

封面：

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

U D C\_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

近岸海域大气颗粒物污染特征的初步研究

赵 淑 惠

工作完成日期 2015 年 4 月

报告提交日期 2015 年 4 月

厦门大学

2015 年 4 月

## 题名页

近岸海域大气颗粒物污染特征的初步研究

Preliminary study on the pollution characteristics of atmospheric particles  
over the offshore marine atmosphere

博 士 后 姓 名 赵淑惠

流动站（一级学科）名称 海洋科学

专 业（二级学科）名称 海洋化学

研究工作起始时间 2013年 2月

研究工作期满时间 2015年 4月

厦 门 大 学

2015年 4月

## 厦门大学博士后研究工作报告著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

## 摘要

近岸海域是大气污染物从陆地向海洋迁移、扩散的过渡带，也是陆海相互作用的主要通道，各类污染物经过大气的长距离输送到达海洋上空，通过干湿沉降进入海洋，直接影响着海洋生态环境。海洋生态系统的变化也将对海洋和大气的相互作用产生反馈。近年来，近岸海洋大气复合型污染问题日益突出，细颗粒物污染导致的能见度降低及其相关联的灰霾污染天气日益增多已成为海洋大气环境研究中亟待解决的一个重要问题。针对日益严重的大气污染，本研究通过离线分析技术和实时在线分析等方法对近岸海域大气颗粒物中持久性有机污染物多氯联苯(PCBs)、含碳气溶胶、以及重金属等的理化特征及可能来源进行了探索研究，结果表明：

- 1、台湾海峡西岸东北部的平潭海岛上空大气颗粒物中 PCBs 的质量浓度范围为  $0.223\text{-}21.658\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，平均值为  $4.820\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。28 个 PCBs 同系物单体中以 PCB138 和 PCB189 为主。颗粒物中 PCBs 的组成以六氯取代和七氯取代的高氯取代为主，平均约占总浓度的 44.5% 和 32.2%。11 个类二噁英类多氯联苯 (DL-PCBs) 的毒性当量范围为  $0.008\text{-}215.576\text{ fg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，其中对毒性当量贡献较大的为 PCB126、PCB123 和 PCB189。 $C_{\text{PCBs-27}}$  和  $C_{\text{DL-PCBs-11}}$  均呈现出冬季

1、2 月份浓度相对较高，春季 3、4 月份较低的趋势。气团后向轨迹分析表明，平潭岛地区冬春季大气颗粒物中 PCBs 可能来源于北方城市地区的供暖和工业排放。

2、通过对近岸海域厦门岛不同功能区大气颗粒物的空间特征分析研究可见，大气颗粒物中 TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>2.5</sub> 的质量浓度平均为 102.50 μg·m<sup>-3</sup>、82.79 μg·m<sup>-3</sup>、55.67 μg·m<sup>-3</sup>、43.70 μg·m<sup>-3</sup>，其中 PM<sub>2.5</sub> 约占 PM<sub>10</sub> 的 52.8%。所有粒径段颗粒物平均浓度在 5 个功能区分别为医院>公园>商业区>居民区>工业区。通过对 PM<sub>2.5</sub> 中含碳气溶胶 OC、EC 分析可见，OC 约占 PM<sub>2.5</sub> 总质量的 5-23%，EC 约占 0.8-6.95%。公园、商业区、工业区和居民区较高浓度的 SOC 可能与夏季高温下较高的光化学反应有关。而医院中较高比例的 POC 和 EC 则可能受机动车尾气排放影响。

3、利用 SPAMS 对近岸海域大气颗粒物单颗粒进行了观测分析，重点探讨了重金属 V 和 Pb 的污染特征。结果表明：含 V 颗粒物在 2013 年 2、3 月份平均占总颗粒物的 1.99% 和 2.32%，含 Pb 颗粒物约占 2.42% 和 5.33%。3 月份中含 V、含 Pb 颗粒物所占比例明显增多与节后工厂企业恢复生产后污染排放及风速风向的变化有关。风速较小的西北、西南风导致了漳州后石电厂、厦门岛西北部海沧等地电厂和工厂等污染排放在局地的聚集，使得大

