

致谢 胡克源同志指导了这项研究工作；天津化工厂中心实验室的同志对这项工作给予了很大支持，在此一并感谢。

参 考 文 献

- [1] 唐桂春等,环境科学,1(6),1(1980).
[2] 王菊思、赵丽辉,环境科学,1(1),20(1980).

湘江水体中六六六的化学地理特征

张立成 董文江 郑建勋

(中国科学院地理研究所)

潘佑民 黄 璋

(湖南省环境保护科学研究所)

六六六是湘江水体中具有标志性的主要污染物之一,在湘江水体中,它和重金属都具有污染范围广、浓度偏高的特点。在部分江段,六六六污染相当严重,江水中的浓度超过了我国地面水质标准,对水生生物造成了明显的危害。因此,防治六六六污染也是湘江水源保护的重要课题。

湘江流域从 1956 年开始施用农药,累积施用量已近 100 万吨,最近几年仍以约 10—20% 的速率继续增加施用量。湘江水体中的六六六主要来自湘江流域广泛施用六六六的陆生生态环境。此外,湘江沿岸还有数座生产和配制六六六农药的工厂,这些工厂含六六六的废水大多直接排入湘江,也是造成湘江水体六六六污染的重要原因,特别是对局部江段污染严重。

本文根据近年来在湘江水体污染防治研究中,所获得的调查资料和测试数据,对湘江水体中六六六的含量分布、迁移转化及某些相关因素进行分析,以探讨在我国亚热带湿热气候条件下,对六六六的污染防治措施。

一、湘江水体中六六六的含量分布特征

图 1 所示为湘江三个主要水文期江水六六六的含量分布状况。可以看出湘江江水中六六六含量分布的某些特征,并可划分为农田迳流面源污染型模式和工业点源型复合模

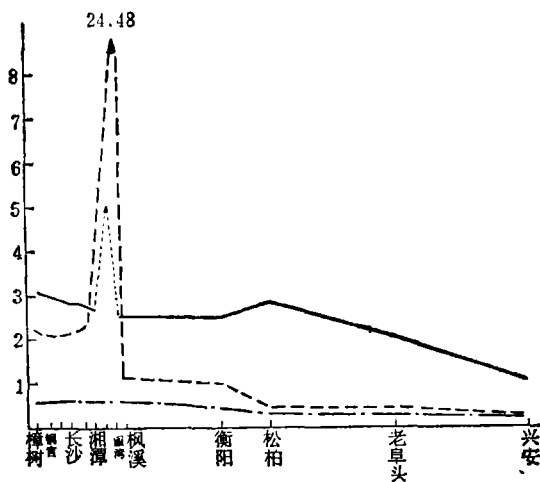


图 1 江水中六六六的含量分布模式

——1979 年平水期右岸浓度
.....据推测
-----1979 年枯水期右岸浓度
- · - · - 1980 年丰水期右岸浓度

式以及受环境水文因素影响而引起的浓度变化。

1. 农田迳流面源污染型含量分布模式

湘江各江段(从源头至洞庭湖口)都含有一定量的六六六。湘江河源水体中六六六的浓度低,季节变化不明显,江水中浓度为 0.01—0.1 微克/升,河床沉积物中的浓度为 0.04—0.07 毫克/公斤。中、下游江段水体中六六六的浓度明显升高,而且越向下游浓度越高。但除点源污染江段外,江水中的浓度一般不超过 3 微克/升,存在明显的季节变

表 1 湘江江水六六六含量季节变化

季 节	样品数 (N)	均值 ($\bar{x}$)	标准差 (S)	浓度变差 松柏以下 $\bar{x}$ 松柏以上 $\bar{x}$	采样期间的流量 (m^3/s)	径流量比 (丰、平、枯)
平水期 (1979 年 7 月)	15	2.65	0.42	2	1,170	4
枯水期 (1979 年 11 月)	15	0.95	0.66	3.7	285	1
丰水期 (1980 年 5 月)	18	0.55	0.31	2	10,200	36

