

东亚季风区近地面大气气溶胶中 OCPs 和 PCBs 纬度分布: 以 ^7Be 为参照系

杨永亮^{1*}, 耿存珍², 李 勇³, 张 干⁴, 史双昕⁵, 朱晓华¹,
焦杏春¹, 谭科艳¹, 于寒青³

(1. 国家地质实验测试中心, 国土资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037; 2. 青岛大学 化学化工与环境学院, 山东 青岛 266071; 3. 中国农业科学院 农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 4. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 5. 国家环境分析测试中心 国家环境保护部二噁英污染控制重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 连续一年在北京、青岛、广州以每周 3 d 的时间尺度同步采集近地面大气中气溶胶中 ^7Be 的测定数据以及在春、秋季节变换时期我国 5 个不同纬度城市大气气溶胶中 ^7Be 和典型持久性有机污染物(有机氯农药和多氯联苯)的同步观测数据, 并对文献上发表的我国其他城市近地面大气中气溶胶中 ^7Be 年平均值数据进行了分析。通过对以上数据资料的总结和分析, 观察到在东亚季风区近地表大气气溶胶中 ^7Be 浓度的年平均值呈现正态分布模式, 并且在 中纬度北纬 40°N 附近达到极大值。大气气溶胶中 ^7Be 在春、秋季节变换时期我国不同纬度城市的瞬时纬度分布仍呈现正态分布模式, 但以 30°N 为最大值。在秋季大气颗粒相中 HCHs 和 PCBs 浓度最大值出现在 30°N。气相中 PCB-28 所占百分比随纬度增高而增大, 而颗粒相中 PCB-28 的纬度变化不大。蒸汽压较低的 PCB-180 在气相中的浓度基本上不随纬度变化, 而颗粒相中 PCB-180 则基本上集中在纬度 36°N 左右, 表明在东亚季风区大气中挥发性较低的 POPs 化合物具有某种纬度聚焦作用。以宇宙射线成因核素 ^7Be 作为大气环流的参照系, 可以得出东亚季风区大气环流可影响持久性有机污染物纬度分布的结论。

关键词: ^7Be ; 大气气溶胶; 持久性有机污染物; 东亚季风; 纬度分布

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)01-0020-12

Latitudinal distribution patterns of OCPs and PCBs in near-surface atmospheric aerosols in the East Asian monsoon climate system: Using beryllium-7 as a reference

YANG Yong-liang^{1*}, GENG Cun-zhen², LI Yong³, ZHANG Gan⁴, SHI Shuang-xin⁵,
ZHU Xiao-hua¹, JIAO Xing-chun¹, TAN Ke-yan¹ and YU Han-qing³

1. National Research Center of Geoanalysis, Key Laboratory of Ecological Geochemistry, MLR, Beijing 100037, China;
2. College of Chemistry, Chemical and Environmental Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;
3. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;
4. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
5. National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Dioxins Laboratory of the National Research Center for Environment Analysis and Measurement, Beijing 100029, China

Abstract: Using the cosmogenic nuclide ^7Be as a reference, here we show that the atmospheric circulation in East Asian monsoon climate system (EAMCS) can affect the latitudinal distributions of POPs. Beryllium-7 (^7Be)

收稿日期(Received): 2013-01-15; 改回日期(Revised): 2013-03-21; 接受日期(Accepted): 2013-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(41073011, 41003044, 40773010)

作者简介: 杨永亮(1955-), 男, 博士、研究员, 主要从事环境地球化学研究。

* 通讯作者(Corresponding author): YANG Yong-liang, E-mail: ylyang2003@aliyun.com; Tel: +86-10-68999582

concentrations in near-surface atmospheric aerosols at sampling frequency of 3 d per week for one year in Beijing, Qingdao, and Guangzhou are summarized. Simultaneous measurements of ^7Be , organochlorine pesticides (OCPs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) at five different latitude cities in EAMCS were conducted during the seasonal transition period of spring and autumn. We observed that the latitudinal distribution of the annual average ^7Be concentrations follows a normal distribution pattern, with the maximum occurring at $\sim 40^\circ\text{N}$. The instantaneous observation of ^7Be at different latitude sampling sites in EAMCS also showed a normal distribution pattern, but with the maximum at 30°N in spring and autumn. The maximum concentrations of OCPs and PCBs in near-surface aerosols occurred at different latitude showed a similar pattern as that of ^7Be , i.e. with the maximum at 30°N . The abundance of PCB-28 in vapor phase increased with latitude but nearly unchanged with latitude in aerosols. PCB-180, which has low evaporation tendency, in aerosols showed enrichment at 36°N , while PCB-180 in vapor phase appeared to be nearly unchanged with latitude. Our results suggest a latitude-focused accumulation mechanism for POP compounds with lower volatile tendency in the atmosphere in EAMCS. Using cosmogenic nuclide ^7Be as a reference, the conclusion that atmospheric circulation in EAMCS may influence the latitudinal distribution of POPs can be made.

Key words: Beryllium-7; aerosol; persistent organic pollutants; East Asia Monsoon climate system; latitudinal distribution

0 引言

持久性有机污染物(POPs)具有毒性、亲脂性和半挥发性等特点,能够以蒸汽或大气颗粒物吸附的形式通过大气环流远程迁移。POPs在区域乃至全球尺度下的大气输送过程可能对看来是清洁的边远地区的生态环境造成严重的影响,成为全球所关注的环境问题之一。一些 POPs 随着北半球纬度的增大而积聚。“全球蒸馏效应”或“蚂蚱效应”成功地解释了有机污染物通过蒸发、大气传输进而迁移到极地地区的机制^[1-3]。然而一些研究表明,在表层土壤中总 PCBs 含量的分布模式为以北纬 45° 为中心的近似正态分布^[4]。而六氯苯(HCB)则以北纬 60° 为中心呈近似正态分布^[5]。因此,在不同季风系统和不同下垫面区域,土壤中 POPs 的分布是不同的。由于存在土壤-大气交换,因此有必要探明 POPs 在大气中的纬度分布。

研究不同类型 POPs 在东亚季风框架下的纬度分布具有一定的科学意义,对于掌握污染物质的最终归宿和扩散方向有着实际的指导意义。然而由于污染源地理分布的不规则性和天气变化的随机性,在短时间尺度和局部地点这种污染物的大气沉降通量及土壤中累计量随纬度的分布是不明显的,甚至出现无规则的现象。因此我们需要一个能反映大气

环流特征的参照系。宇宙射线成因核素 ^7Be 具备了大气气溶胶“理想示踪剂”的优势。宇宙射线成因核素 ^7Be (半衰期 53.3 d)来源于平流层底部和对流层顶部,是宇宙射线同大气中氮和氧原子相互作用的产物,其大气产生率的季节变化和经度变化可以忽略不计,随高度和纬度变化但相对稳定,形成后很快与气溶胶结合在一起,是一种有效的大气气溶胶示踪剂^[6]。 ^7Be 在大气中的浓度不受人类活动影响,无地表污染源,可经大气运移,沉降后不再发生迁移或降解。Kulan *et al.*^[7]对跨越纬度从 47°N 到 68°N 的欧洲 5 个站点近地表大气气溶胶中 ^7Be 浓度进行观测,得出了 ^7Be 浓度随纬度增大而降低的结论,并结合文献中发表的其他欧洲的数据,提出近地表大气气溶胶中 ^7Be 浓度的纬度分布服从正态分布模式的观点。欧洲观测站点大都位于北纬 40° 以北,因此大部分数据点落在正态曲线峰值的右边。此外欧洲地区的大气环流情况与东亚季风区明显不同,因此该关系式并不适用于我国的情况。

在中国西部地区已开展了一些大气中 ^7Be 的研究,取得了许多与南亚季风及与东亚季风交汇区域大气中 ^7Be 的季节变化规律和示踪应用的重要成果^[8-12]。中国东部处于东亚季风区系统,是全球气候系统中一个重要的环流系统,其特征是在夏季东亚地区盛行暖湿的西南气流,而冬季沿我国华北、东北、朝鲜半岛和日本盛行干冷的西北气流,并沿我

