

学校编码：10384

密级_____

学号：22620110153649

廈門大學

博士学位论文

原位研究红树植物去除气相多环芳烃
的主要化学过程及机制

In Situ Study on the Processes and Mechanisms for
Depletion of Gaseous PAHs by Mangrove Canopy

孙海峰

指导教师姓名：张勇 教授

专业名称：环境科学

论文提交日期：2014年5月

论文答辩时间：2014年5月

2014年5月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2014 年 月 日

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	V
第一章 绪论	1
1.1 POPs 的大气长距离传输	1
1.2 大气与植物间 POPs 的交换行为	1
1.2.1 森林过滤效应.....	3
1.2.2 影响森林过滤效应强度的关键因素.....	4
1.2.3 表征大气与植物间 POPs 交换程度的特征参数.....	5
1.3 原位研究植物体中 PAHs 环境行为的方法进展	7
1.3.1 TPLCSM 技术	9
1.3.2 吸附于植物叶表层 PAHs 原位检测技术的研究	10
1.3.3 LITRF 技术	11
1.4 红树林湿地生态系统 PAHs 污染的研究进展	15
1.4.1 红树林湿地分布.....	15
1.4.2 红树林湿地生态系统的功能与价值.....	15
1.4.3 红树林湿地生态系统 PAHs 的分布、组成及来源	17
1.4.4 红树植物对 PAHs 胁迫的响应	18
1.4.5 红树林生态系统对 PAHs 的修复行为	19
1.5 论文研究设想	20
参考文献	24
第二章 LITRF 法原位测定吸附于活体红树叶片表面的 Phe	37
2.1 引言	37
2.2 实验部分	38
2.2.1 仪器.....	38
2.2.2 试剂.....	38
2.2.3 储备液的配制.....	38

2.2.4	样品准备.....	38
2.2.5	仪器参数选择.....	38
2.2.6	实验方法.....	39
2.3	结果与讨论	40
2.3.1	吸附于活体红树叶片表面 Phe 的发射光谱.....	40
2.3.2	工作曲线、线性范围、检出限.....	41
2.3.3	回收率实验.....	42
2.3.4	精密度实验.....	42
2.3.5	实验室暴露样品的测定结果.....	43
2.4	本章小结	44
	参考文献	45
第三章 原位研究典型 PAHs 在活体红树叶片表面的主要化学动力学		
过程.....		
		48
3.1	引言	48
3.2	实验部分	49
3.2.1	仪器与试剂.....	49
3.2.2	样品采集.....	49
3.2.3	实验方法.....	49
3.2.4	统计分析.....	51
3.3	结果与讨论	51
3.3.1	吸附于活体红树叶片表面典型 PAHs 的荧光发射光谱	51
3.3.2	方法的分析特性.....	52
3.3.3	典型 PAHs 在活体红树叶片表面的吸附动力学过程	54
3.3.4	吸附于活体红树叶片表面 Fla 的消减动力学过程	57
3.3.5	温度对活体红树叶片表面 Fla 消减动力学过程的影响	63
3.4	本章小结	64
	参考文献	65

第四章 原位研究吸附于活体红树叶片表面 PAHs 消减动力学过程的 主要作用机制.....	69
4.1 引言	69
4.2 实验部分	70
4.2.1 仪器与试剂.....	70
4.2.2 储备液、工作液的配制.....	70
4.2.3 样品采集.....	70
4.2.4 实验方法.....	70
4.2.5 统计分析.....	71
4.3 结果与讨论	71
4.3.1 吸附于活体红树叶片表面 PAHs 的定量分析	71
4.3.2 活体红树叶片表面 PAHs 的消减动力学过程的主要作用机制	73
4.4 本章小结	86
参考文献	86
第五章 城、乡与红树林湿地大气中典型 POPs 的分布、组成与来源..	90
.....	90
5.1 引言	90
5.2 实验部分	91
5.2.1 试剂.....	91
5.2.2 采样点布设.....	92
5.2.3 样品采集.....	92
5.2.4 样品处理.....	94
5.2.5 样品分析.....	94
5.2.6 质量控制与质量保证 (QA/QC)	94
5.3 结果与讨论	95
5.3.1 PAHs 的分布、组成与来源	95
5.3.2 PCBs 的分布、组成与来源	100

