

学校编码: 10384

密级_____

学 号: 22620071152380

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

大厦门湾 PM₁₀ 中 PAHs 污染研究

Occurrence of PM₁₀-bound PAHs in Big Xiamen Bay

闫景明

指导教师姓名: 王新红 副教授

吴水平 副教授

专 业 名 称: 环 境 科 学

论文提交日期: 2010 年 6 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

学位授予日期: 2010 年 月

2010 年 6 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）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要.....	V
Abstract.....	VI
第一章 前言.....	1
1.1 选题依据.....	1
1.2 研究目的.....	2
1.3 论文的主要内容和技術路线.....	2
第二章 研究进展	4
2.1 PAHs 简介	4
2.1.1 PAHs 的结构及物理化学性质	4
2.1.2 PAHs 的危害	7
2.1.3 PAHs 的来源	7
2.2 大气中 PAHs 的污染现状	8
2.3 PAHs 的季节变化特征	9
2.4 PAHs 的粒径分布	10
2.5 PAHs 的昼夜变化特征	11
2.6 PAHs 的源解析	11
2.6.1 定性及半定量法.....	12
2.6.2 定量分析.....	13
第三章 实验部分	16
3.1 研究区域概况.....	16
3.2 大气样品的采集.....	17
3.2.1 站点布设.....	17
3.2.2 样品的采集.....	18
3.3 样品分析与质量控制.....	19
3.3.1 提取、净化方法.....	19
3.3.2 仪器分析.....	19

3.3.3 质量控制.....	20
第四章 大厦门湾 PM₁₀ 中 PAHs 污染特征	22
4.1 大厦门湾 PM ₁₀ 的空间分布及季节变化	22
4.2 大厦门湾 PM ₁₀ 中 PAHs 的污染水平	25
4.3 大厦门湾 PM ₁₀ 中 PAHs 的空间分布	25
4.4 大厦门湾 PM ₁₀ 中 PAHs 的季节变化	27
4.4.1 Σ PAHs 的季节变化	27
4.4.2 PAHs 谱分布的季节变化	30
第五章 PAHs 的粒径分布和昼夜变化特征	34
5.1 大气颗粒物粒径分布.....	34
5.2 PAHs 的粒径分布	35
5.2.1 PAHs 在不同粒径颗粒物中的分布特征.....	35
5.2.2 不同环数 PAHs 的粒径分布特征	36
5.2.3 不同粒径颗粒物上 PAHs 的成分谱	37
5.3 PAHs 的昼夜变化特征	39
5.3.1 采样期间的气象条件及车流量.....	39
5.3.2 结果.....	39
第六章 PAHs 来源分析	45
6.1 比值法.....	45
6.1.1 大厦门湾 PM ₁₀ 中 PAHs 的特征比值	45
6.1.2 特征比值的季节变化.....	45
6.2 PCA 及多元逐步回归分析.....	48
6.2.1 PCA 方法.....	48
6.2.2 多元逐步回归分析.....	50
6.3 本地源和外来源的判断.....	52
第七章 结论.....	54
参考文献.....	55

Content

Abstract	V
Chapter 1 Introduction	VI
1.1 Background	1
1.2 Research purposes	1
1.3 Objects and research route	2
Chapter 2 Overview	2
2.1 Introduction of PAHs	4
2.1.1 Structures, Physical and chemical property of PAHs	4
2.1.2 Hazard of PAHs	7
2.1.3 Source of PAHs	7
2.2 The level of PAHs in other cities all over the world	8
2.3 Seasonal variation of PAHs	9
2.4 Size distribution of PAHs	10
2.4 Diurnal variations of PAHs	11
2.6 Source of PAHs	11
2.6.1 Qualitative and semi-quantitative method	12
2.6.2 Quantitative method	13
Chapter 3 Material and methods	16
3.1 Sampling situation	16
3.2 Atmospheric sample collection	17
3.2.1 Sampling sites	17
3.2.2 Sample collection	18
3.3 Analysis and QA/QC	19
3.3.1 Extraction and purification	19
3.3.2 GC-MSD analysis	19
3.3.3 QA/QC	20

