度达到最高值，为 80.64 pg/m^3 ；夏季， γ -HCH 也达到了它的峰值 9.96 pg/m^3 。在瓦房店大气中， α -HCH/ γ -HCH 比值为 11.09，大于 7，所以瓦房店大气中的 HCHs 污染主要来自海面上大气的长距离传输。

α -HCH 的浓度随着气温的变化而变化，从春季到夏季，逐渐增大，夏季到达峰值，尔后随着秋冬季节温度下降， α -HCH 的挥发性降低，所以浓度逐渐降低。温度越高，浓

度越大。同时也可以看出来，当地 γ -HCH 的值极小，在春季和冬季没有检出，说明该地区没有林丹的使用。 α -HCH 从土壤、水体和大气中的二次排放，挥发进入大气，再加上海陆风的作用，通过大气长距离运输而带入瓦房店，导致了 α/γ -HCH 的比值相当高。

值得注意的是，在秋季， δ -HCH 在秋季的浓度特别高，很有可能是来自大气长距离运输所输入的。

5.2.6 庄河

图 5.6 是庄河大气中三种 HCH 异构体的季节性浓度值的柱状图。从图中可以看出各种异构体的季节性变化和浓度值的大小。

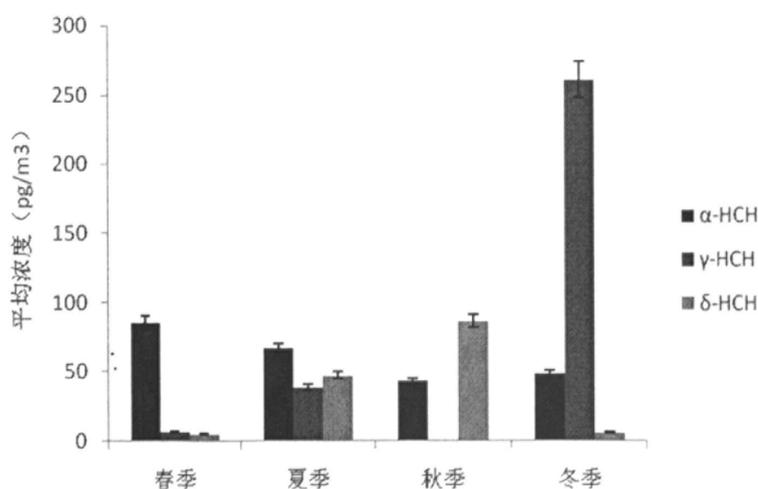


图 5.6 庄河大气中 HCH 的三种同分异构体浓度

Fig. 5.6 Concentrations of three HCH isomers in atmosphere in Zhuanghe

从图 5.6 可以看出，庄河大气中的 γ -HCH 在秋季没有检出， γ -HCH 的浓度在冬季达到最高，为 260.94 pg/m^3 。 α -HCH 的浓度在春季最高，为 85.66 pg/m^3 ； δ -HCH 的浓度值在秋季最高，为 86.49 pg/m^3 。在庄河大气中， α -HCH/ γ -HCH 比值为 0.8，接近于 1，说明在庄河的大气中有林丹的使用。

除了冬季,另外三个季节的 α -HCH 浓度都高于 γ -HCH 浓度,很有可能是来自工业 HCH 的二次排放,而到了冬天, γ -HCH 出现了一个奇高值,很有可能是通过大气长距离运输,从使用林丹的地区输送进来的。

通过对金州、长海、旅顺、普兰店、瓦房店和庄河大气中 HCHs 浓度的分析,可以看出这三种 HCH 的同分异构体的浓度有着明显的季节性不同,说明温度对于这 6 个地方的 HCHs 的浓度有影响。这六个地方一年中 Σ HCH 的浓度差异不大,说明输入这 6 个地方大气中的 HCH 总量相差不多。