5.3.3	OCPs 的分布、组成与来源	103
5.4	本章小结	107
	参考文献	107
第六章	现场研究红树林冠层去除气相 PAHs 的作用	112
6.1	引言	112
6.2	实验部分	113
6.2.1	试剂	113
6.2.2	采样点布设	111
6.2.3	样品采集与处理	114
6.2.4	样品分析	114
6.2.5	质量保证与质量控制 (QA/QC)	114
6.3	结果与讨论	115
6.3.1	气相 PAHs 的时空变化	115
6.3.2	红树林冠层对气相 PAHs 的去除作用	120
6.3.3	红树林冠层 PAHs 沉降通量的计算	121
6.4	本章小结	125
	参考文献	125
第七章	总结与展望	129
7.1	研究成果及结论	129
7.2	主要创新点	131
7.3	研究展望	132
	攻读博士学位期间发表的论文及参与的研究课题	134
	致谢	136

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	V
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Long range transport of POPs.....	1
1.2 Exchange of POPs between the air and plant.....	1
1.2.1 Forest filter effects.....	3
1.2.2 Key factors for affecting forest filter effect.....	4
1.2.3 Parameters for assessing the exchange degree of POPs between air and plant.....	5
1.3 Advances of <i>in situ</i> methods for studying on POPs behaviors in/on plant.....	7
1.3.1 Two photon laser confocal scanning microscopy.....	9
1.3.2 Advances of <i>in situ</i> methods for detecting PAHs adsorbed onto leaf surfaces.....	10
1.3.3 Laser induced nano-second time-resolved florescence system.....	11
1.4 Studies on the PAHs contamination in the mangrove wetland.....	15
1.4.1 Distribution of mangrove wetland.....	15
1.4.2 Values and environmental functions of mangrove ecosystems.....	15
1.4.3 Distribution, composition and sources of PAHs in mangrove wetland.....	17
1.4.4 Response of mangrove plant to PAHs stress.....	18
1.4.5 Remediation of PAHs pollution in mangrove wetland.....	19
1.5 The proposals of dissertation.....	20
References.....	24
Chapter 2 <i>In situ</i> determination of the Phe adsorbed onto the leaf surfaces of living mangrove seedlings using LITRF system.....	37
2.1 Introduction.....	37
2.2 Experimentation.....	38
2.2.1 Apparatus.....	38

2.2.2	Reagents	38
2.2.3	Preparation and storage of stock solution of Phe.....	38
2.2.4	Sample preparation	38
2.2.5	Set of the parameters of LITRF	38
2.2.6	Experimental methods	39
2.3	Results and discussion	40
2.3.1	Fluorescence emission spectra of Phe adsorbed onto the leaf surfaces of living mangrove seedlings	40
2.3.2	Analytical merits of the established method.....	41
2.3.3	Recovery experiment	42
2.3.4	Precision experiment.....	42
2.3.5	Exposure experiment	43
2.4	Summary.....	44
	References.....	45
Chapter 3 <i>In situ</i> investigation of the kinetic processes of PAHs on the leaf surfaces of living mangrove seedlings.....		48
3.1	Introduction.....	48
3.2	Experimentation.....	49
3.2.1	Apparatus and reagents	49
3.2.2	Sample collection.....	49
3.2.3	Experimental methods	49
3.2.4	Statistical analysis	51
3.3	Results and discussion	51
3.3.1	Fluorescence emission spectra of PAHs adsorbed onto the leaf surfaces of living mangrove seedlings	51
3.3.2	Analytical merits of the established method.....	52
3.3.3	Adsorption kinetics of PAHs to the leaf surfaces of living mangrove seedlings	54
3.3.4	Depuration kinetics of the Fla adsorbed onto the leaf surfaces of	

living mangrove seedlings	57
3.3.5 Effects of temperature on the depuration of Fla on the leaf surfaces of living mangrove seedlings.....	63
3.4 Summary.....	64
References.....	65
Chapter 4 <i>In situ</i> determination mechanisms for the depuration of PAHs adsorbed onto the leaf surfaces of living mangrove seedlings.....	69
4.1 Introduction.....	69
4.2 Experimentation.....	70
4.2.1 Apparatus and reagents	70
4.2.2 Preparation of stock and working solution of PAHs.....	70
4.2.3 Sample collection.....	70
4.2.4 Experimental methods	70
4.2.5 Statistical analysis	71
4.3 Results and discussion	71
4.3.1 Quantification of the PAHs adsorbed onto the mangrove leaf surfaces	71
4.3.2 Mechanisms for the depuration of PAHs adsorbed onto the leaf surfaces of living mangrove seedlings	73
4.4 Summary.....	86
References.....	86
Chapter 5 Study on the distribution, composition and sources of atmospheric POPs from urban, rural and mangrove wetlands	90
5.1 Introduction.....	90
5.2 Experimentation.....	91
5.2.1 Reagents.....	91
5.2.2 Sampling locations.....	92
5.2.3 Sample collection.....	92
5.2.4 Sample pretreatment	94