Chapter 4 Characteristic of PAHs in large Xiamen Bay.....	22
4.1 Spatial distribution and seasonal variation of PM ₁₀ in Big Xiamen Bay.....	22
4.2 The concentration of PM ₁₀ bound PAHs in Big Xiamen Bay.....	25
4.3 Spatial distribution of PAHs in PM ₁₀	25
4.4 Seasonal variation of PAHs in large Xiamen Bay	27
4.4.1 Seasonal variation of Σ PAHs.....	27
4.4.2 Seasonal variation of PAHs profiles	30
Chapter 5 Size distribution and Diurnal variations of PAHs.....	34
5.1 Size distribution of particles	34
5.2 Size distribution of PAHs.....	35
5.2.1 Particle distribution of Σ PAHs	35
5.2.2 Particle distribution of PAHs with different rings.....	36
5.2.3 Composition of PAHs on different stage	37
5.3 Diurnal variations of PAHs.....	39
5.3.1 Meteorology parameters and traffic volume during sampling periods.	39
5.3.2 Results.....	39
Chapter 6 Source apportionment of PAHs.....	45
6.1 Diagnostic ratio.....	45
6.1.1 Diagnostic ratio of PAHs in PM ₁₀	45
6.1.2 Seasonal variation of diagnostic ratio in large Xiamen Bay.....	45
6.2 PCA and MR.....	48
6.2.1 PCA.....	48
6.2.2 Multiple stepwise regression analysis.....	50
6.3 Judgement of local and external sources	52
Chapter 6 Conclusion.....	54
References.....	55

摘要

多环芳烃(PAHs)是大气中广泛存在的一类有机污染物,主要来自化石燃料的燃烧,其中具“三致作用”PAHs 主要以吸附于大气颗粒物的形式存在。大厦门湾(包括泉州、厦门、金门、漳州等沿海区域)是福建省重要的集工业、旅游和交通运输为一体的区域,为海峡西岸经济区的龙头。随经济的快速发展,空气质量呈逐年持续下降。为此,于大厦门湾设置 8 个采样点,对 PM₁₀ 中的 PAHs 进行为期一年的监测(2008 年 3 月-2009 年 3 月)以探讨 PM₁₀ 中 PAHs 的季节变化、时空分布及昼夜分布特征,并对其本地与区域污染来源进行分析,得出以下结果:

1. 所有站点 PAHs 均呈现显著的季节变化特征,表现为秋冬季高,夏秋季低的趋势;夏季 PAHs 谱分布主要以 5-7 环为主,而冬季 4 环 PAHs 所占比例显著升高,5-7 环比例有所下降;在空间分布上,交通密集区(A5、A2)PAHs 污染最为严重,而金门岛的三个点污染最轻。

2. PM₁₀ 中 PAHs 具有明显的昼低夜高的变化特征,污染源排放强度和气象条件对 PAHs 的昼夜变化起主导作用。来源特征比值显示,PM₁₀ 中 PAHs 主要来自机动车尾气和燃煤排放。

3. 大气颗粒物呈现典型的双模态分布,峰值分别位于 3.2-5.6 μm (粗模态)和 0.56-1.0 μm (积聚模态)范围,而颗粒物中的高环 PAHs 更倾向于富集在细粒子上。

4. 征化合物比值和主成分分析/多元回归分析法显示,大厦门湾 PM₁₀ 中 PAHs 以机动车尾气来源为主,但煤/生物质燃烧排放也有一定贡献,并且,春、冬季的相对贡献大于夏、秋季。逆轨迹和来源特征比值分析显示,东北季风期大厦门湾 PM₁₀ 中的 PAHs 具有明显的外来源输入特征。