5.3 风场对大连地区大气中 HCHs 浓度的影响

图 5.7 直观地表现了大连地区 α -HCH/ γ -HCH 的比值,可以知道这 6 个地方的 HCH 的来源。

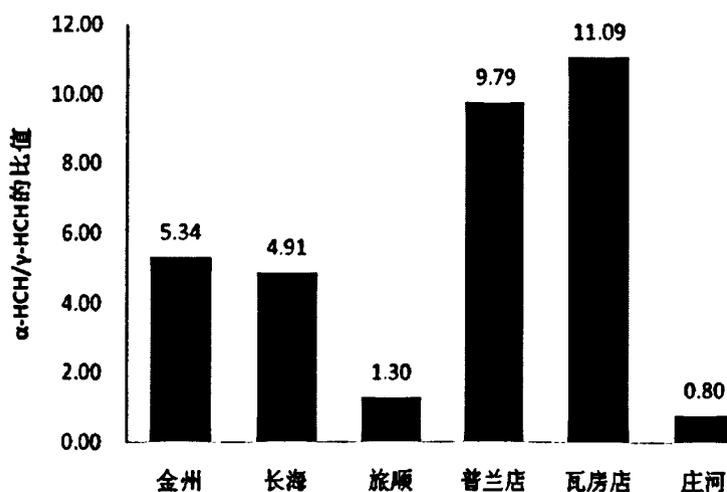


图 5.7 大连地区 PUF 态 α/γ -HCH 的比值

Fig. 5.7 Ratio of α/γ -HCH in PUF in Dalian suburban areas

金州和长海县的比值在 3~7 之间,说明这两个地方的 HCH 的主要来源是当地的 HCH 工业品;普兰店和瓦房店的比值高于 7,说明这两个地方的 HCH 的主要来源可能是大气的长距离传输,从远处输送过来的;旅顺和庄河的比值接近于 1,说明这两地还

存在林丹的使用，禁用 HCHs 以来，这两个地方没有得到很好地执行，还存在违规使用林丹的情况。

结合图 4.5 的风玫瑰图和图 4.6 的气团反向轨迹分析，各地都会受到风场作用下的大气长距离运输的影响，以及气团从使用有机氯农药的地方携带过来的污染物的作用。

瓦房店和普兰店的 α -HCH/ γ -HCH 比值很高，甚至超出了历史上使用的工业 HCH 的二次排放的阈值，那么很有可能就是通过气团的长距离运输，从使用工业 HCH 的地方运输过来的，很有可能来自蒙古或者朝鲜。

金州和长海的 α -HCH/ γ -HCH 比值在 3-7 的范围里面，那么历史上使用的工业 HCH 的二次排放，从土壤、水体等介质中排放出来的，当然，也不能排除从使用工业 HCH 和林丹 (γ -HCH) 的区域通过气团运送过来的可能。

旅顺和庄河的 α -HCH/ γ -HCH 比值在 1 左右，说明存在林丹的使用，当然，通过风场的作用也可以把携带“新鲜”的 γ -HCH 从别的使用林丹的地区输送过来。

5.4 小结

通过研究大连地区六个地方的被动季节性气态样品，本章分析了大连地区 6 个地方的 HCHs 的浓度水平。金州、长海、旅顺、普兰店、瓦房店和庄河的 Σ HCH 分别为 405.11 pg/m^3 、 366.21 pg/m^3 、 520.65 pg/m^3 、 528.00 pg/m^3 、 429.51 pg/m^3 和 696.17 pg/m^3 ，庄河检测出的 Σ HCH 的含量最高，而庄河的 α -HCH/ γ -HCH 的比值接近于 1，说明在庄河仍然有使用农药林丹的情况，当地存在林丹的挥发。

对于各地三种 HCH 同分异构体的浓度，在大气中，普兰店的 α -HCH 的检出浓度最高，为 430.05 pg/m^3 ；庄河的 γ -HCH 的检出浓度最高，为 306.71 pg/m^3 ；而瓦房店的 δ -HCH 的检出浓度最高，为 192.27 pg/m^3 。普兰店特别高的 α -HCH 检出浓度，极有可能是通过大气长距离传输，从海上输入进来的；而庄河很高的 γ -HCH 的检出率，说明当地还有林丹的使用，通过林丹的挥发而增加了大气中气态的 γ -HCH 浓度。

为了进一步了解 6 个地方的污染物来源，并证实之前的推测，本章分析了 α -HCH/ γ -HCH 的比值。金州、长海、旅顺、普兰店、瓦房店和庄河的比值为 5.34、4.91、1.30、9.79、11.09、0.80，我们知道，如果该比值接近于 1，表明大气环境中存在林丹的施