国东海、南海和东南沿海盛行东北气流^[13]。由于大气中污染物的含量水平受到季风的影响,东亚季风区是一个利用⁷Be示踪研究大气中 POPs 远程迁移行为的理想研究场所。

为了更好地了解中国东亚季风区近地表大气气溶胶中 POPs 分布的纬度效应,本研究总结了连续一年在北京、青岛、广州以每周 3 d 的时间尺度同步采集近地面大气中气溶胶中⁷Be 和典型持久性有机化合物有机氯农药(organic chlorinated pesticides, OCPs)和多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)的测定数据以及在我国东亚季风区春、秋季节变换时期不同纬度城市(广州、苏州、北京、青岛、黑河)近地表大气气溶胶中⁷Be 和典型持久性有机污染物(有机氯农药和多氯联苯)的同步观测,并与大气被动采样进行比较。本研究的目的是通过对中国东亚季风区不同纬度城市的大气气溶胶中⁷Be 和典型持久性有机污染物的同步观测和大气气相中持久性有机污染物的观测,探讨持久性有机污染物在中国东亚季风区的纬度分布及影响因素。

1 实验部分

1.1 样品采集

在北京市西城区中国地质科学院自 2009 年 8 月 21 日起至 2010 年 8 月 10 日,以每周采集 3 d 的采样频率连续采集近地面大气气溶胶 12 个月。青岛和广州连续一年大气气溶胶采样见参考文献[14]和[15]。采样安排是每周采集 3 张滤膜,每张滤膜采样 24 h。每个样品的采样体积根据实际采样时间和大气采样器自动对采样累计体积求和的数据计算得出。将每周滤膜样品一分为二,分别检测⁷Be 和典型 POP 化合物(OCPs 和 PCBs)的含量,实现两部分样品在采样时间和采样气候条件上的完全同步。大气气溶胶采样使用大流量大气 TSP 采样器(KC-6120 型,流量 1.04 m³/min,青岛崂山电子仪器总厂),使用玻璃纤维滤膜(GFF: 200 mm × 250 mm, 0.4 μm 孔径,美国 Waterman 公司)。滤膜使用前先经马弗炉 500 °C 高温灼烧 4 h,用锡箔纸包好放入密闭干燥器于 -18 °C 保存备用。

瞬时同步采样地点选择我国东亚季风区不同纬度城市(低纬度城市广州,中纬度城市苏州、北京、青岛以及高纬度城市黑龙江省黑河市)。采样时间分别为秋季(2009 年 10 月)和春季(2010 年 4 月)。每地

采集持续时间为 4~6 d。每天每地采集 1 张滤膜。每张滤膜采样 24 h。这两个季节的季风状态属于非极端情况,因此便于观察大气⁷Be 峰值所处的纬度。

本研究使用的大气被动采样器根据加拿大多伦多大学 Wania 研究组^[16]的设计加工制作。吸附剂为 XAD-2 树脂(SupelpakTM-2SV, 13673-U, SUPELCO 公司)。将吸附剂放入采样器的采样管内,将采样器固定在支架上,于 2009 年采集近地表大气气相中的 HCHs、DDTs 和 PCBs,采样时间在 3~6 个月。在被动采样点进行了主动式采样校正。石英纤维滤膜和 XAD-2 树脂都进行了实验干扰校正,即赴采样点以及携带样品回实验室全程携带一个空白膜和空白吸附剂,作实验背景校正用。

1.2 分析方法

1.2.1 ⁷Be 测定方法

⁷Be 大气气溶胶样品的前处理过程:称量滤膜质量,将滤膜折叠成底面积约 64 mm × 52 mm 的长方体,用锡箔纸包裹滤膜,直接使用高纯锗 γ 探测器 HPGe (BE5030,探测器的相对效率为 50.9%,晶体尺寸为 Φ80 mm × 30 mm)与多道分析仪(DSA-1000) (CANBERRA, USA)联合进行测定,以获取含有⁷Be 的能量谱。测定⁷Be 的能量分别为 477.16 keV,测定时间大于 43200 s,确保⁷Be 的测定误差分别控制在 7%以下。

本研究应用实验室无放射标准源的探测效率校正(以下简称无源效率刻度)软件(Laboratory Sourceless Calibration Software, LabSOCS, <http://www.canberra.com/products/839.asp>) 计算建立了不同大气气溶胶样品的效率曲线。应用 Genie-2000 光谱分析软件和得到的不同大气气溶胶样品的效率曲线,分析上述 γ 谱仪测定获取的能谱数据,得到测试大气气溶胶样品中⁷Be 的总活度(mBq),根据收集大气的体积(m³)以及采样时间长度、采样时间距测定时间的间隔以及测定时间长度,由仪器软件自动对⁷Be 在近地面大气气溶胶样品中的浓度值进行逐个校正,进而计算出⁷Be 的活度(mBq/m³)。

1.2.2 POPs 样品处理与分析方法

详细的样品前处理和分析方法参见文献[17]。

1.3 质量保证

⁷Be 质量控制:本研究所用的具有无源效率刻度(LabSOCS)功能的 HPGe γ 能谱仪系统与中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室的

有源 HPGe γ 能谱仪系统进行了相互对比和校正。环境地球化学国家重点实验室所用的标准源为 Catalog No: 7500, Source No: 586-26-6。所用的具有无源效率刻度(LabSOCS)功能的 HPGe γ 能谱仪系统分别在 2006 年和 2009 年参加了国际原子能机构组织的土壤样品 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 测定和大气气溶胶样品中 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu 和 ^{241}Am 测定的国际对比, 取得了满意的结果^[18]。

POPs 测定过程中进行了样品空白、溶剂空白和实验流程空白实验, 其中溶剂和实验流程都无检出所要测定的目标化合物。每分析一批样品同时做空白样品、加标样品、加标平行样品和样品平行样。每批分析带 1 个空白样、1 个待测样添加标样、1 个平行样。有机氯农药的回收率为 61%~102%。PCBs 回收率指示物(^{13}C -PCB-141 和 PCB-209)的回收率为 50%~105%, 所得数据均经回收率校正。通过重复基质加标, 得出 OCPs 的方法检出限为 0.04~0.1 pg/m^3 , PCBs 的检测限为 0.36~0.71 pg/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 中国东亚季风区近地面大气气溶胶中 ^7Be 年平均值的纬度变化

表 1 列出了北京市以及文献上发表的我国不同城市近地面大气气溶胶中 ^7Be 的年平均浓度值^[10,14,15,19,20]。广州和青岛的周尺度 ^7Be 数据参见参考文献^[14, 15]。北京的周尺度 ^7Be 数据将另文发表。北京市大气气溶胶中 ^7Be 浓度的变化范围为 1.15~15.64 mBq/m^3 , 年平均值为 $(8.39 \pm 0.49) \text{mBq}/\text{m}^3$ 。最高值出现在 9 月 8~11 日, 最低值出现在 5 月 11~14 日。秋季为北京市近地面大气气溶胶中 ^7Be 浓度值较高的月份, 平均 9.13 mBq/m^3 ; 其次为春季, 平均 8.73 mBq/m^3 , 冬季平均值为 7.80 mBq/m^3 ; 夏季为最低的月份, 平均 7.39 mBq/m^3 。总体上北京大气气溶胶中 ^7Be 浓度的季节变化并不大, 四季差别小于广州和青岛的观测结果^[14,15]。

根据这些数据得出了我国不同纬度城市近地面大气气溶胶中 ^7Be 的年平均值的分布图(图 1a)。为了与世界其他地区比较, 图 1a 中也给出了瑞典和巴拿马运河的数据^[7]。这些数据虽然是在不同年份测得, 但由于太阳活动可能引起的波动性只有 $\pm 20\%$ ^[21], 因此不会改变 ^7Be 纬度分布的基本特征。由图 1a 可见, 我国 20°N ~ 50°N 纬度区间各地区近