气中含 Pb 颗粒物的浓度明显增高，而风速较大的东北、东南风则有利于污染物的扩散。含 V 和含 Pb 颗粒多与其他二次气溶胶组分以混合态形式存在。含 V 颗粒物以富 V 颗粒、富 K 颗粒和有机碳颗粒等为主，含 Pb 颗粒物则以富 Pb 和富 K 颗粒为主。富 V 颗粒主要集中在  $0.5\mu\text{m}$  以下，富 Pb 颗粒则主要分布在  $0.5\text{-}1.5\mu\text{m}$  之间。浓度权重轨迹分析结果显示除局地贡献外，华东沿海区域和厦门岛东南方台湾海峡中部海域分别是 2、3 月份含 V 颗粒物的强潜在源区，福建及江西内陆城市以及东南方金门方向和观测点周边厦门区域及邻近厦门的漳州龙岩等地以及台湾东南部分别为 2、3 月份含 Pb 颗粒物的强潜在源区。

关键词：近岸海域、大气颗粒物、多氯联苯、有机碳、元素碳、重金属

## Abstract

Recently, human health and marine environment are threatened by the increasing pollutions over the offshore marine atmosphere, especially the haze pollution. To study the pollution characteristics, obtain their relative contribution ratios to the offshore marine atmosphere, off-line analyses like ion chromatography, gas chromatography combined with electron capture detector (GC-ECD) and on-line analyses such as single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) were used to investigate polychlorinated biphenyls (PCBs), carbonaceous aerosols, and heavy metals of the atmospheric particulate matters. Results of this research will provide critical support data which helps us to estimate the impact on the offshore marine air quality and marine ecological environment by atmospheric particle pollutions, and provide scientific basis for the development of a reasonable abatement control method. According to the primarily study, the following conclusions have been achieved:

1. Atmospheric particulate matter samples were collected at Pingtan Island over the western Taiwan Strait Region from January to April, 2006. PCBs of the samples were analyzed by GC-ECD, and then the concentrations, compositions, possible sources of PCBs and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) were studied.

Results showed that the mass concentrations of PCBs in the Pingtan Island aerosol samples varied from 0.22 to 21.66  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , with an average of  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ . PCB138 and PCB189 were the major homolog monomers of the 28 analyzed PCBs' homolog monomers. Higher molecular weight PCB congeners were dominated and the average ratios of concentrations for hexa- and hepta-CBs to the total PCBs concentrations were 44.5% and 32.2% respectively. The toxic equivalent quantities (TEQ) of 11 DL-PCBs were in the range of 0.008-215.58  $\text{fg}\cdot\text{m}^{-3}$ , while PCB126, PCB 123 and PCB 189 were the dominant contributors to the TEQ. Concentrations of  $C_{\text{PCBs-27}}$  and  $C_{\text{DL-PCBs-11}}$  were higher in winter (January and February), while a little lower in spring (March and April). Backward air mass trajectory analysis suggested that heating and industrial emissions of northern urban areas in China may contribute some PCBs pollution to Pingtan Island in winter and spring.

2. Due to the highly heterogeneous and dynamic nature of urban areas in Chinese cities, air pollution exhibits well-defined spatial variations. Rapid urbanization in China has heightened the importance of understanding and characterizing atmospheric particulate matter (PM) concentrations and their spatiotemporal variations. To investigate the small-scale spatial variations in PM in Xiamen, total suspended



particulate (TSP), PM<sub>10</sub>, PM<sub>5</sub> and PM<sub>2.5</sub> measurements were collected between August and September in 2012. Their average mass concentrations were 102.50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 82.79  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 55.67  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and 43.70  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively. Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM<sub>2.5</sub> were measured using thermal optical transmission. Based on the PM concentrations for all size categories, the following order for the different functional areas studied was identified: hospital > park > commercial area > residential area > industrial area. OC contributed approximately 5%–23% to the PM<sub>2.5</sub> mass, whereas EC accounted for 0.8%–6.95%. Secondary organic carbon constituted most of the carbonaceous particles found in the park, commercial, industrial and residential areas, with the exception of hospitals. The high PM and EC concentrations in hospitals were primarily caused by vehicle emissions. Thus, the results suggest that long-term plans should be to limit the number of vehicles entering hospital campuses, construct large-capacity underground parking structures, and choose hospital locations far from major roads.