关键词: PAHs; PM₁₀; 季节变化; 昼夜变化; 粒径分布; 来源

Abstract

PAHs are a large group of semi-volatile organic compounds, and widely distributed in the atmosphere. Incomplete combustion of fossil is the main source of PAHs in ambient air. Much attention has been focused on PAHs due to their carcinogenic and mutagenic characters. The Big Xiamen Bay, on the southeastern coast of China, to the west of Taiwan Strait, including Xiamen, Kinmen, part of Zhangzhou and Quanzhou, is an important engine of Western Taiwan Straits Economic Zone. Air pollution has become one of the most visible environmental problems. In this study, eight sites were selected to collect PM₁₀ samples from March of 2008 to February of 2009. 19 PAHs associated with PM₁₀ were analyzed to study their temporal and spatial variations

1. Significant seasonal variations of PM₁₀-bound PAHs were found at all of the 8 sites with higher levels in winter and spring and low levels in summer and autumn. High molecular weight PAHs (five- to seven-ring) were the most abundant. The concentration of PAHs in traffic zone was higher than in Kinmen.

2. Significant diurnal variations of PAHs concentrations in PM₁₀ were found in Xiamen. The concentration of PAHs was higher in daytime than is night and was greatly influenced by meteorological conditions and emission intensity of pollution sources. Diagnostic ratios of PAHs suggested mixed emission sources of petroleum and coal combustion for PAHs in the PM₁₀.

3. Bimode (accumulation and coarse mode) distributions were observed for particles with the peak value of 3.2-5.6 μm and 0.56-1.0 μm . 40% high molecular weight PAHs tend to concentrate in the fine particles.

4. The ratios of FLUA/(FLUA+PYR) and IncdP/(IncdP+BghiP), and the methods of principal component analysis/multiple linear regression (PCA/MLR) were used to investigate the sources of PAHs. The vehicle exhaust following the coal/biomass combustion were the major source of PAHs in PM₁₀ in Big Xiamen Bay. Furthermore The coal/biomass combustion contribute more in winter and spring than those in

summer and autumn. Based on the back trajectory and the diagnostic ratios, PM₁₀-bound PAHs in Big Xiamen Bay were influenced by both local and region input during the northeast monsoon season.

Key Word: PAHs; PM₁₀; Seasonal variation; Diurnal variation; Size distribution; Source apportionment.

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 前言

1.1 选题依据

多环芳烃(PAHs, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)是由两个或两个以上苯环按线形、角状或簇状等稠环方式相连组成的一类有机物化合物(Ravindra et al., 2008a)。由于其化学性质稳定并且来源广泛,因此,在环境中广泛存在(Daly et al., 2005; Hafner et al., 2005; Escartin et al., 2010)。环境中的 PAHs 主要来源于人类活动中有机物的不完全燃烧,如化石燃料的燃烧、垃圾焚烧等(Lee et al., 1995; Borrás et al., 2009; Moldanová et al., 2009)。除人为源外,自然活动:如森林火灾,火山等也能产生 PAHs。(Mebel et al., 2008; Van Zuydam et al., 2009)。PAHs 是最早被发现和研究的致癌化学物,也是数量最多的一类,目前已知的 1000 多种致癌物质中,PAHs 占其中的 1/3。由于其强烈的致癌、致畸作用,因此一直受到人们的广泛关注。

除本地排放产生外,外来源输入也是导致 PAHs 污染加重的重要原因。已有研究表明,北京冬季高浓度的 PAHs 一定程度上受到环渤海西部地区高密度的 PAHs 排放的影响(刘书臻, 2008); 珠三角城市群排放的 PAHs 是鼎湖山自然保护区夏季 PAHs 的主要来源; 台湾春季较高浓度的 PAHs 可能与大陆北方沙尘暴来源有关(Fang et al., 2006); 北方城市产生产生 PAHs 长距离传输可能加剧了香港冬季 PAHs 的污染(Guo et al., 2003); 近年有研究报道韩国济州岛 Gosan 背景站处大气颗粒物中的 PAHs 在一定程度上受中国华北地区的影响(Lee et al., 2006b, Lee et al., 2006a); 在黄渤海、日本海、东海若干海岛的“受体”点位处的观测研究都显示东亚大陆大气污染物的输出现象(Feng et al., 2007; Yang et al., 2007; Tamamura et al., 2007)。因此,研究区域内的 PAHs 污染,受到本地排放源和外来传输源的共同作用。了解本地排放源和外来传输源的变化及贡献,以达到对污染进行控制的目的。