地面大气气溶胶中 ^7Be 浓度年平均值与纬度之间有着非常好的相关性, 以正态分布曲线的模式展现, 在中纬度地区达到最高值(约 40°N)。

表 1 我国不同城市近地表大气气溶胶中 ^7Be 的年平均浓度 (mBq/m^3)

Table 1 Annual average concentrations of ^7Be in near-surface aerosols at different cities in China (mBq/m^3)

地点	纬度	测定年份	^7Be 活度	误差 (1σ)	数据来源
贵阳	26.57°N	2002~2008	4.09	0.72	[10]
广州	23.10°N	2006~2007	2.57	0.31	[14]
青岛	36.00°N	2009~2010	6.83	0.40	[15]
杭州	30.15°N	1989~1990	4.64	1.03	[19]
西安	34.17°N	2002~2003	6.51	2.13	[20]
北京	39.90°N	2009~2010	8.39	0.49	本研究

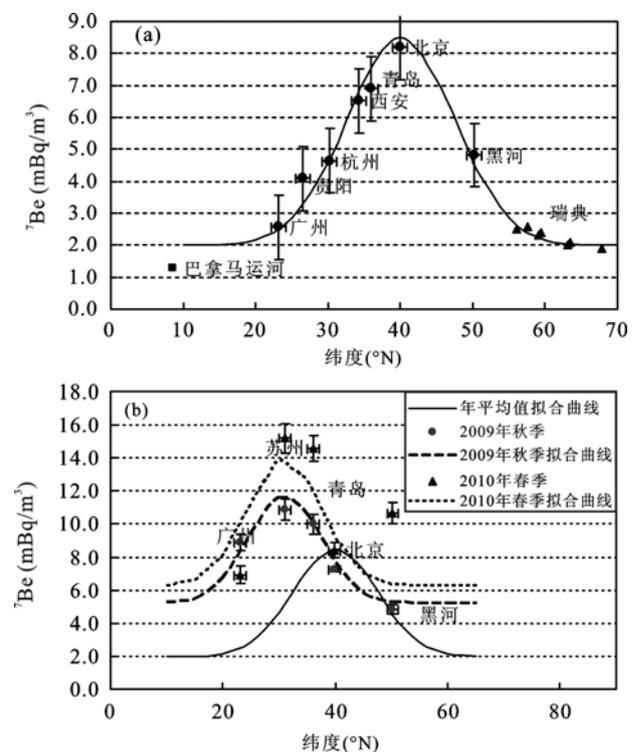


图 1 (a)中国不同纬度城市近地表大气气溶胶中 ^7Be 年平均浓度(实线)(黑河数据为非年平均, 以资比较); (b)春、秋季(虚线)随纬度变化的 ^7Be 浓度分布曲线

Fig.1 Latitudinal distribution of near-surface atmospheric ^7Be annual concentrations (a, the solid curve is the one shown in Fig.1a) and during October 20-24, 2009 and April 25-30, 2010 in China (b, the dotted curves)

北京由于纬度高于青岛, 因而 ^7Be 年平均浓度值高于青岛(6.83 mBq/m^3)。广州为较低纬度地区, 相比之下 ^7Be 年平均浓度值最低, 只有 2.59 mBq/m^3 , 反映了纬度效应。贵阳观风山站点因海拔高度较高, 其 ^7Be 年平均浓度值稍偏于正态分布曲线的上方,

反映了海拔高度效应^[10]。与欧洲地区的分布特征(⁷Be 峰值所在纬度为约 38°N)相比较^[7], 中国东亚季风区的 ⁷Be 峰值所在纬度稍高一些, 这应与东亚季风区受高纬度的西伯利亚地区气流影响较多有关。此外, 中国的 ⁷Be 纬度分布方差稍小, 反映了哈德莱和弗雷尔环流气团运动(图 2)在东亚季风区的作用明显, 大气 ⁷Be 的分布更为集中在中纬度地区。值得注意的是, 北京、青岛市近地面大气气溶胶中 ⁷Be 浓度显著高于全球平均水平 3.5 mBq/m³^[22], 但低于瓦里关山(海拔 3810 m)的(14.7 ± 1.5) mBq/m³^[10]。尽管贵阳观风山海拔高度较高, 但由于所处纬度和季风区类型的关系, 其近地面大气气溶胶中 ⁷Be 浓度仍然低于海拔高度较低的北京市和青岛市。

2.2 中国东亚季风区近地表大气气溶胶中 ⁷Be 的瞬时纬度分布

图 1a 所示的纬度分布模式只是针对年平均。对于某一瞬间全国不同纬度大气中 ⁷Be 的分布又是如何呢? 为了更好地了解中国东亚季风区近地表大气气溶胶的纬度效应, 本研究开展了在我国东亚季风区不同纬度城市(低纬度城市广州, 中纬度城市苏州、北京、青岛以及高纬度城市黑龙江省黑河市)在春季和秋季时近地表大气气溶胶中 ⁷Be 的同步观测。图 1b 给出了不同城市近地表大气气溶胶中 ⁷Be 浓度的瞬时纬度分布图, 表明在 2009 年春季和 2010 年秋季我国近地表大气中 ⁷Be 的瞬时纬度分布

仍呈现正态分布曲线, 但出现了以苏州市为最大值, 即峰值出现了南移现象。结合当时的反向气团轨迹图(图 2a), 可以看出在采样期间, 来自西伯利亚的一股冷气团可达到苏州。

从采样时期的气象条件来看(表 2), ⁷Be 浓度的分布与气温无关。采样期间除广州 2010 年 4 月 29 日外未降雨, 所以本文数据应基本反映出 ⁷Be 在大气中的真实负荷情况。除苏州在 2010 年春季采样期间受北方冷空气气团影响外, 北方和南方各站点的风向不同, 表现在南方为东南风或南风, 北方为北风、东北风或东风。这与哈德莱和弗雷尔环流气团运动(图 3)是一致的。值得注意的是, 高纬度采样点黑河(50°N)在 2010 年春季瞬时采样的大气 ⁷Be 浓度并不符合正态分布。由于东亚季风区来自高纬度的冷空气气团一般从西北方向南侵, 采样时期到达北京的气团是来自西北和正北(图 2b), 而到达黑河的气团则较为分散和紊乱(图 2c), 甚至有从南方折回的气流。因此大气气溶胶中 ⁷Be 浓度的年平均值的纬度分布更具有统计意义。

根据大气环流理论, 赤道附近的大气比其他纬度的大气受热更多, 形成上升运动, 到高空后流向高纬。由于地转偏向力作用产生西向风速, 而到达纬度愈高则西向分速愈大, 向极的分速愈小, 结果造成空气质量的水平辐合, 产生气流下沉即哈德莱环流(Hadley Cell)的下沉支(图 3)。由于中纬度高空存在西风急流, 急流空气和它南面的空气发生侧向

表 2 2009 年秋季和 2010 年春季五市大气气溶胶中 ⁷Be 同步采样的测定结果 (mBq/m³)

Table 2 Simultaneous sampling of aerosol ⁷Be at five cities in East Asian Monsoon region during autumn 2009 and spring 2010 (mBq/m³)