用；如果比值在 3~7 的范围内，那么它的污染源是工业品。那么，结合以上的数据，可以得出结论：金州和长海县大气中的污染源是工业品，旅顺和庄河大气中的污染源是大气中林丹的使用，而普兰店和瓦房店较高的比值，很有可能是通过大气长距离传输，通过海陆风从海上输入的。

第 6 章 结论与展望

本文通过研究 2008 年 3 月到 2009 年 2 月的大连市区及大连地区大气中 HCHs 的浓度分布情况。HCHs 在 1983 年开始禁用，虽然经过了将近 30 年的挥发和降解，大连地区仍然有较高的 HCHs 的检出浓度。其浓度水平和世界其它城市比较，属于中等水平。

大连市区大气中气态 HCHs 主要是 α -HCH 和 γ -HCH，其中 α -HCH 的季节性平均浓度为 55.72 pg/m^3 ， γ -HCH 的季节性平均浓度为 85.77 pg/m^3 。颗粒态 HCHs 主要是 γ -HCH 和 δ -HCH，其中 γ -HCH 的季节性平均浓度为 18.89 pg/m^3 ，而 δ -HCH 的季节性平均浓度为 19.32 pg/m^3 。大连市区大气中 HCHs 主要以 α -HCH 和 γ -HCH 为主，四个季节中， α -HCH 和 γ -HCH 的含量总和达到了 90% 以上，为大气中的主要污染物。颗粒态中 HCHs 主要以 γ -HCH 和 δ -HCH 为主， α -HCH 只有在春季的含量超过 50% 之外，在秋季和冬季都小于 10%，秋冬季节 γ -HCH 和 δ -HCH 的含量和超过了 90%。通过 Pearson 相关性分析，温度和 α -HCH 有很显著的相关性。大连市区三面环海，受到海陆风和季风的影响比较大，夏季，温度较高，加快了 HCHs 的挥发，再加上海陆风的作用，从海上通过长距离传输来的 HCHs，加剧了大连市区大气中 HCHs 的污染。大连市区的 α/γ 的比值为 0.6，表明大连市区大气中的 HCHs 是主要来源于长距离的大气传输而来。

从大连地区 6 个地点的 HCHs 季节性的监测，发现在大气中，普兰店的 α -HCH 的检出浓度最高，为 430.05 pg/m^3 ；庄河的 γ -HCH 的检出浓度最高，为 306.71 pg/m^3 ；而瓦房店的 δ -HCH 的检出浓度最高，为 192.27 pg/m^3 。由于各个季节温度不同，HCHs 浓度的分布显示出明显的季节性变化。金州和长海县大气中的污染源是工业品，旅顺和庄河大气中的污染源是大气中林丹的使用，而普兰店和瓦房店较高的比值，受海陆风影响，很有可能是通过大气长距离传输，通过海陆风从海上输入的。

我国从 1983 年开始禁用六六六，但是从目前的监测情况来看，环境中还存在着较高浓度的 HCHs，由于它的环境持久性和半挥发性，之前农业中施用六六六的残留还在，再加上一些不法厂家继续生产工业六六六，致使现在农业中仍然存在施用六六六的情况。首先，呼吁国家建立健全有关环境污染的法律体系，并严格执行，加大污染环境行为人的惩处力度，并受到社会舆论的监督。其次，加大环境保护方面的资金投入，全国

各地的环境监测和保护部门应该加强各地的环境监测力度和强度，尽量做到把污染扼杀在摇篮里。最后，在民间加大六六六污染的宣传，教育农民们拒绝使用含有六六六原药的农药，并联合各个民间组织，力求在全中国消灭六六六的污染。

由于 HCHs 可以通过长距离运输，从农药施用地挥发并传输，到达远处，甚至在南北两极也监测出了 HCHs，这是一个全球性的问题，从一个国家中产生的 HCHs 的污染，很有可能在短时间内就运输到另一个偏远的国家，所以这不能是一个孤立的问题，为了消除 HCHs 的污染，应该引起世界各国的注意。