化：丰水期浓度最低，变幅小；平水期浓度较高，变差较大；枯水期的浓度和变幅介乎平水期和枯水期之间（见表 1）。形成这种含量分布模式与湘江流域的自然环境因素以及农田生态系统中人为污染影响程度有关，是湘江流域环境水文因素和人为作用综合影响的结果。六六六与重金属污染物不同，它能大量悬浮和溶于江水，因此，江水中六六六的浓度变化能更直接的反映污染源特征，如季节用药量的变化、地表径流补给方式都可直接引起江水六六六在全江段的浓度变化。湘江平水期正是夏季作物生长旺季，农药施用量高，江水的补给又以暴雨径流为主，陆面冲刷较强烈，来自陆生生态环境中的六六六农药量增加，使江水中六六六的浓度增高。枯水期湘江处于流量最低的时期，稀释能力差，因此，江水中六六六的浓度较丰水期偏高。丰水期是湘江流域用药量最低的时期，又是湘江流量最大的时期，由于流量大，流速快，江水混合充分，使六六六的浓度低、变差小。以上分析表明，湘江江水中六六六农田径流面源污染模式的形成，主要受湘江流域环境水文因素、降雨方式、江水补给状况、流量的变化和人为污染程度的影响。

2. 工业点源复合型含量分布模式

湘江霞湾至湘潭江段(右岸)六六六的污

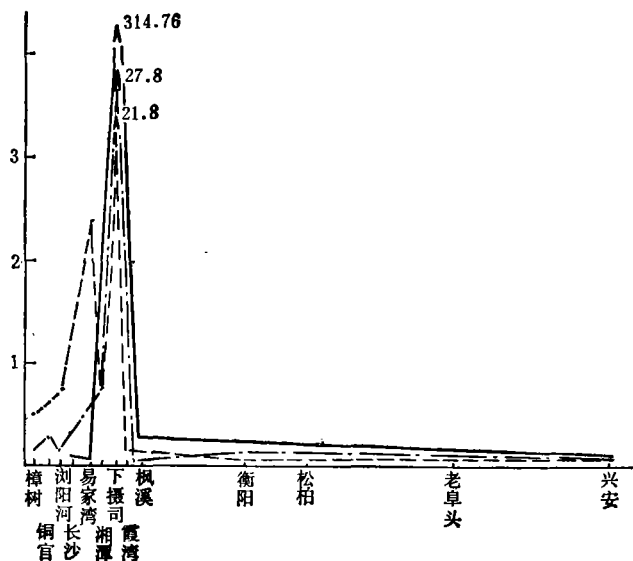


图 2 湘江沉积物六六六含量分布模式

——1979 年平水期右岸浓度
 ----1979 年枯水期右岸浓度
 - · - · - 1980 年丰水期右岸浓度

染严重(见图 2)。江水六六六的浓度可达 24.8 微克/升,超过了我国地面水质标准(20 微克/升),沉积物六六六的含量高达 314.8 毫克/公斤。这一高浓度江段的形成,是工业点源污染造成的。江水六六六浓度的变化,主要取决于江水流量的变化和点源废水六六六的排放总量。这一江段江水六六六的浓度以农田径流面污染型模式为基础,而其峰值主要取决于工业点源排放量和江水流量的变化。

表 2 湘江水体中六六六的转化率

水文期	样 品	α		γ		β		δ	
		$k_i(\%)$	$s\bar{x}$	$k_i(\%)$	$s\bar{x}$	$k_i(\%)$	$s\bar{x}$	$k_i(\%)$	$s\bar{x}$
平水期	江 水	-89.8	7.7	-86.5	9.5	700	65.7	84.1	33.1
平水期	沉积物	-16.7	4.8	-30.6	22.1	100	74.4	100	65.1
枯水期	江 水	-31.0	14.1	-14.3	15.5	213.3	46.7	36	33.4
枯水期	沉积物	-29.9	13.9	-32.7	20.8	176.1	91.3	113.6	72.3
丰水期	江 水	-39.9	6.3	-13.3	3.1	243.8	51.8	144.7	23.9
丰水期	沉积物	-28.1	11.3	-37.5	18.0	186.3	75.3	81.9	69.3
均 值	江 水	-53.6	31.7	-38.0	41.9	385.7	272.6	88.3	54.5
均 值	沉积物	-24.9	7.2	-33.6	3.5	154.1	47.2	98.5	15.9
总均值	江水+沉积物	-39.2	20.3	-35.5	3.5	269.9	163.8	93.4	7.2

注: k_i 为各异构体的平均转化率, $s\bar{x}$ 为平均转化率的标准差。

表 3 湘江输入洞庭湖的六六六量(年)

季 节 \ 要 素	径流量/泥沙	平均浓度	输送量(t)	占总输送量的百分比	占水输入量的百分比
枯水期(10—2月)	120(亿米 ³)	2.32ppb	27.8	29	31
丰水期(3—6月)	390(亿米 ³)	0.65ppb	25.5	27	28
平水期(7—9月)	122(亿米 ³)	3.03ppb	37.0	39	41
江 水	634(亿米 ³)		90.3	95	100
泥 沙	1080(万吨)	0.398ppm	4.3	5	
总 计			94.6	100	