采样地点	纬度	气象条件			起始日期	终止日期	⁷ Be 活度 (mBq/m ³)	误差 1σ
		气温(°C) ⁽¹⁾	降水量(mm)	风向				
2009 秋季								
黑河	50.14°N	11	0.0	东风	2009-10-19	2009-10-23	4.82	0.27
北京	39.55°N	10	0.0	北风	2009-10-20	2009-10-23	7.23	0.14
青岛	36.03°N	11	0.0	东风	2009-10-19	2009-10-24	10.00	0.61
苏州	31.19°N	14	0.0	西南风	2009-10-19	2009-10-21	10.92	0.64
广州	23.08°N	21	0.0	西南风	2009-10-19	2009-10-24	8.88	0.52
2010 春季								
黑河		6	0.0	北风	2010-04-25	2010-04-28	10.64	0.64
北京		16	0.0	北风	2010-04-25	2010-04-30	8.41	0.47
青岛		12	2.4 ⁽²⁾	北风	2010-04-24	2010-04-29	14.58	0.81
苏州		16	0.0	东北风	2010-04-25	2010-04-28	15.19	0.91
广州		21	31.6 ⁽²⁾	南风	2010-04-25	2010-04-28	6.93	0.55

注: (1) 13:00 时气温; (2) 2010-04-29 降雨量

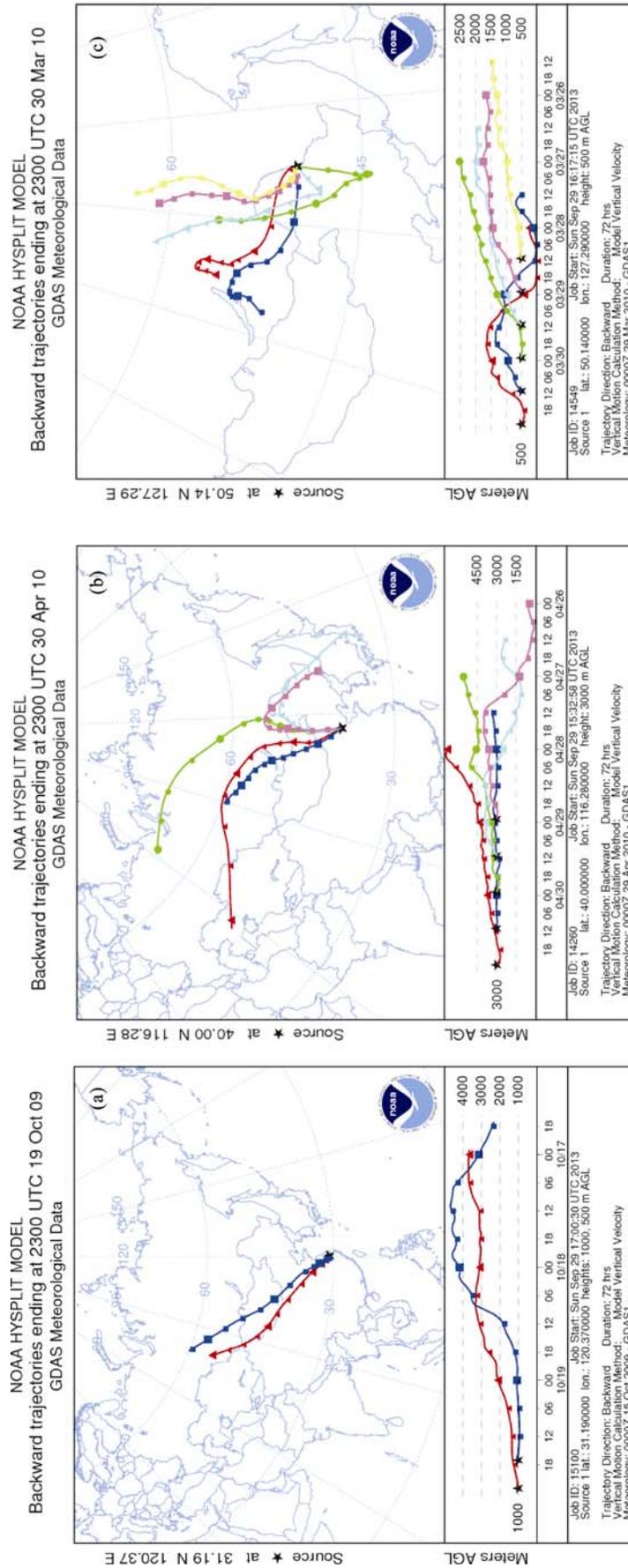


图 2 2009 年 10 月 19 日苏州(a)、2010 年 4 月 30 日北京(b)和 2010 年 4 月 30 日黑河(c)采样点的反向气团轨迹图

Fig.2 Back-trajectories of air-mass at sampling site in Suzhou on Oct. 19, 2009 (a), Beijing (b) and Heihe (c) on April 30, 2010

颜色代表不同气团, 下框数字为高程, 单位: m

Colors denote different air-mass and the figures in the lower frames represent altitude in meter

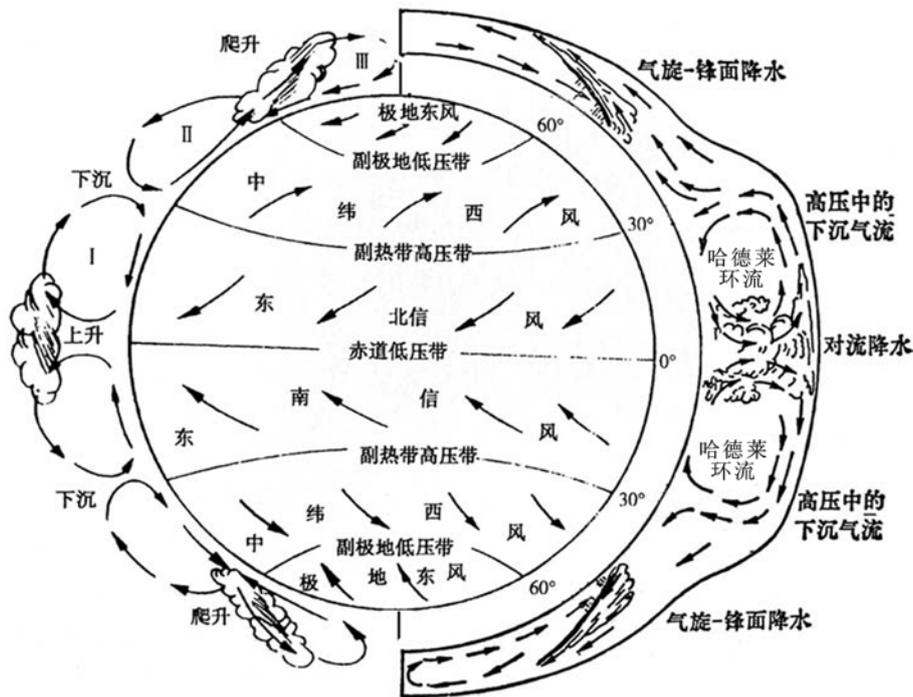


图3 大气环流示意图

Fig.3 Schematic graph of global atmospheric circulation

混合, 运动加速, 而高空向低纬运动的空气亦因空气连续原因与来自赤道低纬的气流一道在副热带下沉, 即为弗雷尔环流(Ferrel Cell)的下沉气流。苏州位于北纬 31.2°, 理论上是在哈德莱环流下沉支和弗雷尔环流下沉支的交汇点。虽然无论冬、夏均明显存在哈德莱环流与弗雷尔环流, 但在季节变换时期, 两个环流位置均向南移动, 与太阳有效辐射强度变动一致^[23]。从一年的平均值来说, 全国不同纬度大气中 ^{7}Be 的分布呈现出以北京所处的纬度附近达到峰值的正态分布模式, 但在具体的某一时段, 该分布曲线则呈现南北滑动的现象, 并且峰值的大小也会变动, 取决于当时的高空大气下沉的程度或平流层与对流层交换的强度。

2.3 中国东亚季风区近地表大气颗粒相中 POPs 的纬度分布

表 3 和图 4a 给出 2009 年季风变换时期的 10 月 19~24 日在不同纬度城市同步采集的大气颗粒相中各类 POPs 化合物浓度的测定结果。从各类化合物所占比例来看, 在各城市都以 PCBs 所占比例最大, 广州 DDTs 和 HCHs 基本持平, 苏州 HCHs 高于 DDTs, 青岛两者基本持平, 北京和黑河 DDTs 略高于 HCHs。大气颗粒相中三类化合物在青岛都出现了低谷, 颗粒相浓度随纬度的变化呈现双峰模式。