希望各方携起手来，早日彻底消除 HCHs 对世界的污染。

参 考 文 献

- [1] 祁士华, 游远航, 苏秋克等. 生态地球化学调查中的有机氯农药研究. 地质通报, 2005, 24(8):704-709.
- [2] 黄俊, 余刚, 钱易. 我国持久性有机污染问题与研究对策. 环境保护, 2001, 11:3-6.
- [3] 戴树桂. 环境化学. 北京:高等教育出版社. 2006.
- [4] <http://finance.sina.com.cn/roll/20110430/10019778512.shtml>.
- [5] 黑笑涵, 徐顺清, 马照民等. 持久性有机污染物的危害及污染现状. 环境科学与管理, 2004(05):38-42.
- [6] Kinloch D, Kuhnlein H, Muir D C G. Inuit foods and diet: a preliminary assessment of benefits and risks. Science of Total Environment, 1992, 122: 247-278.
- [7] 马继臻. 东海沿岸贝类体内石油烃和有机氯农药的分布特征及评价(硕士学位论文). 上海:中国科学院海洋研究所, 2008.
- [8] Snedeker S M. Pesticides and breast cancer risk: a review of DDT, DDE, and Dieldrin. Environmental Health Perspectives, 2001, 109:35-47.
- [9] 杨景哲. 有机氯暴露与女性乳腺癌发生关系的研究. 承德:承德医学院, 2007.
- [10] Ritchie J M, Vial S L, Fuortes L J et al. Organochlorines and risk of prostate cancer. Journal of Occupational and Environmental Medicine, 2003, 45(7):692-702.
- [11] Shukla V K, Rastogi A N, Adukia T K et al. Organochlorine pesticides in carcinoma of the gallbladder: a case-control study. European Journal of Cancer Prevention, 2001, 10:153-156.
- [12] 宁琳. 富营养化水体中有机氯农药在沉积物/水间的迁移行为(硕士学位论文). 天津:天津大学, 2010.
- [13] 郭志勇. 自然水体中多种固相物质对有机氯农药的吸附特性研究(博士学位论文). 吉林:吉林大学, 2010.
- [14] Park J S, Wade T L, Sweet S. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. Atmospheric Environment, 2004, 35:3315-3324.
- [15] Zhu Y F, Liu H, Xi Z Q et al. Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China. Chemosphere, 2005, 60:770-778.
- [16] 袁旭音, 王禹, 陈骏等. 太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估. 环境科学, 2003, 24(1):121-125.

- [17] Deo P G, Karanth N G, Karanth N G K. Biodegradation of hexachlorocyclohexane isomers in soil and food environment. *Critical Reviews in Microbiology*, 1994, 20(1):57-78.
- [18] Beurakens J E M, Stares A J M, Zehnder A J B et al. Relative biochemical reactivity of three hexachlorocyclohexane isomers. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 1991, 21(2):128-136.
- [19] 马爱芝, 武俊, 汪婷等. 六六六(HCH)降解菌 *Sphingomonas sp.* BHC-A 的分离与降解特性的研究. *微生物学报*, 2005, 45(5):728-732.
- [20] 刘相梅, 彭平安, 黄伟林等. 六六六在自然界中的环境行为及研究动向. *农业环境与发展*, 2001, (2):38-40.
- [21] Li Y F, Macdonald R W. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the total Environment*, 2005, 342:87-106.
- [22] Kurt W, Helmut G. Persistent organic pollutants(POPs) in Antarctic fish: levels, patterns, changes. *Chemosphere*, 2003, 53(6):667-678.
- [23] 龚香宜. 有机氯农药在湖泊水体和沉积物中的污染特征及动力学研究——以洪湖为例(博士学位论文). 武汉:中国地质大学, 2007.
- [24] Gioia R, Offenberga J H, Gigliotti C L et al. Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment*, 2005, 39:2309-2322.
- [25] Bidleman T F, Leone A D. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the southern United States. *Environmental Pollution*, 2004, 128:49-57.
- [26] 刘征涛. 持久性有机污染物的主要特征和研究进展. *环境科学研究*, 2005, 18(3):93-102.
- [27] 储少岗, 方精云, 贺奕等. 北极动物样品中有机污染物的测定. *环境科学学报*, 1997, 17(2):244-247.
- [28] 李政禹. 国际上持久性有机污染物的控制动向及其对策. *现代化工*, 1999, 19(7):5-8.
- [29] Weber K, Goerke H. Organochlorine compounds in fish off the Antarctic Peninsula. *Chemosphere*, 1996, 33(3):404-410.
- [30] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science&Technology*, 1996, 30:390-396A.
- [31] Roland K. Persistent organic pollutants(POPs) as environmental risk factors in remote