二、湘江水体中六六六的迁移和转化速率

1. 六六六的转化速率和降解

六六六通常被认为是一种残留期长的农药,因此它在自然环境中的转化和降解速率是一个很重要的问题。为弄清六六六在湘江水体中的转化和降解趋向,揭示在亚热带湿热气候条件下六六六转化和降解的区域特征,对湘江江水和沉积物中六六六主要异构体的转化速率进行了如下的计算:

$$k_i = \frac{p_0 - p_i}{p_0}$$

式中 k_i 为六六六各异构体的转化率; p_0 为六六六农药各异构体的百分比; p_i 为江水和沉积物六六六各异构体的百分比。当 $k_i > 0$

时示该异构体相对富积, $k_i < 0$ 时示该异构体相对降解。按上式计算的结果列入表 2,由表 2 可以看出,在湘江水环境条件下,六六六各异构体的转化速率有显著差异(图 3), α 和 γ 体在江水和沉积物中,都以平均 30% 左右的速率相对降解, β 和 δ 体都相对累积。 δ 体以约 93% 的速率累积,但 β 体累积速率在江水和沉积物中的累积速率相差较大,在江水中 β 体的累积速率高于沉积物 1 倍多,这表明 β 体在沉积物中较在江水中易降解。

湘江水体中六六六的四种主要异构体的转化和降解顺序与湘江流域水稻土研究结论一致,其降解顺序为 $\alpha > \gamma > \delta > \beta$, β 体在土壤中的相对残留量高达 70—75%*。据此

* 湖南农学院农业环境保护研究组,湘江流域农药六六六污染状况调查研究,1981年。

也可推断, 湘江水体中的六六六主要来自湘江流域的土壤。

2. 六六六的迁移形式和数量

湘江水体中的六六六可直接输入洞庭湖, 按表 3 所列出的入湖口江段六六六的平均浓度和同一季节的径流总量, 概略计算出通过由江水输入洞庭湖的六六六量约 90.3 吨/年, 由泥沙带入洞庭湖的量为 4.3 吨/年, 湘江输入洞庭湖的六六六总量为 94.6 吨/年。按六六六农药标准配方 6% 计算, 折合六六六农药 1580 吨/年, 占湘江流域年用药量的 2% 左右。这表明进入湘江流域的农药, 绝大部分滞流在陆生生态环境中, 在陆生生态环境和进入湘江水体后发生转化和降解, 一部分进入生物体。

三、湘江江水六六六主要异构体含量变化规律

湘江水体中的六六六从上游向湖口的迁移过程中, 仍按一定的速率转化降解 (见图 3), 因此湘江水体中六六六主要异构体的浓度存在相关性。弄清各异构体在湘江水体中浓度的变化规律, 进行因素和浓度相关分析, 可预测和控制湘江水体各异构体的环境影响和生态效应。

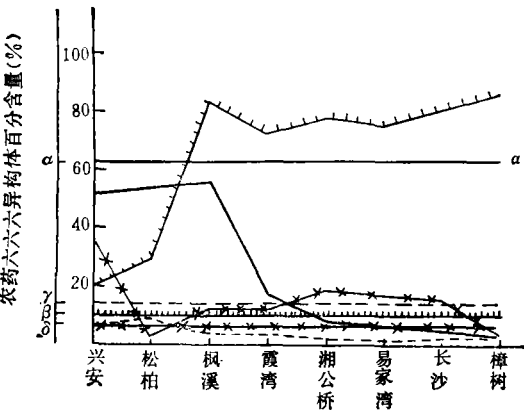


图 3 湘江江水六六六的相对转化率 (1979 年 7 月)

1. 六六六主要异构体的浓度相关性

各选取经数学检验的丰 (枯) 水期 26 个样品测定值, 将四种异构体的浓度作如下标记:

异构体 $\alpha \quad \beta \quad \delta \quad \gamma$
 $x_1 \quad x_2 \quad x_3 \quad y$ (即 $x_3 + 1$)

以 i 和 j 示变量的位次, 其值的离均差之积的和 l_{ij} 及相关系数 r_{ij} 由标准方程式求出, 其结果列于表 4。将一般回归方程作标准化转换求出标准回归方程可得:

$$\begin{aligned} \tilde{b}_1 + 0.8543\tilde{b}_1 + 0.9390\tilde{b}_3 &= 0.9445 \\ 0.8543\tilde{b}_1 + \tilde{b}_2 + 0.8697\tilde{b}_3 &= 0.8957 \\ 0.9390\tilde{b}_1 + 0.8697\tilde{b}_2 + \tilde{b}_3 &= 0.9234 \end{aligned}$$