表 3 不同纬度城市 2009 年秋季各 POPs 异构体的大气颗粒相浓度 (pg/m^3)Table 3 Concentrations of POP compound concentrations in aerosols in Chinese cities at different latitudes in autumn 2009 (pg/m^3)

纬度	23.10°N	31.20°N	36.04°N	39.54°N	50.22°N
地点	广州	苏州	青岛	北京	黑河
α -HCH	9.0	28.8	6.5	17.4	2.6
β -HCH	14.5	2.2	2.2	7.1	5.9
γ -HCH	5.1	9.6	4.0	10.2	1.4
δ -HCH	9.0	46.2	8.1	25.1	4.1
p,p' -DDT	11.2	7.7	7.6	57.3	11.1
o,p' -DDT	15.3	12.1	4.2	13.7	5.7
p,p' -DDE	5.8	4.9	5.9	7.4	4.9
p,p' -DDD	10.4	12.8	1.9	8.8	1.6
PCB-28	10.4	20.2	4.5	27.2	5.8
PCB-52	16.4	36.1	11.3	26.0	11.0
PCB-101	18.0	23.3	5.4	29.2	2.9
PCB-118	3.8	4.9	1.4	5.5	0.4
PCB-138	45.2	45.8	10.7	54.6	44.2
PCB-153	50.6	64.6	17.8	43.2	24.3
PCB-180	22.1	61.9	27.8	57.5	14.9
Σ HCHs	37.6	86.8	20.8	59.8	14.0
Σ DDTs	42.7	37.5	19.6	87.2	23.3
Σ PCBs	144.5	194.9	51.0	185.7	88.6
α -HCH/ γ -HCH	1.8	3.0	1.6	1.7	1.9
o,p' -DDT/ p,p' -DDT	1.4	1.6	0.6	0.2	0.5

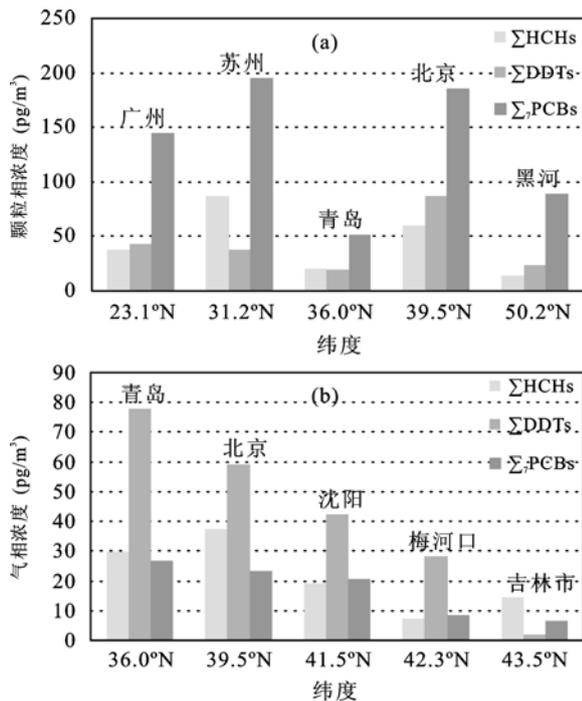


图 4 不同纬度城市大气中各类 POP 的颗粒相(a)和气相(b)总浓度

Fig.4 Concentrations of POPs in aerosols (a) and gas phase (b) in Chinese cities at different latitudes

由上述不同纬度城市同步采集的大气气溶胶中 ^7Be 的分布可以看出, ^7Be 的纬度分布并没有呈现在青岛出现低值的现象, 因此造成在青岛 POPs 化合物的大气颗粒相浓度出现低谷的原因是青岛受到海洋气团的影响。来自海洋的气团 POPs 化合物浓度较低, 对大陆气团中的 POPs 化合物起到了稀释作用, 但不会对 ^7Be 产生稀释作用。Lammel *et al.* 对夏季黄海大气气溶胶中 POPs 进行了研究, 发现 DDTs、HCB、HCHs、PCB 各异构体的浓度为 $16\sim 180\text{ pg/m}^3$ [24]。而本研究在青岛秋季采样期间大气气溶胶中 DDTs、HCHs、PCB 各异构体浓度范围为 $10\sim 200\text{ pg/m}^3$, 可以看出青岛大气气溶胶中 POPs 浓度较低并不是偶然的。

东亚季风区五市大气中 HCHs 和 DDTs 各异构体的颗粒相浓度随纬度的变化见图 5a。大气环流以及不同化合物的物理化学性质是影响大气中 POPs 纬度分布的重要原因。不同地域的历史使用量和排放量的差异也可导致大气中有机氯农药和多氯联苯含量的显著差别。在低纬度城市广州和高纬度城市黑河 β -HCH 为主导 HCH 异构体, 表明 HCHs 大部分以其降解产物为主。在 3 个中纬度城市苏州、青岛和北京 δ -HCH 的相对比例则排在第一位。在五市大气中 DDTs 的颗粒相浓度以北京市为最大值。在

南方城市广州和苏州 DDTs 中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值大于 1, 表明有新的 DDT 来源 [25]。例如广州市大气中较高水平的 o,p' -DDT 被认为是目前珠江三角洲地区仍在使用的三氯杀螨醇所致, 而较高的 p,p' -DDT 可能与季节性的港口渔船使用含 DDTs 的防腐漆有关 [17]。

五市各 PCB 异构体大气颗粒相浓度范围在 $51.0\sim 194.9\text{ pg/m}^3$ 之间。在采样期间五市的 PCB 各异构体大气颗粒相浓度的纬度分布也呈双峰分布模式, 以苏州市为最大值(图 5b)。广州市大气气溶胶中 PCBs 的 7 种异构体中, 其中占比例较大的是高氯代的 PCB-138、PCB-153 和 PCB-180。颗粒物中 PCBs 的氯数分布表现为三、四和五氯代 PCBs 为主, 苏州、青岛和北京大气颗粒物中 PCBs 以较高氯代的 PCB-153 和 PCB-180 为主。高氯代 PCBs 可能是从点源污染严重的地区迁移而来。例如北京市曾使用着 8000 多台含多氯联苯的变压器和电容器并从 20 世纪 70 年代末期封存于北京延庆的黄石砬和清泉铺。由于封存时间过长, 含有 PCBs 的废旧电器严重腐蚀, 造成 PCBs 溢出, 使得封存地点附近的环境污染 [26]。

表 4 北方不同纬度城市大气中各 POPs 异构体的气相浓度 (pg/m^3)

Table 4 Passive sampling concentrations of POP compounds in different northern Chinese cities (pg/m^3)

纬度	36.04°N	39.54°N	41.48°N	42.32°N	43.48°N
地点	青岛	北京	沈阳	梅河口	吉林市
采样时期	2009年 9~12月	2009年 8~12月	2009年 6~10月	2009年 6~10月	2009年 6~10月
α -HCH	3.87	7.27	4.12	2.10	2.19
β -HCH	16.0	18.6	7.78	2.86	8.45
γ -HCH	0.47	1.22	0.99	0.36	0.58
δ -HCH	9.49	10.3	6.08	2.02	3.08
p,p' -DDT	3.55	7.09	2.10	0.94	0.47
o,p' -DDT	6.14	5.13	4.12	4.07	0.44
p,p' -DDE	2.44	3.24	1.25	0.71	0.57
p,p' -DDD	65.7	43.6	34.8	22.4	0.53
PCB-28	3.25	4.49	2.41	1.26	2.44
PCB-52	5.17	3.69	5.31	2.11	1.17
PCB-101	5.25	4.36	5.58	2.28	0.89
PCB-118	0.00	0.02	0.08	0.01	0.09
PCB-138	1.11	1.17	0.53	0.03	1.16
PCB-153	9.20	8.56	4.75	2.28	0.47
PCB-180	2.59	1.15	1.93	0.56	0.45
Σ HCHs	29.8	37.4	19.0	7.34	14.3
Σ DDTs	77.8	59.1	42.3	28	2.01
Σ PCBs	26.6	23.4	20.6	8.5	6.7
α -HCH/ γ -HCH	8.21	5.97	4.16	5.76	3.75