5.2.5	Analysis.....	94
5.2.6	Quality assurance and quality control (QA/QC).....	94
5.3	Results and discussion	95
5.3.1	Distribution, composition and sources of PAHs	95
5.3.2	Distribution, composition and sources of PCBs	100
5.3.3	Distribution, composition and sources of OCPs	103
5.4	Summary.....	107
	References.....	107
Chapter 6 Study on the depletion of gaseous PAHs by mangrove canopy.....		
6.1	Introduction.....	112
6.2	Experimentation.....	113
6.2.1	Reagents	113
6.2.2	Sampling location	113
6.2.3	Sample collection and pretreatment.....	114
6.2.4	Analysis.....	114
6.2.5	Quality assurance and quality control (QA/QC).....	114
6.3	Results and discussion	115
6.3.1	Temporal variations of gaseous PAHs	115
6.3.2	Evidence for the depletion of gaseous PAHs by the mangrove canopy...	120
6.3.3	PAH flux to the mangrove canopy.....	121
6.4	Summary.....	125
	References.....	125
Chapter 7 Conclusions and prospects.....		
7.1	Results and discussion	129
7.2	The main innovations	131
7.3	Research prospects.....	132

Papers published or exchanged and projects during course of study for PhD degree	134
Acknowledgements.....	136

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

森林植被不仅能控制、修复大气中持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 污染水平, 还可消减其长距离传输的强度, 对生态环境保护具有重要的现实意义。红树植物是热带、亚热带河口优势植物物种, 是该生态系统的重要初级生产者, 是维护海岸生态平衡的重要生态系统, 对净化海域起着十分重要的作用, 素有“海上森林”之称。河口区域经济与工农业发展致使大量的污染物, 尤其是多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 进入河口红树林湿地, 因而揭示红树植物控制、修复 PAHs 污染过程、机制, 对于加强人类健康保护、海洋污染控制十分重要。目前, 有关红树林湿地中 PAHs 的研究大多限于研究湿地沉积物中 PAHs 的种类、含量分布, 湿地内 PAHs 的来源以及林地内微生物对 PAHs 的降解作用等。红树植物为适应其特殊的生境, 大部分叶片都具有表面积大和角质层厚等特点, 这为增强有机污染物在大气与其叶片界面间的交换程度奠定了良好的结构基础, 但红树林冠层是否具有去除气相 PAHs 的能力尚不得而知。此外, 基础的研究结果表明, 红树叶表层可有效吸附 PAHs, 吸附的部分 PAHs 可发生光降解, 但相关工作多是在实验室内完成的, 所得结论难以切实描述目标污染物在模拟生态环境中或自然条件下的环境化学过程、机制。

基于已有的工作基础, 本文继续利用激光诱导纳秒时间分辨荧光 (laser-induced nanosecond time-resolved fluorescence, LITRF) 系统建立了原位检测吸附于活体红树叶表面典型 PAHs 的方法, 并将其应用于大气与活体红树叶表面界面间 PAHs 主要化学过程、机制的研究。再者, 利用 PUF 被动采样技术现场考察了城、乡与红树林湿地大气中典型 POPs 的分布、组成与来源, 以及垂距红树冠层不同高度气相 PAHs 的分布与组成特征。主要研究内容和结果包括以下几个方面:

(1) 实现吸附于植物叶片表面 PAHs 的现场原位测定, 是该研究领域的发展方向之一。通过优化实验室已建 LITRF 法的分析特性, 建立了原位测定吸附于活体秋茄 (*Kandelia obovata*, Ko)、木榄 (*Bruguiera gymnorrhiza*, Bg) 和桐花树 (*Aegiceras corniculatum*, Ac) 3 种红树叶表面菲 (phenanthrene, Phe) 的方法。所建 LITRF 法测定吸附于活体 Ko、Bg 和 Ac 叶片表面 Phe 的线性范围分别为 2-1400、