3. Vanadium-containing and lead-containing aerosol particles were studied by a SPAMS in Xiamen during and after the Spring Festival holidays 2013. Results suggested that during the two sampling periods, V-containing particles contributed approximately 1.99% and 2.32% to

the total chemically analyzed particles, respectively, whereas Pb-containing particles accounted for 2.42% and 5.33%. Particle number concentrations of V-containing and Pb-containing particles were correlated with the variations of the wind direction and wind speed. Evaluated numbers of V-containing and Pb-containing particles in March were found to occur mainly during the low wind speeds northwestern wind events suggesting that regional transport from the northwestern industrial area of Haicang district was the major sources. Most of the V-containing and Pb-containing particles were mixed with the secondary aerosols, and mainly clustered into six and seven chemical groups, respectively. V-containing were mainly composed of V-rich, K-rich and OC particles, while Pb-containing were mainly composed of Pb-rich, K-rich particles. Most of the V-rich particles were smaller than  $0.5\mu\text{m}$ ; however, sizes of Pb-rich particles were varied from  $0.5\mu\text{m}$  to  $1.5\mu\text{m}$ . Results of CWT analyses suggested that the coastal area of Fujian, Jiangxi, Zhejiang and the Western Taiwan Strait Region were the potential emission sources of the anthropogenic V-containing particles during the two sampling periods respectively; the continental area of Fujian, Jiangxi and Jinmen Island were the potential emission sources of the Pb-containing particles during the Spring Festival, while Longyan, Zhangzhou, southeastern area of

Taiwan and the nearby district of Xiamen like Haicang were the potential emission sources of the Pb-containing particles in March.

Keywords: Offshore Marine atmosphere; Atmospheric particulate matter; Polychlorinated Biphenyls (PCBs); Organic carbon; Elemental carbon; Heavy metal.

# 目 录

第一章 绪论.....	1
第二章 台湾海峡西北部海域大气颗粒物中多氯联苯污染特征.....	3
2.1 引 言.....	3
2.2 实验方法.....	4
2.2.1 样品采集.....	4
2.2.2 样品处理与分析方法.....	5
2.2.3 质量控制与质量保证.....	6
2.3 结果与讨论.....	6
2.3.1 PCBs 的浓度水平及污染特征.....	6
2.3.2 DL-PCBs 污染特征及毒性分析.....	9
2.3.3 月变化规律.....	12
2.3.4 来源解析.....	14
2.4 结 论.....	16
第三章 厦门市不同功能区大气颗粒物及其化学组成的空间差异性特征研究..	18
3.1 引 言.....	18
3.2 材料与方 法.....	20
3.2.1 采样点描述.....	20
3.2.2 样品采集.....	22
3.2.3 样品分析.....	23
3.3 结果与讨论.....	24
3.3.1 大气颗粒物的质量浓度.....	24
3.3.2 PM <sub>2.5</sub> 中的化学组成特征.....	28
3.4 小 结.....	38
第四章 利用单颗粒气溶胶质谱仪 (SPAMS) 初步研究近岸海域大气颗粒物中 重金属 (V, Pb) 的污染特征.....	39
4.1 引 言.....	39
4.2 材料与方 法.....	40
4.2.1 单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪 (SPAMS) .....	40

4.2.2 采样与数据分析.....	40
4.3 结果与讨论.....	43
4.3.1 含 V 和含 Pb 颗粒物的质谱特征.....	43
4.3.2 含 V 和含 Pb 颗粒物的数浓度变化特征.....	45
4.3.3 含 V 和含 Pb 颗粒物的组成分类及粒径特征.....	53
4.3.3 含 V 和含 Pb 颗粒物的来源解析.....	58
4.4 小结.....	62
第五章 总结与展望.....	64
5.1 总结.....	64
5.2 问题与展望.....	66
参考文献.....	68
致谢.....	80
博士生期间发表的学术论文、专著.....	81
博士后期间发表的学术论文、专著.....	82
个人简历.....	83
联系地址.....	87