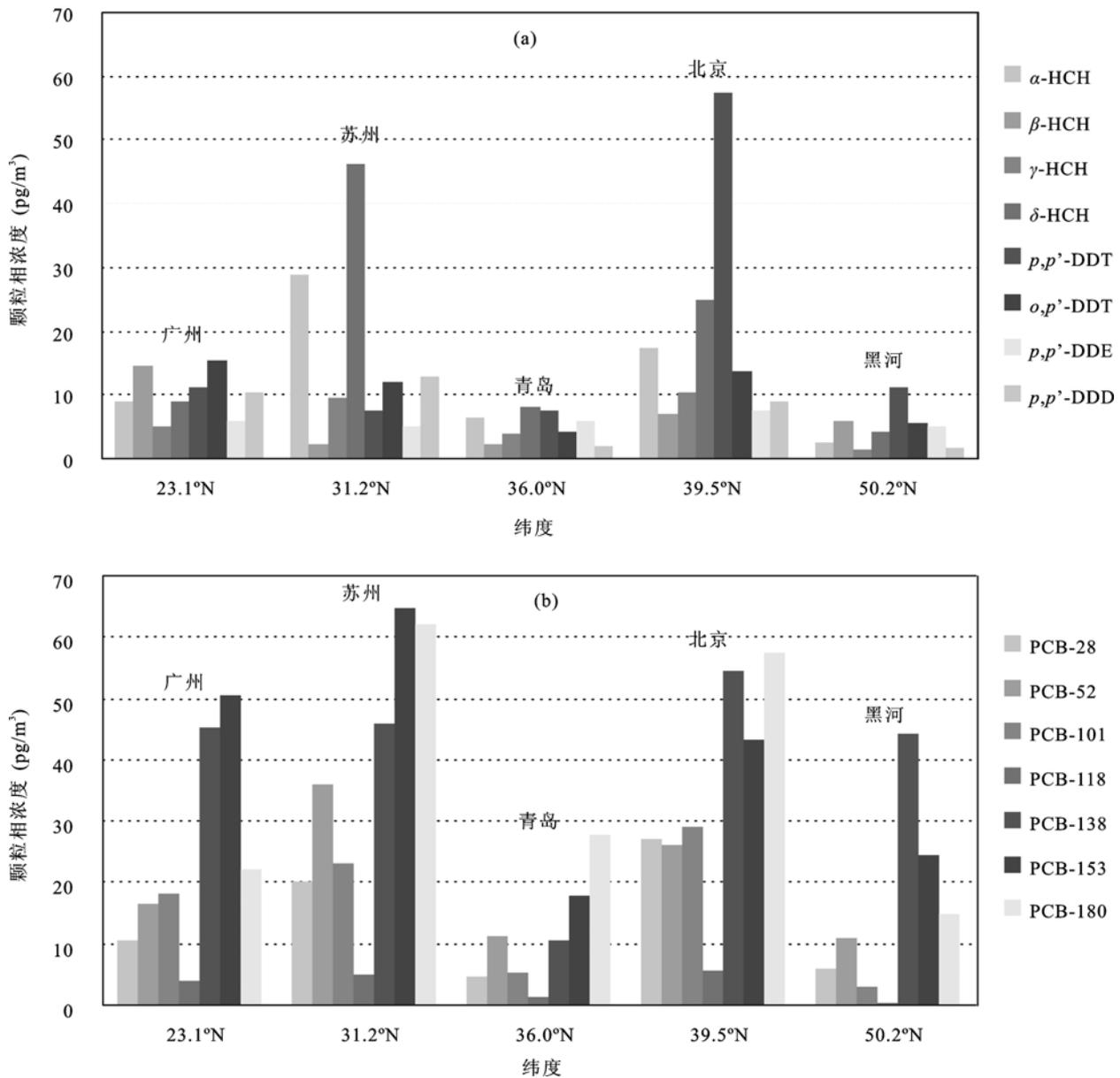


图5 不同纬度城市大气中 HCHs 和 DDTs (a)及 PCBs (b)各异构体的颗粒相浓度

Fig.5 Isomer concentrations of (a) HCH and DDTs, and (b) PCBs in aerosols from cities at different latitude

2.4 POPs 的大气气相和颗粒相浓度的纬度分布比较

在北方城市青岛、北京、沈阳、梅河口、吉林市五市采用被动采样器采集的气相样品中各 POPs 化合物含量随纬度的分布见表 4、图 4b 和图 6。采样期间北方五市各类化合物大气气相中浓度的纬度变化总体上呈由南向北单调递减的模式。DDTs 和 PCBs 在青岛出现最大值，而 HCHs 在北京出现最大值。由此可见，与颗粒相的情况不同，来自海洋上空的气团并不影响气相中各类化合物的浓度，而大气颗粒物的主要来源是陆地。从异构体浓度水平来看，在中纬度地区(青岛和北京)有机氯农药中气相浓度

以 β -HCH 最高，其次为 δ -HCHs。气相中 α -HCH/ γ -HCH 比值 > 3 ，表明有 HCH 工业制品在使用或来源于大气远程传输，但因 HCH 工业制品已禁用，后者的可能性较大。在中纬度地区(青岛和北京)PCBs 中以 PCB-153 为最高，其次为 PCB-101 和 PCB-52。从各类化合物所占比例来看，除吉林市外，在各城市都以 DDTs 所占比例最大，其次为 HCHs。

Wania^[27]根据化合物的蒸汽压(P)、正辛醇-空气分配系数(K_{oa})、正辛醇-水分配系数(K_{Oa})以及特征冷凝温度将半挥发性有机污染物划分为低迁移性的、较低迁移性的、较高迁移性的以及高迁移性的四类。蒸汽压较高的 PCB-28 可被认为是高迁移性的化合