大厦门湾(包括厦门、金门、泉州和漳州部分区域),是一个集工业、旅游、交通运输业为一体的区域,是海峡西岸重要的经济枢纽。近年来由于经济的飞速发展及能源的大量消耗,导致污染物的大量排放、空气质量恶化加重。根据厦门

市环境监测站及金门环境监测站统计结果，大厦门湾空气质量呈现逐年下降趋势。厦门地区从2000年空气质量为优的天数占全年的80%以上，空气污染指数只有43，到2007年，空气质量为优的天数下降到全年的20%左右，空气污染指数却上升到67，可吸入颗粒物(PM₁₀)也逐渐成为首要污染物；金门情况与厦门相似，金门地区空气污染指标(PSI)年平均值已由2002年的52上升至2006年的67，并且自2005年9月起，空气质量较差时首要污染物也为PM₁₀。可以看出，大厦门湾空气质量变化有着相同的趋势，厦门、漳州、泉州经济的快速发展对空气质量变化造成比较大的影响。另外，根据环境监测数据，大厦门湾PM₁₀浓度在冬季东北风时较高，在夏季较低，因此，除了本地源排放外，可能也与其他研究区域一样，存在外来源输入。对PM₁₀及其负载的PAHs的污染特征进行研究，判断污染来源及本地源排放和外来源输入的贡献量，为控制大气污染、改善大气环境质量提供依据。

1.2 研究目的

在大厦门湾布点进行为期一年的PAHs监测，以了解大厦门湾大气中PAHs的整体污染水平及季节变化特征，同时结合气象、来源分析方法，判别本地与外地源，为下一步相关研究作参考，同时也能给区域大气环境治理提供依据。

1.3 论文的主要内容和路线

论文主要分以下七章进行阐述：第一章主要介绍本研究的的目的、意义及研究内容和技术路线；第二章主要从PAHs的性质入手，对大气中PAHs的污染特征及其源解析方法进行综述；第三章详细介绍研究区域情况、采样方案及分析方法；第四章讨论了大厦门湾PM₁₀中PAHs的污染特征；第五章是粒径分布和昼夜变化特征；第六章为PAHs来源分析；第七章是结论；最后一部分是参考文献和致谢。