1-1000 和 4-2000 ng/spot, 检出限分别为 0.20、0.14 和 0.42 ng/spot, 加标回收率分别为 89.63-108.08%、78.21-92.43%和 93.16-112.90%, 且方法的 RSD 小于 6.00% (n = 9)。将新建方法用于实验室暴露样品的原位测定, 结果表明, 与已有光纤荧光法相比, 所建 LITRF 法的灵敏度、线性范围得以显著改善, 为实时、原位在线研究典型 PAHs 在大气与活体红树叶片界面的主要化学过程、机制提供了更优的方法手段。

(2) 利用所建 LITRF 法实时、原位研究了 Phe、蒽 (anthracene, Ant)、荧蒽 (fluoranthene, Fla) 和芘 (pyrene, Pyr) 4 种典型 PAHs 在活体白骨壤 (*Avicennia marina*, Am)、Ko 与 Bg 叶片表面的吸附动力学过程。结果表明, 叶蜡质含量、PAHs 的 $\lg K_{OA}$ 是影响平衡吸附时间和平衡吸附量的关键因素。一般而言, 红树物种的叶蜡质含量越高, PAHs 达吸附平衡的时间越长, 平衡吸附量越大。与之类似, PAHs 的 $\lg K_{OA}$ 值越大, 其达吸附平衡的时间越长, 且平衡吸附量也越大。此外, 利用 LITRF 法还原位研究了吸附于 Am、Ko、Bg 与 Ac 4 种活体红树叶片表面 Fla 的消减动力学过程, 并探讨了可能的作用机制。结果表明: 吸附于 4 种红树叶片表面 Fla 的消减动力学过程均包括快、慢两个阶段, 其中快消减过程的持续时间为 8 h, 慢消减过程为 172 h; 两阶段均满足一级动力学方程; 随红树物种的不同, 所吸附 Fla 的快、慢消减速率常数及最终残留量均存在较大差异; 所吸附 Fla 的挥发可能是产生快消减过程的主要原因, 快消减速率常数的大小主要与红树物种的叶表层蜡质含量和表面粗糙度有关。所吸附 Fla 的光降解、向叶内迁移可能是产生慢消减过程的原因, 慢消减速率常数的大小主要与叶蜡的吸光强度及所吸附 Fla 向叶内迁移速率的大小有关; 温度是影响所吸附 Fla 消减动力学过程的重要因素, 即温度越高, 越不利于红树叶片对 Fla 的富集。

(3) 为进一步明确活体红树叶片表面 PAHs 消减动力学过程的主要作用机制, 在全日照条件下, 继续利用 LITRF 法原位研究了吸附于活体 Ko、Ac 叶片表面芴 (fluorene, Flu)、Ant、Phe、Fla 和 Pyr 5 种典型 PAHs 的自然消减动力学过程、机制。实验结果表明, 所吸附 PAHs 的自然消减动力学过程均包括快、慢两个阶段, 各阶段均遵循一级动力学模式, 这与 PAHs 种类、红树物种无关。快消减阶段: 所吸附 PAHs 的挥发速率常数远高于其光解速率常数, 且挥发损失量高

于光降解损失量, 因此挥发是产生快消减过程的主要原因; 对同一目标污染物, 吸附于 K_o 叶片表面 PAH 的快消减速率常数大于 A_c ; 对同一红树物种, 所吸附 PAHs 的挥发速率常数存在较大差异, 一般污染物的分子量越大, 其挥发速率常数越小。慢消减阶段, 所吸附 PAHs 的光降解速率常数大于其挥发速率常数, 其挥发损失量与光降解损失量相当, 因此挥发与光降解的共同作用是产生慢消减过程的主要原因。所吸附 PAHs 的最终残留量与红树物种、目标污染物分子的理化性质 (尤其是 $\lg K_{OA}$) 密切相关: 一般而言, 对同一 PAH, K_o 叶片表面 PAHs 的百分残留量高于 A_c ; 对同一红树物种, PAHs 的 $\lg K_{OA}$ 值越大, 其百分残留量越高。