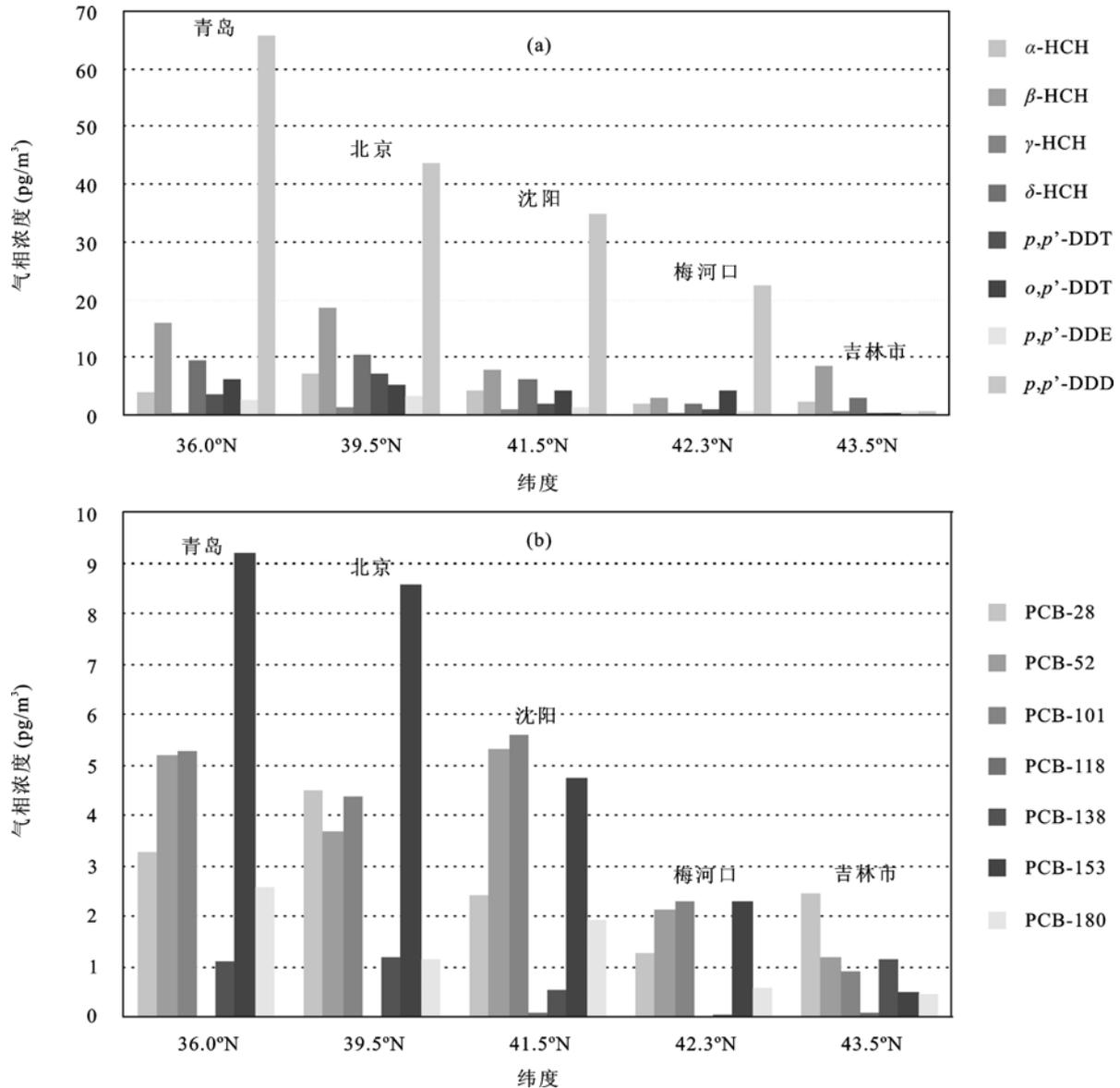


图 6 不同纬度城市大气中 OCPs (a) 及 PCBs (b) 各异构体的气相浓度

Fig.6 Latitudinal distributions of concentrations of OCPs (a) and PCBs (b) in passive samplings from cities of different latitude in East Asia monsoon zone

物而蒸汽压较低的 PCB-180 和 *p,p'*-DDT 是低迁移性的化合物。从 PCB 异构体组成来看, 在颗粒相中, PCB-28 所占百分比的纬度变化不大, 而在气相中 PCB-28 所占百分比的纬度变化最大, 在较高纬度达到最大值(图 7a), 这与其容易迁移到极地的现象相符^[1]。气相 PCB180 基本上不随纬度变化而颗粒相 PCB-180 则基本上集中在纬度 36°N 左右(图 7b)。本研究结果基本与上述分类符合, 但是仅由 PCB-180 迁移性较低的理由是无法解释其中纬度相对较高的现象, 因而表明存在某种聚焦作用。颗粒相 PCB-138 在纬度 50°N 有较大丰度, 具体原因有待查明。综上所述, 大气环流对蒸汽压较高的化合物

的气相浓度和挥发性较低化合物的颗粒相浓度影响较大。

3 结 论

本文总结了我国东亚季风区部分城市大气气溶胶中 ⁷Be 年平均值的纬度分布以及 ⁷Be 和典型 POPs 有机氯农药、多氯联苯的同步分析结果, 初步得出以下结论。

(1) 在我国东亚季风区, 近地表大气气溶胶中 ⁷Be 浓度呈有规律性的纬度分布, 年平均值呈现正态分布模式, 并且在中纬度北纬 40°附近达到极大

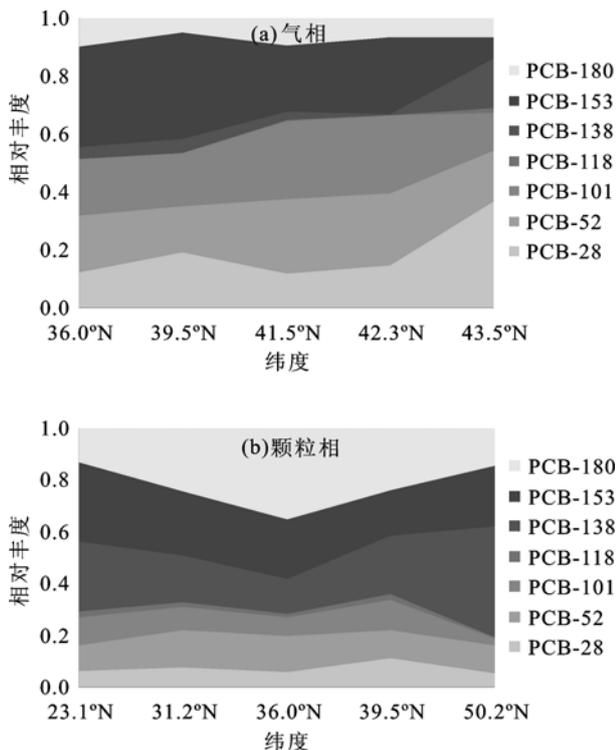


图7 五市大气PCBs各异构体在气相(a)和颗粒相(b)中所占比例的纬度分布图

Fig.7 Latitudinal distributions of compositions of PCBs in passive samplings (a) and aerosols (b) in different cities

值。在2009年秋季和2010年春季我国近地表大气中 ^{7}Be 的瞬时纬度分布仍近似呈现正态分布的模式,但峰值南移,在北纬 30° 附近达到极大值,可解释为哈德莱环流与弗雷尔环流在季节变换时期均向南移动,并且峰值的浓度明显增大,应与当时的高空大气下沉的程度或平流层与对流层交换的强度有关。

(2)除了POP化合物的颗粒相浓度在青岛出现低谷以外,与 ^{7}Be 的情况类似,我国东亚季风区在2009年秋季大气颗粒物中各类POP化合物在中纬度城市苏州和北京浓度较高,尤其是HCHs和PCBs,与 ^{7}Be 一样最大值都出现在苏州,证实了大气环流对这些污染物的纬度分布起到重要作用。

(3)在秋季不同纬度同步采集的各地大气颗粒相中POPs都以PCBs所占比例最大。大气环流对蒸汽压较高的化合物的气相浓度和挥发性较低化合物的颗粒相浓度影响较大。PCB-28颗粒相浓度的纬度变化不大,而在气相中PCB-28所占百分比的纬度变化最大,在较高纬度达到最大值。而蒸汽压较低的PCB-180呈现相反的态势:PCB-180气相浓度基本上不随纬度变化,而颗粒相中PCB-180则集中在纬度 36°N 左右,表明存在某种聚焦作用。

(4)大气气溶胶中 ^{7}Be 较好地指示了由大气中持久性有机污染物的纬度分布。大气中 ^{7}Be 分布不受人类活动影响,完全取决于大气环流状况和气象条件,因此对某一固定地点来说,可以成为大气中污染物的大气环流影响因素参照系。 ^{7}Be 与POPs在不同季节分布上既存在有共性的变化趋势也存在差异性。大气中 ^{7}Be 与POPs之间的关系仍需要进一步深入的研究。

参考文献(References):