## 第一章 绪论

当前,我国大气污染形势严峻,以可吸入颗粒物( $PM_{10}$ )、细颗粒物( $PM_{2.5}$ )为特征污染物的区域性大气环境问题日益突出,引起了公众和各级政府的广泛关注与重视。近岸海域等沿海城市地区作为我国经济发展最快、城市化水平最高、工农业最发达和人口密度最大的区域之一,其能源消耗剧增,化石燃料燃烧、居民生活、汽车船舶等交通运输业排放出大量污染气体和颗粒物直接影响并一定程度上改变着近海地区的大气环境。近岸海域是大气污染物从陆地向海洋迁移、扩散的过渡带,也是陆海相互作用的主要通道,各类污染物经过大气的长距离输送到达海洋上空,通过干湿沉降进入海洋,直接影响着海洋生态环境,海洋生态系统的变化也将对海洋和大气的相互作用产生反馈<sup>[1-3]</sup>。近年来,近岸海洋大气复合型污染问题日益突出,细粒子颗粒物污染导致的能见度降低及其相关联的灰霾污染天气日益增多已成为海洋大气环境研究中亟待解决的一个重要问题<sup>[4]</sup>。以典型近岸海域港口城市厦门市为例,数据显示2003至2008年间厦门的霾日数增加了6倍以上,呈直线上升趋势<sup>[5]</sup>。因此,面对日益严重的大气污染,对近岸海域大气颗粒物的物质组成、来源和形成、时空分布等理化特征进行多方面、多层次综合系统的研究显得尤为必要。

本人博士后研究工作主要围绕近岸海域大气颗粒物物理化学特征与来源判别为研究中心,通过离线分析技术和实时在线分析等方法对近岸海域大气颗粒物中持久性有机物多氯联苯(PCBs)、含碳气溶胶、以及重金属等污染特征进行了初步研究,以期为进一步深入开展近岸海域大气颗粒物污染特征及变化规律的研究,辨明近岸海域气溶胶中各物质的主要来源及其相对贡献率,评估大气颗粒物污染物中各组分对区域空气质量、海洋生态环境的影响提供基础资料,并为预测

区域气候及制定合理的控制方法等提供科学支持。研究结果将对研究近海海洋边界层海洋物质交换,探讨各类气溶胶在近岸海域雾霾成因中的作用,以及在生物化学循环和交换中的作用具有十分重要的科学意义。

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第二章 台湾海峡西北部海域大气颗粒物 中多氯联苯污染特征

### 2.1 引言

多氯联苯（PCBs）是联苯进行多氯代过程的产物，共有209种单体同系物，是一类广泛存在于环境中的POPs。PCBs具有半挥发性、长距离迁移性、生物蓄积性、环境持久性等特点，其污染的严重性和复杂性远超过常规污染物，是斯德哥尔摩公约中优先控制的12类有机污染物之一。研究表明PCBs对神经系统、生殖系统、免疫系统等的病变及癌变具有诱导效应，部分同系物还会影响鸟类和哺乳动物的繁殖，对人类健康和生态环境具有极大的危害性<sup>[6]</sup>。PCBs引发的环境污染问题已引起国际社会广泛关注，PCBs环境毒性的风险评估是国内外研究的热点问题。我国学者对PCBs的环境污染水平、迁移转化、毒理等开展了大量研究工作，早期主要集中在土壤、江河海域水体、沉积物中<sup>[7-9]</sup>，对大气颗粒物中PCBs研究的相对较少。直到近年来才陆续在广州、深圳、台州、青岛、北京、济南、上海、西安、杭州等地广泛开展了大气颗粒物中PCBs的研究工作<sup>[10-23]</sup>。大气颗粒物作为空气中一种重要的介质，对多氯联苯（PCBs）在大气环境中的迁移扩散、沉降等起着重要作用。

台湾海峡西岸处于我国东南沿海，是我国经济快速增长的地区之一，随着经济的快速发展和人民物质生活水平的提高，该地区的空气质量也呈现出逐年下降的趋势。因此，开展海峡西岸地区大气颗粒物PCBs的污染水平及分布特征等研究，将为掌握该地区空气质量的变化规律，进一步控制治理大气环境提供决策参考。台湾海峡是两岸地区重要的交通要道、养殖渔场，由于海水中的浮游植物等对



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.