- high-altitude ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63:100-107.
- [32] Alegria H A. Organochlorine pesticides in ambient air of Beline, Central America. *Environmental Science&Technology*, 2000, 34:1953-1958.
- [33] Simonich S et al. Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science*, 1995, 269, 1851-1854.
- [34] Meijer S N, Ockenden W A, Steinnes E et al. Spatial and temporal trends of POPs in Norwegian and UK background air: Implications for global cycling. *Environmental Science&Technology*, 2003, 37(3):454-461.
- [35] Ockenden W A, Steinnes E, Parker C et al. Observations on persistent organic pollutants in plants: Implications for their use as passive air samplers and for POP cycling. *Environmental Science&Technology*, 1998, 32(18):2721-2726.
- [36] Jaward F M, Meijer S N, Steinnes E et al. Further studies on the latitudinal and temporal trends of persistent organic pollutants in Norwegian and UK background air. *Environmental Science&Technology*, 2004, 38(9):2523-2530.
- [37] Tanabe S. Contamination and toxic effects of persistent endocrine disrupters in marine mammals and birds. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45:69-77.
- [38] Covaci A, Tutudaki M, Tsatsakis A M et al. Hair analysis: another approach for the assessment of humane exposure to selected persistent organochlorine pollutants. *Chemosphere*, 2002, 46:413-418.
- [39] 张大弟, 张晓红. 农药污染与防治. 北京: 化学工业出版社, 2001, 15-19.
- [40] 高凡, 贾建业, 王好等. 广州市农业土壤中六六六 (HCH) 的残留特征. *环境科学与技术*, 2006, 29(1):10-14.
- [41] 邱黎敏, 张建英, 骆永明等. 浙北农田土壤中 HCH 和 DDT 的残留及其风险. *农业环境科学学报*, 2005, 24(6):1161-1165.
- [42] 张玄. 海河干流水域有机氯农药的分布与归趋(硕士学位论文). 天津: 天津大学, 2008.
- [43] 葛平. 六六六的制造. 化学工业出版社. 1960, 2.
- [44] Kristine L W, Elin M U, Ronald A H. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environmental Science&Technology*, 1998, 32(15):2197-2207.
- [45] Shen L, Wania F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, 50(3):742-768.

- [46] 大沽化工厂. 六六六提纯及无效体综合利用. 石油化学工业出版社, 1975, 5:1-25.
- [47] Voldner E C, Li Y F. Global usage of selected persistent organochlorines. *Science of the total Environment*, 1995, 160:201-210.
- [48] Li Y F. Global gridded technical hexachlorocyclohexane usage inventory using a global cropland as a surrogate. *Journal of Geophysical Research*, 1999b, 104(D19):23785-23797.
- [49] Li Y F, Scholtz M T, Van Heyst B J. Global gridded emission inventory of α -hexachlorocyclohexane. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105:6621-6636.
- [50] Li Y F, Bidleman T F. Correlation between global emissions of α -hexachlorocyclohexane and its concentrations in the Arctic air. *Journal of Environmental Informatics*, 2003a, 1:52-57.
- [51] Li Y F, Scholtz M T, Van Heyst B J. Global gridded emission inventory of β -hexachlorocyclohexane. *Environmental Science&Technology*, 2003, 37:3493-3498.
- [52] Trapp S, Matthies M, Scheunert I. Modeling the bioconcentration of organic chemicals in plants. *Environmental Science&Technology*, 1990, 24(8):1246-1252.
- [53] 马绍赛, 周明莹, 赵俊. 黄、渤海沿海贝类体内六六六 (HCH) 与滴滴涕 (DDT) 残留水平评价与分析. *海洋水产研究*, 2008, 29(5):70-74.
- [54] 杨东方, 丁咨汝, 郑琳等. 胶州湾水域有机农药 HCH 的分布及均匀性. *海岸工程*, 2011, 30(2):66-74.
- [55] 刘会, 甘居利, 贾晓平. 广东红海湾银杏齿喙鲸组织中 HCH 的残留水平与分布特征. *海洋环境科学*, 2011, 30(1):7-12.
- [56] Zhou K, Maskaoui Y, Qiu W et al. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China. *Environmental Pollution*, 2001, 113:373-384.
- [57] Tatsuya Kunisue, Masayuki Someya, Fujio Kayama et al. Persistent organochlorines in human breast milk collected from primiparae in Dalian and Shenyang, China. *Environmental Pollution*, 2004, 131:381-392.
- [58] Sericano J L, Wade T L, Brooks J M et al. National status and trends mussel watch program: chlordane-related compounds in gulf of Mexico oysters, 1986-1990. *Environmental Pollution*, 1993, 82:23-32.
- [59] Albalat A, Potrykus J, Pempkowiak J et al. Assessment of organotin pollution along the