用逐步消元法得:

$$\tilde{b}_1 = 0.5615, \tilde{b}_2 = 0.2933, \tilde{b}_3 = 0.1411$$

再由 $b_i = \tilde{b}_i \sqrt{\frac{l_{ii}}{l_{ii}}}$, $i = 1, 2, 3$ 求出

一般回归系数:

$$b_1 = 0.1630 \quad b_2 = 0.0918, \quad b_3 = 0.0707$$

常数项由 $a = \bar{x}_4 - \sum_{i=1}^3 b_i \bar{x}_i$, 得
 $a = 0.0079$

将 b_i 和 a 值代入标准回归方程, 即得以 γ 体为因变量的三元线性回归方程式:

$$\begin{aligned} \gamma_{666} &= 0.0079 + 0.1630\alpha_{666} + 0.0918\beta_{666} \\ &\quad + 0.0707\delta_{666} \end{aligned}$$

表 4 湘江江水中六六六异构体间的相关关系计算表 (丰水期)

i	j	$\sum x_{ik} x_{jk}$	$\frac{(\sum x_{ik})(\sum x_{jk})}{(\sum x_{ik})(\sum x_{jk})}$	l_{ij}	r_{ij}
1	1	1.5998	31.8096	0.3764	1
1	2	1.4934	31.0764	0.2982	0.8543
1	3	0.6041	9.4752	0.2387	0.9390
1	4	0.4828	9.8700	0.1032	0.9445
2	2	1.4913	30.3601	0.3236	1
2	3	0.5757	9.2568	0.2197	0.8697
2	4	0.4616	9.6425	0.0907	0.8957
3	3	0.2348	2.8224	0.1262	1
3	4	0.1844	2.9400	0.0713	0.9234
4	4	0.1495	3.0625	0.0317	1

依自由度 $r_1 = 3$ 和 $r_2 = 22$, 查 F 值表,

表 5 三元线性回归方程方差分析

来 源	平方和	自 由 度	均 方	干 值
总 和	$l_{44} = 0.0317$	$n - 1 = 25$		
回 归	$U = 0.0302$	$m = 3$	$u/m = 0.0101$	144.3
剩 余	$Q = 0.0015$	$n - m - 1 = 22$	$Q/(n-m-1) = 0.00007$	

$F_{0.01}(3, 22) = 4.82$, 现 $F = 144.3 > F_{0.01}(3, 22)$, 故 $p < 0.01$, 回归在 $\alpha = 0.01$ 的水平上高度显著。同理, 求得枯水期的线性回归方程为:

$$r_{666} = -0.0310 + 0.1942\alpha_{666} + 0.0741\beta_{666} + 0.1652\delta_{666}$$

检验表明回归也在 $\alpha = 0.01$ 的水平上高度显著。

以上计算表明, 湘江江水中六六六异构体的浓度存在显著相关性。丰水期和枯水期回归系数存在的差异是由于六六六在环境中的残留时间不同而引起的。丰水期江水中的六六六主要来自地表径流, 枯水期江水更多的来自地表淋滤水, 所携入的六六六在陆生环境残留时间较长。

2. 江水六六六的浓度与流量相关

湘江水体中六六六的浓度受到内外因子的影响, 存在一定的变化规律。进行相关分析, 能深入认识湘江水体六六六污染的性质。近年来的测试表明, 湘江点源污染江段江水中六六六的浓度和流量变化存在着较复杂的关系。图 4 表明, 当江水流量由枯水状态的 $200 \text{ 米}^3/\text{秒}$ 增加到 $2500\text{—}3000 \text{ 米}^3/\text{秒}$ 时, 江水中六六六的浓度很低并保持稳定状态。由此可推测当江水流量超过 $3000 \text{ 米}^3/\text{秒}$ (霞湾江段), 六六六的含量分布由工业点源污染型转变成农田径流面源污染型, 这时江水的主动稀释作用很弱, 进入湘江的污染物受到明显抑制。衰减方程定量地表示了六六六浓度和流量的关系:

$$c = 7.16e^{-0.000282Q}$$

(c 为六六六的浓度, Q 为流量)