本文研究技术路线图见图 1.1

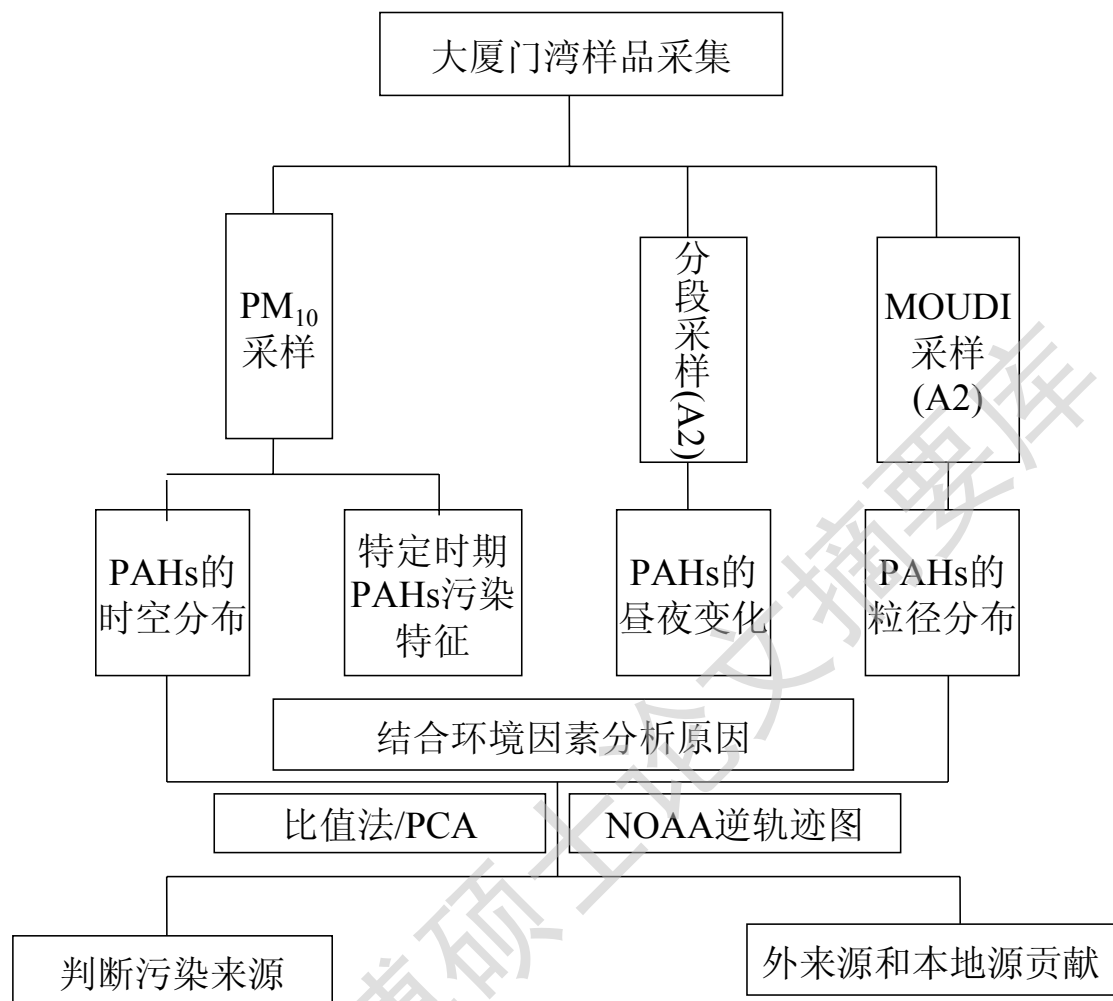


图 1.1 研究路线

Fig 1.1 Research route

第二章 研究进展

2.1 PAHs 简介

多环芳烃(PAHs, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)是指两个以上苯环以稠环形式相连的化合物,是环境中存在很广的一类有机污染物。已有众多研究表明,PAHs中有一些化合物具有强致癌性(如BaP)和持久性,并可通过不同的作用方式在不同介质间转化、在不同地区间迁移,可通过大气传输与运移在区域内甚至在全球范围内分布,并通过大气与水体、土壤和植物间的交换进入其它介质,再经过食物链进入动物和人体,因此,一直引起人们的注意。

2.1.1 PAHs 的结构及物理化学性质

多环芳烃(PAHs)是大气中广泛存在的一大类化合物,目前已经发现的PAHs及其衍生物已超过400种,根据化合物的性质、在环境中存在浓度、检测的难度及对人体的危害程度,美国环保署(USEPA)于70年代公布了16种需优先控制的PAHs,这16种PAHs的分子式、分子量、熔点、沸点、溶解度、蒸汽压、辛醇水分配系数等物理化学参数见表2.1,相应的分子结构、致癌性、毒性等效因子(TEF)、CAS等列于表2.2。

根据PAHs的致癌性和TEF可知,TEF值越大,致癌性越强,而其中的BaP更是由于强烈的致癌性而被广泛用于表示PAHs的污染程度(Ohura et al., 2004; Halsall et al., 1994; Guo et al., 2003a),BaP也作为PAHs的代表物而被各国环保部门列为大气污染控制项目,其国际标准为WHO公布的 1 ng/m^3 ,国内标准为 10 ng/m^3 。依据其物理化学性质,一般而言,PAHs随着分子量的增加,水溶性、饱和蒸汽压、亨利常数等都成降低趋势,但辛醇水分配系数和熔沸点升高,说明高分子量的PAHs有着更强的脂溶性,更容易吸附到有机质含量高的颗粒物中。低分子量的PAHs由于其高的饱和蒸汽压和亨利常数,因此,在大气中一般呈气态状态存在。

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