Polish coast (Baltic sea) by using mussels and fish as sentinel organisms. *Chemosphere*, 2002, 47:165-171.

[60] Colombo J C, Bilos C, Campanaro M et al. Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides by the Asiatic clam *Corbicula Fluminea*: its use as sentinel organism in the Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29:914-927.

[61] Yang R Q, Yao Z W, Jiang G B et al. HCH and DDT residues in molluscs from Chinese Bohai coastal sites. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48:795-805.

[62] Tian C G, Li Y F, Jia H L et al. Modelling historical budget of α -hexachlorocyclohexane in Taihu Lake, China. *Chemosphere*, 2009, 77:459-464.

[63] Yang R Q, Jiang G B, Zhou Q F et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (HCH and DDT) in sediments collected from East China Sea. *Environment International*, 2005, 31:799-804.

[64] Yang R Q, Lv A H, Shi J B et al. The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China. *Chemosphere*, 2005, 61:347-354.

[65] 姚子伟, 江桂斌, 蔡亚歧等. 北极地区表层海水中持久性有机污染物和重金属污染的现状. *科学通报*, 2002, 47(15):1196-1200.

[66] 程翠莉. 大连地区大气中 DDT 和 HCH 的监测与来源解析 (硕士学位论文). 大连: 大连海事大学, 2009.

[67] Yang Y Y, Li D L, Mu D H. Levels, seasonal variations and sources of organochlorine pesticides in ambient air of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(4):677-687.

[68] 周景明, 曲磊, 李兴红等. 北京市若干公园松针中有机氯农药残留分析检测. *郑州大学学报(理学版)*, 2011, 43(2):109-114.

[69] Qiu X H, Zhu T, Li J et al. Organochlorine pesticides in the air around Taihu Lake, China. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(5):1368-1374.

[70] Ozcan S, Aydin M E. Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in urban air of Konya, Turkey. *Atmospheric Research*, 2009:1-8.

[71] June-Soo Park, Terry L W, Stephen S. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(19):3315-3324.

- [72] 薛源, 杨永亮, 万奎元等. 沈阳市细河周边农田土壤和大气中有机氯农药和多氯联苯初步研究. 岩矿测试, 2011, 30(1):27-32.
- [73] Valle M D, Jurado E, Dachs J et al. The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutants: implications for global cycling. Environmental Pollution, 2005, 134(1):153-164.
- [74] Yao Z W et al. Distribution of organochlorine pesticides in seawater of the Bering and Chukchi sea. Environmental Pollution, 2002, 116:49-56.
- [75] AMAP. Arctic pollution 2002. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway, 2002:112.
- [76] 史冰洁, 李小娜, 帅琴等. 山东烟台地区苹果果园土壤中 DDTs 和 HCHs 残留分布特征与来源解析. 岩矿测试, 2012, 31(2):318-324.
- [77] 马骁轩, 冉勇. 珠江三角洲土壤中的有机氯农药的分布特征. 生态环境学报, 2009, 18(1):134-137.
- [78] 刘晨, 陈家玮, 杨忠芳等. 北京郊区农田中 HCH 残留调查及评价. 物探与化探, 2008, 32(5):567-570.
- [79] 陆继龙, 于新民, 郝立波等. 吉林省中部农业土壤中 HCH 和 HCB 的残留特征. 现代地质, 2008, 22(6):980-983.
- [80] 龚钟明, 曹军, 李本纲等. 天津地区土壤中六六六 (HCH) 的残留及分布特征. 中国环境科学, 2003, 23(3):311-314.
- [81] 卢焕珍, 卜清军, 朱晓晶. 边界层辅合线与渤海湾海陆风及温度变化的对比分析. 环保前线, 2010, 3:17-19.
- [82] 王玉国, 吴增茂, 常志清. 辽东湾两岸海陆风特征分析. 海洋预报, 2004, 21(3):57-63.
- [83] 刘玉彻, 杨森. 大连金州地区海陆风特征分析. 气象与环境学报, 2007, 23(2):25-28.
- [84] Jeffreys H. On the dynamics of wind. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 1922, 48:29-46.
- [85] Estoque M A. The marine layer and its relation to a smog episode in riverside, California. Atmospheric Environment, 1967, 2(6):623.
- [86] Pielke R A. An overview of our current understanding of the physical interaction between the sea-and land-breeze and the coastal waters. Ocean Management, 1981, 6(2-3):87-100.
- [87] Jeffreys H. On the dynamics of wind. Quarterly Journal of the Royal Meteorological