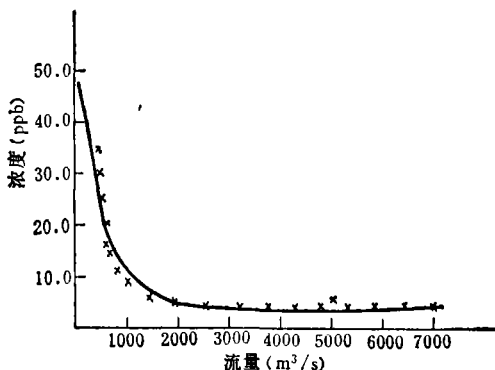


图 4 湘江(霞湾)江水六六六浓度与流量相关

四、小 结

由于受到农田径流和含六六六工业废水的污染, 湘江全江段水体都含有一定量的六六六, 其含量分布、迁移转化受湘江流域环境因素的影响, 形成了一定的区域特征:

1. 湘江上游(兴安以上), 水体中六六六的浓度低, 季节变化不大, 江水在 $0.01\text{—}0.1$ 微克/升, 沉积物在 $0.04\text{—}0.07$ 毫克/公斤。中、下游江段江水中六六六的浓度明显升高, 但除点源污染江段外, 最高不超过 3 微克/升。在点源污染的霞湾江段, 枯、平水期出现明显峰值, 江水可达 24.8 微克/升, 超过了我国地面水质标准, 沉积物六六六的浓度达 314.8 毫克/公斤。

2. 进入湘江水体的六六六的四种主要异构体的降解转化与陆生环境湿润土壤类似。 α 、 γ 体在江水和沉积物中都以平均 30% 左右的速率相对降解。 β 和 δ 体都相对累积, β 体最难降解, 累积速率为 270% , δ 体为

93%。与湘江流域土壤转化情况比较,湘江江水六六六的四种异构体的转化关系,反映着陆生环境中土壤与水体沉积物的过程关系,但更多的反映着陆生土壤六六六异构体的相关关系。

3. 湘江流域气候湿热,淋溶冲刷能力较强,六六六能很快进入湘江并输入洞庭湖。目前每年输送量为 94.6 吨,折合六六六农药 1580 吨,约占湘江流域用药量的 2% 左右。

参 考 文 献

[1] Yule, W. N. et al., *J. Agr. Food Chem.*, 15,

1000 (1967).

- [2] Gould, R. F., *Advances in Chemistry Series 111, Fate of Organic Pesticides in the Aquatic Environment*, American Chemical Society, 1972.
- [3] Moriarty, F., *Organochlorine Insecticides: Persistent Organic Pollutants*, Academic Press, 1975.
- [4] Voshide, T. et al., *Soil Sci. Amer. Proc.*, 34, 440 (1970).
- [5] 黄正南等,医用多因素分析,湖南科技出版社,1980 年。
- [6] 湘江污染综合防治科研协作组,湘江污染综合防治科研报告汇编,1982 年。

不同地区和季节的紫外辐照度

汪 宏 七

(中国科学院大气物理研究所)

一、引 言

地球表面的太阳紫外辐照度是关系到人类生活和活动的一个重要环境参数。它直接影响人类的健康和生产活动。人们受到过量紫外线照射,轻则引起红斑、过敏、灼伤,重则可能引起皮肤癌。某些长年暴露在外的材料受到紫外辐射照射会引起老化,影响性能和工作寿命。因此,在不同地区、不同季节到达地面的紫外辐射的多少是人们所关心的环境参数。目前国内已经有一些这方面的测量工作,但限于对太阳直接辐射的测量。

辐射在大气中传播时受到吸收气体的吸收、气体分子散射和气溶胶的吸收和散射。在紫外波段,由于平流层中臭氧的强烈吸收,小于 3000 Å 的辐射不能到达地面,大于 3000 Å 的紫外辐射到达地面的辐射值与波长、大气中的臭氧总量和太阳高度角有关,还与大气

中气溶胶的含量和组成、云量和云的厚度有关。大气中的臭氧量随纬度和季节变化,太阳高度角也与纬度、季节和一天中的时间有关。在了解了臭氧随纬度、季节的变化情况后可以得到臭氧对紫外辐射的吸收情况。除了臭氧吸收以外,在紫外波段,由于分子散射与波长的四次方成反比,辐射受到强烈的散射,因此,到达地面或各高度上的近紫外辐射除直射的太阳辐射外,还有很大一部分是天空分子散射的辐射。

本文应用散射大气中的辐射传输方程,从理论上计算出晴空条件下几个纬度上不同季节的近紫外波段太阳直射辐射和漫射辐射的垂直通量密度。

二、辐射传输方程和计算方法

在大气中传输的辐射遵守辐射传输方程