- [1] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(9): 390A-396A.
- [2] Gouin T, Mackay D, Webster E, Wania F. Screening chemicals for persistence in the environment[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(5): 881-884.
- [3] Ockenden W A, Breivik K, Meijer S N, Steinnes E, Sweetman A J, Jones K C. The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils[J]. Environ Pollut, 2003, 121(1): 75-80.
- [4] Meijer S, Okenden N, Sweetman A, Breivik K, Grimalt J O, Jones K C. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(4): 667-672.
- [5] Breivik K, Sweetman A, Pacyna J M, Jones K C. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-a mass balance approach: 1. Global production and consumption[J]. Sci Total Environ, 2002, 290(1-3): 181-198.
- [6] Lal D, Peters B. Cosmic ray produced isotopes and their application to problems in geophysics[C]//Wilson J, Wouthuysen S. Progress in Elementary Particle and Cosmic Ray Physics (vol.6). Amsterdam: North-Holland, 1962: 77-243.
- [7] Kulan A, Aldahan A, Possnert G, Vintersved I. Distribution of ^{7}Be in surface air of Europe[J]. Atmos Environ, 2006, 40(40): 3855-3868.
- [8] 林伟立, 朱彤, 唐孝炎. 珠穆朗玛峰地区大气示踪剂 ^{7}Be 的观测[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003, 39(4): 51-55. Lin Wei-li, Zhu Tong, Tang Xiao-yan. Observation of atmospheric tracer Be-7 in the Mt. Qomolangma Region[J]. Acta Sci Nat Univ Pekinensis, 2003, 39(4): 51-55 (in Chinese with English abstract).
- [9] 郑向东, 万国江, 汤洁, 张晓春, 杨伟, Lee H N, 王长生. 瓦里关山近地面气溶胶中 ^{7}Be 和 ^{210}Pb 的观测及其对臭氧浓度变化的示踪[J]. 科学通报, 2005, 50(1): 72-76. Zheng Xiangdong, Wan Guojiang, Tang Jie, Zhang Xiaochun, Yang Wei, Lee H N, Wang Changsheng. ^{7}Be and ^{210}Pb radioactivity and implications on sources of surface ozone at Mt. Waliguan[J]. Chinese Sci Bull, 2005, 50(2): 167-171.
- [10] 万国江, 郑向东, Lee H N, 王仕禄, 万恩源, 杨伟, 汤洁, 吴丰昌, 王长生, 黄荣贵. 瓦里关山与观风山近地面空气 ^{7}Be 浓度季节性变化对比[J]. 地球化学, 2006, 35(3):

- 221–226.
- Wan Guo-jiang, Zheng Xiang-dong, Lee H N, Wang Shi-lu, Wan En-yuan, Yang Wei, Tang Jie, Wu Feng-chang, Wang Chang-sheng, Huang Rong-gui. A comparative study on seasonal variation of ^7Be concentrations in surface air between Mt. Waliguan and Mt. Guanfeng[J]. *Geochimica*, 2006, 35(3): 221–226 (in Chinese with English abstract).
- [11] 万国江, 郑向东, Lee H N, Bai Z G, 万恩源, 王仕禄, 杨伟, 苏菲, 汤洁, 王长生, 黄荣贵, 刘鹏. 黔中气溶胶传输的 ^{210}Pb 和 ^7Be 示踪: II. 月及年时间尺度的剖析[J]. *地球科学进展*, 2010, 25(5): 506–514.
- Wan Guo-jiang, Zheng Xiang-dong, Lee H N, Bai Z G, Wan En-yuan, Wang Shi-lu, Yang Wei, Su Fei, Tang Jie, Wang Chang-sheng, Huang Rong-gui, Liu Peng. ^{210}Pb and ^7Be as Tracers for aerosol transfers at Center Guizhou, China: II. The Explanation by monthly and yearly interval[J]. *Adv Earth Sci*, 2010, 25(5): 506–514 (in Chinese with English abstract).
- [12] 万国江, 郑向东, Lee H N, Bai Z G, 万恩源, 王仕禄, 杨伟, 苏菲, 汤洁, 王长生, 黄荣贵, 刘鹏. 黔中气溶胶传输的 ^{210}Pb 和 ^7Be 示踪: I. 周时间尺度的解释[J]. *地球科学进展*, 2010, 25(5): 492–504.
- Wan Guo-jiang, Zheng Xiang-dong, Lee H N, Bai Z G, Wan En-yuan, Wang Shi-lu, Yang Wei, Su Fei, Tang Jie, Wang Chang-sheng, Huang Rong-gui, Liu Peng. ^{210}Pb and ^7Be as Tracers for aerosol transfers at Center Guizhou, China: I. The Explanation by weekly interval[J]. *Adv Earth Sci*, 2010, 25(5): 492–504 (in Chinese with English abstract).
- [13] Tao S Y, Chen L X. A review of recent research on the East Asian summer monsoon in China[M]// Cheng C P, Krishnamurti T N. *Monsoon Meteorology*. Oxford: Oxford University Press, 1987: 60–92.
- [14] Pan J, Yang Y-L, Zhang G, Shi J-L, Zhu X-H, Li Y, Yu H-Q. Simultaneous observation of seasonal variations of beryllium-7 and typical POPs in near-surface atmospheric aerosols in Guangzhou, China[J]. *Atmos Environ*, 2011, 45(20): 3371–3380.
- [15] 盖楠, 杨永亮, 李勇, 薛源, 朱晓华, 耿存珍, 于寒青, 潘静. 青岛近地面空气中 ^7Be 的季节变化[J]. *第四纪研究*, 2012, 32(3): 423–429.
- Gai Nan, Yang Yong-liang, Li Yong, Xue Yuan, Zhu Xiao-hua, Geng Cun-zhen, Yu Han-qing, Pan Jing. Seasonal variation of beryllium-7 in near-surface air in Qingdao, China[J]. *Quatern Sci*, 2012, 32(3): 423–429 (in Chinese with English abstract).
- [16] Wania F, Shen L, Lei Y D, Teixeira C, Muir D G. Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(7): 1352–1359.
- [17] Li J, Zhang G, Guo L L, Xu W H, Li X D, Lee C S L, Ding A J, Wang T. Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: Regional sources and long-range atmospheric transport[J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(18): 3889–3903.
- [18] Li Y, Geng X C, Yu H Q, Wan G J. Effects of the composition of standard reference material on the accuracy of determinations of ^{210}Pb and ^{137}Cs in soils with gamma spectrometry[J]. *Appl Radiat Isot*, 2011, 69(2): 516–520.
- [19] 姜让荣. 地表空气中 ^7Be 浓度[J]. *核技术*, 1994, 17(3): 172–175.
- Jiang Rang-rong. The ^7Be concentration in the air above ground[J]. *Nucl Tech*, 1994, 17(3): 172–175 (in Chinese with English abstract).
- [20] 常印忠, 王旭辉, 王世联, 王军. 西安地区大气环境气溶胶样品中放射性核素监测[J]. *核技术*, 2008, 31(10): 796–800.
- Chang Yin-zhong, Wang Xu-hui, Wang Shi-lian, Wang Jun. Radionuclides monitoring in atmospheric aerosol samples in Xi'an[J]. *Nucl Tech*, 2008, 31(10): 796–800 (in Chinese with English abstract).
- [21] Young J A, Silker W B. Aerosol deposition velocities on the Pacific and Atlantic Oceans calculated from ^7Be measurements[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1980, 50(1): 92–104.
- [22] Koch D M, Mann M E. Spatial and temporal variability of ^7Be surface concentrations[J]. *Tellus B*, 1996, 48(3): 387–396.
- [23] Zeng G, Wang W C, Sun Z B, Li Z X. Atmospheric circulation cells associated with anomalous East Asian winter monsoon[J]. *Adv Atmos Sci*, 2011, 28(4): 913–926.
- [24] Lammel G, Ghim Y-S, Grados A, Gao H W, Huhnerfuss H, Lohmann R. Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea[J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(3): 452–464.
- [25] Qiu X H, Zhu T, Yao B, Hu J X, Hu S W. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(12): 4385–4390.
- [26] 郑晓燕. 环境样品中含氯有机污染物分析测定和应用研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2005: 1–62.
- Zheng Xiao-yan. Analytical determination and applied research of chlorinated organic pollutants in environmental samples[D]. Beijing: China Mining University, 2005, 1–62 (in Chinese with English abstract).
- [27] Wania F. Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(7): 1344–1351.