- Society, 1922, 48:29-46.
- [88] Mitsumoto S, Ueda H, Ozeo H. A laboratory experiment on the dynamics of land sea breeze. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1983, 40:1228-1245.
- [89] Benta RM, Dollvler L, Leviason DH. Evolution of the monterey sea-breeza layer as observed by pulsed Doppler radar. *Atmospheric Science*, 1993, 50:3959-3982.
- [90] Anthes R A, Keyser D, Deardprff J W. Further considerations on modeling the sea breeze with a mixed-layer model. *Monthly Weather Review*, 1982, 110(1):757-765.
- [91] Soon-Hwan Lee, Hwa-Woon Lee, Yoo-Keun Kim et al. Impact of continuously varied SST on land-sea breezes and ozone concentration over south-western coast of Korea. *Atmospheric Environment*, 2011, 45:6439-6450.
- [92] Papanastasiou DK, Melas D, Lissaridis I. Study of wind field under sea breeze conditions: an application of WRF model. *Atmospheric Research*, 2010, 98:102-117.
- [93] Klaic Z B, Pasarić Z, Tudor M. On the interplay between sea-land breezes and Etesian winds over the Adriatic. *Journal of Marine Systems*, 2009, 78:101-118.
- [94] Indira Rani S, Radhika Ramachandran D, Subrahmanyam B et al. Characterization of sea/land breeze circulation along the west coast of Indian sub-continent during pre-monsoon season. *Atmospheric Research*, 2010, 95:367-378.
- [95] 刘玉彻, 王连仲, 杨洪斌等. 大连金州地区海陆风及热内边界层研究. *环境科学与技术*, 2011, 34(12):83-87.
- [96] 张增海, 曹越男, 赵伟. 渤海湾海域风况特征分析与海-陆风速对比分析. *海洋预报*, 2011, 28(6):33-39.
- [97] 何群英, 解以扬, 东高红等. 海陆风环流在天津 2009 年 9 月 26 日局地暴雨过程中的作用. *气象*, 2011, 37(3):291-297.
- [98] 王贵军, 姚文, 郭锐等. 营口海陆风对比分析. *安徽农业科学*, 2011, 39(25):15743-15745.
- [99] 徐静. 秦皇岛地区海陆风特征及其影响. *中国环境管理干部学院学报*, 2011, 21(1):26-28.
- [100] 李慧琳, 孙连强, 徐璐璐. 海陆风影响下的黄海北部沿岸天气特征分析. *安徽农业科学*, 2010, 38(3):1313-1316.
- [101] 姜有山, 王贵臣, 李进喜等. 海州湾不同走向海岸的海陆风异同分析. *气象科学*, 2011, 1(6):770-776.
- [102] 宋洁慧, 寿绍文, 刘旭等. 宁波一次典型夏季海陆风过程观测分析和数值模拟. *热带气象学报*, 2009, 2(3):336-342.