(4) 为进一步了解大气中典型 POPs 长距离传输特性及红树林冠层从中所起的作用, 利用 PUF 被动采样技术考察了亚太 8 个国家城、乡和红树林湿地不同功能区 20 个采样站位大气中 PAHs、多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 和有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 的分布、组成特征和来源情况。几乎所有的采样站位有较高浓度滴滴涕 (DDTs) ($18.0-1586 \text{ pg/m}^3$)、六氯苯 (HCB) ($7.80-521 \text{ pg/m}^3$)、六六六 (HCHs) ($5.00-612 \text{ pg/m}^3$)、氯丹 (顺式-、反式氯丹和九氯) ($1.02-273 \text{ pg/m}^3$) 等 OCPs 物质的检出, 表明所考察站位仍有相关污染物的使用。亚太地区大气中 \sum_{17} PCBs 的浓度在 $6.74-384 \text{ pg/m}^3$ 之间; 红树林湿地大气中 PCBs 的浓度、低氯代 PCBs 所占比例低于城市和其他乡镇地区。大气中 \sum_{15} PAHs 的浓度在 $2.00-130 \text{ ng/m}^3$ 之间; 主因子分析结果表明, 城市大气中 PAHs 主要来源于汽车尾气和炼焦炉作业, 而乡镇、红树林湿地大气中 PAHs 的来源主要与煤燃烧和生物质燃烧有关; 与 PCBs 类似, 红树林湿地大气中 PAHs 的浓度远低于城市和其他乡镇地区, 且低环 PAHs 的比重显著降低。该工作的顺利开展对初步揭示红树林冠层去除气相 PAHs 的作用具有重要的理论指导意义。

(5) 基于全球森林对于 POPs 的固定作用及其全球传输的影响大多只有模型模拟研究, 缺少主要或特征林区的实地观测。本文以福建漳江口红树林湿地为考察站位, 利用 PUF 被动采样技术研究了一年中 (2012 年 5 月 1 日-2013 年 4 月 30 日) 垂距冠层 (冠层平均高度为 3 m) 1.5、3、8 和 15 m 不同高度处气相 PAHs 的浓度水平与组成特征。实验结果表明: 气相 PAHs 的浓度水平受环境温度影响

显著，即随温度升高，其浓度显著增大；所测 13 种 PAHs 中，属 Phe 的浓度最高，这主要与气相 PAHs 组成结构密切相关；随距离冠层高度的不同， \sum_{13} PAHs 的浓度呈现一定梯度变化，属 3 m 处 \sum_{13} PAHs 的浓度水平最低，其次是 8 m，1.5 m 与 15 m 处的水平相当且最高，这主要是由 Ant、Phe、Fla 和 Pyr 4 种典型 PAHs 浓度变化导致的，表明红树冠层去除气相 PAHs 是有选择性的，同时这也可能是导致沉积物表层中 3、4 环 PAHs 含量高的重要原因。红树林对气相 PAHs 的去除能力受温度的影响显著，但其季节性特征不明显。红树林冠层对 Phe、Ant、Pyr 和 Fla 4 种 PAHs 的年平均去除效率存在一定差异，分别为 26%、19%、16% 和 7%。该研究工作进一步揭示了红树林冠层去除气相 PAHs 的能力和选择性。

总之，PAHs 在活体红树叶片表面的吸附、消减动力学过程是红树植物控制、去除气相 PAHs 的关键环节：叶蜡质含量和污染物的 $\lg K_{OA}$ 值是决定活体红树叶片表面吸附气相 PAHs 能力、即 $\lg K_{PA}$ 值大小的两主要因素；自然条件下，PAHs 在活体红树叶片表面的消减动力学过程包括快、慢两个阶段，均遵循一级动力学模式。挥发是 PAHs 发生快消减的主要原因，而挥发与光降解的共同作用是慢消减阶段的主要作用机制。换言之，随消减时间的推移，因光降解导致的 PAHs 去除率越高。现实环境中，红树林冠层可通过增大 Ant、Phe、Fla 和 Pyr 4 种挥发性中等 PAHs 向林下沉积物的沉降通量而起到去除气相 PAHs 的作用，该作用方式的年均去除效率分别为 19%、26%、7% 和 16%。相关工作的开展，初步揭示了红树植物控制、去除气相 PAHs 的主要界面化学过程及相关机制。

关键词：原位研究；激光诱导纳秒时间分辨荧光系统；红树；多环芳烃；去除；环境化学过程

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts 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 for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库