- [103] 周武,黄小丹,黄忠等. 阳江地区海陆风特征及其影响. 气象, 2008, 34(12):44-53.
- [104] 陈训来,冯业荣,范绍佳等. 离岸型背景风和海陆风对珠江三角洲地区灰霾天气的影响. 大气科学, 2008, 32(3):530-542.
- [105] 文伟俊,沈桐立,丁治英等. 城市化对广西夏季海陆风影响的数值试验. 热带气象学报, 2009, 25(30):350-356.
- [106] 唐永奎,曾星舟. 大气环境学. 广州:中山大学出版社, 1988.
- [107] 王玉国,吴增茂,常志清等. 辽东湾西岸三维海陆风特征的数值模拟. 海洋预报, 2009, 26(3):12-21.
- [108] 汪鹏,穆海林,梁二芳等. 大连区域海陆风环流的数值模拟. 气象与环境学报, 2009, 25(2):16-21.
- [109] Tian C G, Ma J M, Liu L Y et al. A modeling assessment of association between East Asian summer monsoon and fate/outflow of α -HCH in Northeast Asia. Atmospheric Environment, 43(2009):3891-3901.
- [110] Bailey R, Barrie L A, Halsall C J et al. Atmospheric organochlorine pesticides in the western Canadian Arctic:evidence of trans-pacific transport. Journal of Geophysical Research, 2000, 105:118. 5-11811.
- [111] Ding X, Wang X M, Xie Z Q et al. Atmospheric hexachlorocyclohexanes in the North Pacific Ocean and the adjacent Arctic regions:spatial patterns, chiral signatures, and sea-air exchanges. Environmental Science and Technology, 2007, 41:5204-5209.
- [112] Lammel G, Ghim Y S, Grados A et al. Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea. Atmospheric Environment, 2007, 41:452-464.
- [113] Fu J M, Mai B X, Sheng G Y et al. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China:an overview. Chemosphere, 2003, 52, 1411-1422.
- [114] Qiu X, Zhu T, Li J et al. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China. Environmental Science and Technology, 2004, 38, 1368-1374.
- [115] Don T W, Fraser G H, Brian J W. Atmospheric transport of lindane (γ -hexachlorocyclohexane) from the Canadian prairies—a possible source for the Canadian Great Lakes, Arctic and Rocky mountains. Atmospheric Environment, 2005, 39:275-282.
- [116] Toose L, Woodfine D G, Macleod M et al. BETR-World:a geographically explicit model of chemical fate:application to transport of α -HCH to the Arctic. Environmental

Pollution, 2004, 128:223-240.

[117] Bethan B, Dannecker W, Gerwig H et al. Seasonal dependence of the chiral composition of α -HCH in coastal deposition at the North Sea. Chemosphere, 2001, 44:591-597.

:

攻读学位期间公开发表论文

公开发表论文

Li Q B, Wang X Y, Sui H Q, Li W Y, Li L. Seasonal trends and potential sources of ambient air OCPs in urban and suburban areas in Dalian, China. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13:1816-1822.

致 谢

感谢我的导师李清波教授，从本科即将毕业到读硕士的两年多时间里，给了我很多参加会议的机会，并得到了导师的细致指导和建议。导师严谨的治学态度，朴实无华的作风，专注的科研精神，积极追求科学的突破和创新意识，对我的影响很大，这些精神和态度将会在我以后的学习和工作中发挥积极的作用。

感谢国家自然科学基金委基金项目(40671166)和国家科技部 973 项目(2002CB410810 和 2002CB410811)的支持！

感谢大连海事大学环境科学与工程学院对采样和实验工作的帮助和支持！

感谢同门李璐，在这个实验、数据处理和文章撰写期间，一直以来的陪伴和帮助。感谢师姐李绍敏、师兄王宪钰、阚海峰，在他们的帮助和指导下，我的实验技能得到了提高，视野得到了拓展。感谢师弟张安和师妹李冰冰，在他们的帮助下，实验能够如期完成。在导师的带领下，大家像一家人一样，团结和睦，互相帮助和支持！感谢这段美好的时光。

感谢我最亲爱的父母和哥哥，以及同学和朋友们，感谢他们对我的关爱和照顾！

研究生履历

姓 名	李文妍
性 别	女
出生日期	1987年7月28日
获学士学位专业及门类	理学
获学士学位单位	大连海事大学
获硕士学位专业及门类	工学
获硕士学位单位	大连海事大学
通信地址	辽宁省大连市凌海路1号
邮政编码	116026
电子邮箱	wenyanli0728@hotmail.com